

Cinética Química

**Camilo Andrea Angelucci
Glauber Silva Godoi**



**São Cristóvão/SE
2010**

Cinética Química

Elaboração de Conteúdo
Camilo Andrea Angelucci
Glauber Silva Godoi

Projeto Gráfico e Capa
Hermeson Alves de Menezes

Diagramação
Nycolas Menezes Melo

Ilustração
Lucas Barros de Oliveira

Revisão
Edvar Freire Caetano

Copyright © 2010, Universidade Federal de Sergipe / CESAD.
Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização por escrito da UFS.

FICHA CATALOGRÁFICA PRODUZIDA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

A585f Angelucci, Camilo Andrea.
 Cinética química / Camilo Andrea Angelucci, Glauber Silva
 Godoi -- São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe,
 CESAD, 2009.

1. Cinética química. I. Godoi, Glauber Silva. II. Título

CDU 544.4

Presidente da República

Luiz Inácio Lula da Silva

Chefe de Gabinete

Ednalva Freire Caetano

Ministro da Educação

Fernando Haddad

Coordenador Geral da UAB/UFS**Diretor do CESAD**

Antônio Ponciano Bezerra

Secretário de Educação a Distância

Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-coordenador da UAB/UFS**Vice-diretor do CESAD**

Fábio Alves dos Santos

Reitor

Josué Modesto dos Passos Subrinho

Vice-Reitor

Angelo Roberto Antonioli

Diretoria Pedagógica

Clotildes Farias (Diretora)

Hérica dos Santos Mota

Iara Macedo Reis

Daniela Souza Santos

Janaina de Oliveira Freitas

Núcleo de Avaliação

Guilhermina Ramos (Coordenadora)

Carlos Alberto Vasconcelos

Elizabeth Santos

Marialves Silva de Souza

Diretoria Administrativa e Financeira

Edélzio Alves Costa Júnior (Diretor)

Sylvia Helena de Almeida Soares

Valter Siqueira Alves

Núcleo de Serviços Gráficos e Audiovisuais

Giselda Barros

Núcleo de Tecnologia da Informação

João Eduardo Batista de Deus Anselmo

Marcel da Conceição Souza

Coordenação de Cursos

Djalma Andrade (Coordenadora)

Assessoria de Comunicação

Guilherme Borba Gouy

Núcleo de Formação Continuada

Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Coordenadores de Curso

Denis Menezes (Letras Portugêses)

Eduardo Farias (Administração)

Haroldo Dorea (Química)

Hassan Sherafat (Matemática)

Hélio Mario Araújo (Geografia)

Lourival Santana (História)

Marcelo Macedo (Física)

Silmara Pantaleão (Ciências Biológicas)

Coordenadores de Tutoria

Edvan dos Santos Sousa (Física)

Geraldo Ferreira Souza Júnior (Matemática)

Janaina Couvo T. M. de Aguiar (Administração)

Priscilla da Silva Góes (História)

Rafael de Jesus Santana (Química)

Ronilse Pereira de Aquino Torres (Geografia)

Trícia C. P. de Sant'ana (Ciências Biológicas)

Vanessa Santos Góes (Letras Portugêses)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)

Arthur Pinto R. S. Almeida

Carolina Faccioli dos Santos

Cássio Pitter Silva Vasconcelos

Edvar Freire Caetano

Isabela Pinheiro Ewerton

Lucas Barros Oliveira

Neverton Correia da Silva

Nycolas Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"

Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze

CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE

Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

Sumário

AULA 1	
Leis Elementares de Velocidade	07
AULA 2	
Equações Cinéticas Compostas.....	15
AULA 3	
Reações Elementares	25
AULA 4	
Atividades sobre leis de velocidade cinética	33
AULA 5	
Dependência da Velocidade com a Temperatura.....	41
AULA 6	
Apresentar os conceitos de catálise.....	55
AULA 7	
Atividades sobre lei de Arrhenius e catálise	67
AULA 8	
Dinâmica das reações moleculares: Teoria da Colisão	86
AULA 9	
Dinâmica das reações moleculares: Teoria do Estado de Transição e Teoria do Estado Estacionário e Simulação Computacional	102
AULA 10	
Exercícios sobre: Teoria da Colisão, Teoria do Estado Estacionário e Simulação Computacional.....	131
AULA 11	
Dinâmica das reações moleculares: Teoria da Colisão	145
AULA 12	
Dinâmica das reações moleculares: Teoria da Colisão	162
AULA 13	
Dinâmica das reações moleculares: Teoria da Colisão	175

