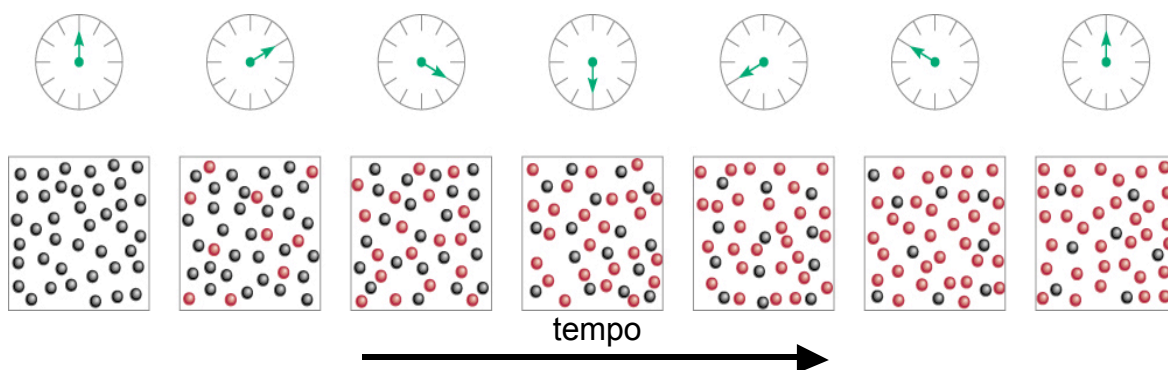


7- Cinética Química

Estudo das velocidades das reacções químicas, ou seja, a variação temporal de um reagente ou produto.

7.1- Velocidade de reacção

Para a reacção



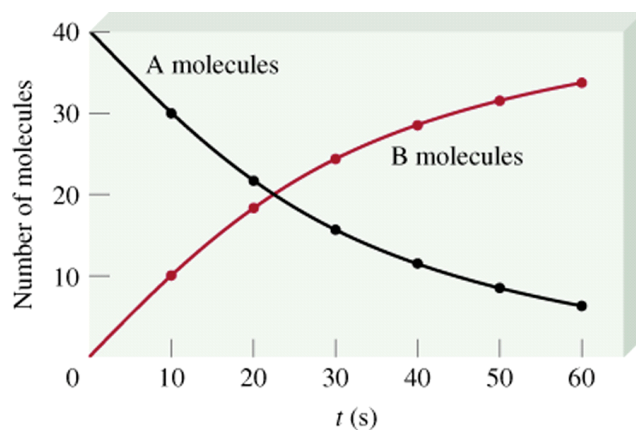
pode seguir-se a evolução da reacção medindo:

- a diminuição de concentração do reagente A

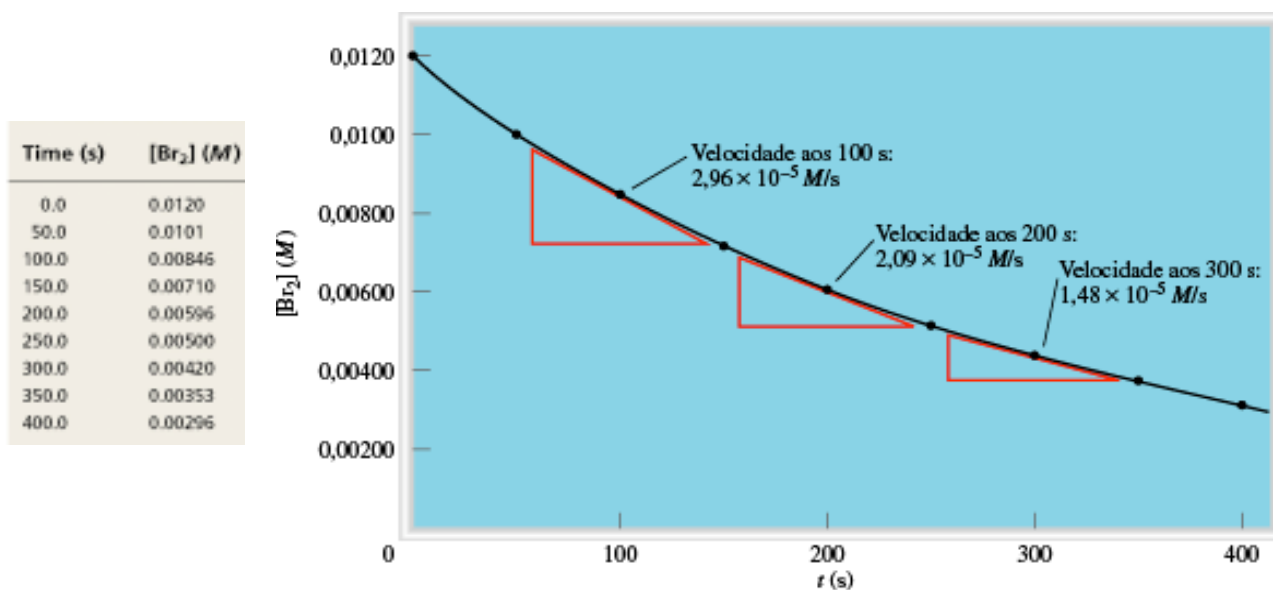
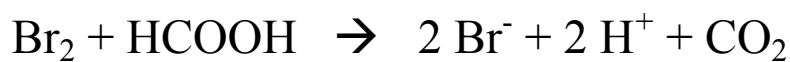
$$\text{velocidade} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

