

Módulo 7: Cinética Química



Universidade Federal
de São João del-Rei

Lucas Raposo Carvalho

E-mail: lraposo@ufsj.edu.br

Departamento de Ciências Naturais – DCNAT

Química Geral para Engenharia, 2025.2



ESTRUTURAÇÃO E CONCEITOS PRINCIPAIS

Parte 1

Velocidades de reações, leis de velocidade e ordem de reação

Parte 2

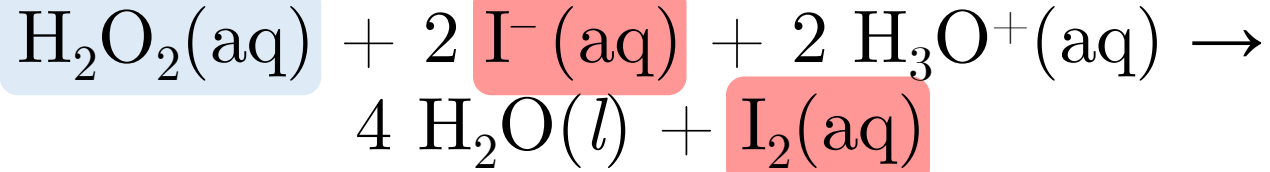
Leis de velocidade integradas e visão microscópica

Parte 3

Catalisadores

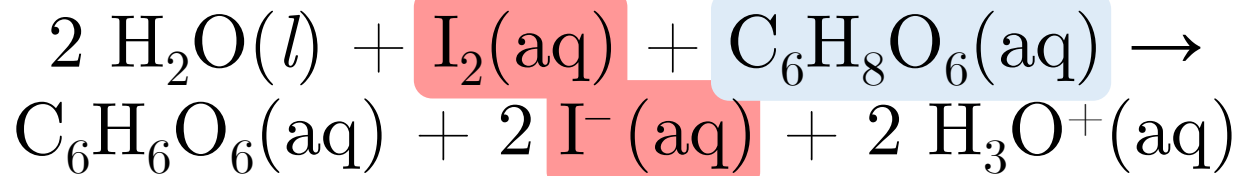
Conceitos principais

- (a) Velocidade instantânea de reação e ordem de reação;
- (b) método das velocidades iniciais;
- (c) leis de velocidade integrada para ordem 0, 1 e 2;
- (d) efeito da T (Arrhenius), concentração e catalisador.



H_2O_2 oxida o **iodeto** (I^-) para **iodo** (I_2)

Iodo (I_2) + **amido** = complexo **azul**



$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (vitamina C) reduz o **iodo** (I_2) de volta para **iodeto** (I^-)

O que ocorre quando a vitamina C é **consumida**?



Quanto tempo demora até a cor azul aparecer?

“This chemical reaction looks like magic”. YouTube, submetido por NileRed, 22/02/2025. <https://www.youtube.com/shorts/BJUqekp5qwc?feature=share>

Concentração e velocidade de reação

Velocidade **média** de um carro:

$$v = \frac{\Delta S}{\Delta t}$$

Velocidade **instantânea** de um carro:

Leitura do velocímetro em um **tempo específico**

Reações químicas:

Distância → **Concentração**

Reagente, **[R]**, e produto, **[P]**

$$v = - \frac{\Delta [R]}{\Delta t}$$

$$v = \frac{\Delta [P]}{\Delta t}$$

$$\Delta [R] < 0$$

$$\Delta [P] > 0$$

$$v > 0$$

Consumo (-)
de reagentes e
formação (+)
de produtos

Velocidade **média** (R)

Velocidade **média** (P)

Concentração e velocidade de reação

Unidade de velocidade de reação: **mol L⁻¹ s⁻¹, mol L⁻¹ min⁻¹, mol L⁻¹ h⁻¹**

$$v = - \frac{\Delta [R]}{\Delta t}$$

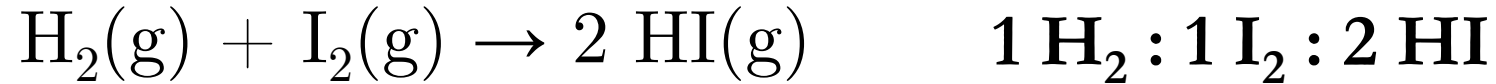
$$\Delta [R] = \Delta [R]_{t_2} - \Delta [R]_{t_1} \quad \text{mol L}^{-1} \quad \text{m, } \mu, \text{p}$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 \quad \text{s, min, h}$$

Ex.: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ Se $[\text{HI}]_{t_1} = 3,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{HI}]_{t_2} = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\Delta t = 100 \text{ s}$, qual a $v_{\text{média}}$?

