



Universidade Federal do ABC

BCL 0307 – Transformações Químicas

Prof. Dr. André Sarto Polo
Bloco B – S. 1014 ou L202
andre.polo@ufabc.edu.br

Aula 08



http://pesquisa.ufabc.edu.br/pologroup/Transformacoes_quimicas.html



Universidade Federal do ABC

Cinética química



- É possível que ocorra uma determinada reação?
- Essa reação é espontânea?

Termodinâmica

- Quão rápida é esta reação?
- Qual o mecanismo desta transformação química?

Cinética



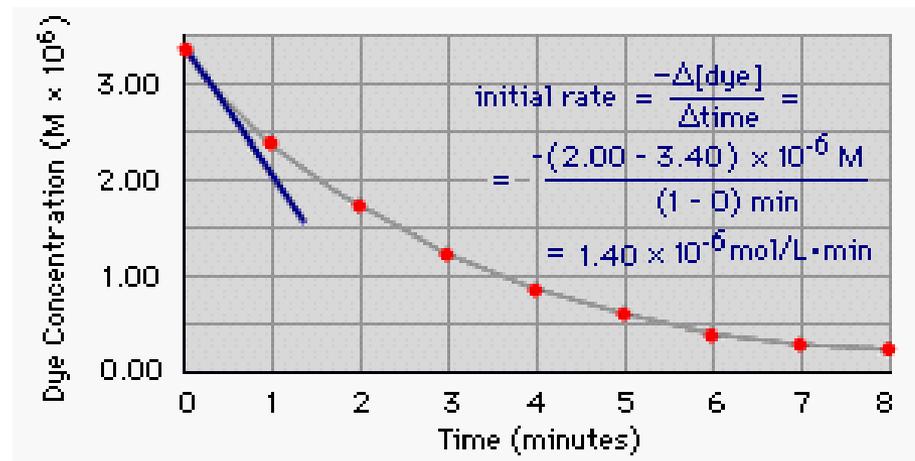
Universidade Federal do ABC

Velocidades de reação

- Mudança da concentração de reagentes ou produtos em função do tempo

$$\text{constante de velocidade } (k) = \frac{d[\text{produtos}]}{dt} = - \frac{d[\text{reagentes}]}{dt}$$

- Velocidade inicial
- Velocidade média
- Velocidade instantânea





Modelo de colisão

- **O modelo de colisão:** para que as moléculas reajam, elas devem colidir.
- Quanto maior o número de colisões, maior a velocidade.

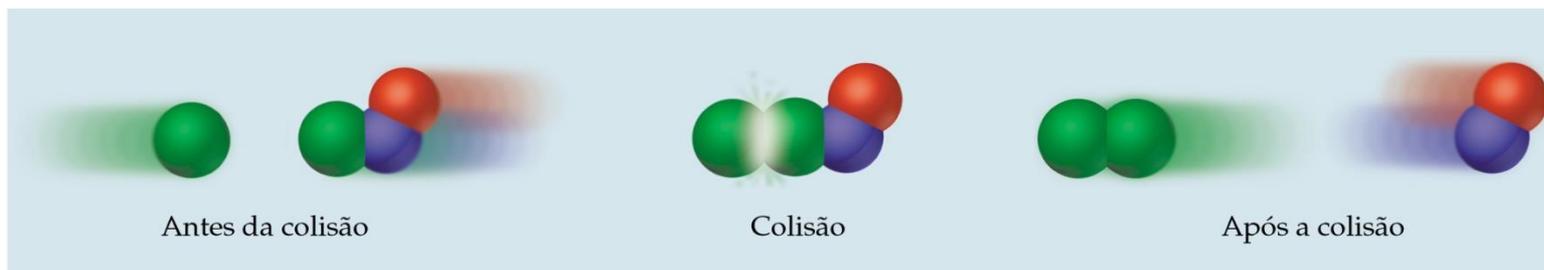
Fator orientação

- Considere: $\text{Cl} + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2$
- Existem duas maneiras possíveis para que os átomos de Cl e as moléculas de NOCl possam colidir; uma é efetiva; a outra não é.