- o aumento de concentração do produto B

$$\text{velocidade} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



Exemplo : reacção do bromo com ácido fórmico



A alteração de concentração num dado intervalo de tempo define-se como **velocidade média**.

$$\text{velocidade média} = - \frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}} = - \frac{\Delta [\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

Sendo $\Delta [\text{Br}_2]$ uma quantidade negativa pois a concentração de Br_2 vai diminuindo.

Considerando os dados para esta reacção, que constam da tabela anterior, pode calcular-se a velocidade média:

- nos primeiros 50 segundos

$$v_{\text{média}} = - \frac{\Delta [\text{Br}_2]}{\Delta t} = - \frac{(0.0101 - 0.0120)}{50.0} = 3.80 \times 10^{-5} \text{ M/s} \text{ ou } \text{M s}^{-1}$$

- nos 50 segundos seguintes

$$v_{\text{média}} = - \frac{\Delta [\text{Br}_2]}{\Delta t} = - \frac{(0.0846 - 0.0101)}{(100.0 - 50.0)} = 3.28 \times 10^{-5} \text{ M/s} \text{ ou } \text{M s}^{-1}$$

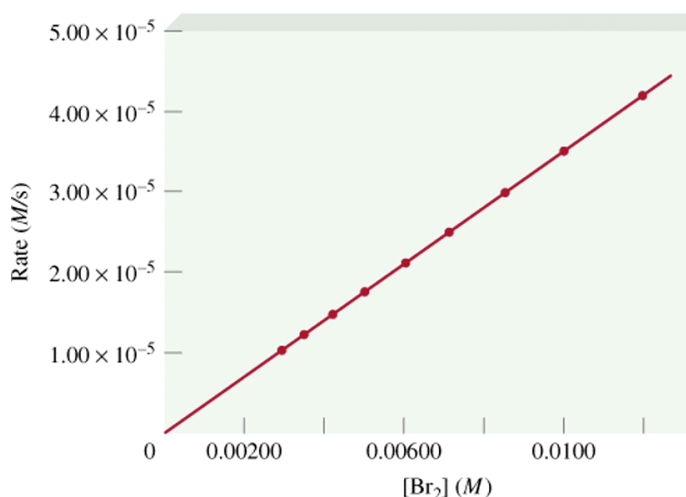
A velocidade de reacção não é constante ao longo do tempo, dependendo da concentração do reagente \Rightarrow a velocidade de reacção vai diminuindo progressivamente.

Se calcularmos a velocidade média em intervalos de tempo mais pequenos, podemos determinar a **velocidade instantânea**.

