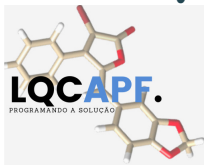


LQCAPF.

Cinética Química



13 de abril de 2022

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas – UFMG

1. Introdução
2. Velocidade da reação
3. Leis de velocidade

INTRODUÇÃO

- Embora a termodinâmica nos informe a direção e a extensão de uma mudança química, ela não nos diz como nem a que velocidade a reação se realiza.

Introdução

LQCAPF.

- Embora a termodinâmica nos informe a direção e a extensão de uma mudança química, ela não nos diz como nem a que velocidade a reação se realiza.
- Algumas reações termodinamicamente espontâneas, como a reação entre nitrogênio e hidrogênio para formar amônia, não aparecem ocorrer absolutamente, enquanto que outras reações, como reações de transferência de próton, atingem o equilíbrio muito rapidamente.

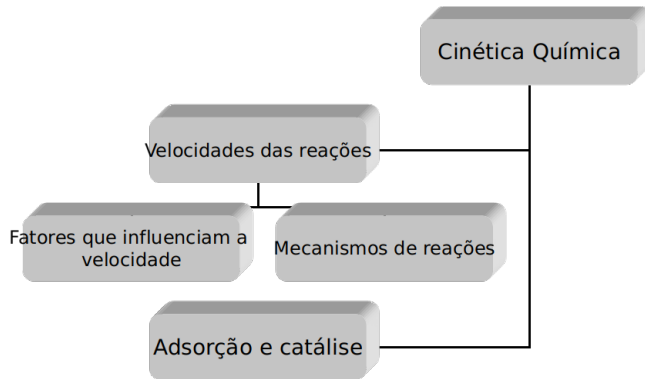
Introdução

LQCAPF.

- Embora a termodinâmica nos informe a direção e a extensão de uma mudança química, ela não nos diz como nem a que velocidade a reação se realiza.
- Algumas reações termodinamicamente espontâneas, como a reação entre nitrogênio e hidrogênio para formar amônia, não aparecem ocorrer absolutamente, enquanto que outras reações, como reações de transferência de próton, atingem o equilíbrio muito rapidamente.
- Os detalhes de como as reações progridem, o que determina suas velocidades e como controlar estas velocidades é objeto de estudo da **cinética química**.

Introdução

LQCAPF.



- Existem 4 fatores que afetam a velocidade das reações químicas:

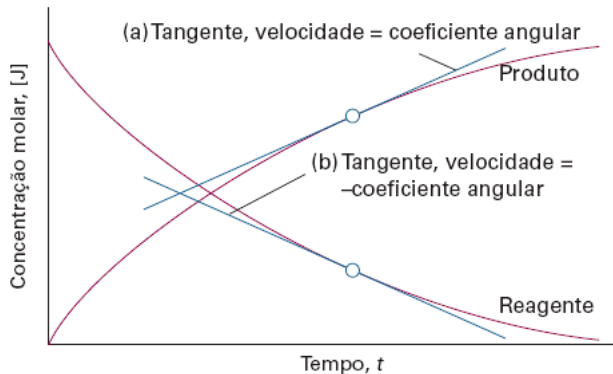
- Existem 4 fatores que afetam a velocidade das reações químicas:
 - Concentração dos reagentes
 - Temperatura
 - Área superficial (estado de divisão) dos reagentes
 - Presença de catalisadores

VELOCIDADE DA REAÇÃO

Velocidade da reação

LQCAPF.

Definição de velocidade

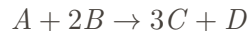


Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Velocidade da reação

LQCAPF.

Considere a reação genérica



Velocidade da reação

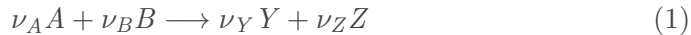
LQCAPF.

- Considere a reação química genérica descrita por

Velocidade da reação

LQCAPF.

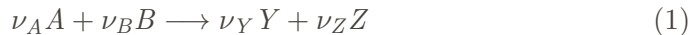
- Considere a reação química genérica descrita por



Velocidade da reação

LQCAPF.

