

CINÉTICA

13 aula

META

Estabelecer os fatores que afetam a velocidade da reação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá avaliar as velocidades das reações e as condições que as afetam e utilizar as leis de velocidade.

PRÉ-REQUISITOS

Noções de análise dimensional.
Conceito de mol e de estequiometria de reações.



(Fonte: www.essenciaquimica.blogspot.com).

Nesta aula iniciaremos o estudo da **Cinética Química**, que é um ramo da Química que estuda as velocidades e os mecanismos das reações químicas.

Você vai precisar usar os conceitos aprendidos na aula 10, pois será preciso que a *equação química* que representa a reação estudada esteja devidamente balanceada de forma a representar uma variação quantitativa dos reagentes e produtos.

INTRODUÇÃO

Também é importante que você se lembre bem do conceito de *mol*.

O estudo da *cinética química* envolve uma análise em *nível macroscópico*, que estuda tudo o que influencia a velocidade das reações e também o **mecanismo da reação**, que examina o caminho detalhado de átomos e moléculas durante uma reação química.

Assim, este estudo terá como finalidade reunir os dados do mundo macroscópico da química com a compreensão de como e por que as reações químicas acontecem no nível de partículas.

Finalmente, a aplicação de todas estas informações ajudará no estudo e controle de reações químicas importantes em nosso dia-a-dia.

Cinética Química

Estudo das velocidades das reações químicas sob diversas condições e dos mecanismos de reação.

Mecanismos de reação

É a seqüência de acontecimentos detalhados de etapas simples e elementares que controlam a velocidade e o resultado de uma reação.



(Fonte: www.essenciaquimica.blogspot.com).

Já dissemos, em aulas anteriores, que o estudo da Química também envolve as questões relacionadas às mudanças químicas, através de reações.

As *reações químicas* convertem substâncias com propriedades bem definidas em outras substâncias com propriedades bem diferentes das que se originaram.

Em seu dia-a-dia, você já deve ter percebido como tem mudanças químicas que ocorrem muito rápido, enquanto outras ocorrem muito lentamente.

As explosões que ocorrem nos fogos de artifícios são reações muito rápidas, acontecendo em apenas alguns segundos. Por outro lado, a formação de pedras preciosas como os diamantes, ocorre em milhões de anos.

Assim, o estudo da cinética química nos ajudará a estudar e entender os mecanismos destas reações.

REAÇÕES QUÍMICAS

FATORES QUE AFETAM AS VELOCIDADES DAS REAÇÕES

É fácil compreendermos que, a característica dos reagentes é um fator importante na determinação das velocidades das reações, pois toda reação envolve a quebra e a formação de ligações.

No entanto, há quatro fatores que influenciam a variação das velocidades de reações específicas. São eles:

1. O estado físico dos reagentes

Deve ser fácil você entender que, para haver uma reação efetiva entre os reagentes, eles precisam entrar em contato.

Quanto mais rápido as moléculas se chocam, mais rapidamente elas irão reagir.

Inicialmente vamos falar das reações *homogêneas*, que são aquelas que envolvem a reação entre gases ou entre substâncias em soluções.

Existem reações onde os reagentes se encontram em fases diferentes. A reação de hidrogenação de alcenos envolve o gás hidrogê-

nio (H_2), um alceno na forma líquida e um metal finamente dividido, a platina, Pt, por exemplo.

Também é sabido que um medicamento na forma de um pó fino terá seu efeito mais rápido do que o mesmo medicamento na forma de um comprimido.

2. Concentrações dos reagentes

Como você pode se lembrar da aula 10, em uma equação química que representa uma reação química, os reagentes são colocados do lado esquerdo da seta, enquanto os produtos são colocados do lado direito da seta. Por exemplo:

Assim, os gases N_2 e H_2 são os reagentes e o NH_3 é o produto.

Sendo assim, a velocidade da reação aumentará se a concentração de um ou mais dos reagentes (do N_2 e/ou H_2) for aumentada.

3. A temperatura em que a reação ocorre

As velocidades das reações químicas aumentam à medida que elevamos a temperatura, pois facilitamos os movimentos moleculares e, com isso, aumentamos o número de choques entre elas. Isso aumentará a probabilidade de a reação acontecer da forma desejada, aumentando a velocidade. Um exemplo do nosso dia-a-dia é a conservação de alimentos em refrigeradores. Fazemos

isso, pois, ao diminuirmos a temperatura dos alimentos, estaremos dificultando a ação de bactérias que provocam as reações de degradação desses alimentos.

4. A presença de um catalisador

Os catalisadores são agentes (metais, substâncias puras ou misturas) que aumentam as velocidades das reações sem serem consumidos.



(Fonte: www.biologico-bee.blogspot.com)

Mas, você deve estar se perguntando: como eles reagem? Eles geralmente alteram os tipos de colisões, ou seja, o mecanismo, que fazem as reações se completarem.

Você já deve ter ouvido falar das enzimas. Elas são substâncias essenciais para as reações bioquímicas que ocorrem em nosso corpo. Quando elas não agem corretamente, um problema fisiológico ocorre.

