

U

LISBOA

UNIVERSIDADE  
DE LISBOA

Universidade de Lisboa  
Instituto Superior de Agronomia



INSTITUTO  
SUPERIOR DE  
AGRONOMIA  
*Universidade de Lisboa*

# QUÍMICA

## 5<sup>o</sup> Capítulo – Cinética Química

PAULA ALVARENGA

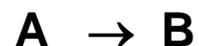
# CINÉTICA QUÍMICA

A **velocidade das reações químicas** varia desde as reações que são tão rápidas que são explosivas, até às reações que são tão lentas que levam anos ou séculos a darem-se numa extensão que possa ser detetada.

**CINÉTICA QUÍMICA:** ramo da química que estuda os fatores que determinam a velocidade das reações e o mecanismo pelo qual elas se dão.

**VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO:** variação no tempo da concentração de um reagente ou de um produto ( $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) ou ( $\text{M s}^{-1}$ ).

Para reações de estequiometria simples:



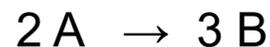
Temos:

$$\text{Velocidade} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$$

# CINÉTICA QUÍMICA

- $\Delta[A]$  é uma quantidade negativa, porque a concentração de A diminui no intervalo de tempo considerado.
- Como a velocidade é uma quantidade positiva, é necessário incluir um sinal negativo na expressão da velocidade da reação antes das concentrações dos reagentes.
- Como as concentrações dos produtos da reação vão a aumentar, a sua variação é positiva, já não precisa do sinal negativo.

Para reações mais complexas, é necessário levar em consideração a estequiometria da reação, por exemplo:



Temos:

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

# CINÉTICA QUÍMICA

Generalizando, para uma reação geral do tipo:



Temos:

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Vamos considerar a reação do bromo molecular ( $\text{Br}_2$ ) com o ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) em solução aquosa:



**O bromo molecular tem uma cor vermelho-acastanhada** bastante característica. À medida que a reação avança, a concentração de  $\text{Br}_2$  vai diminuindo, desaparecendo gradualmente a cor da solução. Esta variação da concentração da solução pode ser medida facilmente com um espectrofotômetro.

# VELOCIDADE MÉDIA

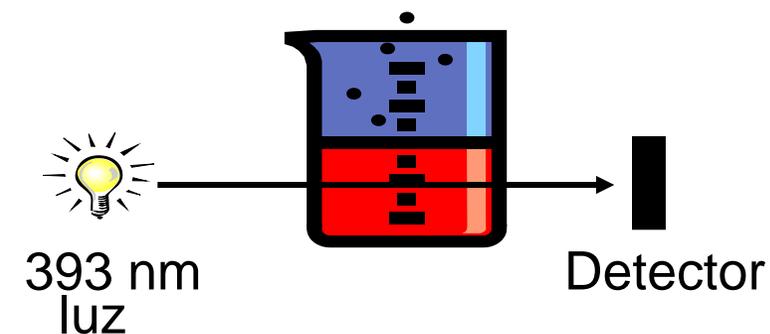


Tempo

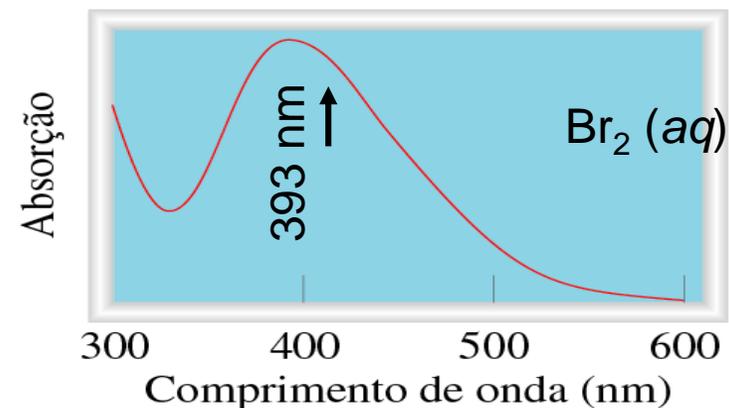


$$\text{Velocidade média} = - \frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}} = - \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

