

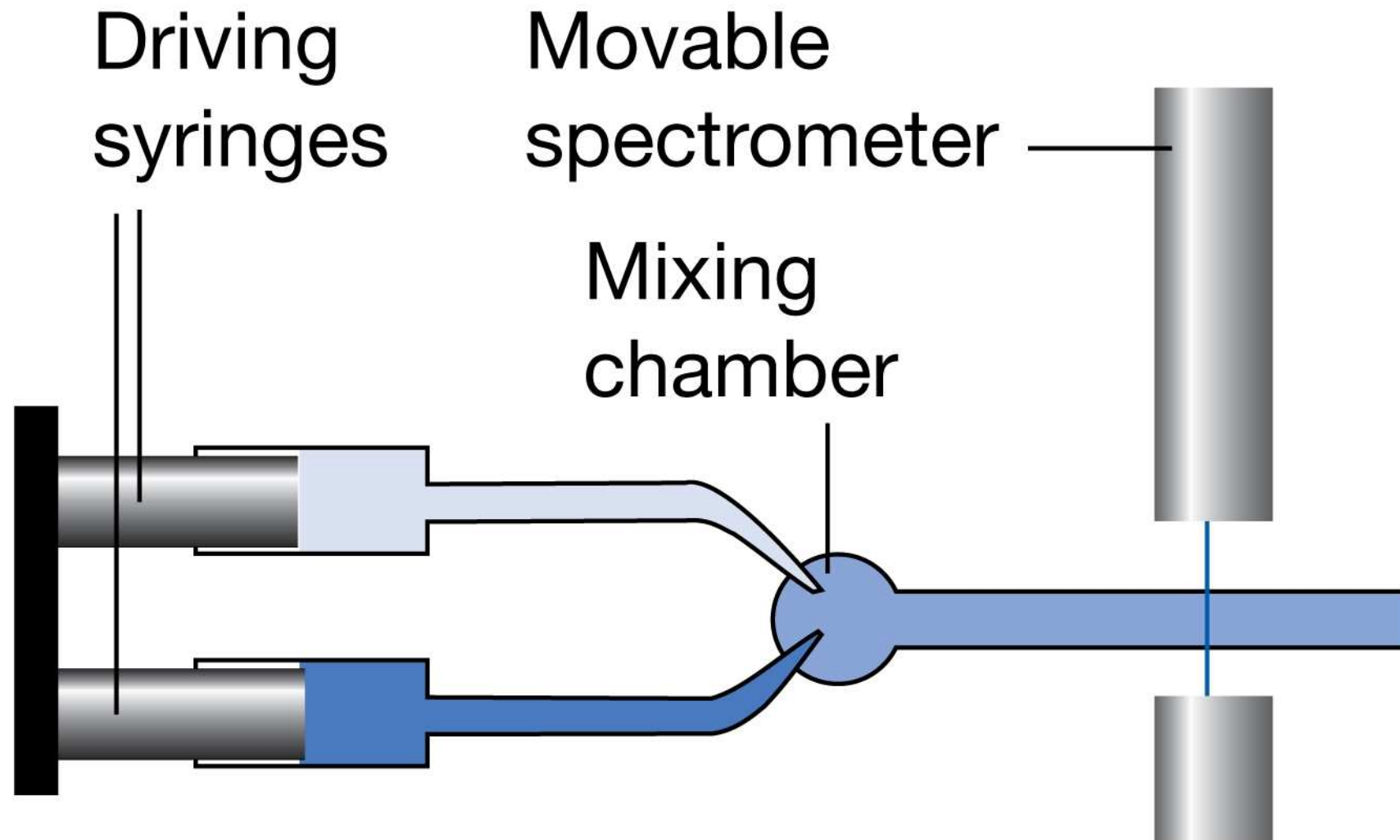
# Cinética Química

- O estudo das velocidades de reação
- Os mecanismos de reação
  - Sequência das etapas elementares envolvidas em uma reação química

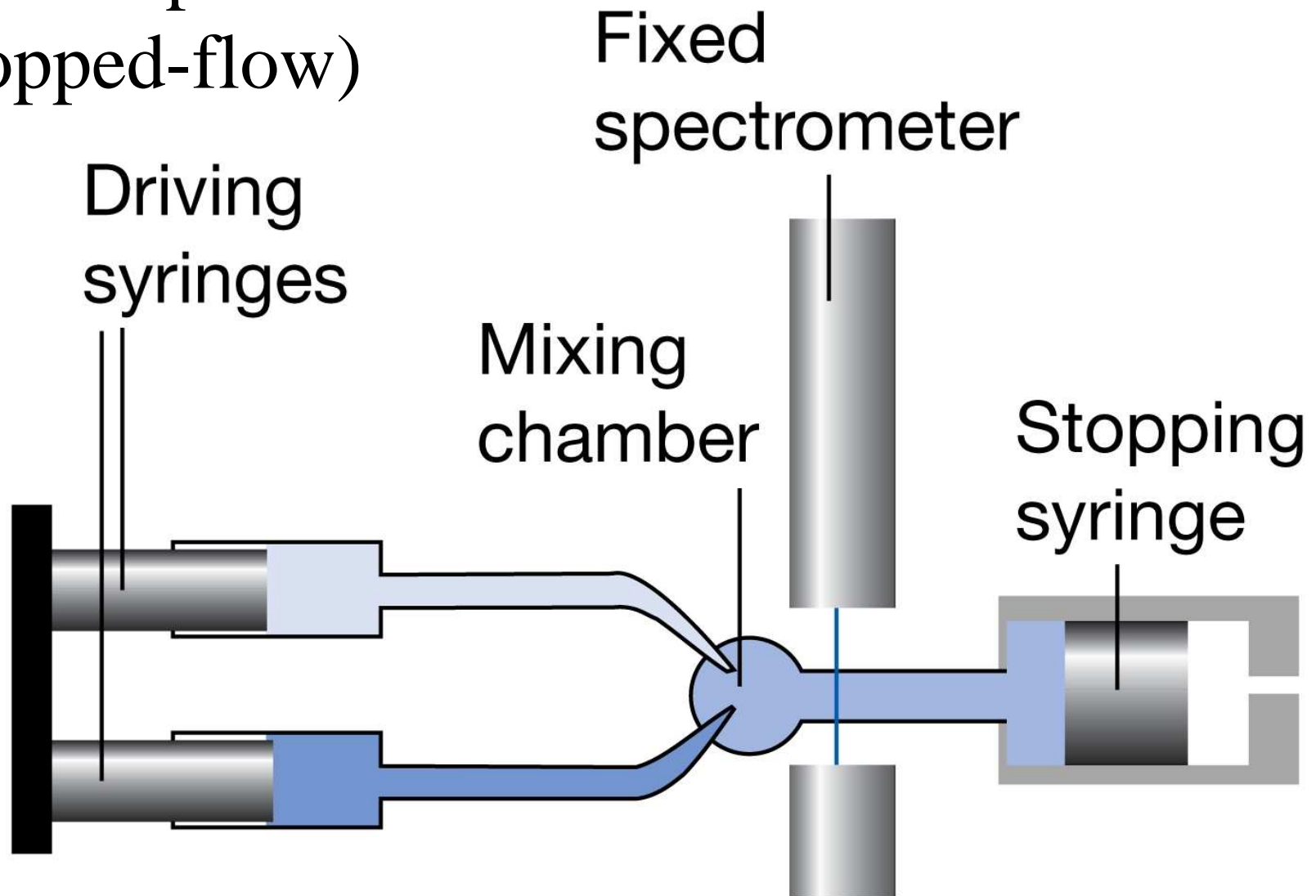
# Cinética química empírica

- Técnicas experimentais
  - Análise em tempo real
    - A composição de um sistema é analisada enquanto a reação avança
  - Métodos de escoamento
    - A composição de um sistema é analisada quando os reagentes fluem para dentro de uma câmara de mistura
  - Métodos de escoamento interrompido

# Escoamento



# Escoamento interrompido (stopped-flow)



# Cinética química empírica

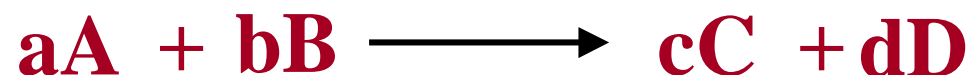
- Técnicas experimentais (II)
  - Fotólise de flash
    - Pulso rápido de luz inicia a reação (femtosegundos a nanosegundos)
  - Interrupção (extinção) da reação, seguida da análise da mistura (centenas de milissegundos)
  - Método de escoamento com interrupção química (por outro reagente)
  - Extinção por congelamento
    - Resfriamento súbito (milissegundos)

# Velocidades de reação

A velocidade de uma reação química indica como varia a concentração de reagentes ou produtos com o tempo

**Exemplo:**

**Para a reação**



**A velocidade da reação pode-se expressar:**

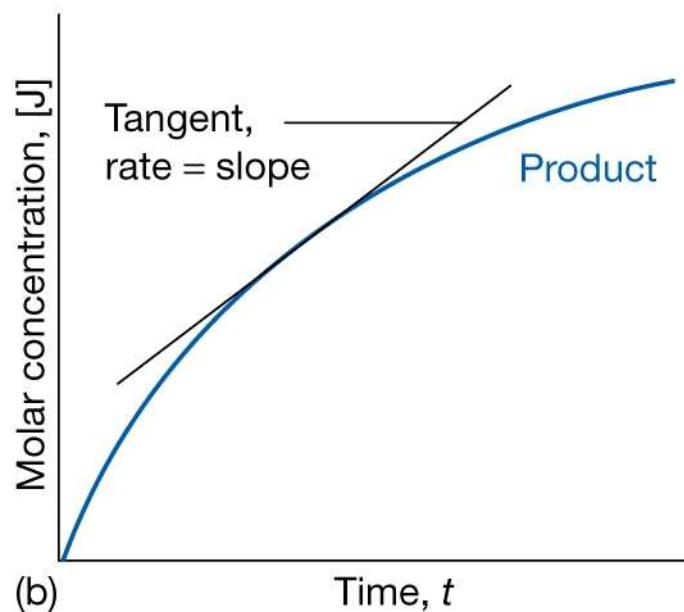
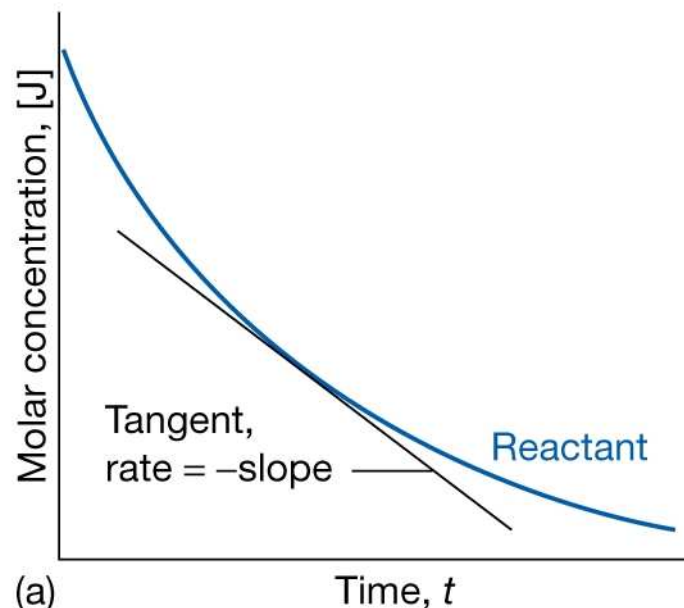
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Velocidades de reação:

Consumo de reagente:  
 $-d[R]/dt$

Formação de produto:  
 $d[P]/dt$

Velocidade da  
reação= $d[\xi]/dt$



# Velocidades de reação

$$\text{Velocidade da reação} = d[\xi] / dt$$

$$d[\xi] = d[n_J] / \nu_j$$

$$v = (1/\nu_j) d[n_J] / dt$$

- Homogênea  $v = (1/\nu_j) d[J] / dt$
- Heterogênea  $v = (1/\nu_j) d\sigma_J / dt$

$\sigma_J$  é a concentração superficial de J

$$\sigma_J = n_J / A$$



# Lei de velocidade

- $v = f([A], [B] \dots)$
- A potência a que está elevada cada concentração é a **ordem** de reação

Estequiometria:  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Br}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr} (\text{g})$

Lei de velocidade:

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

# Ordens de reação

- Zero:  $v = k$ 
  - Fosfina sobre tungstênio
- Primeira:  $v = k[A]$
- Segunda:  $v = k[A]^2$
- Global: soma dos expoentes:

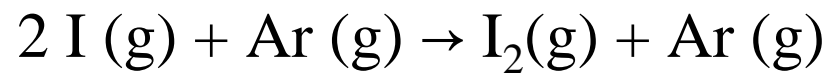
$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

- Variável:

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

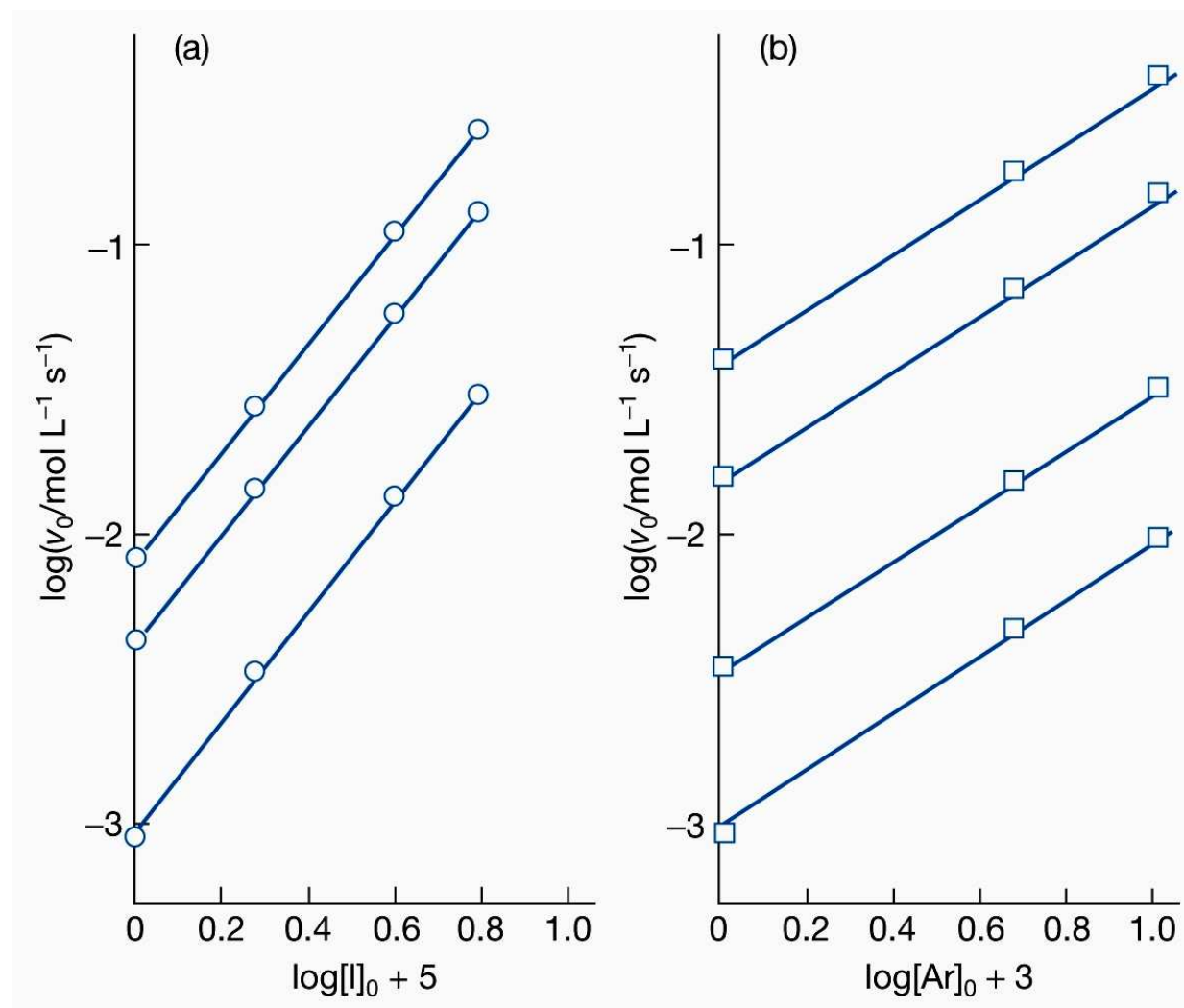
# Determinação da ordem

- Método do isolamento
  - Usa-se grande excesso das concentrações de todos os reagentes, menos um
    - $v = k[A]^{1/2}[B]$  em grande excesso de A se torna  $v = k' [B]$ , uma reação de pseudo-primeira ordem
- Método das velocidades iniciais
  - Mede-se a velocidade de reação até que o consumo de reagentes seja de no máximo 10%, mudando-se as concentrações iniciais.



$$[\text{I}]_0/10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 1, 2, 4, 6$$

$$[\text{Ar}]_0/10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 1, 5, 10$$



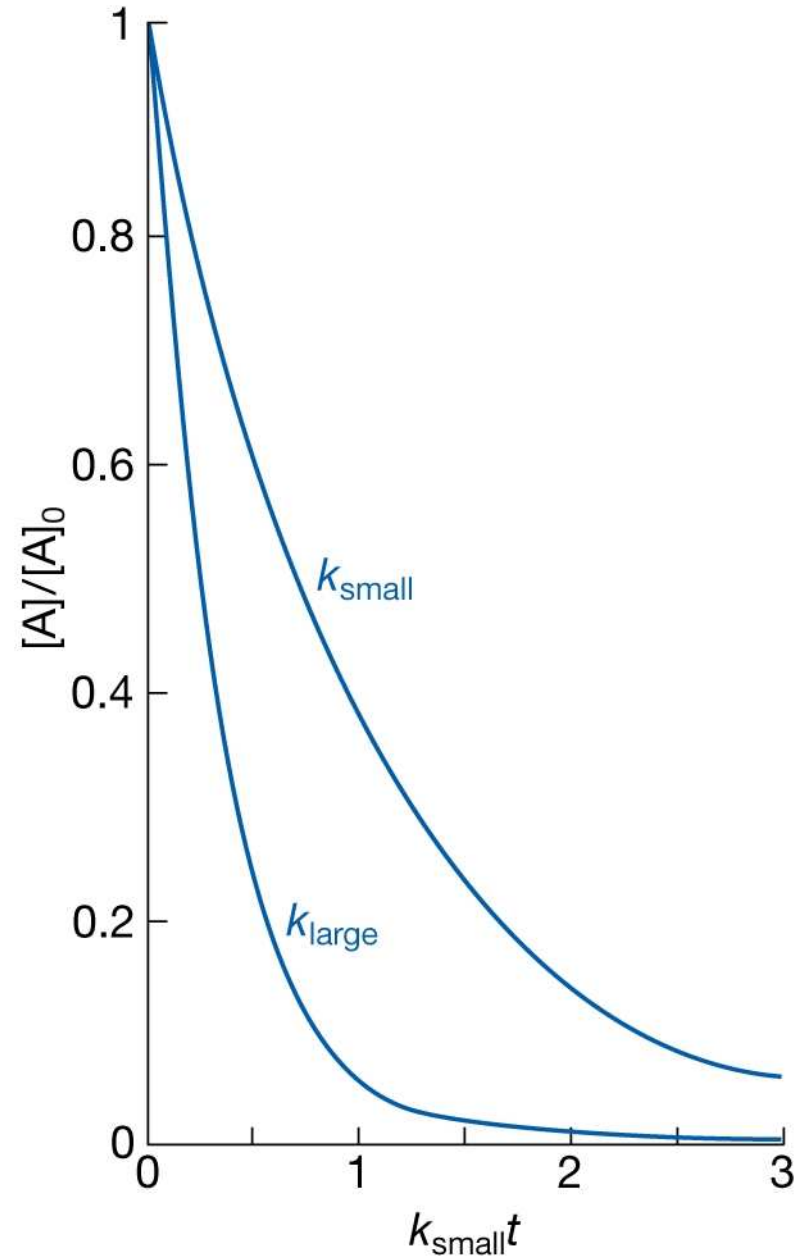
Leis de velocidade  
integradas:

Reação de 1a. ordem

$$d[A]/dt = -k[A]$$

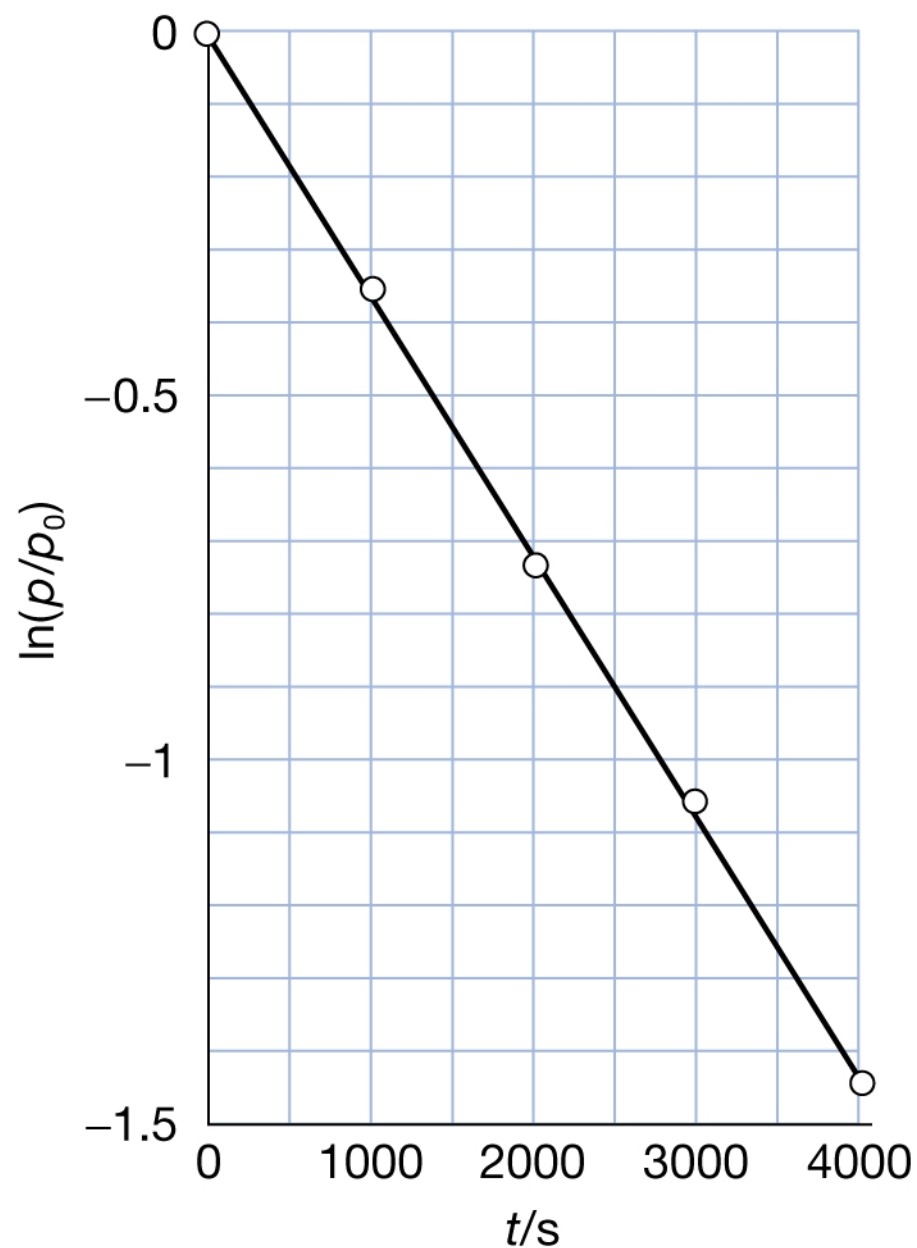
$$\ln [A]/[A]_0 = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$



Determinação gráfica de  
uma constante de  
velocidade de reação do  
tipo

$A(g) + B(s) \rightarrow C(s)$ ,  
de primeira ordem em  
relação a A.



