



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 09



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



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.

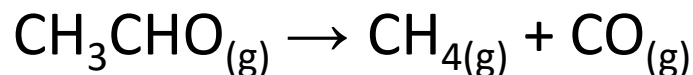
$$\text{Velocidade} = k [A]^0$$

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:

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

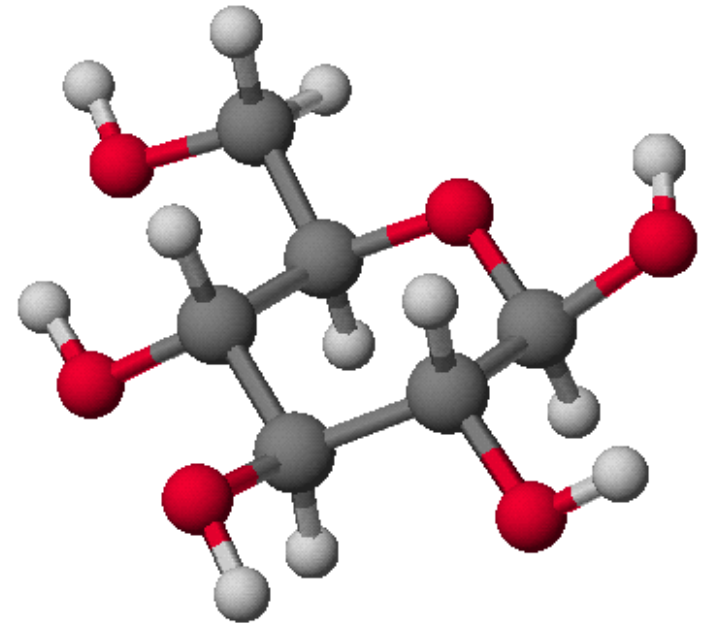
- **Lei de velocidade de primeira ordem integrada**
- A lei de velocidade derivada permite verificar a velocidade da reação em um dado momento
- A lei de velocidade integrada permite verificar a concentração de um reagente/produto em um dado momento



Universidade Federal do ABC

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

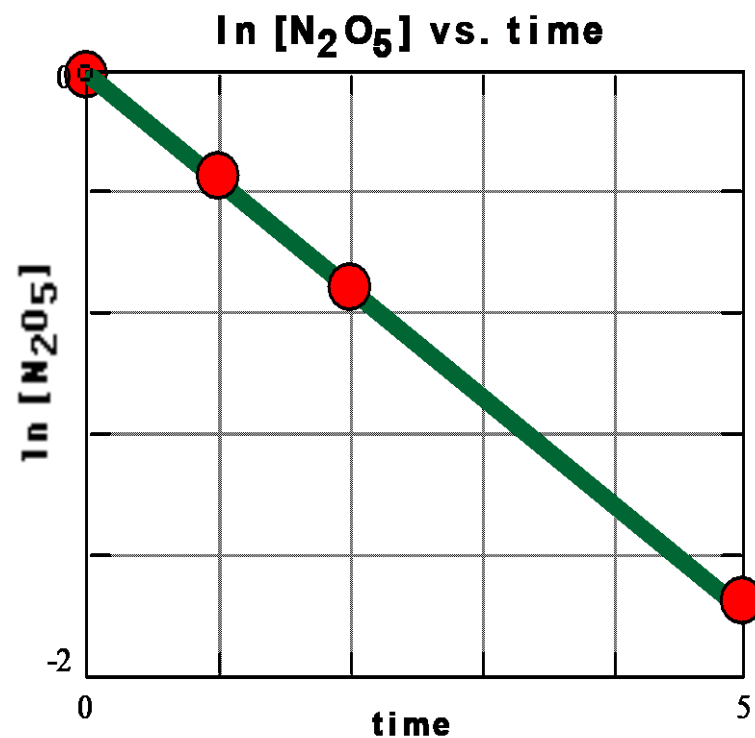
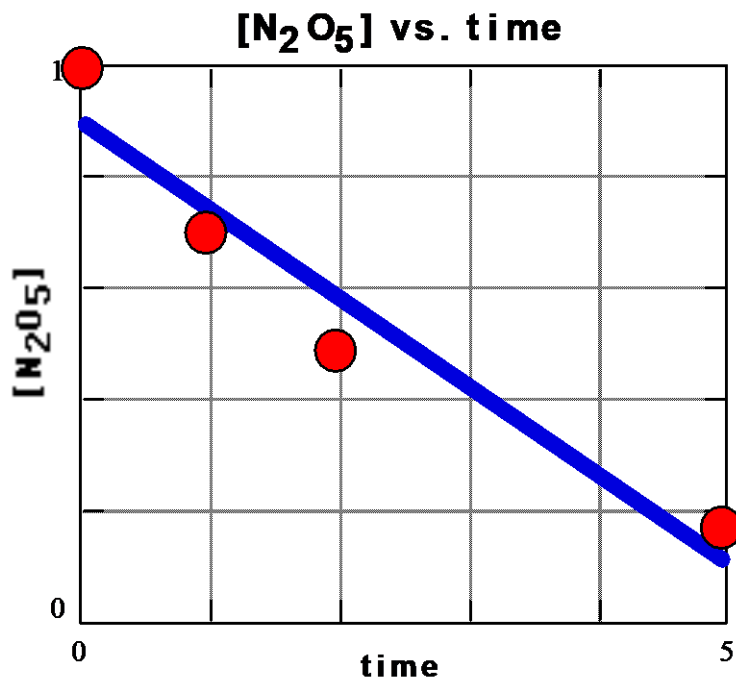


Tempo (min)	$[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ (M)	$\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_0$
0	1.00	0
1.0	0.705	-0.35
2.0	0.497	-0.70
5.0	0.173	-1.75

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



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 $R \longrightarrow$ 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:

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

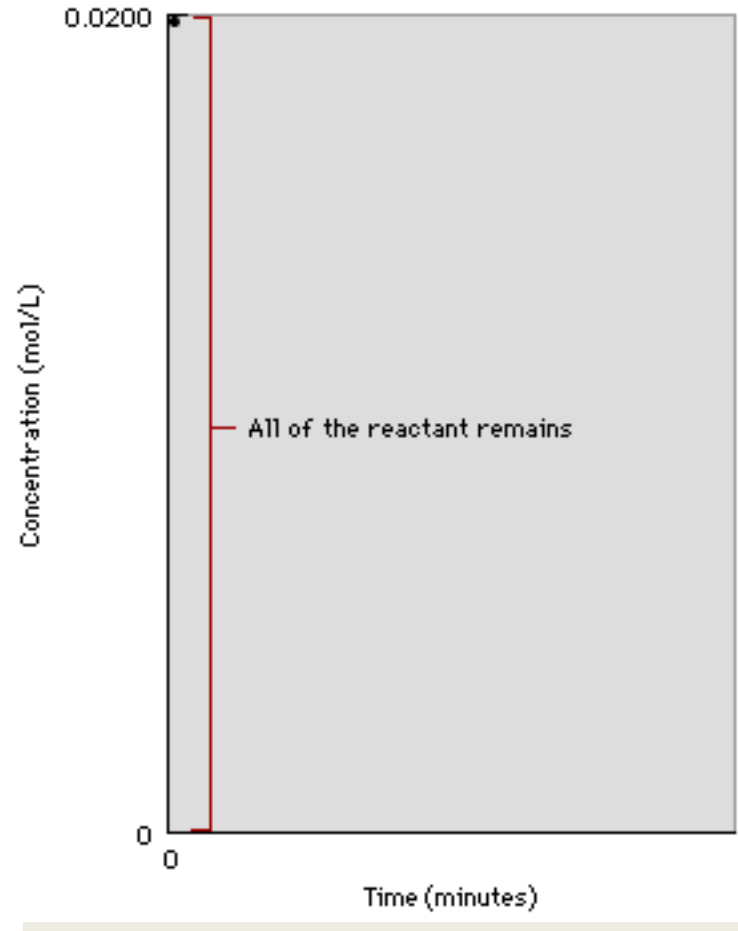
$$\ln \frac{[A]_0}{2[A]_0} = -kt_{1/2}$$

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

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



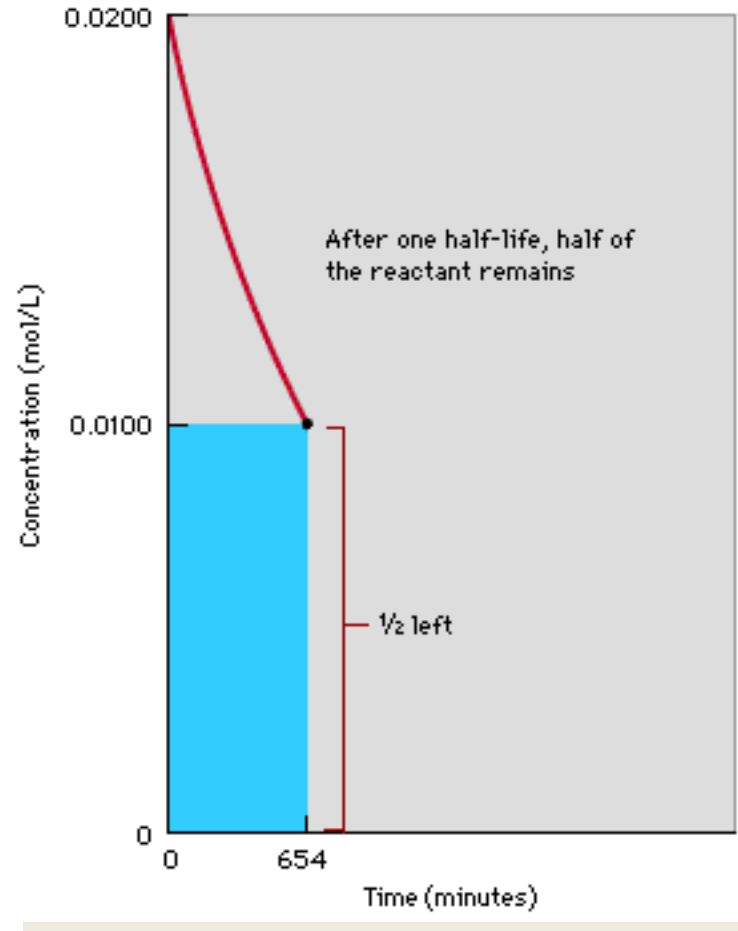
- Reação de decomposição de H_2O_2 (primeira-ordem)





Meia-vida

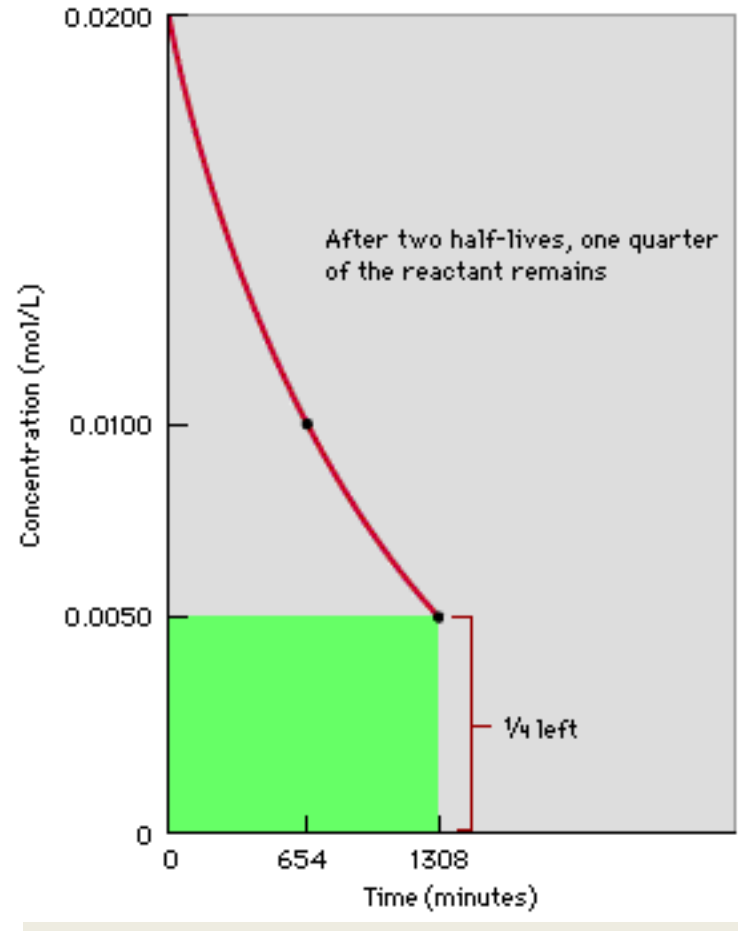
- Reação de decomposição de H_2O_2 (primeira-ordem)





