



Disciplina de Química Geral

Aula 13:
Cinética Química

Profa. Roberta L. Zioli

Cinética das reações

Estuda a velocidade de reação e os fatores que podem alterar essa velocidade.

$$v = \frac{\Delta \text{ da quantidade de matéria}}{\Delta \text{ da quantidade de tempo}}$$

Velocidade média do(s) reagente(s) e produto(s)

$$2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{ O}_2$$

2 mol 4 mol 1 mol

Tempo (h)	[N ₂ O ₅]	[NO ₂]	[O ₂]
0	0,10	0	0
1	0,084	0,032	0,008

v_m do N₂O₅ = $\frac{0,10 - 0,084}{1 - 0} = 0,016 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$

v_m do NO₂ = $\frac{0,032 - 0}{1 - 0} = 0,032 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$

v_m do O₂ = $\frac{0,008 - 0}{1 - 0} = 0,008 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Nota: Devido ao fato de N₂O₅ estar sendo consumido nesta reação, dará um resultado negativo, por convenção, dados de velocidade são colocados com o sinal positivo.

A velocidade de decomposição do N₂O₅ é a metade da velocidade de formação do NO₂ e o dobro da velocidade de formação do O₂

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Velocidade média de formação de C = $\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$

Velocidade média de consumo de A = $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

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

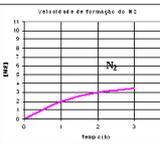
OBS: velocidades de reação são normalmente escritas em termos de velocidade de consumo de reagentes

Decomposição da amônia: 2NH₃ → N₂ + 3H₂

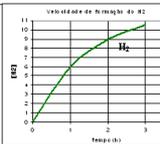
Varição da [NH₃]



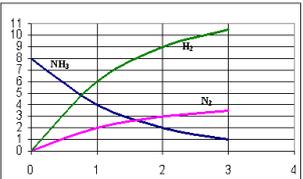
Varição da [N₂]



Varição da [H₂]



Varição das concentrações de NH₃, N₂ e H₂



Refletir:
Velocidade média
Velocidade instantânea

Algumas observações experimentais medindo a velocidade de decomposição da amônia

Uma reflexão sobre a variação da concentração com o tempo e a velocidade de reação:

Vamos supor a decomposição do NH₃ com o tempo e os dados contidos na tabela:

$$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$$

2mol 1mol 3mol

Tempo(h)	[NH ₃]	[N ₂]	[H ₂]
0	8	0	0
1	4	2	6
2	2	3	9
3	1	3,5	10,5

Após 1 hora, 4mol NH₃ passam para o 2º membro. 4mol não reagiram.

Após 2 horas, 6mol NH₃ passam para o 2º membro. 2mol não reagiram.

Após 3 horas, 7mol NH₃ passam para o 2º membro. 1mol não reagiu.

À medida que a concentração de NH₃ diminui, a velocidade de reação também diminui.

Velocidade de reação do NH₃ de 0 a 1 hora = $\frac{8-4}{1-0} = 4 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Velocidade de reação do NH₃ de 1 a 2 horas = $\frac{4-2}{2-1} = 2 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Velocidade de reação do NH₃ de 2 a 3 horas = $\frac{2-1}{3-2} = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Influência da concentração na velocidade de reação
Lei da velocidade – método da velocidade inicial

Exemplo1

Experiência	[N ₂ O ₅]	Velocidade inicial (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
1	0,010	0,016
2	0,020	0,032
3	0,030	0,048

Dobrando [N₂O₅] a velocidade dobra (2^o) e triplicando [N₂O₅] a velocidade triplica (3^o), logo, a velocidade é proporcional à [N₂O₅]
 $v \propto [N_2O_5]^1 \therefore v = k \cdot [N_2O_5]^1$ → **Reação de 1^a ordem**

$$v = k \cdot [N_2O_5] \therefore k = \frac{v}{[N_2O_5]} = \frac{0,016}{0,010} = 1,6 \text{ h}^{-1}$$

$$v = k \cdot [N_2O_5] \therefore k = \frac{v}{[N_2O_5]} = \frac{0,032}{0,020} = 1,6 \text{ h}^{-1}$$

$$v = k \cdot [N_2O_5] \therefore k = \frac{v}{[N_2O_5]} = \frac{0,048}{0,030} = 1,6 \text{ h}^{-1}$$



