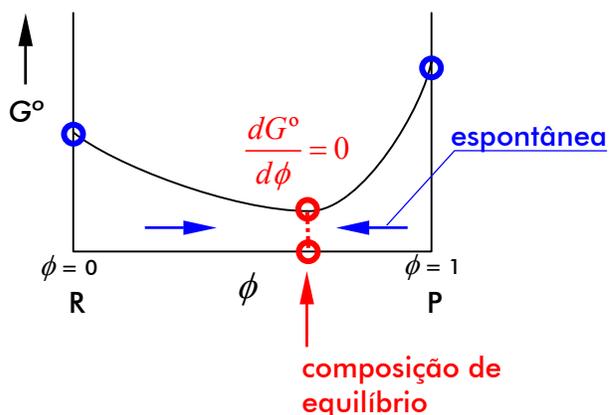


AULA – CINÉTICA QUÍMICA

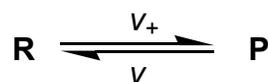
- 1- RELAÇÃO CINÉTICA/EQUILÍBRIO
- 2- VELOCIDADE DE UMA REACÇÃO
- 3- REACÇÕES ELEMENTARES. MOLECULARIDADE
- 4- TEORIA COLISIONAL. DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA
- 5- APROXIMAÇÃO EXPERIMENTAL. ORDEM DE UMA REACÇÃO.
- 6- LEIS CINÉTICAS

1. Relação cinética/equilíbrio

Equilíbrio



Cinética



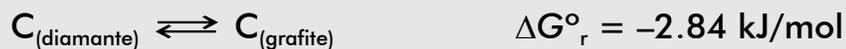
$v_+ = v_-$ no equilíbrio

"estado estacionário"

Termodinâmica – Espontânea = tem tendência a evoluir

Cinética – Velocidade = probabilidade de dar produtos

Exemplo 1



O diamante é instável – diz a termodinâmica

O diamante não se transforma em grafite em tempo útil – diz a cinética

Exemplo 2

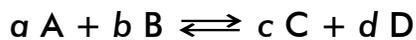


O carvão em contacto com o oxigénio é instável – diz a termodinâmica

O carvão não sofre ignição espontânea – diz a cinética

*para que a combustão comece é necessário iniciá-la,
fornecer energia, a **ENERGIA de ACTIVACÃO***

2. Definição de Velocidade de Reacção



define-se velocidade de desaparecimento para cada um dos reagentes e velocidade de formação para cada produto

$$v_{\text{A}} = -\frac{d[\text{A}]}{dt}, \quad v_{\text{C}} = +\frac{d[\text{C}]}{dt}$$

$$\frac{v_{\text{A}}}{a} = \frac{v_{\text{C}}}{c} = \dots$$

3. Reacção Elementar. Molecularidade.

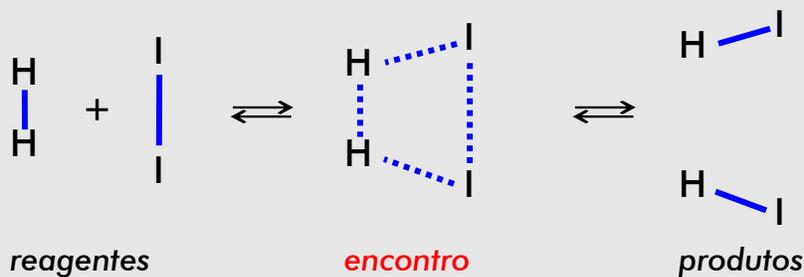
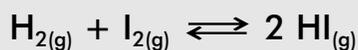
Fenómeno macroscópico: As concentrações (pressões parciais) dos reagentes e produtos variam com o tempo.

Fenómeno microscópico: Moléculas chocam, orbitais interpenetram-se, electrões mudam de localização, resultando em que algumas ligações se desfazem e outras se formam.

REACÇÃO ELEMENTAR: Descreve o mecanismo microscópico.

MOLECULARIDADE: Número de moléculas envolvidas na reacção elementar: unimolecular (dissociação, emissão de luz, decaimento radioactivo), bimolecular, trimolecular (muito improváveis).

