

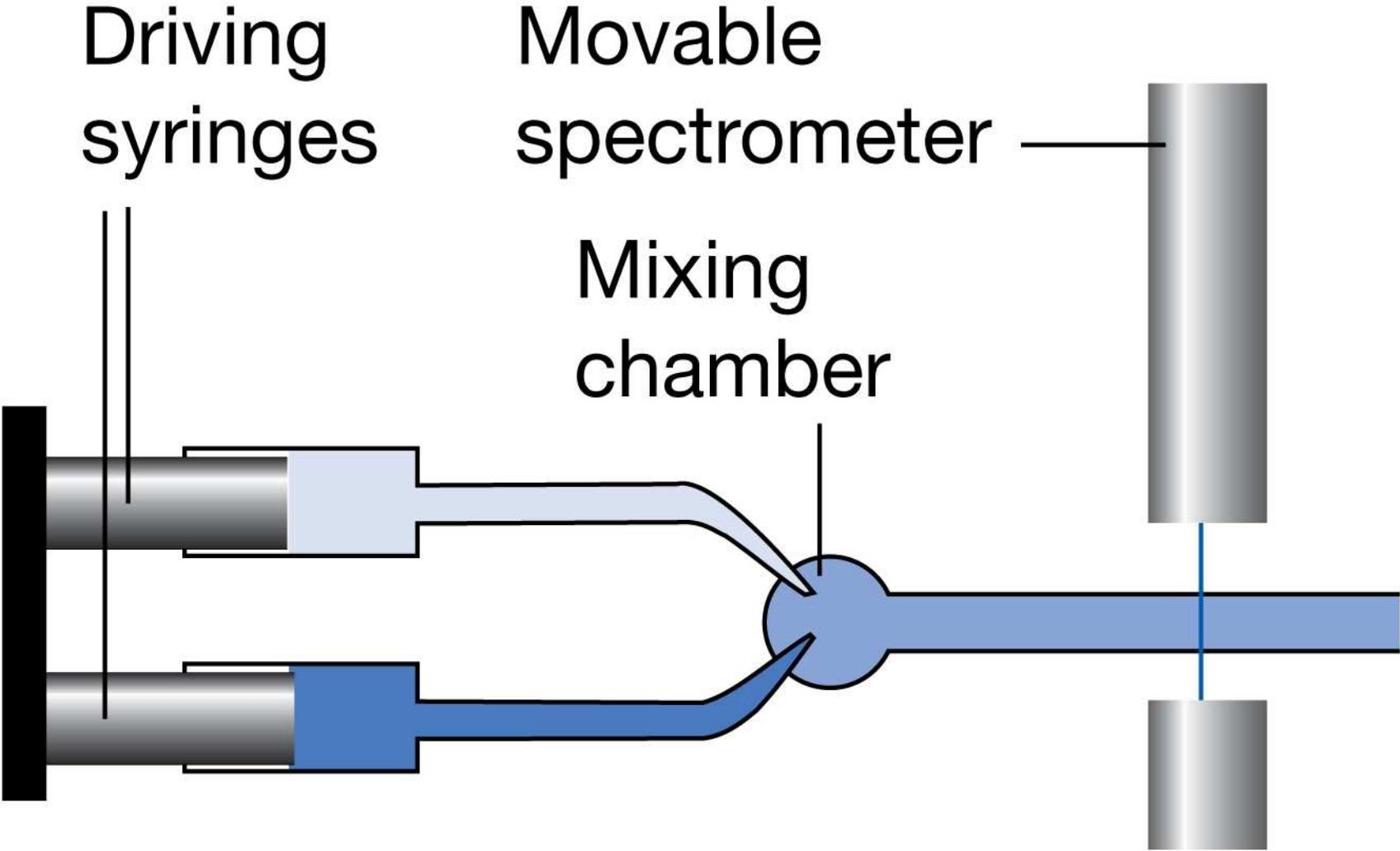
Cinética Química

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

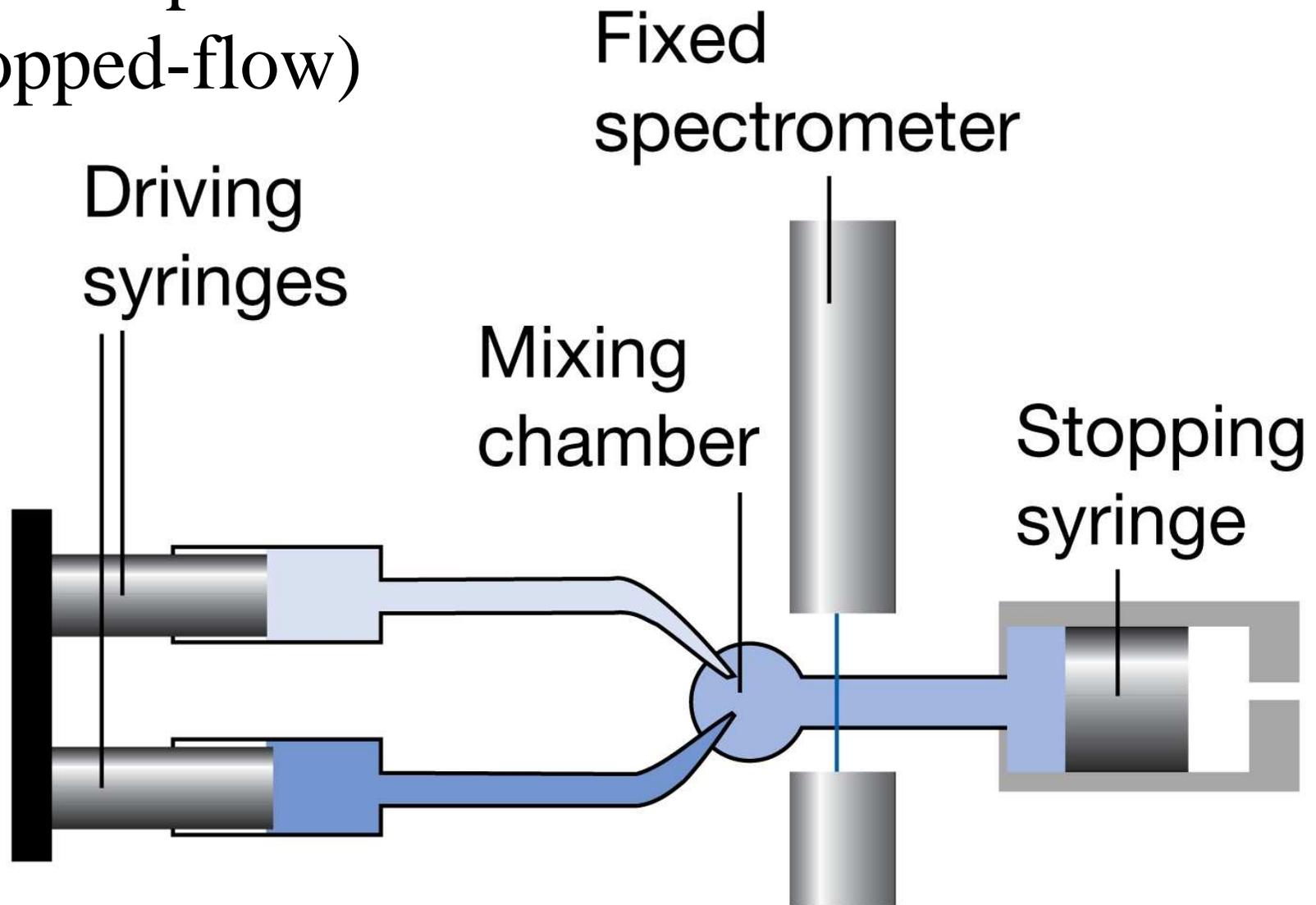
Cinética química empírica

- 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

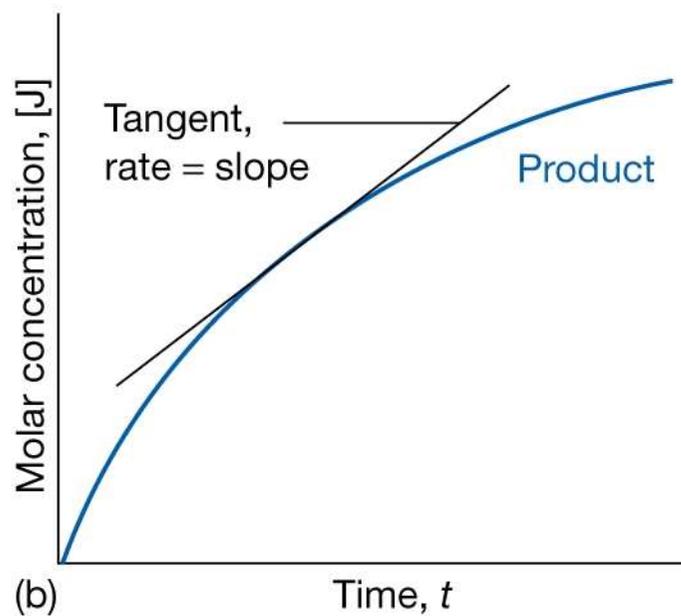
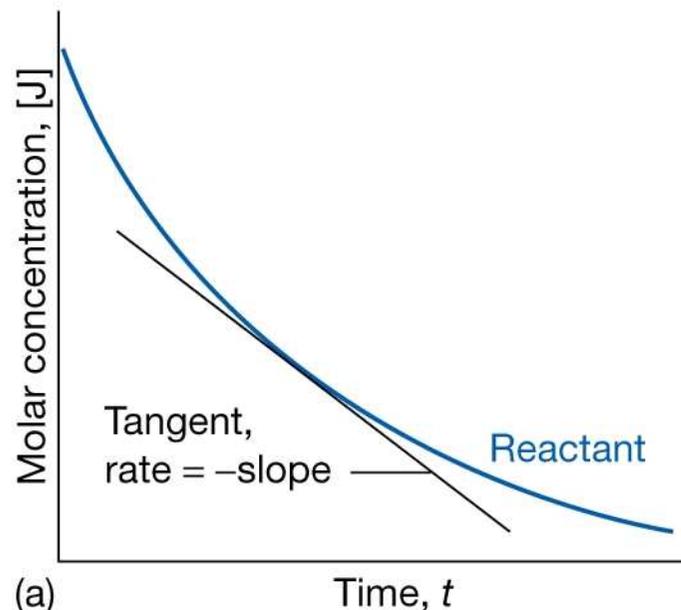
- Técnicas experimentais (II)
 - Fotólise de flash
 - Pulso rápido de luz inicia a reação (femtosegundos)
 - Interrupção (extinção) da reação, seguida da análise da mistura
 - Método de escoamento com interrupção química (por outro reagente)
 - Extinção por congelamento
 - Resfriamento súbito
 - Métodos de relaxação
 - Salto de temperatura (temperature jump)

Velocidades de reação:

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

Formação de produto:
 $d[P]/dt$

Velocidade da
reação= $d[\xi]/dt$



Velocidades de reação

- Homogênea

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

- Heterogênea

$$v = (1/\nu_j) d\sigma_J /dt$$

σ_J é a concentração superficial de J

Lei de velocidade

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

Estequiometria: $H_2 (g) + Br_2 (g) \rightarrow 2 HBr (g)$

Lei de velocidade:

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

Ordens de reação

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

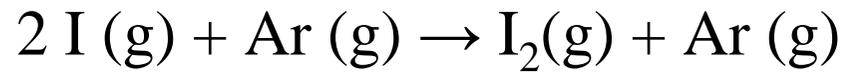
$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

- Variável:

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

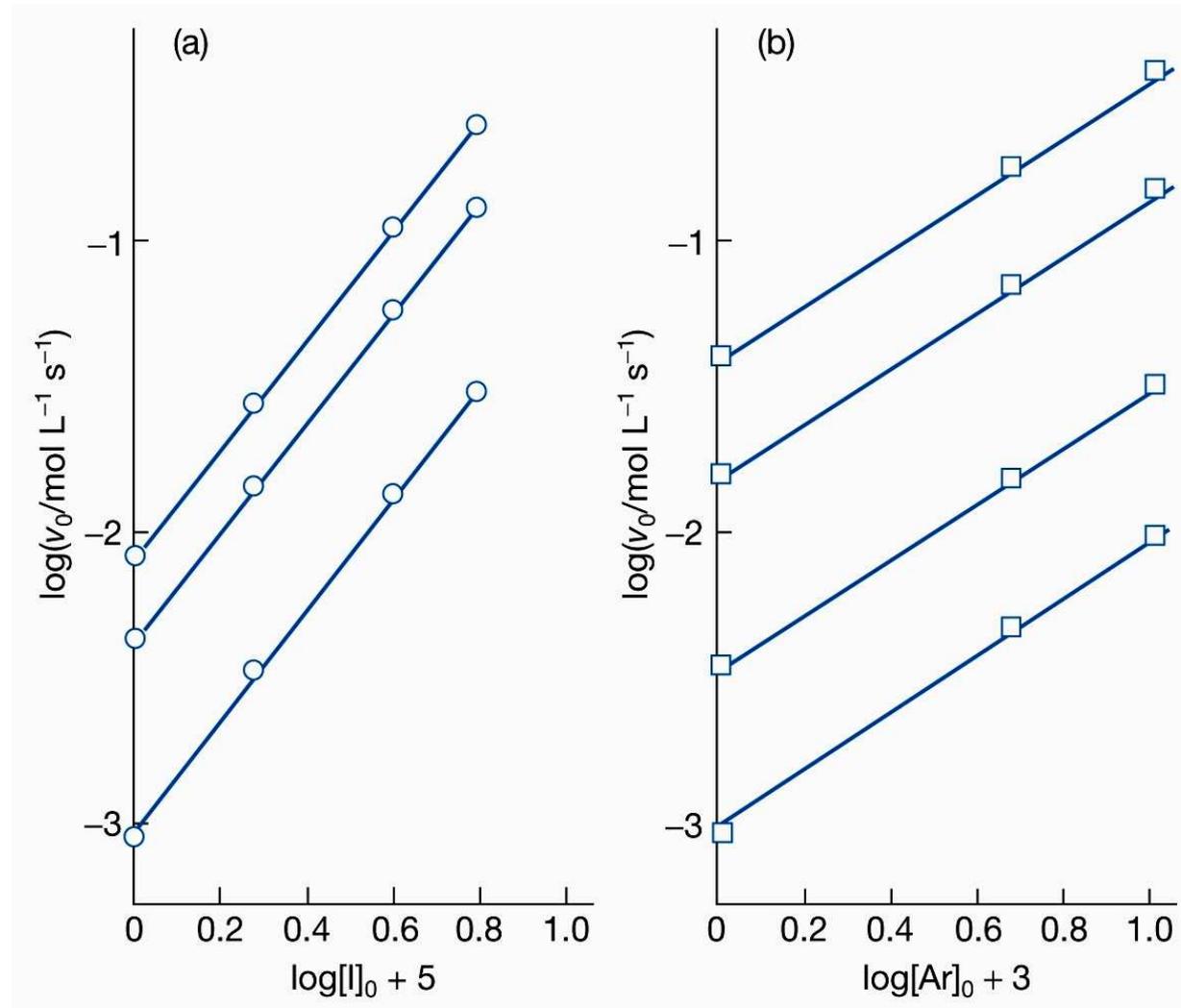
Determinação da ordem

- 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.



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

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



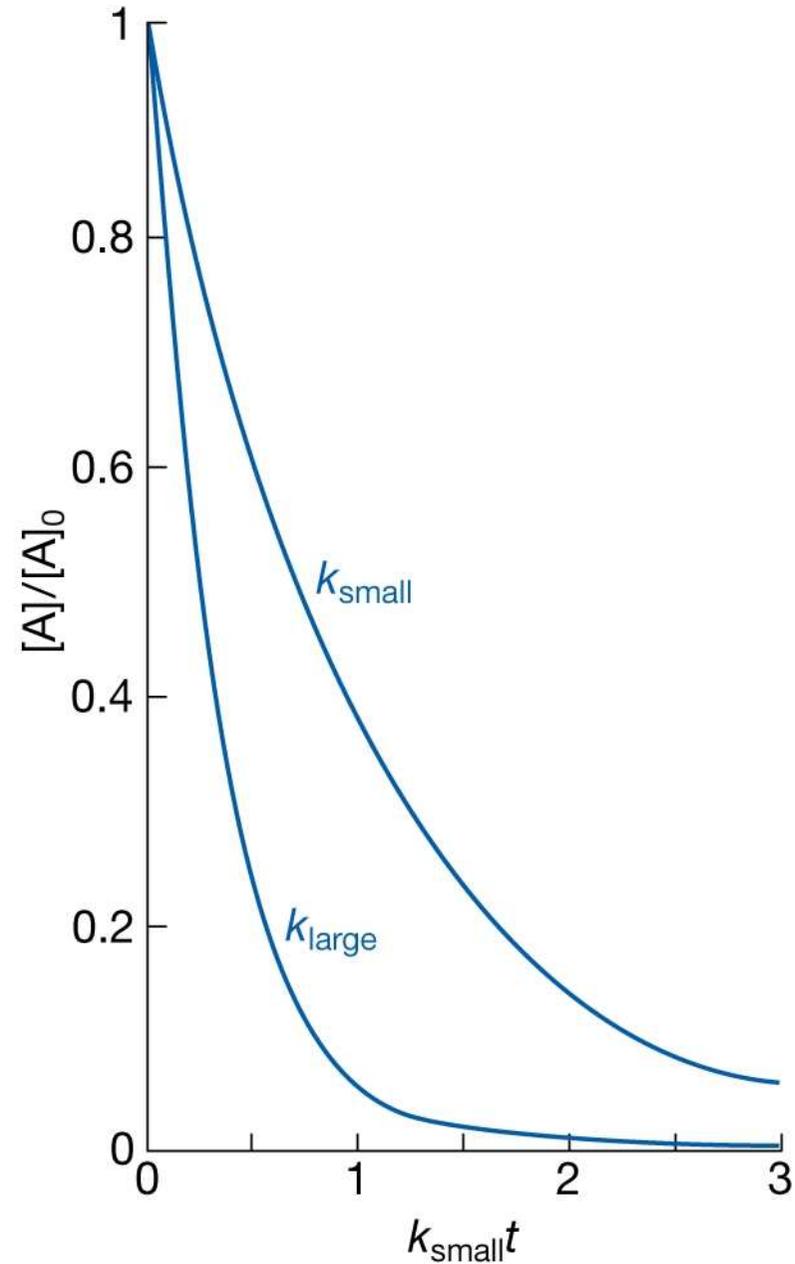
Leis de velocidade integradas:

Reação de 1a. ordem

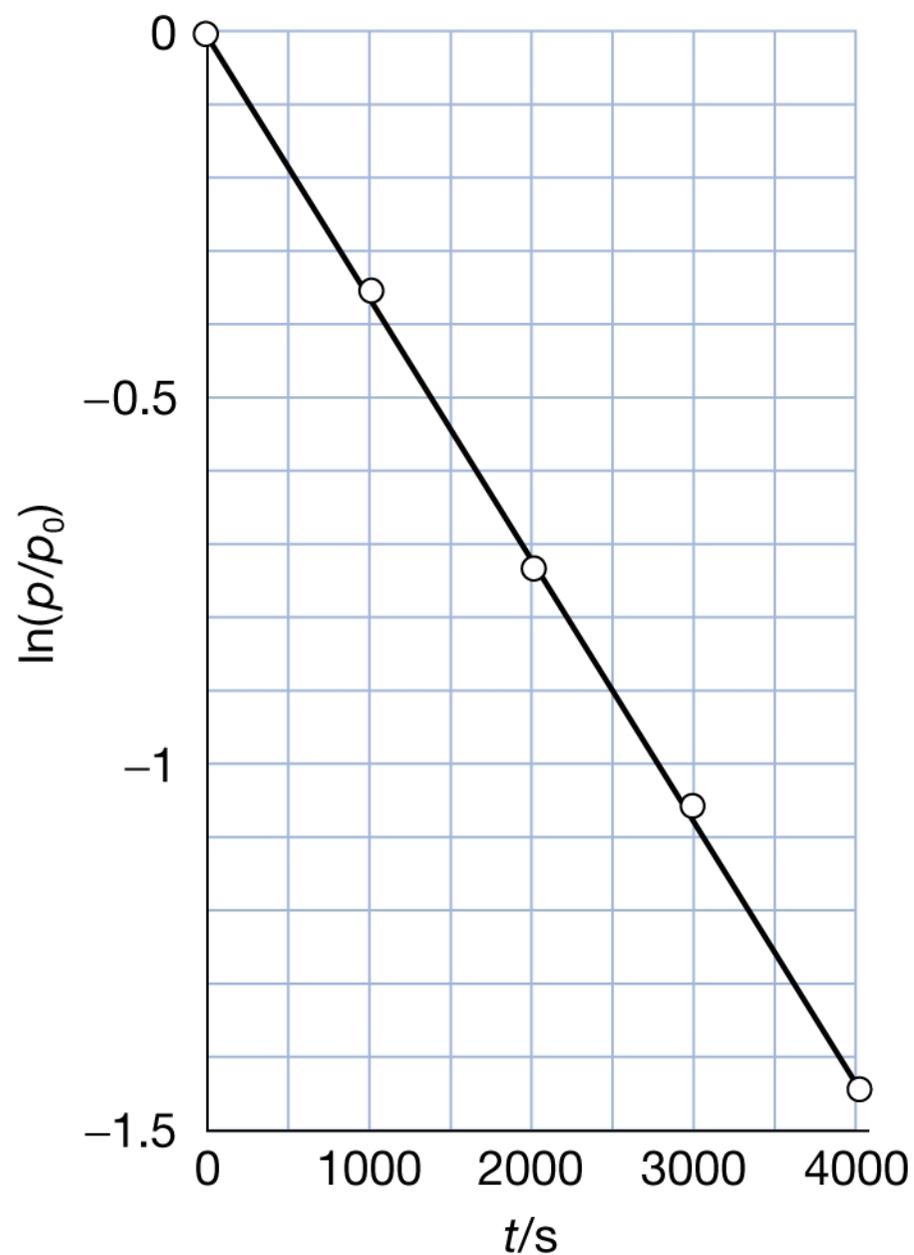
$$d[A]/dt = -k[A]$$

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

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



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

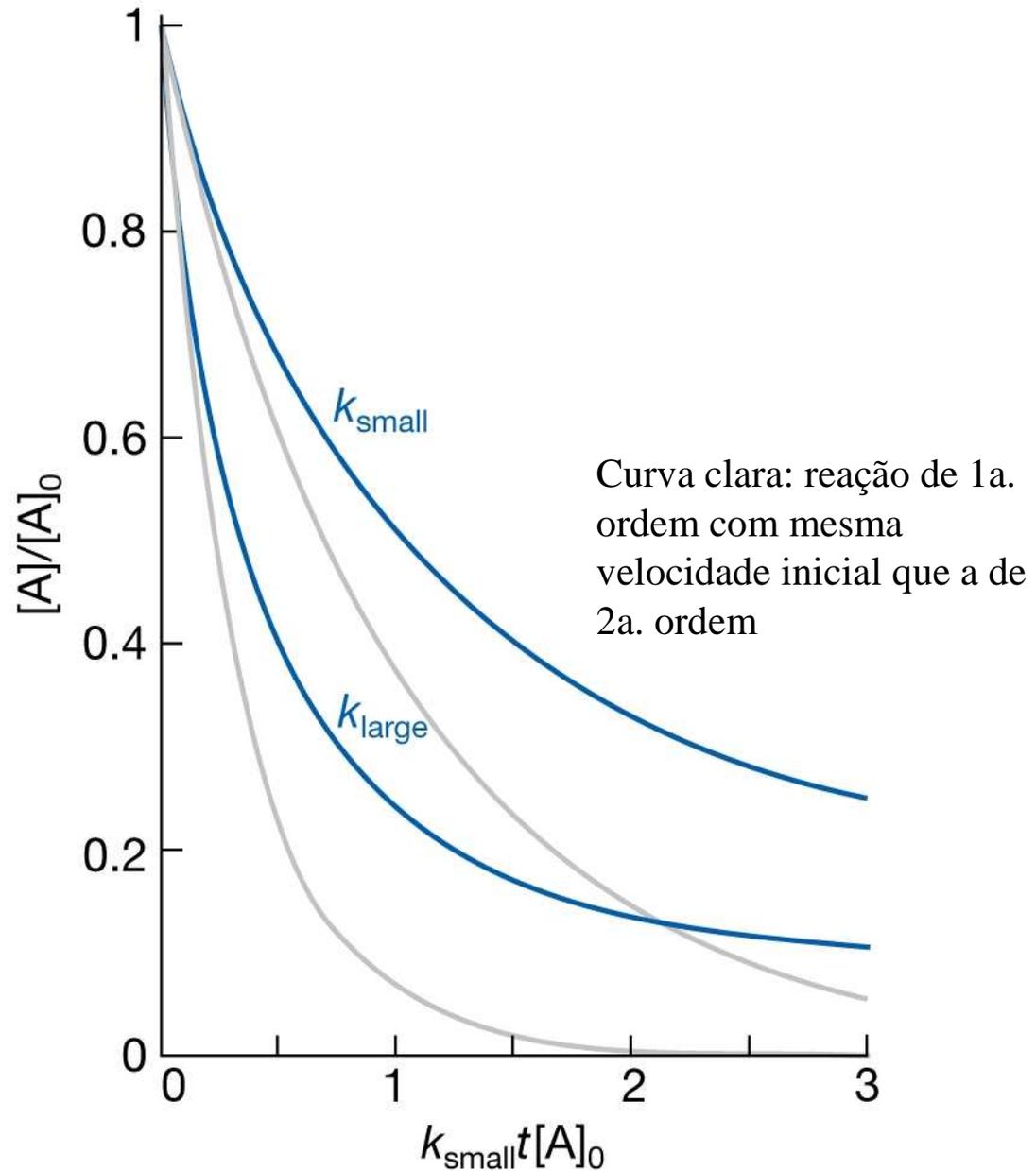
Integrando

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

resulta

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