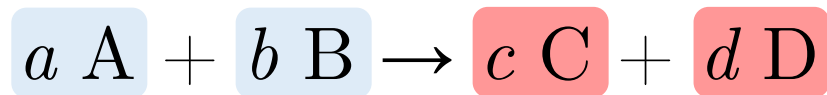
$$v = \frac{\Delta [P]}{\Delta t} = \frac{(4,0 - 3,5)}{(100)} = 0,005 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Concentração e velocidade de reação



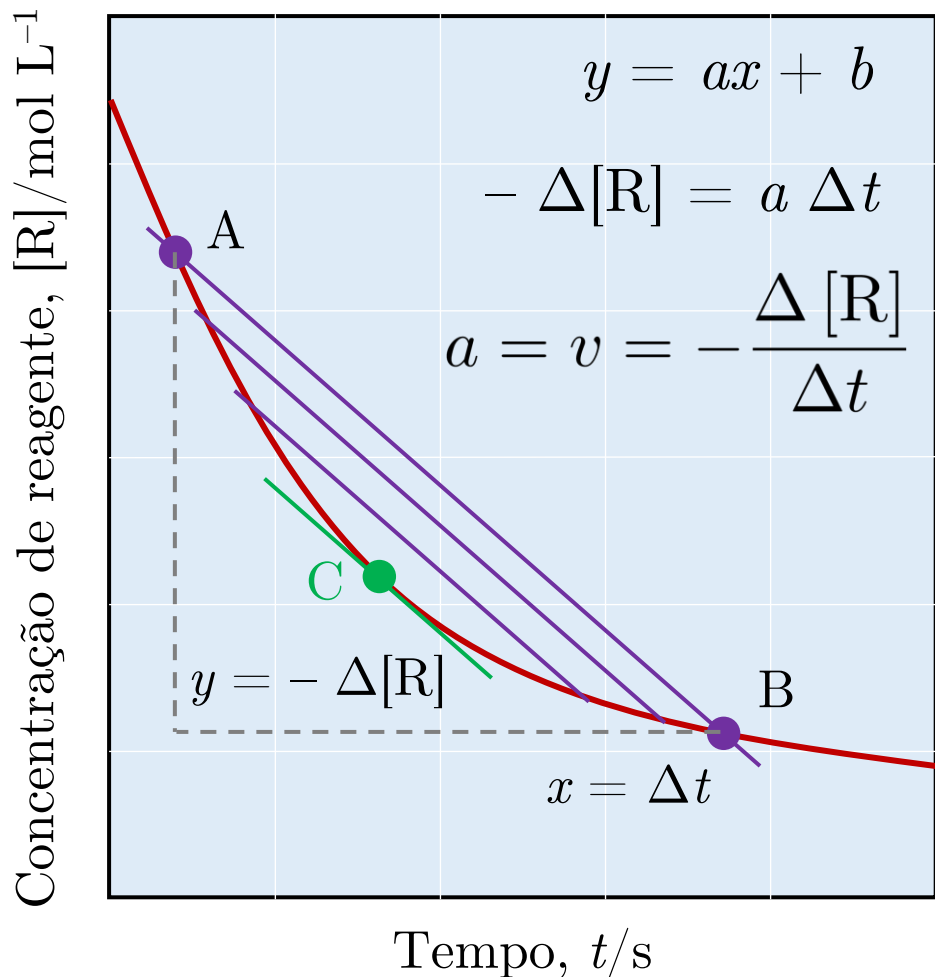
$$v = \frac{\Delta [\text{HI}]}{\Delta t} = - \left(\frac{1}{2} \Delta [\text{H}_2] \right) \frac{1}{\Delta t} = - \left(\frac{1}{2} \Delta [\text{I}_2] \right) \frac{1}{\Delta t}$$

Velocidade de reação **única**:



$$v = - \frac{1}{a} \frac{\Delta [\text{A}]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta [\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta [\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta [\text{D}]}{\Delta t}$$

Velocidade instantânea de reação – Limites e derivadas



A velocidade **instantânea** de reação é comumente mais informativa do que a **média**.

$x = \Delta t$ deve ser **diminuído** até **C**
 $y = -\Delta[R]$ deve ser **diminuído** até **C**

