

Físico-Química III

Velocidades das Reações Químicas

Este material está disponível no endereço:

<http://otaviosantana.cjb.net/>

Velocidades das Reações Químicas

Programa da Disciplina: Conteúdo

• CONTEÚDO

- **Velocidades das Reações Químicas:**
 - Técnicas Experimentais; Cinética Química Empírica; Explicação das Leis de Velocidade.
- Dinâmica Molecular das Reações.
- Cinética das Reações Complexas.
- Processos em Superfícies Sólidas.

Cont. | Parte 1 | Parte 2 | Parte 3 | Parte 4 | Parte 5 | Parte 6 | Parte 7 | Parte 8

Prof. Dr. Otávio Santana

2

Velocidades das Reações Químicas

Introdução

• Breve Histórico

- **1777:** Carl Friedrich Wenzel¹ descreveu, qualitativamente, os resultados de algumas medidas das velocidades de dissolução de metais em ácidos.
 - Observou-se que a velocidade aumentava com o aumento da concentração do ácido.
- **1818:** Louis Jacques Thénard estudou a velocidade de decomposição do H_2O_2 (uma substância que ele mesmo descobriu).
 - No entanto, até então não existia uma descrição quantitativa das velocidades das reações sob investigação.
- ¹ Contemporâneo a Lavoisier, que é considerado o pai da Química

Prof. Dr. Otávio Santana

3

Velocidades das Reações Químicas

Introdução

• Qual a importância destes estudos?

- As investigações podem fornecer evidências essenciais sobre os mecanismos que estão por trás dos processos químicos.
 - As evidências também podem surgir de estudos não-cinéticos (ex.: detecção de intermediários e de estudos com isótopos), mas somente uma análise cinética leva a resultados satisfatório.
- É possível, em muitos casos, otimizar a velocidade através de uma escolha apropriada das condições experimentais.
 - Cinética Química Empírica podem variar em uma ampla faixa: de 10^2 segundos a mais de 10^8 anos!
- Ainda há muitos problemas não resolvidos em cinética química, apesar do conhecimento razoável já disponível.

Velocidades das Reações Químicas

Introdução

• Qual a importância destes estudos?

Ramo*	Aplicação
Orgânica e Inorgânica	Mecanismos de reação
Eletroquímica	Processos de eletrodo
Engenharia Química	Projeto de reatores
Farmacologia	Ação de medicamentos
Física	Processos nucleares
Biologia	Crescimento de bactérias e processos fisiológicos (ex.: digestão)

* Fonte: Keith J. Laidler

Velocidades das Reações Químicas

Introdução

• Escopo da Cinética Química

- A Cinética Química trata das velocidades das reações e dos fatores que a afetam (que muitas vezes controlamos), tais como concentrações, pressão, temperatura e catalisadores.
- Utilizam-se equações diferenciais que, uma vez resolvidas, possibilitam determinar a composição da mistura reacional em qualquer instante posterior ao início da reação.
- Muitos métodos, tanto teóricos e quanto experimentais, foram desenvolvidos para o estudo das reações, incluindo reações muito rápidas, como é o caso das explosões.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

- **Dados básicos da cinética**

- Concentrações dos reagentes e produtos em tempos diferentes a partir do início da reação em uma determinada temperatura.

- **Aspectos Críticos:**

- **Temperatura:**

- As velocidades da maioria das reações dependem da temperatura, de modo que, em geral, a temperatura deve ser controlada.

- **Concentrações:**

- É necessário acompanhar o avanço da reação. O método a ser utilizado depende das espécies envolvidas e da velocidade.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

- **Dados básicos da cinética**

- **Aspecto crítico: Temperatura.**

- As velocidades da maioria das reações dependem da temperatura, de modo que, em geral, a temperatura deve ser controlada.

- Reações em fase gasosa são muitas vezes realizadas em um vaso de reação em contato térmico com um bloco metálico.

- Reações em fase líquida (mesmo as que ocorrem em fluxo) podem ser realizadas em termostatos eficientes.

- É possível alcançar temperaturas muito baixas escoando um líquido criogênico em torno do vaso reacional, ou mergulhando o vaso reacional em um recipiente termicamente isolado contendo um líquido criogênico (como hélio ou nitrogênio líquido).

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

- **Dados básicos da cinética**

- **Aspecto crítico: Concentrações.**

- O acompanhamento das concentrações constitui a maior dificuldade experimental em cinética química.

- Não se pode interromper a reação, muito embora seja possível reduzir bastante a velocidade de uma reação pelo resfriamento da mesma, uma vez que a velocidade da grande maioria das reações depende da temperatura.

- Em geral se investiga uma propriedade física que está relacionada à concentração de uma dada espécie química que, monitorada ao longo do tempo, possibilita determinar a composição da mistura.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

- **Dados básicos da cinética**

- **Aspecto crítico: Concentrações.**

- O acompanhamento das concentrações constitui a maior dificuldade experimental em cinética química.
- É necessário que a velocidade de resposta da propriedade a ser medida seja bem maior que a velocidade da reação sob investigação, de modo que seja pequeno o avanço da reação durante o tempo de medição.
- Além disso, o tempo de mistura e o tempo para que os reagentes atinjam a temperatura desejada deve ser desprezível em relação à velocidade da reação.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

- **Dados básicos da cinética**

- **Aspecto crítico: Concentrações.**

- O acompanhamento das concentrações constitui a maior dificuldade experimental em cinética química.
- Algumas propriedades físicas que podem ser utilizadas para a determinação da composição da mistura:
 1. Rotação ótica para substâncias opticamente ativas.
 2. Espectros de absorção e análise colorimétrica.
 3. Medida do índice de refração.
 4. Medida da constante dielétrica.
 5. Medidas de condutividade.
 6. Monitoramento da pressão para reações envolvendo gases.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

- **Dados básicos da cinética**

- **Aspecto crítico: Concentrações.**

- Como as reações atingem o equilíbrio em uma ampla faixa de tempo, diferentes técnicas podem ser empregadas em cada caso.
- Uma técnica bastante utilizada para acompanhar reações em fase líquida é a espectrofotometria, sendo particularmente útil quando uma substância absorve fortemente em uma região de fácil acesso no espectro eletromagnético.
- Se na reação houver variação no número ou tipo de íons, pode-se acompanhar a reação a partir de medidas da condutividade elétrica da solução, ou do pH, caso uma das espécies seja o íon hidrogênio.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

• Dados básicos da cinética

– Aspecto crítico: Concentrações.

- Como as reações atingem o equilíbrio em uma ampla faixa de tempo, diferentes técnicas podem ser empregadas em cada caso.
- Para reações que ocorrem com pelo menos um componente gasoso em um sistema a volume constante, a medida da pressão em função do tempo possibilita acompanhar o avanço da reação (como no exemplo a seguir).
- Outros métodos de determinação da composição incluem a espectroscopia resolvida no tempo, espectrometria de massa e ressonância magnética nuclear e do spin do elétron (no caso de reações que envolvem radicais ou espécies paramagnéticas).

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex. #1: Monitoramento do avanço de uma reação

- Determine como varia a pressão do sistema reacional na decomposição em fase gasosa: $N_2O_{3(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$. Admita que o sistema está sob volume e temperatura constantes, e que o gás se comporta idealmente.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

• Técnicas para o acompanhamento das reações

– #1: Análise em Tempo Real

- A composição do sistema reacional é analisada durante o avanço da reação, pelo monitoramento direto da solução ou a partir de uma amostra retirada para análise.
- Útil para reações lentas, de modo que seja pequeno o avanço adicional durante o tempo necessário à análise.

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

• Técnicas para o acompanhamento das reações

– #2: Métodos de Extinção

- Baseiam-se na interrupção da reação após certo tempo de avanço, o que possibilita a análise da composição reacional por técnicas lentas, bem como o isolamento de intermediários.
- Útil para reações lentas, de modo que seja pequeno o avanço adicional durante o tempo necessário à interrupção.
- A interrupção pode ser promovida por via química (adicionando-se outro reagente [análise lenta]) ou por via física (congelando-se rapidamente a mistura [análise espectroscópica]).

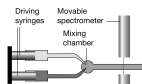
Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

• Técnicas para o acompanhamento das reações

– #3: Método do Escoamento

- Os reagentes entram em uma câmara de misturação e reagem ao fluir por um tubo de saída.
- A composição é analisada em diversos pontos do tubo, o que é equivalente ao monitoramento em diversos instantes.



- Desvantagem: grande volume de solução utilizado, especialmente quando a reação é rápida, pois é necessário provocar um grande espalhamento da solução ao longo do tubo de saída.

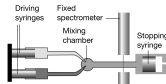
Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

• Técnicas para o acompanhamento das reações

– #4: Escoamento Interrompido

- Os reagentes entram em uma câmara de misturação e reagem ao fluir por um tubo de saída, direcionada a uma seringa frenadora.
- A reação continua e é monitorada, em geral, por técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo.



- Destaque: útil para reações rápidas que ocorrem em escala de tempo de milissegundos a segundos e na investigação de pequenas amostras (ex.: reações bioquímicas).

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

• Técnicas para o acompanhamento das reações

– #5: Fotólise de Flash

- Uma amostra é exposta a um rápido pulso luminoso, que inicia a reação em uma câmara reacional.
- A reação se inicia a partir da formação de espécies reativas, como uma molécula excitada, um radical ou um íon.
- A reação é monitorada, em geral, por técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo, sendo útil para reações rápidas.
- Atualmente se utilizam lasers com largura de pulso de femto a nanossegundos.
- Os espectros são obtidos em uma série de tempos seguindo a excitação do laser.

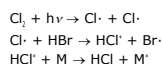
Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

• Técnicas para o acompanhamento das reações

– #5: Fotólise de Flash

- Uma amostra é exposta a um rápido pulso luminoso, que inicia a reação em uma câmara reacional.
- Um exemplo de aplicação da técnica envolvendo a formação de um radical é o da dissociação do Cl_2 induzida por luz:



$\text{HCl}\cdot$ = Molécula termicamente excitada.

M = Corpo de choque (ex.: molécula não reativa ou a parede do recipiente).

Velocidades das Reações Químicas

Técnicas Experimentais

Fim da Parte 1

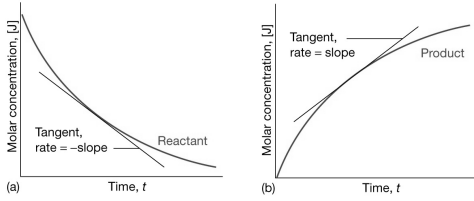
Cinética Química Empírica

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• A definição da velocidade

- A velocidade de reação pode ser obtida a partir da dependência das concentrações com o tempo:

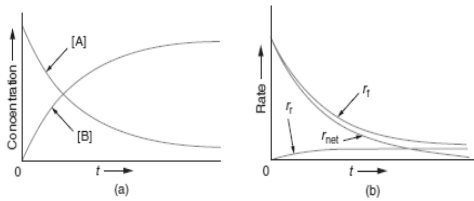


Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• A definição da velocidade

- Em geral as reações químicas caminham para um estado de equilíbrio, em que as concentrações não mais variam:



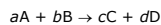
- A medida que a reação se aproxima do estado de equilíbrio as velocidades direta e inversa se aproximam.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• A definição da velocidade

- Para uma reação da forma:



tem-se um conjunto de velocidades:

$$v = \underbrace{-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}}_{\text{Velocidade de consumo}} = \underbrace{-\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}}_{\text{Velocidade de consumo}} = \underbrace{+\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}}_{\text{Velocidade de formação}} = \underbrace{+\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}}_{\text{Velocidade de formação}}$$

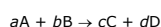
em que "j" representa o coeficiente estequiométrico, "[J]" a concentração da espécie "j".