Experiência	[CH ₃ CHO]	Velocidade inicial (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
1	0,10	0,085
2	0,20	0,340
3	0,30	0,765

Dobrando [CH₃CHO] a velocidade quadruplica (2^o) e triplicando [CH₃CHO] a velocidade nonuplica (3^o); logo, a velocidade é proporcional ao quadrado da [CH₃CHO]
 $v \propto [CH_3CHO]^2 \therefore v = k \cdot [CH_3CHO]^2$ → **Reação de 2^a ordem**

$$v = k \cdot [CH_3CHO]^2 \therefore k = \frac{v}{[CH_3CHO]^2} = \frac{0,085}{(0,10)^2} = 8,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k = \frac{v}{[CH_3CHO]^2} = \frac{0,340}{(0,20)^2} = 8,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k = \frac{v}{[CH_3CHO]^2} = \frac{0,765}{(0,30)^2} = 8,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$



Experiência	[H ₂]	[NO]	Velocidade inicial (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
1	1. 10 ⁻³	1. 10 ⁻³	3. 10 ⁻⁵
2	2. 10 ⁻³	1. 10 ⁻³	6. 10 ⁻⁵
3	2. 10 ⁻³	2. 10 ⁻³	24. 10 ⁻⁵

Dobrando a concentração de H₂ e mantendo a concentração de NO inalterada, a velocidade dobra(2^o). Dobrando a concentração de NO e mantendo a concentração de H₂ inalterada, a velocidade quadruplica (2^o); logo, a velocidade é proporcional à [H₂] e ao quadrado da [NO]

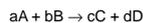
$v \propto [H_2]^1 \times [NO]^2 \therefore v = k \cdot [H_2]^1 \times [NO]^2$ → **Reação de 1^a ordem em relação ao H₂ e 2^a ordem em relação ao NO**

$$v = k \cdot [H_2] \cdot [NO]^2 \therefore k = \frac{v}{[H_2] \cdot [NO]^2} = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{(1 \cdot 10^{-3}) \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2} = 3 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k = \frac{v}{[H_2] \cdot [NO]^2} = \frac{6 \cdot 10^{-5}}{(2 \cdot 10^{-3}) \cdot (1 \cdot 10^{-3})^2} = 3 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k = \frac{v}{[H_2] \cdot [NO]^2} = \frac{24 \cdot 10^{-5}}{(2 \cdot 10^{-3}) \cdot (2 \cdot 10^{-3})^2} = 3 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

Lei da velocidade de reação



$$V = k [A]^p [B]^q$$

p e q são experimentalmente determinados

k = constante de velocidade de reação; aumenta com a temperatura

p = ordem da reação em relação a **A**

q = ordem da reação em relação a **B**

p + q + ... = ordem global da reação

Reagente(s) gasoso(s) - A pressão de um gás é diretamente proporcional à sua concentração em mol/L. Por isso, no caso de reagente(s) gasoso(s), a lei de velocidade pode ser expressa em termos de pressão.

Para aA(g) + bB(g) + ... -> produtos, temos:

$$V = k \cdot P_A^p P_B^q$$

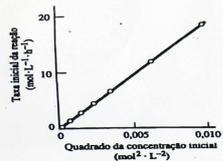
O aumento da pressão aumenta a velocidade da reação. Quando não há reagente gasoso, a pressão não influi na velocidade da reação

3ª Questão P3, 2004.1

A decomposição de 0,0013 mol de N₂O₄, ocorre em um reator de 1,0 litro a 25 °C, segundo:



A relação entre a velocidade da reação e a concentração do reagente é mostrada no gráfico abaixo.

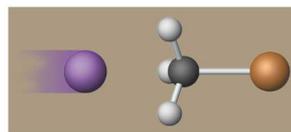


A partir dessas informações, responda:

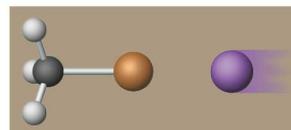
- Qual a ordem da reação e o valor da constante de velocidade?
- Escreva a lei da velocidade e responda o que acontecerá com a velocidade da reação se a concentração inicial do reagente for dobrada?