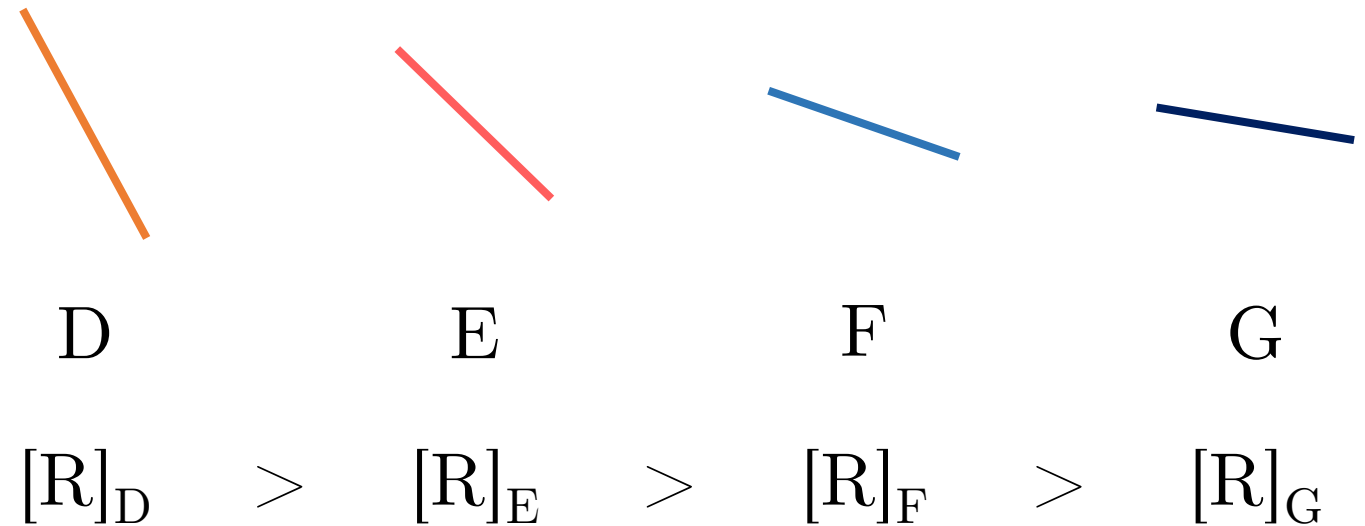
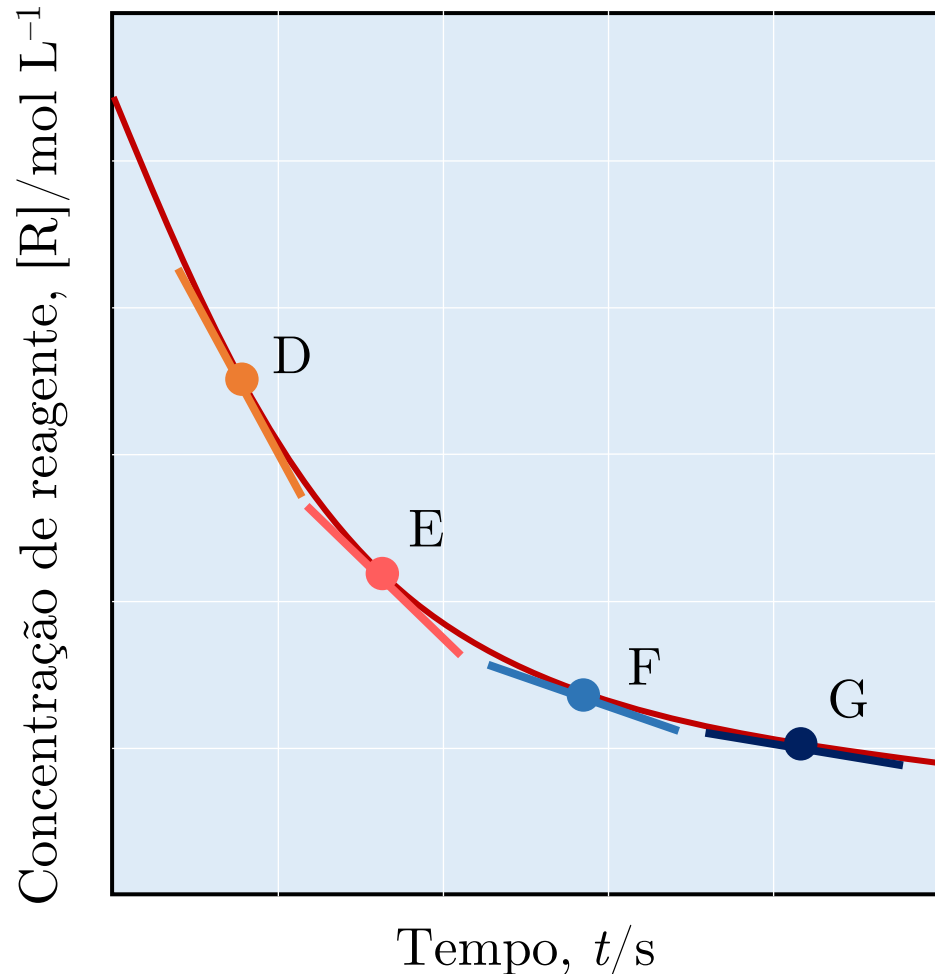
} $\Delta = d$

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

$$v = -\frac{d[R]}{dt}$$

Coefficiente angular da tangente
do gráfico no tempo t .