Meia-vida

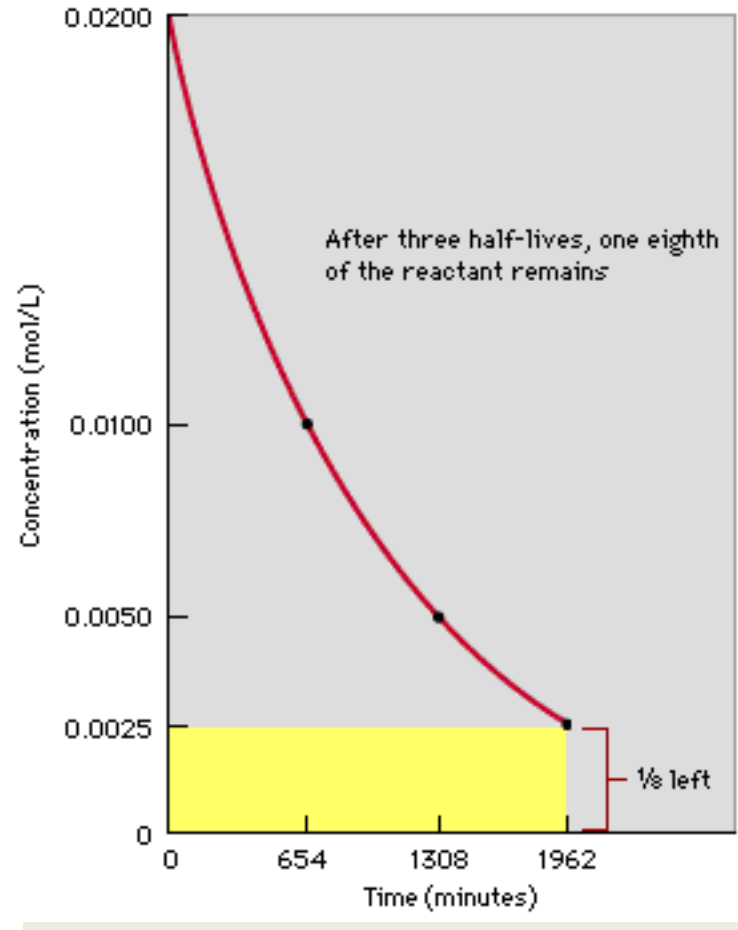
- Reação de decomposição de H_2O_2 (primeira-ordem)





