

Cinética Química

Ludmila Ferreira e Miguel Almeida



1 Introdução

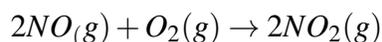
A **cinética química** é uma área da química voltada para o estudo das velocidades de reações. Essa área de estudo é muito importante para a indústria química, pois, uma vez que sabemos a velocidade de um processo, podemos saber como acelerá-lo e se os custos para tal são viáveis.

2 Velocidades de reação

Quando você inicia os estudos em cinética é natural que você se pergunte como medir a velocidade de uma reação química, pois diferentemente da parte de física, você não irá calcular a distância percorrida pelas partículas e dividir tal distância pelo intervalo de tempo que isso levou. A velocidade da reação está associada a quão rápido ou lento os produtos se formam.

Para quantificar isso, podemos pensar na variação da concentração ou do número de mols de certa espécie participante da reação como, por exemplo, os reagentes. Porém, temos outras formas de quantificar isso como, por exemplo, mudança de pH do meio, volume gasoso, massa do reagente ou produto, pressão parcial ou total entre muitos outros.

Como em física, temos dois tipos de velocidade que podem ser estudadas: a velocidade média e a instantânea. Vejamos um exemplo:



Para calcular a velocidade média dessa reação, façamos:

$$V_{NO} = -\frac{\Delta[NO]}{\Delta t}$$

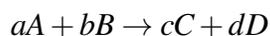
$$V_{O_2} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$V_{NO_2} = +\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$$

Quanto a notação adotada, o sinal positivo se refere às espécies que estão sendo produzidas e o sinal negativo, àquelas que estão sendo consumidas.

É importante ressaltar que as velocidades dos produtos e dos reagentes estão relacionadas **estequiometricamente** se as unidades das velocidades forem em **unidades molares** ($\frac{mol}{L \cdot s}$ ou $\frac{mol}{s}$).

Sabendo disso, para uma reação da forma:



Temos:

$$\frac{V_A}{a} = \frac{V_B}{b} = \frac{V_C}{c} = \frac{V_D}{d} = V_{\text{reac}}$$

Em nosso exemplo 1, podemos calcular a **velocidade instantânea** como:

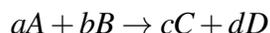
$$V_{NO} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} \right)$$

Ou, simplesmente:

$$V_{NO} = -\frac{d[NO]}{dt}$$

3 Lei de Velocidade

A lei de velocidade de uma reação trata-se de uma equação que expressa a contribuição de cada componente para a velocidade desta, no início da reação. Entretanto, é mais comum expressar a lei de velocidade em função apenas dos reagentes pois não é usual que a reação já comece com produtos. Dada a reação genérica:



Temos:

$$v = k[A]^w[B]^x[C]^y[D]^z$$

Onde: w, x, y e z sejam coeficientes determinados em experimentos e k é a constante de velocidade.

A soma dos coeficientes w, x, y e z equivalem ao que chamaremos de **ordem de reação**.

Vejam um exemplo:

Experimentos foram realizados para avaliar o modo como a velocidade da reação ($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$) mudava. Os dados da tabela a seguir mostram o resultado dos experimentos.

Analisaremos, pela tabela, as ordens de reação relativas a cada componente e a ordem da reação global.

	$v_{\text{reac}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \right)$	$[\text{CO}_2]$ (mol/L)	$[\text{CO}]$ (mol/L)	$[\text{O}_2]$ (mol/L)
Experimento 1	3×10^{-4}	1.0	1.0	1.0
Experimento 2	6×10^{-4}	1.0	2.0	1.0
Experimento 3	9×10^{-8}	1.0	1.0	2.0
Experimento 4	3×10^{-4}	3.0	1.0	1.0

Comparando o experimento 1 e o 4, percebemos que, mantendo a concentração dos reagentes constante, ao triplicar a concentração do CO_2 , a velocidade da reação mantém-se constante. Assim, a ordem de reação em relação ao CO_2 é zero. Comparando o experimento 1 e o 2, percebemos que, mantendo as concentrações de CO_2 e de O_2 constantes, ao duplicar a concentração do CO , a velocidade da reação duplica. Com isso, a velocidade da reação é diretamente proporcional a concentração do CO , dizemos, assim, que a ordem de reação em relação ao CO é 1. Comparando o experimento 1 e o 3, percebemos que, mantendo as concentrações de CO_2 e de CO constantes, ao duplicar a concentração de O_2 , a velocidade fica elevada ao quadrado. Dizemos, portanto, que a ordem de reação em relação ao O_2 é 2.