Velocidade instantânea de reação – Limites e derivadas



$$[R]_D > [R]_E > [R]_F > [R]_G$$

Para a maioria das reações, a velocidade instantânea (**inclinação da tangente**) **diminui** à medida que a reação se prossegue.

Leis de velocidade, constante de velocidade e ordem de reação



Velocidade **inicial** (v_{inicial}) para 5
 $[\text{N}_2\text{O}_5]_{\text{inicial}}$ diferentes

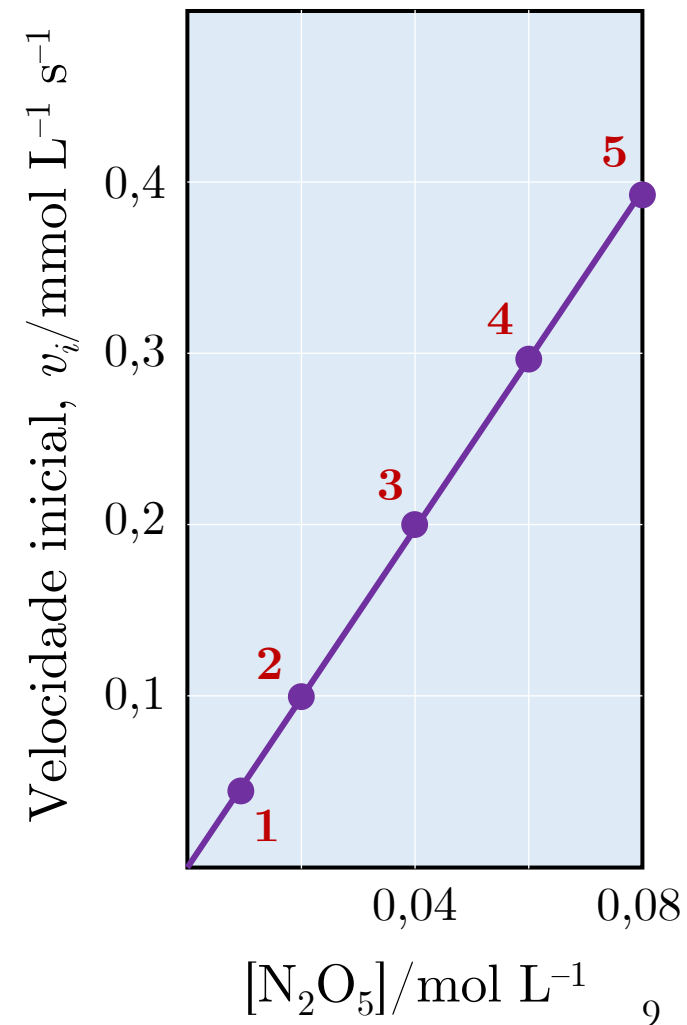
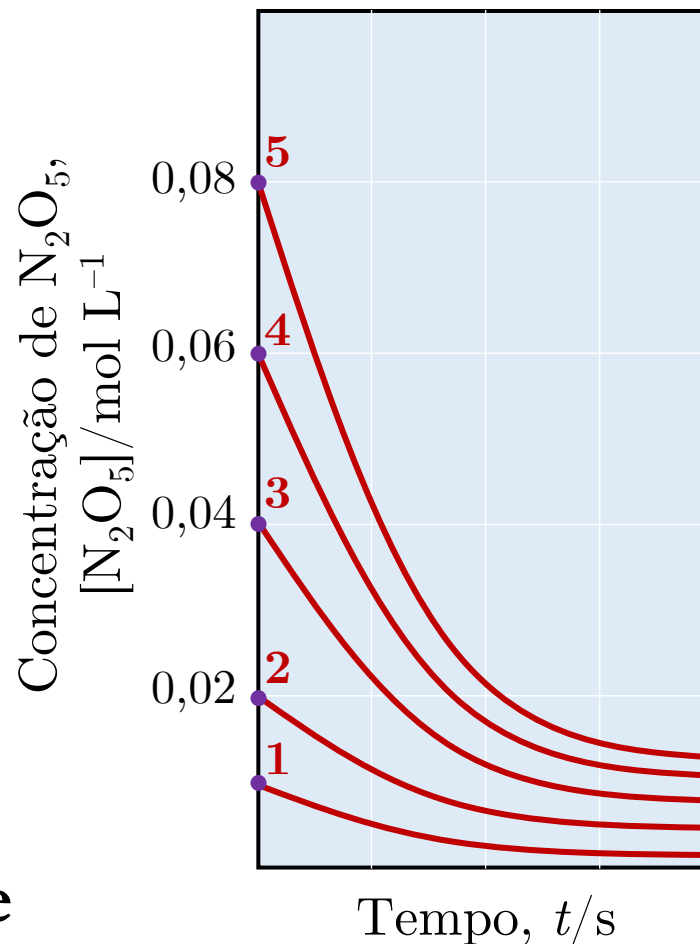
Dependência **linear**:

$$v_{\text{inicial}} = k [\text{N}_2\text{O}_5]_{\text{inicial}}$$

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

**Constante de
velocidade**

**Lei de
velocidade**



Leis de velocidade, constante de velocidade e ordem de reação

De modo geral, a lei de velocidade de reação é expressa por:



$$v = k [A]^m [B]^n \quad \text{Expoentes da lei de velocidade } (m, n)$$

1. m e n **não** são, necessariamente, iguais a a e b .

