



## CINÉTICA QUÍMICA

### 1. Introdução

Existem milhares de reações químicas conhecidas atualmente e outras milhares que ainda serão descobertas. Algumas dessas reações processam-se com rapidez espantosa enquanto outras são muito lentas. Com a finalidade de caracterizar as reações segundo esses critérios foi introduzida a grandeza velocidade de reação. A parte da química que estuda a velocidade de reação é denominada Cinética-Química.

### 2. Velocidade da Reação

É uma grandeza que indica como a concentração de um reagente ou produto varia com o passar do tempo.

#### 2.1 Velocidade Média Reacional

A velocidade média de uma reação segue o mesmo sentido físico dado à velocidade média.

Física	Química
$V = \Delta S / \Delta t$	$V = \Delta C / \Delta t$

Onde  $\Delta C$  indica a variação da concentração final menos a inicial de um reagente ou produto. Já o  $\Delta t$  representa o intervalo de tempo no qual ocorreu a variação de concentração.

Dessa forma, analisando o **gráfico da figura 1**, podemos verificar que a velocidade média da decomposição da água oxigenada, que ocorre segundo a reação



nos 30 primeiros minutos é dada por:

$$V_{30} = (0,8 - 0,2)/30 = 0,02 \text{ mol/L}$$

Da mesma forma, a velocidade média de decomposição da água oxigenada nos 15 primeiros minutos será:

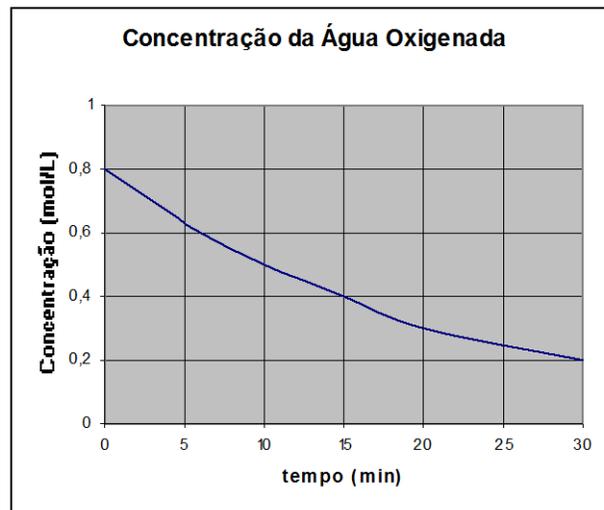
$$V_{15} = (0,8 - 0,4)/15 = 0,02667 \text{ mol/L}$$

Desse modo pode-se verificar que a velocidade média de decomposição da água oxigenada nos 15 primeiros minutos é superior à velocidade média de decomposição dos 30 primeiros minutos.

Isso significa, ainda, que a velocidade média de decomposição no intervalo de 0 a 15 min é superior à velocidade média de decomposição no intervalo

de 15 a 30 min. A última afirmativa pode ser verificada por meio de cálculos:

$$V_{15-30} = (0,4 - 0,2)/15 = 0,0133 \text{ mol/L} < V_{15}$$



(FIGURA 1)

Os valores de velocidade sempre variam proporcionalmente de acordo com os coeficientes estequiométricos da reação.

#### 2.2 Fatores que Influenciam a Velocidade de uma Reação

**Superfície de Contato:** Quanto maior for a superfície de contato entre os reagentes mais rápida será a reação.

**Temperatura:** Quanto maior for a temperatura mais rápida será a reação. A temperatura afeta diretamente a constante de proporcionalidade.

**Concentração dos Reagentes:** Quanto maior for a concentração dos reagentes maior será a velocidade de reação.

**Pressão:** Válido somente para reagentes gasosos. Se aumentarmos a pressão (diminuindo o volume) teremos uma maior superfície de contato entre as moléculas, favorecendo assim, o aumento da velocidade reacional. Não devendo esquecer que quando aumentamos a pressão, também, significa dizer que estamos aumentando a concentração dos participantes gasosos na reação.