Concluimos que a ordem da reação global vale: $0+1+2 = 3$.

A Lei de velocidade é, então, expressa por: $v = k[\text{CO}_2]^0[\text{CO}]^1[\text{O}_2]^2$, ou, simplesmente: $v = [\text{CO}][\text{O}_2]^2$.

4 Leis de Velocidade Integrada

As leis de velocidade integrada nos permitem expressar a contribuição de cada componente para a velocidade da reação a qualquer instante.

Partiremos de um exemplo simples para demonstrá-las:

Se a reação é do tipo:



Temos:

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

$$\frac{d[A]}{[A]^x} = -kdt$$

Integrando a expressão:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^x} = - \int_0^t k dt$$

Finalmente obtendo

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^x} = -kt$$

Desenvolvendo essa equação para algum x podemos obter a lei de velocidade para diferentes ordens e para essas ordens podemos fazer algumas particularizações interessantes sendo a mais importante delas, o tempo de meia-vida, isto é, o tempo necessário para que concentração de uma determinada espécie atinja a metade da quantidade inicial. Apesar de x poder assumir qualquer valor (de acordo com a dependência da velocidade com a concentração de A), existem casos mais comuns, presentes em provas, que estão listados a seguir.

4.1 Ordem 0

Para as reações de ordem zero, isto é, $x = 0$ temos que:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -kt$$

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

∴

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

O tempo de meia-vida pode ser encontrado ao definirmos $[A] = \frac{[A]_0}{2}$. Dessa forma temos que:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2}$$

E dessa forma obtemos:

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

4.2 Ordem 1

Para as reações de ordem um, isto é, $x = 1$ temos que:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -kt$$

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

∴

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

Essa equação leva a esta outra, mais comum: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

De maneira semelhante a da ordem zero, o tempo de meia-vida é obtido da seguinte forma:

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

Porém:

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Logo obtemos:

$$\ln \frac{[A]_0}{2} - \ln[A]_0 = -kt_{1/2}$$

Desenvolvendo:

$$\ln \frac{[A]_0}{2[A]_0} = -kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

E finalmente obtemos:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Uma coisa interessante sobre essa expressão é que ela não depende da quantidade inicial $[A]_0$ importando apenas o k (que é próprio de cada espécie química).

Essa equação é extremamente importante pois é utilizada comumente nos cálculos de cinética radioativa, uma vez que geralmente os processos radioativos trabalhados em questões obedecem uma cinética de primeira ordem.

4.3 Ordem 2

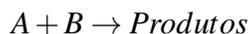
Para as reações de ordem um: $x=2$, logo:

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -kt$$
$$\frac{-1}{[A]} - \frac{-1}{[A_0]} = -kt$$
$$\therefore$$
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$$

Sendo obtido de forma semelhante as anteriores, o tempo de meia-vida é representado da seguinte forma:

5 Pseudo-ordens

Existem reações nas quais a concentração de um dos reagentes é muito elevada em relação à do outro (quando há mais de um reagente). Vejamos na reação a seguir:



Suponha a Lei de Velocidade:

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

Suponha que a reação é de ordem 3. Façamos, então, a concentração do reagente B se tornar muito alta. Daí, $[B]$ é praticamente constante. Então, a lei de

velocidade é reduzida para: $v = k[A]$ e, esta reação nos aparenta ser de primeira ordem, por isso a chamaremos de **pseudo-primeira ordem**. Porém, se fizermos $[A]$ ficar praticamente constante, temos: $v = k[B]^2$ e, esta reação nos aparenta, agora, ser de segunda ordem, por este motivo, ela será chamada de **pseudo-segunda ordem**. Este recurso é muito útil em algumas questões ajudando a chegar em resultado coerente com a realidade mesmo não sabendo de fato a expressão para ordem 3.

6 Teoria das colisões

Em cinética química, estuda-se a teoria das colisões, uma teoria para explicar como as reações químicas ocorrem. Segundo essa teoria, os reagentes precisam colidir para formarem produtos. Algumas colisões não geram produtos por não atenderem às condições exigidas: Geometria favorável e energia maior do que ou igual à energia de ativação.