- Considere a reação química genérica descrita por

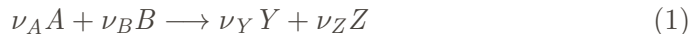


- Definimos a extensão da reação, ξ , tal que

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Considere a reação química genérica descrita por



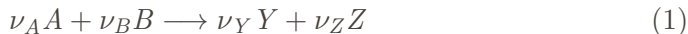
- Definimos a extensão da reação, ξ , tal que

$$\begin{aligned} n_A(t) &= n_A(0) - \nu_A \xi(t) & n_B(t) &= n_B(0) - \nu_B \xi(t) \\ n_Y(t) &= n_Y(0) + \nu_Y \xi(t) & n_Z(t) &= n_Z(0) + \nu_Z \xi(t) \end{aligned} \quad (2)$$

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Considere a reação química genérica descrita por



- Definimos a extensão da reação, ξ , tal que

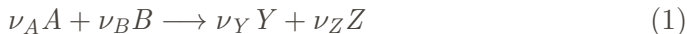
$$\begin{aligned} n_A(t) &= n_A(0) - \nu_A \xi(t) & n_B(t) &= n_B(0) - \nu_B \xi(t) \\ n_Y(t) &= n_Y(0) + \nu_Y \xi(t) & n_Z(t) &= n_Z(0) + \nu_Z \xi(t) \end{aligned} \quad (2)$$

- A mudança de $n_j(t)$ com o tempo é dada por

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Considere a reação química genérica descrita por



- Definimos a extensão da reação, ξ , tal que

$$\begin{aligned} n_A(t) &= n_A(0) - \nu_A \xi(t) & n_B(t) &= n_B(0) - \nu_B \xi(t) \\ n_Y(t) &= n_Y(0) + \nu_Y \xi(t) & n_Z(t) &= n_Z(0) + \nu_Z \xi(t) \end{aligned} \quad (2)$$

- A mudança de $n_j(t)$ com o tempo é dada por

$$\begin{aligned} \frac{dn_A(t)}{dt} &= -\nu_A \frac{d\xi(t)}{dt} & \frac{dn_B(t)}{dt} &= -\nu_B \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_Y(t)}{dt} &= \nu_Y \frac{d\xi(t)}{dt} & \frac{dn_Z(t)}{dt} &= \nu_Z \frac{d\xi(t)}{dt} \end{aligned} \quad (3)$$

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Como a maioria das técnicas experimentais mede a concentração em função do tempo, dividindo a equação 3 por V temos

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Como a maioria das técnicas experimentais mede a concentração em função do tempo, dividindo a equação 3 por V temos

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} \frac{dn_A(t)}{dt} &= \frac{d[A]}{dt} = -\frac{\nu_A}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{1}{V} \frac{dn_B(t)}{dt} &= \frac{d[B]}{dt} = -\frac{\nu_B}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{1}{V} \frac{dn_Y(t)}{dt} &= \frac{d[Y]}{dt} = \frac{\nu_Y}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{1}{V} \frac{dn_Z(t)}{dt} &= \frac{d[Z]}{dt} = \frac{\nu_Z}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}\end{aligned}\tag{4}$$

Velocidade da reação

LQCAPF.

- As expressões mostradas na equação 4 são usadas para definir a *velocidade da reação*, $v(t)$:

Velocidade da reação

LQCAPF.

- As expressões mostradas na equação 4 são usadas para definir a *velocidade da reação*, $v(t)$:

$$\begin{aligned} v(t) &= -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \\ &= \frac{1}{\nu_Y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{\nu_Z} \frac{d[Z]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \end{aligned} \quad (5)$$

Velocidade da reação

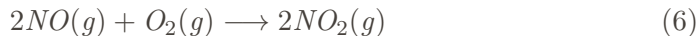
LQCAPF.

- Por exemplo, para a reação a seguir

Velocidade da reação

LQCAPF.

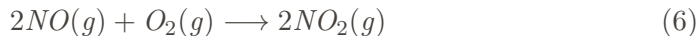
- Por exemplo, para a reação a seguir



Velocidade da reação

LQCAPF.

- Por exemplo, para a reação a seguir

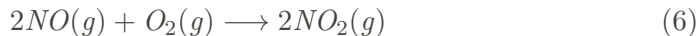


- temos

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Por exemplo, para a reação a seguir



- temos

$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} \quad (7)$$

Velocidade da reação

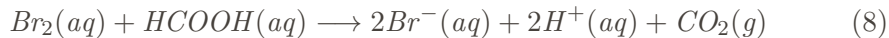
LQCAPF.

- Exemplo

Velocidade da reação

LQCAPF.