Conceito de reacção elementar bimolecular

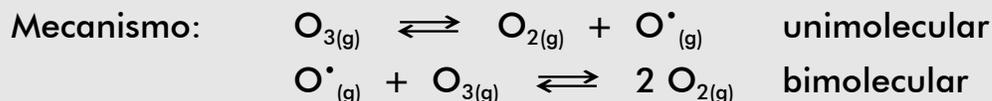
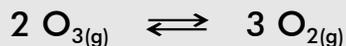


No **encontro** forma-se um intermediário resultante da interacção de n moléculas. É este n que define a **molecularidade** da reacção.

NOTA: esta reacção não é, de facto, elementar.

REACÇÃO GLOBAL: Descreve o processo químico, mas não o mecanismo microscópico. É sempre decomponível em reacções elementares.

Exemplo de reacção não elementar



4. Teoria colisional. Dependência da temperatura

4.1. Reacções Bimoleculares e Complexo de Encontro

- As moléculas de um gás, ou os solutos num líquido estão em movimento
- Estas moléculas não têm todas a mesma energia cinética (Maxwell-Boltzmann)
- Dão-se colisões entre moléculas de reagentes (na atmosfera a frequência de colisões entre moléculas de N_2 é de $5 \times 10^{34} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$).
- É necessária uma energia cinética mínima na colisão (entalpia) para que se dê reacção.
- É necessário que a colisão se dê com uma geometria favorável (entropia) para que possa haver reacção.

O **Complexo de Encontro**, ou **Complexo Activado** é uma espécie instável, intermediária na reacção. Só se forma quando:

- As moléculas chocam com energia suficiente ($>$ **energia de activação**).
- As moléculas chocam com geometria adequada (estereoquímica).

Exemplo: reacção $\text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{HI}_{(g)}$

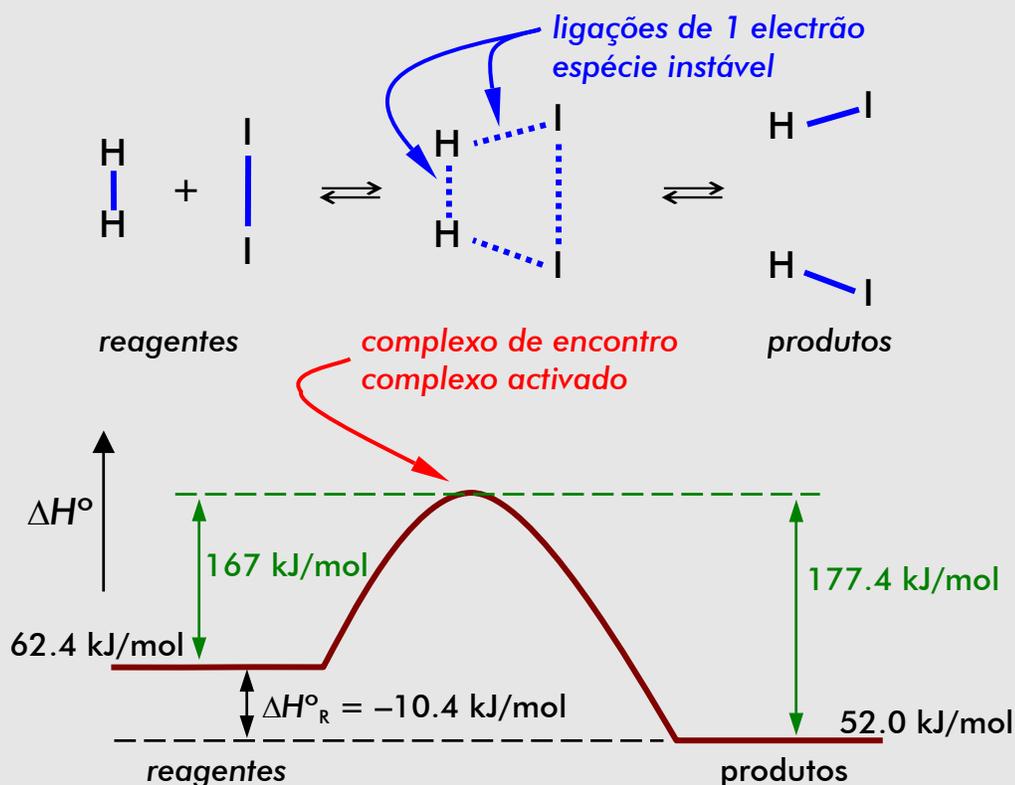
$$\Delta H_f^\circ(\text{I}_{2(g)}) = 62.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{HI}_{(g)}) = 26.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{reagentes}) = 62.4 + 0 = 62.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{produtos}) = 2 \times 26.0 = 52.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_R^\circ = 52.0 - 62.4 = -10.4 \text{ kJ/mol}$$

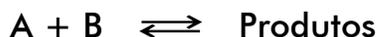


ENERGIA DE ACTIVAÇÃO – energia necessária para atingir o **complexo activado** ou **complexo de encontro**.