TABELA 13.1

Velocidades da Reacção entre o Bromo Molecular e o Ácido Fórmico a 25°C			
Tempo (s)	$[\text{Br}_2]$ (M)	Velocidade (M/s)	$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{Br}_2]} (\text{s}^{-1})$
00,0	0,01200	$4,20 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
50,0	0,01010	$3,52 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-3}$
100,0	0,00846	$2,96 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
150,0	0,00710	$2,49 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$
200,0	0,00596	$2,09 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$
250,0	0,00500	$1,75 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
300,0	0,00420	$1,48 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-3}$
350,0	0,00353	$1,23 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-3}$
400,0	0,00296	$1,04 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$

Se representarmos num gráfico a velocidade em função da concentração de Br_2 , obtém-se uma linha recta que indica que a velocidade de reacção é directamente proporcional à concentração.



velocidade $\propto [\text{Br}_2]$ \Rightarrow velocidade = $k [\text{Br}_2]$ \Rightarrow

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{Br}_2]}$$

k é a **constante de velocidade**

Pode calcular-se o k usando os dados para qualquer t :

$$\begin{array}{lll} t = 0 & k = 4.2 \times 10^{-5} / 0.012 \Rightarrow & k = 3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ t = 150 & k = 2.49 \times 10^{-5} / 0.0071 \Rightarrow & k = 3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{array}$$

7.2 - Estequiometria e velocidade de reacção

Considere a reacção



São consumidas 2 moles de A por cada mole que se forma de B, logo a velocidade com que A se consome é o dobro da velocidade de formação do B.

A equação da velocidade vai ser:

$$\text{velocidade} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{velocidade} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Para a reacção geral



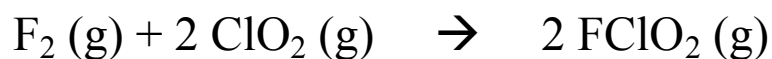
a velocidade é dada pela expressão

$$\text{velocidade} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

7.3- Equações cinéticas

Permitem o estudo do efeito da concentração do reagente sobre a velocidade de reacção, determinando a forma como a velocidade inicial depende das concentrações iniciais.

Consideremos a seguinte reacção e a tabela com os dados de concentração e velocidade inicial .



[F ₂] (M)	[ClO ₂] (M)	velocidade inicial (M s ⁻¹)
0.10	0.010	1.2 x 10 ⁻³
0.10	0.040	4.8 x 10 ⁻³
0.20	0.010	2.4 x 10 ⁻³

Analisando os dados da tabela, verifica-se que a velocidade é directamente proporcional a [F₂] e também a [ClO₂], logo

$$\text{velocidade} = k [\text{F}_2]^x [\text{ClO}_2]^y \quad \text{equação cinética}$$

Ordem de reacção: soma dos valores das potências das concentrações na equação cinética da reacção.

Para uma reacção geral $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow c \text{ C} + d \text{ D}$

se velocidade = $k [\text{A}]^x [\text{B}]^y$ ordem global de reacção = $x+y$

Exercício:

No exemplo anterior qual a ordem de reacção relativamente a F₂, ClO₂ e a ordem global?

Resolução:

- Para determinar a ordem relativamente a F₂, consideram-se a 1ª e 3ª linhas da tabela. Verifica-se que duplicando [F₂], mas mantendo constante [ClO₂], a velocidade da reacção duplica => 1ª ordem relativamente a F₂.

- Para determinar a ordem relativamente a ClO_2 , consideram-se a 1ª e 2ª linhas da tabela. Verifica-se que quadruplicando $[\text{ClO}_2]$, mas mantendo constante $[\text{F}_2]$, a velocidade da reacção quadruplica \Rightarrow 1ª ordem relativamente a ClO_2 .

$$\text{Ordem global de reacção} = \text{ordem } \text{F}_2 + \text{ordem } \text{ClO}_2 = 1 + 1 = 2$$

- A equação cinética será: $\text{velocidade} = k [\text{F}_2] [\text{ClO}_2]$

Exercícios:

1- Para uma dada reacção $\text{velocidade} = k [\text{A}] [\text{B}]^2$

O que acontecerá à velocidade se:

- duplicarmos $[\text{A}]$
- duplicarmos $[\text{B}]$
- triplicarmos $[\text{B}]$

2- Para uma dada reacção $\text{velocidade} = k [\text{A}]^0 [\text{B}]$

O que acontecerá à velocidade se:

- duplicarmos $[\text{A}]$
- duplicarmos $[\text{B}]$
- triplicarmos $[\text{B}]$

Determinação experimental da equação cinética

Método do isolamento: mantêm-se constantes as concentrações de todos os reagentes à excepção de um e mede-se a velocidade da reacção em função desse reagente, ficando a saber-se a ordem de reacção relativamente a esse reagente. Aplica-se a seguir o mesmo procedimento para todos os outros reagentes.