a. $m = 1$ e $n = 0$ 1ª ordem em A e ordem zero em B

b. $m = 1$ e $n = 2$ 1ª ordem em A e 2ª ordem em B

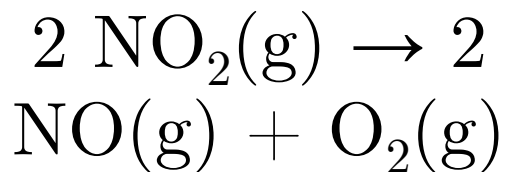
c. $m = 0$ e $n = 3$ Ordem zero em A e 3ª ordem em B

2. m e n :
experimento.

3. $m + n$: **Ordem geral de reação**

Leis de velocidade, constante de velocidade e ordem de reação

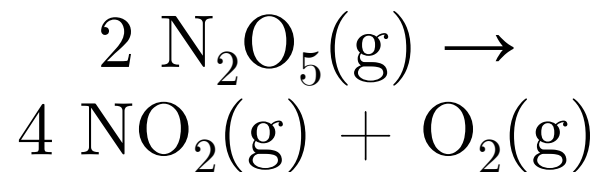
Ordens de reação: relação entre **concentração** e **velocidade**



Experimento:

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

2ª ordem em NO_2 e global

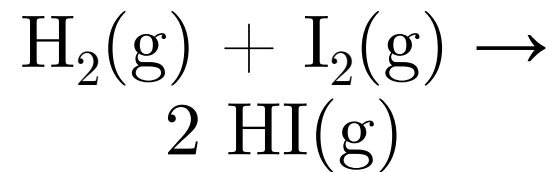


Experimento:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

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

1ª ordem em N_2O_5 e global



Experimento:

$$v = k [\text{H}_2]^1 [\text{I}_2]^1$$

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

1ª ordem em H_2 e I_2 e **2ª ordem** global

$$k(\text{NO}_2) = 0,54 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (573 \text{ K})$$

$$k(\text{N}_2\text{O}_5) = 3,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad (298 \text{ K})$$

$$k(\text{H}_2/\text{I}_2) = 4,3 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (500 \text{ K})$$

Leis de velocidade, constante de velocidade e ordem de reação

Determinação da lei de velocidade: **métodos das velocidade iniciais** ($t = 0$)



Determinar v_i (1 % a 2 % de consumo, $t \sim 0$) para diferentes $[\text{NO}]_i$ e $[\text{Cl}_2]_i$ (**50 °C**).

Exp. 1 \times Exp. 2:
 $v \propto [\text{NO}]^2$

Exp. 1 \times Exp. 3:
 $v \propto [\text{Cl}_2]$

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]} = 9,15 \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Exp.	$[\text{X}]_i / \text{mol L}^{-1}$		$v_i / \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	NO	Cl ₂	
1	0,250	0,250	$1,43 \times 10^{-6}$
2	0,500	0,250	$5,72 \times 10^{-6}$
3	0,250	0,500	$2,86 \times 10^{-6}$
4	0,500	0,500	$11,4 \times 10^{-6}$

Exercício

Considere a reação entre os ânions bromato (BrO_3^-) e brometo (Br^-) para produzir bromo molecular (Br_2):



Os dados experimentais a seguir foram obtidos para a reação. Com base neles, determine (i) as ordens individuais e geral da reação, (ii) escreva a lei de velocidade e (iii) determine o valor de k .