**Energia de ativação:** quanto maior for a energia de ativação mais lenta será a reação.



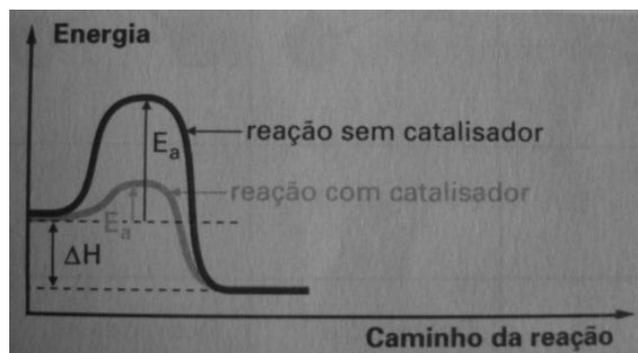
**Catalisador:** Tem por finalidade diminuir a energia de ativação da reação e aumenta a velocidade de reação. Será estudado em detalhes mais adiante.

### 2.2.1 Catalisador

Catalisadores são substâncias capazes de **acelerar uma reação** sem sofrer alteração permanente, isto é, **sem serem consumidas durante a mesma**. Essa aceleração da reação deve-se, principalmente, **à diminuição da energia de ativação**.

Os exemplos mais tradicionais de catalisadores, muito explorados pelas bancas de vestibulares do país, são as enzimas – catalisadores biológicos presentes em diversos organismos vivos.

O **gráfico da figura 2** representa o ganho devido à utilização do catalisador. Catalisadores são amplamente utilizados pelas indústrias químicas e merecem um lugar de destaque na economia mundial.



(FIGURA 2)

### 2.3 Equação Geral da Velocidade Reacional

Para uma reação genérica,  $aA + bB \rightarrow cC$ , temos a seguinte expressão para a Velocidade de Reação:

$$V = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

Onde:

V = Velocidade de Reação

[A] e [B] = Concentrações de A e de B

k = Constante da Velocidade (a um dado tempo)

'x' e 'y' = expoentes determinados experimentalmente

Quando uma **reação** ocorre em uma **única etapa**, dizemos que se trata de uma **reação elementar**. Nesse caso, os expoentes 'x' e 'y' correspondem aos coeficientes estequiométricos 'a' e 'b'. Dessa forma:

$$V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

Torna-se necessário ressaltar alguns conceitos importantes:

**Ordem da reação relativa ao reagente A:** 'x' (para reação elementar 'x'='a').

**Ordem de reação relativa ao reagente B:** 'y' (para reação elementar 'y'='b').

**Ordem global da reação:** 'x' + 'y' (para reação elementar 'x' + 'y'='a' + 'b').

Infelizmente, **a maioria das reações químicas é não-elementar, pois ocorrem em mais de uma etapa**. Para essas reações torna-se necessário um **estudo sobre o comportamento cinético da reação**. Esse estudo será visto no próximo tópico.

### 2.4 Estudo Sobre o Comportamento Cinético de uma Reação

**1º Caso:** Sabe-se que a reação  $2A + B \rightarrow A_2B$  ocorre em duas etapas que podem ser vistas abaixo:

**Etapas Lenta:**  $A + A \rightarrow A_2$

**Etapas Rápida:**  $A_2 + B \rightarrow A_2B$

Diz-se que a **etapa lenta é a etapa determinante para o cálculo da velocidade reacional**. Isso ocorre porque o tempo total da reação depende fundamentalmente dessa etapa da reação. Dessa forma, para o exemplo dado, temos que:

$$V = k \cdot [A] \cdot [A] \quad \text{ou} \quad V = k \cdot [A]^2$$

**2º Caso:** Nesse caso, **nos é dada apenas a equação da reação global** juntamente com alguns **dados relativos à velocidade da reação para diferentes concentrações de reagente**. O estudo da velocidade da reação é um pouco mais trabalhoso e torna-se necessária uma atenção especial aos dados oferecidos.