PAULA ALVARENGA



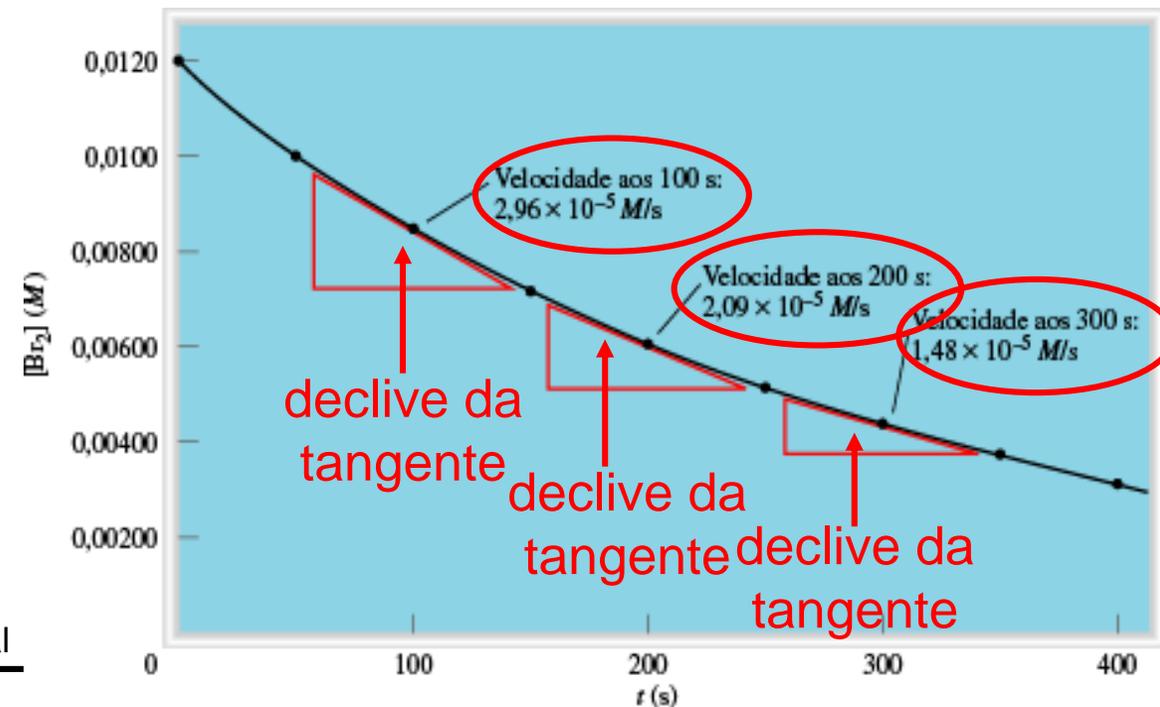
$$\Delta[\text{Br}_2] \propto \Delta \text{Absorção}$$



# VELOCIDADE MÉDIA

Tempo (s)	[Br <sub>2</sub> ] (M)	Velocidade média (M/s)
0,0	0,0120	
50,0	0,0101	3,80x10 <sup>-5</sup>
100,0	0,00846	3,28x10 <sup>-5</sup>
150,0	0,00710	2,72x10 <sup>-5</sup>
200,0	0,00596	2,28x10 <sup>-5</sup>
250,0	0,00500	1,92x10 <sup>-5</sup>
300,0	0,00420	1,60x10 <sup>-5</sup>
350,0	0,00353	1,34x10 <sup>-5</sup>
400,0	0,00296	1,14x10 <sup>-5</sup>

$$\text{Velocidade média} = - \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = - \frac{[\text{Br}_2]_{\text{final}} - [\text{Br}_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}$$



A **velocidade média** da reação não é constante ao longo do tempo, depende da concentração do reagente. No início, a concentração de Br<sub>2</sub> é elevada e a velocidade também é elevada. A velocidade da reação vai diminuindo progressivamente até alcançar um valor nulo quando a concentração de bromo molecular tiver alcançado o valor de equilíbrio.

# VELOCIDADE INSTANTÂNEA

Podemos calcular a velocidade média da reação em intervalos de tempo cada vez mais pequenos e, assim, aproximar-nos da velocidade para um determinado instante no tempo – **VELOCIDADE INSTANTÂNEA**.