A energia de activação, E^\ddagger , para um processo pode ser determinada experimentalmente. Para esta reacção, a energia de activação para o processo directo é $E^\ddagger_+ = 167.0 \text{ kJ/mol}$ e para o processo inverso $E^\ddagger_- = 167.0 + 10.4 = 177.4 \text{ kJ/mol}$.

Podemos também falar em energias livres para activação, ΔG^\ddagger . Nesse caso têm em conta a geometria de encontro (estereoquímica do encontro).

4.2. Reacções Bimoleculares. Lei cinética.



v_+ = velocidade da reacção directa

$$v_+ = [\text{n}^\circ \text{ de colisões } A - B \text{ por segundo}] \times [\text{fracção dos choques com sucesso}]$$

concentração de A
concentração de B
distância colisional R_C
velocidade média das moléculas

energia de choque $> E^\ddagger$
geometria favorável

$$v_+ = Z_{AB} P$$

Z_{AB} = n° de colisões A – B por segundo

P = fracção das colisões com sucesso

$$Z_{AB} \propto R_C^2 \langle v \rangle [A][B]$$

Como vimos na teoria cinética dos gases

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

em vez de massa teremos que usar a massa reduzida do sistema, μ

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

logo

$$Z_{AB} \propto R_C^2 \sqrt{\frac{3k_B T}{\mu}} [A][B]$$

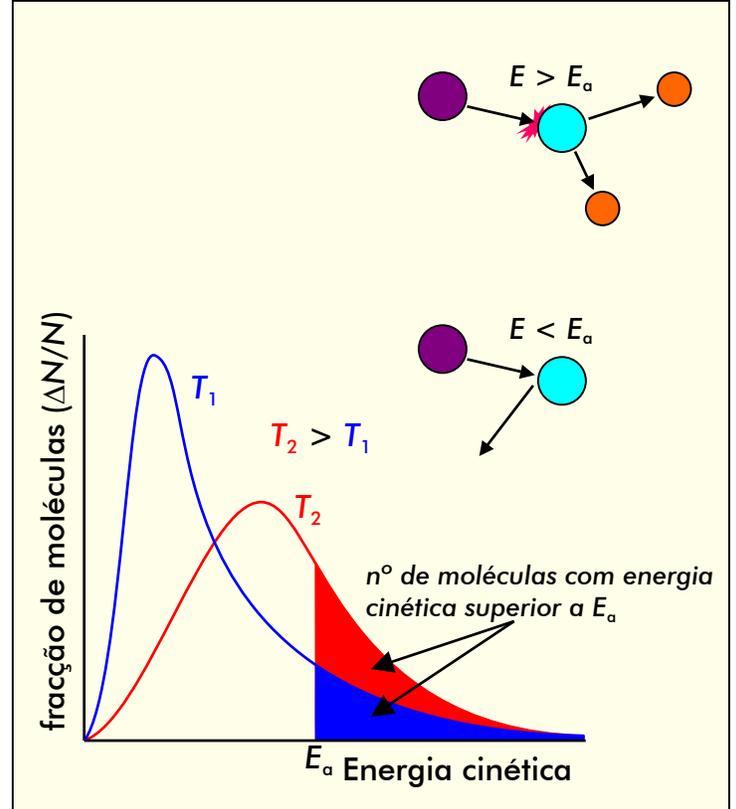
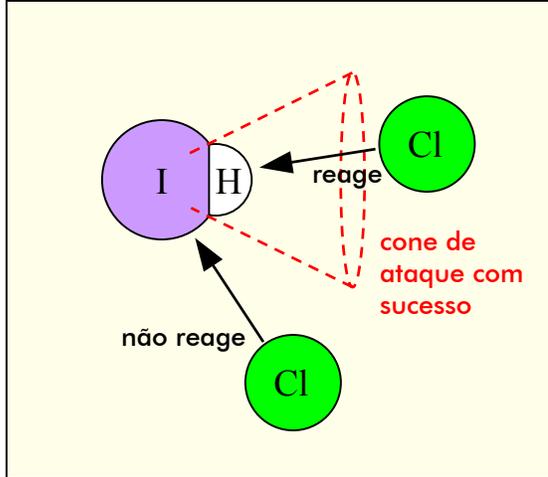
Entrando em conta com a velocidade média prevista pela equação de Maxwell, e com a secção recta para colisão é possível chegar à seguinte expressão:

$$Z_{AB} = \pi R_C^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} [A][B]$$