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• A definição da velocidade

– Para uma reação da forma:



tem-se um conjunto de velocidades relacionadas:

$$v = \underbrace{-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}}_{\text{Velocidade de consumo}} = \underbrace{-\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}}_{\text{Velocidade de consumo}} = \underbrace{+\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}}_{\text{Velocidade de formação}} = \underbrace{+\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}}_{\text{Velocidade de formação}}$$

em que "j" representa o coeficiente estequiométrico, "[J]" a concentração da espécie "J" e "v" a veloc. da reação.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

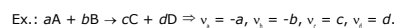
• A definição da velocidade

– Observações:

• As velocidades de consumo e de formação são definidas com sinais de modo a torná-las quantidades positivas.

• A definição para a velocidade da reação pode ser vista como a "velocidade da variação do grau de avanço ξ da reação".

• No tratamento numérico se utilizam "números estequiométricos" ν_j , que são negativos para reagentes e positivos para produtos.



• Reações Homogêneas \leftrightarrow Concentrações Molares [J]. $\rightarrow \text{mol}\cdot\text{L}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
Reações Heterogêneas \leftrightarrow Densidades Superficiais σ . $\rightarrow \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#2: Interpretação da velocidade de uma reação

– Para a reação: $2 \text{NOBr}_{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$, a velocidade de formação do NO, obtida experimentalmente em determinada condição, é de $0,16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$. (a) Qual a velocidade da reação e (b) qual a velocidade de consumo de NOBr?

Como: $\nu_{\text{NO}} = +2$, $\nu_{\text{NOBr}} = -2$, tem-se:

$$\underbrace{+\frac{d[\text{NO}]}{dt}}_{\text{Velocidade de formação do NO}} = 0,16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} \Rightarrow v = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 0,080 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\underbrace{-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt}}_{\text{Velocidade de formação do NOBr}} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} \Rightarrow \underbrace{-\frac{d[\text{NOBr}]}{dt}}_{\text{Velocidade de formação do NOBr}} = 0,16 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#3: Interpretação da velocidade de uma reação

- A velocidade de variação da molaridade dos radicais $\text{CH}_3\cdot$ na reação: $2 \text{CH}_3\cdot(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(g)$ é de $-1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, obtida experimentalmente em determinada condição. (a) Qual a velocidade da reação e (b) de formação de CH_3CH_3 ?

Resp.: (a) $v = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $v_{\text{CH}_3\text{CH}_3} = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Questão 5:

- A velocidade da reação $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 3\text{C} + \text{D}$ é $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Dê as velocidades de formação e de consumo dos participantes do sistema reacional.

Resp.: $v_{\text{A}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $v_{\text{B}} = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;
Resp.: $v_{\text{C}} = 3,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $v_{\text{D}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Questão 6:

- A velocidade de formação de C na reação $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C} + 3\text{D}$ é $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Dê (a) a velocidade da reação e (b) as velocidades de formação e de consumo dos participantes do sistema reacional.

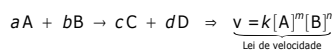
Resp.: (a) $v = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;
Resp.: (b) $v_{\text{A}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $v_{\text{B}} = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $v_{\text{D}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Leis de Velocidade e Termos Cinéticos

- As equações mostradas até aqui mostram como definimos a velocidade de uma reação. Mas como a velocidade varia com a composição da mistura?
- Em geral, verifica-se experimentalmente que, em uma determinada temperatura, a velocidade varia segundo uma equação da forma:



- A constante "k" é a constante de velocidade da reação. $\rightarrow k = f(T)$
- Os expoentes "m" e "n" são chamados ordens parciais da reação.
- A ordem global da reação é a dada pela soma das ordens parciais.
- Os termos cinéticos ("k", "m" e "n") são obtidos experimentalmente.

Velocidades das Reações Químicas

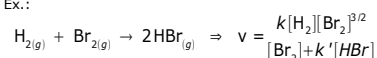
Cinética Química Empírica

Leis de Velocidade e Termos Cinéticos

- Observações:

- Mais formalmente, uma lei de velocidade é uma expressão que fornece a relação entre a velocidade da reação e a concentração de todas as espécies presentes na mistura reacional.
- No entanto, em geral nas situações em que se está longe do equilíbrio, a velocidade da reação depende apenas das concentrações dos reagentes.
- É possível que uma reação não possua uma ordem global ou parcial definidas.

Ex.:



Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Leis de Velocidade e Termos Cinéticos

- Observações:

- Uma vez determinada a constante de velocidade e as ordens parciais da reação, pode-se prever a velocidade da reação a partir da composição da mistura.
- Além disto, a partir da lei de velocidade pode-se prever a composição da mistura em qualquer instante após o início da reação.
- É possível inferir o mecanismo da reação a partir da lei de velocidade: o mecanismo deve ser compatível.
 \rightarrow A análise possibilita descartar mecanismos, mas não confirmá-lo.
- Ordens de reação podem ser fracionárias ou mesmo nulas.
 \rightarrow Reações heterogêneas geralmente possuem ordem global nula.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade e Termos Cinéticos

– Problemas a serem resolvidos:

1. Determinação da lei de velocidade a partir de dados experimentais.
2. Determinação da dependência da constante k com a temperatura.
3. Determinação do mecanismo compatível com a lei de velocidade.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Determinação da Lei de Velocidade

– Método #1: Método do Isolamento⁽¹⁾

- Este método consiste em se manter em excesso a concentração de todos os reagentes, exceto a de um, para o qual se deseja determinar a ordem parcial.
- Assume-se que as concentrações em excesso são constantes durante a reação.

$$v = k[A]^m[B]_0^n \Rightarrow \underbrace{v}_{\text{A isolado}} \approx k'[A]^m, \quad k' = k[B]_0^n, \quad [B]_0 \approx \text{Constante}$$

- O procedimento é repetido isolando-se separadamente cada reagente, até que todas as ordens parciais sejam obtidas.

⁽¹⁾ W. Esson, *Philos. Trans.*, 158, 117 (1867)

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Determinação da Lei de Velocidade

– Método #2: Velocidades Iniciais (ou Diferencial)⁽¹⁾

- Este método, geralmente, utilizado em conjunto com o método do isolamento, consiste na medida da velocidade no início da reação para diferentes concentrações iniciais do reagente isolado.
- Trabalha-se com o logaritmo da equação da lei de velocidade com o objetivo de obter a equação de uma reta.

$$v \approx k'[A]^m \Rightarrow v_0 \approx k'[A]_0^m \Rightarrow \log(v_0) = m \log([A]_0) + \log(k')$$

Equação de uma reta: $y = mx + b$

- Coeficiente angular: Ordem parcial " m " em relação ao reagente A.
- Coeficiente linear: Constante k' da reação com A isolado.

⁽¹⁾ J. H. van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, Amsterdam (1884)

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Determinação da Lei de Velocidade

– Método #2: Velocidades Iniciais (ou Diferencial) ⁽¹⁾

- Este método, geralmente, utilizado em conjunto com o método do isolamento, consiste na medida da velocidade no início da reação para diferentes concentrações iniciais do reagente isolado.
- **Nota 1:** Este método é mais aplicável a reações razoavelmente lentas, de modo que a velocidade pode ser obtida com certa confiabilidade antes que a reação progrida apreciavelmente.
- **Nota 2:** É possível que o tratamento de dados não leve a uma reta, o que indica que a lei de velocidade é mais complexa, não possuindo uma ordem definida (ex.: reação de formação do Hbr).
- **Nota 3:** As ordens assim obtidas são denominadas "ordens de reação reais", pois não sofrem interferências dos produtos.

⁽¹⁾ J. H. van't Hoff, *Etudes de dynamique chimique*, Amsterdam (1884)

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#4: Determinação dos termos cinéticos

– Para a reação: $2 I_{(g)} + Ar_{(g)} \rightarrow I_{2(g)} + Ar_{(g)}$, as seguintes velocidades iniciais foram obtidas:

$[I]_0/10^{-3} \text{molL}^{-1}$	1,0	2,0	4,0	6,0
$v_0/\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$	(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 de Ar foram (a) $1,0 \text{ mmolL}^{-1}$, (b) $5,0 \text{ mmolL}^{-1}$ e (c) 10 mmolL^{-1} . Determine a ordem da reação em relação às concentrações de I e de Ar e a constante de velocidade.

→ Objetivo: determinar "k", "m" e "n" para: $v = k [I]^m [Ar]^n$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#4: Determinação dos termos cinéticos

Etapa 1: Inicialmente, reescreve-se a tabela com os valores transformados para a escala logarítmica:

$\log([I]_0)$	-5,00000	-4,69897	-4,39794	-4,22185
$\log(v_0)$	(a) -3,06048	-2,45842	-1,85699	-1,50446
	(b) -2,36151	-1,75945	-1,15739	-0,80410
	(c) -2,06098	-1,45967	-0,86012	-0,50446

Nota 1: Estes dados serão utilizados para construir o gráfico de $\log(v_0) \times \log([I]_0)$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Ex.#4: Determinação dos termos cinéticos

Método Simplificado: após o tratamento algébrico, complete os dados em uma tabela, com a estrutura abaixo, para "n".

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= k [B]_1^n \\ v_2 &= k [B]_2^n \end{aligned} \right\} v_2 = \left(\frac{[B]_2}{[B]_1} \right)^n \Rightarrow n = \frac{\log(v_2/v_1)}{\log([B]_2/[B]_1)}, [A]=\text{const.}$$

	(b,a)	(c,b)
n	1	0,9983
	2	0,9958
	3	0,9875
	4	0,9954

} n = 1

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Ex.#4: Determinação dos termos cinéticos

Método Simplificado: uma vez determinado as ordens parciais "m" e "n", determine o valor da constante k.

$$v = k[A]^m[B]^n \Rightarrow k = \frac{v}{[A]^m[B]^n}$$

k	1,a	8,70x10 ⁹
	2,a	8,70x10 ⁹
	3,a	8,69x10 ⁹
	4,a	8,69x10 ⁹
	1,b	8,70x10 ⁹

} k = 8,70x10⁹ L²mol⁻²s⁻¹

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Ex.#5: Determinação dos termos cinéticos

- A velocidade inicial de uma reação depende da concentração de uma substância J conforme os seguintes dados:

[J]/10 ⁻² molL ⁻¹	5,0	8,2	17	30
v _J /10 ⁻⁷ molL ⁻¹ s ⁻¹	3,6	9,6	41	130

Determine a ordem da reação em relação às concentrações de J e a constante de velocidade.

- Objetivo: determinar "k" e "m" para: $v = k[J]^m$
- Resposta: $m = 2, k = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Questão 9:

- A 518 °C, a velocidade de decomposição de uma amostra de acetaldeído gasoso, inicialmente na pressão de 363 torr, é de $1,07 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$, quando 5,0 % reagiram, e de $0,76 \text{ torr}\cdot\text{s}^{-1}$, quando 20,0 % reagiram. Determine a ordem da reação e a constante de velocidade da reação.

Resp.: (a) Segunda ordem; (b) $k \approx 9,02 \times 10^{-6} \text{ torr}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Fim da Parte 2

Cinética Química Empírica

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

- As leis de velocidades trabalhadas até aqui correspondem a equações diferenciais que fornecem a velocidade em função da composição da mistura.
- Uma lei de velocidade integrada é obtida integrando-se a lei de velocidade correspondente, e fornece a composição da mistura em função.
- Uma integração analítica pode ser facilmente realizada nos casos simples de reações de primeira e de segunda ordens.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

– Ordem Zero:

- Uma lei de velocidade de ordem zero que descreve o consumo de um reagente A tem a forma:

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

leva a seguinte lei de velocidade integrada:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Equação de uma reta: $y = mx$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

– Ordem Zero:

- A lei de velocidade integrada para uma reação de ordem zero é a equação de uma reta.
- Se a reação sob investigação for de ordem zero, o gráfico de [A] contra t será uma reta de inclinação -k.
- Pode-se utilizar a equação para testar a hipótese que a reação seja de primeira ordem em relação a A e determinar a constante k.