# Meia-vida e constante de tempo

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

Quando  $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ :

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad \text{portanto} \quad t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Quando  $[A] = [A]_0 / e$

$$\ln 1/e = -k\tau \quad \text{portanto} \quad \tau = 1/k$$

## Reações de segunda ordem

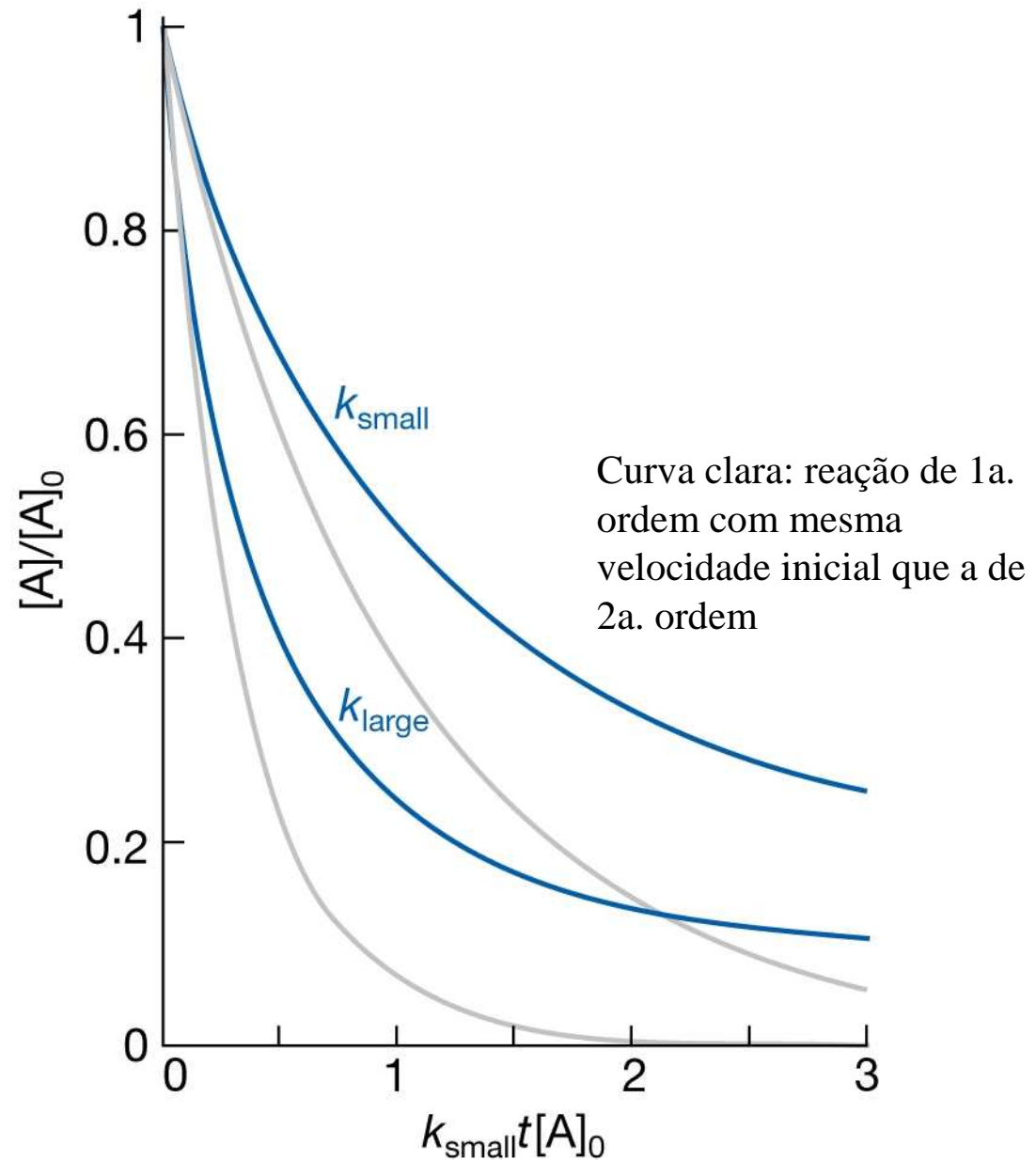
Integrando

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

resulta

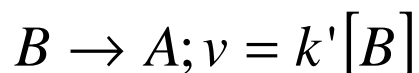
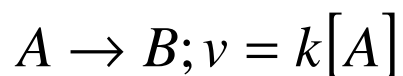
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt$$

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





## Reações nas vizinhanças do equilíbrio



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

$$[A]_o = [A]_{t=0}; [B]_o = 0; [A] + [B] = [A]_o$$

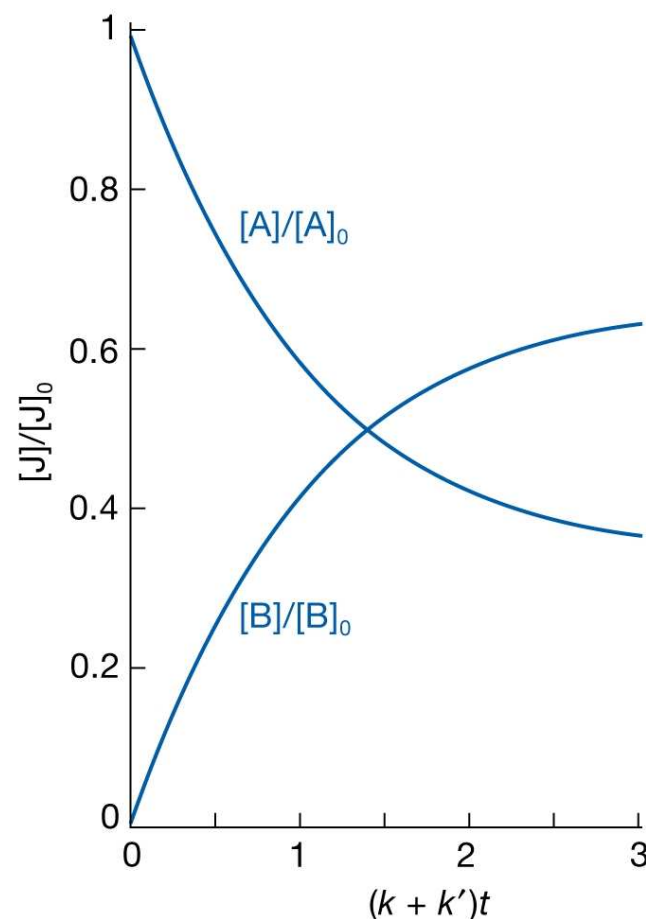
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_o - [A])$$

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} [A]_o$$

Em  $t \rightarrow \infty$

$$[A]_{eq} = \frac{k'[A]_o}{k + k'}; [B]_{eq} = \frac{k[A]_o}{k + k'}$$

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k}{k'}$$

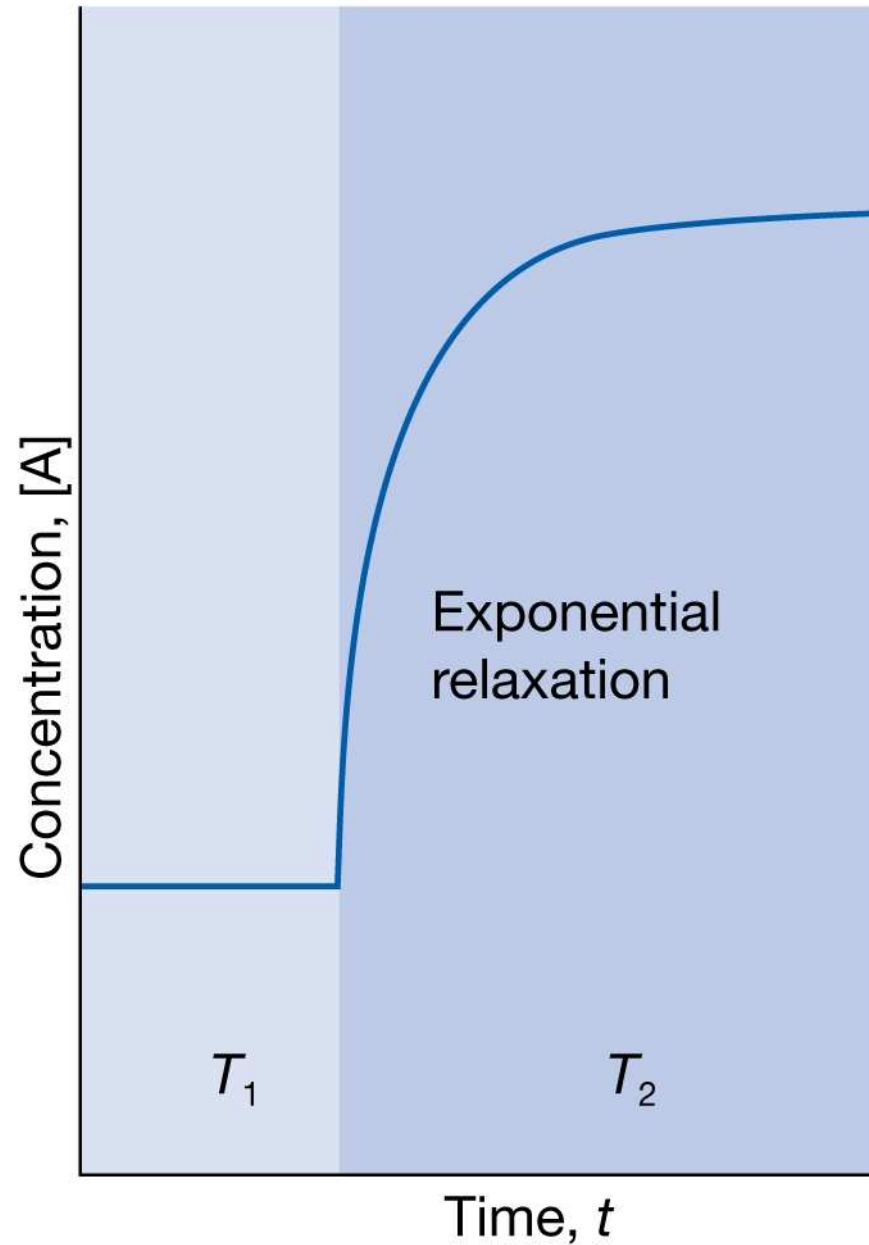
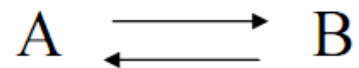