Um exemplo clássico desse tipo de aplicação pode ser visto no problema-exemplo abaixo:

#### Problema-Exemplo:

(PUC-RJ) Dados experimentais sobre a reação do brometo de t-butila com hidroxila, a 55°C são dados:



	Concentração Inicial (M)		Velocidade Mol / (Ls)
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CBr	(OH) <sup>-</sup>	
1-	0,10	0,10	0,001
2-	0,20	0,10	0,002
3-	0,30	0,10	0,003
4-	0,10	0,20	0,001
5-	0,10	0,30	0,001

A reação pode ser vista abaixo:



Determine a expressão da velocidade reacional:

### Resolução:

A resolução deste tipo de problema consiste em análise dos dados oferecidos pela tabela. Essa análise deve ser feita da seguinte forma:

**1- Análise Geral:** Observe que nos 3 primeiros ensaios realizados a concentração de (OH)<sup>-</sup> não varia, enquanto a variação da concentração inicial de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr é elevada gradativamente. Observe ainda que nos 2 últimos ensaios ocorre justamente o contrário.

**2- Análise Individual:** Nesse tipo de análise devemos primeiramente levar em consideração a equação geral da velocidade de reação:

$$v = k \cdot [\text{A}]^x \cdot [\text{B}]^y$$

À partir da equação a cima e da tabela dada no problema, analisaremos de que forma a variação de cada um dos reagentes afeta a velocidade da reação. Analisemos, primeiro, o reagente (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr. Para isso, utilizaremos os 3 primeiros ensaios. Nos 2 primeiros vemos que a duplicação da concentração original de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr resultou numa duplicação da velocidade global da reação.

Observando a equação da velocidade de reação vemos que essa dependência diretamente proporcional só pode ser verificada se **x = 1**. Tal conclusão também pode ser obtida matematicamente:

$$v_1 = k \cdot [\text{A}]_1^x \cdot [\text{B}]_1^y \quad (= 0,001) \quad (1)$$

$$v_2 = k \cdot [\text{A}]_2^x \cdot [\text{B}]_2^y \quad (= 0,002) \quad (2)$$

Mas como já foi dito:

$$[\text{A}]_2 = 2[\text{A}]_1,$$

$$[\text{B}]_2 = [\text{B}]_1 \text{ e}$$

$$v_2 = 2v_1$$

Dessa forma a equação (2) pode ser escrita como se segue:

$$2v_1 = k \cdot (2 [\text{A}]_1)^x \cdot [\text{B}]_1^y \quad (= 0,002) \quad (3)$$

Dividindo a equação (3) pela equação (1) temos:

$$2 = (2 [\text{A}]_1)^x / ([\text{A}]_1)^x =$$

$$2 = 2^x \cdot [\text{A}]_1^x / [\text{A}]_1^x =$$

$$2 = 2^x$$

Logo **x = 1**.

Utilizando o 1º e o 3º ensaios verificamos que a triplicação da concentração original de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr resultou numa triplicação da velocidade global da reação. Esse dado serve apenas como uma comprovação de que **x = 1**. A demonstração matemática é análoga à anterior.

Analisemos, agora, a hidroxila envolvida na reação: Observando os 2 últimos ensaios verificamos que a concentração de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CBr é mantida constante enquanto a concentração da hidroxila é multiplicada por um fator 3/2. Todavia, verifica-se que nenhuma alteração na velocidade reacional pode ser percebida. Isso indica que a equação da velocidade independe da concentração de (OH)<sup>-</sup>. Desse modo, **y = 0**.

Uma verificação matemática também pode ser feita:

$$v_4 = k \cdot [\text{A}]_4^x \cdot [\text{B}]_4^y \quad (= 0,001) \quad (4)$$

$$v_5 = k \cdot [\text{A}]_5^x \cdot [\text{B}]_5^y \quad (= 0,001) \quad (5)$$

Mas:

$$[\text{A}]_5 = [\text{A}]_4,$$

$$[\text{B}]_5 = (3/2 \cdot [\text{B}]_4) \text{ e } v_5 = v_4.$$

E a equação (5) pode ser escrita como se segue:

$$v_4 = k \cdot [\text{A}]_4^x \cdot (3/2 \cdot [\text{B}]_4)^y \quad (= 0,001) \quad (6)$$

Dividindo a equação (6) pela equação (4) temos:

$$1 = (3/2 \cdot [\text{B}]_4)^y / ([\text{B}]_4)^y =$$

$$1 = (3/2)^y \cdot [\text{B}]_4^y / [\text{B}]_4^y =$$

$$1 = (3/2)^y$$

Logo, **y = 0**.