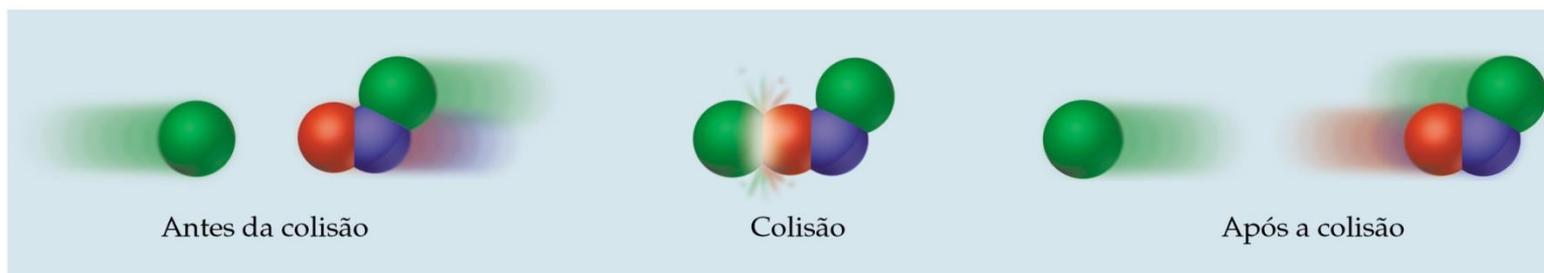


Universidade Federal do ABC

Modelo de colisão



(a) Colisão eficiente



(b) Colisão ineficiente



Modelo de colisão

- **O modelo de colisão:** para que as moléculas reajam, elas devem colidir.
- Quanto maior o número de colisões, maior a velocidade da reação.

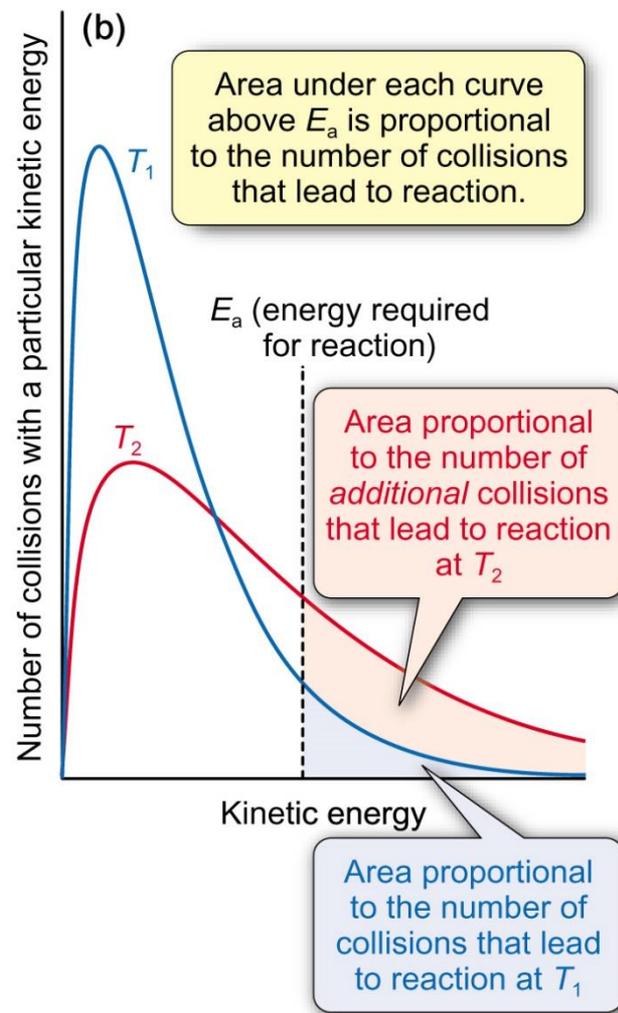
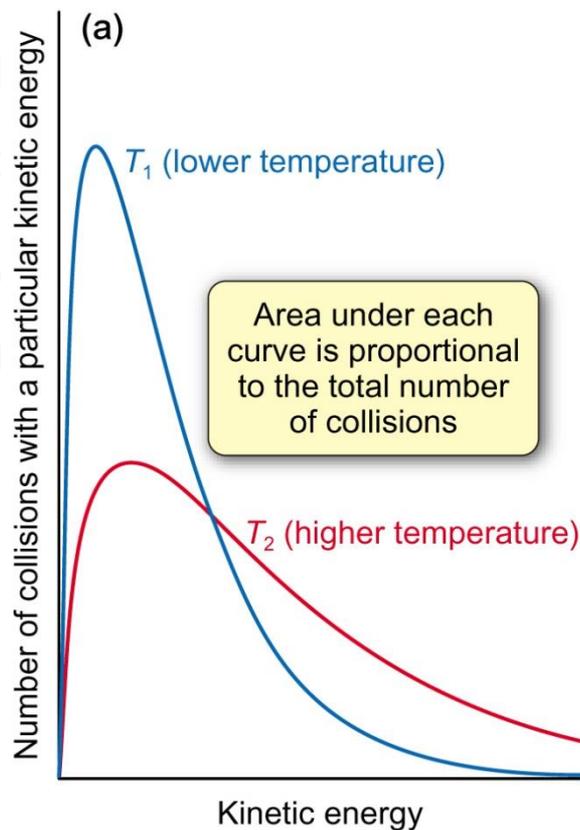
Alguns fatores vão afetar diretamente a velocidade da reação.