Métodos de relaxação  
salto de temperatura  
salto de pressão

$$x = x_0 e^{-t/\tau}$$

$$1/\tau = k_a + k_b$$

A combinação de  $\tau$  com  $K$   
permite obter  $k_a$  e  $k_b$ , em



Velocidades de reação e a temperatura:

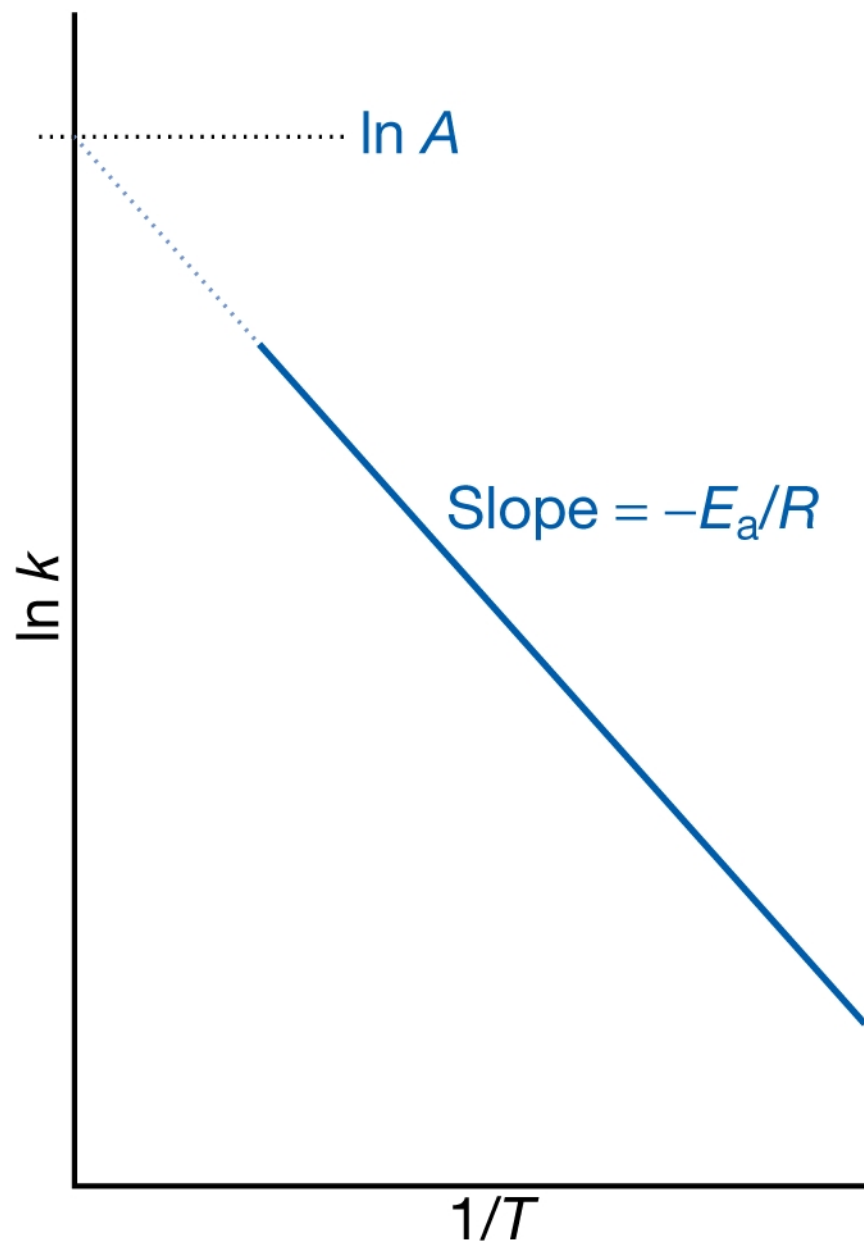
Equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

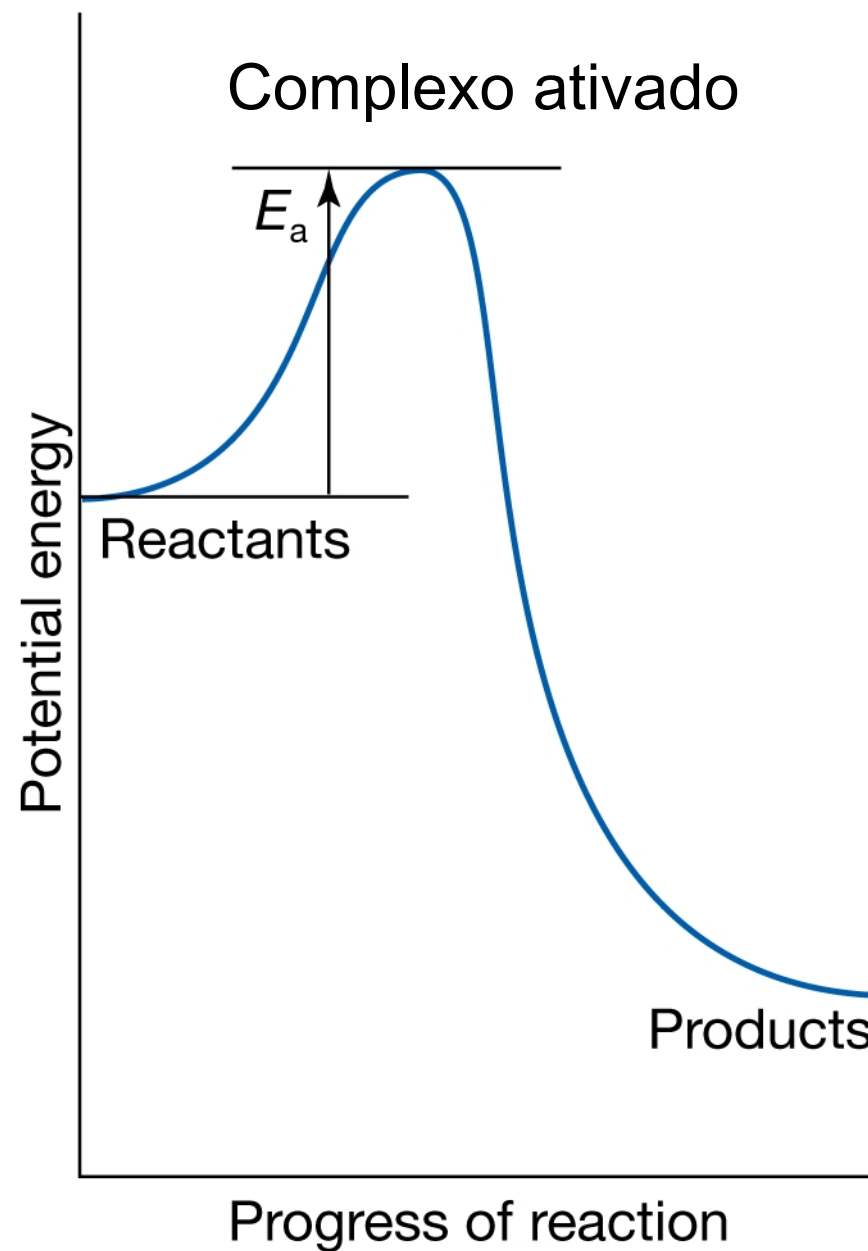
Energia de ativação alta:  
a velocidade de reação  
varia muito com a  
temperatura

Quando  $\ln k$  não varia  
linearmente com  $1/T$ :

$$E_a = RT^2[d(\ln k)/dT]$$

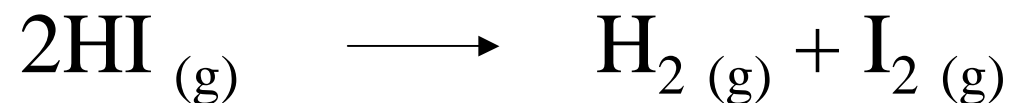


# O caminho das reações químicas



## EXERCÍCIO:

A constante de velocidade para a reação:

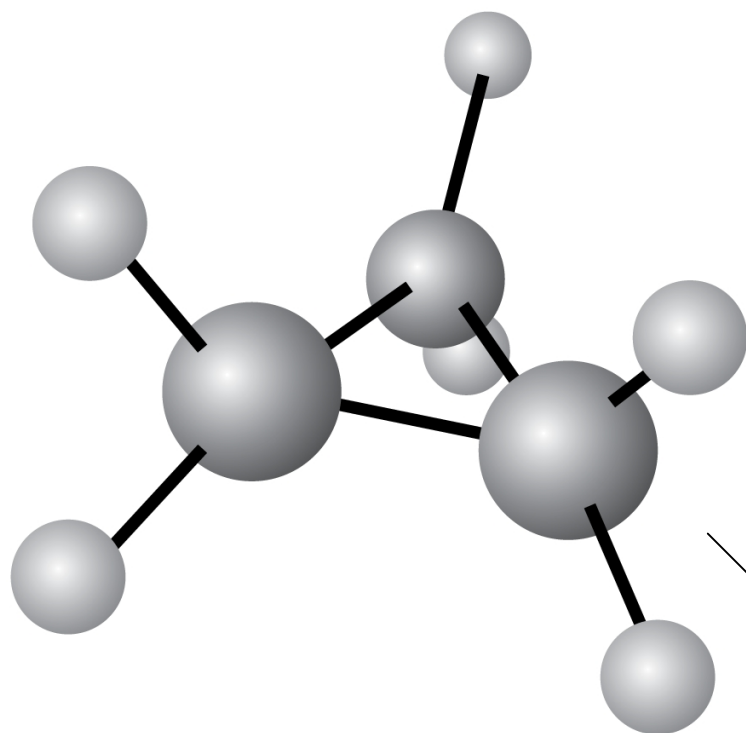


é  $1,22 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a 575 K e  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a 716 K.

Estime o valor de  $E_a$  a partir desses dados.