AULA 14

Dinâmica das reações moleculares: Teoria da Colisão 183

AULA 15

Dinâmica das reações moleculares: Teoria da Colisão 193

LEIS ELEMENTARES DE VELOCIDADE

Camilo Andrea Angelucci

META

Apresentar os conceitos iniciais de como a velocidade de uma reação varia e sua relação com a concentração dos reagentes e produtos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender a relação entre a concentração das espécies que compõe uma reação química e a velocidade da reação;

saber avaliar as diferentes ordens de reação e como representa-las matematicamente através das equações cinéticas.

PRÉ-REQUISITO

Conhecer conceitos básicos de estequiometria e de cálculo diferencial.

INTRODUÇÃO

A cinética química é um ramo da química que estuda quantitativamente a velocidade de uma reação. Também se estuda a variação da composição dos estados energéticos com respeito ao tempo. Uma reação pode ser espontânea de acordo com as leis da termodinâmica, mas para saber se ela ocorre ou não, esta deve ocorrer em um intervalo de tempo razoável. Neste caso é imprescindível notar a diferença entre velocidade e espontaneidade. Por exemplo:



Por ter uma variação de energia livre de Gibbs negativa, nos informa que essa reação ocorre espontaneamente. No entanto, não há evidência que essa reação ocorra pois ela é extremamente lenta a 25 °C e 1 atm. Outro exemplo desta situação é o caso da maioria dos compostos orgânicos que compõe nossas células. A maioria destas não são estáveis de um ponto de vista termodinâmico o qual prediz que deveria reagir espontaneamente com oxigênio para produzir dióxido de carbono e água. Por outro lado, e por sorte nossa, nosso tempo de vida tem uma rapidez adequada que não dá tempo que todos esses processos ocorram neste intervalo de tempo sem a ajuda de um catalisador. Dessa maneira, essas reações estão controladas pela sua velocidade de reação e não se são ou não espontâneas. E para predizer o quão rápido ocorrem as reações químicas necessitamos dos princípios da Cinética Química.

A VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Numa reação química genérica como representado na equação abaixo:



Podemos interpretar que a medida que os produtos são formados, os mesmos tendem a se reagir formar os reagentes. Quando um sistema alcança o equilíbrio, a velocidade global da reação é nula, e então a velocidade da reação no sentido direto (formação de produtos) se torna igual a velocidade da reação inversa (formação de reagentes). Dessa maneira, antes de atingir o equilíbrio, a velocidade no sentido direto ou inverso será predominante, dependendo, claro, da presença ou não de excesso de reagentes ou produtos. Nos casos iniciais apresentados para vocês vamos focar nossos exemplos em casos nos quais somente a reação no sentido direto é importante, ou seja, serão aqueles nas quais a mistura reacional esta longe de atingir o equilíbrio.

Como exemplo inicial vamos considerar a seguinte reação:



Que podemos interpretar de modo que a seta nos indica que somente a reação de formação de NO₂ e O₂ é importante. A partir daí podemos então correlacionar com as derivadas parciais $\frac{d[NO]}{dt}$, $\frac{d[O_3]}{dt}$, $\frac{d[NO_2]}{dt}$ e $\frac{d[O_2]}{dt}$, e, que são nada menos que a variação da concentração de cada componente da reação em função do tempo.

[Tenho que ressaltar aqui que caso o aluno tenha dificuldade na manipulação e compreensão de equações diferenciais simples recomendo que volte a estudar pois usaremos essas ferramentas matemáticas durante todo o curso de Cinética Química.]