Exp.	$[\text{X}]_i / \text{mol L}^{-1}$			$v_i / \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
	BrO_3^-	Br^-	H^+	
1	0,10	0,10	0,10	$1,20 \times 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,40 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,50 \times 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5,50 \times 10^{-3}$

Leis de velocidade integradas – uma visão quantitativa

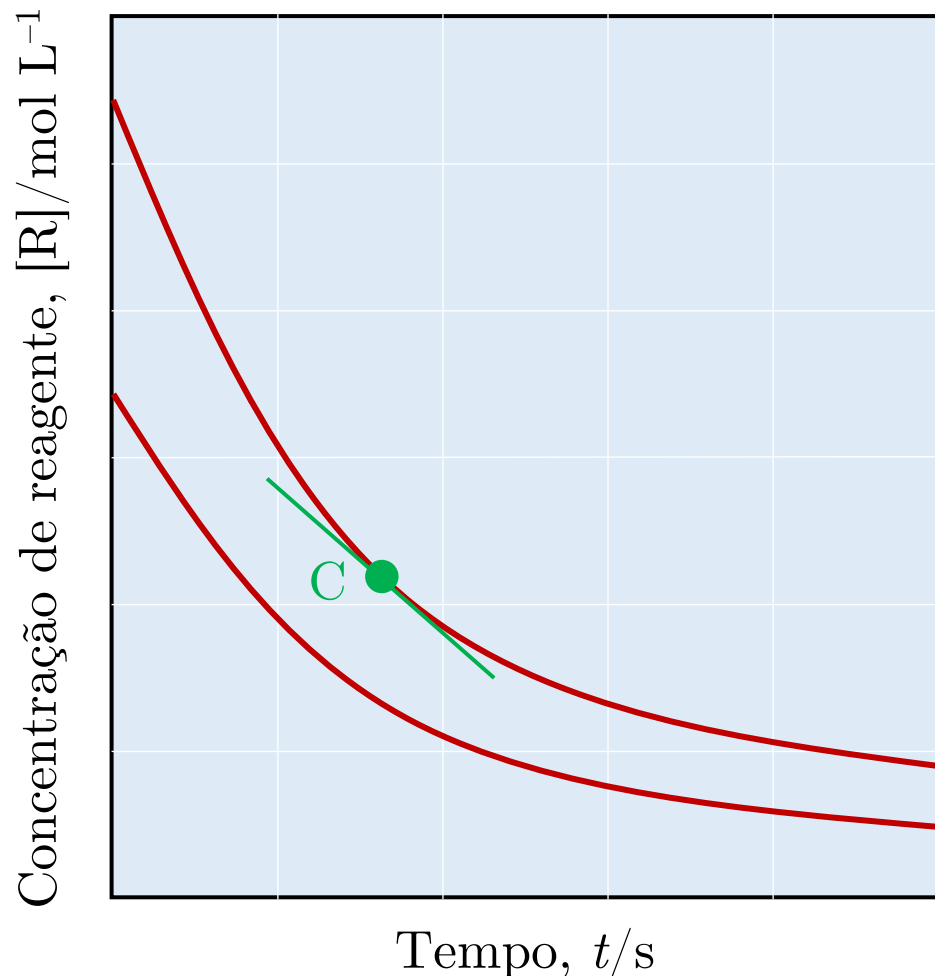


Gráfico concentração × tempo

Velocidade **instantânea**
($v = - d[R]/dt$)

Velocidade **média**
($v = - \Delta[R]/\Delta t$)

Gráficos concentração × tempo

Lei de velocidade
($v = k[A]^m[B]^n$)

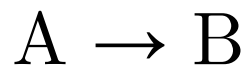
Ordens
de reação

Constante de
velocidade (k)

Como **saber** o comportamento da
concentração pelo tempo em qualquer tempo t ?

Leis de velocidade integradas – uma visão quantitativa: Ordem zero

Reação que, **experimentalmente**, possui ordem global zero.