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Equação de uma reta: $y = mx$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

– Ordem Zero:

- Tempo de Meia-Vida ($t_{1/2}$): tempo necessário para que a concentração [A] caia para metade do valor inicial $[A]_0$.
- Uma reação de ordem zero possui um tempo de meia-vida que depende da concentração inicial.
- O tempo de meia-vida para uma reação de ordem zero aumenta com o aumento da concentração inicial.

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

- Primeira Ordem:

- Uma lei de velocidade de primeira ordem que descreve o consumo de um reagente A tem a forma:

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

leva a seguinte lei de velocidade integrada:

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad \Leftrightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Equação de uma reta: $y = mx$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

- Primeira Ordem:

- Primeira expressão: A lei de velocidade integrada para uma reação de primeira ordem é a equação de uma reta.
- Se a reação sob investigação for de primeira ordem, o gráfico de $\ln([A]/[A]_0)$ contra t será uma reta de inclinação $-k$.
- Pode-se utilizar a equação para testar a hipótese que a reação seja de primeira ordem em relação a A e determinar a constante k .

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad \Leftrightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Equação de uma reta: $y = mx$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

- Primeira Ordem:

- Segunda expressão: A lei de velocidade integrada para uma reação de primeira ordem indica um decaimento exponencial para [A].
- A equação na segunda forma possibilita obter diretamente a concentração de A em qualquer tempo t após o início da reação
- A velocidade do decaimento é dada pelo valor da const. de vel.: k pequeno \rightarrow decaimento lento; k grande \rightarrow decaimento rápido.

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad \Leftrightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Equação de uma reta: $y = mx$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

– Primeira Ordem:

- Constante de Tempo (τ): tempo necessário para que a concentração $[A]$ caia para $1/e$ do valor inicial $[A]_0$.
- Uma reação de primeira ordem possui uma constante de tempo bem definida, independente da concentração inicial.
- Este fato pode ser explorado para testar a hipótese de que a reação é de primeira ordem.

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{e} \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -\ln(e) = -k\tau \Leftrightarrow \tau = \frac{1}{k}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex. #6: Análise de uma reação de primeira ordem

- Os dados abaixo se referem a pressão parcial do azometano na sua decomposição (sob 600K): $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/(10 ² Torr)	8,20	5,72	3,99	2,78	1,94

Confirme, a partir dos dados, que a reação é de primeira ordem.

- Como: $p_i \propto [A]$, podemos plotar $\ln(p/p_0)$ vs t e analisar o gráfico.

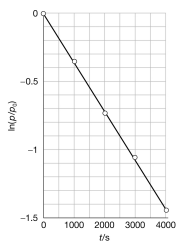
t/s	0	1000	2000	3000	4000
$\ln(p/p_0)$	0	-0,360	-0,720	-1,082	-1,441

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex. #6: Análise de uma reação de primeira ordem

- O gráfico obtido a partir dos dados confirma que a reação é de primeira ordem e fornece o valor da constante k .



Coefficiente Angular = $-3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$k = 3,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Nota: o valor da constante foi obtido por um programa, a partir do qual o gráfico foi obtido por ajuste dos mínimos quadrados. No entanto, o valor de k pode ser estimado a partir de cálculos simples como os mostrados no exemplo anterior.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#7: Análise de uma reação de primeira ordem

- Os dados abaixo se referem concentração do N_2O_5 em bromo líquido: $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$.

t/s	0	200	400	600	1000
$[N_2O_5]/(mol\cdot L^{-1})$	0,110	0,073	0,048	0,032	0,014

Confirme, a partir dos dados, que a reação é de primeira ordem.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

– Segunda Ordem:

- Uma lei de velocidade de segunda ordem que descreve o consumo de um reagente A tem a forma:

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

leva a seguinte lei de velocidade integrada:

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

Equação de uma reta: $y = mx + b$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

– Segunda Ordem:

- Primeira expressão: A lei de velocidade integrada para uma reação de segunda ordem é a equação de uma reta.
- Se a reação sob investigação for de primeira ordem, o gráfico de $1/[A]$ contra t será uma reta de inclinação $+k$ e coef. linear $1/[A]_0$.
- Pode-se utilizar a equação para testar a hipótese que a reação seja de segunda ordem em relação a A e determinar a constante k .

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

Equação de uma reta: $y = mx + b$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Leis de Velocidade Integradas

Segunda Ordem:

- Segunda expressão: A lei de velocidade indica um decaimento mais lento para [A] comparada a uma reação de primeira ordem.
- A equação na segunda forma possibilita obter diretamente a concentração de A em qualquer tempo t após o início da reação
- A velocidade do decaimento é dada pelo valor da const. de vel.: k pequeno \rightarrow decaimento lento; k grande \rightarrow decaimento rápido.

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

Equação de uma reta: $y = mx + b$

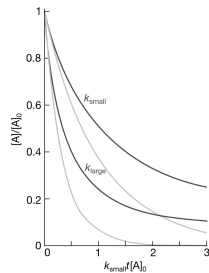
Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Leis de Velocidade Integradas

Segunda Ordem x Primeira Ordem:

- Para reações com velocidades iniciais idênticas, a reação de segunda ordem apresenta um decaimento mais lento da concentração de [A].
- Muitas substâncias nocivas ao meio ambiente se decompõem segundo uma reação de segunda ordem, podendo existir por longos períodos em baixas concentrações.



Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Leis de Velocidade Integradas

Segunda Ordem:

- Tempo de Meia-Vida ($t_{1/2}$): tempo necessário para que a concentração [A] caia para metade do valor inicial $[A]_0$.
- Uma reação de segunda ordem possui um tempo de meia-vida que depende da concentração inicial.
- O tempo de meia-vida para uma reação de segunda ordem aumenta com a diminuição da concentração inicial.

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

- Ordem n :

- Uma lei de velocidade de ordem n (diferente de 1) que descreve o consumo de um reagente A tem a forma:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n, \quad n \neq 1$$

leva a seguinte lei de velocidade integrada:

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt \Leftrightarrow [A] = \frac{[A]_0^{n-1}}{1 + (n-1)kt[A]_0^{n-1}}$$

Equação de uma reta: $y = mx + b$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

- Outros Casos:

- O mesmo procedimento é utilizado para obter leis de velocidade integradas de qualquer ordem.
- No entanto, no caso de leis de velocidade que envolvem mais de um reagente, a lei integrada depende da estequiometria da reação.
- Ex.: Para um sistema reacional com lei de velocidade igual a: $v = k[A][B]$, se a estequiometria da reação for: $A + B \rightarrow P$:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \Rightarrow \frac{1}{([B]_0 - [A]_0)} \ln \left(\frac{([B]_0 - x)/[B]_0}{([A]_0 - x)/[A]_0} \right) = kt$$

onde x é a extensão da reação.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Leis de Velocidade Integradas

- Outros Casos:

- O mesmo procedimento é utilizado para obter leis de velocidade integradas de qualquer ordem.
- No entanto, no caso de leis de velocidade que envolvem mais de um reagente, a lei integrada depende da estequiometria da reação.
- Ex.: Para um sistema reacional com lei de velocidade igual a: $v = k[A][B]$, se a estequiometria da reação for: $A + 2B \rightarrow P$:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \Rightarrow \frac{1}{([B]_0 - 2[A]_0)} \ln \left(\frac{([B]_0 - 2x)/[B]_0}{([A]_0 - x)/[A]_0} \right) = kt$$

onde x é a extensão da reação.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Questão 10:

- A 518 °C, a meia-vida da decomposição de uma amostra de acetaldeído gasoso, inicialmente a 363 torr, é de 410 s. Quando a pressão era de 169 torr, a meia-vida foi de 880 s. Determine a ordem da reação. Reação: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$.

Resp.: Segunda ordem.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Questão 11:

- A constante k da reação primeira ordem $2\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ é de $3,38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (25 °C). (a) Qual a meia-vida do N_2O_3 ? (b) Qual a pressão após 10 s e após 10 min, sendo de 500 torr a pressão inicial?

Resp.: (a) $t_{1/2} \approx 1,03 \times 10^4 \text{ s}$; (b) $p \approx 499,7 \text{ torr}$ e $480,1 \text{ torr}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Questão 12:

- Uma reação de segunda ordem do tipo $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ foi conduzida em uma solução que inicialmente era 0,050 M em A e 0,080 M em B. Depois de 1,0 h, a concentração de A caiu para 0,020 M. (a) Estime a constante de velocidade e (b) a meia-vida dos reagentes.

Resp.: (a) $k \approx 4,13 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
(b) $t_{1/2}^{(A)} \approx 2,57 \times 10^3 \text{ s}$, $t_{1/2}^{(B)} \approx 7,39 \times 10^3 \text{ s}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Fim da Parte 3

Cinética Química Empírica

Prof. Dr. Otávio Santana

89

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Na cinética empírica geralmente se trabalha longe da condição de equilíbrio, de modo a se desconsiderar a reação inversa.
- Próximo ao equilíbrio, as concentrações dos produtos não podem ser desprezadas, bem como a reação inversa.
 - Veremos o caso especial do sistema próximo do equilíbrio no qual as reações direta e inversa são ambas de primeira ordem.
 - Este é o caso típico de muitas reações de isomerização, e o seu tratamento é o mesmo a ser utilizado nos demais casos.
 - Em seguida veremos alguns casos adaptados...

Prof. Dr. Otávio Santana

90

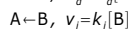
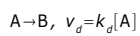
Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- **Ex.1:** Consideremos o sistema que tem as reações direta e inversa de primeira ordem:



- Quando a velocidade da reação inversa não pode ser desconsiderada:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] - k_i[B]$$

Prof. Dr. Otávio Santana

91

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- Para resolver esta equação diferencial, precisamos das condições de contorno (estequiometria) e iniciais (composição inicial).
- Condição de contorno: $A \sim B$ (consumo de A = formação de B)
- Condição de início: $[A]_i \neq 0, [B]_i = 0$ (depende do problema!)
- Em qualquer instante: $[A]_t = [A] + [B]$
- Portanto, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_d[A] - k_i[B] = k_d[A] - k_i([A]_0 - [A]) \\ &= (k_d + k_i)[A] - k_i[A]_0 \end{aligned}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- Para resolver esta equação diferencial, precisamos das condições de contorno (estequiometria) e iniciais (composição inicial).
- Condição de contorno: $A \sim B$ (consumo de A = formação de B)
- Condição de início: $[A]_i \neq 0, [B]_i = 0$ (depende do problema!)
- Em qualquer instante: $[A]_t = [A] + [B]$
- Pode-se obter a expressão da constante de equilíbrio sem que seja necessário resolver a equação diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d[A]_{eq} - k_i[B]_{eq} = 0 \Rightarrow K \approx \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_d}{k_i}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- No entanto, a solução da equação fornece a concentração de A em qualquer instante após o início da reação e tem a forma:

$$\begin{aligned} -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{(k_d + k_i)[A] - k_i[A]_0} &= \int_0^t dt = t \\ &= -\frac{1}{(k_d + k_i)} \ln \left| \frac{(k_d + k_i)[A] - k_i[A]_0}{(k_d + k_i)[A]_0 - k_i[A]_0} \right| \\ &= -\frac{1}{(k_d + k_i)} \ln \left[\frac{(k_d + k_i)[A] - k_i[A]_0}{(k_d + k_i)[A]_0 - k_i[A]_0} \right] \end{aligned}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- No entanto, a solução da equação fornece a concentração de A em qualquer instante após o início da reação e tem a forma:

$$\ln \left(\frac{(k_d+k_f)[A]-k_f[A]_0}{(k_d+k_f)[A]_0-k_f[A]_0} \right) = -(k_d+k_f)t$$

$$\frac{(k_d+k_f)[A]-k_f[A]_0}{(k_d+k_f)[A]_0-k_f[A]_0} = e^{-(k_d+k_f)t}$$

$$(k_d+k_f)[A]-k_f[A]_0 = ((k_d+k_f)[A]_0-k_f[A]_0)e^{-(k_d+k_f)t}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- No entanto, a solução da equação fornece a concentração de A em qualquer instante após o início da reação e tem a forma:

$$[A] = \frac{k_d e^{-(k_d+k_f)t} + k_f [A]_0}{k_d+k_f}$$

- Quando $t \rightarrow \infty$, as concentrações de equilíbrio serão:

$$[A]_{eq} = \left(\frac{k_f}{k_d+k_f} \right) [A]_0, \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = \left(\frac{k_d}{k_d+k_f} \right) [A]_0$$

- Nota:** Embora o procedimento seja o mesmo, a solução de equações diferenciais em outros casos nem sempre é simples!