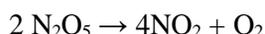
VELOCIDADES DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Sabendo que as reações químicas envolvem substâncias químicas sendo transformadas em outras substâncias químicas, podemos definir a **velocidade de uma reação** química como a variação na concentração de uma dessas substâncias químicas por unidade de tempo. Seja pela variação da concentração do reagente (ou dos reagentes) como do produto (ou dos produtos).

Isso porque ao mesmo tempo em que a concentração dos reagentes diminui, a concentração dos produtos aumenta.

A velocidade de uma reação é expressa em quantidade de matéria por segundo, portanto mol/L/s (ou mol.L⁻¹s⁻¹)

Vamos, então, ver como seria a equação da velocidade para a reação abaixo:



Para esta reação, a velocidade pode ser expressa como a variação da concentração de N₂O₅ dividida pela variação no tempo.

$$\text{Velocidade da reação} = \frac{\text{variação de } [\text{N}_2\text{O}_5]}{\text{variação de tempo}} = - \frac{\Delta [\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

Onde [N₂O₅] = concentração em mol/Litro de N₂O₅.

Atente para o sinal negativo antes da última variação. Este sinal negativo deve estar sempre presente quando estivermos avaliando a velocidade de uma reação em função da variação da concentração dos reagentes, pois como sua concentração diminui com o tempo, a variação seria negativa. Isso levaria a um valor de velocidade negativo, o que não teria lógica, pois velocidade é sempre um valor positivo.

Velocidade de reação

É a variação da quantidade de consumo dos reagentes ou de formação dos produtos por unidade de tempo.

Vamos observar um exemplo bem simples para que você possa analisar melhor como avaliamos a velocidade de uma reação.

Imagine que você tenha a seguinte reação:



Através de métodos apropriados, dois químicos mediram as quantidades de A e de B durante 20 e 40 segundos após o início da reação. A partir dos dados coletados, eles fizeram a seguinte tabela:

| A → B | | |
|-----------|-----------|-----------|
| Tempo (s) | [A] mol/L | [B] mol/L |
| 0 | 1 | 0 |
| 20 | 0,54 | 0,46 |
| 40 | 0,30 | 0,70 |

Neste caso, podemos expressar a velocidade da reação em função do desaparecimento de A ou do aparecimento de B.

Assim, a velocidade média de aparecimento de B durante um intervalo de tempo específico é dada pela variação de B dividida pela variação de tempo analisada.

Desta forma, a equação torna-se:

$$\text{Velocidade média em relação a B} = \frac{\text{variação de [B]}}{\text{variação de tempo}} = \frac{[\text{B}] \text{ em } t_2 - [\text{B}] \text{ em } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta [\text{B}]}{\Delta t}$$

Como $t_1=0$ e $t_2= 20$ segundos, temos:

$$\text{Velocidade média em relação a B} = \frac{0,46 \text{ mol/L} - 0,00 \text{ mol/L}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L/s}$$

De forma semelhante, poderíamos calcular a velocidade em função do desaparecimento de A. Assim, teríamos os seguintes cálculos:

$$\text{Velocidade média em relação a A} = - \frac{\text{variação de [A]}}{\text{variação de tempo}} = - \frac{[\text{A}] \text{ em } t_2 - [\text{A}] \text{ em } t_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta [\text{A}]}{\Delta t}$$

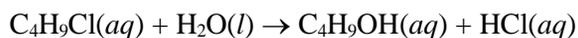
Para $t_1=0$ e $t_2= 20$ segundos, temos:

$$\text{Velocidade média em relação a A} = - \frac{0,54 \text{ mol/L} - 1,00 \text{ mol/L}}{20 \text{ s} - 0 \text{ s}} = - \frac{(-0,46)}{20} = \frac{0,46}{20} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L/s}$$

Com esse exemplo, vimos que é possível calcular a velocidade de uma reação analisando as mudanças na concentração dos reagentes ou dos produtos.

VARIAÇÃO NA VELOCIDADE DA REAÇÃO COM O TEMPO

Vamos imaginar que estamos em um laboratório de química e estamos realizando a seguinte reação:



Para calcular a velocidade média do desaparecimento de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, podemos tomar as medidas durante os intervalos mostrados pela Tabela 1:

Tabela 1: Velocidades obtidas para a reação entre $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ e H_2O .

| <i>Tempo, t (s)</i> | <i>[C₄H₉Cl] (mol/L)</i> | <i>Intervalo de tempo usados no cálculo das velocidades</i> | <i>Velocidade média (mol/L/s)</i> |
|---------------------|---|---|-----------------------------------|
| 0,0 | 0,1000 | | |
| 50,0 | 0,0905 | 50,0 – 0,0 | $1,9 \times 10^{-4}$ |
| 100,0 | 0,0820 | 100,0 – 50,0 | $1,7 \times 10^{-4}$ |
| 150,0 | 0,0741 | 150,0 – 100,0 | $1,6 \times 10^{-4}$ |
| 200,0 | 0,0671 | 200,0 – 150,0 | $1,4 \times 10^{-4}$ |
| 300,0 | 0,0549 | 300,0 – 200,0 | $1,22 \times 10^{-4}$ |
| 400,0 | 0,0448 | 400,0 – 300,0 | $1,01 \times 10^{-4}$ |
| 500,0 | 0,0368 | 500,0 – 400,0 | $0,80 \times 10^{-4}$ |
| 800,0 | 0,0200 | 800,0 – 500,0 | $0,560 \times 10^{-4}$ |
| 10.000 | 0 | | |

Ao montarmos esta tabela de dados, nós vimos que as *velocidades médias* diminuem durante os intervalos de 50 segundos e assim permanecem diminuindo até quando usamos intervalos maiores de tempo.

