

Capítulo 13

Cinética Química

- Velocidade de Uma Reação
- Lei de Velocidades
- Relação Entre a Concentração de Reagente e o Tempo
- Energia de Activação e Dependência das Constantes de Velocidade com a Temperatura
- Mecanismos Reacionais
- Catálise

Cópia baseada na apresentação fornecida pelo editor e não dispensa a consulta do livro "QUÍMICA GERAL", Chang, McGraw-Hill

Cinética Química

Termodinâmica — ocorreu uma reacção química?

Cinética — qual a rapidez da reacção química?

Velocidade de uma reacção — variação da concentração de um reagente ou de um produto com o tempo (M/s).

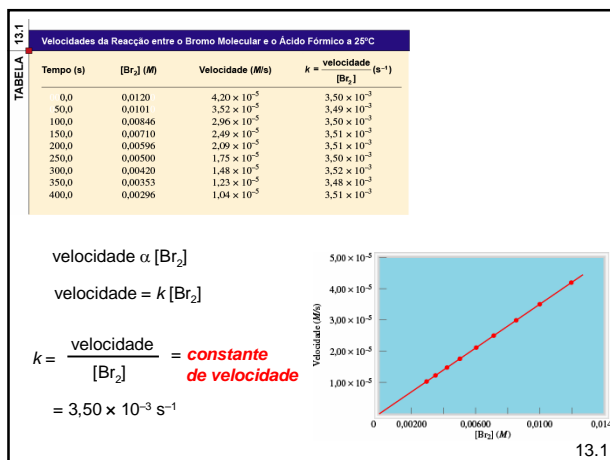
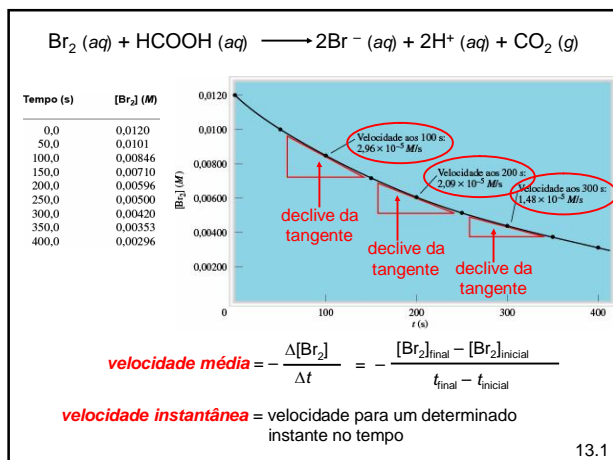
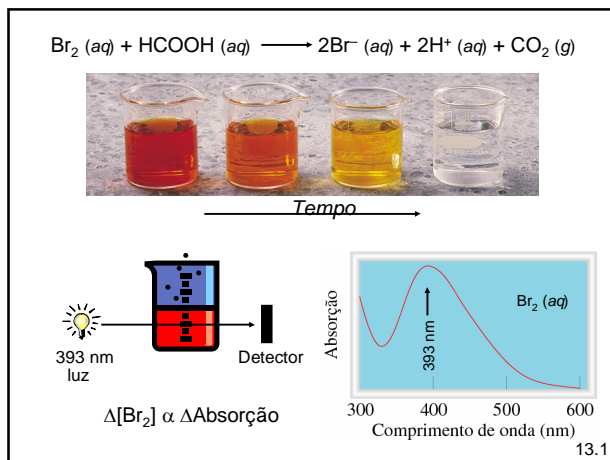
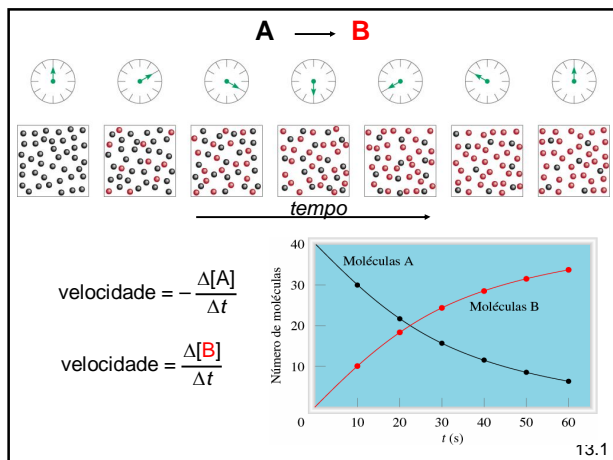