**VELOCIDADE INSTANTÂNEA** = velocidade para um determinado instante no tempo

A velocidade instantânea pode ser obtida a partir de um gráfico de concentração em função do tempo – **corresponde ao declive da linha tangente à curva nesse instante**.

É habitual referirmo-nos à velocidade instantânea simplesmente como **velocidade**.

Chama-se **velocidade inicial** à **velocidade para  $t = 0$** , a velocidade da reação imediatamente após a mistura dos reagentes.

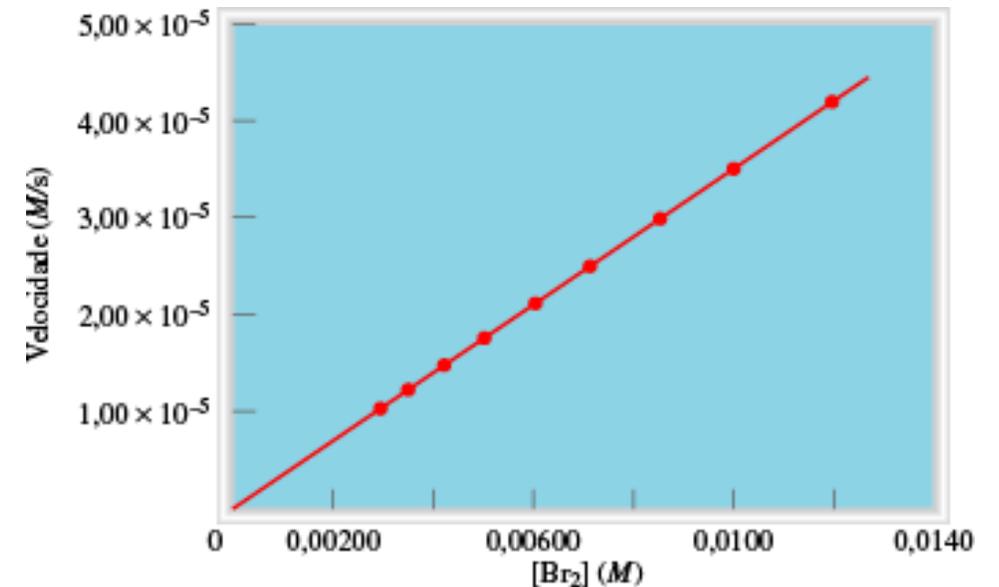


# CONSTANTE DE VELOCIDADE: constante de proporcionalidade entre a velocidade da reação e a concentração de reagentes

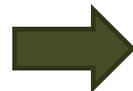
TABELA 13.1

Velocidades da Reação entre o Bromo Molecular e o Ácido Fórmico a 25°C

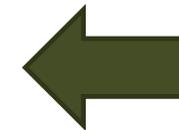
Tempo (s)	[Br <sub>2</sub> ] (M)	Velocidade (M/s)	$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{Br}_2]}$ (s <sup>-1</sup> )
00,0	0,01200	$4,20 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
50,0	0,01010	$3,52 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-3}$
100,0	0,00846	$2,96 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
150,0	0,00710	$2,49 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$
200,0	0,00596	$2,09 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$
250,0	0,00500	$1,75 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-3}$
300,0	0,00420	$1,48 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-3}$
350,0	0,00353	$1,23 \times 10^{-5}$	$3,48 \times 10^{-3}$
400,0	0,00296	$1,04 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-3}$



velocidade  $\propto$  [Br<sub>2</sub>]



velocidade = k [Br<sub>2</sub>]



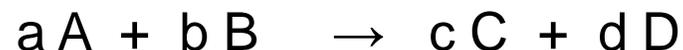
A velocidade é diretamente proporcional à concentração de Br<sub>2</sub>

PAULA ALVARENGA

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{Br}_2]} = \text{constante de velocidade} = 3,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

# LEI DE VELOCIDADE OU EQUAÇÃO CINÉTICA

**Lei de velocidade:** exprime a relação da velocidade de reação com a constante de velocidade e com as concentrações dos reagentes.



podemos escrever:

$$V = k [A]^m [B]^n$$

Onde:

- $k$  é a constante de velocidade,
- $[A]$  e  $[B]$  são as concentrações dos reagentes.
- **Expoentes  $m$  e  $n$ : ordem da reação em relação a  $A$  e  $B$** , respetivamente (números inteiros ou fracionários, que, em geral, não coincidem com os coeficientes estequiométricos  $a$  e  $b$ ).
- **$m + n =$  Ordem global da reação**

15/09/2019

# LEI DE VELOCIDADE OU EQUAÇÃO CINÉTICA

As equações cinéticas ou leis de velocidade da reação são inteiramente empíricas, podendo ser derivadas de dados experimentais.