A obtenção destes valores é perfeitamente aceitável, pois sabemos que à medida que a reação ocorre, a concentração dos reagentes diminui, levando a uma diminuição da velocidade média da reação.

A partir destes dados, podemos representar graficamente a $[C_4H_9Cl]$ *versus* tempo (Figura 1).

Com este gráfico, podemos obter a velocidade a qualquer instante de tempo (*velocidade instantânea*), pois ela é calculada através da inclinação da tangente da curva no tempo em que se deseja calcular a velocidade.

A *velocidade instantânea*, que é a velocidade em um momento específico na reação, é diferente da velocidade média.

Quando mencionamos a *velocidade* de uma reação, estamos falando da *velocidade instantânea*.

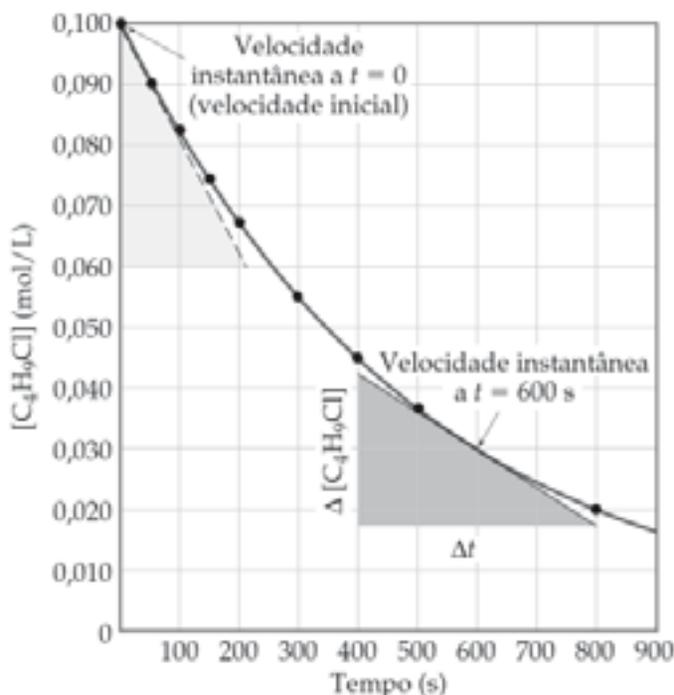


Figura 1: Gráfico da variação da $[C_4H_9Cl]$ *versus* tempo (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

O gráfico da figura 1 mostra, também, como podemos determinar a velocidade instantânea no tempo 600 segundos, por exemplo.

Primeiramente, marcamos na curva um ponto relacionado no tempo 600 segundos.

Depois, traçamos uma tangente a este ponto, desenhando um triângulo.

A partir deste triângulo extraímos os valores de $\Delta[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ e de Δt .

Assim, temos:

$$\text{Velocidade instantânea} = - \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = - \frac{(0,017 - 0,042)}{(800 - 400)} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Usando o mesmo procedimento, podemos calcular a velocidade instantânea em qualquer tempo.

A velocidade instantânea em $t = 0$ segundos é chamada de velocidade inicial de reação.

Se até este momento você não entendeu a diferença entre velocidade média e velocidade instantânea, analise o seguinte exemplo.

Imagine que você dirigiu por 200 Km durante 2 horas.

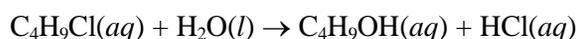
Assim, sua velocidade média foi de 100 Km/h, calculada da seguinte forma:

$$\text{Velocidade média} = \frac{200}{2} = 100 \text{ Km/h}$$

No entanto, a velocidade instantânea é aquela que vemos no velocímetro do carro em um determinado instante de nossa viagem.

Na aula 10, vimos que as reações podem não ser sempre sob uma estequiometria 1:1, ou seja, onde os *coeficientes* dos reagentes e produtos sejam iguais a 1.

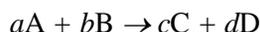
Para a reação de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ com água para formar o $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, temos uma relação estequiométrica 1:1 que relacionam $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ e $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Veja:



Assim, como a velocidade pode ser medida pela diminuição da concentração dos reagentes ou pelo aumento da concentração dos produtos, temos:

$$\text{Velocidade} = - \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]}{\Delta t} = \frac{\Delta [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}{\Delta t}$$

No entanto, para reações onde as *relações estequiométricas* não são 1:1, como no exemplo geral abaixo:



Teremos a seguinte relação de velocidades:

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



ATIVIDADES

Vamos fazer um exercício onde usamos este conceito?

