

Cinética Química

A cinética química é a parte da Química que estuda a velocidade das reações químicas, bem como os fatores que a influenciam, visto que toda a reação química necessita de certo tempo para se completar, existindo reações extremamente lentas e outras extremamente rápidas.

Exemplo de uma reação lenta: oxidação do ferro;

Exemplo de uma reação rápida: combustão do hidrogênio.

A velocidade de uma reação é a rapidez com que os reagentes são consumidos ou com que os produtos são formados. Assim, a **velocidade média** de formação de um produto ou de consumo de um reagente pode ser calculada utilizando a expressão mostrada abaixo:

$$v = \frac{|\Delta \text{quantidade}|}{\Delta \text{tempo}}$$

Onde:

$|\Delta \text{quantidade}|$: módulo da variação da quantidade de um reagente ou produto, ou seja, $|\text{quantidade final} - \text{quantidade inicial}|$;

Δtempo : intervalo de tempo no qual ocorreu a variação $\Delta \text{quantidade}$.

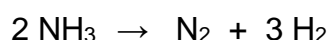
Importante!

- A quantidade de um reagente ou produto pode ser expressa em massa, mols, concentração (ex: mol/L) ou volume (comumente utilizado no caso de substâncias gasosas);
- O módulo é utilizado para evitar valores negativos de velocidade, o que ocorreria no caso dos reagentes, para os quais a quantidade final é menor que a inicial.

Quando a velocidade média é calculada com base na quantidade de um reagente, $\Delta \text{quantidade}$ corresponde à quantidade de reagente consumido no intervalo Δtempo . Por outro lado, quando esta é calculada com base na quantidade de um produto, $\Delta \text{quantidade}$ corresponde à quantidade de produto formada no intervalo Δtempo .

Exemplo:

Considere uma experiência em que se coloca dentro de um recipiente fechado amônia (NH₃) com uma concentração inicial de 8 mol/L. Com o passar do tempo ocorre a reação mostrada abaixo:



Com base nos dados mostrados na tabela abaixo, calcule a velocidade média de consumo da amônia em diferentes intervalos de tempo.

Concentração NH ₃ (mol/L)	Tempo
8,0	0
4,0	1
2,0	2
1,0	3

Entre 0 e 1 h: $v = \frac{|4,0-8,0|}{1,0-0} = 4,0 \frac{\text{mol}}{\text{L.h}}$

Entre 1 e 2 h: $v = \frac{|2,0-4,0|}{2,0-1,0} = 2,0 \frac{\text{mol}}{\text{L.h}}$

Entre 2 e 3 h: $v = \frac{|1,0-2,0|}{3,0-2,0} = 1,0 \frac{\text{mol}}{\text{L.h}}$



Perceba que a velocidade de uma reação não é constante

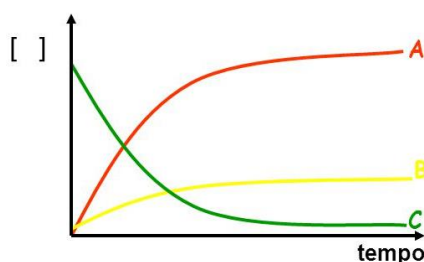
Atividades:

- 1) (UFSM – modificado) Durante a reação $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$, obteve-se os seguintes dados:

Tempo	Nº de mols de HCl
0	0,00
5	0,20
10	0,50
15	0,80
20	1,50

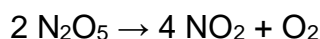
Qual a velocidade média de formação do HCl no intervalo de tempo de 5 a 10 segundos?

- 2) Utilizando os dados da questão anterior, construa um gráfico mostrando a concentração de HCl em função do tempo.
- 3) Considerando que o gráfico representa a cinética de uma reação, envolvendo os compostos genéricos A, B e C, pode-se dizer que:



Fonte: CANTO, E. I.; PERUZZO, T. M. Química na abordagem do cotidiano, v. 2, 2ª Ed. São Paulo: Moderna, 1998.