Uma colisão é dita com geometria favorável quando as moléculas "encaixam-se" umas nas outras, formando ligações. O termo **energia de ativação** se refere à energia mínima necessária para que o complexo ativado se forme. O complexo ativado é um ponto caracterizado por ser parecido tanto com os reagentes como com os produtos, e, mesmo assim, não ser nem um, nem outro.

7 Condições para a mudança na velocidade da reação

7.1 Alteração na concentração

Se aumentarmos as concentrações dos reagentes, aumentaremos a probabilidade dessas moléculas se chocarem, aumentando a frequência de colisões que geram produtos. Em consequência disso, a velocidade da reação aumenta.

7.2 Superfície de Contato

Quanto maior a área de contato entre os reagentes, mais rapidamente a reação ocorre. Vejamos um exemplo: Quando você coloca seu comprimido efervescente de vitamina C em água, você percebe que, colocando o comprimido em pedaços, a solução fica pronta bem mais rápido do que a solução feita a partir do comprimido de tamanho normal. A área do comprimido parece que foi reduzida pois você

dividiu ele em partes menores, mas, na verdade, ela aumentou porque na primeira situação a parte "de dentro" não reagia.

7.3 Temperatura

O aumento da temperatura aumenta a energia das colisões e a regularidade com que elas ocorrem, aumentando, por fim, a velocidade da reação. Quando a reação é na forma de equilíbrio, é fato que, com o aumento da temperatura, o equilíbrio se desloca para o lado endotérmico. A demonstração desse fato, a partir da equação de Arrhenius, será vista posteriormente.

7.4 Catalisador

Catalisador é a espécie que cria novos caminhos com energias de ativação diferentes (**diminuindo** a energia de ativação da reação global) da energia de ativação da reação que gerou o mecanismo. Ao ser adicionado no meio reacional, ele é responsável por fazer com que a reação alcance o equilíbrio (ou o final) em menos tempo, sem alterar esta posição.

Alguns alunos costumam confundir catalisador com outra espécie ativa nos mecanismos de reação, são os conhecidos **intermediários**. Os chamados intermediários de reação são espécies produzidas em uma etapa, e, consumidas logo depois. Não figuram, portanto, na equação global nem devem figurar na lei de velocidade pois isso não convém devido à dificuldade de medir sua concentração.

Outro conceito importante e relativamente próximo do conceito de catalisador é o chamado **veneno**. Os venenos são espécies que atrapalham a ação dos catalisadores já que os consomem.

Além destes, ainda há o **inibidor**. Trata-se de uma espécie química que, ao contrário do catalisador, cria novos caminhos de reação, buscando **aumentar** a energia de ativação da reação global.

8 Equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius é uma base matemática da Teoria das Colisões que vai nos ajudar a entender alguns fatos apresentados anteriormente e é dada por:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Onde k é a constante de velocidade, A é a constante de Arrhenius, também chamada de fator pré-exponencial (É constante para cada reação), e E_a é a Energia de ativação do processo reacional.

Uma forma alternativa para esta equação é àquela na qual os logaritmos estão aplicados:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Analisando duas temperaturas diferentes, temos:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Desprezando as variações de A e E_a com a temperatura, obtemos:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Apesar da forma da equação ser muito semelhante a outra equação da termoquímica, a equação de Van't Hoff, o significado químico destas duas são bem diferentes.

Percebemos que se $T_2 > T_1$ (Ou seja, um aumento de temperatura seja realizado) $k_2 > k_1$, então, com o aumento da temperatura, k aumenta, logo, a velocidade da reação também aumenta.

Ao se tratar de uma reação de equilíbrio, sabe-se que, com o aumento da temperatura, o sentido endotérmico é favorecido. Façamos, então:



Seja o sentido inverso ($B \rightarrow A$) endotérmico, devemos ter: B num patamar de energia menor que A , sendo assim, a E_a de A para B é menor que a de B para A . Mantendo, todos os outros fatores constantes e, aumentando a temperatura, têm-se que a velocidade do sentido endotérmico aumenta mais que a do sentido exotérmico. Então, o equilíbrio desloca pro lado endotérmico.

Demonstrando, assim, os dois fatos anteriormente citados.