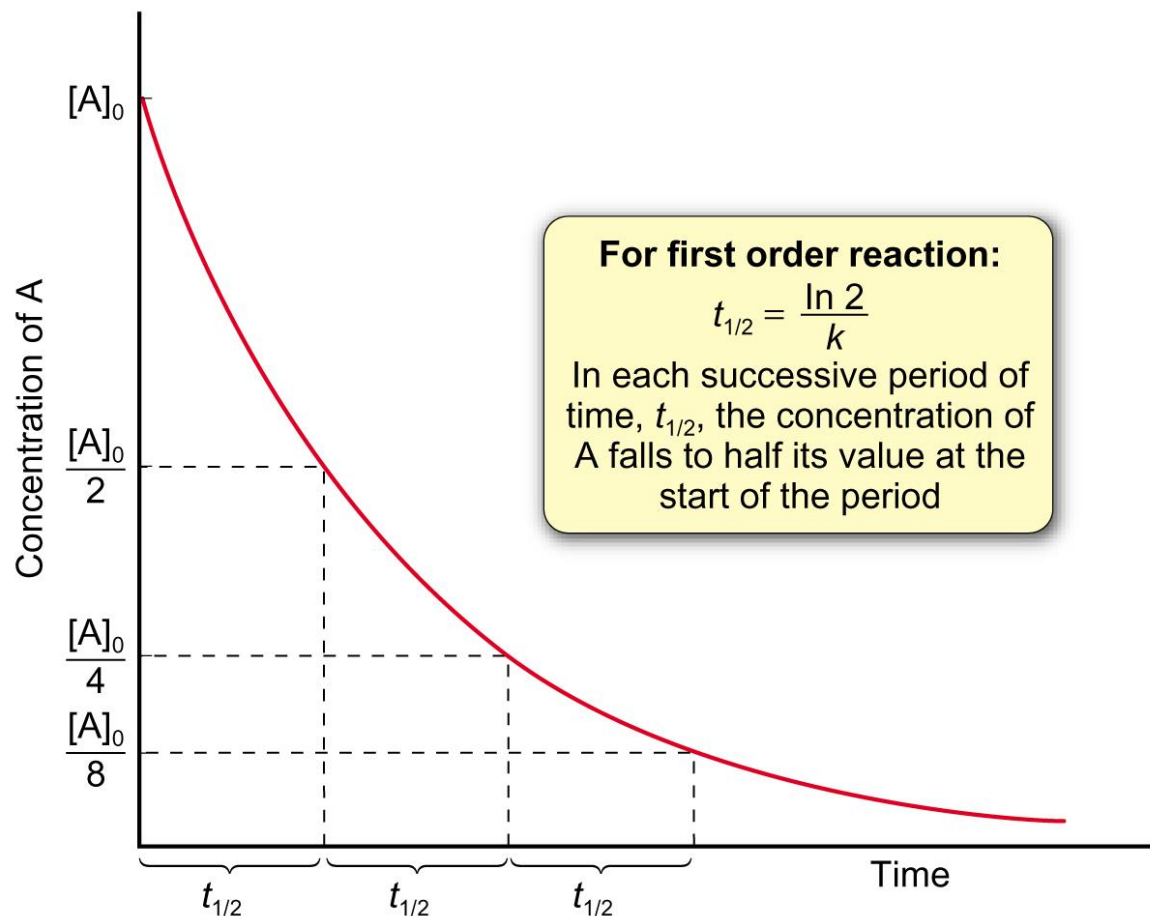
Meia-vida

- 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

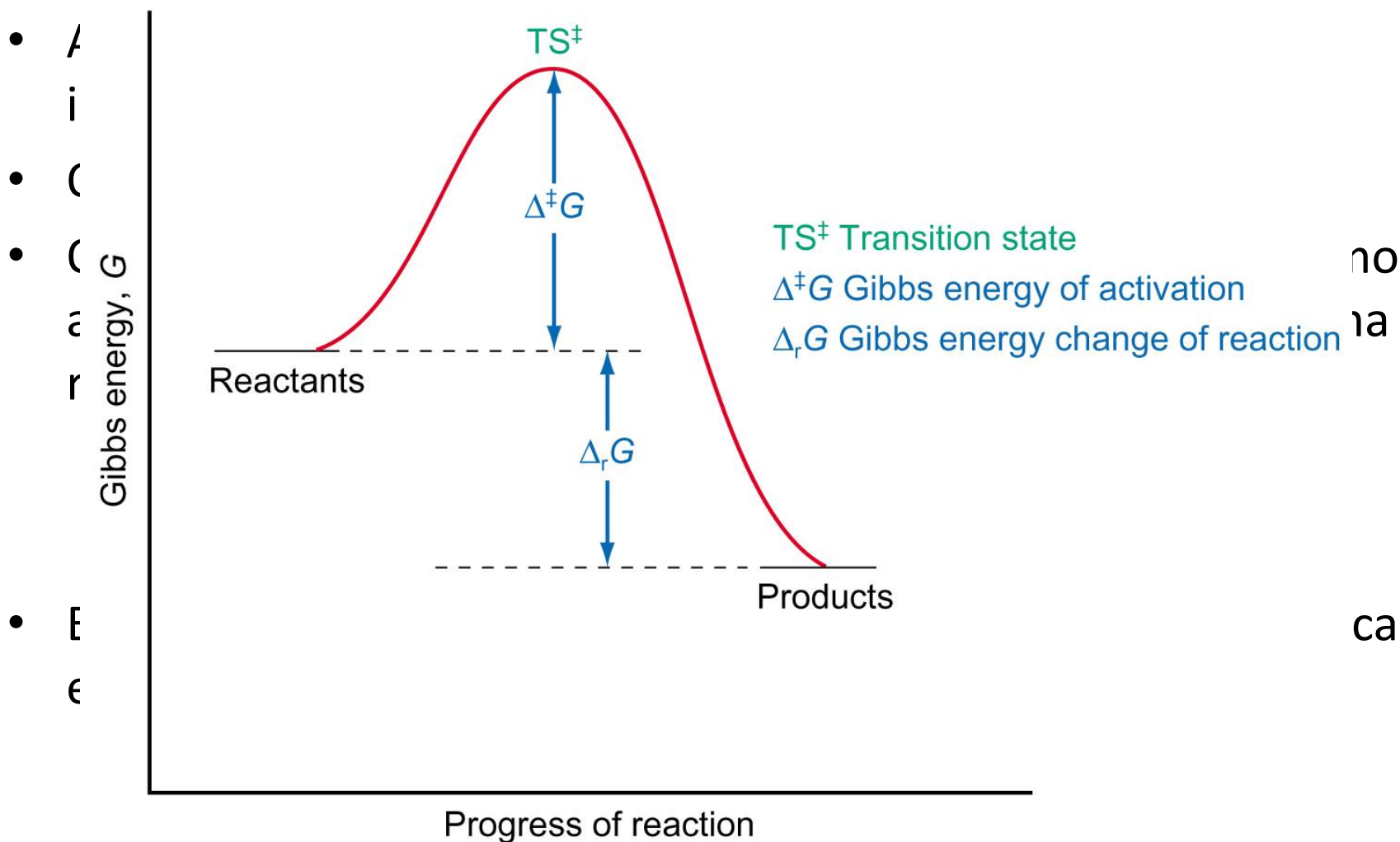


$$k = 3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Qual é a meia-vida da reação?