Atenção: não existe nenhuma relação entre os coeficientes estequiométricos a, b, c ... da equação estequiométrica e os expoentes x e y da equação cinética. A ordem da reacção tem de ser determinada experimentalmente, não se podendo deduzir a partir da equação estequiométrica acertada.

Exercício:

Mediu-se a velocidade da reacção



a 25°C. A partir dos resultados obtidos, determine:

a) equação cinética

b) constante de velocidade

Exp.	[A] (M)	[B] (M)	velocidade inicial (M s ⁻¹)
1	0.10	0.10	5.5 x 10 ⁻⁶
2	0.20	0.10	2.2 x 10 ⁻⁵
3	0.40	0.10	8.8 x 10 ⁻⁵
4	0.10	0.30	1.65 x 10 ⁻⁵
5	0.10	0.60	3.30 x 10 ⁻⁵

Resolução:

a) equação cinética $v = k [A]^x [B]^y$

ordem relativamente a A

$$\frac{5.50 \times 10^{-6}}{2.20 \times 10^{-5}} = \frac{k (0.10)^x (0.10)^y}{k (0.20)^x (0.10)^y} \Rightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{0.10}{0.20}\right)^x \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^x \Rightarrow x = 2$$

ordem relativamente a B

$$\frac{1.65 \times 10^{-5}}{3.30 \times 10^{-5}} = \frac{k (0.10)^x (0.30)^y}{k (0.10)^x (0.60)^y} \Rightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{0.30}{0.60}\right)^y \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^y \Rightarrow y = 1$$

A equação cinética é $v = k [A]^2 [B]$

b) Basta substituir pelos valores obtidos numa das experiências, por exemplo a 1ª.

$$5.50 \times 10^{-6} = k (0.10)^2 (0.10) \Rightarrow k = 5.50 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Atenção às unidades de k: varia consoante a ordem de reacção!

7.4- Relação entre as concentrações de reagentes e o tempo

As equações cinéticas:

- permitem calcular a velocidade de uma reacção a partir da constante de velocidade k e das concentrações de reagente;
- podem ser transformadas em expressões que permitam calcular a concentração de reagentes em qualquer instante no decorrer da reacção.

Reacção de 1ª ordem



$$\text{velocidade} = - \frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

$$\text{velocidade} = k [A]$$

então

$$- \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = k [A] \quad \Rightarrow \quad k = - \frac{\Delta [A]}{[A]} \frac{1}{\Delta t}$$

E as unidades são:

$$M/M \times 1/s = s^{-1}$$

Integrando a equação, obtém-se

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t$$

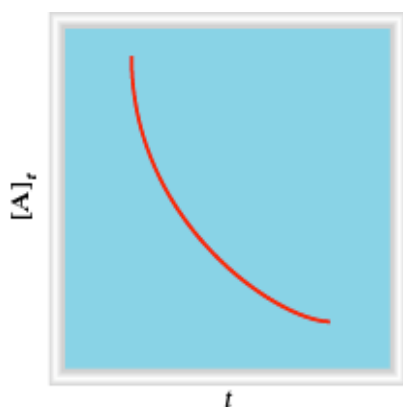
que pode ser reescrita na forma

$$\ln [A]_0 - \ln [A] = k t \quad \Rightarrow \quad \ln [A] = - k t + \ln [A]_0$$

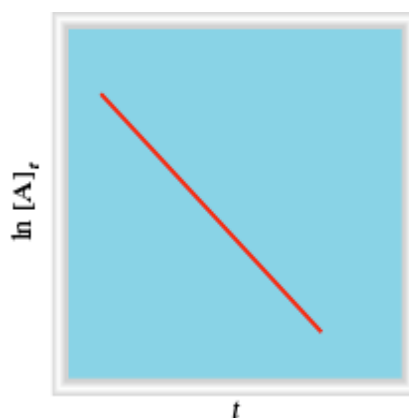
$$(y = ax + b)$$

Traçando o gráfico de $\ln[A]$ em função de t , dá uma recta com declive $-k$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$



$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$



Exercício:

Considere a seguinte reacção de 1ª ordem com $k = 5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 45°C .