A ordem da reação em relação a cada reagente pode ser determinada observando o efeito da variação de concentração desse reagente na velocidade reacional.

Como a concentração dos reagentes varia ao longo da reação, é mais fácil **interpretar o efeito das concentrações iniciais na velocidade inicial**.

**Exemplo** - Considere a reação hipotética:



Para a qual se terá uma lei de velocidade do tipo:  $V = k[A]^m[B]^n$

e suponha que fizemos as seguintes duas séries de experiências para **determinar m e n**:

# OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DA LEI DE VELOCIDADE

Experiências variando [A]:

Balão n°	[A] <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	[B] <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	V <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
1	1,0	1,0	1,2x10 <sup>-2</sup>
2	2,0	1,0	2,3x10 <sup>-2</sup>
3	4,0	1,0	4,9x10 <sup>-2</sup>
4	8,0	1,0	9,6x10 <sup>-2</sup>
5	16,0	1,0	1,9x10 <sup>-1</sup>

O que podemos concluir?

A velocidade inicial de reação duplica quando duplica a concentração inicial do reagente A, ou seja, a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração do reagente A → **a ordem da reação em relação a A é 1, ou seja, m = 1.**

Experiências variando [B]:

Balão n°	[A] <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	[B] <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	V <sub>0</sub> (mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
6	1,0	1,0	1,2x10 <sup>-2</sup>
7	1,0	2,0	4,8x10 <sup>-2</sup>
8	1,0	4,0	1,9x10 <sup>-1</sup>
9	1,0	8,0	7,6x10 <sup>-1</sup>
10	1,0	16,0	3,0

O que podemos concluir?

Quando [B] aumenta para o dobro a velocidade de reação aumenta aproximadamente 4 vezes, ou seja, a velocidade é proporcional ao quadrado da [B] → **a ordem da reação em relação a B é 2, ou seja, n = 2.**

# OBTENÇÃO EXPERIMENTAL DA LEI DE VELOCIDADE

A lei da velocidade é do tipo:

$$V = k[A][B]^2$$

A **constante de velocidade k** pode ser calculada a partir dos dados apresentados para qualquer dos balões. Tomando por exemplo o balão nº 1 e fazendo as substituições na equação cinética anterior:

$$1,2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1} = k (1,0 \text{ mol.l}^{-1}) (1,0 \text{ mol.l}^{-1})^2$$

Donde se tira que:

$$k = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-2}.\text{l}^2.\text{s}^{-1}$$

# A CINÉTICA QUÍMICA DO PONTO DE VISTA DA TEORIA DAS COLISÕES

**Teoria das Colisões:** para que duas moléculas reajam uma com a outra é necessário que elas colidam.

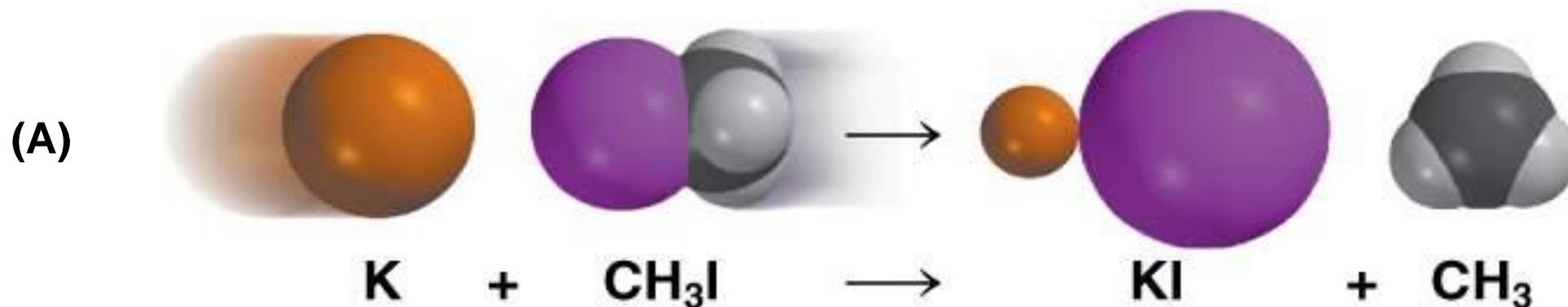
Este princípio leva-nos a prever que a velocidade de uma reação deve depender do número de colisões entre moléculas que se verifica na unidade de tempo. É pois natural que, **quanto maior for a concentração dos reagentes (maior número de moléculas por unidade de volume) maior número de colisões deve haver e, portanto, maior será a velocidade da reação.**