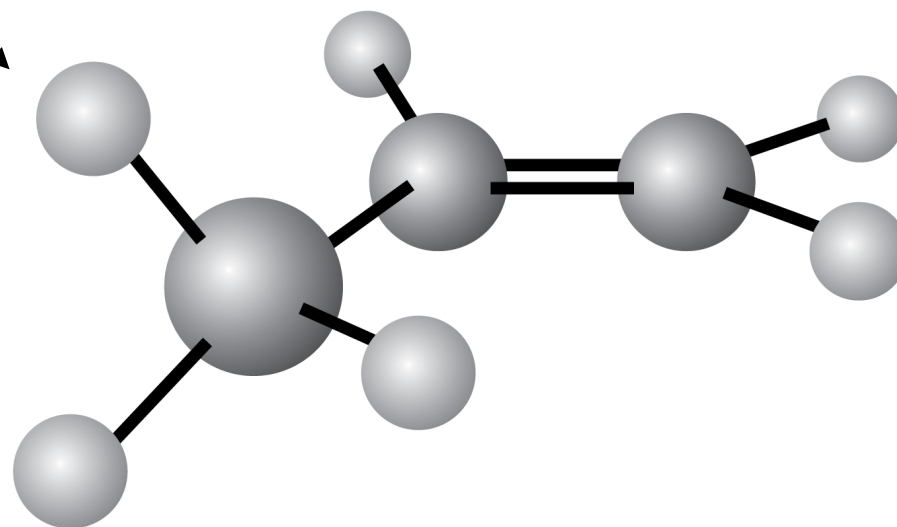
# Reações elementares

- Uma reação elementar é uma etapa em um mecanismo de reação.
  - $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$
- Molecularidade: o número de moléculas que se juntam em uma reação elementar
  - Unimolecular
    - Uma reação elementar unimolecular é de primeira ordem no reagente.
  - Bimolecular



**1** Cyclopropane

Reação unimolecular:  
envolve uma única  
molécula de reagente



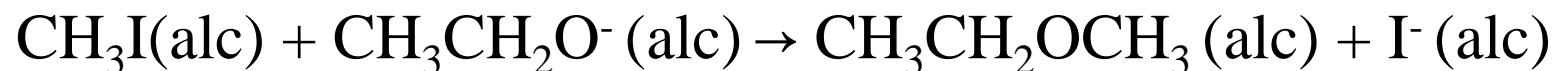
**2** Propene

# Reação bimolecular

- Uma reação elementar envolvendo o encontro de duas moléculas de reagente.
- Uma reação elementar bimolecular é de segunda ordem.



Exemplo:

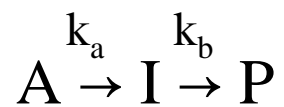


Lei de velocidade experimental:

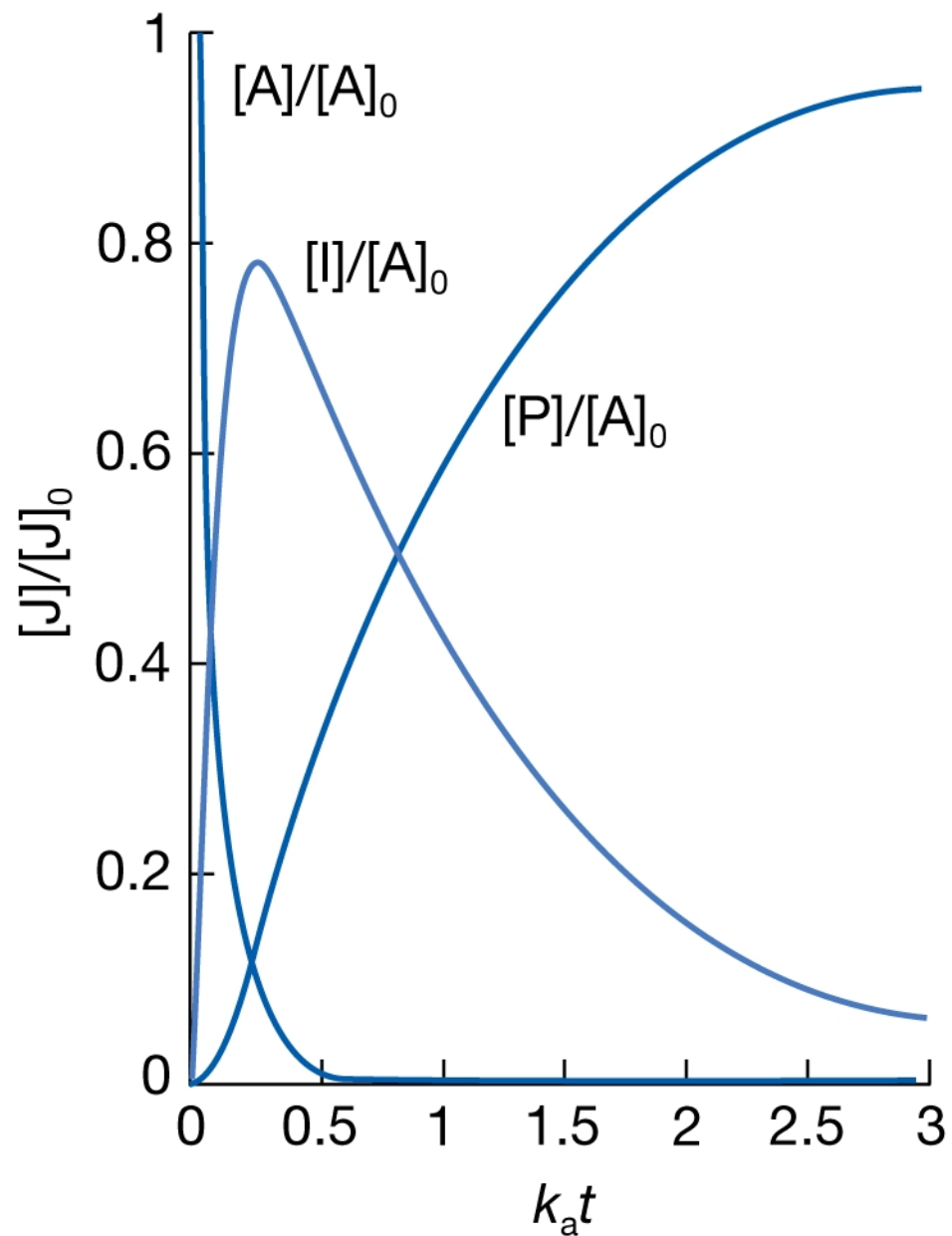
$$v= k[\text{CH}_3\text{I}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- ]$$



Reações consecutivas



Aplicação: determinação  
de tempo ótimo de  
reação.



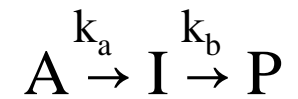
# Equações consecutivas

$$\text{Eq.25.31} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_a [A] \qquad A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$\text{Eq.25.32} \quad \frac{d[I]}{dt} = k_a [A] - k_b [I]$$

$$\text{Eq.25.33} \quad \frac{d[P]}{dt} = k_b [I]$$

$$\text{Em } t = 0; [A] = [A]_0$$



$$\text{Eq.25.34} \quad [A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

$$\text{Eq.25.35} \quad \frac{d[I]}{dt} + k_b [I] = k_a [A]_0 e^{-k_a t}$$

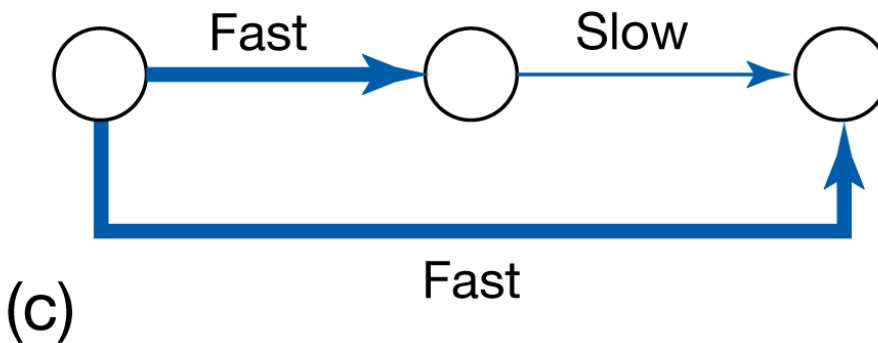
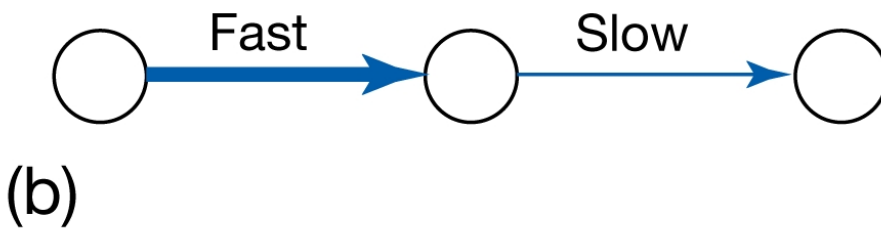
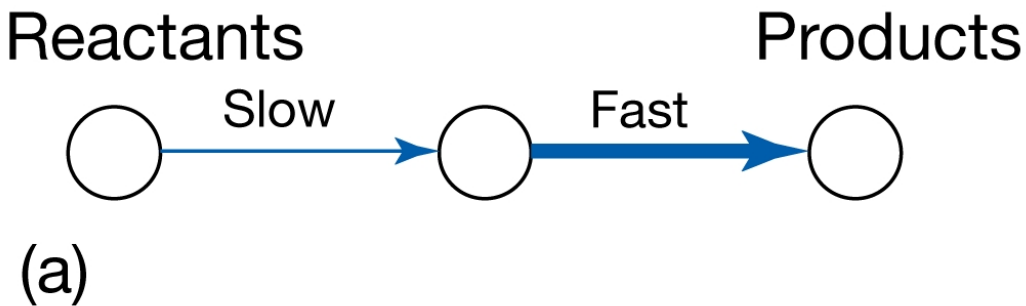
$$[I]_0 = 0$$

$$\text{Eq.25.36} \quad [I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

$$[A] + [I] + [P] = [A]_0$$

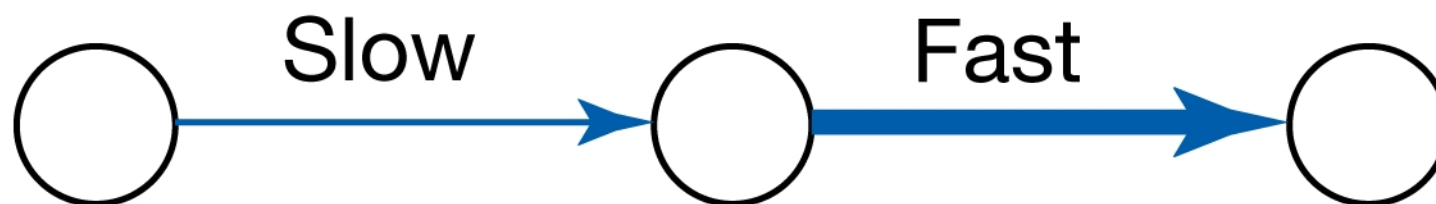
$$\text{Eq.25.37} \quad [P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0$$

A etapa determinante da velocidade é a mais lenta, desde que decisiva para a formação de produtos.