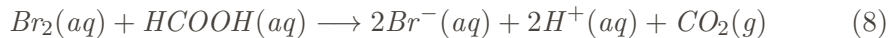
- Exemplo



Velocidade da reação

LQCAPF.

- Exemplo

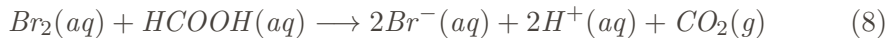


- Velocidade média

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Exemplo



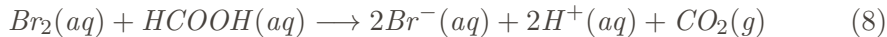
- Velocidade média

$$v_m = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} \quad (9)$$

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Exemplo



- Velocidade média

$$v_m = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} \quad (9)$$



A diminuição da concentração de bromo à medida que o tempo passa manifesta-se por uma perda de cor da solução

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Exemplo

Velocidade da reação

LQCAPF.

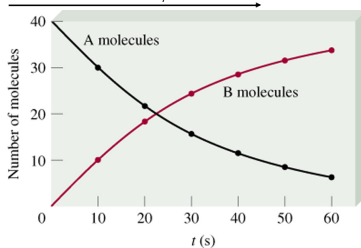
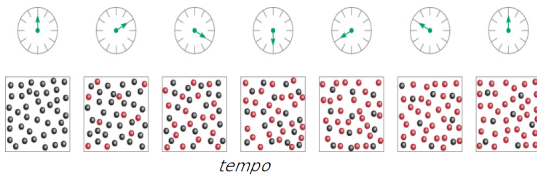
- Exemplo



Velocidade da reação

LQCAPF.

- Exemplo



Cálculo da Velocidade Média de uma Reação

LQCAPF.

- Exemplo: Para $t = 0$ (início da reação) há 1,00 mol A (100 esferas pretas) e B não está presente. Para $t = 20$ min, existem 0,54 mol A e 0,46 mol B. Para $t = 40$ min, existem 0,20 mol A e 0,80 mol B.
- A velocidade média da reação depois de 40 min será

Cálculo da Velocidade Média de uma Reação

LQCAPF.

- Exemplo: Para $t = 0$ (início da reação) há 1,00 mol A (100 esferas pretas) e B não está presente. Para $t = 20$ min, existem 0,54 mol A e 0,46 mol B. Para $t = 40$ min, existem 0,20 mol A e 0,80 mol B.
- A velocidade média da reação depois de 40 min será

$$v_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$
$$v_m = -\frac{(0,20 - 1,00)}{40} = \frac{0,80 - 0}{40} = 0,020 \text{ mol } L^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Velocidade da reação

LQCAPF.

- Nas reações heterogêneas a área superficial permanece constante ao invés do volume.
- Nesse caso, é comum expressar a velocidade em relação à superfície.
- Definindo

$$\sigma_J = \frac{n_J}{S} \quad \text{Unidade } mol \, m^{-2}$$

- Temos

$$v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d\sigma_J}{dt}$$

Acompanhamento do avanço de uma reação

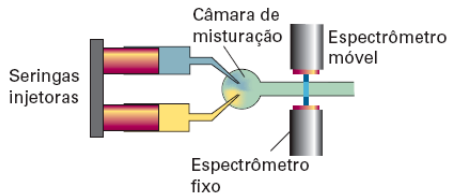
LQCAPF.

- Técnicas que podem ser utilizadas para acompanhar o avanço de uma reação
 - Absorção de luz visível
 - Condutividade elétrica
 - Emissão de luz
 - Espectrometria de massas
 - Cromatografia
 - RMN

Acompanhamento do avanço de uma reação

LQCAPF.

Método do escoamento

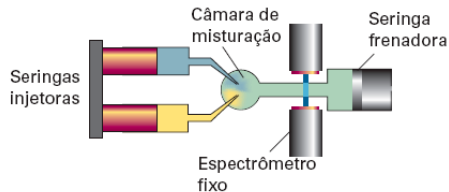


Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Acompanhamento do avanço de uma reação

LQCAPF.

Técnica de fluxo interrompido



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Acompanhamento do avanço de uma reação

LQCAPF.

- Outras técnicas
 - Fotólise de flash
 - Método do escoamento com extinção química
 - Método de extinção por congelamento

LEIS DE VELOCIDADE

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Para a maior parte das reações químicas, $v(t)$ está relacionada às concentrações das várias espécies químicas presentes no tempo t .