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



Métodos de relaxação

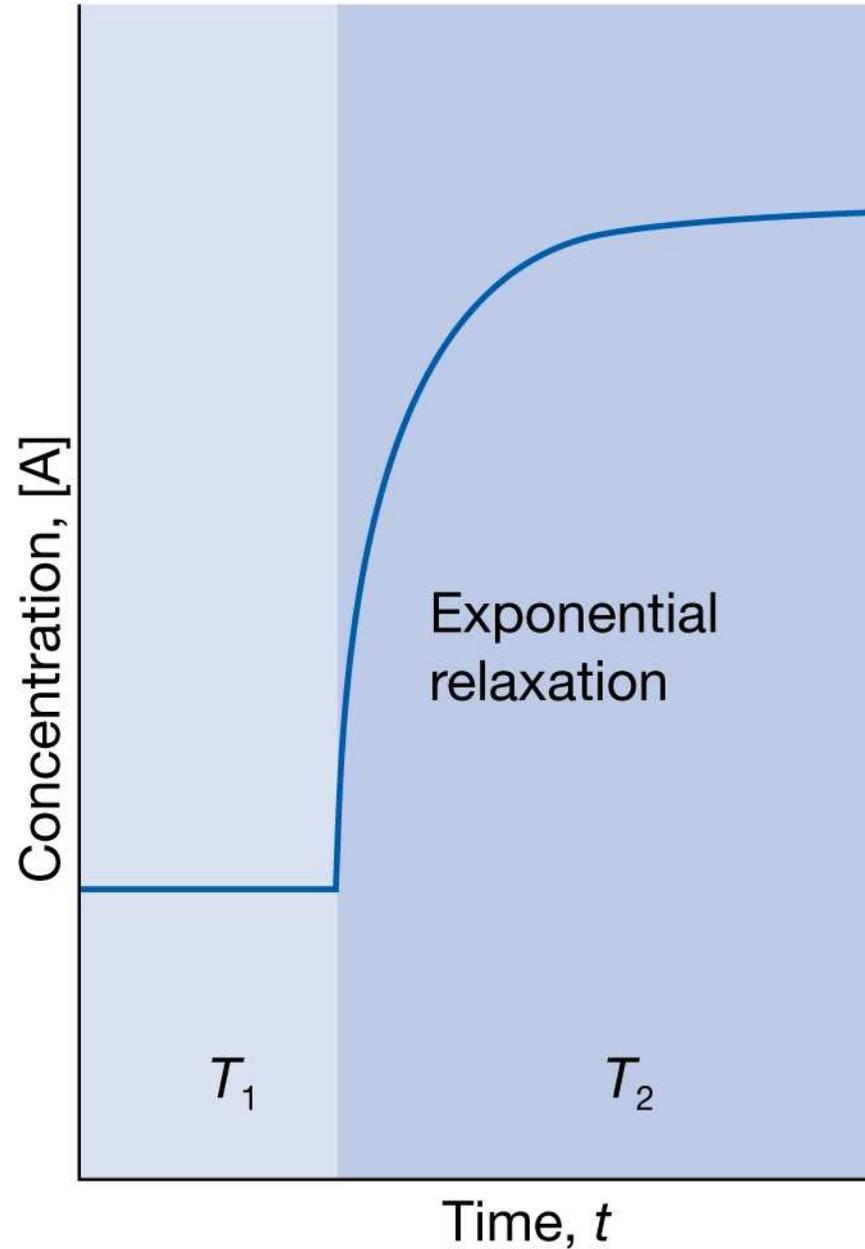
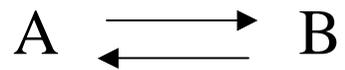
salto de temperatura

salto de pressão

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

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

A combinação de τ com K
permite obter k_a e k_b , em



Velocidades de reação e a temperatura:

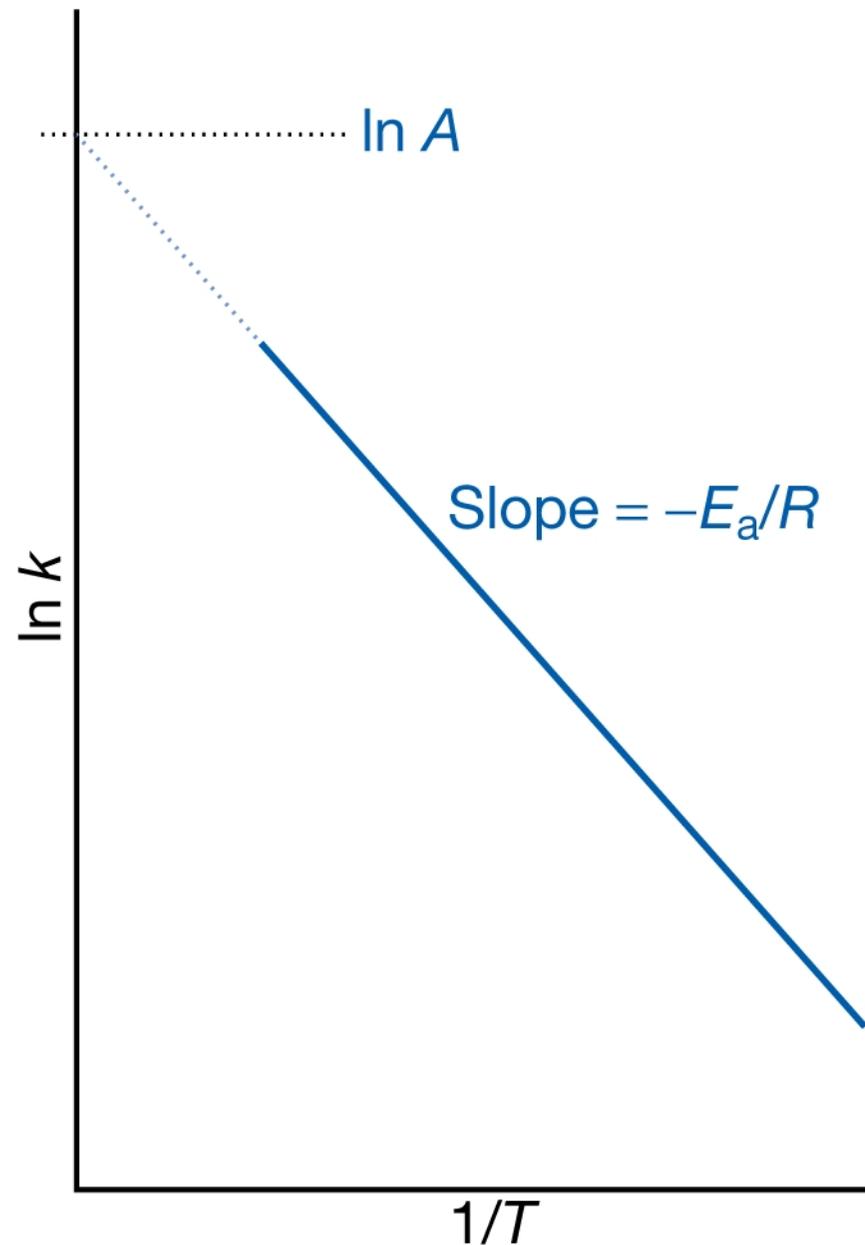
Equação de Arrhenius:

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

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

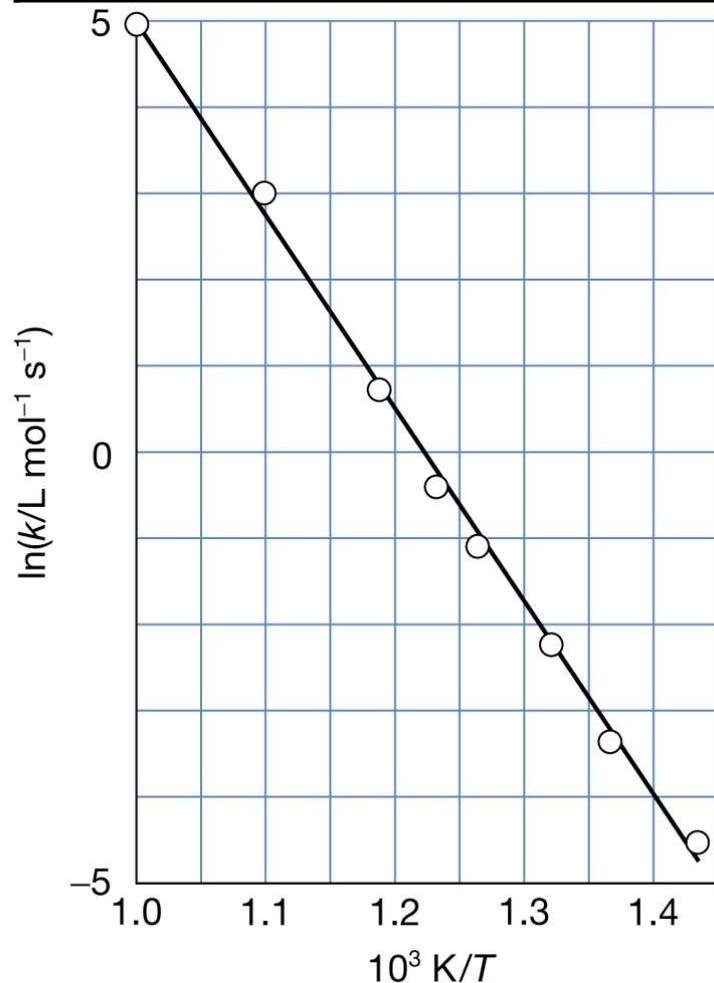
Quando $\ln k$ não varia
linearmente com $1/T$:

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



A constante de velocidade do acetaldeído (etanal) foi medida entre 700 e 1000K. Os resultados das medidas estão na tabela:

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
k/(L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145



Resultados:

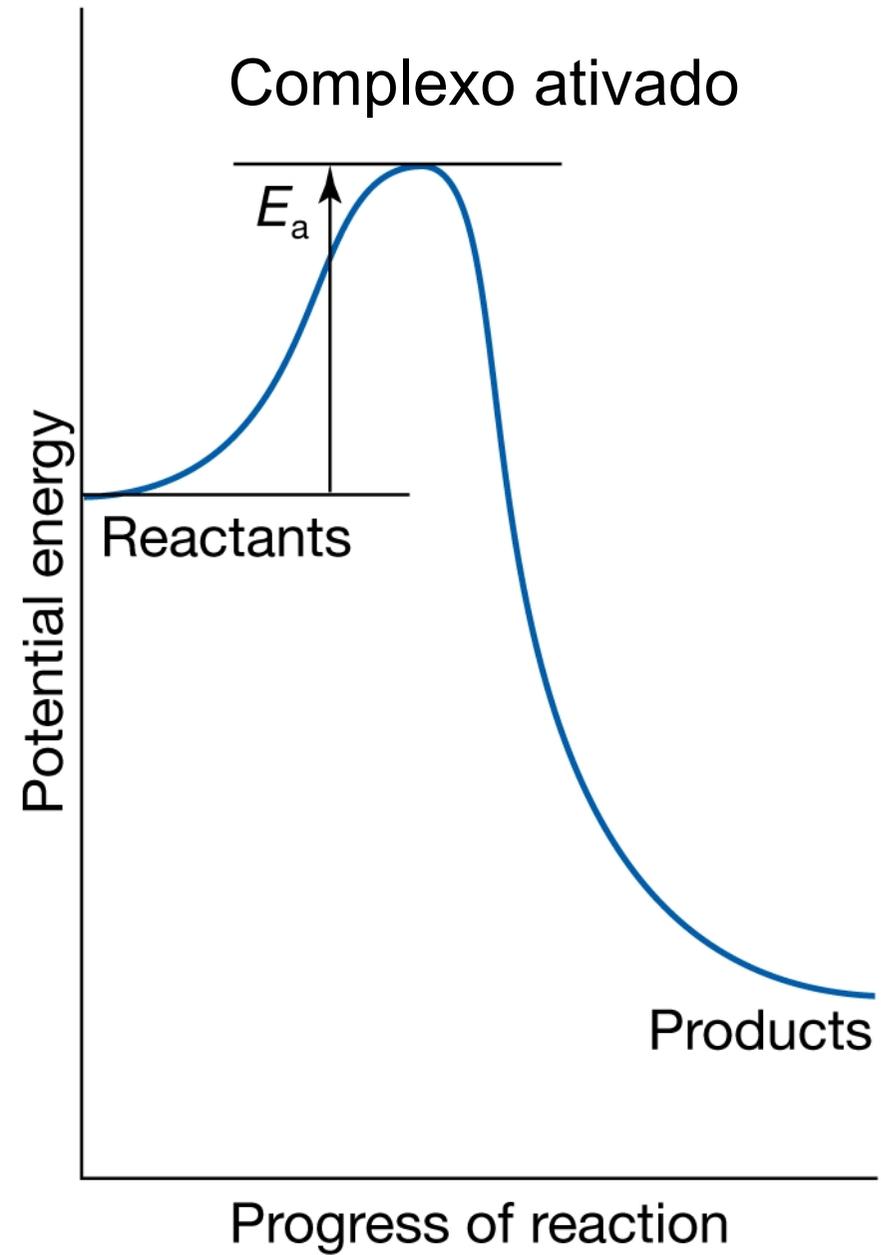
Energia de ativação

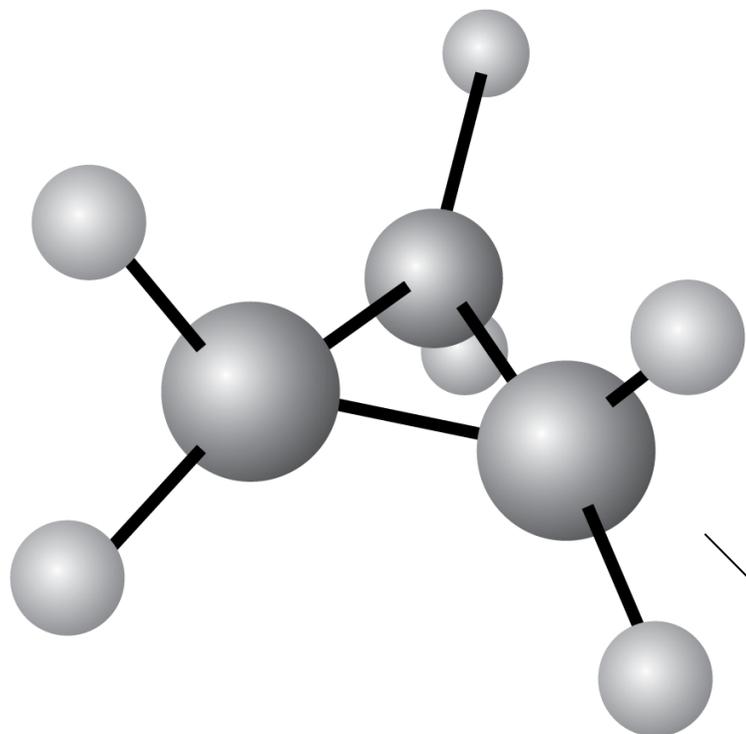
$$E_a = 189 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fator pré-exponencial

$$A = 1,1 \times 10^{12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

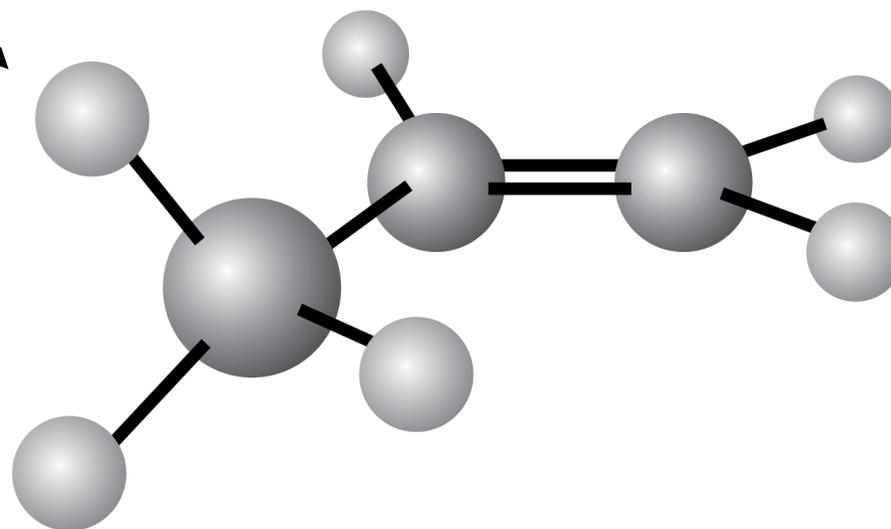
O caminho das reações químicas





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.



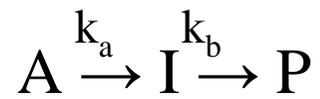
Exemplo:



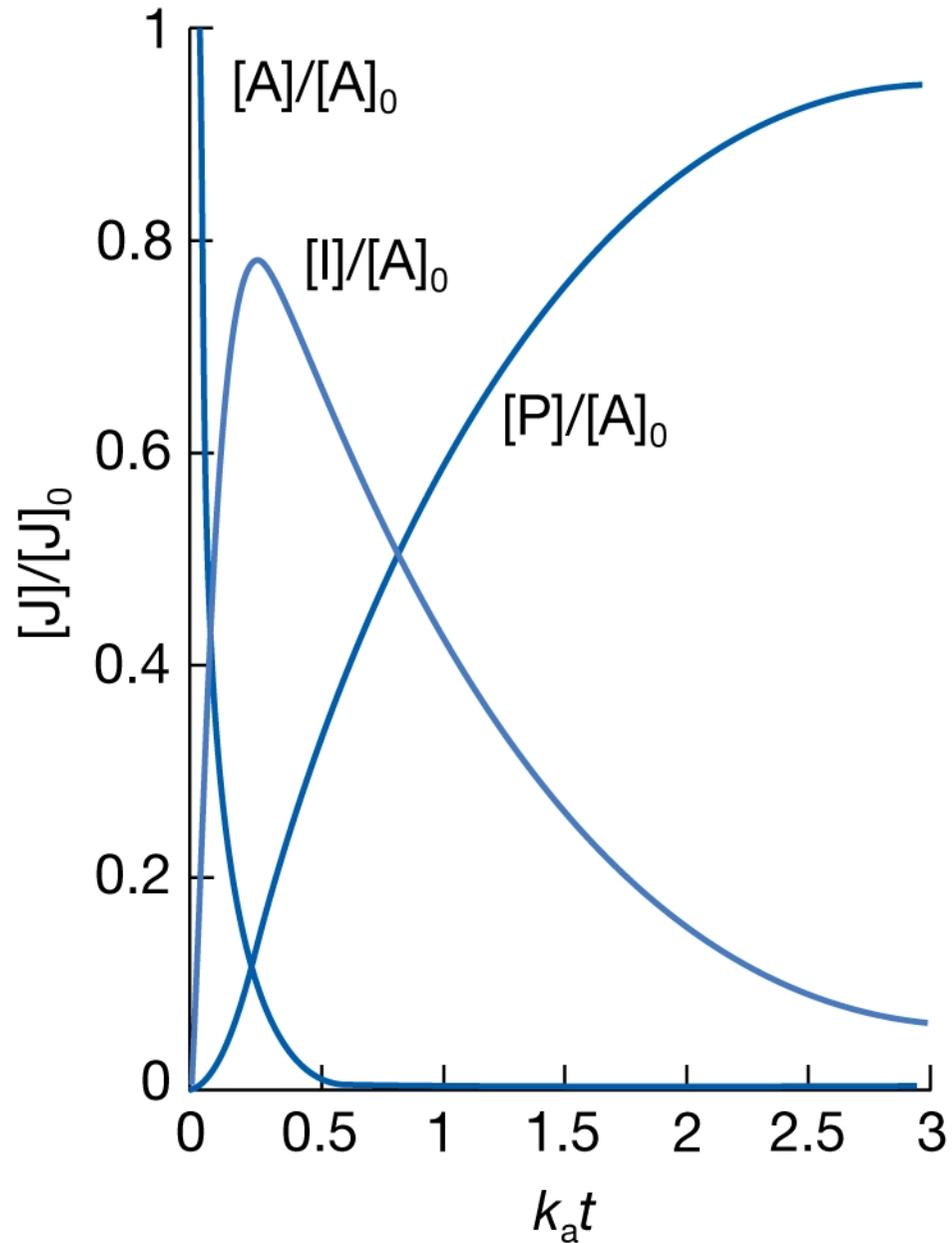
Lei de velocidade experimental:

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

Reações consecutivas



Aplicação: determinação
de tempo ótimo de
reação.

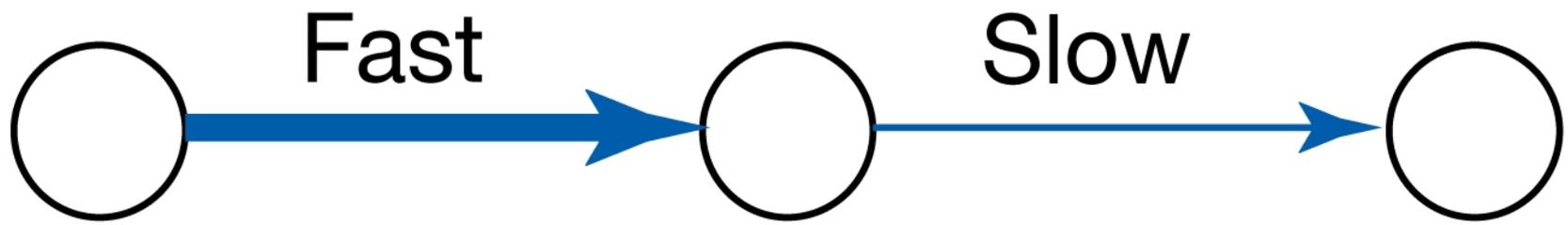


Equações consecutivas

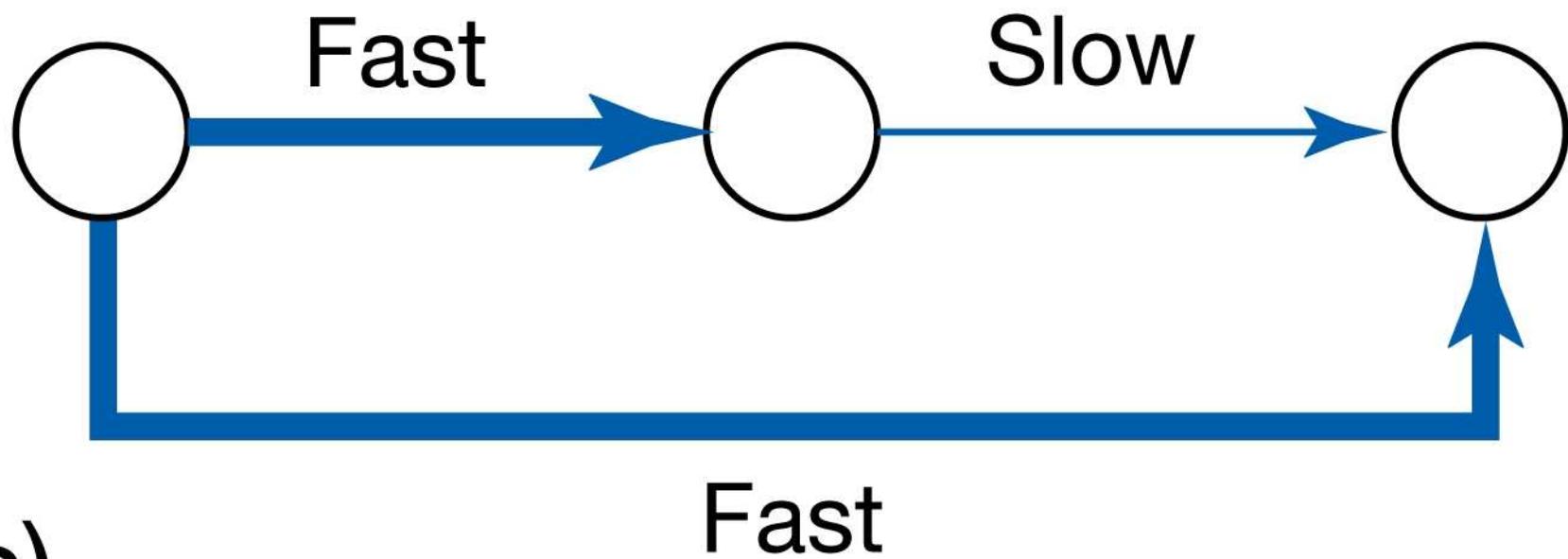
$$\text{Eq.25.31} \quad \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_a [\text{A}]$$

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

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



(b)



(c)

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.