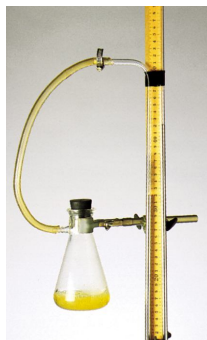
$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \Delta[A] = \text{variação da concentração de A durante o intervalo de tempo } \Delta t.$$

$$\text{velocidade} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad \Delta[B] = \text{variação de concentração de B durante o intervalo de tempo } \Delta t.$$

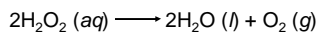
Porque [A] decresce com o tempo, $\Delta[A]$ é negativo.

13.1





medição de ΔP
ao longo do tempo



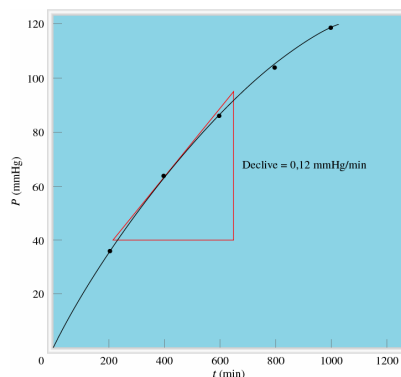
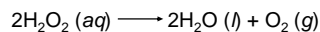
$$PV = nRT$$

$$P = \frac{n}{V} RT = [\text{O}_2]RT$$

$$[\text{O}_2] = \frac{1}{RT} P$$

$$\text{velocidade} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

13.1



13.1

Velocidades de Reacção e Estequiometria



Por cada mole de B formado são consumidas duas moles de A

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

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



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

13.1

Escreva a expressão da velocidade para a seguinte reacção:



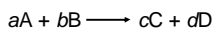
$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[\text{CH}_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

$$= \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

13.1

Lei de Velocidade

Lei de velocidade — exprime a relação da velocidade de reacção com a constante de velocidade e com as concentrações dos reagentes.



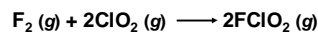
$$\text{velocidade} = k [\text{A}]^x [\text{B}]^y$$

A reacção é de ordem x em relação a A

A reacção é de ordem y em relação a B

A reacção é de ordem global $(x+y)$

13.2



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

TABELA 13.2

Valores da Velocidade da Reacção entre F_2 e ClO_2		
$[\text{F}_2] \text{ (M)}$	$[\text{ClO}_2] \text{ (M)}$	Velocidade Inicial (M/s)
1. 0.10	0.010	1.2×10^{-3}
2. 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3. 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

Se duplicarmos $[\text{F}_2]$ com $[\text{ClO}_2] = \text{constante}$, a velocidade duplica

$$x = 1$$

Se quadruplicarmos $[\text{ClO}_2]$ com $[\text{F}_2]$ constante, a velocidade quadruplica

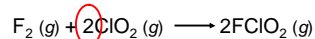
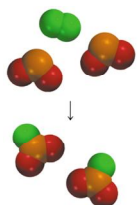
$$y = 1$$

$$\text{velocidade} = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]$$

13.2

Leis de Velocidade

- As leis de velocidade são **sempre** determinadas experimentalmente.
- A ordem de reacção é **sempre** definida em função das concentrações dos reagentes (não dos produtos).
- A ordem em relação a um reagente, **não está** relacionada com o coeficiente estequiométrico do reagente na equação global acertada.



$$\text{velocidade} = k [\text{F}_2][\text{ClO}_2]^1$$

13.2

Determine a lei de velocidade e calcule a constante de velocidade para as seguintes reacções a partir dos dados:



Experiência	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	Velocidade inicial (M/s)
1	0,08	0,034	$2,2 \times 10^{-4}$
2	0,08	0,017	$1,1 \times 10^{-4}$
3	0,16	0,017	$2,2 \times 10^{-4}$

$$\text{velocidade} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^x [\text{I}^-]^y = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$$