Mecanismos de reação





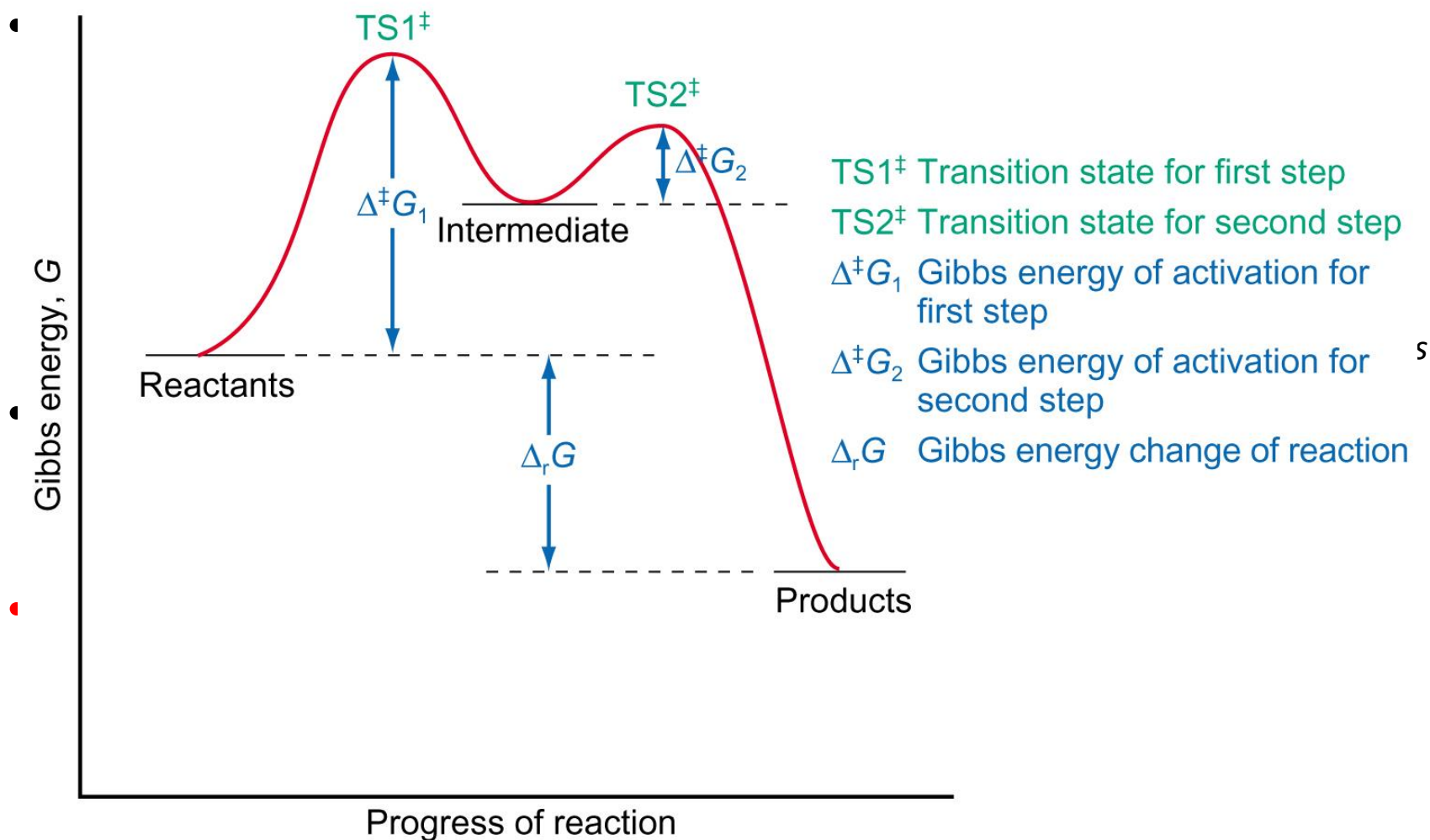
Etapas elementares

- **Molecularidade:** é o número de moléculas presentes em uma etapa elementar.
- **Unimolecular:** uma molécula na etapa elementar.
- **Bimolecular:** duas moléculas na etapa elementar
- **Termolecular:** três moléculas na etapa elementar.
 - Não é comum vermos processos termoleculares (estatisticamente improvável).



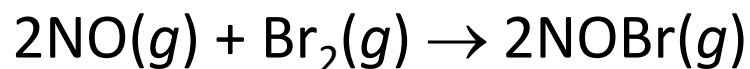
Universidade Federal do ABC

Leis de velocidade para etapas elementares





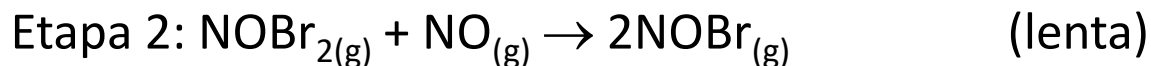
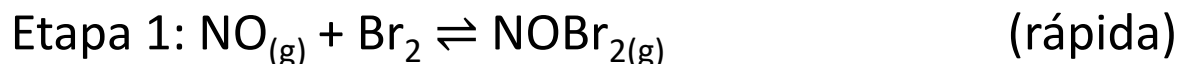
Mecanismo em várias etapas



- A lei de velocidade determinada experimentalmente é:

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

- Considere o seguinte mecanismo:



$$\text{velocidade} = k[\text{NOBr}_2][\text{NO}]$$

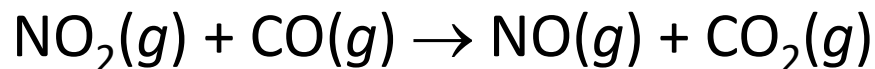
$$\text{Equilíbrio: } k_1[\text{NO}][\text{Br}_2] = k_{-1}[\text{NO}][\text{Br}_2];$$

$$\text{logo: } [\text{NOBr}_2] = k_1/k_{-1} [\text{NO}][\text{Br}_2]$$

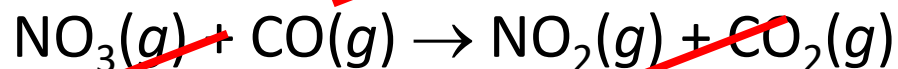
$$\text{velocidade} = k[\text{NOBr}_2][\text{NO}] = k(k_1/k_{-1})[\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$



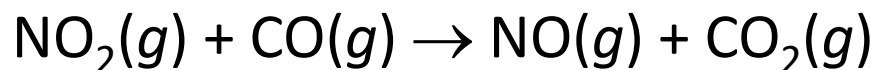
Mecanismos de várias etapas



- Ocorre através de mais de uma etapa:



- Somando-se as etapas acima, teremos a reação global:





Universidade Federal do ABC

Mecanismos de reação

TABELA 14.3 Etapas elementares e suas leis de velocidade

Molecularidade	Etapa elementar	Lei de velocidade
<i>Unimolecular</i>	$A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]$
<i>Bimolecular</i>	$A + A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2$
<i>Bimolecular</i>	$A + B \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B]$
<i>Termolecular</i>	$A + A + A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^3$
<i>Termolecular</i>	$A + A + B \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2[B]$
<i>Termolecular</i>	$A + B + C \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B][C]$

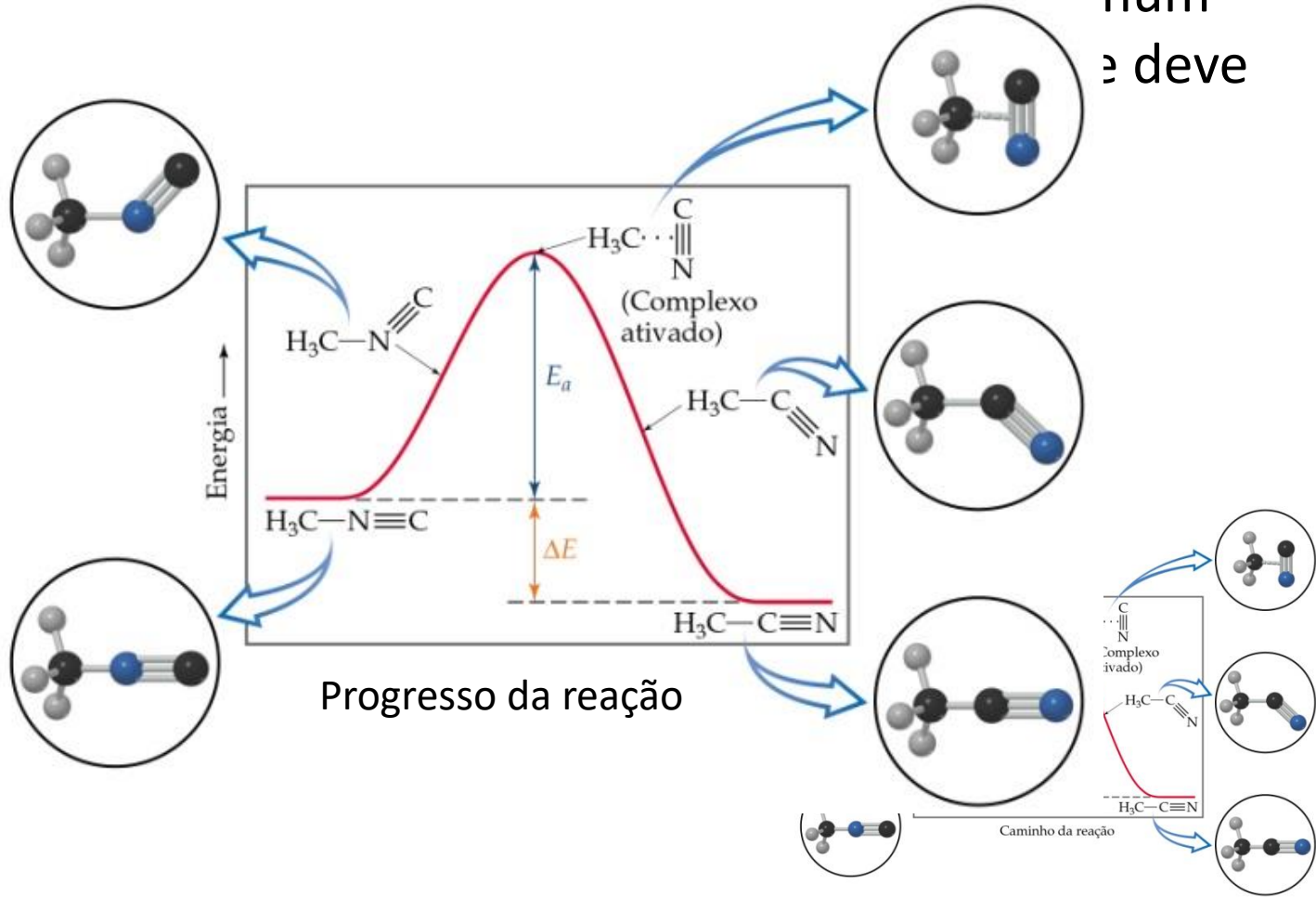


Universidade Federal do ABC

Variação de k em função da temperatura

- Um ter de
- Col
- À
- ta
- te
- 2,5

hum
e deve





Variação de k em função da temperatura

- Arrhenius descobriu a maior parte dos dados de velocidade de reação que obedecem a equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

- k é a constante de velocidade, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases (8,314 J/K mol) e T é a temperatura em K.
- A é chamada de fator de frequência.
- A é uma medida da probabilidade de uma colisão favorável.
- Tanto A como E_a são específicos para uma determinada reação.



- Um catalisador faz variar a velocidade de uma reação química.
- Existem dois tipos de catalisadores:
 - homogêneo
 - heterogêneo.

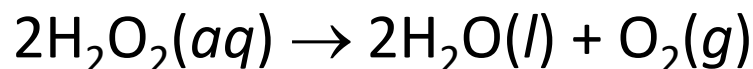
Catálise homogênea

- O catalisador e os reagentes estão em uma mesma fase.