1ª Condição: Colisões eficazes e não eficazes nas reações químicas

(Orientação adequada)

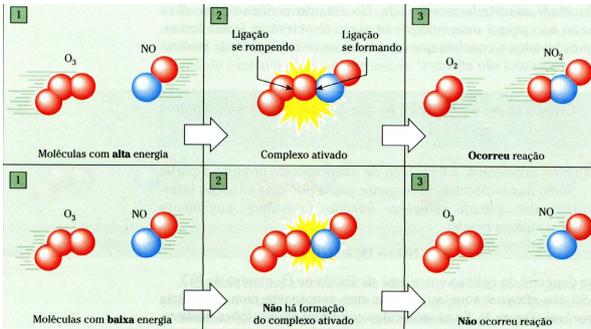


← Colisão não eficaz



← Colisão eficaz

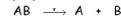
2ª Condição: Energia das colisões eficazes nas reações químicas



Fatores que influenciam na velocidade de reação

Concentração

Quanto maior a concentração, maior é a probabilidade de colisões efetivas e, com isso, maior é a velocidade de reação. Experimentalmente comprova-se que a velocidade de reação é proporcional à concentração dos reagentes.



$v \propto [AB] \therefore v = k \cdot [AB]$ sendo k a constante da velocidade (depende da reação e da temperatura)



Temperatura

Quanto maior a temperatura, maior é a velocidade de reação. E, quanto maior a temperatura, maior é a constante de velocidade.

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

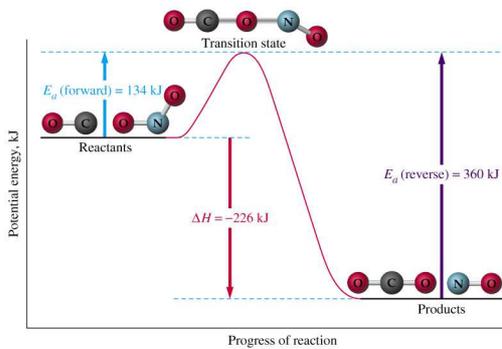
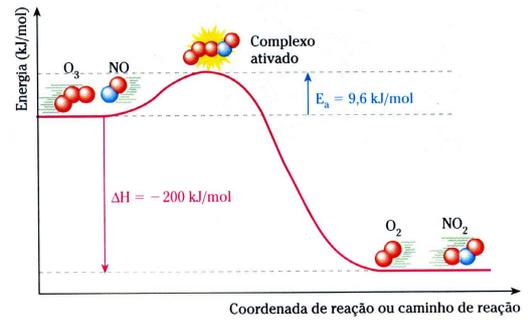
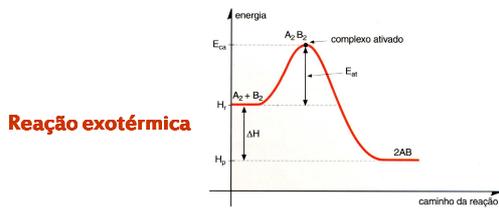
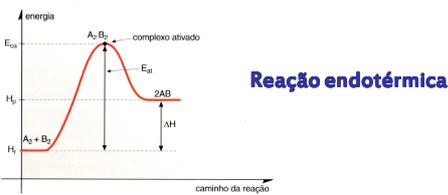
Regra de Van't Hoff - Em alguns casos, um aumento de 10°C duplica a velocidade da reação.

Pressão

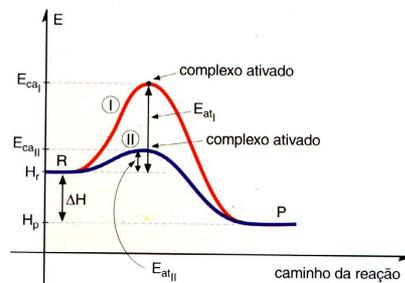
Quanto maior a pressão, maior é a probabilidade de colisões efetivas e, com isso, maior é a velocidade de reação.

Superfície de contato

Quanto maior a superfície de contato, maior é a velocidade de reação.



Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação alterando a Energia de ativação:



Com catalisador a reação é mais rápida do que sem catalisador ($E_{atII} < E_{atI}$)