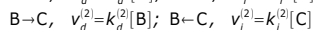
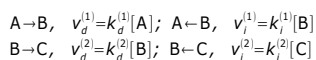
Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- Ex.2:** Pode-se generalizar o problema para o caso de haver diversas reações intermediárias, todas de primeira ordem:



- Quando a velocidade da reação inversa não pode ser desconsiderada:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d^{(1)} [A] - k_i^{(1)} [B]$$

$$+\frac{d[C]}{dt} = k_d^{(2)} [B] - k_i^{(2)} [C]$$

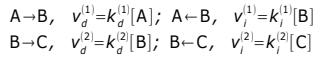
Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem:

- **Ex.2:** Pode-se generalizar o problema para o caso de haver diversas reações intermediárias, todas de primeira ordem:



- No equilíbrio:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_d^{(1)}[A]_{eq} - k_i^{(1)}[B]_{eq} = 0 \Rightarrow K \approx \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_d^{(1)} k_d^{(2)}}{k_i^{(1)} k_i^{(2)}}$$
$$+ \frac{d[C]}{dt} = k_d^{(2)}[B]_{eq} - k_i^{(2)}[C]_{eq} = 0$$

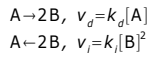
Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem e Segunda Ordem:

- **Ex.3:** Consideremos o sistema que tem a reação direta de primeira ordem, inversa de segunda ordem e a estequiometria dada por:



- Quando a velocidade da reação inversa não pode ser desconsiderada:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_d[A] - k_i[B]^2$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem e Segunda Ordem:

- Para resolver esta equação diferencial, precisamos das condições de contorno (estequiometria) e iniciais (composição inicial).

- Condição de contorno: $A \sim 2B$ (consumo de A = formação de 2B)
- Condição de início: $[A]_i \neq 0, [B]_i = 0$ (depende do problema!)
- Em qualquer instante: $[A]_t = [A] + \frac{1}{2}[B]$

- Portanto, pode-se escrever:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_d[A] - k_i[B]^2 = k_d[A] - k_i[2([A]_0 - [A])]^2$$

Solução complicada!

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem e Segunda Ordem :

- Para resolver esta equação diferencial, precisamos das condições de contorno (estequiometria) e iniciais (composição inicial).
- Condição de contorno: $A \sim 2B$ (consumo de A = formação de 2B)
- Condição de início: $[A]_i \neq 0, [B]_i = 0$ (depende do problema!)
- Em qualquer instante: $[A]_t = [A] + \frac{1}{2}[B]$
- Pode-se obter a expressão da constante de equilíbrio sem que seja necessário resolver a equação diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d[A]_{eq} - k_i[B]_{eq}^2 = 0 \Rightarrow K \approx \frac{[B]_{eq}^2}{[A]_{eq}} = \frac{k_d}{k_i}$$

Prof. Dr. Otávio Santana

101

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Primeira Ordem e Segunda Ordem :

- No entanto, a solução da equação fornece a concentração de A em qualquer instante após o início da reação e tem a forma:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] - k_i[B]^2 = k_d[A] - k_i[2([A]_0 - [A])]^2$$
$$= -4k_i[A]^2 + (k_d + 8k_i[A]_0)[A] - 4k_i[A]_0^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{4k_i[A]^2 - (k_d + 8k_i[A]_0)[A] + 4k_i[A]_0^2} = \int_0^t dt = t$$

Tabela de Integrais: $\int \frac{dx}{ax^2+bx+c} = \frac{2}{\sqrt{4ac-b^2}} \arctan \frac{2ax+b}{\sqrt{4ac-b^2}}, 4ac-b^2 > 0$

Prof. Dr. Otávio Santana

102

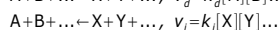
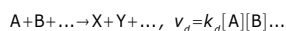
Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

- Caso Geral:

- **Ex.4:** Quando as reações possuem ordens relacionadas aos coef. estequiométricos (como no caso das reações elementares):



- Tem-se o caso simples da relação entre a constante de equilíbrio e as constantes de velocidade:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d[A]_{eq}[B]_{eq}\dots - k_i[X]_{eq}[Y]_{eq}\dots = 0 \Rightarrow K \approx \frac{[X]_{eq}[Y]_{eq}\dots}{[A]_{eq}[B]_{eq}\dots} = \frac{k_d}{k_i}$$

Prof. Dr. Otávio Santana

103

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

– Caso Geral: Determinação de k_f e k_r

- **Ex.5:** Para um sistema $A \rightleftharpoons B$ que é de primeira ordem nos dois sentidos:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_d[A] - k_r[B]$$

- Pela estequiometria da reação, em cada etapa da reação tem-se: $[A] = a_0 - x$, $[B] = x$, com $[A]_e = a_0$ e $[B]_e = 0$, de modo que:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_d(a_0 - x) - k_r x$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

– Caso Geral: Determinação de k_f e k_r

- No equilíbrio: $[A] = [A]_e = a_0 - x_e$ e $[B] = [B]_e = x_e$, portanto:

$$\frac{dx}{dt} = k_d(a_0 - x_e) - k_r x_e = 0 \Rightarrow k_r = \frac{1}{x_e} (a_0 - x_e) k_d$$

- Dessa forma, pode-se escrever uma expressão para a velocidade de consumo de A que depende apenas de k_f :

$$\frac{dx}{dt} = k_d(a_0 - x) - \frac{k_d}{x_e} (a_0 - x_e) x \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{a_0}{x_e} (x_e - x) k_d$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

– Caso Geral: Determinação de k_f e k_r

- A resolução desta última equação leva a:

$$\int_{a_0}^{x_e} \frac{dx}{x - x_e} = k_d \int_0^t dt \Rightarrow \frac{x_e}{a_0} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = k_d t$$

Equação de uma reta

- Portanto, o gráfico de $(x_e/a_0) \ln[x_e/(x_e-x)]$ contra t é uma reta de inclinação k_f (a_0 é conhecido e x_e é facilmente medido).

- A constante k_r para a reação inversa pode ser obtida a partir da constante de equilíbrio e de k_f , pois $K = k_f/k_r$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

– Métodos de Relaxação:⁽¹⁾

- **Relaxação:** Processo de retorno de um sistema ao equilíbrio após ter sofrido uma perturbação.
- Devido a perturbação, as condições do sistema mudam e a nova composição da mistura reacional é diferente da original.
- A velocidade de relaxação é medida geralmente por técnicas espectroscópicas, possibilitando a medida das constantes k_f e k_r .
- Métodos de relaxação são úteis para a investigação de reações muito rápidas, como as de neutralização ($t_{1/2} < 10^{-8}$ s).

⁽¹⁾ M. Eigen, *Discuss. Faraday Soc.*, 17, 194 (1954)

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

– Métodos de Relaxação:⁽¹⁾

- **Relaxação:** Processo de retorno de um sistema ao equilíbrio após ter sofrido uma perturbação.
- Duas formas comuns para a perturbação do sistema são o "salto de pressão" e o "salto de temperatura".
- Saltos de temperatura podem levar a alteração da composição da mistura pois, em geral, $\Delta H_r \neq 0$ (equação de van't Hoff):

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Saltos rápidos ($\sim 10^3$ s) de temperatura (~ 10 K) são obtidos com o uso de descargas elétricas, micro-ondas ou lasers pulsados, com a mistura reacional em uma cubeta estreita.

⁽¹⁾ M. Eigen, *Discuss. Faraday Soc.*, 17, 194 (1954)

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Reações nas Vizinhanças do Equilíbrio

– Métodos de Relaxação:

- Para um sistema $A \rightleftharpoons B$ que é de primeira ordem nos dois sentidos, tem-se, no equilíbrio inicial, as constantes k_f' e k_r' :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f'[A]_{eq}' - k_r'[B]_{eq}' = 0 \Rightarrow k_f'[A]_{eq}' = k_r'[B]_{eq}'$$

Após o salto de temperatura as constantes passam a k_f e k_r , e as concentrações do equilíbrio inicial relaxam para a nova condição:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A]_{eq} - k_r[B]_{eq} = 0 \Rightarrow k_f[A]_{eq} = k_r[B]_{eq}$$

A velocidade do ajustamento depende das novas constantes.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Fim da Parte 4

Velocidades das Reações Químicas

Prof. Dr. Otávio Santana

117

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

– Em geral, a constante de velocidade (e, por consequência, a própria velocidade) aumenta com a elevação da temperatura.

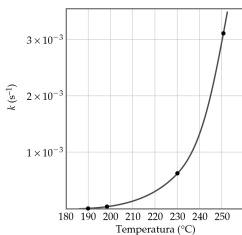
→ **Ex.1:** A comida estraga mais rapidamente fora da geladeira.

→ **Ex.2:** Bastões de luz (reações de quimiluminescência) brilham mais intensamente com o aumento da temperatura.

→ **Ex.3:** Para $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$:

$$k_{(180^\circ\text{C})} = 2,52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(230^\circ\text{C})} = 3,16 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$



Prof. Dr. Otávio Santana

118

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

– Em geral, a constante de velocidade (e, por consequência, a própria velocidade) aumenta com a elevação da temperatura.

→ Entre os anos de 1850 e 1910, diversas equações foram propostas para ajustar dados experimentais, tais como:

$$k = Ae^{DT} \quad \text{Berthelot [1862]}$$

$$k = AT^m \quad \text{Harcourt e Esson [1865]}$$

$$k = Ae^{-B/RT} \quad \text{van't Hoff [1884]}$$

$$k = AT^m e^{-B/RT} \quad \text{D.M.Kooij [1893]}$$

$$k = AT^m e^{-(B-DT^2)/RT} \quad \text{van't Hoff [1898]}$$

• D. M. Kooij foi aluno de van't Hoff.

• A última equação foi proposta por van't Hoff como caso geral.

• Arrhenius defendeu um caso particular da equação de van't Hoff, por possuir parâmetros intuitivos relacionados à reação.

Prof. Dr. Otávio Santana

119

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Em geral, a constante de velocidade (e, por consequência, a própria velocidade) aumenta com a elevação da temperatura.

→ A partir da equação de van't Hoff para a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura ($V = \text{cont.}$):

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta U_r^0}{RT^2} \Leftrightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta U_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Equação de van't Hoff

E do conhecimento de que a constante de equilíbrio K está relacionada com as constantes de velocidade k_2 e k_1 ($K = k_2/k_1$):

$$\frac{\partial \ln k_d}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_i}{\partial T} = \frac{\Delta U_r^0}{RT^2}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Em geral, a constante de velocidade (e, por consequência, a própria velocidade) aumenta com a elevação da temperatura.