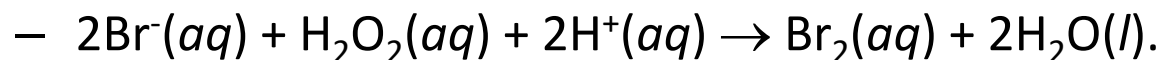


Catálise Homogênea

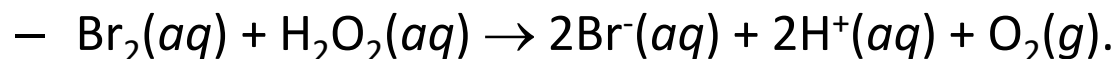
- O peróxido de hidrogênio decompõe-se muito devagar:



- Na presença do íon brometo, a decomposição ocorre rapidamente:



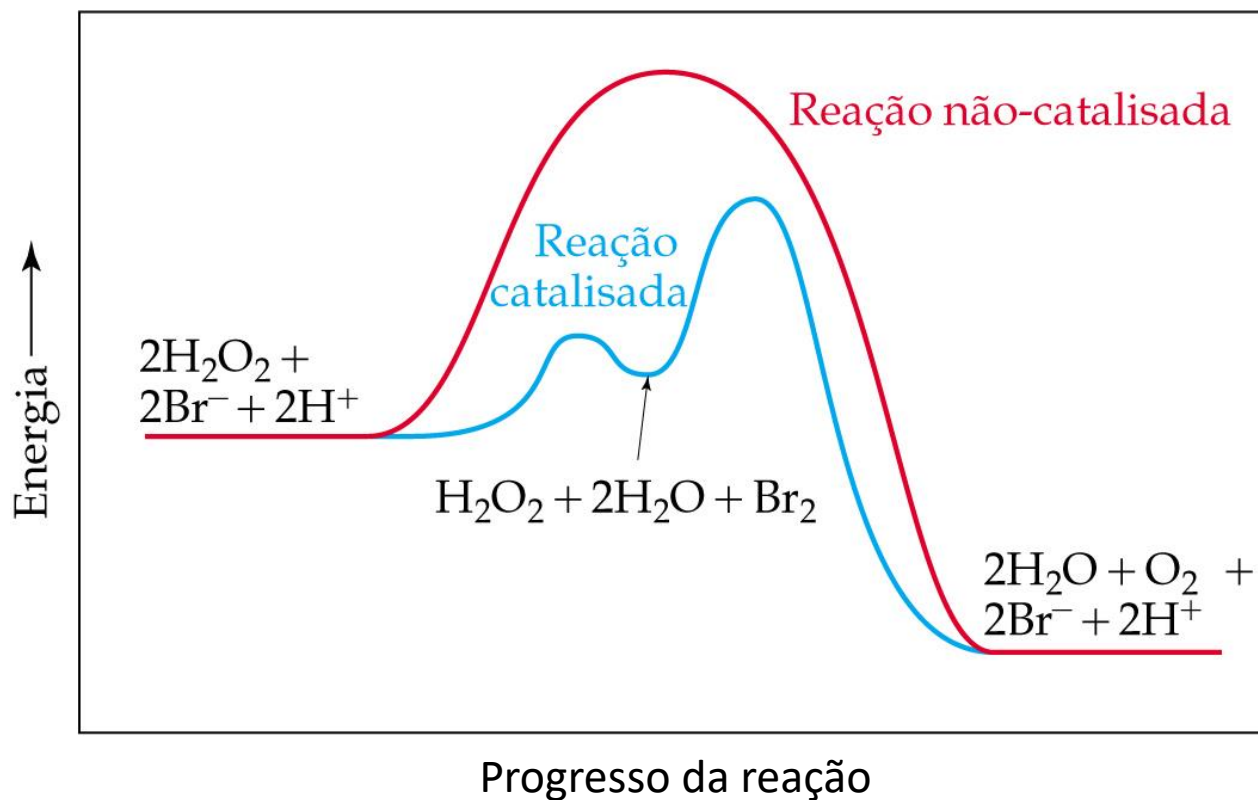
O $\text{Br}_2(aq)$ é marrom.



- O Br^- é um catalisador porque ele pode ser recuperado no final da reação.