Compare as velocidades da reação para o desaparecimento dos reagentes e a formação dos produtos para a seguinte reação:



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

A partir desta reação podemos perceber claramente que 4 mols de PH_3 desaparecem quando 1 mol de P_4 e 6 mols de H_2 são formados. Para igualar as velocidades, dividimos $\frac{\Delta[\text{reagentes}]}{\Delta t}$ pelo coeficiente estequiométrico da equação balanceada.

Desta forma, como 4 mols de PH_3 desaparecem para cada mol de P_4 formado, o valor numérico da velocidade da formação de P_4 deve ser $\frac{1}{4}$ da velocidade do desaparecimento de PH_3 . De forma semelhante, P_4 é formado a apenas $\frac{1}{6}$ da velocidade com que H_2 é formado.

Por isso, as relações entre as variações dos reagentes e produtos com o tempo, que formarão a equação da velocidade são:

$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{4} \left(\frac{\Delta [\text{PH}_3]}{\Delta t} \right) = + \frac{\Delta [\text{P}_4]}{\Delta t} = + \frac{1}{6} \left(\frac{\Delta [\text{H}_2]}{\Delta t} \right)$$

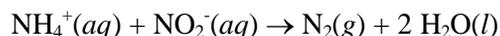
CONCENTRAÇÃO E VELOCIDADE

Nos estudos de *cinética química*, torna-se importante determinar como as concentrações dos reagentes afetam a velocidade da reação.

A esta velocidade damos o nome de *velocidade inicial*, pois se estuda a maneira pela qual a velocidade no começo de uma reação depende das concentrações iniciais dos reagentes.

De uma forma geral, as velocidades aumentam à medida que as concentrações aumentam.

Para iniciarmos nossa discussão, vamos considerar a reação abaixo:



O estudo da velocidade desta reação poderia ser feita de várias maneiras: medindo a concentração de NH_4^+ ou de NO_2^- em função do tempo ou, até mesmo, medindo o volume de N_2 coletado.

Neste caso, as velocidades obtidas em qualquer uma das maneiras escolhidas dariam o mesmo valor, pois os *coeficientes estequiométricos* em NH_4^+ , NO_2^- e N_2 são iguais.

Para estudarmos o efeito da concentração na velocidade da reação, medimos as velocidades usando concentrações diferentes de cada reagente, mantendo-se a temperatura constante.

Imaginamos um experimento de laboratório, onde está se medindo a velocidade inicial da reação $\text{NH}_4^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$, variando-se as concentrações iniciais de NH_4^+ e NO_2^- . Os dados obtidos foram colocados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de velocidade obtidos para a reação de íons NH_4^+ e NO_2^- em água a 25°C .

| Número do experimento | Concentração inicial de NH_4^+ (mol/L) | Concentração inicial de NO_2^- (mol/L) | Velocidades iniciais observadas ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$) |
|-----------------------|---|---|--|
| 1 | 0,0100 | 0,200 | $5,4 \times 10^{-7}$ |
| 2 | 0,0200 | 0,200 | $10,8 \times 10^{-7}$ |
| 3 | 0,0400 | 0,200 | $21,5 \times 10^{-7}$ |
| 4 | 0,0600 | 0,200 | $32,3 \times 10^{-7}$ |
| 5 | 0,200 | 0,0202 | $10,8 \times 10^{-7}$ |
| 6 | 0,200 | 0,0404 | $21,6 \times 10^{-7}$ |
| 7 | 0,200 | 0,0606 | $32,4 \times 10^{-7}$ |
| 8 | 0,200 | 0,0808 | $43,3 \times 10^{-7}$ |

Analisando os dados da tabela, observamos que, quando variamos a $[\text{NH}_4^+]$ ou a $[\text{NO}_2^-]$, variamos também a velocidade da reação.

Comparando os experimentos 1 e 2, vemos que ao se dobrar a $[\text{NH}_4^+]$ e se manter a $[\text{NO}_2^-]$, a velocidade da reação dobra de valor.

Por outro lado, se compararmos os experimentos 1 e 3, onde a $[\text{NH}_4^+]$ é aumentada por um fator de 4, a velocidade da reação também aumenta por um fator de 4.

Uma observação é necessária neste momento.

Para avaliarmos as mudanças nas velocidades das reações com as concentrações dos reagentes, faz-se necessário mudar as concentrações separadamente, mantendo sempre a concentração do outro reagente constante, pois somente assim é possível saber qual a influência daquele reagente na velocidade da reação em questão.

Voltando aos nossos dados, fica fácil perceber que a velocidade desta reação é proporcional a $[\text{NH}_4^+]$ elevada à primeira potência, ou seja, a 1.

Agora vamos avaliar como varia a velocidade da reação com a mudança na $[\text{NO}_2^-]$. Nos experimentos 5 e 6 vemos que, ao duplicarmos a $[\text{NO}_2^-]$, mantendo a $[\text{NH}_4^+]$ constante, a velocidade da

reação também é duplicada, seguindo o mesmo efeito observado para $[\text{NH}_4^+]$.

Desta forma, podemos concluir que a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração de NO_2^- .

Assim, a velocidade desta reação tem a seguinte expressão:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

onde k = constante de velocidade, que varia com a temperatura.