Analisando a estequiometria da reação podemos prever que a concentração de oxido nítrico e de ozônio devem diminuir com a mesma velocidade já que ambos compostos possuem relação estequiométrica 1:1. Mantendo o mesmo raciocínio, esta será a mesma velocidade com que aumentam as concentrações de dióxido de nitrogênio e oxigênio molecular. Se pensarmos então que conforme as concentrações de ozônio e oxido nítrico vão diminuindo em decorrência do avanço da reação, as concentrações de dióxido de nitrogênio e oxigênio molecular aumentam, logo podemos escrever as derivadas parciais da seguinte maneira:

$$-\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt} = \text{velocidade da reação}$$

Vamos agora considerar uma reação onde os coeficientes estequiométricos são diferentes:



Notem agora que devemos levar em consideração os coeficientes estequiométricos de cada componente da reação quando formos interpretar a variação da concentração de cada um em função do tempo. Podemos notar que para cada 2 mol de ácido iodídrico decomposto produz 1 mol de H₂ e 1 mol de I₂. Assim, a concentração de HI varia com uma velocidade duas vezes maior que a concentração de H₂ e I₂. Escrevendo na forma diferencial temos:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} \quad (6)$$

De um modo mais geral podemos então escrever que para uma reação:



A relação entre as várias derivadas para essa reação é:

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[Z]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[W]}{dt} \quad (8)$$

Todos os termos da igualdade acima correspondem a velocidade da reação.

EQUAÇÕES CINÉTICAS (CONCENTRAÇÃO E VELOCIDADE)

Para muitas reações, mas não todas, se encontrou experimentalmente que a velocidade de uma reação em um determinado tempo *t* está relacionada com as concentrações das espécies presentes nesse tempo mediante uma expressão do tipo:

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

Onde os expoentes *m*, *n*, são em geral inteiros, semi-inteiros (¹/₂, ³/₄, ¹/₄) ou valores negativos. A constante de proporcionalidade **k**, é denominada de constante cinética ou constante de velocidade, e sua magnitude depende da temperatura e pressão, e conseqüentemente determina como a temperatura afeta a velocidade.

É importante enfatizar que *m*, *n*, não são necessariamente iguais aos coeficientes estequiométricos de A e B na reação. Os expoentes indicam

como a velocidade é afetada pela concentração de cada reagente. Dizemos que a reação tem ordem m com respeito a A e ordem n com respeito a B , etc. Os expoentes m e n se denominam ordem parcial de uma reação. A soma dos coeficientes é a ordem total (ou simplesmente ordem) da reação.

Fazendo uma análise dimensional a velocidade de uma reação v tem unidades de concentração divididas pelo tempo: concentração/tempo ($\text{mol dm}^{-3} \text{ t}^{-1}$).

A expressão de v em função das concentrações, a uma dada temperatura, se denomina lei de velocidade, ou equação de velocidade. Uma equação de velocidade tem a forma de $v=f([A],[B],\dots)$ para uma dada temperatura, onde f é função das concentrações.

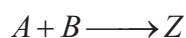
LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADA

A partir de experimentos científicos se obtém informações sobre as concentrações das espécies reagentes em função do tempo. A equação de velocidade que governa a reação é uma equação diferencial que nos dá a velocidade de variação das concentrações das espécies reagentes ($d[A]/dt$). Nesta sessão vamos expor os métodos para deduzir a lei de velocidade a partir de dados científicos. A maioria desses métodos se compara as concentrações das espécies reagentes por uma equação cinética postulada com resultados experimentais. Para se obter as concentrações frente ao tempo a partir da equação cinética devemos integrar-la. Então, nessa sessão integraremos equações cinéticas que aparecerão com muita frequência, por isso peço a vocês que caso tenham alguma dificuldade na matemática empregada de agora em diante, que busquem rever e reaprender as ferramentas necessárias.

De agora em diante, a não ser que se diga o contrário, faremos as seguintes suposições: (a) a reação ocorre a temperatura constante; (b) o volume é constante; (c) a reação é irreversível.

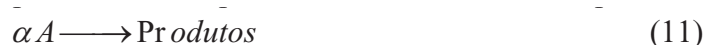
EQUAÇÕES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM INTEGRADA.