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Para a maior parte das reações químicas, $v(t)$ está relacionada às concentrações das várias espécies químicas presentes no tempo t .
- A relação entre $v(t)$ e as concentrações é chamada de *lei de velocidade*.

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Para a maior parte das reações químicas, $v(t)$ está relacionada às concentrações das várias espécies químicas presentes no tempo t .
- A relação entre $v(t)$ e as concentrações é chamada de *lei de velocidade*.
- As leis de velocidade devem ser determinadas experimentalmente.

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Para a maior parte das reações químicas, $v(t)$ está relacionada às concentrações das várias espécies químicas presentes no tempo t .
- A relação entre $v(t)$ e as concentrações é chamada de *lei de velocidade*.
- As leis de velocidade devem ser determinadas experimentalmente.
- As leis de velocidade, em geral, não podem ser deduzidas a partir da reação química balanceada.

Leis de velocidade

- As leis de velocidade geralmente têm a forma

$$v(t) = k_r[A]^{m_a}[B]^{m_B} \dots \quad (11)$$

Leis de velocidade

- As leis de velocidade geralmente têm a forma

$$v(t) = k_r[A]^{m_a}[B]^{m_B} \dots \quad (11)$$

- A constante de proporcionalidade k_r é chamada de *constante de velocidade* para a reação.

Leis de velocidade

- As leis de velocidade geralmente têm a forma

$$v(t) = k_r[A]^{m_a}[B]^{m_B} \dots \quad (11)$$

- A constante de proporcionalidade k_r é chamada de *constante de velocidade* para a reação.
- $[A], [B], \dots$ são as concentrações dos reagentes.
- Os expoentes $m_A, m_B, \dots$ são constantes conhecidas como *ordens*.

Leis de velocidade

- As leis de velocidade geralmente têm a forma

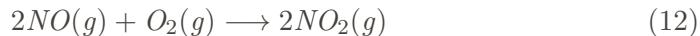
$$v(t) = k_r[A]^{m_a}[B]^{m_B} \dots \quad (11)$$

- A constante de proporcionalidade k_r é chamada de *constante de velocidade* para a reação.
- $[A], [B], \dots$ são as concentrações dos reagentes.
- Os expoentes $m_A, m_B, \dots$ são constantes conhecidas como *ordens*.
- A soma dos expoentes é chamada de ordem total ou global da reação.

Leis de velocidade

LQCAPF.

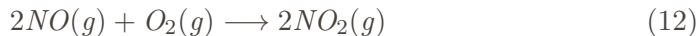
- Por exemplo, para a reação



Leis de velocidade

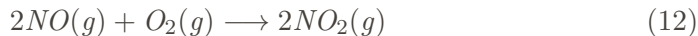
LQCAPF.

- Por exemplo, para a reação



- A lei de velocidade determinada experimentalmente é dada por

- Por exemplo, para a reação



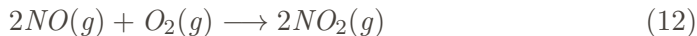
- A lei de velocidade determinada experimentalmente é dada por

$$v(t) = k[NO]^2[O_2] \quad (13)$$

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Por exemplo, para a reação



- A lei de velocidade determinada experimentalmente é dada por

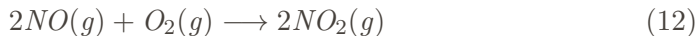
$$v(t) = k[NO]^2[O_2] \quad (13)$$

- Dizemos que a reação é de segunda ordem em relação ao NO , de primeira ordem em relação a O_2 e terceira ordem global.

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Por exemplo, para a reação



- A lei de velocidade determinada experimentalmente é dada por

$$v(t) = k[NO]^2[O_2] \quad (13)$$

- Dizemos que a reação é de segunda ordem em relação ao NO , de primeira ordem em relação a O_2 e terceira ordem global.
- Uma reação pode ser de ordem zero, 1 (1ª ordem), 2 (2ª ordem), etc.

Leis de velocidade

Exemplo: Uma reação apresenta a lei de velocidade $v = k_r[A]^2[B]$. Qual a unidade da constante de velocidade quando a velocidade é medida em $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$?