Quando $[\text{I}^-]$ duplica, a velocidade duplica (experiência 1 e 2). $y = 1$

Quando $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ duplica, a velocidade duplica (experiência 2 e 3). $x = 1$

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]} = \frac{2,2 \times 10^{-4} \text{ M/s}}{(0,08 \text{ M})(0,034 \text{ M})} = 0,08 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

13.2

Reacções de Primeira Ordem



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

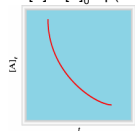
$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{A}]} = \frac{\text{M/s}}{\text{M}} = 1/\text{s} \text{ ou } \text{s}^{-1}$$

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

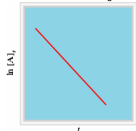
$[\text{A}]$ = concentração de A no instante t

$[\text{A}]_0$ = concentração de A quando $t = 0$

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

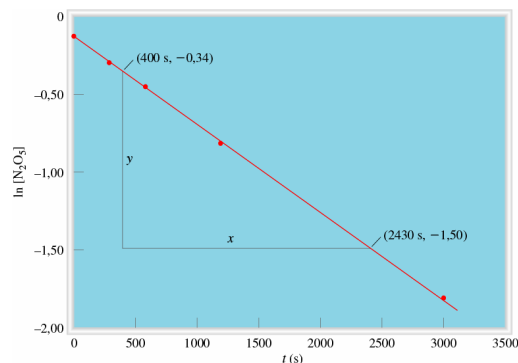


$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$



13.3

Decomposição do N_2O_5



13.3

A reacção $2\text{A} \longrightarrow \text{B}$ é de primeira ordem em A, com uma constante de velocidade de $2,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 80°C . Qual o tempo necessário para que a concentração de A diminua de $0,88 \text{ M}$ para $0,14 \text{ M}$?

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt \quad [\text{A}]_0 = 0,88 \text{ M}$$

$$kt = \ln[\text{A}]_0 - \ln[\text{A}] \quad [\text{A}] = 0,14 \text{ M}$$

$$t = \frac{\ln[\text{A}]_0 - \ln[\text{A}]}{k} = \frac{\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]}}{k} = \frac{\ln \frac{0,88 \text{ M}}{0,14 \text{ M}}}{2,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 66 \text{ s}$$

13.3

Reacções de Primeira Ordem

Tempo de meia-vida, $t_{1/2}$ — tempo necessário para que a concentração de um reagente diminua para metade do seu valor inicial.

$$t_{1/2} = t \quad \text{quando} \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0/2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_0/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Calcule o tempo de meia-vida para a decomposição do N_2O_5 com uma constante de velocidade de $5,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

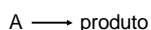
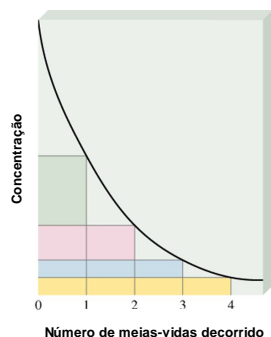
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{5,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1200 \text{ s} = 20 \text{ minutos}$$

Como é que sabe que a decomposição é de primeira ordem?

unidades de $k (\text{s}^{-1})$

13.3

Reacção de primeira ordem



N.º de meias-vidas	$[A] = [A]_0/n$
1	2
2	4
3	8
4	16

13.3

Reacções de Segunda Ordem



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

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[A]^2} = \frac{M/s}{M^2} = 1/M \cdot s$$

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

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

$[A]$ = concentração de A no instante t

$[A]_0$ = concentração de A quando $t = 0$

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

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

13.3

Reacções de ordem zero



$$\text{velocidade} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{e} \quad \text{velocidade} = k[A]^0 = k$$