Uma equação como esta, que mostra como a velocidade depende das concentrações dos reagentes, é chamada de lei da velocidade.

Para uma reação geral do tipo:



A **lei da velocidade** tem geralmente a forma:

$$\text{Velocidade} = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

Voltemos ao nosso exemplo de reação dos íons NH_4^+ e NO_2^- .

Uma vez determinada a lei da velocidade para esta reação, podemos, através dos dados da tabela 2, calcular o valor da constante de velocidade, k .

Vamos, então, calcular k usando os dados do experimento 4, por exemplo.

Sabendo que a lei da velocidade é:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

Substituindo os dados do experimento 4, temos:

$$32,3 \times 10^{-7} = k (0,0600 \text{ mol/L}) \cdot (0,200 \text{ mol/L})$$

$$k = \frac{32,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,0600 \text{ mol/L}) (0,200 \text{ mol/L})} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

Agora um desafio:

Calcule o valor de k para qualquer outro experimento, ou até mesmo para todos. Você deverá encontrar para todos eles o mesmo valor de k . Tente !!!

Agora que conhecemos a lei da velocidade e o valor de k , podemos calcular a velocidade da reação para qualquer conjunto de

concentrações de $[\text{NH}_4^+]$ e $[\text{NO}_2^-]$. Vamos, por exemplo, calcular a velocidade da reação quando a $[\text{NH}_4^+] = 0,150 \text{ mol/L}$ e $[\text{NO}_2^-] = 0,150 \text{ mol/L}$.

Colocando na lei da velocidade, temos:

$$\text{Velocidade} = 6,07 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

EXPOENTES NA LEI DE VELOCIDADE

Você pode estar se perguntando se sempre as concentrações dos reagentes nas *leis da velocidade* têm como expoente o número 1. A resposta para esta pergunta é não.

Para uma reação geral com a *lei da velocidade* igual a:

$$\text{Velocidade} = k [\text{reagente 1}]^m [\text{reagente 2}]^n \dots$$

dizemos que a reação é de *ordem m* no reagente 1 e *n* no reagente 2.

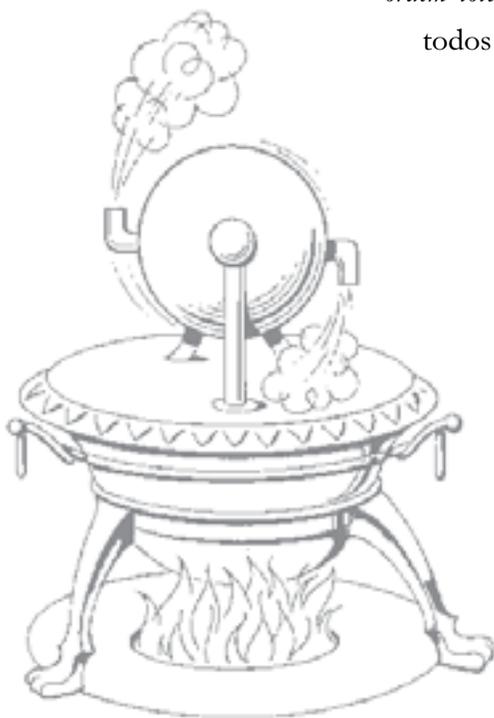
A *ordem* com relação a um determinado reagente é o expoente de seu termo de concentração na expressão da *lei da velocidade* e a *ordem total* da reação é a soma dos expoentes de todos os termos de concentração.

Para o nosso exemplo, a *ordem total* da reação é $m + n + \dots$

É importante mencionar que uma reação pode ser de *ordem zero* se m , n , ... forem *zero*.

Você também vai observar que os valores dos expoentes (*ordens*) são determinados experimentalmente. Não podemos relacionar os valores dos expoentes com a *relação estequiométrica* existente entre os reagentes na equação química.

De uma forma geral, as ordens de reação são 0, 1 ou 2. No entanto, algumas vezes encontramos leis da veloci-



(Fonte: www.marco.eng.br)

dade onde a ordem da reação seja um número fracionário. Mais adiante vamos mostrar exemplos desta possibilidade através de exercícios.

Para você entender como determinamos a lei da velocidade e, com ela, a ordem da reação para cada reagente e também a ordem total, vamos analisar a tabela 3 que contém os dados dos experimentos realizados para a reação de NO com Cl₂. A equação química que representa a reação é representada a seguir:

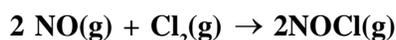


Tabela 3: Dados de velocidade para a reação de NO e Cl₂.

| Experimento | [NO] (mol/L) | [Cl ₂] (mol/L) | Velocidade (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------------|--------------|----------------------------|---|
| 1 | 0,250 | 0,250 | 1,43 x 10 ⁻⁶ |
| 2 | 0,500 | 0,250 | 5,72 x 10 ⁻⁶ |
| 3 | 0,250 | 0,500 | 2,86 x 10 ⁻⁶ |
| 4 | 0,500 | 0,500 | 11,4 x 10 ⁻⁶ |

Dada a tabela de dados que relaciona as concentrações dos reagentes com as velocidades iniciais de reação, podemos considerar que a lei da velocidade seja, de uma forma geral, como representado abaixo:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^m [\text{Cl}_2]^n$$

Para calcularmos os valores de *m* e *n*, vamos analisar os dados de velocidade obtidos pelos experimentos 1 e 2. Entre esses experimentos, a [Cl₂] permaneceu constante e a [NO] dobrou, sendo observada uma mudança no valor da velocidade.