Porém, o número de **colisões efetivas** (colisões que dão origem a reação química) é muito inferior ao número total de colisões. A que é que isto se deve?

**1ª Razão:** Orientação relativa das moléculas quando colidem. Há orientações relativas que são favoráveis à ocorrência de reação química e há outras que o não são (*ver página seguinte*).

**2ª Razão:** A energia das moléculas que colidem (Que se pode demonstrar ser mais importante que o primeiro). De facto só há reação química quando a energia das moléculas que colidem for superior a um dado valor.

# IMPORTÂNCIA DA ORIENTAÇÃO RELATIVA DAS MOLÉCULAS QUE COLIDEM NA VELOCIDADE DA REAÇÃO



**Não há formação de produtos, devido à orientação relativa das moléculas que colidem!**

# ENERGIA DE ATIVAÇÃO ( $E_a$ )

**ENERGIA DE ATIVAÇÃO ( $E_a$ ):** energia mínima, acima da energia média dos reagentes, necessária para que haja reação química.

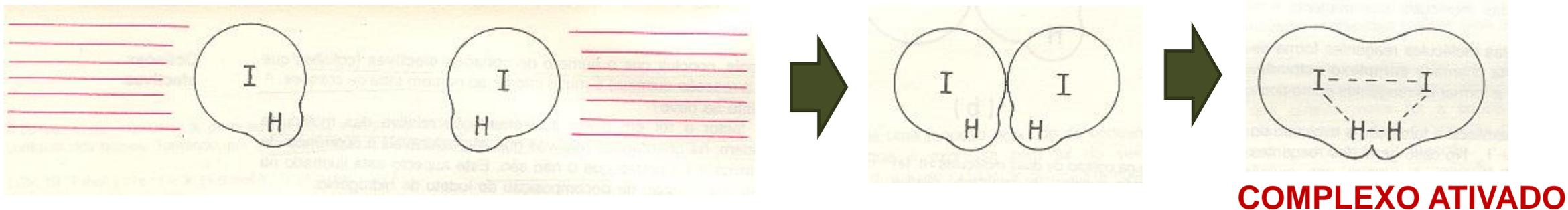
Se não possuírem esta energia, as moléculas permanecerão intactas e não haverá nenhuma alteração como resultado da colisão.

À espécie transitória formada pelas moléculas de reagentes, como resultado da colisão, antes da formação do(s) produto(s), chama-se **COMPLEXO ATIVADO**.

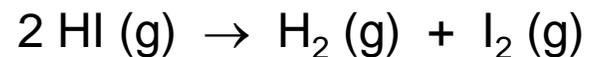
O complexo ativado tanto pode evoluir no sentido de formar os produtos, como no sentido de voltar a formar os reagentes.

O **COMPLEXO ATIVADO** é uma espécie bastante instável com uma energia potencial elevada. Podemos encarar a energia de ativação como uma barreira que evita que as moléculas de menor energia reajam.