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Uma reação pode ser de ordem fracionária em relação a determinados reagentes

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Uma reação pode ser de ordem fracionária em relação a determinados reagentes
- Exemplo

$$v = k_r[A]^{1/2}[B]$$

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Uma reação pode ser de ordem fracionária em relação a determinados reagentes
- Exemplo

$$v = k_r[A]^{1/2}[B]$$

- Em alguns casos existem leis de velocidade mais complicadas, as quais não é possível determinar a ordem em relação a todos os reagentes

Leis de velocidade

LQCAPF.

- Uma reação pode ser de ordem fracionária em relação a determinados reagentes
- Exemplo

$$v = k_r[A]^{1/2}[B]$$

- Em alguns casos existem leis de velocidade mais complicadas, as quais não é possível determinar a ordem em relação a todos os reagentes
- Exemplo $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$

$$v = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]}$$

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método do isolamento

- As concentrações dos reagentes são mantidas em excesso, exceto a de um deles



- Considerando grande excesso de B, podemos considerar que a $[B]$ é constante, $[B] = [B]_0$.

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método do isolamento

- As concentrações dos reagentes são mantidas em excesso, exceto a de um deles



- Considerando grande excesso de B, podemos considerar que a $[B]$ é constante, $[B] = [B]_0$.
- Assim

$$v = k'_r[A]$$

em que

$$k'_r = k_r[B]$$

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método do isolamento

- As concentrações dos reagentes são mantidas em excesso, exceto a de um deles



- Considerando grande excesso de B, podemos considerar que a $[B]$ é constante, $[B] = [B]_0$.
- Assim

$$v = k'_r[A]$$

em que

$$k'_r = k_r[B]$$

- Nesse caso dizemos que a reação é de **pseudoprimeira ordem**.

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método do isolamento

- As concentrações dos reagentes são mantidas em excesso, exceto a de um deles



- Considerando grande excesso de B, podemos considerar que a $[B]$ é constante, $[B] = [B]_0$.
- Assim

$$v = k'_r[A]$$

em que

$$k'_r = k_r[B]$$

- Nesse caso dizemos que a reação é de **pseudoprimeira ordem**.
- Podemos isolar cada reagente para chegar à lei de velocidade.

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método das velocidades iniciais

- Utiliza-se diferentes concentrações iniciais dos reagentes.

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método das velocidades iniciais

- Utiliza-se diferentes concentrações iniciais dos reagentes.
- Complementar ao método do isolamento.

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método das velocidades iniciais

- Utiliza-se diferentes concentrações iniciais dos reagentes.
- Complementar ao método do isolamento.
- Considere que uma reação com o reagente A isolado tem a seguinte lei de velocidade

$$v = k'_r[A]^a$$

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método das velocidades iniciais

- Utiliza-se diferentes concentrações iniciais dos reagentes.
- Complementar ao método do isolamento.
- Considere que uma reação com o reagente A isolado tem a seguinte lei de velocidade

$$v = k'_r[A]^a$$

- Tirando-se os logaritmos dos dois lados temos

$$\log v = \log k'_r + a \log[A]$$

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Método das velocidades iniciais

- Utiliza-se diferentes concentrações iniciais dos reagentes.
- Complementar ao método do isolamento.
- Considere que uma reação com o reagente A isolado tem a seguinte lei de velocidade

$$v = k'_r[A]^a$$

- Tirando-se os logaritmos dos dois lados temos

$$\log v = \log k'_r + a \log[A]$$

- Para uma série de concentrações iniciais, um gráfico do logaritmo das velocidades iniciais contra os logaritmos das concentrações iniciais de A deve representar o gráfico de uma reta, com o coeficiente angular a .

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Exemplo

A recombinação dos átomos de iodo, em fase gasosa, na presença de argônio, foi investigada e a ordem da reação foi determinada pelo método das velocidades iniciais. As velocidades iniciais que se mediram para a reação $2\text{I(g)} + \text{Ar(g)} \rightarrow \text{I}_2\text{(g)} + \text{Ar(g)}$ foram as seguintes:

$[\text{I}]_0 / (10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})$	1,0	2,0	4,0	6,0
$v_0 / (\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1})$	(a) $8,70 \times 10^{-4}$	$3,48 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-2}$	$3,13 \times 10^{-2}$
	(b) $4,35 \times 10^{-3}$	$1,74 \times 10^{-2}$	$6,96 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-1}$
	(c) $8,69 \times 10^{-3}$	$3,47 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-1}$	$3,13 \times 10^{-1}$