Portanto, esse par de experimentos mostra como [NO] afeta a velocidade da reação, permitindo deduzir a ordem da lei de velocidade em relação a NO.

Assim, fazemos a seguinte relação:

$$\frac{\text{Velocidade 2}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{k [\text{NO}]^m [\text{Cl}_2]^n}{k [\text{NO}]^m [\text{Cl}_2]^n} = \frac{\cancel{k} [0,500]^m [0,250]^n}{\cancel{k} [0,250]^m [0,250]^n} = \frac{5,72 \times 10^{-6}}{1,43 \times 10^{-6}} = \frac{4}{1}$$

Substituindo os valores de velocidades e das concentrações encontradas na tabela 3, pudemos cancelar os valores na relação mostrada acima.

Com isso, ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 2}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{[0,500]^m}{[0,250]^m} = \frac{4}{1} = \frac{2^2}{1}$$

Como 0,500 é o dobro de 0,250 ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 2}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{2^m}{1^m} = \frac{2^2}{1}$$

A partir destes dados, podemos concluir que $m = 2$.

Portanto, chegamos a uma lei da velocidade parcial da seguinte forma:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]^n$$

Falta, agora, determinarmos o valor de n .

Para calcularmos o valor n , vamos analisar os dados de velocidade obtidos pelos experimentos 1 e 3. Entre esses experimentos, a $[\text{NO}]$ permaneceu constante e a $[\text{Cl}_2]$ dobrou, sendo observada uma mudança no valor da velocidade.

Portanto, esse par de experimentos mostra como $[\text{Cl}_2]$ afeta a velocidade da reação, permitindo deduzir a ordem da lei de velocidade em relação a Cl_2 .

Assim, fazemos a seguinte relação:

$$\frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{k [\text{NO}]^m [\text{Cl}_2]^n}{k [\text{NO}]^m [\text{Cl}_2]^n} = \frac{\cancel{k} [0,250]^m [0,500]^n}{\cancel{k} [0,250]^m [0,250]^n} = \frac{2,86 \times 10^{-6}}{1,43 \times 10^{-6}} = \frac{2}{1}$$

Substituindo os valores de velocidades e das concentrações encontradas na tabela, pudemos cancelar os valores na relação mostrada acima.

Com isso, ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{[0,500]^n}{[0,250]^n} = \frac{2}{1} = \frac{2}{1}$$

Como 0,500 é o dobro de 0,250 ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 1}} = \frac{2^n}{1^n} = \frac{2}{1}$$

A partir destes dados, podemos concluir que $n=1$.

Assim, a lei da velocidade da reação de NO e Cl₂, deve ser representada pela equação:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]^1$$

Como não precisamos colocar o número um como expoente, ficamos com a equação:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

Se você acompanhou corretamente os cálculos realizados para determinar a lei da velocidade, deve ter percebido que sempre relacionamos dois experimentos onde há diferença no valor da concentração de apenas um dos reagentes, pois somente assim sabemos qual influência tem cada reagente na lei da velocidade.

Conhecendo a lei da velocidade, podemos posteriormente calcular o valor de k .

Vamos continuar no nosso exemplo e calcular o valor de k .

Para isso, podemos selecionar qualquer experimento. Escolhemos, por exemplo, o experimento 2. Nele, a [NO] é 0,500 mol/L, a [Cl₂] 0,250 mol/L e a velocidade é $5,72 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Vamos, então, substituir os valores da tabela na lei da velocidade determinada:



(Fonte: andrezinho17.brasilflog.com.br)

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

$$\text{Velocidade} = k (0,500 \text{ mol/L})^2 (0,250 \text{ mol/L})$$

$$5,72 \times 10^{-6} = k (0,500 \text{ mol/L})^2 (0,250 \text{ mol/L})$$

Isolando a constante k , temos:

$$k = \frac{5,72 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,500 \text{ mol/L})^2 (0,250 \text{ mol/L})}$$

$$k = \frac{5,72 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,250 \text{ mol}^2/\text{L}^2) (0,250 \text{ mol/L})}$$

$$k = \frac{5,72 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,0625 \text{ mol}^3/\text{L}^3)}$$

$$k = 9,152 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

UNIDADE DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE

A unidade da constante de velocidade, k , depende da ordem da reação da lei da velocidade como um todo.

No exemplo anterior, a unidade de k obtida foi $\text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$.