P = fracção das colisões com sucesso

$$P = p \times \frac{\Delta N_{E > E_a}}{N}$$

onde p é o factor estequiométrico e $\Delta N_{E > E_a} / N$ a probabilidade de uma molécula ter energia superior à energia de activação.



Maxwell:

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{RT} e^{-\frac{E}{RT}} dE$$

$$\frac{\Delta N_{E > E_a}}{N} = \int_{E_a}^{\infty} \frac{dN}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Logo,

$$v_+ = p \cdot \pi R_C^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \cdot e^{-E^\ddagger/RT} [A][B]$$

factor estequiométrico

energia do choque

número de colisões/s

k – constante de velocidade
depende de T principalmente através da exponencial

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Lei de Arrhenius}$$

$$v_+ = k [A][B] \quad k - \text{constante de velocidade bimolecular (s}^{-1}\text{M}^{-1}\text{)}$$

Dependência da concentração no tempo

$$v = -\frac{d[A]_t}{dt} = k [A]_t [B]_t$$

Integrando em t obtemos a variação das concentrações com o tempo.

Exemplo de reação de dimerização



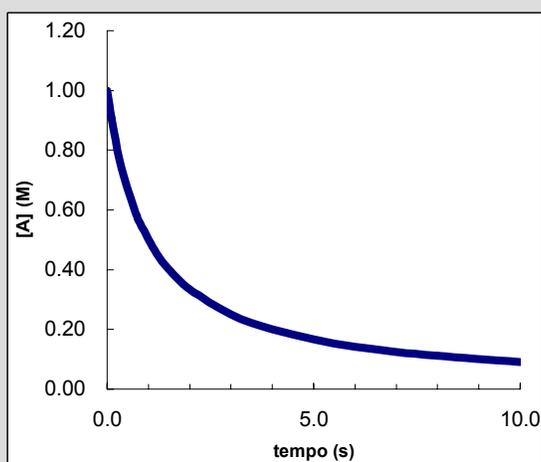
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \therefore \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$-\int_0^t \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \quad \frac{1}{[A]} \Big|_0^t = kt$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Desaparecimento de A fazendo:

$$k = 1.0 \text{ s}^{-1}\text{M}^{-1}$$



4.3. Reacções Unimoleculares. Lei cinética.



$$v_+ = \text{velocidade da reacção directa} = k [A]$$

Um processo unimolecular pode ser, ou não, activado.

Exemplo de processo activado: reacção de dissociação de A para dar B e C.



$$E_{\text{cinética}} = E_{\text{translacional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{vibracional}}$$

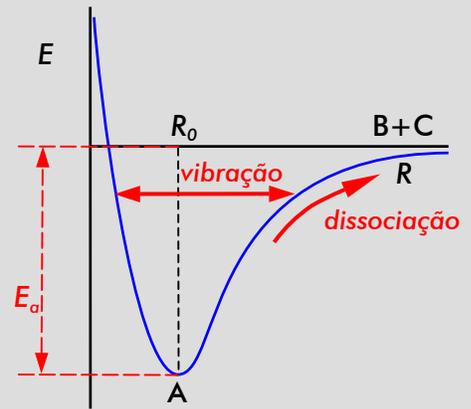
$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \therefore \quad -\frac{d[A]}{[A]} = k dt$$

$$-\int_0^t \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt \quad -\ln[A]_0^t = kt$$