Uma reação é de primeira ordem com respeito ao reagente A e zero ordem com respeito a qualquer outro reagente pode corresponder a vários tipos de estequiometria:



(10)

Suponhamos então uma reação de primeira ordem para desenvolver nosso exemplo:



A equação cinética é:

$$v = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (12)$$

Que definimos k_A como $k_A \equiv k$, temos:

$$v = \frac{d[A]}{[A]} = k_A dt \quad (13)$$

O subíndice em k_A nos mostra que a constante cinética se refere a velocidade da variação de concentração de A.

As variáveis na Equação (14) são $[A]$ e t . Para resolver a equação diferencial, reagrupamo-la para separar $[A]$ e t em lados opostos. Temos então:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad (14)$$

Agora temos que o lado esquerdo da equação é uma função apenas de $[A]$ e o lado direito apenas de t . Podemos integrar a equação acima tomando como limites (a concentração de A no tempo inicial $t = 0$) e no tempo qualquer t . Assim:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k_A dt \quad (15)$$

Que após a integração temos:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad (16)$$

A equação (16) é válida para qualquer intervalo de tempo da reação. Podemos escrevê-la na forma exponencial:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (17)$$

Podemos então interpretar que uma reação de primeira ordem a concentração de A decresce de forma exponencial com respeito ao tempo (ver figura 1).

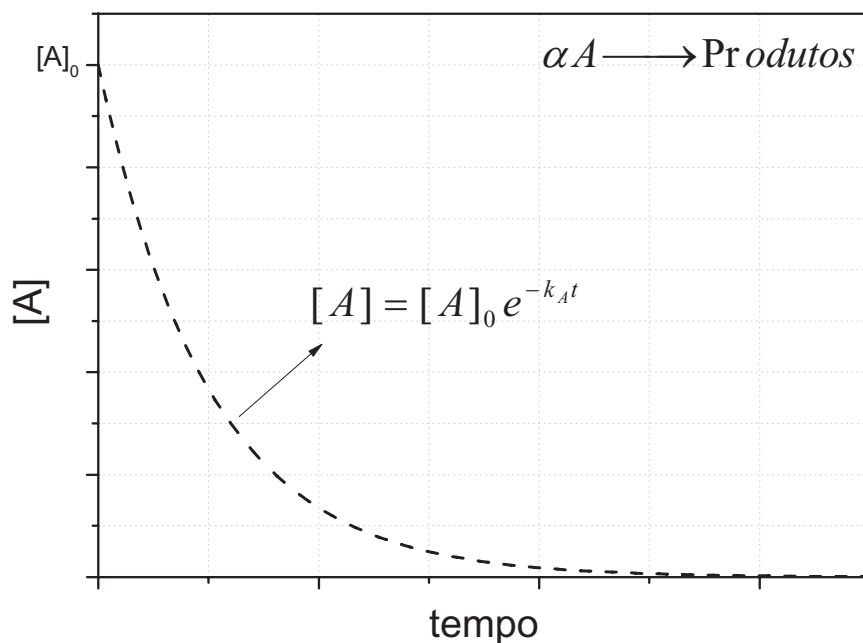


Figura 1: Típica curva de concentração por tempo para uma reação de primeira ordem.

A equação (16) pode ser usada para verificar se uma reação é de primeira ordem e determinar sua constante de velocidade. Essa equação tem a forma de uma equação geral de uma reta: $y = mx + b$, sendo m a inclinação (coeficiente angular) e b a intersecção de y com a reta (coeficiente linear). Assim:

$$\underbrace{\ln[A]}_y = \underbrace{-k_A \cdot t}_m + \underbrace{\ln[A]_0}_b$$

$$\begin{array}{ccc} \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ y & = & m \cdot x + b \end{array}$$

Que pode ser facilmente visualizado na Figura 2.