1. Estados físicos de reagentes e produtos



Modelo de colisão

- On
- el
- Qu
- vel
- A



ajam,

ela



Modelo de colisão

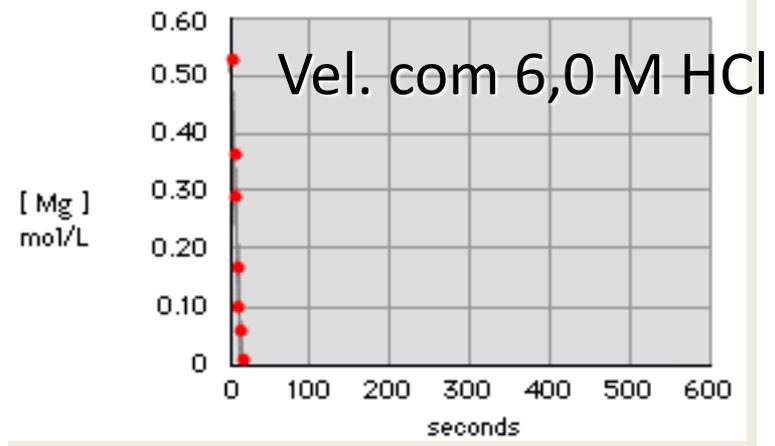
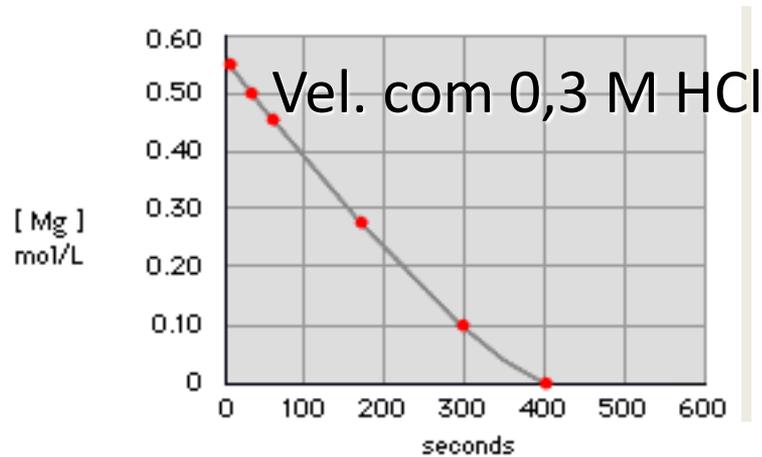
- **O modelo de colisão:** para que as moléculas reajam, elas devem colidir.
- Quanto maior o número de colisões, maior a velocidade da reação.

Quanto mais moléculas estiverem presentes, maior a probabilidade de colisão.

3. Concentração de reagentes altera a velocidade da reação.



Variação da velocidade de reação em função da concentração

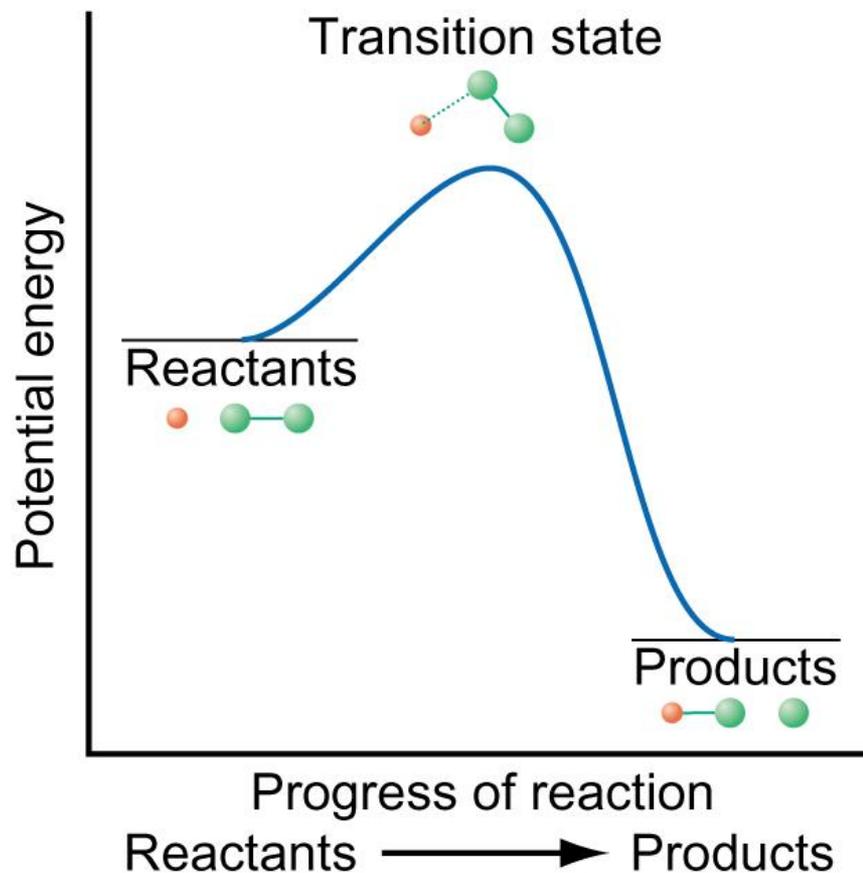




Universidade Federal do ABC

Mecanismo de reação

- “Caminho da reação”
- Nunca é provado!