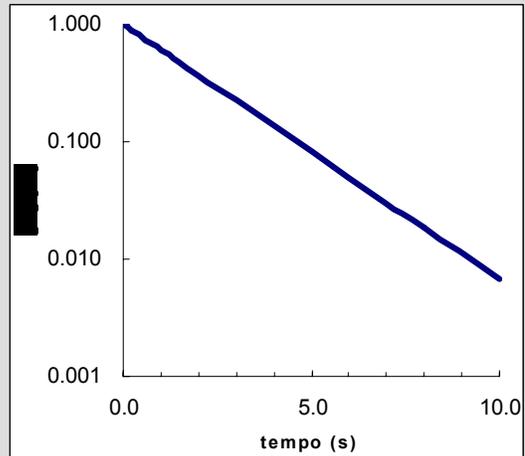
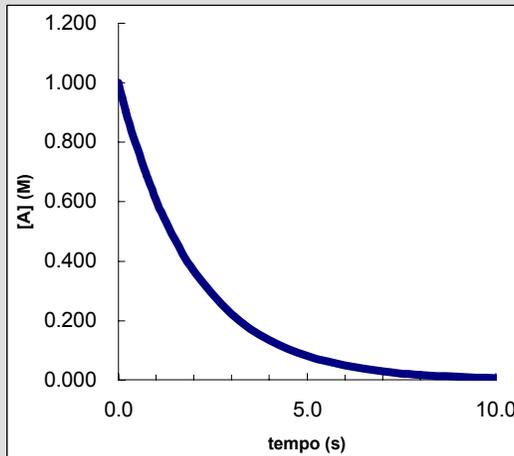
$$-\ln[A] - (-\ln[A]_0) = kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

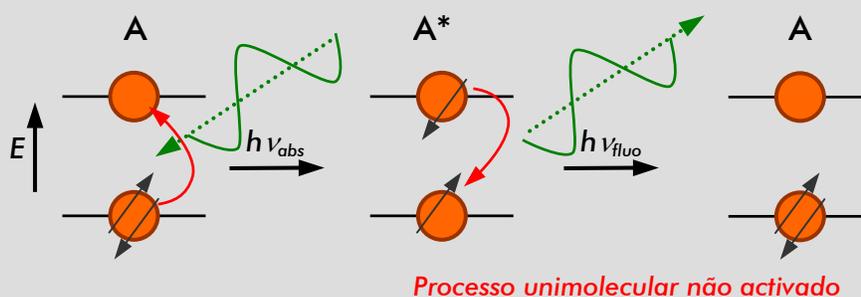


Desaparecimento de A fazendo:

$$k = 0.5 \text{ s}^{-1}$$



Exemplo de processo não ativado:
emissão de luz por uma molécula A excitada.



$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad E_a = 0 \text{ logo } k = k_0 \text{ independente de } T$$

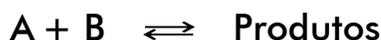
$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k[A^*]$$

$$[A^*] = [A^*]_{t=0} e^{-kt}$$

A^* decai exponencialmente. Nestes processos k é da ordem de $10^{-8} - 10^{-9} \text{ s}^{-1}$

5. Aproximação experimental. Ordem de uma reacção.

Ordem de uma reacção em relação a um componente é a potência a que está elevada a concentração desse componente na *lei de velocidade*.



$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k [A]^n [B]^m$ ordem global $n+m$,. ordem n em relação a A, e m em relação a B.

Numa reacção para a qual $v = k [A][B]$ a reacção é de ordem global 2 e ordem 1 em relação a A. k é a constante de velocidade e terá unidades $s^{-1} \text{mol}^{-1} \text{dm}^3$.

Numa reacção elementar a ordem global é igual à molecularidade.

Numa reacção não elementar a lei de velocidade tem que ser obtida experimentalmente e não há nenhuma relação directa entre a estequiometria da reacção e a lei de velocidades. A ordem de uma reacção é uma grandeza empírica, não tem significado físico, pode ser fraccionária ou até não se definir.

Exemplo de não relação entre estequiometria e ordem:



$$v = k[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}]$$



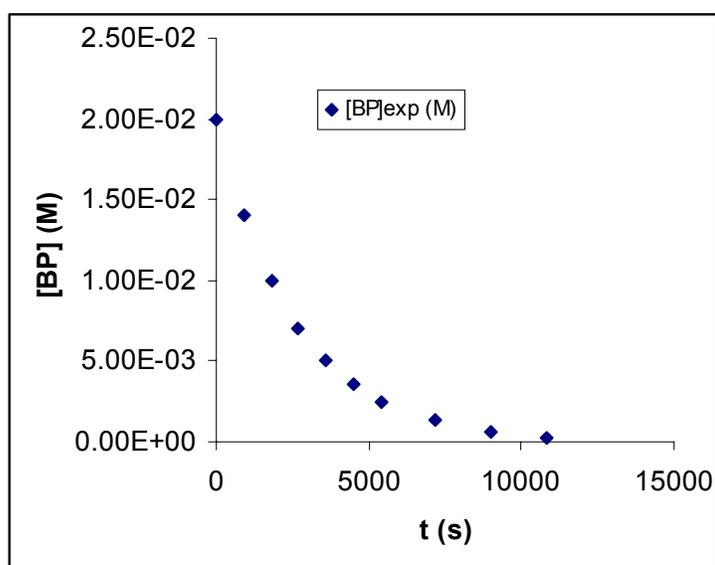
$$v = \frac{k [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k' [\text{HBr}]}$$