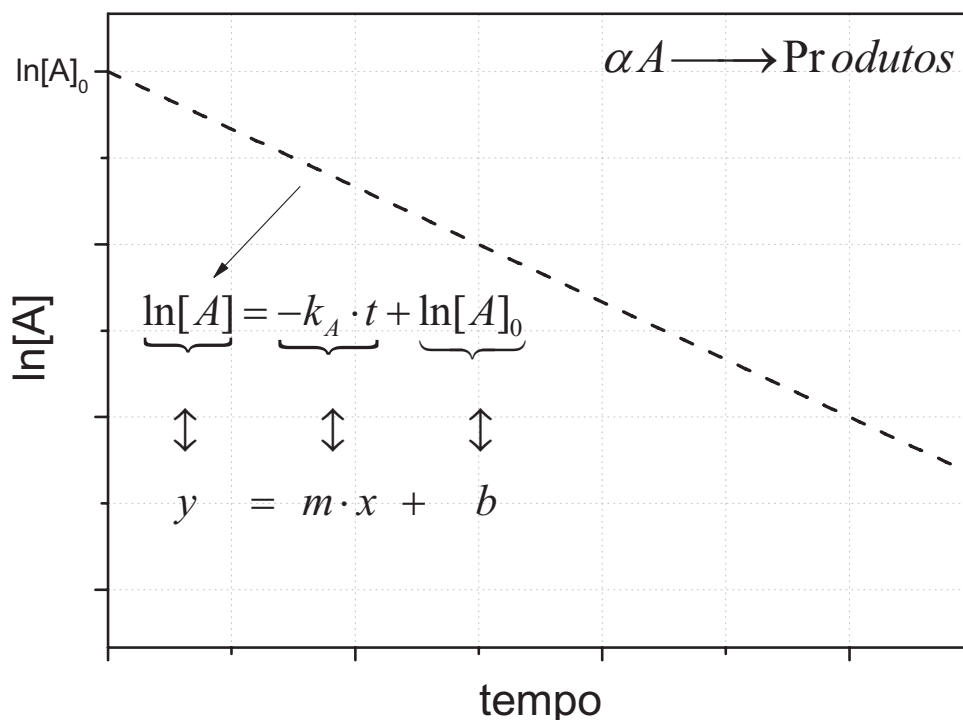


Figura 2: Típica curva de concentração por tempo para uma reação de primeira ordem

EQUAÇÕES DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM INTEGRADA

Há duas possibilidades de reações de segunda ordem: a velocidade pode ser proporcional ao produto de duas concentrações iguais ou o produto de concentrações diferentes. A primeira deve ocorrer quando um único reagente está envolvido, como no processo:



É também encontrado em reações de segunda ordem com estequiometria:



Se as concentrações iniciais de A e B forem as mesmas.

Para ambos exemplos as Leis de velocidade de segunda ordem são: $v = k[a]^2$ e $v = k[A][b]$.

Vamos supor que a reação $\alpha A \longrightarrow \text{produto}$ é de segunda ordem com $v = k[a]^2$. Então:

$$v = \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (20)$$

Definimos $k_A \equiv k$, e separamos as variáveis, assim como fizemos para a Lei de Velocidade para primeira ordem:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A]^2 \quad (21)$$

Que integrando entre limites de (a concentração de A no tempo inicial $t = 0$) e no tempo qualquer t:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k_A dt \quad (22)$$

Que após a integração temos:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad (23)$$

Que rearranjando:

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0} \quad (24)$$

O que nos mostra que a variação de em função de t não é mais exponencial como havíamos visto para a Lei de velocidade de primeira ordem.

Utilizando do método gráfico, uma representação de frente a t leva a uma reta de inclinação k_A . Veja Figura 3.