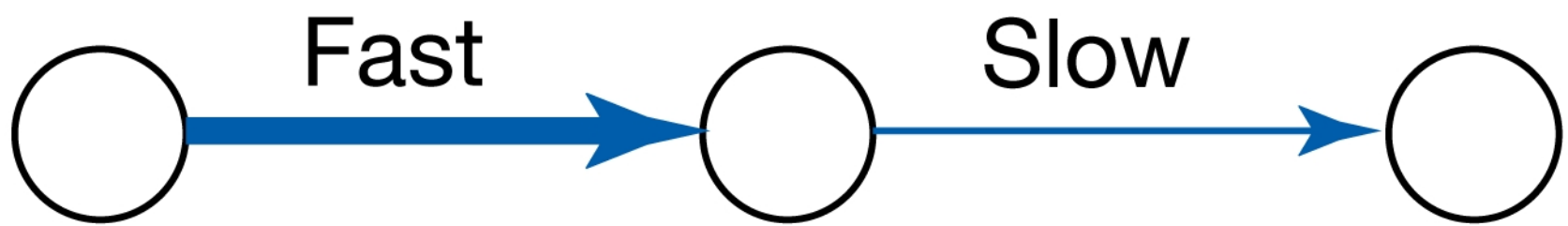


Reactants

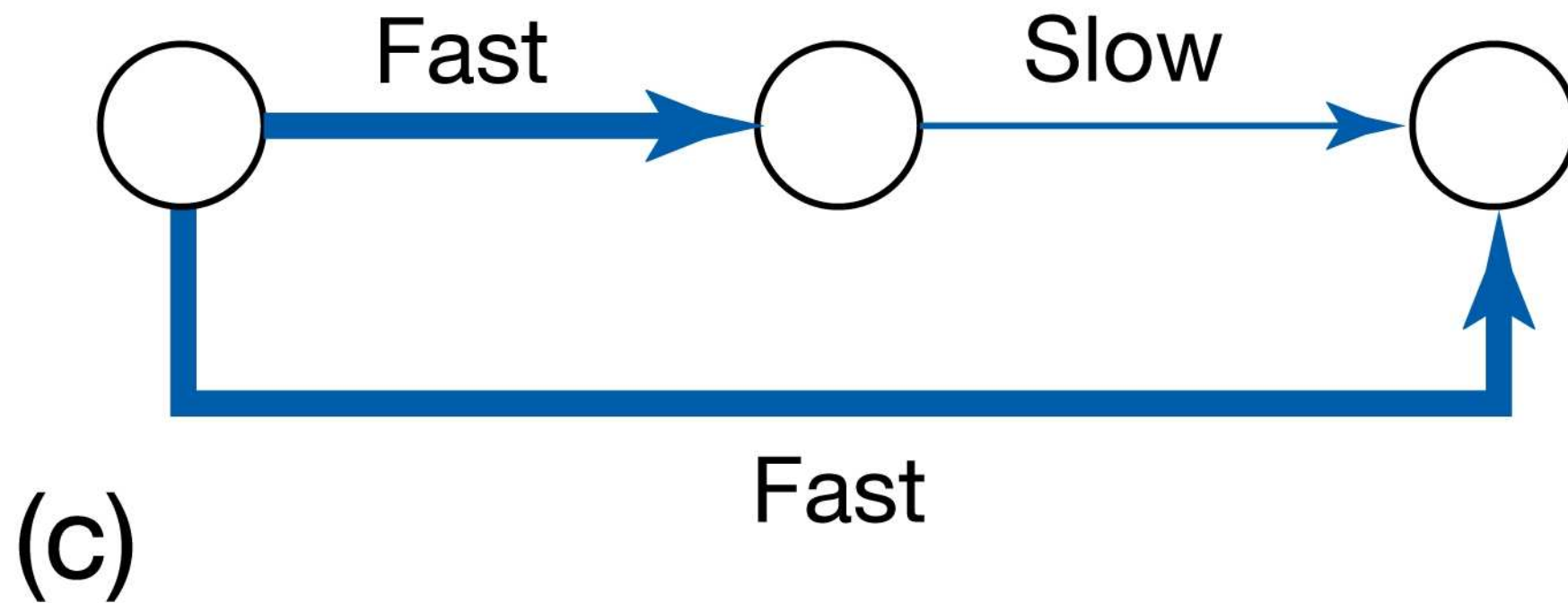
Products

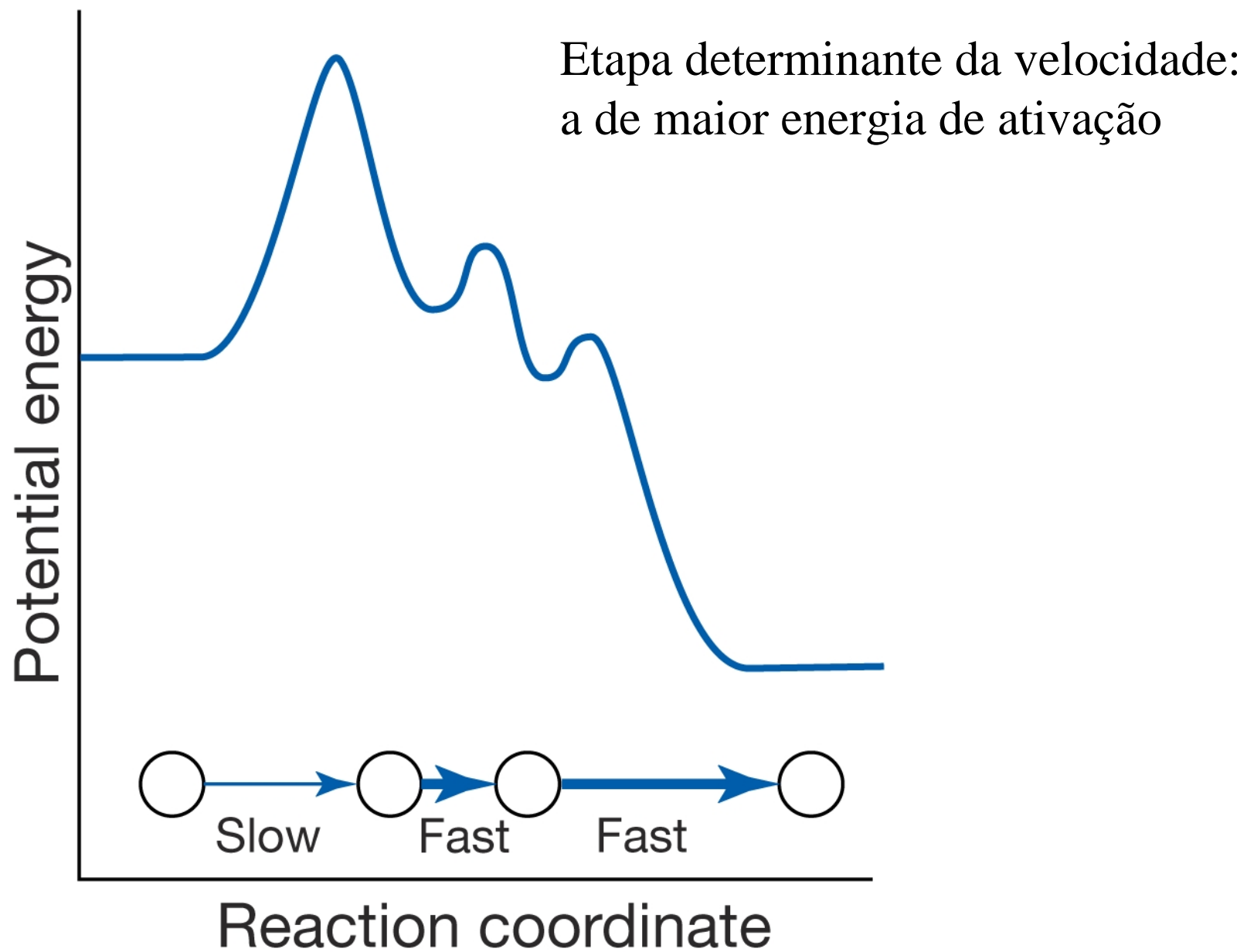


(a)



(b)

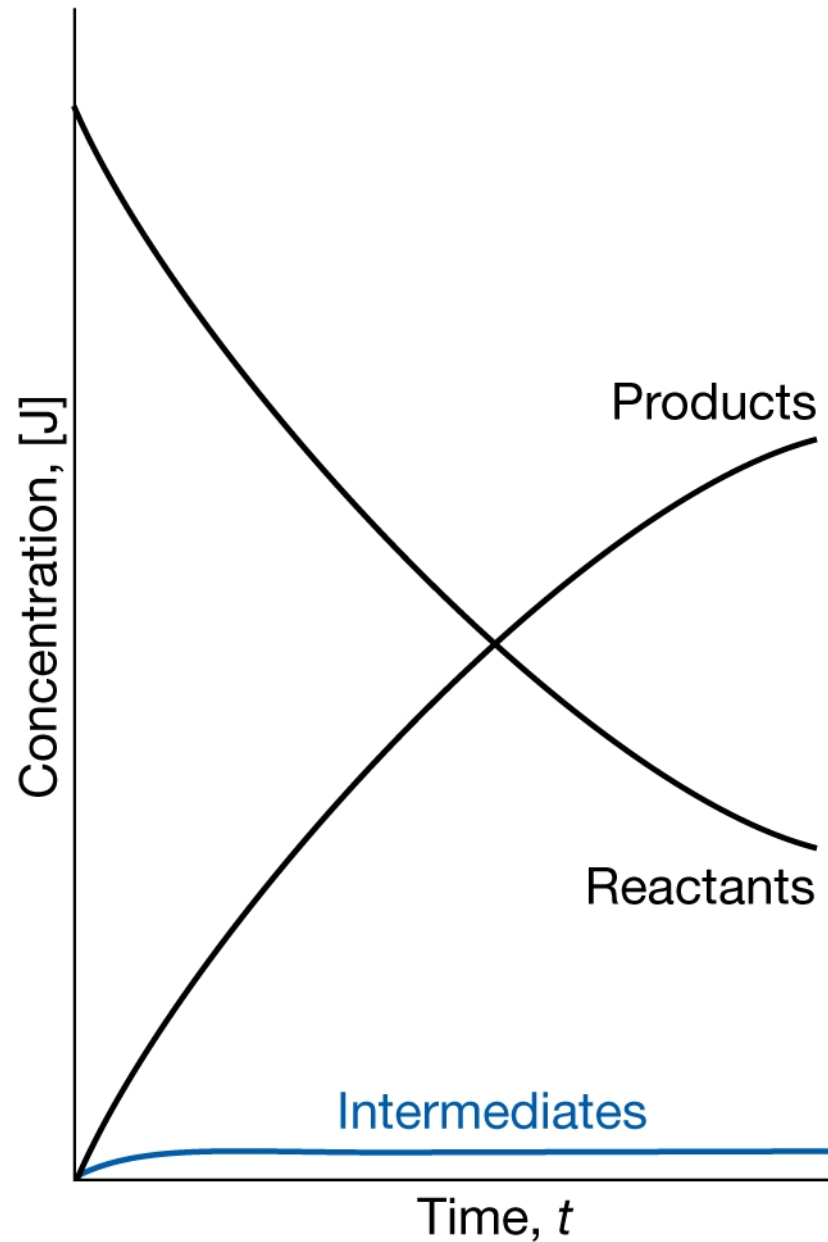






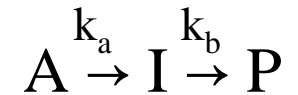
Aproximação do estado estacionário (permanente, “steady-state”):

A concentração de um (ou alguns) intermediários torna-se constante, a partir de um certo tempo de reação.