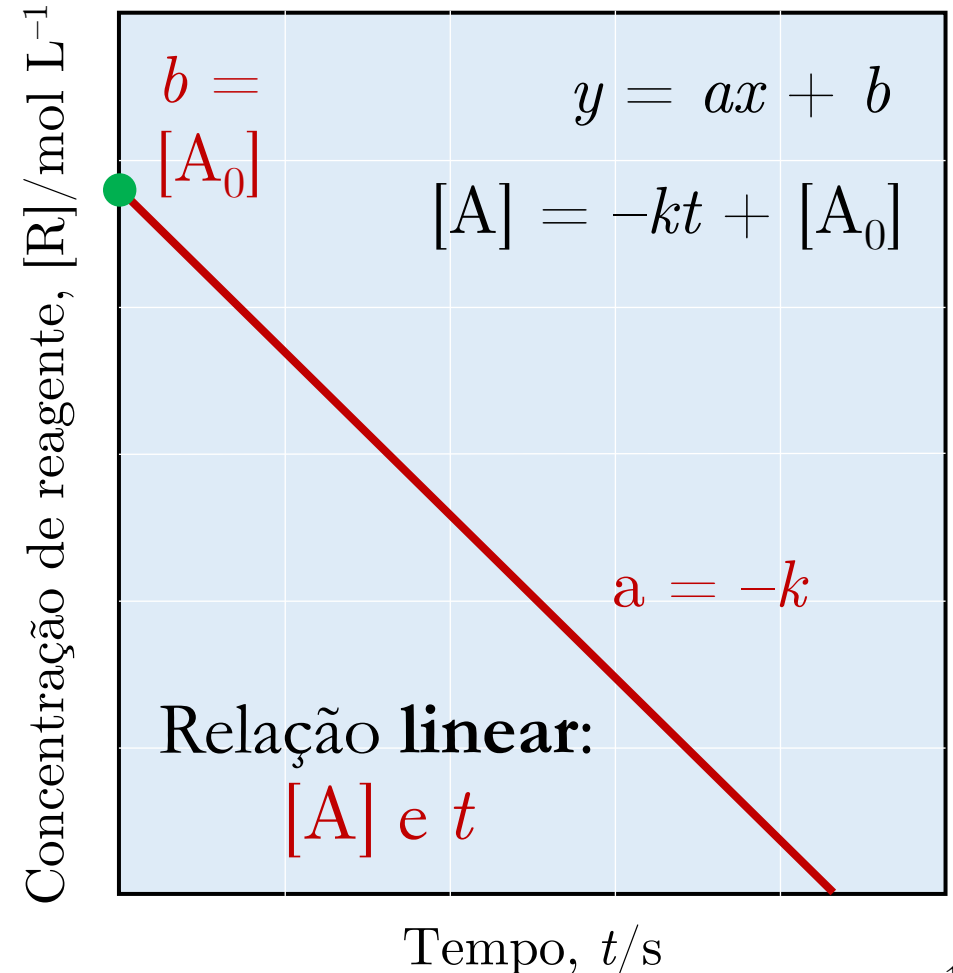


$$v = k [A]^0 = k$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \rightarrow -\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = k \int_0^t dt$$

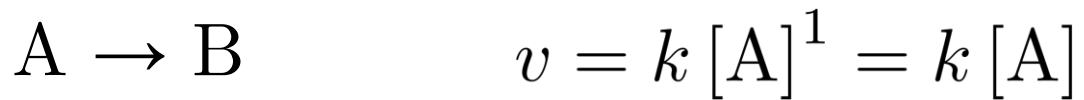
$$[A_0] - [A] = kt$$

Lei de velocidade
integrada (ordem zero)



Leis de velocidade integradas – uma visão quantitativa: Primeira ordem

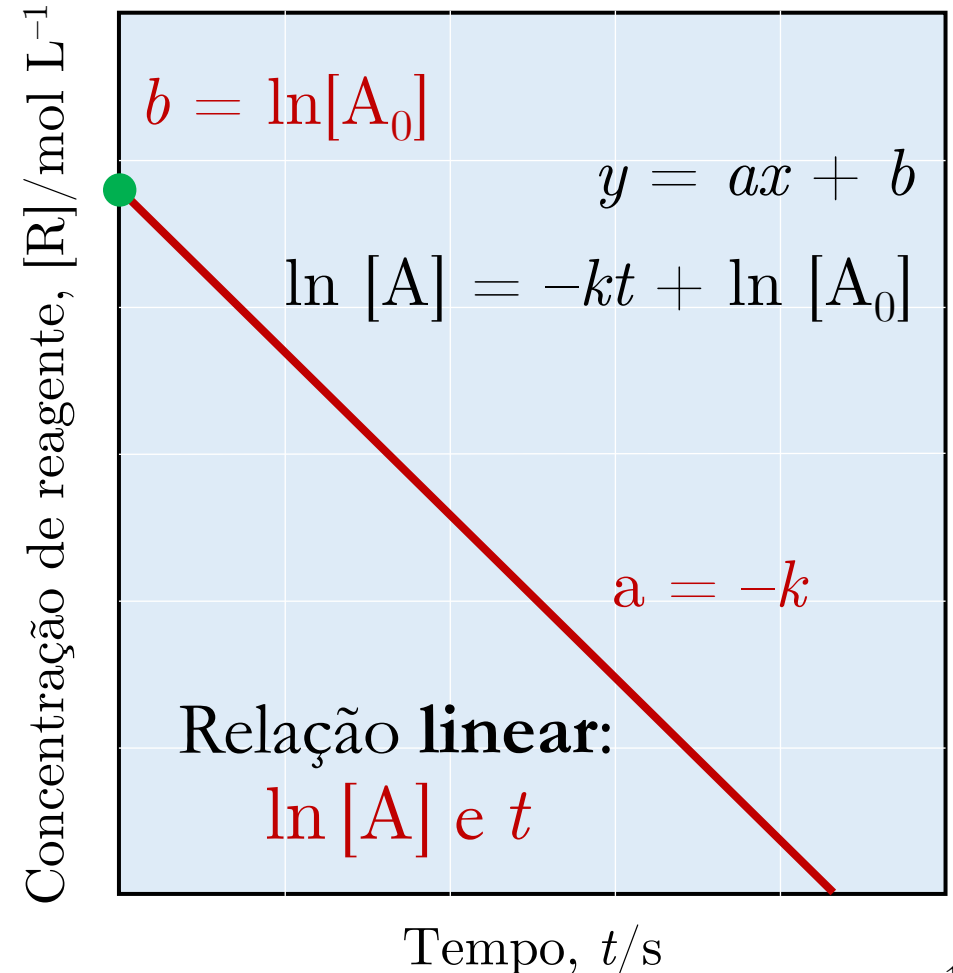
Reação que, **experimentalmente**, possui ordem global um.