→ Devido a última equação van't Hoff argumentou que os k 's devem ser influenciadas por fatores de energia distintos:

$$\frac{\partial \ln k_d}{\partial T} = \frac{E_d^0}{RT^{2'}} \quad \frac{\partial \ln k_i}{\partial T} = \frac{E_i^0}{RT^{2'}} \quad \Delta U_r^0 = E_d^0 - E_i^0$$

Assumindo que as energias E_d e E_i sejam independentes da temperatura (o que nem sempre é verdade):

$$\ln k = \text{const.} - \frac{E}{RT} \Rightarrow k = Ae^{-E/RT}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Em geral, a constante de velocidade (e, por consequência, a própria velocidade) aumenta com a elevação da temperatura.

→ Arrhenius verificou que o efeito da temperatura na velocidade de uma reação é muito grande para ser explicado apenas pelo aumento da energia cinética translacional ou, no caso das reações em solução, pela forma como a viscosidade é afetada pela temperatura.

→ Concluiu que deve haver um equilíbrio entre as moléculas "normais" e "ativadas" e que esse equilíbrio deve se deslocar sob o efeito da temperatura da forma prevista pela equação de van't Hoff.

→ O fator exponencial $e^{-E/RT}$ possui um significado especial...

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Em geral, a constante de velocidade (k , por consequência, a própria velocidade) aumenta com a elevação da temperatura.
- Este resultado é verificado no gráfico de $\ln k$ contra $1/T$ que, em geral, se ajusta a uma reta de inclinação negativa.
- Atualmente, a influência da temperatura sobre a constante de velocidade é interpretada através da equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

- **Nota:** apesar do desenvolvimento de van't Hoff, foi Arrhenius quem interpretou esta forma com base em argumentos físicos.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- **Parâmetros de Arrhenius:** A equação é definida a partir da determinação experimental de dois parâmetros (E_a e A).
- **Energia de Ativação (E_a):** Obtido do coeficiente angular da reta (que fornece $-E_a/R$). Quanto maior E_a maior a dependência com a temperatura.
- **Fator de Frequência (A):** Obtido da interseção com o eixo vertical em $1/T = 0$ ($T \rightarrow \infty$). Também chamado "fator pré-exponencial" e possui a mesma unidade da constante k .
- **Nota:** Apesar do nome, o parâmetro A só possui unidades de frequência para reações de primeira ordem. No entanto, a interpretação de seu significado justifica o seu nome.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Quando a dependência de k com T não é do tipo Arrhenius ainda é possível definir de forma geral a energia de ativação.
- Nestes casos, a energia de ativação é uma função da temperatura.
- Quando a energia de ativação depende da temperatura, o fator de frequência também é dependente da temperatura.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Leftrightarrow E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}$$

- **Nota:** todo o efeito da temperatura está embutido em k .

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Quando a dependência de k com T não é do tipo Arrhenius ainda é possível definir de forma geral a energia de ativação.
- Segundo Arrhenius, a velocidade da reação é proporcional a concentração de moléculas "ativadas".
- Este ponto de vista leva a ideia da consideração da distribuição estatística das energias das moléculas reagentes.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Leftrightarrow E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}$$

- **Nota:** a estatística é dada pela distribuição de Boltzmann, que possui formas especificadas pelos graus de liberdade.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

Algumas Expressões Estatísticas

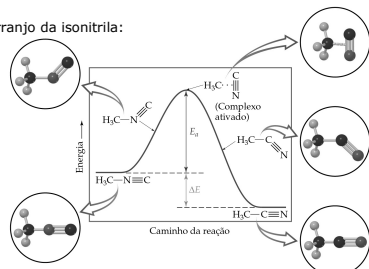
Número de Graus de Liberdade	Fração de Moléculas com Energia entre ϵ e $\epsilon+d\epsilon$	Fração de Moléculas com Energia maior que ϵ^*
1	$\frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$	Não existe uma expressão fechada!
2	$\frac{1}{kT} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = \frac{1}{kT} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$	$\frac{1}{kT} \int_{\epsilon^*}^{\infty} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = e^{-\epsilon^*/kT}$
3	$\frac{1}{\pi^{3/2}} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{3/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$	$\sim e^{-\epsilon^*/kT}$
n	$\frac{1}{(\pi^{1/2})^{n-1}} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{n/2-1} \frac{1}{kT} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$	$\sim e^{-\epsilon^*/kT}$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Coordenada de Reação
- Considere o rearranjo da isonitrila:

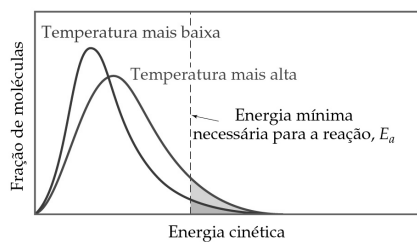


Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

- Distribuição de Boltzmann
 - Efeito da temperatura.



Prof. Dr. Otávio Santana

129

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

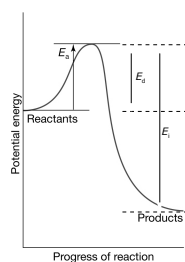
- **Parâmetros de Arrhenius:** Possuem interpretação física, razão pela qual a equação é particularmente útil.

• Energia de Ativação (E_a):

É a energia cinética mínima que os reagentes devem ter para se transformarem em produtos.

A fração de moléculas com energia superior a E_a é dada pela distribuição de Boltzmann: $e^{-E_a/RT}$.

O fator exponencial indica a fração de moléculas que podem reagir.



Prof. Dr. Otávio Santana

130

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

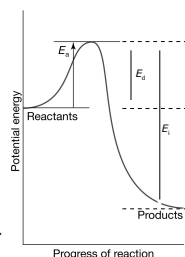
- **Parâmetros de Arrhenius:** Possuem interpretação física, razão pela qual a equação é particularmente útil.

- Fator de Frequência (A):

O fator pré-exponencial é uma medida da frequência de colisões, independente da energia da molécula.

O produto $Ae^{E_a/RT}$ é uma medida da frequência das colisões bem sucedidas.

Esta análise é válida para a fase gasosa (analogias para a fase líquida).



Prof. Dr. Otávio Santana

131

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

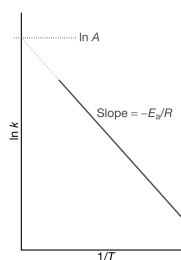
• Velocidades de Reação e Temperatura

– **Parâmetros de Arrhenius:** Possuem interpretação física, razão pela qual a equação é particularmente útil.

→ Se a energia de ativação for independente da temperatura, um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ será uma reta de inclinação $-E_a/R$.

→ Uma energia de ativação elevada implica numa reta bastante inclinada. Se a energia de ativação for nula a constante k será independente de T .

→ Parâmetro A → coeficiente linear.



Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Velocidades de Reação e Temperatura

– **Parâmetros de Arrhenius:** Possuem interpretação física, razão pela qual a equação é particularmente útil.

Parâmetros de Arrhenius (em fase gasosa)		
Reações de primeira ordem	A/s^{-1}	$E_a/kJmol^{-1}$
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3,98 \times 10^{13}$	160
$2 N_2O_5 \rightarrow 4 NO_2 + O_2$	$4,94 \times 10^{13}$	103
Reações de segunda ordem	$A/Lmol^{-1}s^{-1}$	$E_a/kJmol^{-1}$
$OH \cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H \cdot$	$8,0 \times 10^{10}$	42
$2 NOCl \rightarrow 2 NO + Cl_2$	$9,4 \times 10^9$	102

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#9: Determinação dos parâmetros de Arrhenius

– A constante de velocidade da reação de segunda ordem da decomposição do acetaldeído foi medida no intervalo de temperatura de 700 a 1000 K. Os resultados das medidas estão na tabela abaixo. Determine E_a e A .

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k/Lmol^{-1}s^{-1}$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

O tratamento dos dados leva a tabela abaixo, a partir da qual é possível obter o gráfico de $\ln k$ contra $1/T$:

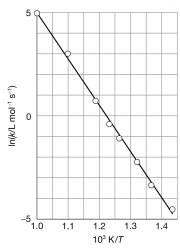
$T^{-1}/10^{-3}K^{-1}$	1,43	1,37	1,32	1,27	1,23	1,19	1,10	1,00
$\ln k$	-4,51	-3,35	-2,25	-1,07	-0,24	0,77	3,00	4,98

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#9: Determinação dos parâmetros de Arrhenius

A inclinação da reta ($-E_a/R$) fornece a energia de ativação, e o coeficiente linear ($\ln A$) fornece o fator de frequência.



$$\left. \begin{array}{l} E_a = 189 \text{ kJmol}^{-1} \\ A = 1,1 \times 10^{12} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1} \end{array} \right\}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#10: Determinação dos parâmetros de Arrhenius

– Determine E_a e A a partir dos seguintes dados:

T/K	300	350	400	450	500
k/Lmol ¹ s ⁻¹	7,9x10 ⁶	3,0x10 ⁷	7,9x10 ⁷	1,7x10 ⁸	3,2x10 ⁸

Resp.: $E_a = 23 \text{ kJmol}^{-1}$; $A = 8 \times 10^{10} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Questão 16:

– A constante de velocidade da decomposição de certa substância é de $2,80 \times 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, e $1,38 \times 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Estime os parâmetros de Arrhenius da reação.

Resp.: $E_a = 64,9 \text{ kJmol}^{-1}$; $A = 4,32 \times 10^8 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Fim da Parte 5

Velocidades das Reações Químicas

Prof. Dr. Otávio Santana

141

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

- Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.
- Cada reação elementar envolve um pequeno número de moléculas ou íons.
- Uma reação elementar se caracteriza pela ausência de qualquer intermediário detectável experimentalmente.
- Uma reação elementar típica é: $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$, onde o ponto representa um elétron desemparelhado.
- **Nota:** Em uma reação elementar as diferentes fases das substâncias reagentes não são identificadas.

Prof. Dr. Otávio Santana

142

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

- Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.
- **Molecularidade:** corresponde ao número de moléculas que reagem em uma reação elementar.
- **Reação Unimolecular:** consiste em uma reação na qual uma única molécula se decompõe ou se isomeriza.
- **Reação Bimolecular:** consiste em uma reação na qual um par de moléculas colide e troca, sofrendo alguma modificação.
- **Nota:** Existe uma relação entre molecularidade e ordem de reação apenas para as reações elementares.

Prof. Dr. Otávio Santana

143

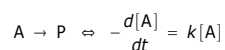
Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

– Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.

→ Reação Unimolecular: a lei de velocidade de uma reação elementar unimolecular é de primeira ordem no reagente.



→ **Nota:** Uma reação elementar unimolecular é de primeira ordem porque a velocidade de moléculas que se decompõem ou se isomerizam é proporcional a quantidade de moléculas disponíveis para reagir.

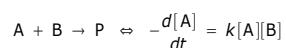
Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

– Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.

→ Reação Bimolecular: a lei de velocidade de uma reação elementar bimolecular é de segunda ordem nos reagentes.



→ **Nota:** Uma reação elementar bimolecular é de segunda ordem porque a velocidade da reação é proporcional a frequência das colisões moleculares, que depende da quantidade de moléculas disponíveis para reagir.

Velocidades das Reações Químicas

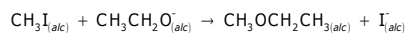
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

– Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.

→ Quando uma reação ocorre em uma única etapa, a lei de velocidade reação elementar coincide com a da reação global.

→ Ex.: acredita-se que a reação iodometano + íon etóxido:



tenha uma única etapa, pois:

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

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

- Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.
- Quando uma reação ocorre em uma única etapa, a lei de velocidade reação elementar coincide com a da reação global.
- No entanto, nem sempre é isto o que ocorre, de modo que a lei de velocidade precisa ser determinada experimentalmente.
- Nestes casos, procura-se explicar a lei de velocidade observada através do mecanismo da reação.
- Um mecanismo é uma sequência de reações elementares que levam a lei de velocidade experimental.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

- Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.
- Quando uma reação ocorre em uma única etapa, a lei de velocidade reação elementar coincide com a da reação global.
- No entanto, nem sempre é isto o que ocorre, de modo que a lei de velocidade precisa ser determinada experimentalmente.
- **Nota 1:** Toda reação em uma etapa possui lei de velocidade coincidente com a da lei de velocidade da reação elementar.
- **Nota 2:** O recíproca nem sempre é verdadeira, como no caso (considerado clássico) da reação $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$ ⁽¹⁾

⁽¹⁾ G. G. Hamess, B. Widom, *J. Am. Chem. Soc.*, 96(25), 7621 (1974)

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

- Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.