# Estado estacionário

$$\text{Eq.25.39} \quad \frac{d[I]}{dt} \approx 0$$



$$\text{Eq.25.40} \quad [I] \approx (k_a / k_b)[A]$$

$$\text{Eq.25.41} \quad \frac{d[P]}{dt} = k_b [I] \approx k_a [A]$$

$$\text{Eq.25.42} \quad [P] = k_a [A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t}) [A]_0$$

# Pré-equilíbrios



Eq.25.44  $K = \frac{[I]}{[A][B]} \quad K = \frac{k_a}{k'_a}$

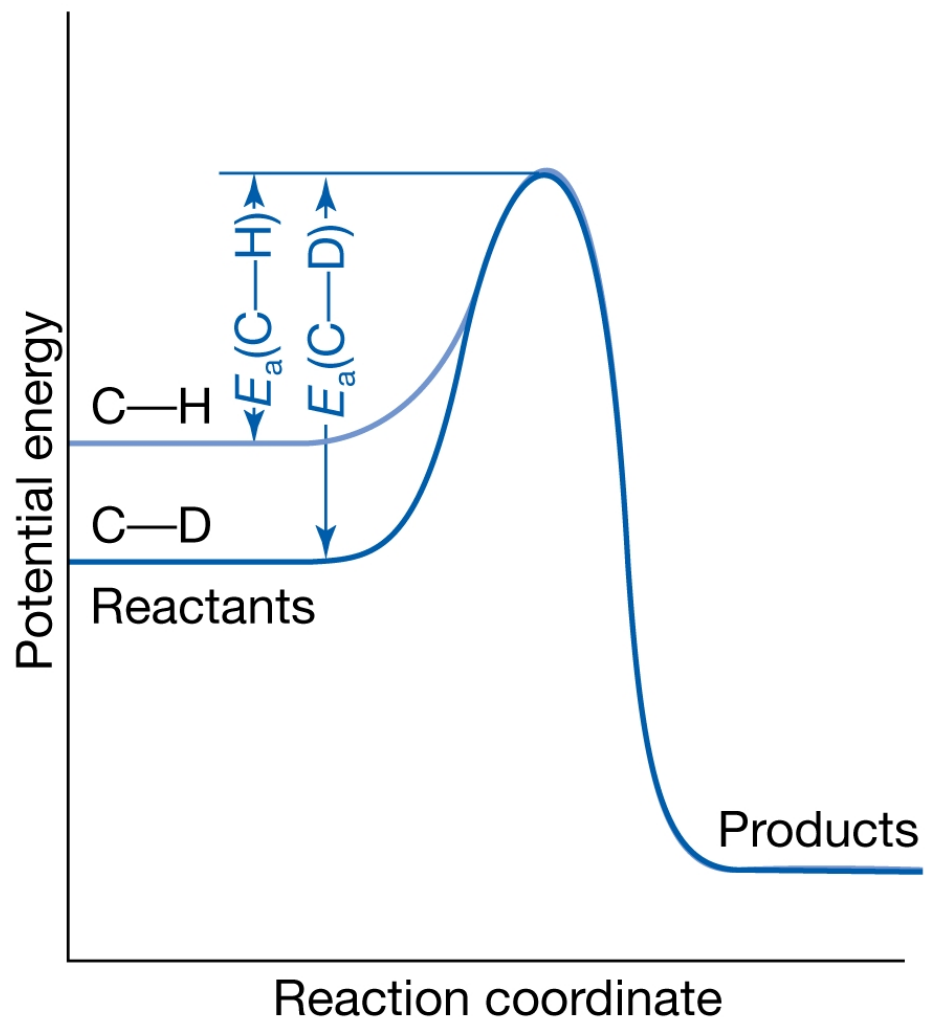
Eq.25.45  $\frac{d[P]}{dt} = k_b [I] = k_b K [A][B]$

Eq.25.46  $\frac{d[P]}{dt} = k [A][B] \quad k = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a}$

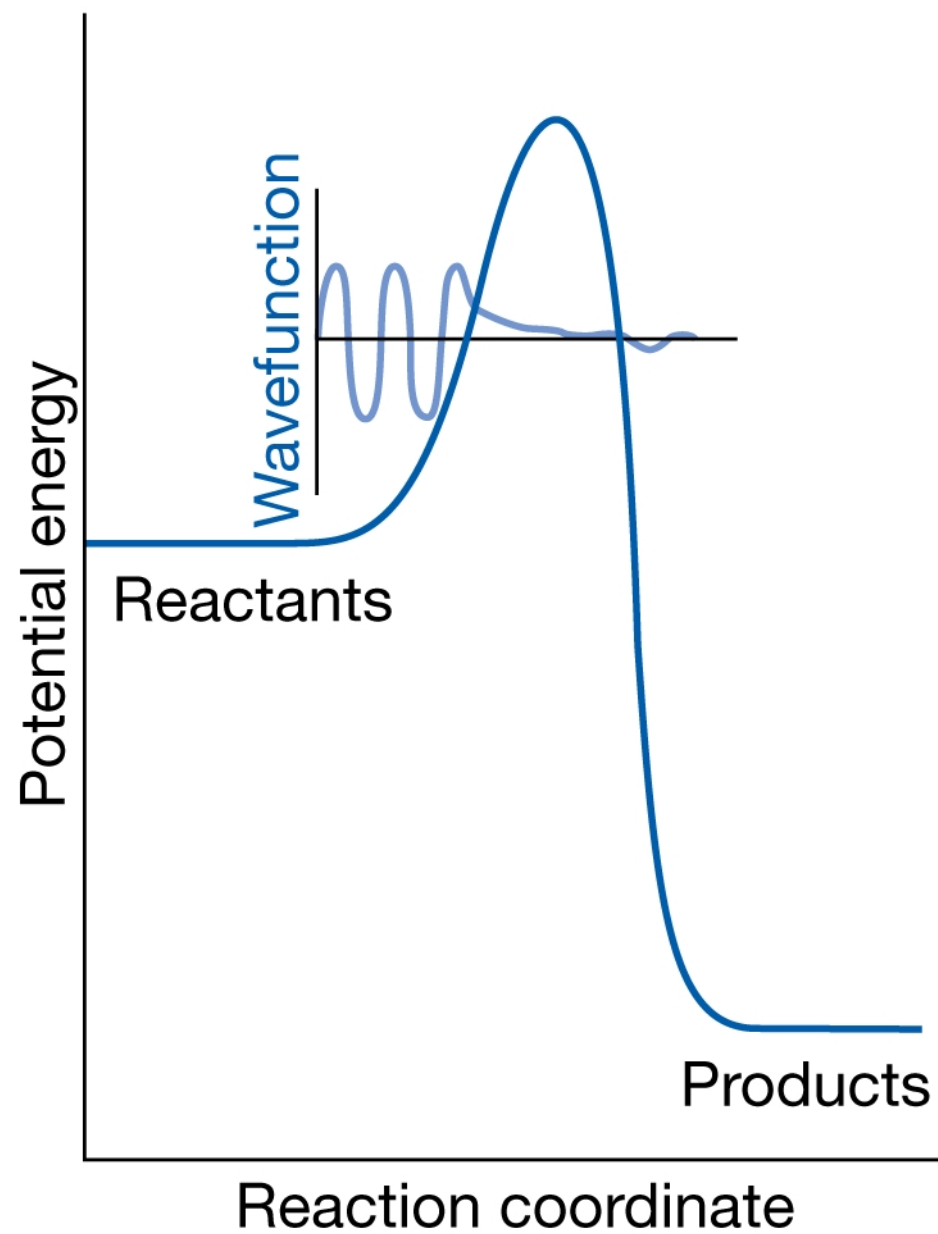
Efeito isotópico cinético :

Muda a energia do ponto zero, devido à mudança na frequência de vibração

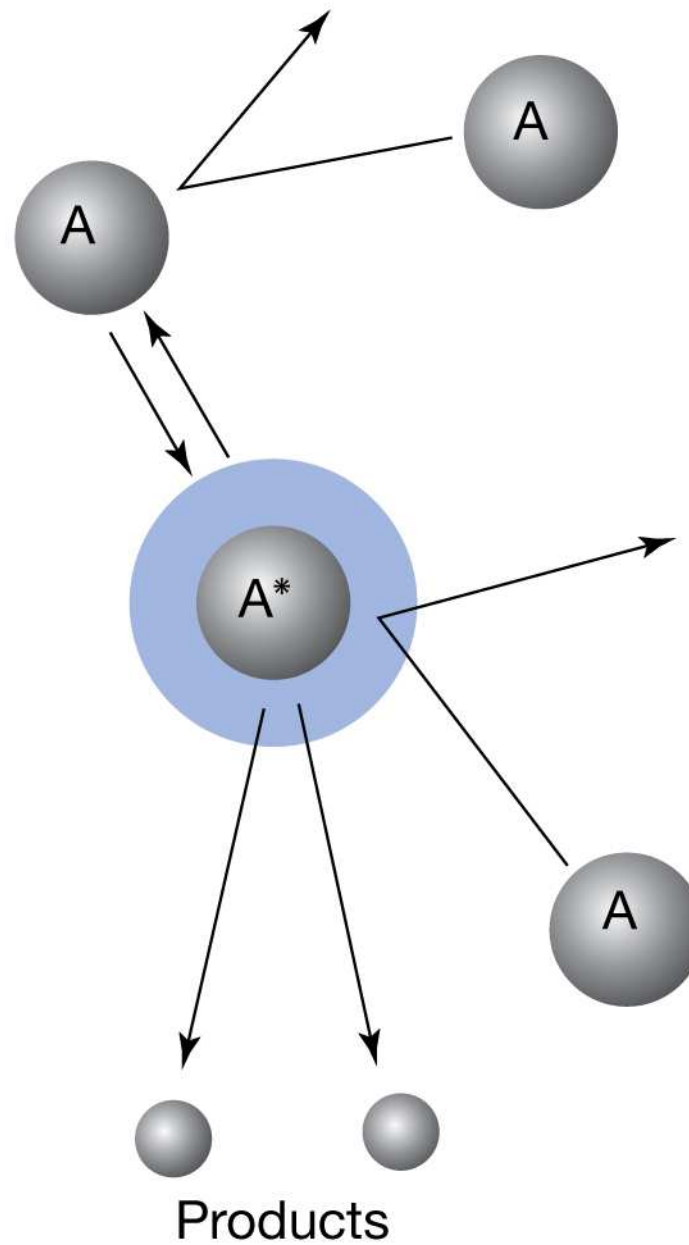
Reação que dependa de quebra de ligação CH pode ser várias vezes mais rápida que uma reação feita com composto deuterado.



Tunelamento  
(quântico) reduz a  
altura efetiva da  
barreira



O mecanismo de Lindemann-Hinshelwood



# Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

$$\text{Eq.25.54} \quad A + A \rightarrow A^* + A \quad \frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A]^2$$

$$\text{Eq.25.55} \quad A + A^* \rightarrow A + A \quad \frac{d[A^*]}{dt} = -k'_a [A][A^*]$$

$$\text{Eq.25.56} \quad A^* \rightarrow P \quad \frac{d[A^*]}{dt} = -k_b [A^*]$$

$$\text{Eq.25.57} \quad \frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A]^2 - k'_a [A][A^*] - k_b [A^*] \approx 0$$

$$\text{Eq.25.58} \quad [A^*] = \frac{k_a [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