# COMPLEXO ATIVADO

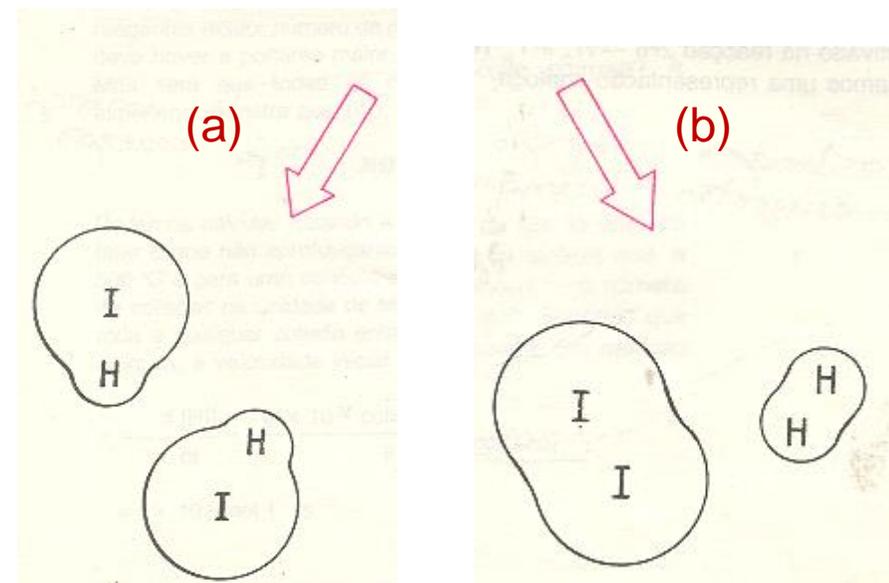


Formação e evolução do **complexo ativado** na reação:



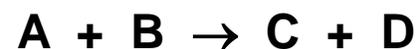
**(a)** O complexo ativado evolui no sentido de voltar a formar os reagentes.

**(b)** O complexo ativado evolui no sentido de formar os produtos.



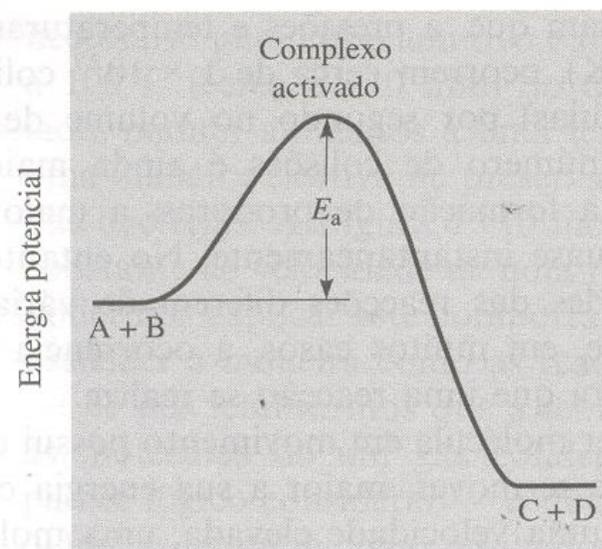
# REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA ENERGIA POTENCIAL DO SISTEMA EM FUNÇÃO DO GRAU DE AVANÇO DA REAÇÃO

Perfis de energia potencial diferentes para a reação:



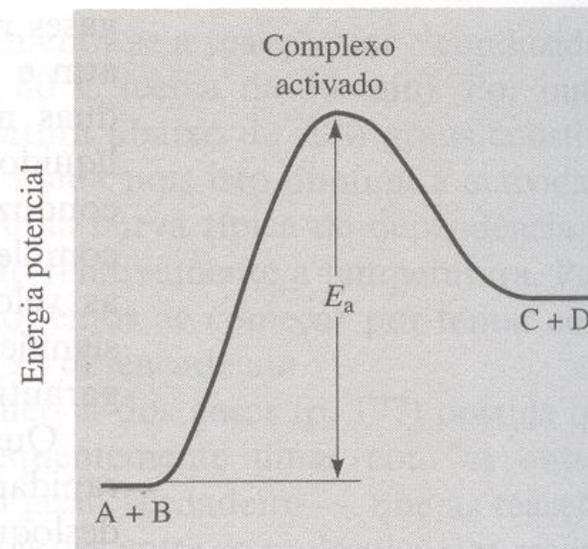
A reação será acompanhada por uma liberação de energia se os produtos forem mais estáveis do que os reagentes:  
**REAÇÃO EXOTÉRMICA**

PAULA ALVARENGA



Grau de avanço da reacção

(a)



Grau de avanço da reacção

(b)

Se os produtos forem menos estáveis do que os reagentes, a mistura reacional absorverá energia a partir do meio circundante:  
**REAÇÃO ENDOTÉRMICA**

15/09/2019

# EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

A velocidade das reações químicas aumenta, em geral, com a temperatura. Mais precisamente, **são as constantes de velocidade k que aumentam com a temperatura.**

**EQUAÇÃO DE ARRHENIUS:** Mostra a dependência da constante de velocidade de uma reação relativamente à temperatura.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

onde:

**E<sub>a</sub>**: energia de ativação da reação (J mol<sup>-1</sup>);

**R**: constante dos gases perfeitos (8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>);

**T**: temperatura absoluta (K);

**e**: base dos logaritmos naturais;

**A**: fator de frequência (representa a frequência colisional entre moléculas e pode ser considerado constante para um dado sistema reacional numa gama de temperaturas bastante larga).