- a) se $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.25 \text{ M}$, qual será a concentração após 3.2 min?
- b) qual o tempo necessário para que a $[\text{N}_2\text{O}_5]$ diminua de 0.25 para 0.15 M?
- c) qual o tempo necessário à conversão de 62% do material de partida?

Resolução:

a) $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0.25 \text{ M}$
 $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = ?$ $t = 3.2 \text{ min} = 192 \text{ s}$

Aplicando a equação cinética de 1ª ordem

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = k \cdot t \Rightarrow \ln \frac{0.25}{[\text{A}]} = 5.1 \times 10^{-4} \times 192 = 0.098 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{0.25}{[\text{A}]} = e^{0.098} \Rightarrow [\text{A}] = 0.23 \text{ M}$$

b) $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0.25 \text{ M}$
 $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 0.15 \text{ M}$ $t = ?$

$$\ln \frac{0.25}{0.15} = 5.1 \times 10^{-4} \times t \Rightarrow t = 1005 \text{ s}$$

c) não se sabe a concentração inicial e também não é necessário sabê-la, pois no instante t sabemos que resta $100 - 62 = 38\%$ de material de partida. Assim sendo:

$$[\text{A}]_0 / [\text{A}] = 38 / 100 = 0.38 \quad \ln 0.38 = 5.1 \times 10^{-4} \times t \Rightarrow t = 1896 \text{ s}$$

Tempo de meia-vida

Tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua para metade do seu valor inicial.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t \quad \text{e como } [A] = [A]_0 / 2$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = k \cdot t_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = 0.693 / k$$

O tempo de meia-vida de uma reacção de 1ª ordem é independente da concentração inicial do reagente.

Exercício:

A conversão em fase gasosa do ciclopropano em propeno é uma reacção de 1ª ordem com $k = 6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 500°C . Calcule o tempo de meia-vida.

Resolução:

$$t_{1/2} = 0.693 / k \Rightarrow t_{1/2} = 0.693 / 6.7 \times 10^{-4} \Rightarrow t_{1/2} = 1034 \text{ s}$$

Exercício:

O tempo de meia-vida de uma reacção de 1ª ordem é 84.1 min. Calcule a constante de velocidade.

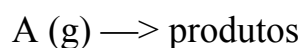
Resolução:

$$t_{1/2} = 84.1 \text{ min} = 5046 \text{ s}$$

$$t_{1/2} = 0.693 / k \Rightarrow 5046 = 0.693 / k \Rightarrow k = 1.37 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Reacções em fase gasosa

Pode substituir-se as concentrações pelas pressões parciais dos reagentes gasosos.



pela lei dos gases perfeitos

$$PV = nRT$$

P- pressão

V- volume

R- constante dos gases perfeitos

T- temperatura

n- nº moles

temos que

$$n_a/V = [A] = P/RT$$

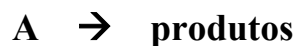
Substituindo na equação cinética

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \ln \frac{P_0/RT}{P_t/RT} = \ln \frac{P_0}{P_t} = k \cdot t$$

Reacção de 2ª ordem

A velocidade depende da concentração do reagente elevada ao quadrado, ou da concentração de dois reagentes, cada um deles elevado a 1.

Para um só reagente:



$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta [A]}{\Delta t} \quad \text{velocidade} = k [A]^2$$

então:

$$-\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = k [A]^2 \Rightarrow k = -\frac{\Delta [A]}{[A]^2} \frac{1}{\Delta t} \quad (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Se se integrar a equação, obtém-se:

$$\frac{1}{[A]} = k t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$(y = mx + b)$$

Traçando o gráfico de $1/[A]$ em função de t , dá uma recta com declive k .