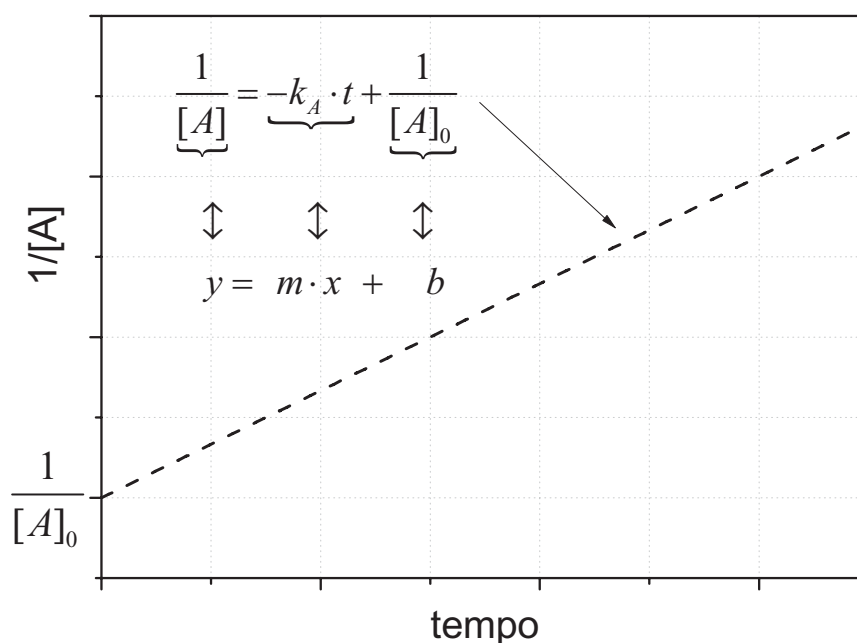
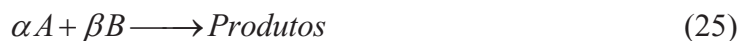


Figura 3: Típica curva de concentração por tempo para uma reação de segunda ordem. Vamos supor agora que a reação é:



Com equação de velocidade igual a:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] \quad (26)$$

Na equação (26) temos três variáveis: [A] [B] e t .

Para facilitar o desenvolvimento matemático, usaremos a e b como as concentrações iniciais de A e B e num determinado tempo t a quantidade de cada reagente consumido com unidade de volume é x; a concentração de A em qualquer tempo é e para a concentração de B é . Podemos então escrever a equação de velocidade da reação como:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x) = \quad (27)$$

Expressando em frações parciais resulta:

$$\frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right] dx = k \cdot dt \quad (28)$$

A integração da equação (28) nos intervalos de x=0 para t=0:

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \left[\frac{b \cdot (a-x)}{a \cdot (b-x)} \right] dx = k \cdot dt \quad (29)$$

Que pode ser reescrita para:

$$\ln \left(\frac{a-x}{b-x} \right) + \ln \frac{a}{b} = kt(a-b) \quad (30)$$

Então um gráfico $\ln \left(\frac{a-x}{b-x} \right)$ de frente ao tempo deve ser linear com coeficiente angular de $k(a-b)$ e coeficiente linear $-\ln \frac{a}{b}$ Isso pode ser melhor visualizado na Figura 4.