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

Desta equação pode observar-se que:

- quanto maior for a **energia de ativação** de uma reação química mais lenta ela será.
- quanto maior for a **temperatura** maior será a velocidade da reação.

Isto verifica-se porque, **com o aumento da temperatura (T):**

- maior será o número de moléculas cuja energia é igual ou superior à energia de ativação.
- aumenta a energia cinética das moléculas, o que faz aumentar o número de choques por unidade de tempo.

# COMO CALCULAR A $E_a$ ?

Aplicando logaritmos naturais a cada um dos membros da Equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln (A e^{-E_a/RT})$$

$$\Leftrightarrow \ln k = \ln A - E_a/RT \quad \Leftrightarrow \quad \ln k = (-E_a/R) (1/T) + \ln A$$

Esta equação assume a forma de uma relação linear do tipo:

$$y = m x + b$$

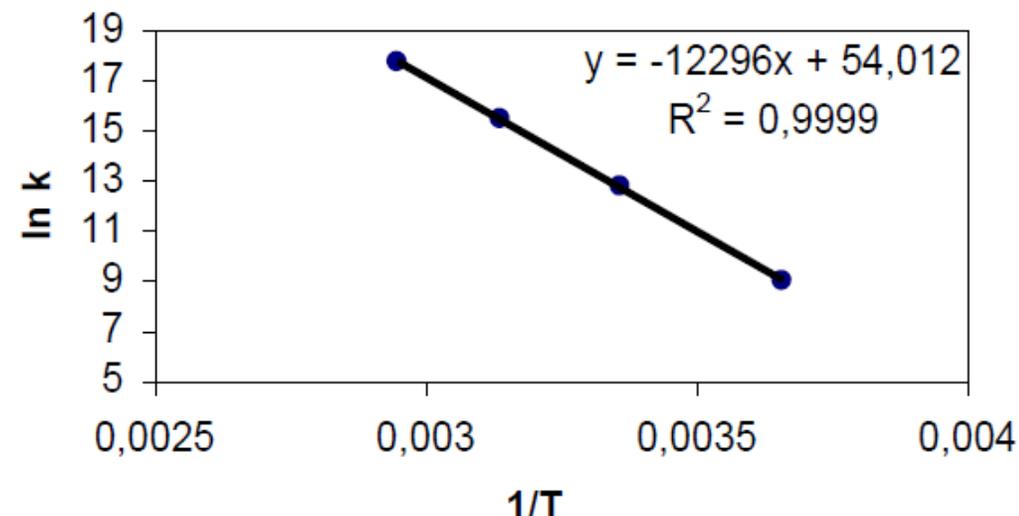
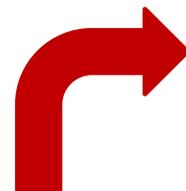
com:

$$y = \ln k$$

$$m = - E_a/R \text{ (declive da recta)}$$

$$x = 1/T$$

$$b = \ln A \text{ (ordenada na origem)}$$



Assim sendo, uma **representação gráfica de  $\ln k$  em função de  $1/T$**  permite obter uma reta cujo **declive  $m$**  é igual a  **$-E_a/R$**  e cuja **ordenada na origem  $b$**  é  **$\ln A$** .

# CATÁLISE

Um **CATALISADOR** é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química, sem ser consumida durante essa reação.

Pelo contrário, às substâncias que atuam fazendo baixar a velocidade das reações chamamos **inibidores**.

O catalisador reage de modo a formar um intermediário, que é regenerado numa etapa subsequente da reação.

**O CATALISADOR ATUA FAZENDO BAIXAR A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO.**

PAULA ALVARENGA

