

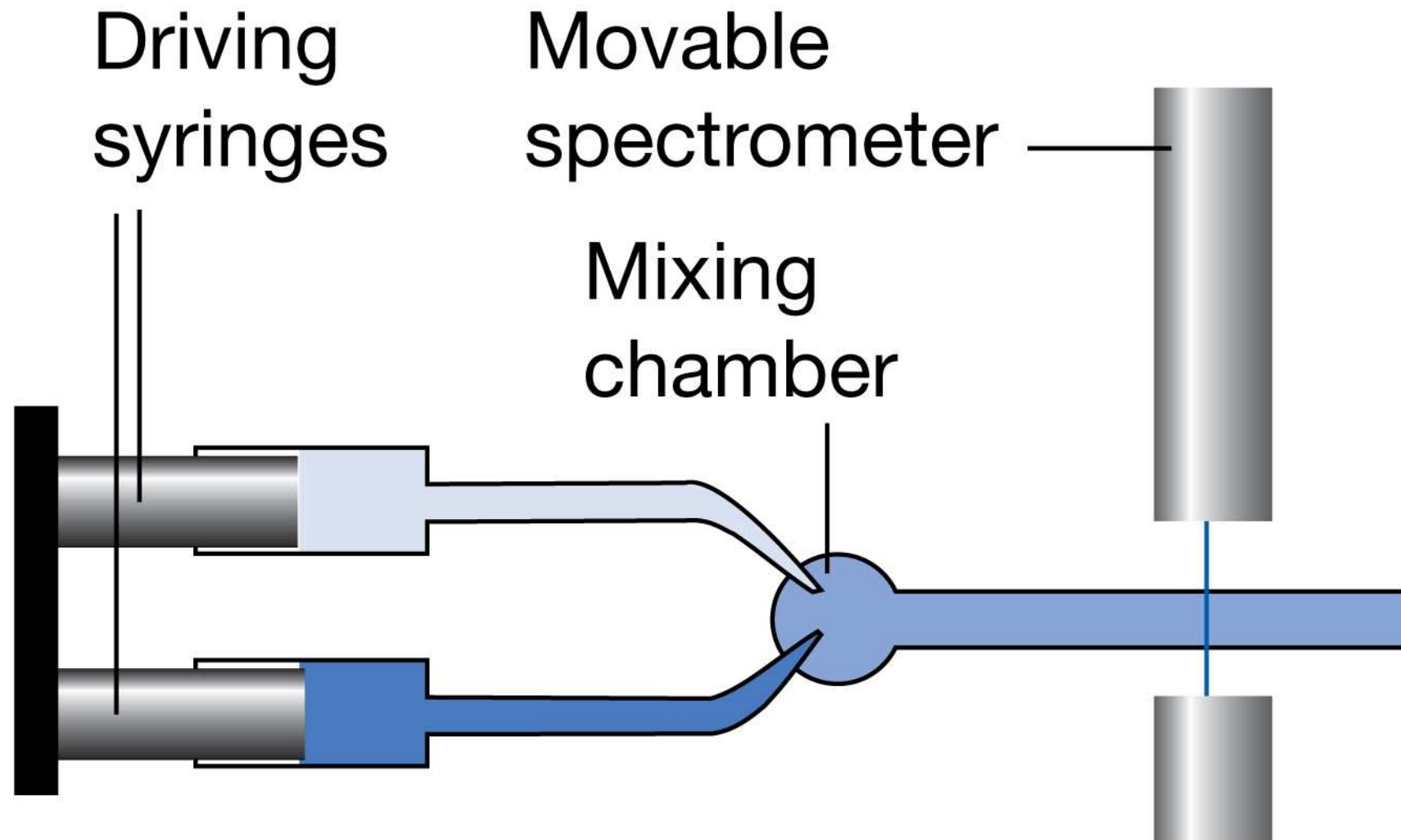
# Cinética Química

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

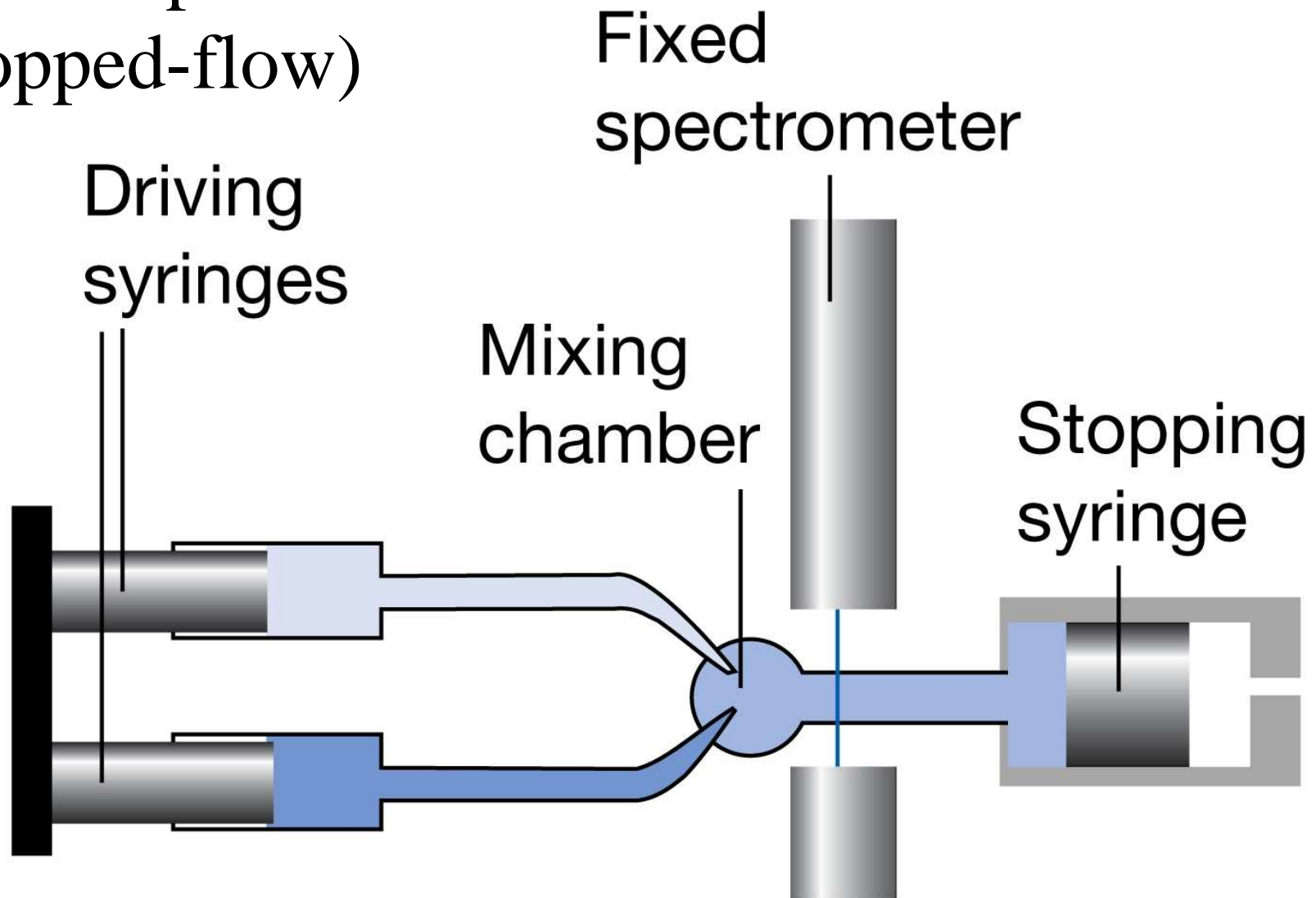
# Cinética química empírica

- 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

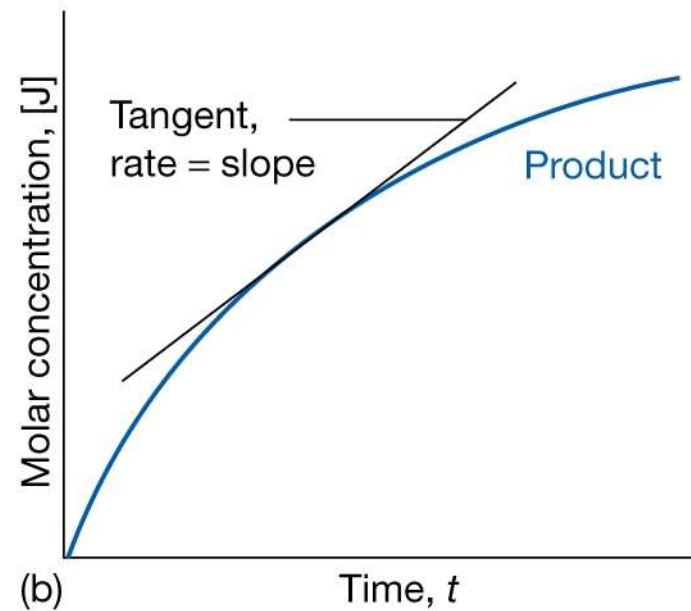
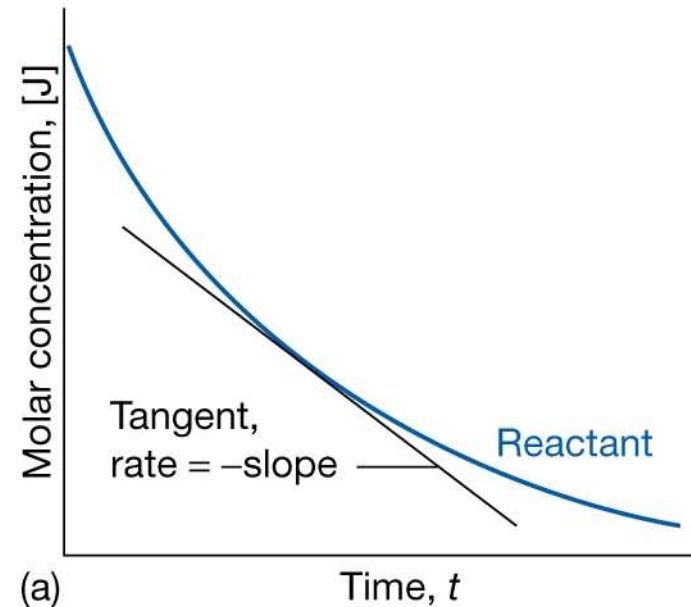
- Técnicas experimentais (II)
  - Fotólise de flash
    - Pulso rápido de luz inicia a reação (femtosegundos)
  - Interrupção (extinção) da reação, seguida da análise da mistura
  - Método de escoamento com interrupção química (por outro reagente)
  - Extinção por congelamento
    - Resfriamento súbito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

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

$\sigma_J$  é a concentração superficial de J

# 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:

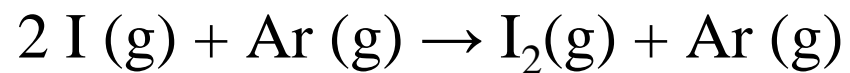
$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

- Variável:

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

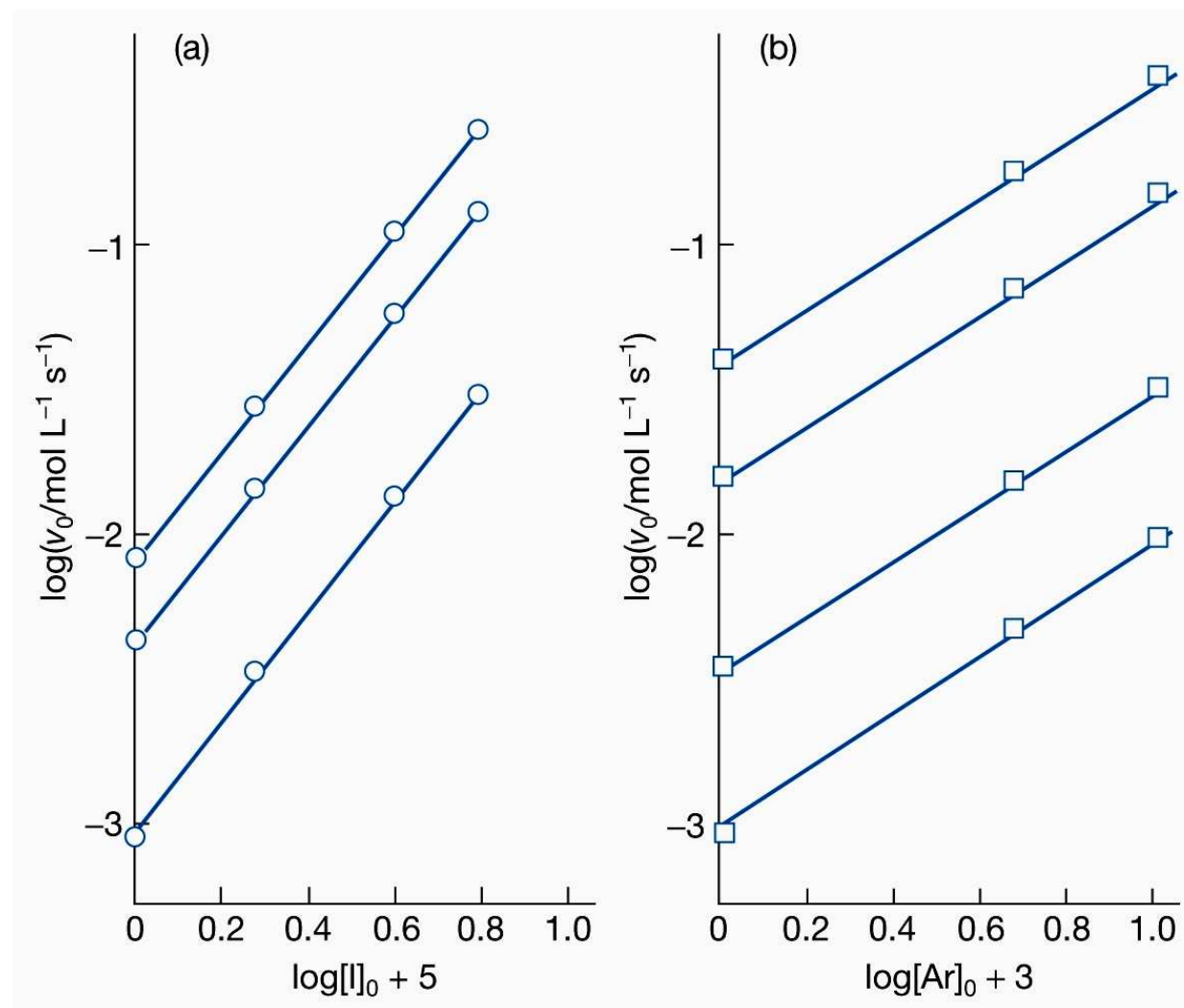
# Determinação da ordem

- 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.



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

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



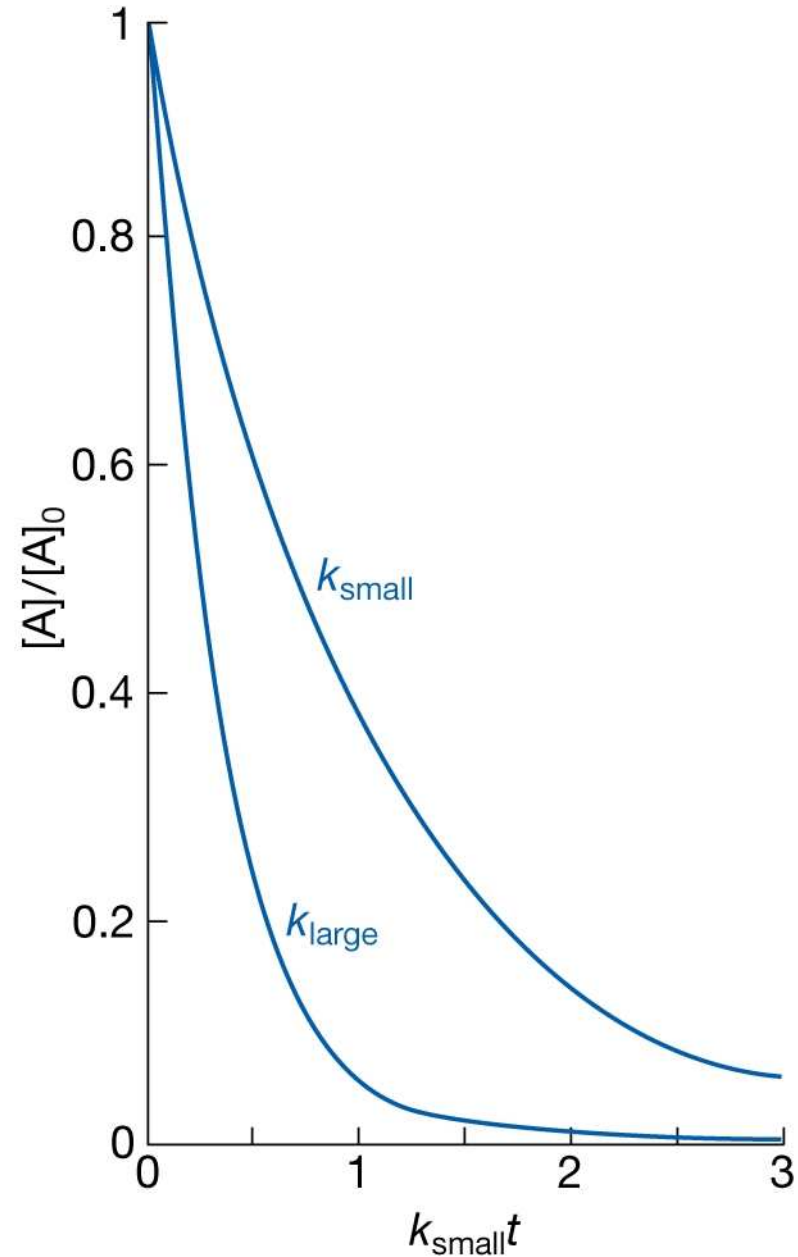
Leis de velocidade  
integradas:

Reação de 1a. ordem

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

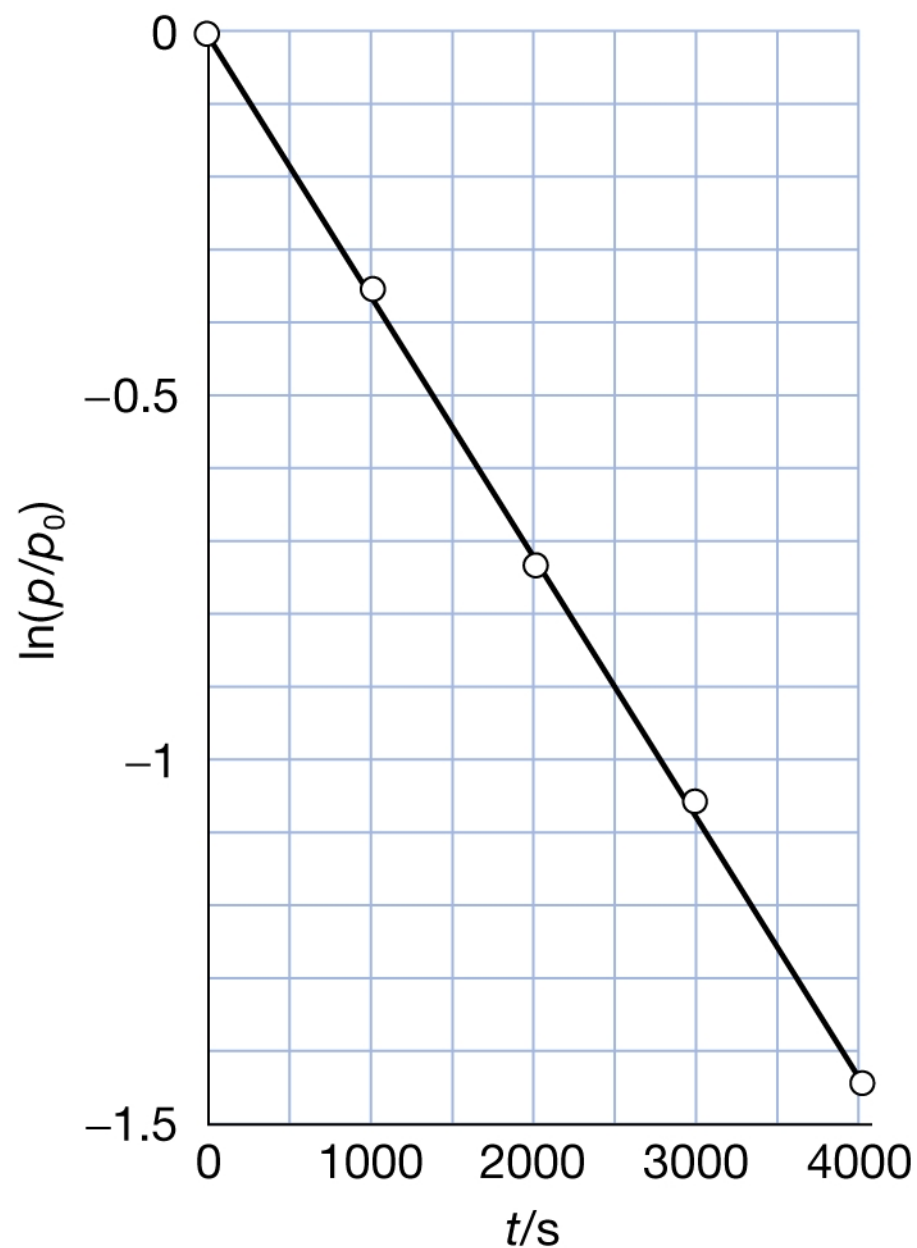
$$\ln [A]/[A]_0 = -kt$$

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



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

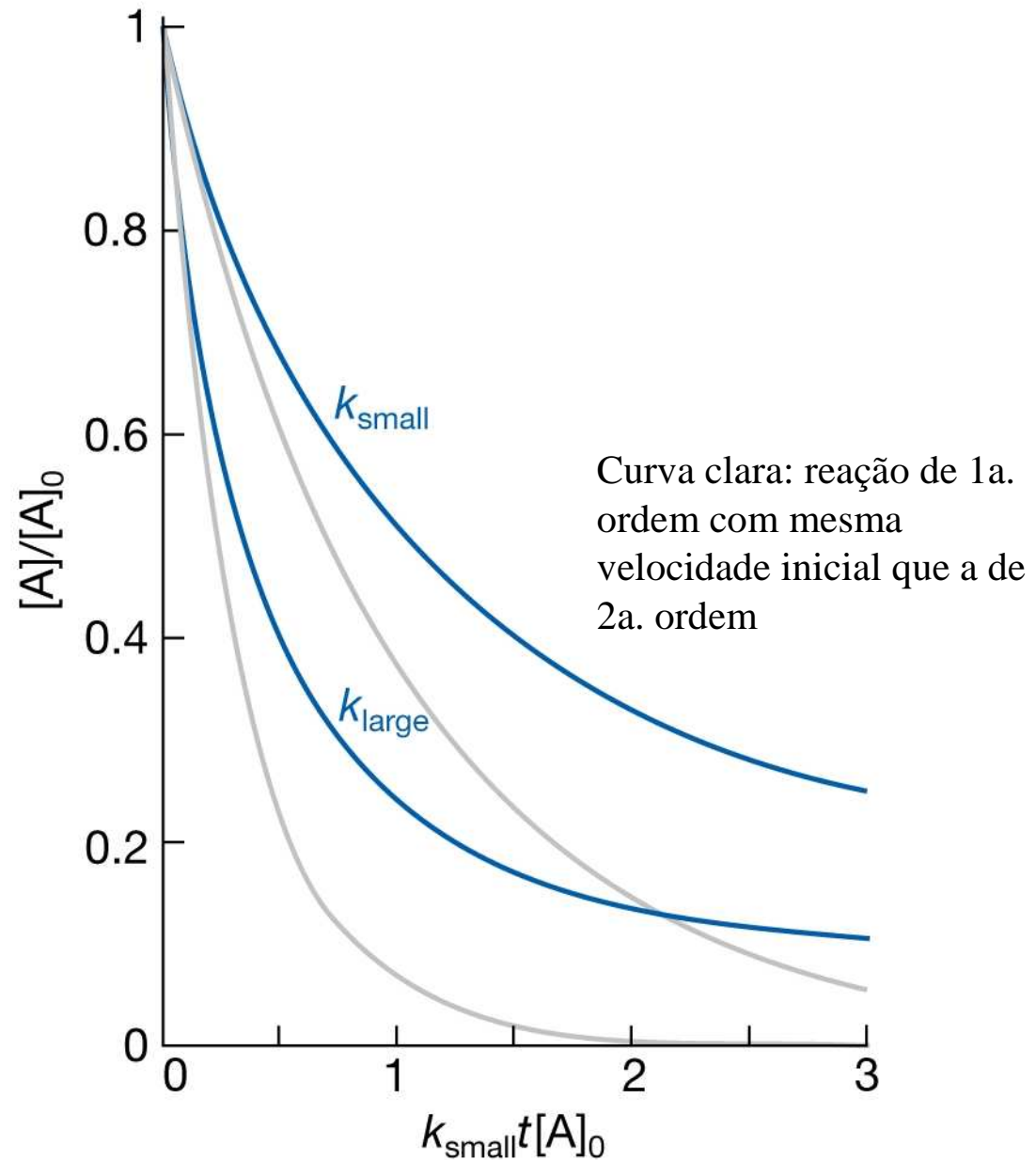
Integrando

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