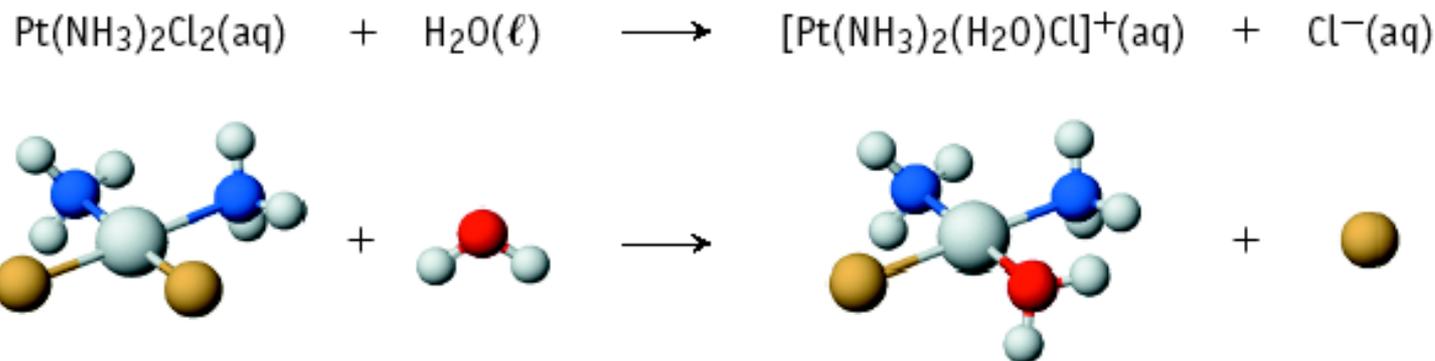




Universidade Federal do ABC

Concentrações e velocidades

- Para postular um mecanismo, deve-se investigar:
 - a velocidade da reação
 - A sua dependência da concentração de cada reagente



Velocidade de mudança da concentração do composto de Pt = $\frac{\text{qtd de composto de platina reagindo (mol L}^{-1}\text{)}}{\text{tempo de reação (s)}}$



Velocidade de mudança da
concentração do composto de Pt = $\frac{\text{qtd de composto de platina reagindo (mol L}^{-1}\text{)}}{\text{tempo de reação (s)}}$

- Velocidade da reação é proporcional à concentração do composto de Pt
- Expressa a **Lei de velocidade** da reação
- Lei de velocidade = $k [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$
 - k = constante de velocidade da reação
 k é independente da concentração, mas varia com a temperatura.



Universidade Federal do ABC

Concentrações, velocidades e leis de velocidades

Para a reação geral:



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

Os expoentes m, n, e p:

- são as **ordens de reação**
- podem ser 0, 1, 2 ou frações
- **devem ser determinadas experimentalmente!**



Interpretando as leis de velocidades

$$\text{velocidade} = k [A]^m [B]^n [C]^p$$

- Se $m = 1$, a reação é de primeira ordem em relação a A;

$$\text{velocidade} = k [A]^1$$

Se [A] dobra, a velocidade aumenta por um fator ___

- Se $m = 2$, a reação é de segunda ordem em relação a A;

$$\text{Velocidade} = k [A]^2$$

Duplicando [A] a velocidade aumenta por _____

- Se $m = 0$, a ordem de reação é zero em relação a A.

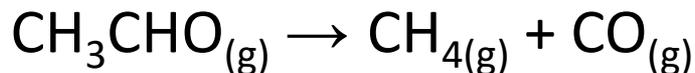
$$\text{Velocidade} = k [A]^0$$

Se [A] dobra, a velocidade _____



Determinando as leis de velocidade

- determinar a lei de velocidade e o valor de k para:



- a partir dos dados de consumo de $\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}$

Expt.	<u>[CH₃CHO]</u> (mol/L)	<u>Consumo de CH₃CHO</u> (mol/L•sec)
1	0.10	0.020
2	0.20	0.081
3	0.30	0.182
4	0.40	0.318

- Considerando a lei de velocidade para uma reação de primeira ordem:

$$vel = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]$$

- Integrando-a:

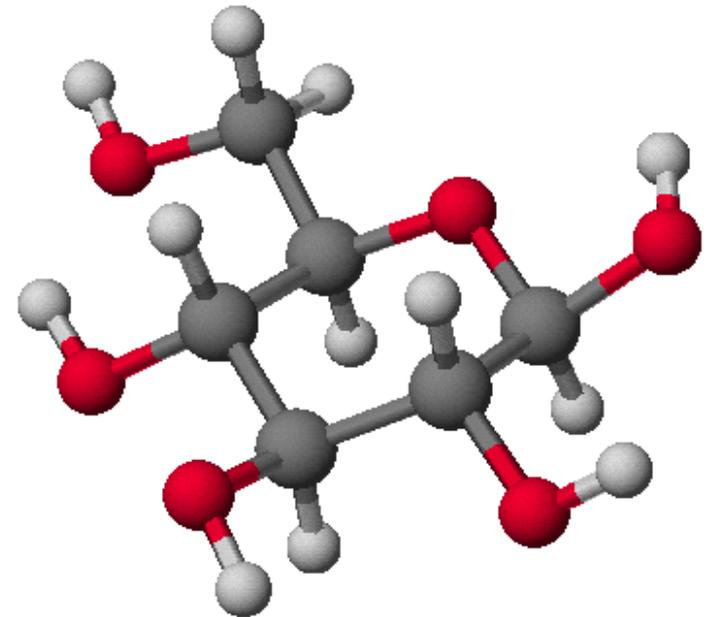
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

- **Lei de velocidade de primeira ordem integrada**
- A lei de velocidade derivada permite verificar a velocidade da reação em um dado momento
- A lei de velocidade integrada permite verificar a concentração de um reagente/produto em um dado momento



Exemplo

- Sacarose se decompõe em açúcares mais simples
- velocidade de consumo da sacarose = $k [\text{sacarose}]$
- Se $k = 0,21 \text{ hora}^{-1}$
e $[\text{Sacarose}] = 0,010 \text{ M}$
- Quanto tempo leva para que a concentração seja reduzida em 90%





Usando a lei integrada

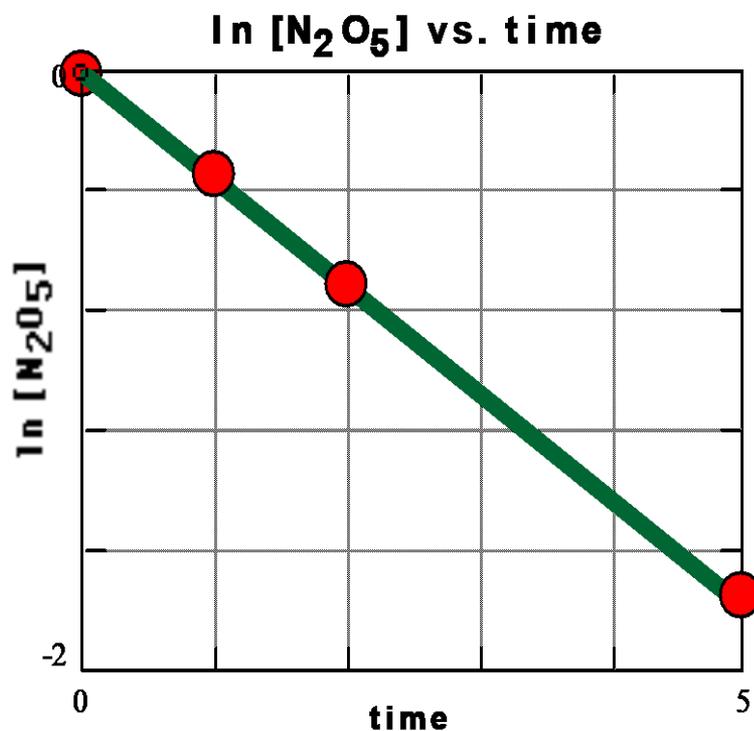
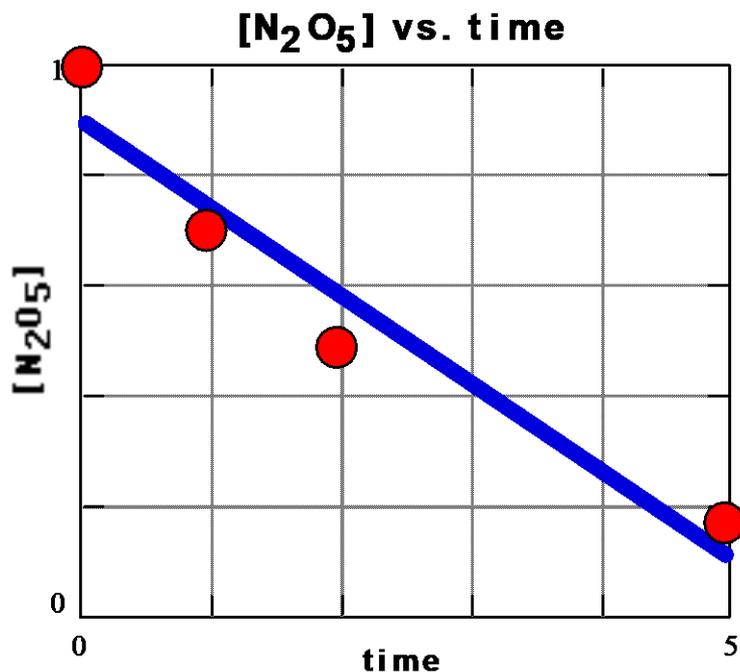