- a) A e B estão sendo formados, enquanto o C está sendo consumido.
b) A está sendo formado, enquanto os átomos B e C estão sendo consumidos.
c) A e C estão sendo formados, enquanto o átomo B está sendo consumido.
d) A e C estão sendo consumidos, enquanto o átomo B está sendo formado.
- 4) Considere a reação química equacionada abaixo. Sabendo que, num certo intervalo de tempo, a velocidade de consumo de N_2O_5 é $0,10 \text{ mol/L.s}$, determine, para o mesmo intervalo de tempo:



- a) a velocidade média de formação do NO_2 ;
b) a velocidade média de formação do O_2 .

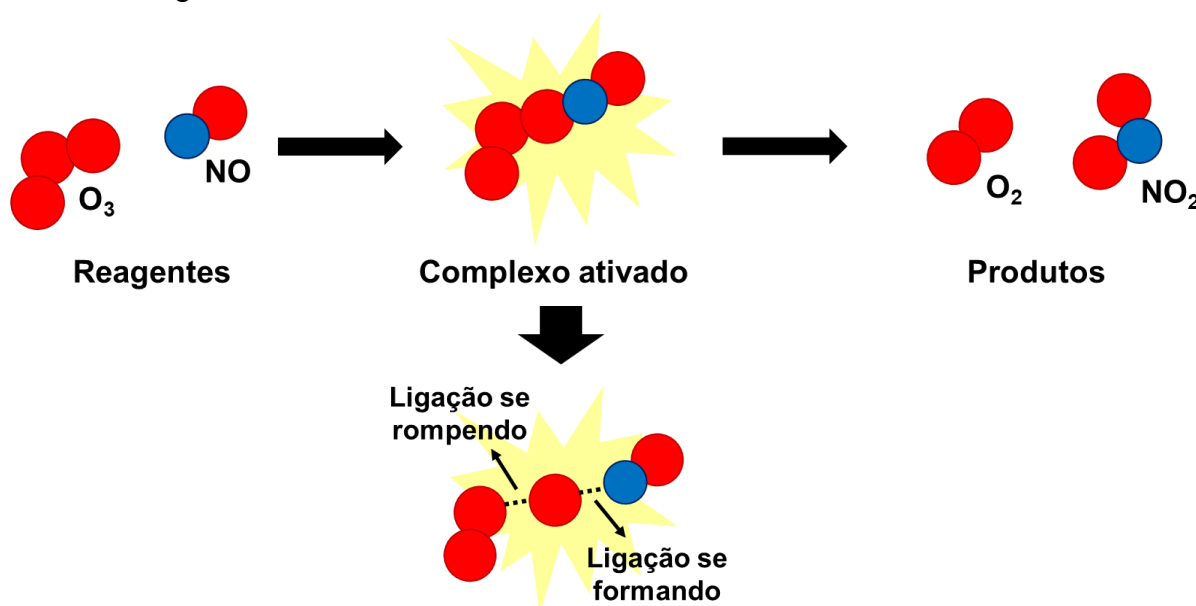
Condições para que uma reação química ocorra

Afinidade: Os reagentes devem apresentar uma tendência natural para reagir;

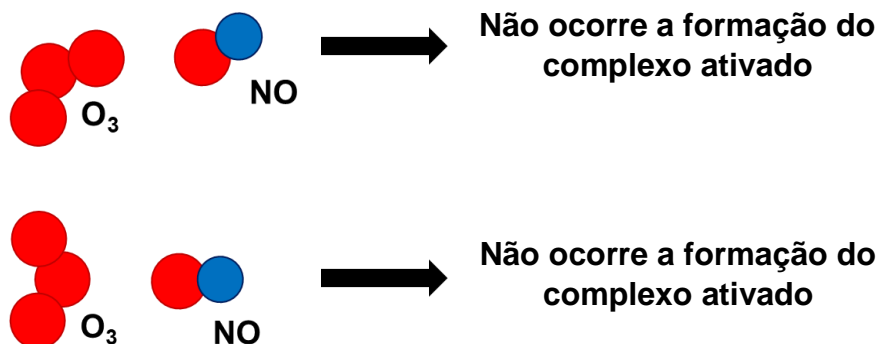
Contato: As espécies químicas envolvidas na reação (átomos, moléculas e/ou íons) devem entrar em contato de uma forma efetiva, ou seja, devem colidir umas com as outras com uma orientação e energia adequadas;

Orientação favorável: A formação dos produtos a partir da colisão das moléculas de reagentes passa pela formação de um complexo ativado. Assim, somente são eficazes aquelas colisões onde os reagentes colidem em posições favoráveis, ou seja, que levem a formação do complexo ativado, como mostrado abaixo.