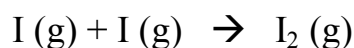
O tempo de semi-vida de uma reacção de 2ª ordem depende da concentração inicial do reagente.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t \quad \text{e como } [A] = [A]_0 / 2$$

$$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$$

Exercício:

Considere a seguinte reacção de 2ª ordem com $k = 7.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ a 23°C .



a) Se $[I] = 0.086 \text{ M}$, calcule $[I]$ após 2 min.

b) Calcule o tempo de meia-vida para $[I]_0 = 0.6 \text{ M}$ e $[I]_0 = 0.42 \text{ M}$

Resolução:

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & [I]_0 = 0.086 \text{ M} \\ & [I]_t = ? \end{array} \quad t = 2 \text{ min} = 120 \text{ s}$$

Aplicando a equação cinética de 2ª ordem

$$\begin{aligned} \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + k t \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{0.086} + 7.0 \times 10^9 \times 120 \Rightarrow \\ & \Rightarrow [A] = 1.2 \times 10^{-12} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{b) Se } [I]_0 = 0.6 \text{ M} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{7 \times 10^9 \times 0.60} = 2.4 \times 10^{-10} \text{ s}$$

$$\text{Se } [I]_0 = 0.42 \text{ M} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{7 \times 10^9 \times 0.42} = 3.4 \times 10^{-10} \text{ s}$$

Reacção de ordem 0

São reacções em que a velocidade é independente da concentração dos reagentes e tem um valor constante.

$$\text{velocidade} = k [A]^0 = k$$

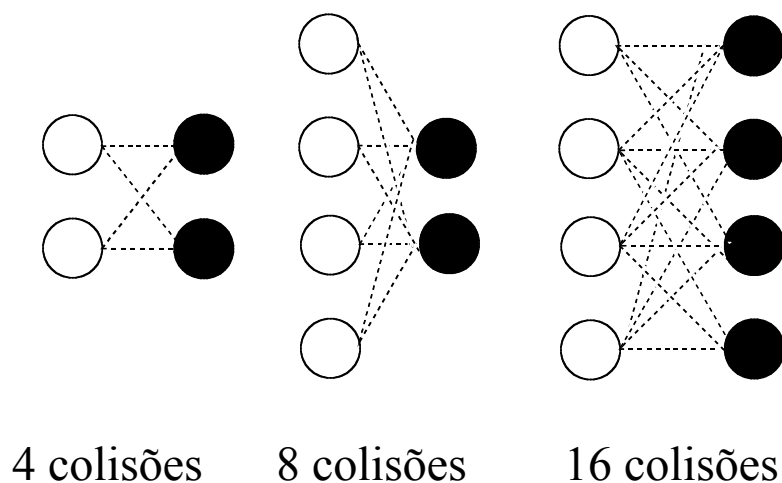
Resumo das equações cinéticas para reacções $A \rightarrow \text{produtos}$

Ordem	Equação cinética	Equação concentração-tempo	Tempo meia-vida
0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$
1	$v = k [A]$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \cdot t$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
2	$v = k [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t$	$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0}$

7.5- Dependência da constante de velocidade relativamente à temperatura: energia de activação

As reacções químicas ocorrem como resultado de colisões entre as moléculas dos reagentes => quando se aumenta a temperatura, aumenta o nº de colisões => aumentando a temperatura, aumenta a velocidade da reacção (para a maioria das reacções).

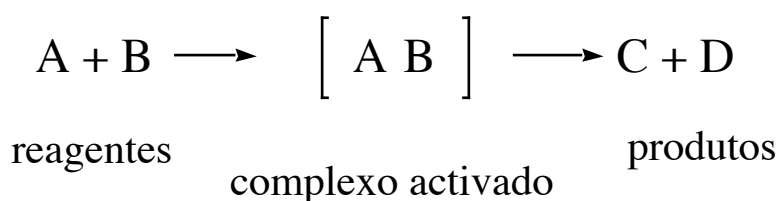
A teoria das colisões assume que há sempre reacção química quando há colisões, mas na prática verifica-se que nem todas as colisões levam a que ocorra reacção.



Para que as moléculas que colidem possam reagir, elas têm de ter uma energia cinética total maior ou igual do que a energia de activação.