Tempo (min)	$[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ (M)	$\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_0$
0	1.00	0
1.0	0.705	-0.35
2.0	0.497	-0.70
5.0	0.173	-1.75

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$



Usando a lei integrada



$$\ln [N_2O_5] = -kt + \ln [N_2O_5]_0$$

↑↑ conc at time t ↑↑ rate const = slope ↑↑ conc at time = 0



Table 15.1 • Characteristic Properties of Reactions of the Type $R \longrightarrow \text{Products}$

Order	Rate Equation	Integrated Rate Equation	Straight Line Plot	Slope	k Units
0	$-\Delta[R]/\Delta T = k[R]^0$	$[R]_0 - [R]_t = kt$	$[R]_t$ vs. t	$-k$	mol/L · time
1	$-\Delta[R]/\Delta T = k[R]^1$	$\ln ([R]_t/[R]_0) = -kt$	$\ln [R]_t$ vs. t	$-k$	time ⁻¹
2	$-\Delta[R]/\Delta T = k[R]^2$	$(1/[R]_t) - (1/[R]_0) = kt$	$1/[R]_t$ vs. t	k	L/mol · time



Meia-vida ($t_{1/2}$)

- Meia-vida é o tempo que uma reação precisa para metade da amostra desaparecer
- Para reações de primeira ordem, é um conceito bastante útil

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

No caso de a concentração ser a metade da inicial:

$$[A]_t = \frac{[A]_0}{2}, \text{ logo:}$$

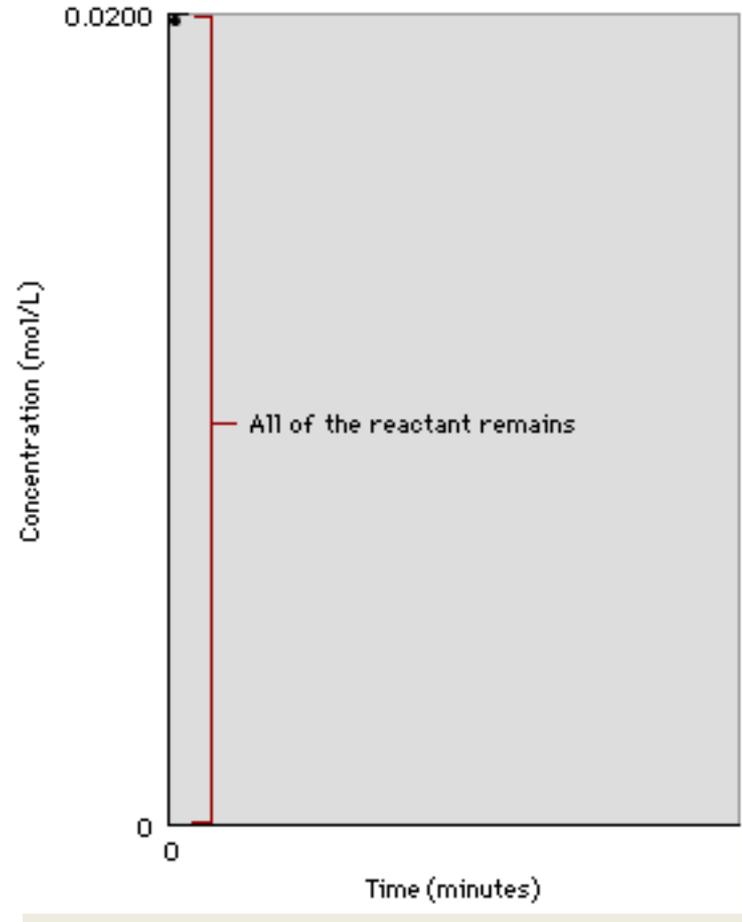
$$\ln \frac{[A]_0}{2[A]_0} = -kt_{1/2}$$