Vamos imaginar que estamos trabalhando com uma reação que é de segunda ordem no total. Como exemplo, podemos ter a seguinte fórmula:

$$\text{Velocidade} = k [\text{A}] [\text{B}]$$

$$\text{Unidade da velocidade} = (\text{unidade da constante da velocidade}) \cdot (\text{unidade da concentração})^2$$

Substituindo as unidades na fórmula, temos:

$$k = \frac{\text{velocidade}}{[\text{A}] [\text{B}]}$$

$$\text{Unidade da constante da velocidade} = \frac{\text{unidade da velocidade}}{(\text{unidade da concentração})^2} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol/L})^2} = \frac{\text{mol L}^2}{\text{L s mol}^2}$$

Se separarmos as unidades elevadas ao quadrado, poderemos fazer as seguintes eliminações:

$$\text{Unidade da constante da velocidade} = \frac{\text{mol L}^2}{\text{L s mol}^2} = \frac{\cancel{\text{mol}} \cancel{\text{L}} \text{L}}{\cancel{\text{L}} \text{s} \cancel{\text{mol}} \text{mol}} = \text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$$

Então, para este caso, a unidade da constante de velocidade fica sendo: $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$.

Finalizando, vimos que, além de ser importante conhecer as mudanças químicas que as substâncias sofrem, é também importante conhecermos a velocidade com que essas mudanças ocorrem.

O ramo da Química que estuda as velocidades das reações químicas é chamado de *cinética química*.

No entanto, este assunto foi dividido em duas aulas. Nesta aula vimos a parte que analisa o *nível macroscópico* das reações.

Aprendemos o significado da velocidade da reação e como determiná-la experimentalmente.

CONCLUSÃO

RESUMO



A cinética química estuda a velocidade das reações químicas e os fatores externos que a afetam, incluindo a temperatura, a concentração e o estado dos reagentes. Aprendemos nesta aula a diferenciar a velocidade média e a velocidade instantânea de uma reação a partir de dados experimentais. Finalmente, vimos que a lei da velocidade deve ser determinada experimentalmente e que a partir dela é possível obtermos os valores da constante e da ordem das velocidades.



ATIVIDADES

1. Baseado-se na tabela abaixo, calcule a velocidade média de aparecimento de B durante o intervalo de tempo de 0 a 40 segundos.

| A → B | | |
|-----------|-----------|-----------|
| Tempo (s) | [A] mol/L | [B] mol/L |
| 0 | 1 | 0 |
| 20 | 0,54 | 0,46 |
| 40 | 0,30 | 0,70 |

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Seguindo o procedimento aprendido no item “REAÇÕES QUÍMICAS”, vimos que a velocidade média de uma reação em relação a B é expressa pelas relações:

$$\text{Velocidade média em relação a B} = \frac{\text{variação de [B]}}{\text{variação de tempo}} = \frac{[\text{B}] \text{ em } t_2 - [\text{B}] \text{ em } t_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta [\text{B}]}{\Delta t}$$

Substituindo os valores da tabela na fórmula, temos:

$$\text{Velocidade média em relação a B} = \frac{0,70 \text{ mol/L} - 0,00 \text{ mol/L}}{40 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ mol/L/s}$$

2. A Tabela A relaciona a velocidade inicial da reação entre o NO e O₂, medida a 25° C para várias concentrações iniciais de NO e O₂.



- Determine a lei da velocidade a partir desses dados.
- Calcule o valor da constante de velocidade, k , apresentando a unidade apropriada.

Tabela A: Dados de velocidade para a reação de NO e O₂.

| Experimento | [NO] (mol/L) | [O ₂] (mol/L) | Velocidade inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------------|--------------|---------------------------|---|
| 1 | 0,020 | 0,010 | 0,028 |
| 2 | 0,020 | 0,020 | 0,057 |
| 3 | 0,020 | 0,040 | 0,114 |
| 4 | 0,040 | 0,020 | 0,227 |
| 5 | 0,010 | 0,020 | 0,014 |

a) Para determinarmos a lei da velocidade desta reação precisamos lembrar que devemos sempre relacionar dois experimentos onde há diferença no valor da concentração de apenas um dos reagentes, pois somente assim saberemos qual influência tem cada reagente na lei da velocidade.

Desta forma, considerando que a lei da velocidade para esta reação poderá ter a fórmula geral igual a:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^m [\text{O}_2]^n$$

precisamos calcular os valores de m e n .

Vamos analisar os dados de velocidade obtidos pelos experimentos 2 e 4. Entre esses experimentos, a [O₂] permaneceu constante e a [NO] dobrou, sendo observada uma mudança no valor da velocidade.

Portanto, esse par de experimentos mostra como [NO] afeta a velocidade da reação, permitindo deduzir a ordem da lei de velocidade em relação a NO.

Assim, fazemos a seguinte relação:

$$\frac{\text{Velocidade 4}}{\text{Velocidade 2}} = \frac{k [\text{NO}]^m [\text{O}_2]^n}{k [\text{NO}]^m [\text{O}_2]^n} = \frac{\cancel{k} [0,040]^m [0,020]^n}{\cancel{k} [0,020]^m [0,020]^n} = \frac{0,227}{0,057} = \frac{4}{1}$$

Substituindo os valores de velocidades e das concentrações encontradas na Tabela A, podemos cancelar os valores na relação mostrada acima.

Com isso, ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 4}}{\text{Velocidade 2}} = \frac{[0,040]^m}{[0,020]^m} = \frac{4}{1} = \frac{2^2}{1}$$

Como 0,040 é o dobro de 0,020 ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 4}}{\text{Velocidade 2}} = \frac{2^m}{1^m} = \frac{2^2}{1}$$

A partir destes dados, podemos concluir que $m=2$.