resulta

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

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



## Métodos de relaxação

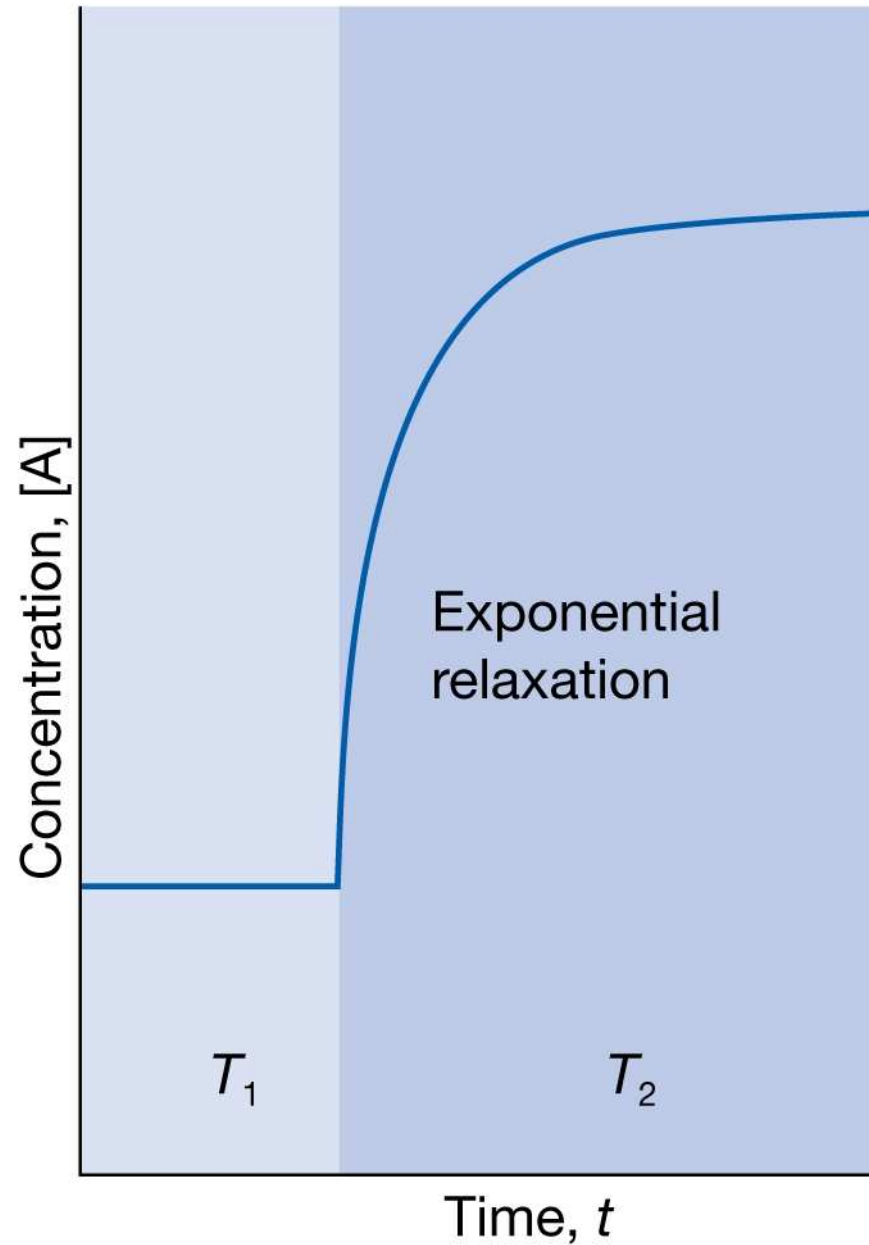
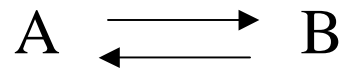
salto de temperatura

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:

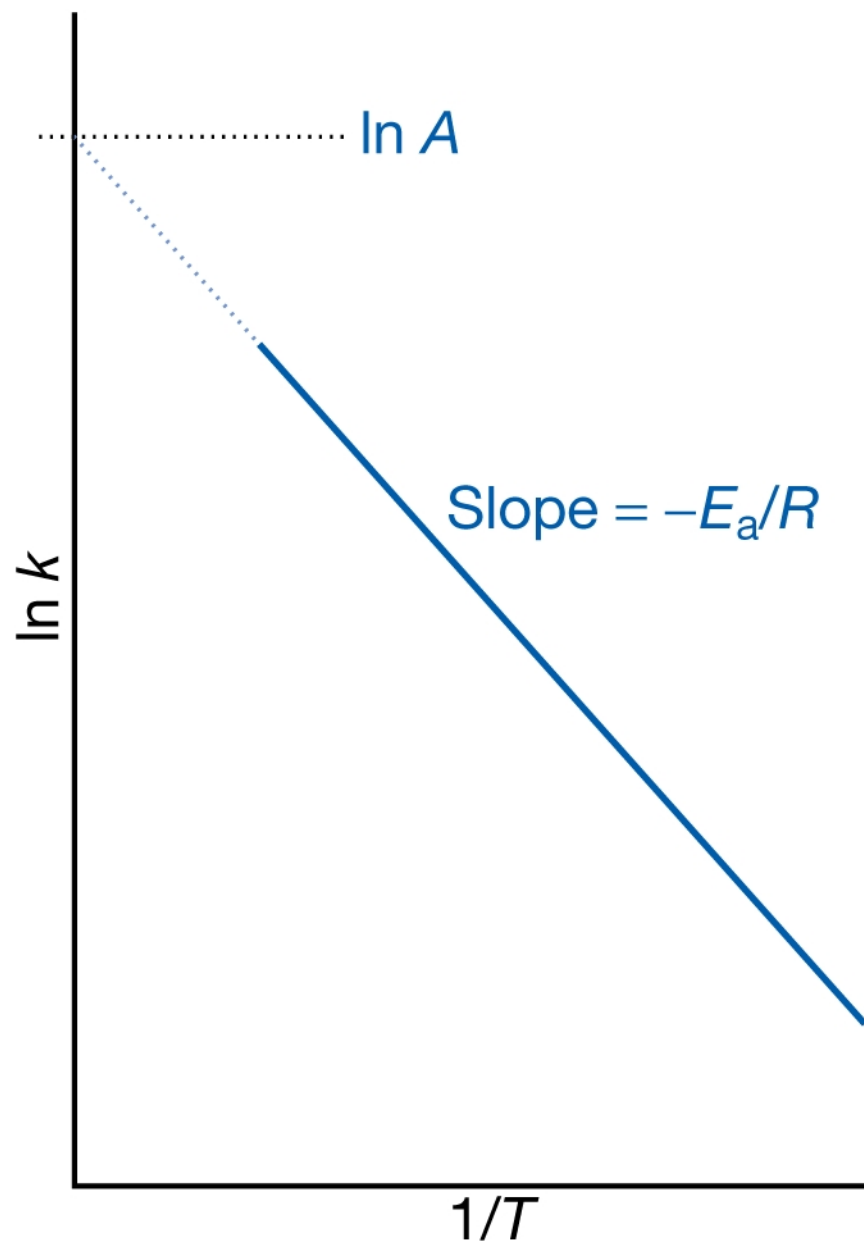
Equação de Arrhenius:

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

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

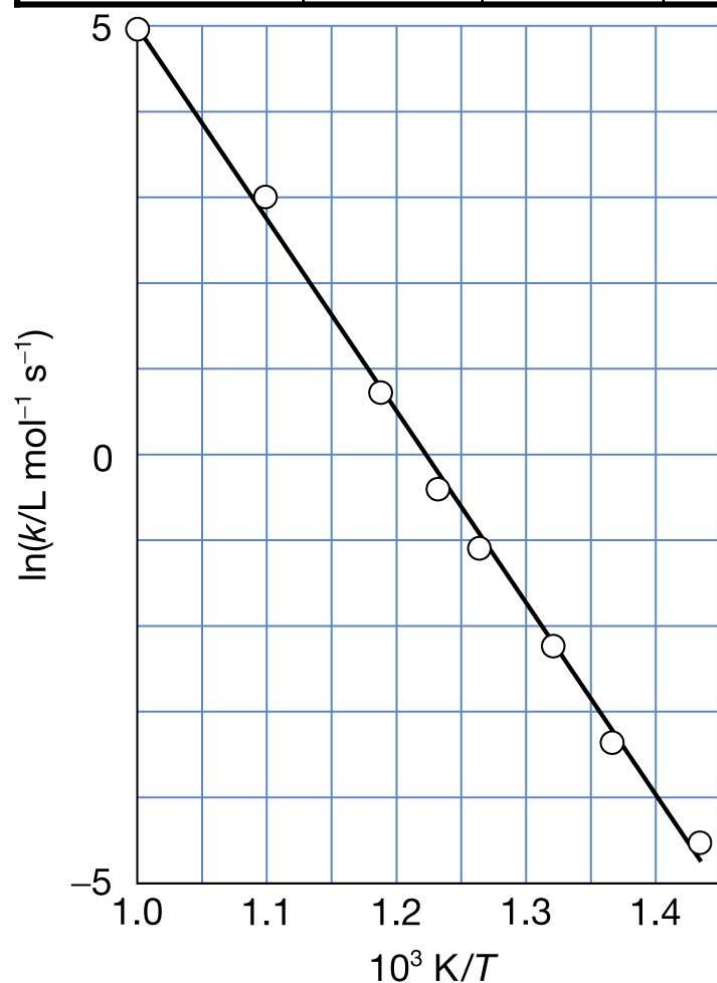
Quando  $\ln k$  não varia  
linearmente com  $1/T$ :

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



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 <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145



Resultados:

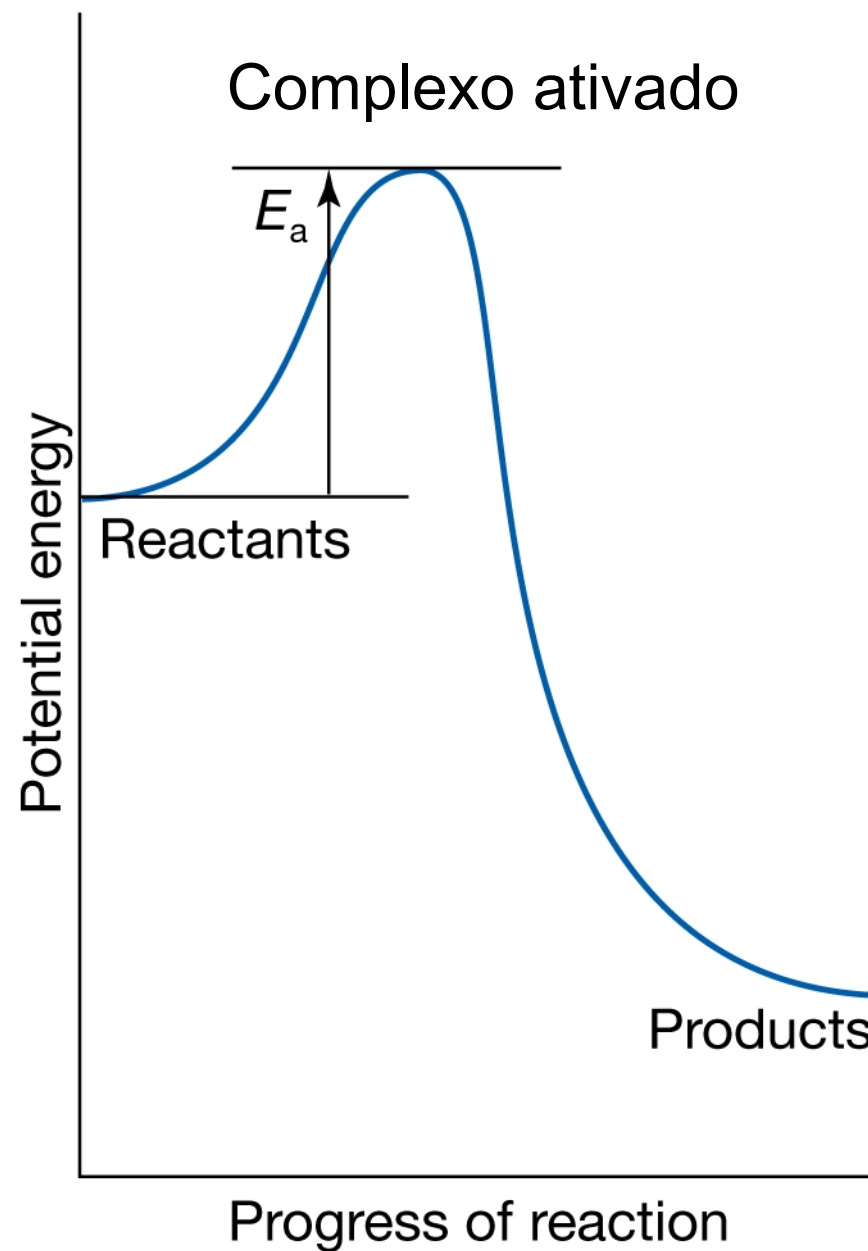
Energia de ativação

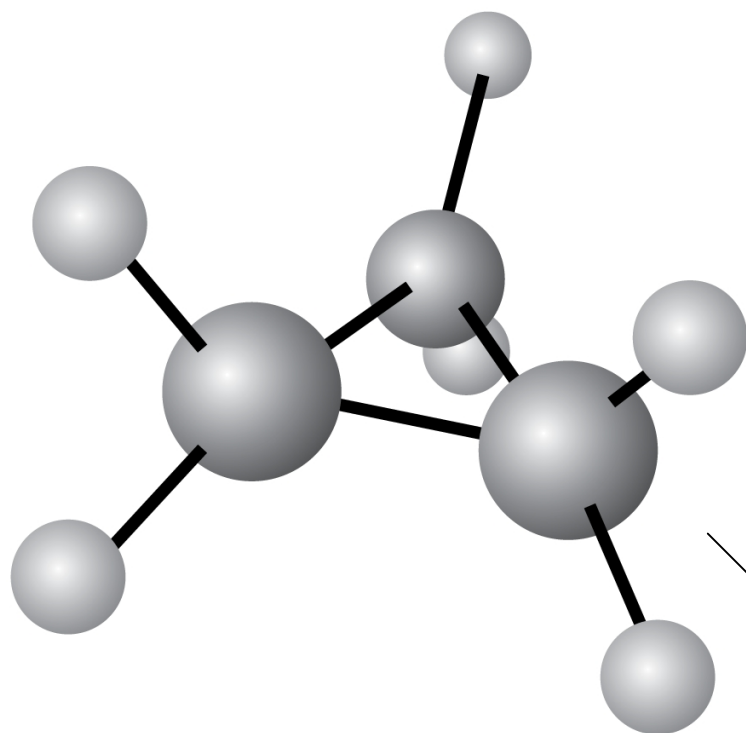
$$E_a = 189 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Fator pré-exponencial

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

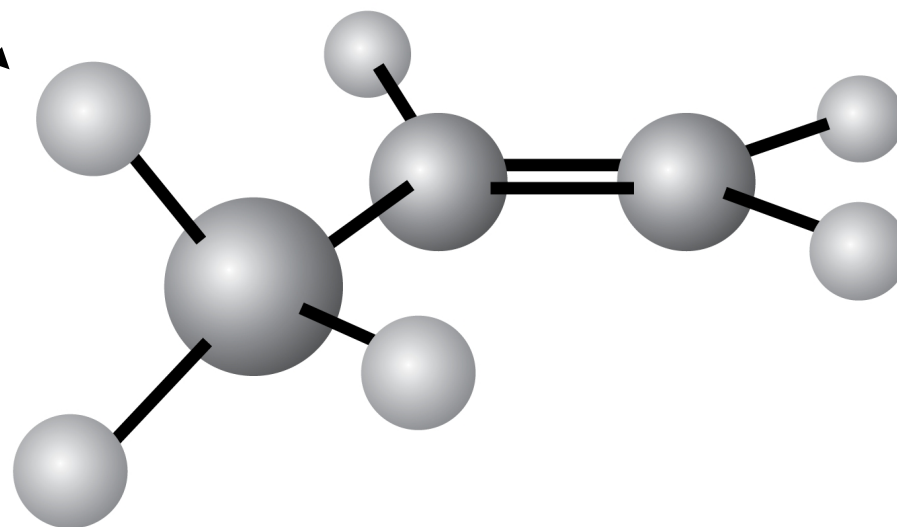
# O caminho das reações químicas





**1** Cyclopropane

Reação unimolecular:  