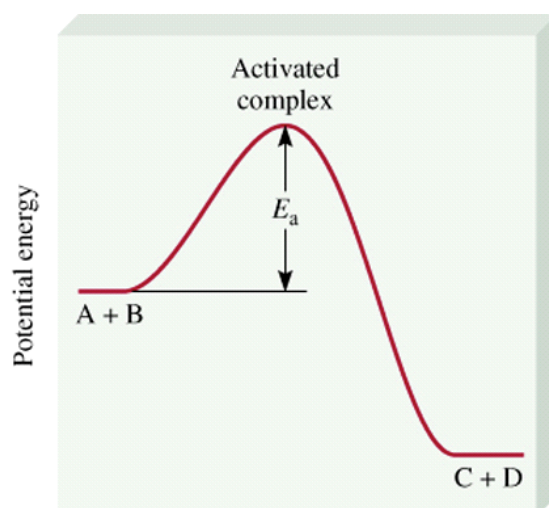
Energia de activação: energia mínima necessária para que se inicie uma dada reacção.

A espécie formada transitoriamente como resultado da colisão, antes da formação dos produtos, chama-se **complexo activado**.

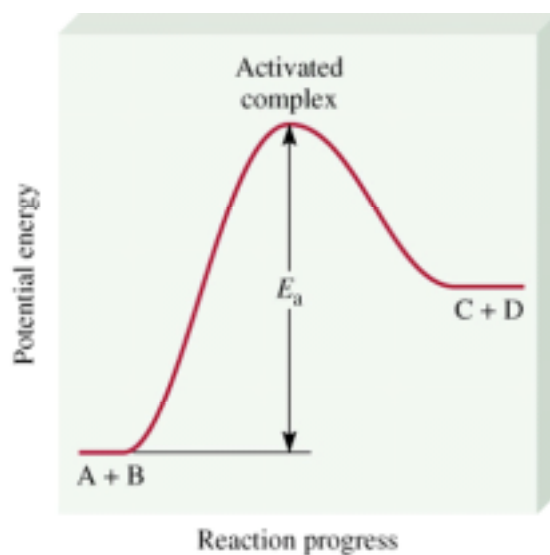


Na reacção anterior, podem ocorrer 2 cenários:

- Se os produtos forem mais estáveis que os reagentes, a reacção é exotérmica (libertação de energia)



- Se os produtos forem menos estáveis que os reagentes, a reacção é endotérmica (absorção de energia)



A energia de activação é como uma barreira que evita que as moléculas de menor energia reajam.

Equação de Arrhenius

Mostra a dependência da constante de velocidade duma reacção relativamente à temperatura.

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

onde E_a -energia de activação (kJ mol^{-1})

R - constante dos gases perfeitos ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T - temperatura absoluta (K)

A - factor de frequência colisional entre moléculas

O sinal negativo em E_a/RT implica uma diminuição da constante de velocidade com um aumento da energia de activação e um aumento da constante de velocidade com um aumento de temperatura.

Se aplicarmos o logaritmo à equação anterior:

$$\begin{aligned}\ln k &= \ln A e^{-E_a / RT} \\ &= \ln A - \frac{E_a}{RT}\end{aligned}$$

e reorganizarmos a equação, obtemos:

$$\ln k = \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$
$$(y = m x + b)$$

A representação gráfica de $\ln k$ em função de $1/T$ permite obter uma recta cujo declive é $-E_a/R$.

Relação entre constantes de velocidades a diferentes temperaturas

Uma equação que relacione as constantes de velocidade, obtidas a temperaturas diferentes, permite calcular a energia de activação ou então, sabendo a energia de activação e a constante de velocidade a uma dada temperatura, pode calcular-se a constante a outra temperatura.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

Atenção: a temperatura vem expressa na escala Kelvin

Temperatura em K = temperatura em °C + 273

Exercício:

A constante de velocidade de uma reacção de 1ª ordem é $3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Qual será a constante de velocidade a 350 K se a energia de activação da reacção for 50.2 kJ mol^{-1} ?

Resolução:

$$k_1 = 3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$k_2 = ? \Rightarrow k_2 = 0.702 \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 350 \text{ K}$$

Usando a equação

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2}}{k_2} = \frac{50.2 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{298 - 350}{298 \times 350} \right) \Rightarrow k_2 = 0.702 \text{ s}^{-1}$$