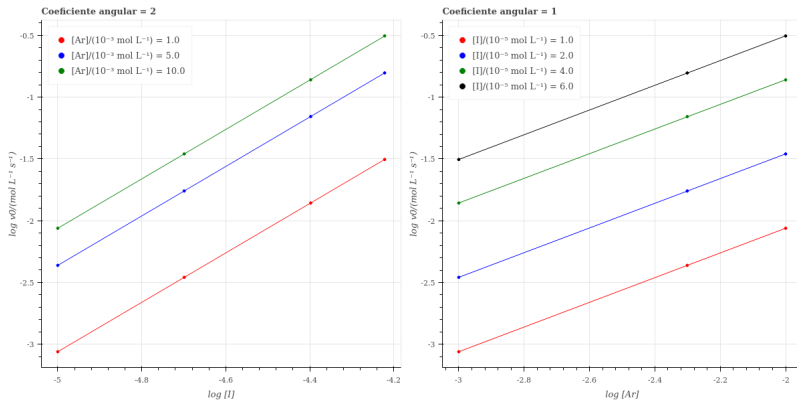
As concentrações do Ar foram (a) $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, (b) $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ e (c) 10 mmol dm^{-3} . Determine a ordem da reação em relação às concentrações dos átomos de I e de Ar e a constante de velocidade.

Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Determinação das leis de velocidade

LQCAPF.

Exemplo



Leis de velocidade

Uma reação é de:

- ordem zero em relação a um reagente se a alteração da concentração desse reagente não causa alteração à sua velocidade.

Leis de velocidade

Uma reação é de:

- ordem zero em relação a um reagente se a alteração da concentração desse reagente não causa alteração à sua velocidade.
- primeira ordem em relação a um reagente se, duplicando a concentração, a velocidade da reação também duplica.

Leis de velocidade

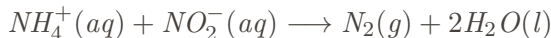
Uma reação é de:

- ordem zero em relação a um reagente se a alteração da concentração desse reagente não causa alteração à sua velocidade.
- primeira ordem em relação a um reagente se, duplicando a concentração, a velocidade da reação também duplica.
- é de ordem n em relação a um reagente se, duplicando a concentração, a velocidade da reação aumenta de 2^n .

Leis de velocidade

Exemplo:

- Consideremos a reação



- para a qual

Experimento	$[NH_4^+]/(mol\ L^{-1})$	$[NO_2^-]/(mol\ L^{-1})$	$v_0/(mol\ L^{-1}\ s^{-1})$
1	0,0100	0,200	$5,4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \times 10^{-7}$
4	0,0600	0,200	$32,3 \times 10^{-7}$
5	0,200	0,202	$10,8 \times 10^{-7}$
6	0,200	0,404	$21,6 \times 10^{-7}$
7	0,200	0,606	$32,4 \times 10^{-7}$
8	0,200	0,808	$43,3 \times 10^{-7}$

Leis de velocidade

Verifica-se que:

- quando a $[NH_4^+]$ duplica, mantendo a $[NO_2^-]$ constante, a velocidade duplica;

Leis de velocidade

LQCAPF.

Verifica-se que:

- quando a $[NH_4^+]$ duplica, mantendo a $[NO_2^-]$ constante, a velocidade duplica;
- quando a $[NO_2^-]$ duplica mantendo a $[NH_4^+]$ constante, a velocidade também duplica;

Leis de velocidade

Verifica-se que:

- quando a $[NH_4^+]$ duplica, mantendo a $[NO_2^-]$ constante, a velocidade duplica;
- quando a $[NO_2^-]$ duplica mantendo a $[NH_4^+]$ constante, a velocidade também duplica;
- Logo, $v \propto [NH_4^+][NO_2^-]$

Leis de velocidade

Verifica-se que:

- quando a $[NH_4^+]$ duplica, mantendo a $[NO_2^-]$ constante, a velocidade duplica;
- quando a $[NO_2^-]$ duplica mantendo a $[NH_4^+]$ constante, a velocidade também duplica;
- Logo, $v \propto [NH_4^+][NO_2^-]$
- Lei de velocidade da reação

$$v = k_r[NH_4^+][NO_2^-]$$

- em que k é a constante de velocidade da reação.

Utilidade das leis de velocidade

LQCAPF.

- Calcular a velocidade de uma reação a partir do conhecimento da constante de velocidade e das concentrações de reagentes;
- Calcular a concentração de reagentes em qualquer instante durante o decorrer de uma reação.