envolve uma única  
molécula de reagente



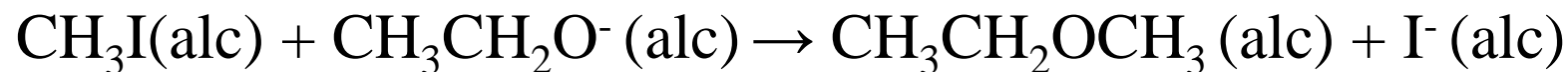
**2** Propene

# Reação bimolecular

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



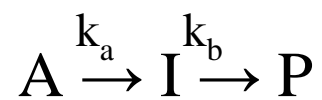
Exemplo:



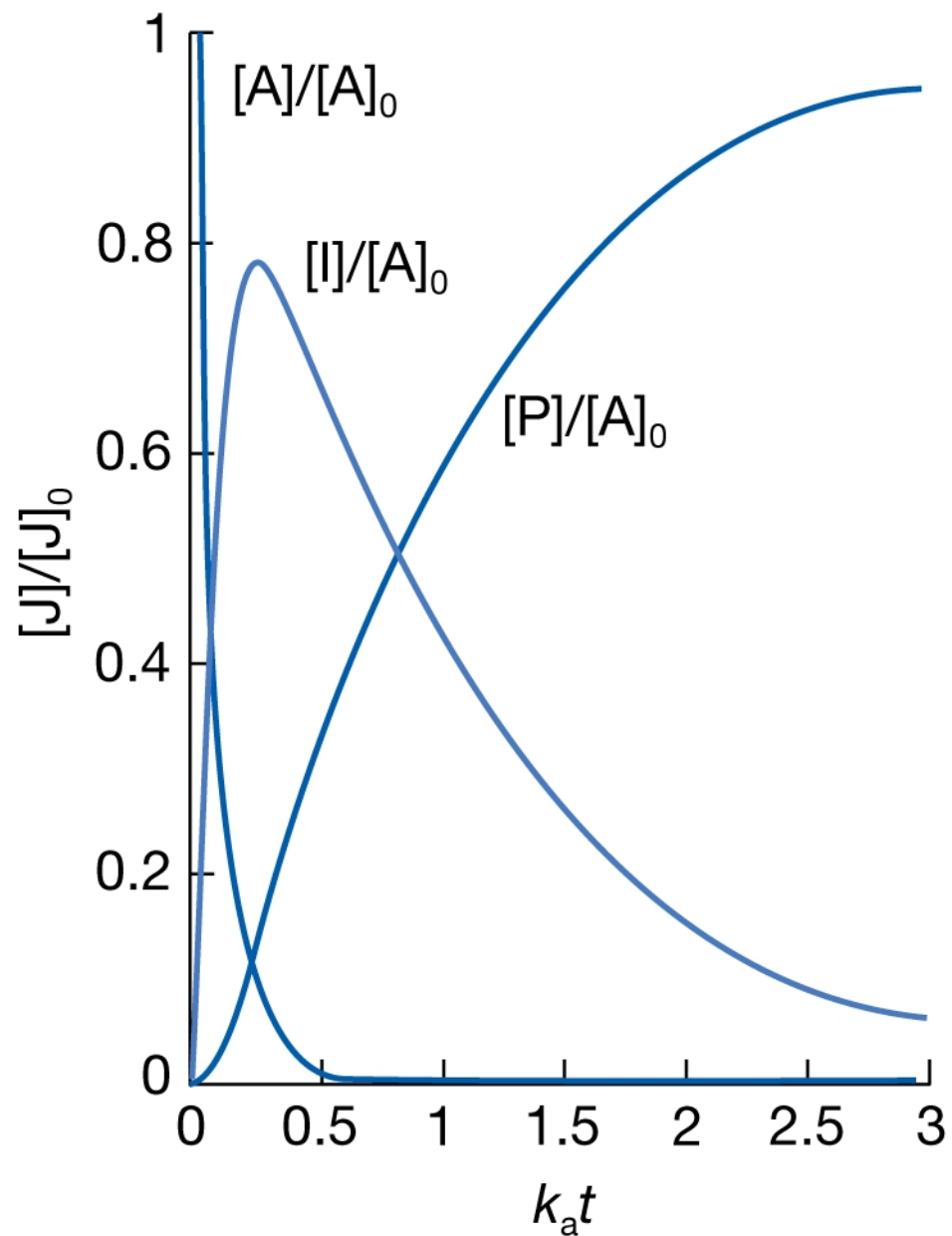
Lei de velocidade experimental:

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

Reações consecutivas



Aplicação: determinação  
de tempo ótimo de  
reação.

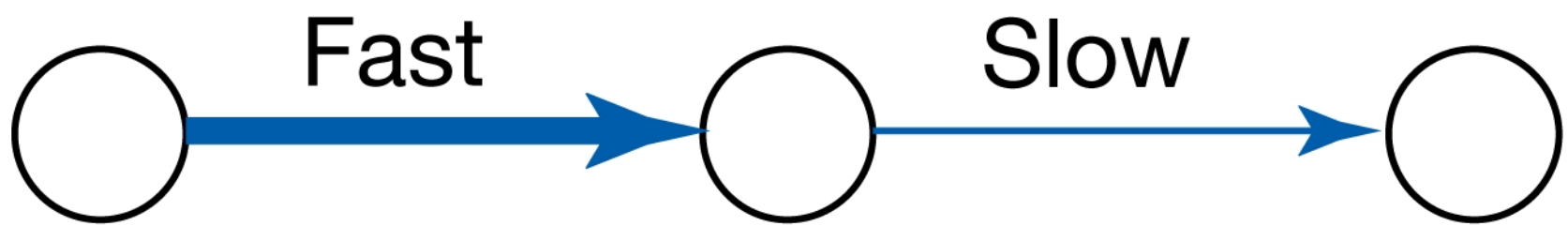


# Equações consecutivas

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

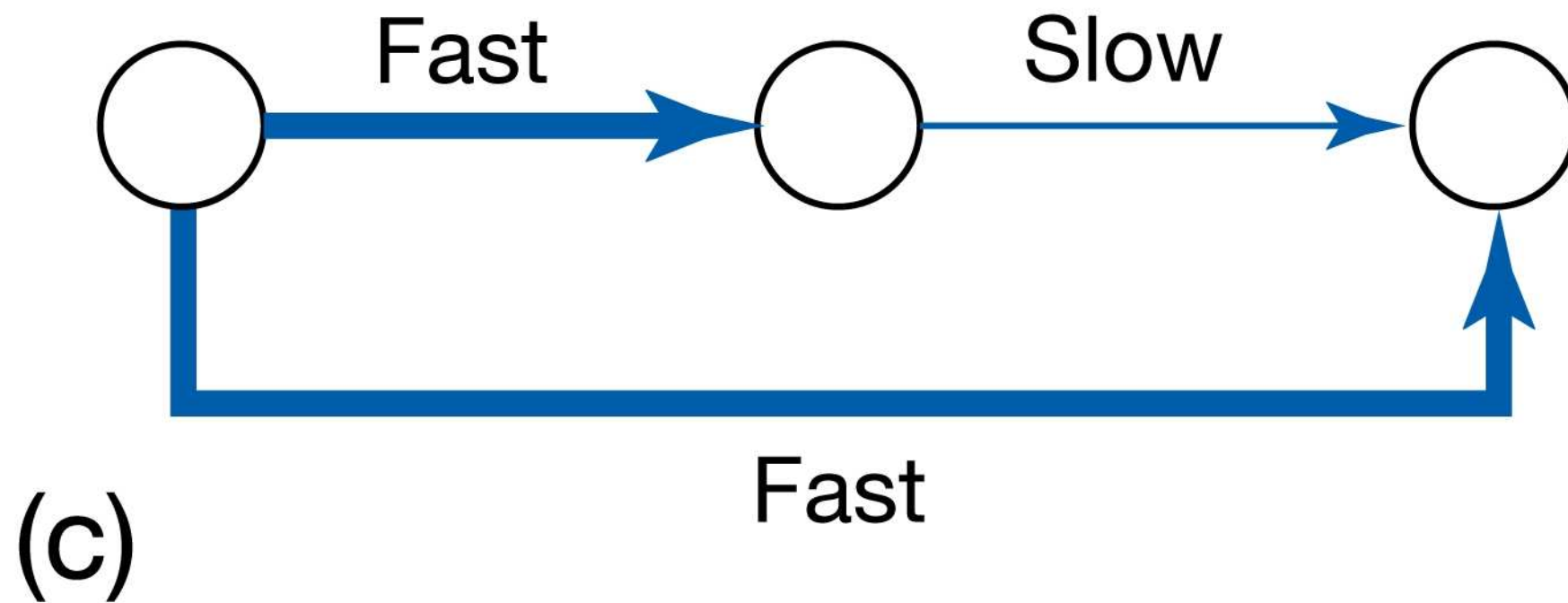
$$\text{Eq.25.32} \quad \frac{d[I]}{dt} = k_a [A] - k_b [I]$$

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



(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.