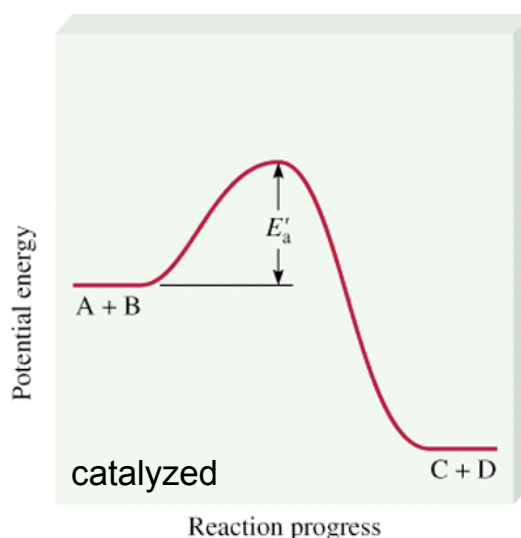
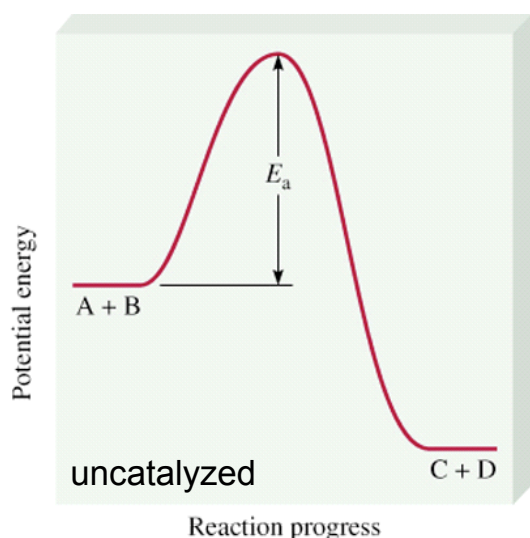
7.6- Catálise

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade duma reacção química sem ser consumida durante essa reacção.

Exemplos:

- platina conversor catalítico nos automóveis (transforma CO e hidrocarbonetos que não sofreram combustão em CO_2 e H_2O e o NO e NO_2 em N_2 e O_2)
- aditivos alimentares ácido ascórbico (vitamina C)
 impede a oxidação dos alimentos

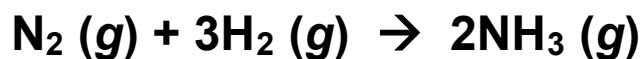
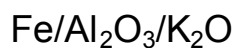
Em muitos casos, o catalisador actua diminuindo a energia de activação de uma reacção (no caso de ser um catalisador “positivo”). O contrário acontece no caso de ser um catalisador “negativo”: a velocidade de reacção diminui porque a energia de activação aumenta.



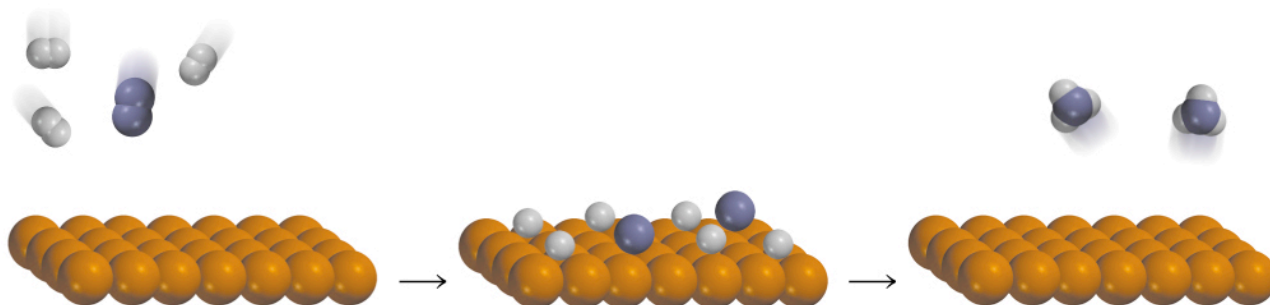
Tipos de catálise

- **heterogénea**: os reagentes, os produtos e o catalisador encontram-se em fases diferentes (normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos gases ou líquidos). Este é o processo mais vulgar na indústria química.

Exemplo: síntese de amoníaco



catalisador



- **homogénea**: os reagentes, os produtos e o catalisador encontram-se na mesma fase (normalmente líquida ou gasosa)

- **enzimática**: as enzimas são catalisadores biológicos, que além de aumentarem a velocidade das reacções, são bastante específicos.