- **Mecanismo de Reação:** Pode ser definido como...

Análise detalhada de como as ligações químicas nos reagentes se rearranjam para formar o complexo ativado.
(Definição útil para a Química Orgânica)

Sequência específica de reações elementares que conduzem à transformação química global sob estudado.
(Definição útil para a Físico-Química)

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Elementares

– Muitas reações possuem uma cinética complexa, ocorrendo em uma sequência de etapas denominadas reações elementares.

→ Mecanismo de Reação:

– Assume-se que um mecanismo foi estabelecido quando se encontra uma sequência de reações elementares que explica o comportamento cinético observado.

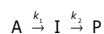
– Qualquer mecanismo aceitável deve ser consistente com a lei de velocidade obtida experimentalmente.
(Condição necessária, mas não suficiente!)

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Algumas reações avançam através de uma sequência de etapas consecutivas com formação de intermediários.



→ Pode-se descobrir as características deste tipo de reação estabelecendo a lei de velocidade de cada substância.

→ Desconsiderando as reações inversas (longe do equilíbrio):

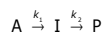
$$\underbrace{-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]}_{\text{Consumo de A}} + \underbrace{\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I]}_{\text{Formação de I}} + \underbrace{\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]}_{\text{Formação de P}}$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Algumas reações avançam através de uma sequência de etapas consecutivas com formação de intermediários.



→ Pode-se descobrir as características deste tipo de reação estabelecendo a lei de velocidade de cada substância.

→ Se a concentração inicial for $[A]_0$ e as demais nulas:

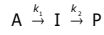
$$\underbrace{[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}}_{\text{Lei integrada para A}} + \underbrace{\frac{d[I]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [I]}_{\text{Lei para A Formação de I}} + \underbrace{\frac{d[P]}{dt} = k_2 [I]}_{\text{Formação de P}}$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Algumas reações avançam através de uma sequência de etapas consecutivas com formação de intermediários.



- Pode-se descobrir as características deste tipo de reação estabelecendo a lei de velocidade de cada substância.

- A expressão para a formação de I é dada por (tab. integrais):

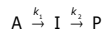
$$+ \frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow [I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Algumas reações avançam através de uma sequência de etapas consecutivas com formação de intermediários.



- Pode-se descobrir as características deste tipo de reação estabelecendo a lei de velocidade de cada substância.

- O que possibilita escrever a solução para a formação de P:

$$[A]_0 = [A] + [I] + [P] \Rightarrow [P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

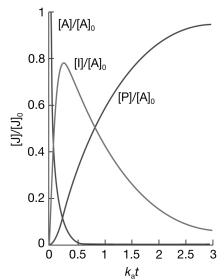
• Reações Consecutivas

- Variação da Concentração com o Tempo

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

$$[P] = \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Etapa Determinante

A formação do produto P é dada pela equação:

$$[P] = \left[1 + \frac{k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right] [A]_0$$

Límite 1: Se $k_1 \gg k_2$:

$$e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}, \quad k_2 - k_1 \approx k_2 \Rightarrow +d[P]/dt \approx \underbrace{-d[A]/dt}_{\text{Consumo de A}}$$

Límite 2: Se $k_1 \ll k_2$:

$$e^{-k_1 t} \gg e^{-k_2 t}, \quad k_2 - k_1 \approx -k_1 \Rightarrow +d[P]/dt \approx \underbrace{-d[I]/dt}_{\text{Consumo de I}}$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Etapa Determinante

→ **Conclusão:** a formação do produto P depende do menor k .

→ Observações:

- No limite 1, diz-se que $A \rightarrow I$ é a etapa determinante da reação.
- No limite 2, diz-se que $I \rightarrow P$ é a etapa determinante da reação.
- Em geral, a etapa determinante da reação é a etapa mais lenta.
- No entanto, para que a etapa lenta seja a determinante, ela deve ser a etapa decisiva para a formação dos produtos, de modo que não possa ser evitada!

Velocidades das Reações Químicas

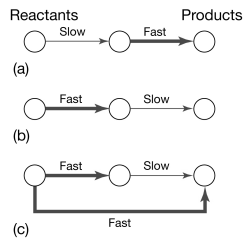
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Etapa Determinante

→ **Conclusão:** a formação do produto P depende do menor k .

→ Observações:



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Etapa Determinante

→ **Conclusão:** a formação do produto P depende do menor k .

→ Observações:

- No limite 1, diz-se que $A \rightarrow I$ é a etapa determinante da reação.
- No limite 2, diz-se que $I \rightarrow P$ é a etapa determinante da reação.
- Em geral, a etapa determinante é a que possui a maior E_a .
- No entanto, a etapa lenta pode surgir devido à concentração baixa de um reagente importante, situação em que uma barreira de ativação baixa pode corresponder à uma etapa determinante.

Velocidades das Reações Químicas

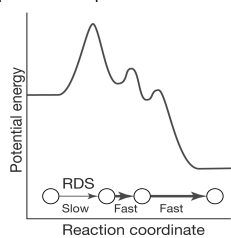
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Etapa Determinante

→ **Conclusão:** a formação do produto P depende do menor k .

→ Observações:



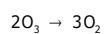
Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Mecanismo de Reação

Ex.: Considere a decomposição do ozônio:



A lei de velocidade experimental desta reação é:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

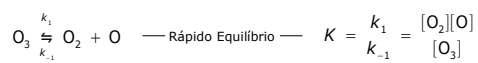
Como explicar este resultado?

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– O mecanismo proposto é:



$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_3][\text{O}] = k_2[\text{O}_3] \left(K \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} \right) \Rightarrow -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}, \quad k = Kk_2$$

Um problema em cinética exige uma prova além da "dúvida razoável", e não uma prova matemática!

Walter John Moore

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

Fim da Parte 6

Velocidades das Reações Químicas

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Mecanismo de Reação

- A complexidade matemática aumenta bastante quando mais de duas etapas entram no mecanismo.
- Um esquema reacional pode facilmente se tornar insolúvel analiticamente!
- A solução consiste em se valer de aproximações ou de métodos alternativos (como a integração numérica).
- Sempre que for possível a introdução de aproximações é preferível, por facilitar a interpretação de resultados.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Etapa Determinante

A formação do intermediário I é dada pela equação:

$$[I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

Límite 1: Se $k_1 \gg k_2$:

$$e^{-k_2 t} \gg e^{-k_1 t}, \quad k_2 - k_1 \approx -k_1 \Rightarrow [I] \approx e^{-k_2 t} [A]_0$$

Límite 2: Se $k_1 \ll k_2$:

$$e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}, \quad k_2 - k_1 \approx k_2 \Rightarrow [I] \approx \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} [A]_0 \ll [A]_0$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Etapa Determinante

A formação do intermediário I é dada pela equação:

$$[I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

Límite 1: Se $k_1 \gg k_2$:

- Neste caso, I se forma rapidamente e é consumido lentamente.
- O consumo de I é determinado pela reação da etapa 2.

Límite 2: Se $k_1 \ll k_2$:

- Neste caso, I se forma lentamente e é consumido rapidamente.
- Este é um caso que apresenta interesse especial...

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente) ^(*)

→ Tempo de Indução: tempo durante no qual as concentrações de intermediários e produtos aumentam a partir do zero.

→ No limite em que $k_1 \ll k_2$, com k_1 pequeno, logo após o tempo de indução, tem-se:

$$[I] \approx \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} [A]_0 \approx \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \ll [A]_0, \quad \frac{d[I]}{dt} \approx -\frac{k_1^2}{k_2} e^{-k_1 t} [A]_0 \approx 0$$

Como a concentração de I é pequena e aproximadamente independente do tempo, tem-se um estado estacionário.

^(*) D. L. Chapman, L. K. Underhill, *Trans. Chem. Soc.*, 496 (1913)

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ Deve-se salientar que este resultado foi obtido na condição de reações consecutivas de 1ª ordem com $k_1 \ll k_2$.

→ No entanto, a aproximação é utilizada em outras situações, sempre que a condição essencial é satisfeita.

→ Condição:

- Quando a concentração do intermediário I é mantida aproximadamente constante, independente da forma como este estado foi obtido, tem-se: $+d[I]/dt \approx 0$.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ A aproximação do estado estacionário pode ser utilizada para simplificar muitos problemas em cinética a partir da condição:

$$+ \frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

→ Ou seja:

- A soma das velocidades de todas as reações que levam à formação de um intermediário I é igual à soma das velocidades de todas as reações que o consomem.

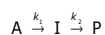
Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ Por exemplo, no esquema de reações consecutivas de primeira ordem, com $k_1 \ll k_2$:



Tem-se:

$$+ \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \approx 0 \Rightarrow [I] \approx \frac{k_1}{k_2}[A]$$

O que permite escrever:

$$+ \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \approx k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow [P] = \underbrace{(1 - e^{-k_1 t})}_{\text{Resultado já obtido}} [A]_0$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ A condição essencial pode ser satisfeita, em boa aproximação, em diferentes situações:

→ Situação 1:

→ A concentração do intermediário I é mantida bem abaixo das concentrações dos reagentes, sendo formado em uma etapa lenta e consumido em uma etapa rápida.

→ Neste caso, a alta concentração do reagente compensa a baixa constante de velocidade da primeira etapa, possibilitando que a concentração de I atinja rapidamente um valor que permanece praticamente constante durante o curso da reação.

$$k_1 \downarrow [A] \uparrow \approx k_2 \uparrow [I] \downarrow$$

Velocidades das Reações Químicas

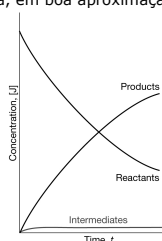
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ A condição essencial pode ser satisfeita, em boa aproximação, em diferentes situações:

→ Situação 1:



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ A condição essencial pode ser satisfeita, em boa aproximação, em diferentes situações:

→ Situação 2:

→ A concentração do intermediário I é mantida constante devido a um rápido equilíbrio em uma etapa inicial, seguido por uma reação lenta que leva à formação dos produtos.

→ Neste caso, a baixa velocidade da segunda etapa não perturba o equilíbrio inicial (situação denominada pré-equilíbrio). Voltaremos a este caso mais adiante...

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ A condição essencial pode ser satisfeita, em boa aproximação, em diferentes situações:

→ Situação 3:

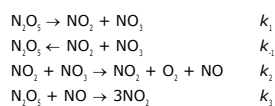
- A concentração de um conjunto de intermediários (que não aparecem na equação global) são mantidas constantes por imposição das condições do sistema.
- Neste caso, um conjunto de equações diferenciais satisfazem a condição essencial: $+d[I_i]/dt \approx 0$.

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#12: Aproximação do Estado Estacionário

– Deduza a lei de velocidade da reação de decomposição do N_2O_5 : $2 N_2O_{5(g)} \rightarrow 4 NO_{2(g)} + O_{2(g)}$ admitindo o seguinte mecanismo:



→ Este mecanismo foi "confirmado" a través da substituição isotópica entre os átomos na mistura gasosa.