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[A]^0} = M/s$$

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

$$[A] = [A]_0 - kt$$

$[A]$ = concentração de A no instante t

$[A]_0$ = concentração de A quando $t = 0$

$$t_{1/2} = t \text{ quando } [A] = [A]_0/2$$

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

13.3

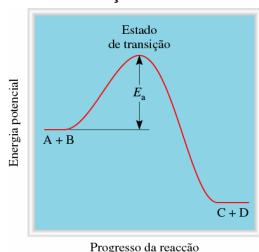
Resumo da Cinética de Reacções de Primeira e de Segunda Ordem

Ordem	Lei de velocidade	Equação Concentração-Tempo	Meia-vida
0	velocidade = k	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	velocidade = $k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	velocidade = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

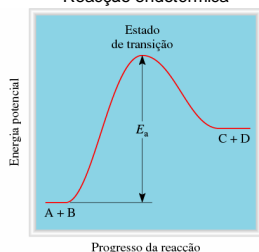
13.3



Reacção exotérmica



Reacção endotérmica



Energia de activação (E_a) — energia mínima necessária para que se inicie uma dada reacção química.

13.4

Constante de Velocidade vs. Temperatura

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Equação de Arrhenius

E_a = energia de activação (J/mol)

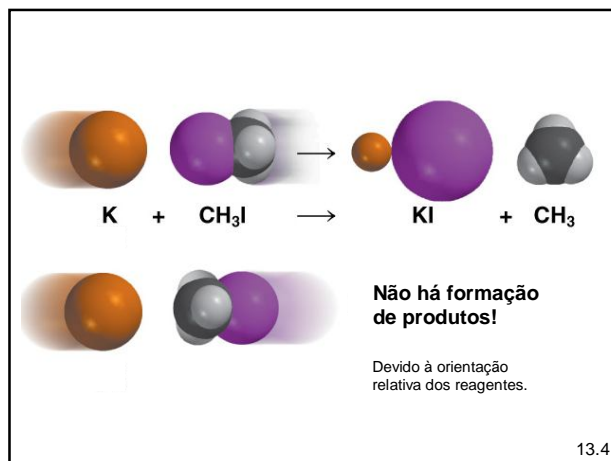
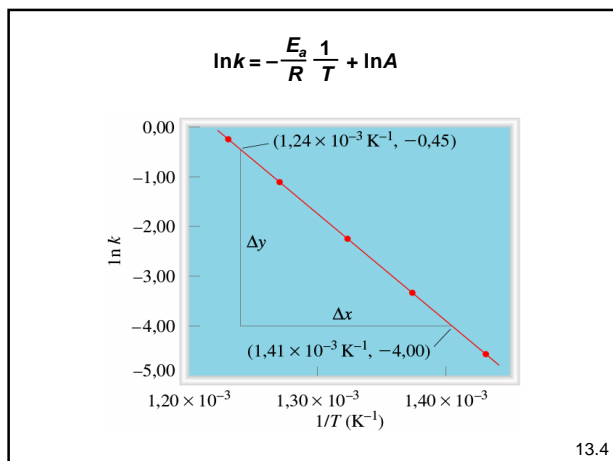
R = constante dos gases (8,314 J/K · mol)

T = temperatura absoluta

A = factor de frequência

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

13.4



Mecanismos Reaccionais

O progresso da reacção global ao nível molecular pode ser representado por um conjunto de **reacções simples** ou **etapas elementares**.

A sequência de etapas elementares que conduzem à formação do produto denomina-se **mecanismo de uma reacção**.

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

N_2O_2 é detectado durante a reacção!

Etapa elementar:	$NO + NO \longrightarrow \cancel{N_2O_2}$	
+ Etapa elementar:	$\cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	
Reacção global:	$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$	

13.5

Espécies intermediárias — aparecem no mecanismo da reacção (isto é, nas etapas elementares) **mas não** aparecem na equação química global estequiométrica.

As **espécies intermediárias** são sempre formadas numa das etapas elementares iniciais e consumidas posteriormente numa outra etapa elementar.

Etapa elementar:	$NO + NO \longrightarrow \cancel{N_2O_2}$
+ Etapa elementar:	$\cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow 2NO_2$
Reacção global:	$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

Molecularidade de uma reacção — número de moléculas que intervêm numa etapa elementar.