Catálise homogênea



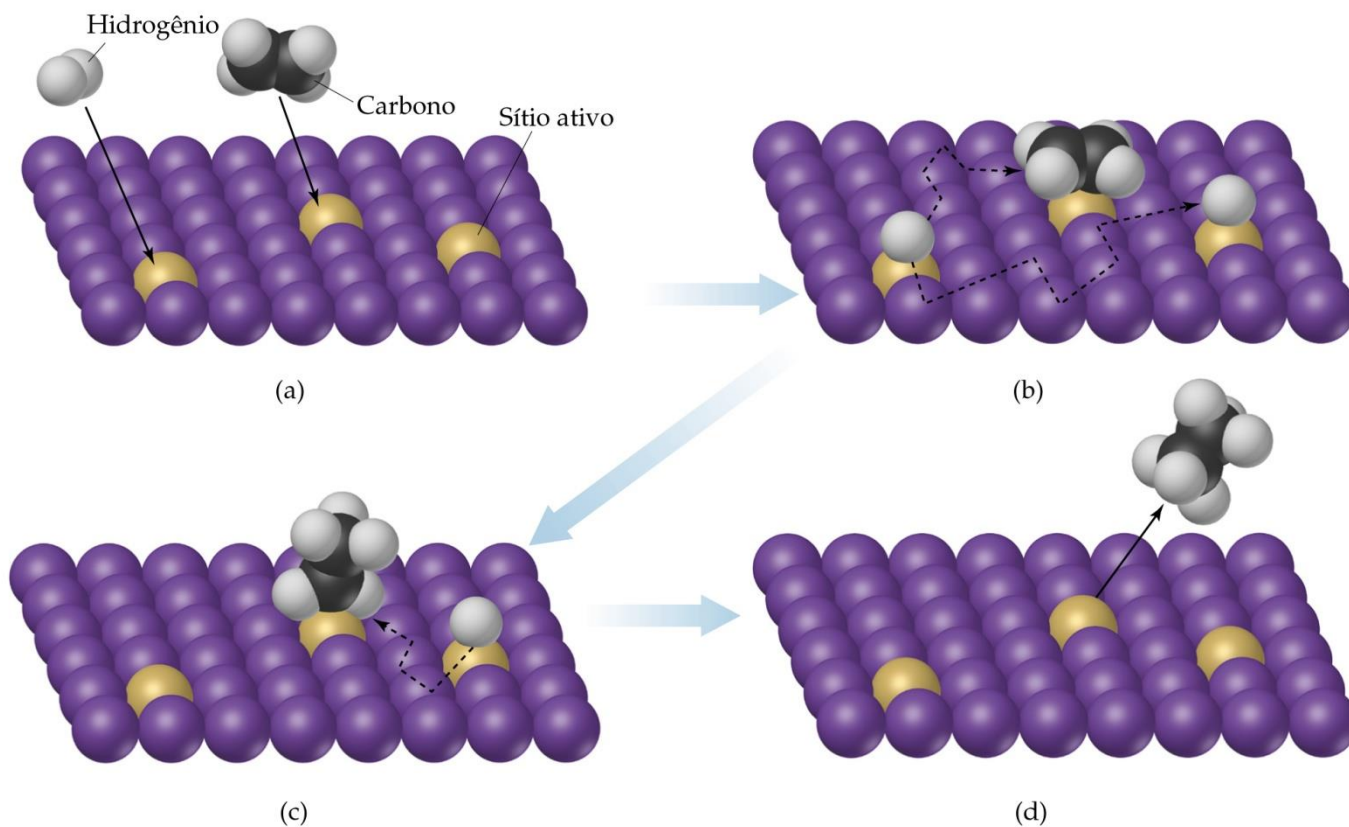


Catálise heterogênea

- Catalisador está em uma fase diferente dos reagentes e produtos.
- Exemplo típico: catalisador sólido, reagentes e produtos gasosos (conversores catalíticos em carros).
- A maioria dos catalisadores industriais são heterogêneos.
- A primeira etapa é a adsorção (a ligação de moléculas do reagente à superfície do catalisador).
- As espécies adsorvidas (átomos e íons) são muito reativas.
- As moléculas são adsorvidas nos sítios ativos na superfície do catalisador.



Catálise heterogênea





Catálise enzimática

- As enzimas são catalisadores biológicos.
- A maior parte das enzimas são moléculas de proteínas com massas moleculares grandes (10.000 a 10^6 u).
- As enzimas têm formas muito específicas.
- A maioria das enzimas catalisa reações muito específicas.
- Os substratos sofrem reação no sítio ativo de uma enzima.
- Um substrato se tranca dentro de uma enzima e ocorre uma rápida reação.
- Os produtos, então, saem da enzima.



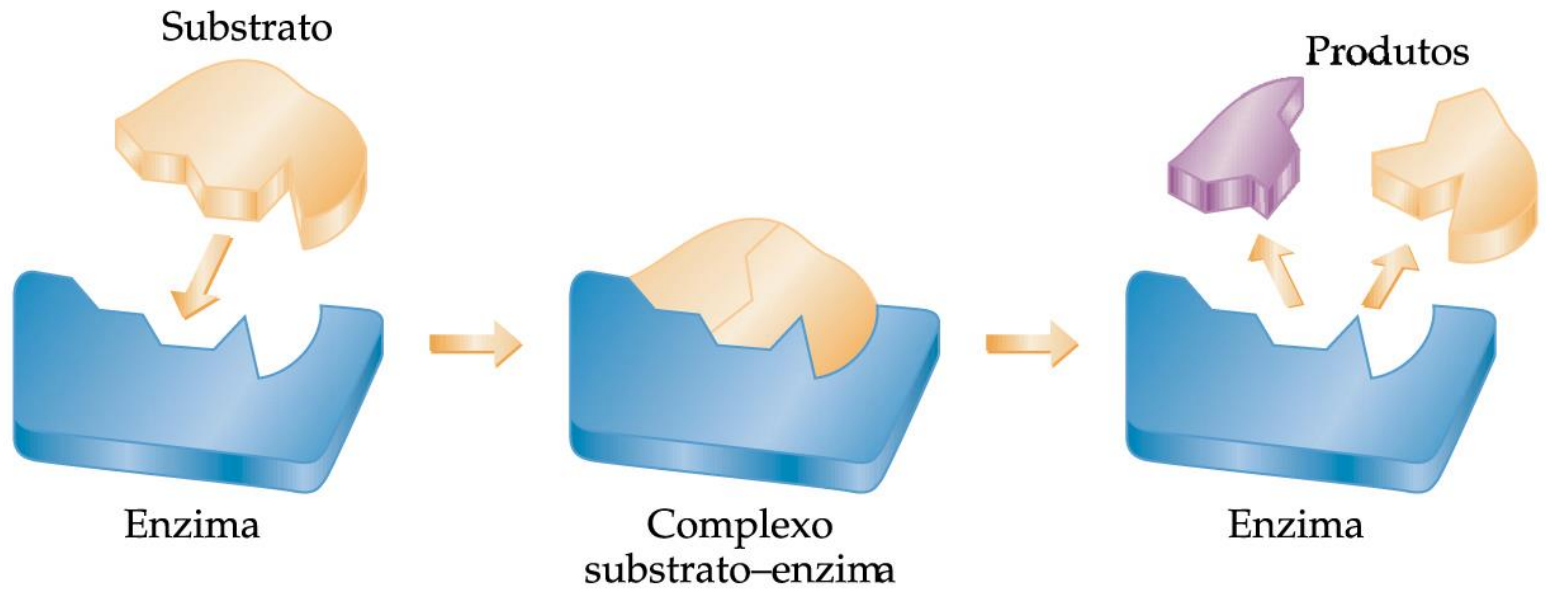
Catálise enzimática

- Apenas os substratos que cabem dentro da “fechadura” da enzima podem ser envolvidos na reação.
- Se uma molécula se liga firmemente a uma enzima para que outro substrato não possa desalojá-la, então o sítio ativo é bloqueado e o catalisador é inibido (inibidores de enzimas).
- O número de eventos catalisados é grande para enzimas (10^3 - 10^7 por segundo).



Universidade Federal do ABC

Catálise enzimática





Universidade Federal do ABC

Próxima aula

- Introdução aos equilíbrios químicos