Ex.: $N_2^{14}O_5$ e $N_2^{15}O_5$; $N_2^{14}O_5 + N^{15}O_2 \rightleftharpoons N_2^{14}O_4 + N^{15}O_2$

$$\text{Resp.: } -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \left(\frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + k_3} \right) [N_2O_5]$$

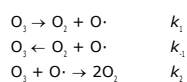
(*) R. A. Ogg, J. Chem. Phys., 18, 573 (1950)

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#13: Aproximação do Estado Estacionário

– Deduza a lei de velocidade da reação de decomposição do ozônio: $2 O_{3(g)} \rightarrow 3 O_{2(g)}$ admitindo o seguinte mecanismo:



$$\text{Resp.: } -\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \approx \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \right) [O_3]^2$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ A condição essencial pode ser satisfeita, em boa aproximação, na situação de pré-equilíbrio.

→ Situação 2:

→ A concentração do intermediário I é mantida constante devido a um rápido equilíbrio em uma etapa inicial, seguido por uma reação lenta que leva à formação dos produtos.

→ Neste caso, tem-se: $A + B \rightleftharpoons I \rightarrow P$, com k_1 e k_{-1} para a reação direta e inversa da primeira etapa muito maiores que k_2 para a reação direta da segunda etapa.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

– Aproximação do Estado Estacionário (ou Permanente)

→ A condição essencial pode ser satisfeita, em boa aproximação, na situação de pré-equilíbrio.

→ Devido à condição de pré-equilíbrio:

$$+\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] \approx 0 \Rightarrow K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

O que permite escrever para a formação de P

$$+\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \approx k_2K[A][B] \Rightarrow +\frac{d[P]}{dt} = k[A][B], \quad k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

• Ex.#14: Análise de um Pré-Equilíbrio

– Deduza a lei de velocidade de um sistema $A + B \rightleftharpoons I \rightarrow P$, sem desprezar o consumo do intermediário na formação do produto.

$$\text{Resp.: } +\frac{d[P]}{dt} = k[A][B], \quad k = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2} \approx \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Ex.#15: Análise de um Pré-Equilíbrio

- Mostre que o mecanismo de pré-equilíbrio com $2A \rightleftharpoons I$, com constante de equilíbrio K , seguido por $I + B \rightarrow P$, com constante de velocidade k_2 , leva a uma lei de velocidade de terceira ordem global.

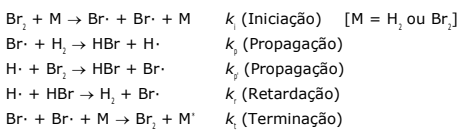
Resp.: $\frac{d[P]}{dt} = k_2 K [A]^2 [B]$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Ex.#16: Análise de uma Reação em Cadeia

- O mecanismo proposto para explicar a cinética da reação (em cadeia): $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ é:



- Outras etapas de terminação são possíveis (ex.: $H + H \rightarrow H_2$, e $H + Br \rightarrow HBr$). No entanto, somente a recombinação dos átomos de Br é importante.

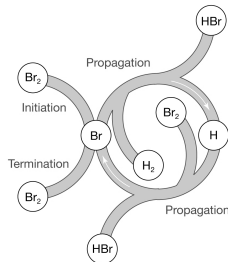
Resp.: $\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + (k_4/k_3)[HBr]} = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$

Velocidades das Reações Químicas

Cinética Química Empírica

Ex.#16: Análise de uma Reação em Cadeia

- O mecanismo proposto para explicar a cinética da reação (em cadeia): $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ é:



Velocidades das Reações Químicas

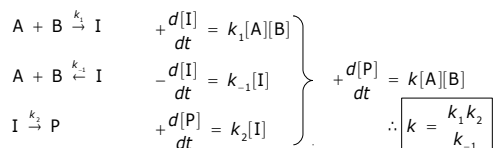
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Energia de Ativação Composta

→ Uma reação composta pode apresentar o comportamento previsto pela equação de Arrhenius.

→ Como exemplo, considere um mecanismo composto, com pré-equilíbrio (k_1 e $k_{-1} \gg k_2$), descrito pelas reações elementares:



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Energia de Ativação Composta

→ Uma reação composta pode apresentar o comportamento previsto pela equação de Arrhenius.

- Quando a constante k for composta apenas por produtos e divisões e cada constante segue a equação de Arrhenius:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 e^{-E_1/RT} A_2 e^{-E_2/RT}}{A_{-1} e^{-E_{-1}/RT}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-(E_1 + E_2 - E_{-1})/RT}$$
$$\therefore A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}}, \quad E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Energia de Ativação Composta

→ Uma reação composta pode apresentar o comportamento previsto pela equação de Arrhenius.

→ Nestes casos, é possível definir uma energia de ativação para uma reação composta, que pode ser, inclusive, negativa!

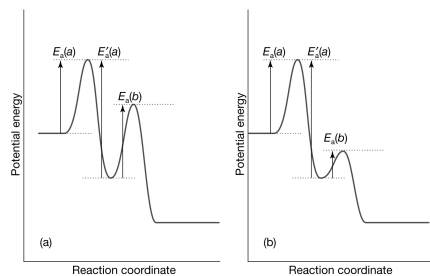
$$E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$$
$$\text{Se: } E_1 + E_2 > E_{-1} \Rightarrow E_a > 0$$
$$E_1 + E_2 < E_{-1} \Rightarrow E_a < 0$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Energia de Ativação Composta



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Consecutivas

- Energia de Ativação Composta

- Uma reação composta pode apresentar o comportamento previsto pela equação de Arrhenius.
- Nestes casos, é possível definir uma energia de ativação para uma reação composta, que pode ser, inclusive, negativa!
- Se a energia de ativação composta for negativa, a velocidade da reação *diminuirá* com a elevação da temperatura.
- Este curioso resultado significa, apenas, que a reação inversa possui grande dependência com a temperatura.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

- Muitas reações em fase gasosa seguem uma cinética de primeira ordem.
- **Ex.:** Isomerização do ciclopropano a propeno.
$$\text{ciclo-C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$$
- Problema: a reação deve ser resultado de colisões moleculares, que são processos bimoleculares.
- Questão: Como processos bimoleculares podem levar a uma cinética de primeira ordem?
- Solução: A primeira explicação (qualitativamente) bem sucedida foi dada por Lindemann, Christhiansen e Hinshewood.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Hipótese de Lindemann⁽¹⁾-Christiansen⁽²⁾ & Hinshelwood⁽³⁾

- A hipótese explica como, em certas condições, colisões moleculares podem levar a uma cinética de primeira ordem.
- Também leva a previsão de que, sob baixas pressões, reações unimoleculares se tornam processos de segunda ordem.
- A hipótese original sofreu várias modificações posteriores, mas resultados experimentais levaram a confirmação da previsão.
- Uma importante contribuição foi dada por Hinshelwood.

⁽¹⁾ F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, 17, 598 (1922), Oral presentation (Sep. 1921)

⁽²⁾ J. A. Christiansen, *Ph.D. Thesis*, University of Copenhagen (Oct. 1921)

⁽³⁾ C. N. Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, Oxford (1926)

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

- O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.
- 1. Inicialmente, colisões moleculares fornecem um excesso de energia a espécie A;
- 2. Em seguida, dois processos podem ocorrer: ou a molécula perde o excesso de energia;
- 3. Ou sofre um processo de decomposição unimolecular que, por hipótese, é a etapa lenta, levando a um processo de 1^o ordem.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

- O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.
- Sob pressões suficientemente altas, a etapa de desenergização será mais rápida que a etapa de formação de produtos.
- O inverso deve ocorrer sob baixas pressões, de modo que as previsões são diferentes nestes dois limites.
- Esta hipótese se fundamenta na frequência de colisões (z).
(Teoria Cinética dos Gases)

$$z = \frac{\sigma c_{rel} \rho}{kT} \begin{cases} \sigma \equiv \text{Seção eficaz de colisão} \\ c_{rel} \equiv \text{Velocidade relativa média} \\ \rho \equiv \text{Pressão} \end{cases}$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

- Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

→ O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.

• O mecanismo proposto é equacionado da seguinte forma:



Prof. Dr. Otávio Santana

210

Velocidades das Reações Químicas

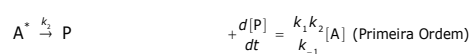
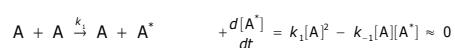
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

- Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

→ O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.

• O tratamento original de Lindemann é:



Prof. Dr. Otávio Santana

211

Velocidades das Reações Químicas

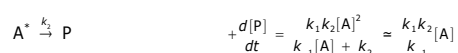
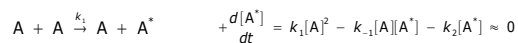
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

- Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

→ O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.

• O tratamento proposto por Hinshelwood foi:



Prof. Dr. Otávio Santana

212

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

- O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.
- A aproximação se justifica pela hipótese de que a velocidade de desenergização é maior que a de formação de produtos:

$$k_{-1}[A][A^*] \gg k_2[A^*] \Rightarrow k_{-1}[A] \gg k_2$$

O que é válido no limite de as altas pressões.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

- O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.
- No entanto, o tratamento leva agora a previsão de que, no limite das baixas pressões, o inverso deve ocorrer:

$$k_{-1}[A][A^*] \ll k_2[A^*] \Rightarrow k_{-1}[A] \ll k_2$$

De modo que a cinética passa a ser de segunda ordem!
(→Este efeito é observado experimentalmente)

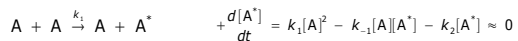
Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

- O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.
- O tratamento proposto por Hinshelwood foi:



$$A + A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A + A^* \quad \therefore [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx \frac{k_1}{k_2}[A]^2$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} P \quad + \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \approx k_1 [A]^2$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

→ O mecanismo proposto consiste em três etapas distintas, que se fundamentam no processo de colisões moleculares.

• Uma importante verificação experimental do mecanismo consiste na análise da dependência de k com a concentração:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} = k[A], \quad k = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2}$$

$$\therefore \frac{1}{k} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [A]}$$

De modo que o gráfico de $1/k$ contra $1/[A]$ deve ser uma reta.

Velocidades das Reações Químicas

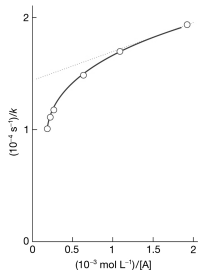
Explicação das Leis de Velocidade

• Reações Unimoleculares

– Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood

→ Observa-se que, nas altas pressões (valores pequenos para $1/[A]$), o ajuste dos resultados experimentais a reta se torna cada vez pior.

• Uma das razões para esta discrepância é que o mecanismo não leva em conta o fato de que pode ser necessária uma ativação específica para a ocorrência de reação.



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

– Verificação Experimental de um Mecanismo

→ Uma vez que um mecanismo tenha sido proposto, é necessária uma cuidadosa investigação experimental.

→ Em geral os experimentos visam determinar o destino dos átomos ao longo da reação.

→ Isto é feito através da utilização de isótopos que introduzem um importante efeito sobre a cinética da reação.

→ Para discutir este efeito, precisamos levar em conta um resultado da Mecânica Quântica...

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

- **Efeito Isotópico Cinético**

- **Movimento Vibracional**

→ Uma partícula efetua um movimento harmônico quando está sob a ação de uma força restauradora proporcional ao seu deslocamento:

$$F = -kx$$

em que k é a "constante de força" (quanto maior o valor de k mais rígida é a "mola"). Esta força está associada a uma energia potencial da forma:

$$F = -\frac{dV}{dx} \Rightarrow V = -\int F dx \Leftrightarrow V = \frac{1}{2}kx^2$$

Equação de uma parábola

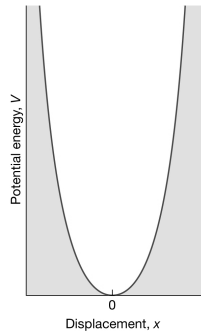
Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

- **Efeito Isotópico Cinético**

- **Movimento Vibracional**

→ Um sistema "clássico" (como uma bola de futebol) sob o efeito de uma força restauradora pode assumir qualquer valor de energia potencial descrito pela equação.