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

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



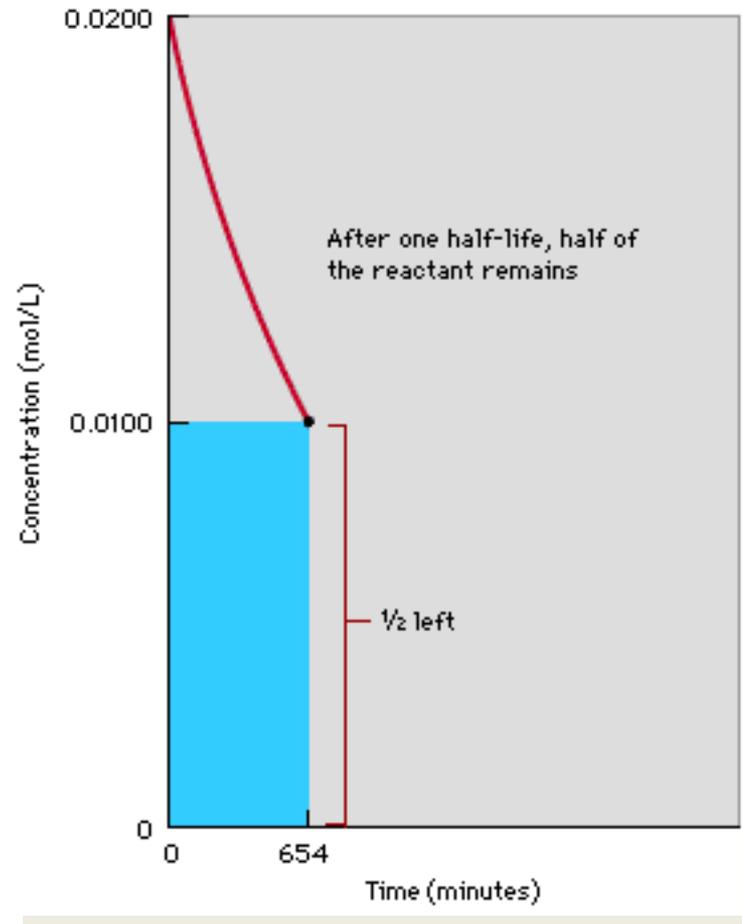
- Reação de decomposição de H_2O_2 (primeira-ordem)





Meia-vida

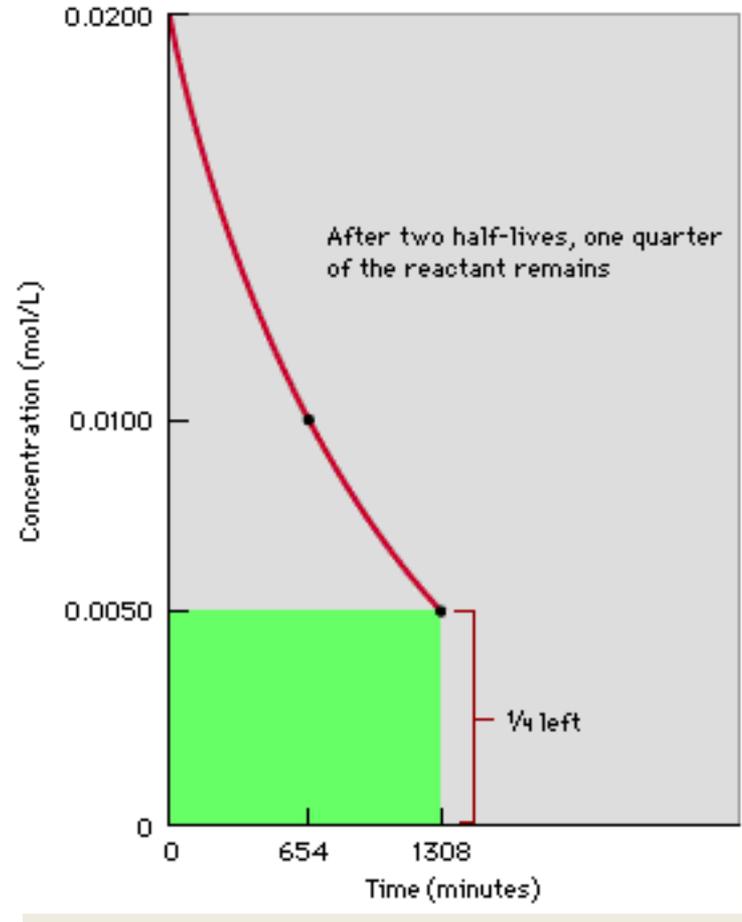
- Reação de decomposição de H_2O_2 (primeira-ordem)





Meia-vida

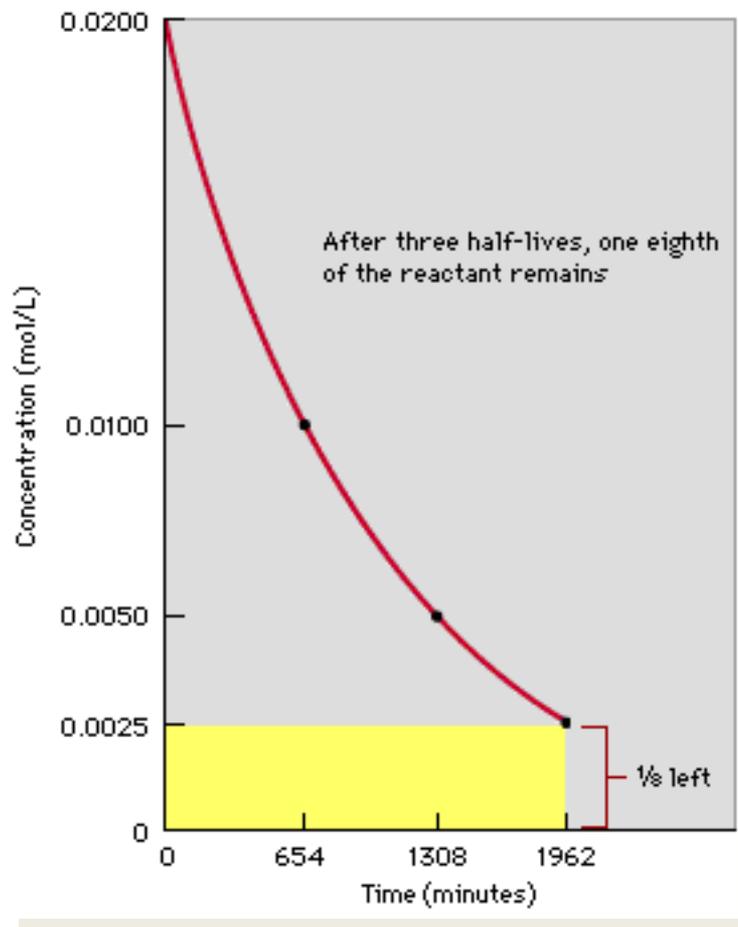
- Reação de decomposição de H_2O_2 (primeira-ordem)