Portanto, chegamos a uma **lei da velocidade** parcial da seguinte forma:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^n$$

Vamos agora determinar o valor de n .

Para calcularmos o valor n , vamos analisar os dados de velocidade obtidos pelos experimentos 2 e 3. Entre esses experimentos, a $[\text{NO}]$ permaneceu constante e a $[\text{O}_2]$ dobrou, sendo observada uma mudança no valor da velocidade.

Portanto, esse par de experimentos mostra como $[\text{O}_2]$ afeta a velocidade da reação, permitindo deduzir a ordem da lei de velocidade em relação a O_2 .

Assim, fazemos a seguinte relação:

$$\frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 2}} = \frac{k [\text{NO}]^m [\text{O}_2]^n}{k [\text{NO}]^m [\text{O}_2]^n} = \frac{\cancel{k} [0,020]^m [0,040]^n}{\cancel{k} [0,020]^m [0,020]^n} = \frac{0,114}{0,057} = \frac{2}{1}$$

Substituindo os valores de velocidades e das concentrações encontradas na tabela, podemos cancelar os valores na relação mostrada acima.

Com isso, ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 2}} = \frac{[0,040]^n}{[0,020]^n} = \frac{2}{1} = \frac{2}{1}$$

Como 0,040 é o dobro de 0,020 ficamos com a relação:

$$\frac{\text{Velocidade 3}}{\text{Velocidade 2}} = \frac{2^n}{1^n} = \frac{2}{1}$$

A partir destes dados, podemos concluir que $n=1$.

Assim, a lei da velocidade da reação de NO e O₂, deve ser representada pela equação:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

b) Para calcularmos o valor da constante de velocidade, k , podemos selecionar qualquer experimento, pois já conhecemos a lei da velocidade.

Escolhemos, por exemplo, o experimento 1. Nele, a $[\text{NO}]$ é 0,020 mol/L, a $[\text{O}_2]$ 0,010 mol/L e a velocidade é 0,028 mol L⁻¹ s⁻¹.

Vamos, então, substituir os valores da tabela na lei da velocidade determinada:

$$\text{Velocidade} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$\text{Velocidade} = k (0,020 \text{ mol/L})^2 (0,010 \text{ mol/L})$$

$$0,028 = k (0,020 \text{ mol/L})^2 (0,010 \text{ mol/L})$$

Isolando a constante k , temos:

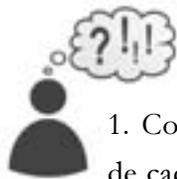
$$k = \frac{0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,020 \text{ mol/L})^2 (0,010 \text{ mol/L})}$$

$$k = \frac{0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,0004 \text{ mol}^2/\text{L}^2) (0,010 \text{ mol/L})}$$

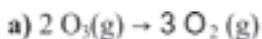
$$k = \frac{0,028 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(0,000004 \text{ mol}^3/\text{L}^3)}$$

$$k = 7000 = 7,0 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

ATIVIDADES



1. Compare as velocidades de aparecimento ou desaparecimento de cada produto e reagente nas reações abaixo:



2. Para a reação de desaparecimento de ozônio calcule o valor da velocidade de desaparecimento de O_3 no instante em que a velocidade de aparecimento de O_2

3. Analise a equação que representa a reação de decomposição do N_2O_5 .

Considerando que a velocidade de decomposição de N_2O_5 em determinado instante no frasco da reação seja igual a $4,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, calcule as velocidades de aparecimento do NO_2 e do O_2 .

4. A Tabela abaixo relaciona a velocidade inicial da reação entre o NO e H_2 , para várias concentrações iniciais de NO e H_2 .

- Determine a lei da velocidade para esta reação.
- Calcule o valor da constante de velocidade, k , apresentando a unidade apropriada.
- Calcule a velocidade quando a $[NO] = 0,050 \text{ mol/L}$ e $[H_2] = 0,150 \text{ mol/L}$.

Tabela: Dados de velocidade para a reação de NO e H_2 .

- $2 N_2O_3(g) \rightarrow 4 NO_2(g) + O_2(g)$ Velocidade = $k [N_2O_3]$
- $CHCl_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + HCl(g)$ Velocidade = $k [CHCl_3] [Cl_2]^{1/2}$
- $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ Velocidade = $k [H_2] [I_2]$

5. Determine a unidade apropriada das **constantes da velocidade**, k , para as leis da velocidade das equações abaixo:

| Experimento | $[NO]$ (mol/L) | $[H_2]$ (mol/L) | Velocidade inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------------|----------------|-----------------|---|
| 1 | 0,10 | 0,10 | $1,23 \times 10^{-3}$ |
| 2 | 0,10 | 0,20 | $2,46 \times 10^{-3}$ |
| 3 | 0,20 | 0,10 | $4,92 \times 10^{-3}$ |

REFERÊNCIAS

BROWN, T. L. et al. **Química, a ciência central**. 9 Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

KOTZ, J. C.; TREICHEL JR, P. M. **Química Geral 1 e reações químicas**. Trad. 5 Ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981.