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

- **Efeito Isotópico Cinético**

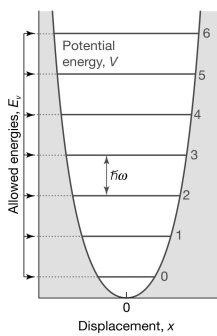
- **Movimento Vibracional**

→ Um sistema "quântico" (como uma molécula) sob o efeito de uma força restauradora só pode assumir valores quantizados de energia descritos pela equação:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\mu \equiv \text{Massa reduzida} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

– Movimento Vibracional

→ A separação (constante) entre os níveis é grande para sistemas com pequena massa reduzida (e vice-versa), de modo que este efeito é significativo em moléculas.

→ Além disto, existe uma energia mínima, que não coincide com o fundo do poço de potencial: energia do ponto zero.

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad \omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \Rightarrow \underbrace{E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega}_{\text{Energia do ponto zero}} = \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda}$$

Núm. Onda

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

– Efeito Isotópico & Movimento Vibracional

→ Este efeito é explorado como ferramenta de verificação de um mecanismo proposto, a partir da identificação do caminho percorrido por um átomo até a formação dos produtos.

→ O efeito isotópico cinético consiste na diminuição da velocidade de reação devido a substituição de um átomo em um reagente por um isótopo mais pesado.

→ A investigação experimental a partir da quantificação do efeito possibilita identificar quebras de ligações em etapas determinantes da velocidade.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

– Efeito Isotópico & Movimento Vibracional

→ Efeito Primário:

- Observado quando a etapa determinante da velocidade requer a quebra de uma ligação que envolve o isótopo.

→ Efeito Secundário:

- Observado quando a velocidade diminui mesmo quando a ligação envolvendo o isótopo não é quebrada na formação do produto.
- Nos dois casos, a origem do efeito está no aumento da energia de ativação devido à mudança na energia do ponto zero.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

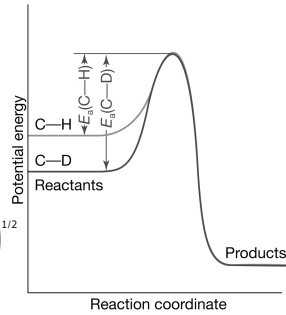
• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico

- No exemplo ao lado, o complexo ativado não sofre abaixamento de energia, independente do isótopo, devido a uma baixa constante de força (k), de modo que a E_i é pequena nos dois casos.

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Energia do ponto zero



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico

→ Efeito Primário:

- O efeito sobre a energia de ativação é estimado atribuindo a mudança observada à energia do ponto zero da vibração de estiramento:

$$\Delta E_0 = N_A \left(\frac{1}{2} hc\tilde{\nu}_{\text{CH}} - \frac{1}{2} hc\tilde{\nu}_{\text{CD}} \right), \text{ com: } \tilde{\nu} \propto \mu^{-1/2} \Rightarrow \tilde{\nu}_{\text{CD}} = \tilde{\nu}_{\text{CH}} \left(\frac{\mu_{\text{CH}}}{\mu_{\text{CD}}} \right)^{1/2}$$

$$\therefore \Delta E_0 = \frac{1}{2} N_A hc\tilde{\nu}_{\text{CH}} \left[1 - \left(\frac{\mu_{\text{CH}}}{\mu_{\text{CD}}} \right)^{1/2} \right]$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico

→ Efeito Primário:

- Se o fator de frequência na equação de Arrhenius não muda devido à deuteração, então as constantes de velocidade mudam devido, apenas, ao efeito sobre a energia de ativação:

$$k_{\text{CD}} \approx k_{\text{CH}} e^{-\lambda}, \text{ com: } \lambda = \frac{hc\tilde{\nu}_{\text{CH}}}{2kT} \left[1 - \left(\frac{\mu_{\text{CH}}}{\mu_{\text{CD}}} \right)^{1/2} \right]$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico

→ Efeito Primário:

- Ex.: A partir de dados experimentais (espectro de infravermelho):

$$\tilde{\nu}_{\text{CH}} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}, \frac{\mu_{\text{CH}}}{\mu_{\text{CD}}} \approx 0,538$$

prevê-se que, a 298 K:

$$k_{\text{CD}} \approx 0,145 k_{\text{CH}} \Leftrightarrow k_{\text{CH}} \approx 6,90 k_{\text{CD}}$$

Ou seja, a quebra da ligação C-H é cerca de sete vezes mais rápida que a clivagem da ligação C-D, ambas nas mesmas condições.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico

→ Efeito Secundário:

- Este efeito é observado devido à diferenças nas energias do ponto zero entre os reagentes e complexo ativado, tendo este uma estrutura significativamente diferente da dos reagentes.
- Quando é possível atribuir a variação observada na energia a uma única vibração que envolve um grupo C-H que sofreu deuteração:

$$\Delta E_0 = N_A \left(\frac{1}{2} h c \tilde{\nu}_{\text{CH}}^* - \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}_{\text{CH}} \right) - N_A \left(\frac{1}{2} h c \tilde{\nu}_{\text{CD}}^* - \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}_{\text{CD}} \right)$$

$\tilde{\nu}^*$ ≡ Número de onda vibracional do complexo ativado
 $\tilde{\nu}$ ≡ Número de onda vibracional do reagente

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico

→ Efeito Secundário:

- Este efeito é observado devido à diferenças nas energias do ponto zero entre os reagentes e complexo ativado, tendo este uma estrutura significativamente diferente da dos reagentes.
- Como os números de onda vibracionais estão relacionados com as massas reduzidas, pode-se escrever:

$$\Delta E_0 = \frac{1}{2} N_A h c \left(\tilde{\nu}_{\text{CH}}^* - \tilde{\nu}_{\text{CH}} \right) \left[1 - \left(\frac{\mu_{\text{CH}}}{\mu_{\text{CD}}} \right)^{1/2} \right]$$

$\tilde{\nu}^*$ ≡ Número de onda vibracional do complexo ativado
 $\tilde{\nu}$ ≡ Número de onda vibracional do reagente

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

- **Efeito Isotópico Cinético**

- **Efeito Isotópico**

- Efeito Secundário:

- Se o fator de frequência na equação de Arrhenius não muda devido à deuteração, então as constantes de velocidade mudam devido, apenas, ao efeito sobre a energia de ativação:

$$k_{\text{CD}} \approx k_{\text{CH}} e^{-\lambda}, \text{ com: } \lambda = \frac{hc}{2kT} (\tilde{\nu}_{\text{CH}}^* - \tilde{\nu}_{\text{CH}}) \left[1 - \left(\frac{m_{\text{CH}}}{m_{\text{CD}}} \right)^{1/2} \right]$$

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

- **Efeito Isotópico Cinético**

- **Efeito Isotópico**

- Efeito Secundário:

- Ex.: A partir de dados experimentais (espectro de infravermelho), referentes a dissociação heterolítica $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_2 + \text{Cl}$:

$$\tilde{\nu}_{\text{CH}} \approx 800 \text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}_{\text{CH}}^* \approx 1350 \text{ cm}^{-1}, \frac{m_{\text{CH}}}{m_{\text{CD}}} \approx 0,538$$

prevê-se que, a 298 K:

$$k_{\text{CD}} \approx 0,709 k_{\text{CH}} \Leftrightarrow k_{\text{CH}} \approx 1,41 k_{\text{CD}}$$

Ou seja, dissociação do CHCl_3 é ~40% mais rápida que a do CDCl_3 .

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

- **Efeito Isotópico Cinético**

- **Efeito Isotópico**

- Efeito Primário & Secundário:

- Os resultados apresentados correspondem a estimativas para o efeito isotópico.
 - Resultados experimentais (reais) podem diferir bastante, devido as aproximações implicitamente assumidas no tratamento.
 - Por outro lado, a tanto a provisão quanto os resultados experimentais concordam quanto ao fato de que o efeito primário é muito mais significativo que o secundário.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico

→ Efeito Primário & Secundário:

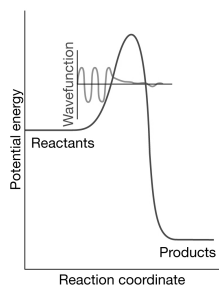
- Há situações em que a previsão (teórica) resulta em valores para k_D/k_H muito menores do que o observado (real).
- Resultados deste tipo são considerados uma evidência de que um tunelamento quântico de hidrogênio ocorre através da barreira.
- De acordo com a Mecânica Quântica, a probabilidade de tunelamento é maior para objetos mais leves, de modo que o hidrogênio tunela mais facilmente que o deutério.
- Este efeito é mais significativo nas baixas temperaturas.

Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

• Efeito Isotópico Cinético

- Efeito Isotópico



Velocidades das Reações Químicas

Explicação das Leis de Velocidade

Fim da Parte 7

Velocidades das Reações Químicas

Velocidades das Reações Químicas

Exercícios Adicionais

• Questão 14:

- A constante de velocidade da reação de segunda ordem: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, é $0,11 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$. No instante inicial, o acetato de etila foi adicionado ao hidróxido de sódio de modo a se terem as concentrações iniciais: $[\text{AcEt}] = 0,100 \text{ M}$ e $[\text{NaOH}] = 0,050 \text{ M}$. Qual a concentração do éster após (a) 10 s e (b) 10 min?

Resp.: (a) $[\text{AcEt}] = 0,0949 \text{ M}$; (b) $[\text{AcEt}] = 0,0509 \text{ M}$.

Velocidades das Reações Químicas

Exercícios Adicionais

• Questão 15:

- A reação $2\text{A} \rightarrow \text{P}$ é de segunda ordem, com constante de velocidade $k = 3,50 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Calcule o tempo necessário para a concentração de A passar de $0,260 \text{ M}$ para $0,011 \text{ M}$.

Resp.: $t = 124 \text{ ks}$.

Velocidades das Reações Químicas

Exercícios Adicionais

• Questão 17:

- A bromação do nitrometano- d_3 em água, à temperatura ambiente (298 K) e catalisada por uma base, é 4,3 vezes mais lenta que a bromação do composto não-deuterado. Explique a diferença.

Dados: $k(\text{C-H}) = 450 \text{ Nm}^{-1}$,
 $\hbar = 1,05457 \times 10^{-34} \text{ Js}$; $k = 1,38065 \times 10^{23} \text{ JK}^{-1}$;
 $m_{\text{H}} = 1,00794 \text{ u}$; $m_{\text{C}} = 12,0107 \text{ u}$; $1 \text{ u} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$;
 $\mu_{\text{C}}/\mu_{\text{H}} \approx 0,538$.

Resp.: $k_{\text{CD}}/k_{\text{CH}} = 0,15$.

Velocidades das Reações Químicas

Exercícios Adicionais

• Questão 18:

- Mostre que em uma reação de ordem n (com $n \neq 1$) em A se tem $t_{1/2} \propto 1/[A]_0^{n-1}$.

$$\text{Resp.: } t_{1/2} = \left[\frac{2^{1-n} - 1}{2^{1-n}(n-1)} \right] \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

Velocidades das Reações Químicas

Exercícios Adicionais

• Questão 19:

- Em uma reação em fase gasosa, que obedece ao modelo de Lindemann-Hinshelwood, a constante de velocidade efetiva é de $2,50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, quando a pressão é de 1,30 kPa, e $2,10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, quando a pressão é de 12 Pa. Estime a constante de velocidade da etapa de ativação do mecanismo da reação.

$$\text{Resp.: } k_1 = 1,9 \text{ MPa}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Velocidades das Reações Químicas

Exercícios Adicionais

Fim da Parte 8

Velocidades das Reações Químicas

Fim do Capítulo 1

Velocidades das Reações Químicas