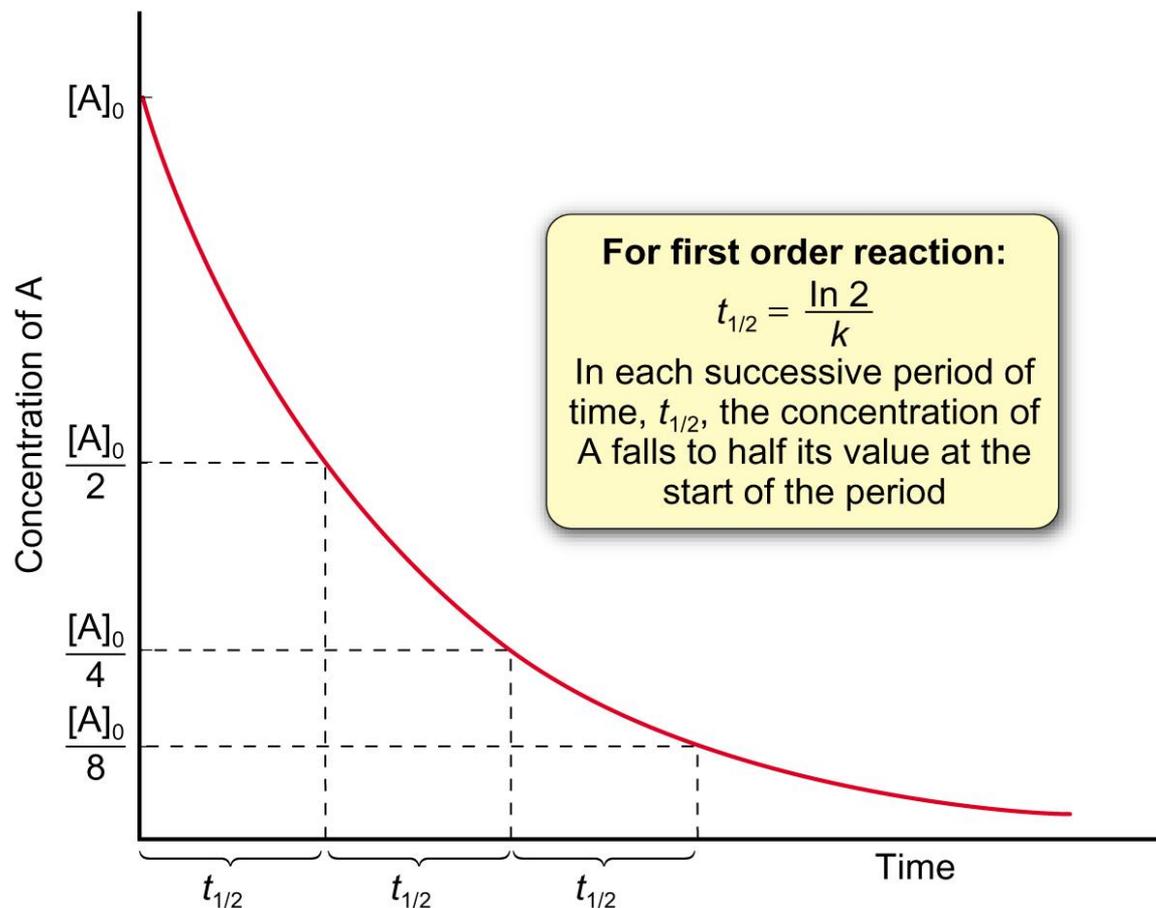
Meia-vida

- Reação de decomposição de H_2O_2 (primeira-ordem)





Meia-vida





O açúcar é fermentado em um processo de primeira ordem,
usando uma enzima como catalisador



$$k = 3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Qual é a meia-vida da reação?



Universidade Federal do ABC

Próxima aula

- Interpretação molecular das leis de velocidade
- Energia de ativação
- Catálise