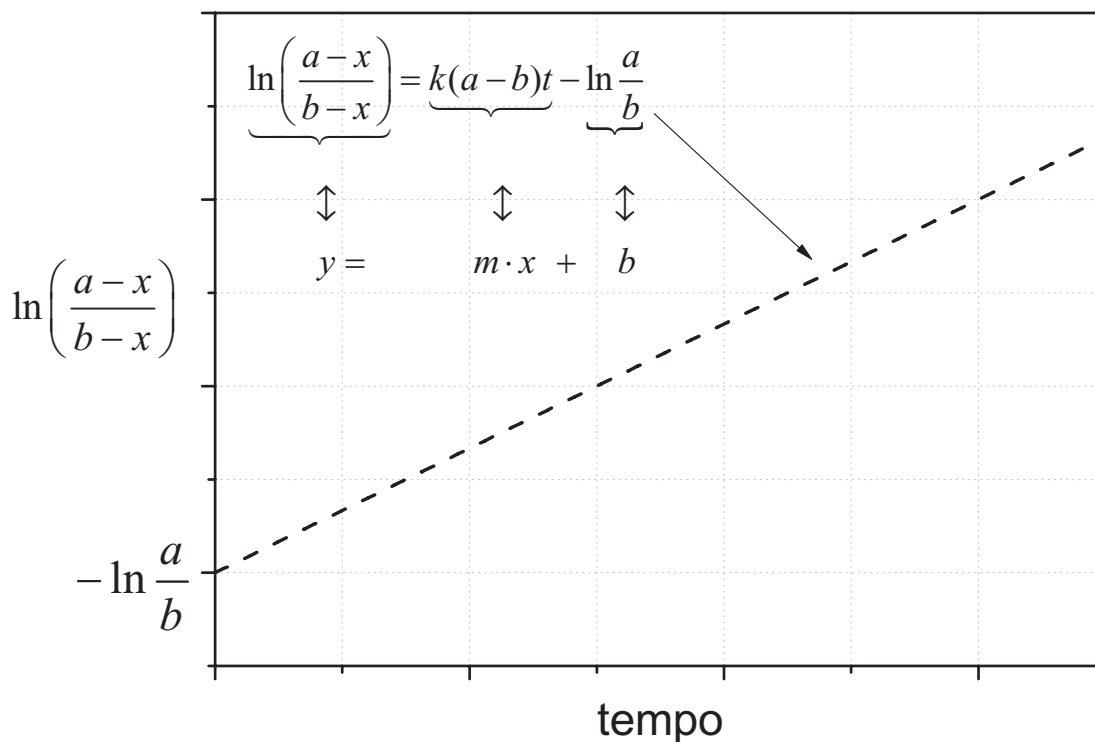


Figura 4: Curva de concentração por tempo para uma reação de segunda ordem do tipo $\alpha A + \beta B \longrightarrow \text{Produtos}$.

Equações de Velocidade de Ordem Zero integrada

Para algumas reações que envolve apenas um reagente, a velocidade é independente da concentração do reagente em uma ampla gama de concentrações. Por exemplo a decomposição de hipoclorito sobre catalisador de cobalto se comporta desta maneira.



Essa reação ocorre apenas em algumas partes ativas da superfície do catalisador. Isso acontece porque o hipoclorito se adsorve no sólido e a superfície se converte então essencialmente coberta pelo reagente. Portanto, a concentração de hipoclorito na solução não influencia na velocidade da reação. O que importa nesse caso é a área superficial do catalisador. Como resultado, a decomposição de hipoclorito sobre uma quantidade específica do catalisador ocorre a velocidade constante em um extenso intervalo de concentrações. Nesse caso é o que chamamos de reação de ordem zero.

Para uma reação no qual uma espécie reage num processo de ordem zero, podemos escrever:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k [A]^0 = k \quad (32)$$

Portanto podemos escrever a equação:

$$-d[A] = k \cdot dt \quad (33)$$

Que na forma integral se torna:

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k \cdot \int_0^t dt \quad (34)$$

A integração dessa equação entre os limites nos dá:

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (35)$$

Esta equação indica que em qualquer tempo após o início da reação a concentração de A é o valor inicial menos a constante de velocidade vezes o tempo. Se colocarmos na forma linear, assim como fizemos para as leis anteriores, temos:

$$\begin{array}{ccccc} [A] = & \underbrace{-k}_{\downarrow} & \cdot & \underbrace{t}_{\downarrow} & + & \underbrace{[A]_0}_{\downarrow} \\ & & & & & y = m \cdot x + b \end{array} \quad (36)$$

O que nos mostra que um gráfico de $[A]$ por t deve ser linear com inclinação da reta $-k$ e coeficiente linear de $[A]_0$. A Figura 5 mostra um gráfico para um processo que segue ordem zero.