- **Reacção unimolecular** — etapa elementar com 1 molécula
- **Reacção bimolecular** — etapa elementar com 2 moléculas
- **Reacção trimolecular** — etapa elementar com 3 moléculas

13.5

Leis de Velocidade e Etapas Elementares

Reacção unimolecular	$A \longrightarrow \text{produtos}$	velocidade = $k[A]$
Reacção bimolecular	$A + B \longrightarrow \text{produtos}$	velocidade = $k[A][B]$
Reacção bimolecular	$A + A \longrightarrow \text{produtos}$	velocidade = $k[A]^2$

Mecanismos de reacção plausíveis:

- A soma das etapas elementares **tem** de reproduzir a equação global estequiométrica da reacção.
- A lei de velocidade correspondente à etapa determinante da velocidade da reacção deve ser idêntica à lei de velocidade determinada experimentalmente.

A **etapa determinante da velocidade** é o passo **mais lento** da sequência de etapas que conduz à formação de produtos.

13.5

A lei de velocidade experimental da reacção entre o NO_2 e o CO para produzirem NO e CO_2 é velocidade = $k[NO_2]^2$. Pensa-se que a reacção ocorre através de duas etapas:

Etapa 1:	$\cancel{NO_2} + NO_2 \longrightarrow NO + \cancel{NO_3}$
Etapa 2:	$\cancel{NO_3} + CO \longrightarrow \cancel{NO_2} + CO_2$

Qual é a equação global estequiométrica da reacção?

$$NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$$

Qual é a espécie intermediária? NO_3

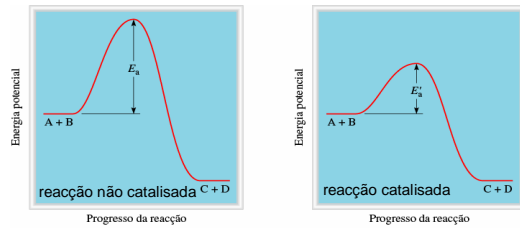
Comente as velocidades relativas das etapas 1 e 2?

velocidade = $k[NO_2]^2$ é a lei de velocidade para a etapa 1; por isso a etapa 1 deve ser mais lenta do que a etapa 2.

13.5

Catalisador — substância que aumenta a velocidade de uma reacção química, sem ser consumido durante essa reacção.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad E_a \downarrow \quad k \uparrow$$



Velocidade_{reac. catalisada} > velocidade_{reac. não catalizada}

$$E'_a < E_a$$

13.6

Na **catálise heterogénea**, os reagentes e o catalisador encontram-se em fases diferentes.

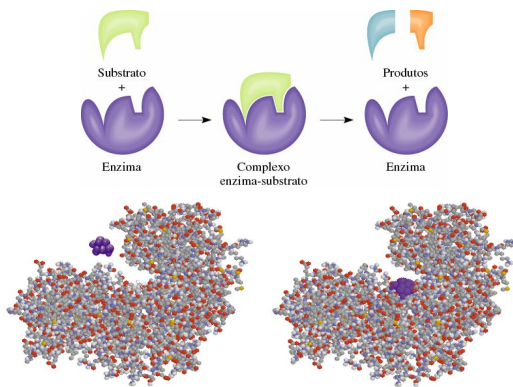
- Síntese do amoníaco de Haber
- Processo de Ostwald para a produção do ácido nítrico
- Conversores catalíticos

Na **catálise homogénea** os reagentes e o catalisador estão dispersos numa única fase, geralmente líquida.

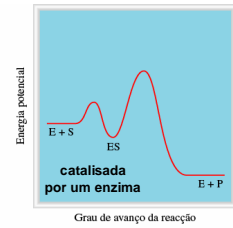
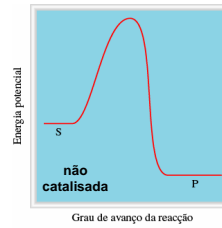
- Catálise ácida
- Catálise básica

13.6

Catálise Enzimática

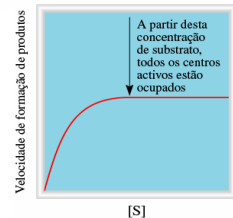


13.6



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

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



13.6