Exemplo de como se deduz a ordem de uma reacção a partir de dados experimentais. Caso da decomposição do peróxido de benzoílo.

Dados experimentais

Cinética da decomposição do peróxido de benzoílo

Tempo (min)	Tempo (s)	[BP]exp (M)
0	0	2.00E-02
15	900	1.40E-02
30	1800	1.00E-02
45	2700	7.00E-03
60	3600	5.00E-03
75	4500	3.60E-03
90	5400	2.50E-03
120	7200	1.30E-03
150	9000	6.00E-04
180	10800	3.00E-04

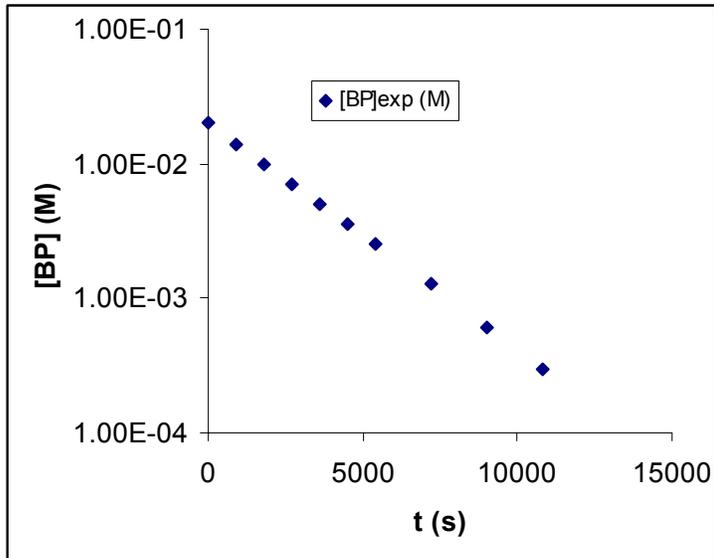


O método actual é ajustar a equação diferencial (por métodos numéricos)

$$-\frac{d[\text{BP}]}{dt} = k [\text{BP}]^n$$

e obter os valores de k e n que permitem melhor ajuste aos dados experimentais.

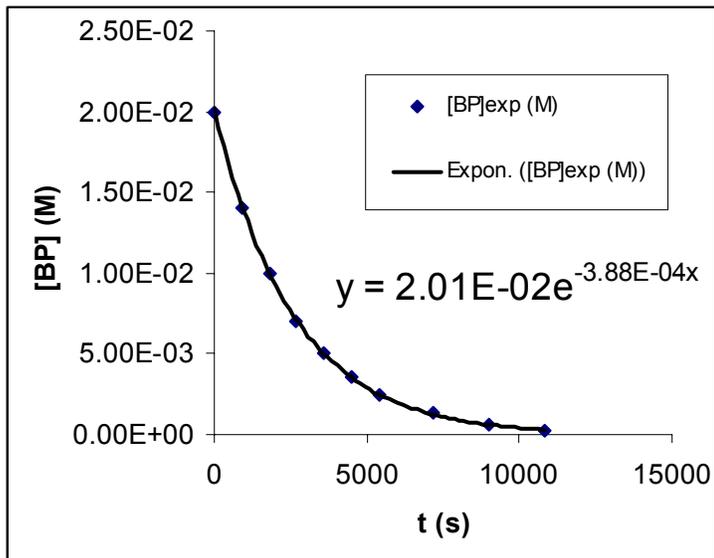
Podemos usar métodos mais arcaicos com bons resultados. Assim, representê-mos os dados em escala logarítmica



Trata-se de um desaparecimento exponencial, logo de 1ª ordem com lei de decaimento

$$-\frac{d[\text{BP}]}{dt} = k[\text{BP}]$$

$$[\text{BP}] = [\text{BP}]_{t=0} e^{-kt}$$



Logo: $n = 1$ e $k = 3.88 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$