Colisão com geometria favorável



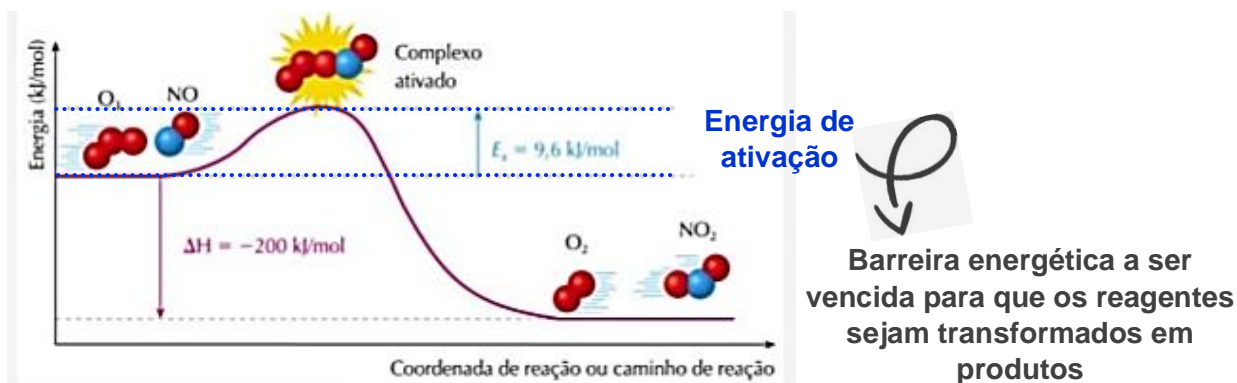
Colisões com geometrias desfavoráveis



No momento da colisão, ocorre uma ruptura parcial das ligações químicas existentes nas moléculas dos reagentes, bem como a formação de novas ligações entre alguns dos átomos envolvidos na reação.

Energia de ativação: Para que ocorra a ruptura de algumas ligações químicas durante a colisão dos reagentes, as moléculas envolvidas devem apresentar uma energia cinética adequada, visto que a energia necessária para essa ruptura provém do movimento das moléculas. Assim, somente as moléculas dotadas de energia suficiente conseguem, ao se aproximar com geometria favorável, sofrer colisões eficazes.

Energia de ativação é o valor mínimo de energia que as moléculas de reagentes devem possuir para que uma colisão entre elas seja eficaz.



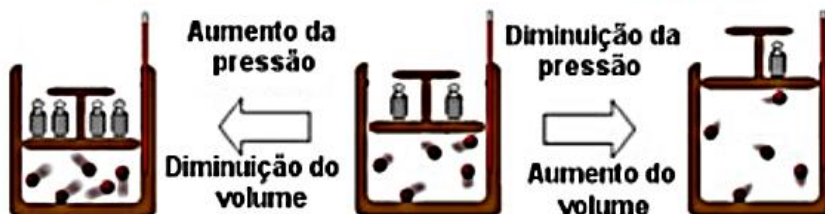
Fatores que influenciam na velocidade das reações

➤ Pressão

Quando os reagentes envolvidos em uma reação são gases, o aumento da pressão do sistema resulta na redução do seu volume, o que aumenta a chance de ocorrerem colisões entre as moléculas dos reagentes e aumenta a velocidade da reação.

Aumento da velocidade da reação

Diminuição da velocidade da reação



(Fonte: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/influencia-pressao-na-velocidade-das-reacoes>)

➤ Temperatura

Quando a temperatura de um sistema é elevada, ocorre um aumento da energia cinética das moléculas, fazendo com que haja maior quantidade de moléculas com energia superior à energia de ativação, ou seja, com energia suficiente para reagir. Dessa forma, quanto maior a temperatura, maior será a velocidade de uma reação.