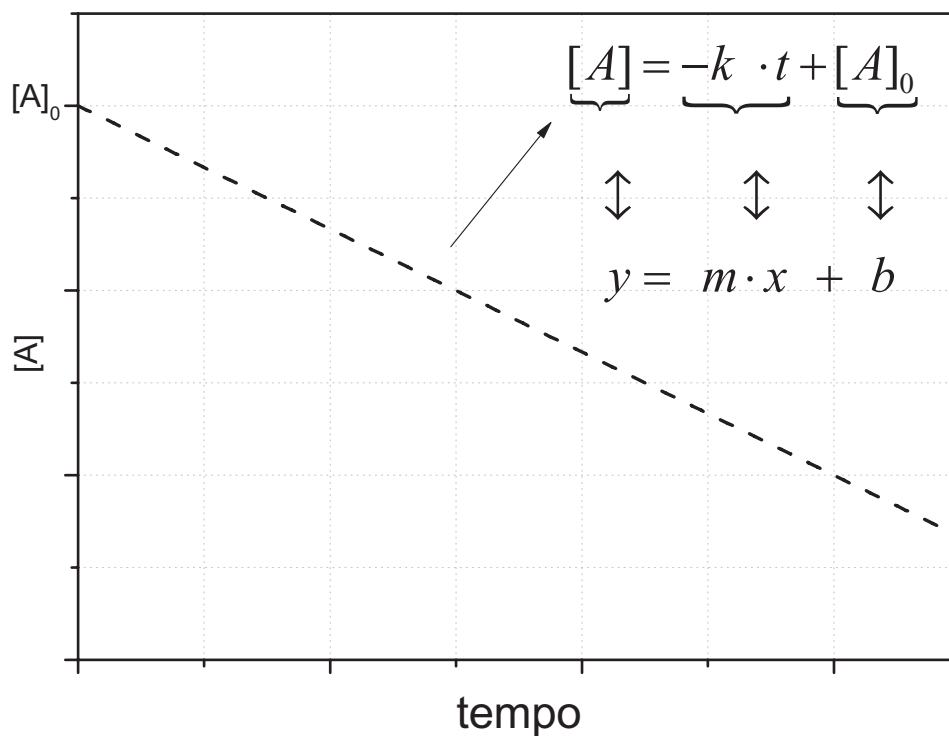


Figura 5: Curva de concentração por tempo para uma reação ordem zero.

Tempo de meia vida

Para uma determinada reação, a meia vida ou de um reagente em particular é definido como o tempo requerido para que sua concentração alcance a metade do seu valor inicial. O valor da meia-vida é sempre inversamente proporcional a constante de velocidade e em geral depende da concentração dos reagentes.

Para uma reação de primeira ordem a equação de velocidade da reação é dada pela Eq. (16) e a meia-vida é obtida substituindo $[A]$ por $[A]_0 / 2$:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = -k_A t_{1/2} \quad (37)$$

Que resolvendo se torna:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} \quad (38)$$

Neste caso a meia-vida é independente da concentração inicial.

Para os demais casos exemplificados até agora fica a critério dos alunos chegarem a equação final de meia-vida. O desenvolvimento matemático é similar ao empregado para a equação de primeira ordem, o que se torna um exercício relativamente simples para vocês.

Abaixo se encontra uma tabela com a meia-vida para reações com diferentes ordens.

Tabela1: Expressões para meia-vida de reações.

Ordem	$t_{1/2}$
0	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_A}$
1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$
2	$t_{1/2} = \frac{1}{k_A[A]_0}$
3	$t_{1/2} = \frac{1}{2k_A[A]_0^2}$
n	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A[A]_0^{n-1}}$

CONCLUSÃO

Nesta aula tivemos a oportunidade de estudar como a velocidade de uma reação química se relaciona com a concentração dos reagentes. Que a maneira exata pela qual uma reação química ocorre pode ter pouco a ver com a equação química balanceada. Dependendo do tipo de reação (primeira, segunda ordem), vimos que existem diferentes Leis (equações cinéticas) que representam o comportamento da concentração dos reagentes em função do tempo.



RESUMO

Vimos nessa aula inicialmente como estruturar através de equações matemáticas a relação da velocidade de uma reação com a variação da concentração dos reagentes. As velocidades de reação são geralmente expressas como variações na concentração por unidade de tempo. Para a maioria das reações, um gráfico de concentração em quantidade de matéria versus tempo mostra que a velocidade diminui a medida que a reação prossegue. A constante k na lei de velocidade é chamada de constante de velocidade e a unidade da constante de velocidade depende da ordem de reação total. Os expoentes m , n , assim por diante, são chamados de ordem de reação para os reagentes. E por fim, as leis de velocidade podem ser usadas para determinar as concentrações dos reagentes e produtos a qualquer momento durante a reação.



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula estudaremos as Leis de Velocidade de reações compostas.

REFERÊNCIAS

- PILLA, L. Físico-Química I, 1 ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- BALL, D.W., Físico Química, Vol 1., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P.W., Physical Chemistry, 6 Ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P.W., Físico-Química e Fundamentos, 3 Ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.