$$\text{Eq.25.59} \quad \frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

Se  $[A]$  é alta,  $k_b \ll k'_a [A]$

$$\text{Eq.25.60} \quad \frac{d[P]}{dt} \approx k [A] \quad k = k_a k_b / k'_a$$

Se  $[A]$  é alta,  $k_b \gg k'_a [A]$

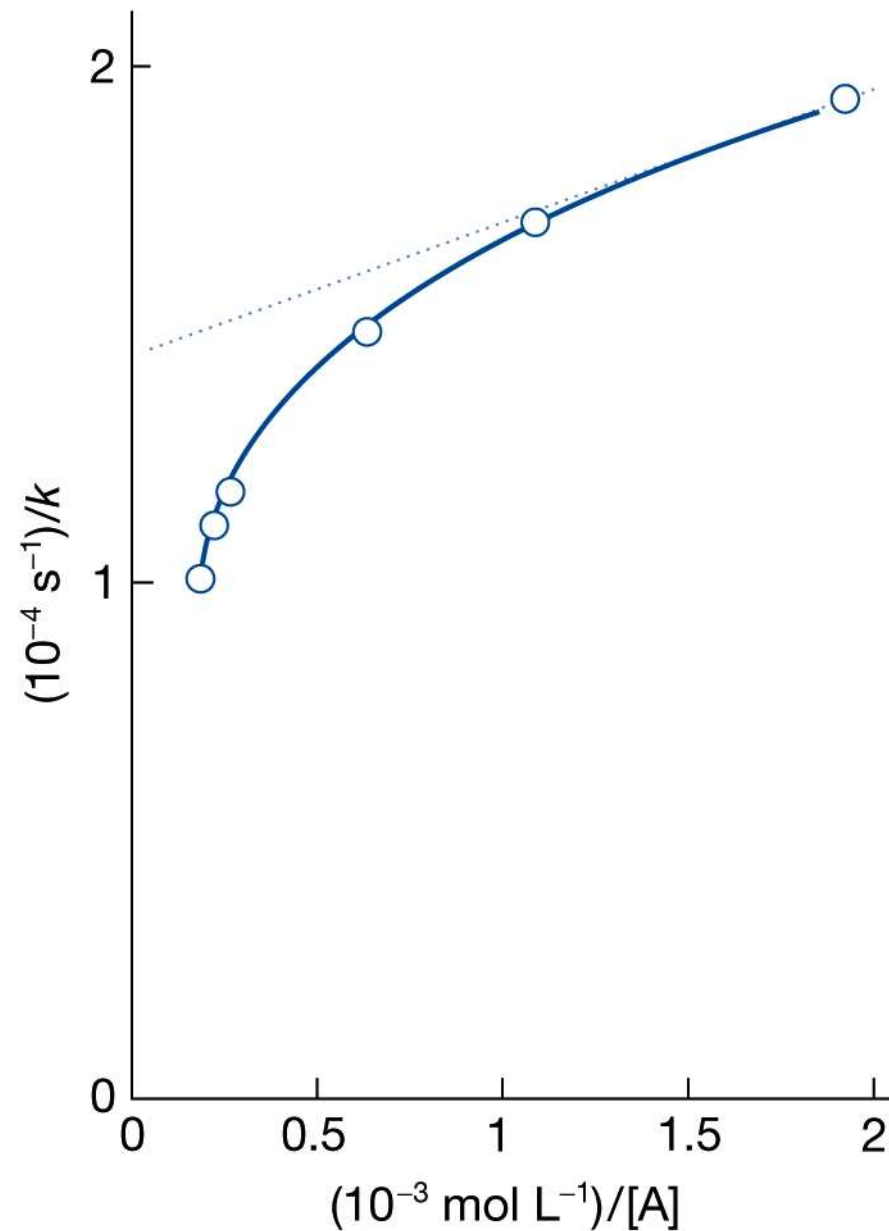
$$\text{Eq.25.61} \quad \frac{d[P]}{dt} \approx k_a [A]^2$$

$$\text{Eq.25.62} \quad \frac{d[P]}{dt} = k [A] \quad k = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]}$$

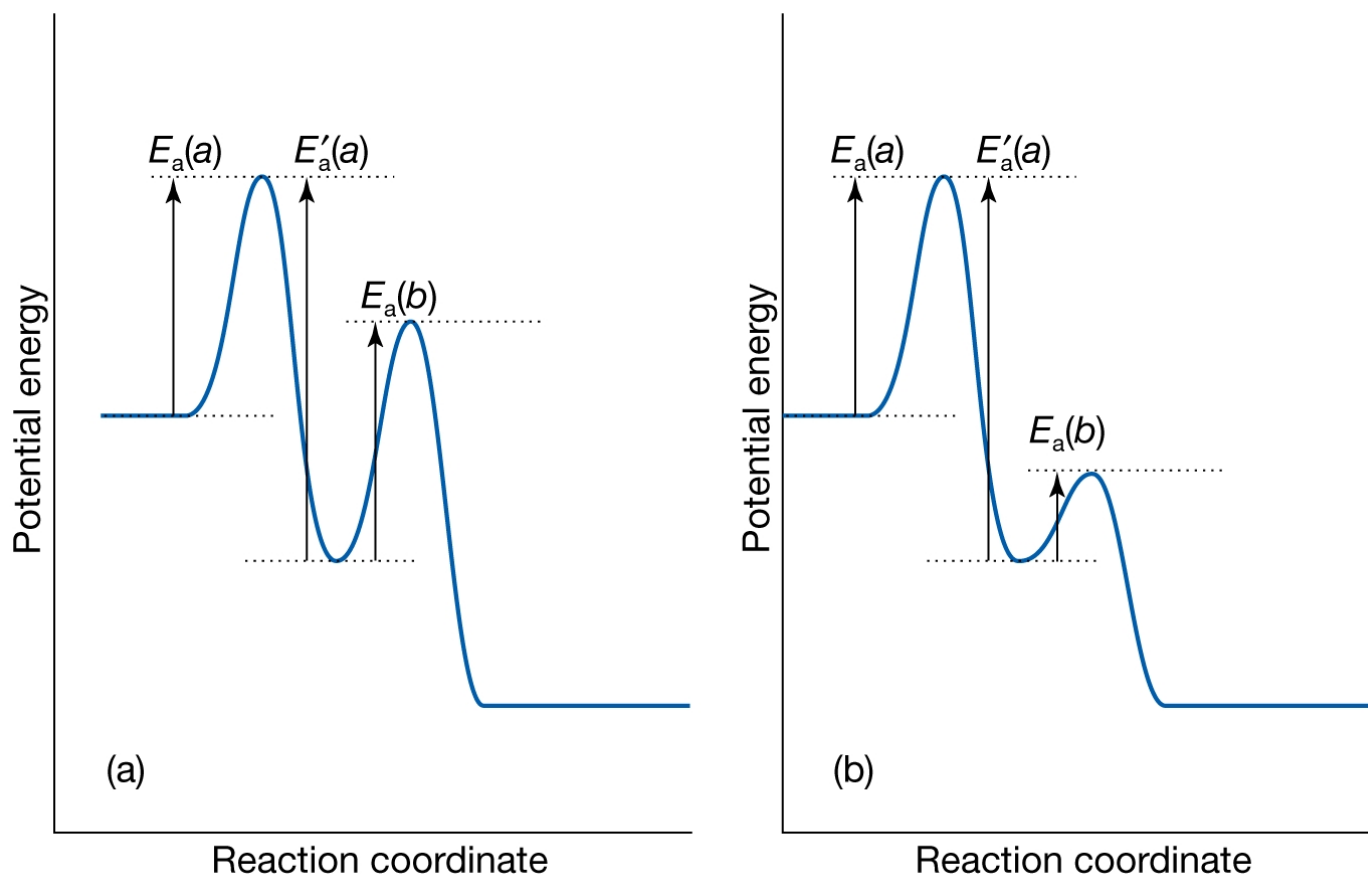
$$\text{Eq.25.63} \quad \frac{1}{k} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]}$$



Variação de velocidade  
com a pressão: afasta-  
se do comportamento  
previsto pelo  
mecanismo LH  
(linearidade entre  $1/k$  e  
 $1/[A]$ )



## Reação composta



Eq.25.60

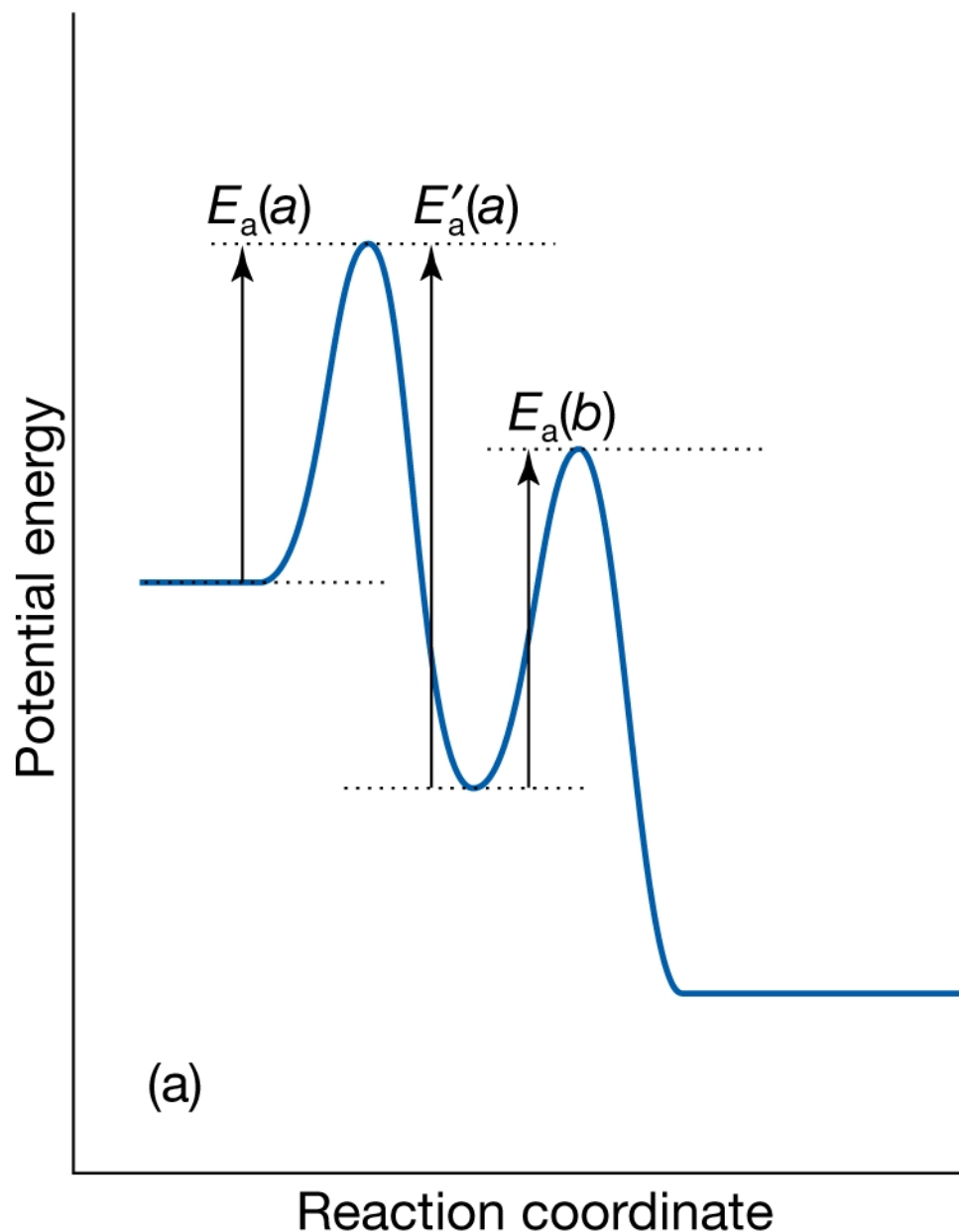
$$k = \frac{k_a k_b}{k'_a} = \frac{(A_a e^{-E_a(a)/RT}) (A_b e^{-E_a(b)/RT})}{(A_c e^{-E_a(c)/RT})}$$

$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E'_a(a)$$

Se

$$E_a(a) + E_a(b) > E'_a(a)$$

a energia global de ativação se torna positiva e a velocidade de reação *aumenta* com a temperatura!



$$E_a = E_a(a) + E_a(b) - E'_a(a)$$

Se

$$E_a(a) + E_a(b) < E'_a(a)$$

a energia global de ativação se torna negativa e a velocidade de reação *diminui* com a temperatura!