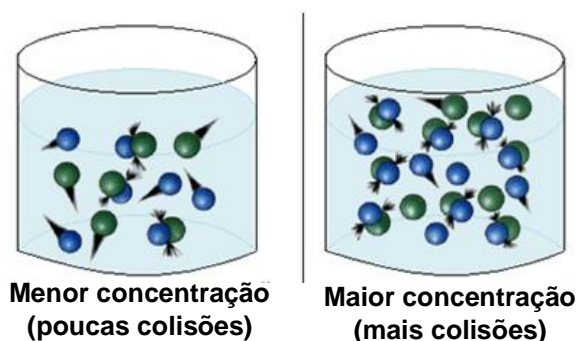
➤ **Superfície de contato**

Quando os reagentes se encontram em diferentes fases, quanto maior for a superfície de contato entre as fases, maior será a velocidade da reação. Isso explica o fato de a palha de aço enferrujar muito mais rápido do que o prego, embora ambos sejam constituídos por ferro.

➤ **Concentração**

Quanto maior for a concentração dos reagentes, maior será a frequência com que acontecerão as colisões entre as moléculas e, portanto, maior será a velocidade da reação.

Aumentar a concentração significa aumentar o número de moléculas em um mesmo volume!



(fonte: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/concentracao-dos-reagentes-velocidade-das-reacoes>)

Qual é a relação matemática entre a rapidez da reação e a concentração do(s) reagente(s)?

A velocidade de uma reação é proporcional à concentração dos reagentes, elevadas a números determinados experimentalmente. Assim, a lei da velocidade (ou lei cinética) para a reação genérica **$aX + bY \rightarrow \text{produtos}$** é:

$$v = k \times [X]^m \times [Y]^n$$

onde:

v = velocidade de reação

k = constante de velocidade (característica da reação e da temperatura)

$[X]$ e $[Y]$ = concentração dos reagentes em mol/L

m e n = expoentes determinados experimentalmente

Atenção!

- Os produtos não são considerados;
- Reagentes sólidos não são considerados.

➤ Os expoentes m e n são chamados de ordem de reação:

m = ordem da reação em relação à X

n = ordem da reação em relação à Y

$m + n$ = ordem global da reação

Exemplo:

A expressão $v = k \times [\text{H}_2] \times [\text{NO}]^2$ mostra que se trata de uma reação de primeira ordem em relação ao H_2 , de segunda ordem em relação ao NO e de terceira ordem global.

Podemos escrever a expressão da lei da velocidade para uma reação desde que conheçamos o seu mecanismo



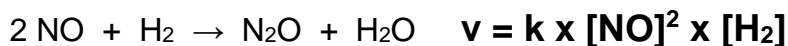
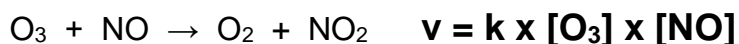
Lei da velocidade para reações elementares

Reações elementares: reações onde os produtos são formados após uma única colisão entre as moléculas dos reagentes.

Para uma *reação elementar*, os expoentes m e n são equivalentes aos *coeficientes estequiométricos dos reagentes*.

Exemplos:

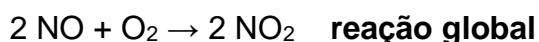
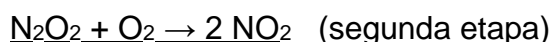
Se for informado que as reações abaixo são elementares, poderemos escrever as respectivas leis de velocidade:



Lei da velocidade para reações não-elementares

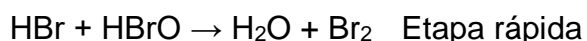
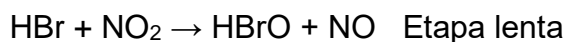
Reações não-elementares: reações que ocorrem em duas ou mais etapas.

Exemplo:



Para uma *reação não-elementar* a velocidade da reação global é igual à velocidade da *etapa mais lenta* do mecanismo. Assim, os expoentes m e n são equivalentes aos coeficientes estequiométricos dos reagentes envolvidos na etapa mais lenta.

Exemplo:



$$v_{\text{reação global}} = v_{\text{etapa lenta}} = k \times [\text{HBr}] \times [\text{NO}_2]$$

Como é impossível dizer se uma reação é ou não elementar apenas olhando para a sua equação global, quando o mecanismo não é conhecido, faz-se necessário determinar *m* e *n* experimentalmente!

Exemplo 1:

Analisando a tabela abaixo, pode-se notar que, quando a concentração de N_2O_5 duplica, a velocidade da reação também fica duas vezes maior. Além disso, quando a concentração de N_2O_5 triplica, a velocidade também triplica.

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol/L.h)
$2 \left(\begin{array}{l} 0,010 \\ 0,020 \\ 0,030 \end{array} \right) 3$	$2 \left(\begin{array}{l} 0,016 \\ 0,032 \\ 0,048 \end{array} \right) 3$

Diante disso, a velocidade da reação ($2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$) é diretamente proporcional à concentração de N_2O_5 e a lei da velocidade da reação é:

$$v = k \times [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Exemplo 2:

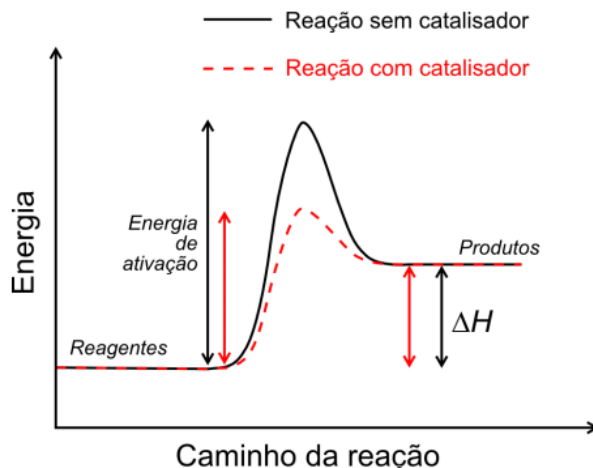
A partir da análise de dados obtidos para a reação entre o hidrogênio (H_2) e o monóxido de nitrogênio (NO), pode-se perceber que a velocidade da reação depende tanto da concentração de H_2 como do NO . Quando a concentração do H_2 foi duplicada a velocidade da reação também duplicou, o que indica que a velocidade da reação é diretamente proporcional a concentração de H_2 . Por outro lado, quando a concentração de NO foi duplicada, a velocidade da reação quadruplicou (2^2). Assim, pode-se concluir que a velocidade foi proporcional ao quadrado da concentração de NO .

$[\text{H}_2]$ (mol/L)	$[\text{NO}]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol/L.h)
$2 \left(\begin{array}{l} 0,001 \\ 0,002 \\ 0,002 \end{array} \right)$	$2 \left(\begin{array}{l} 0,001 \\ 0,001 \\ 0,002 \end{array} \right)$	$4 \left(\begin{array}{l} 0,003 \\ 0,006 \\ 0,024 \end{array} \right) 2$

$$v = k \times [\text{H}_2] \times [\text{NO}]^2$$

➤ **Catalisadores**

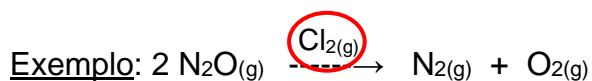
Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química sem serem efetivamente consumidas no processo. Como pode ser visto na figura abaixo, um catalisador permite que a reação ocorra por um mecanismo alternativo, o qual possui uma menor energia de ativação e, portanto, uma maior velocidade.



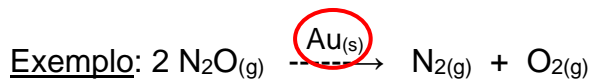
(fonte: <https://www.infoescola.com/quimica/energia-de-ativacao/>)

Como o catalisador e o(s) reagente(s) podem constituir um sistema homogêneo (somente uma fase) ou um sistema heterogêneo (duas ou mais fases), a catálise – aumento da velocidade de uma reação – pode ser classificada como homogênea ou heterogênea.

Catálise homogênea: catalisador e reagentes se encontram em uma mesma fase;



Catálise heterogênea: catalisador e reagentes estão em fases diferentes.



Referências bibliográficas

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2012.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. Química na abordagem do cotidiano. São Paulo: Moderna, 2003.