$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \rightarrow - \int_{[A_0]}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = k \int_0^t dt$$

$$\ln [A_0] - \ln [A] = kt$$

Lei de velocidade
integrada
(primeira ordem)



Leis de velocidade integradas – uma visão quantitativa: Primeira ordem

Parâmetro importante: **meia-vida** ($t_{1/2}$).

$t_{1/2}$: Tempo necessário para $[A] = [A_0]/2$

$$\ln [A_0] - \ln [A] = kt$$

$$\ln [A_0] - \ln \frac{[A_0]}{2} = kt \rightarrow \ln \left(\frac{[A_0]}{[A_0]} \cdot \frac{2}{1} \right) = kt$$

$$\ln 2 = kt$$

Considerando $t = t_{1/2}$, tem-se que:

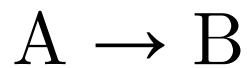
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Quanto **maior** k , **mais curta** será a meia-vida.

Meia-vida é **independente** de $[A]$ para 1ª ordem.

Leis de velocidade integradas – uma visão quantitativa: Segunda ordem

Reação que, **experimentalmente**, possui ordem global dois.

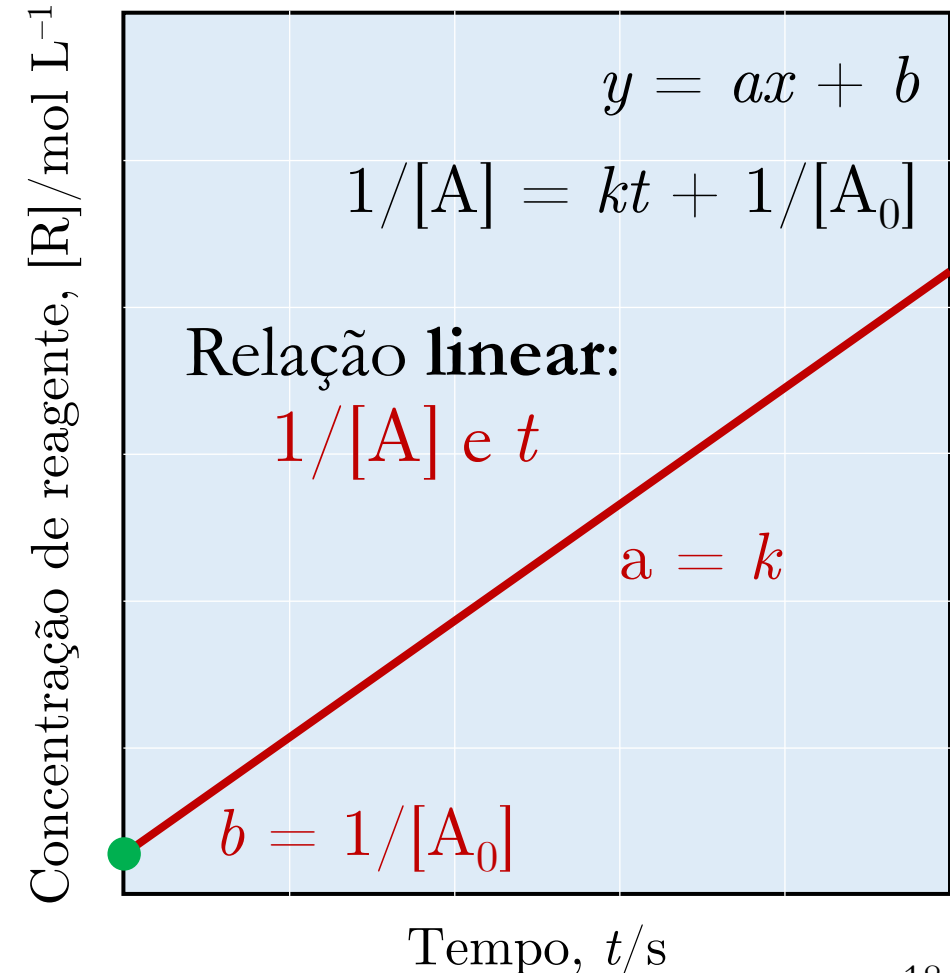


$$v = k [A]^2$$

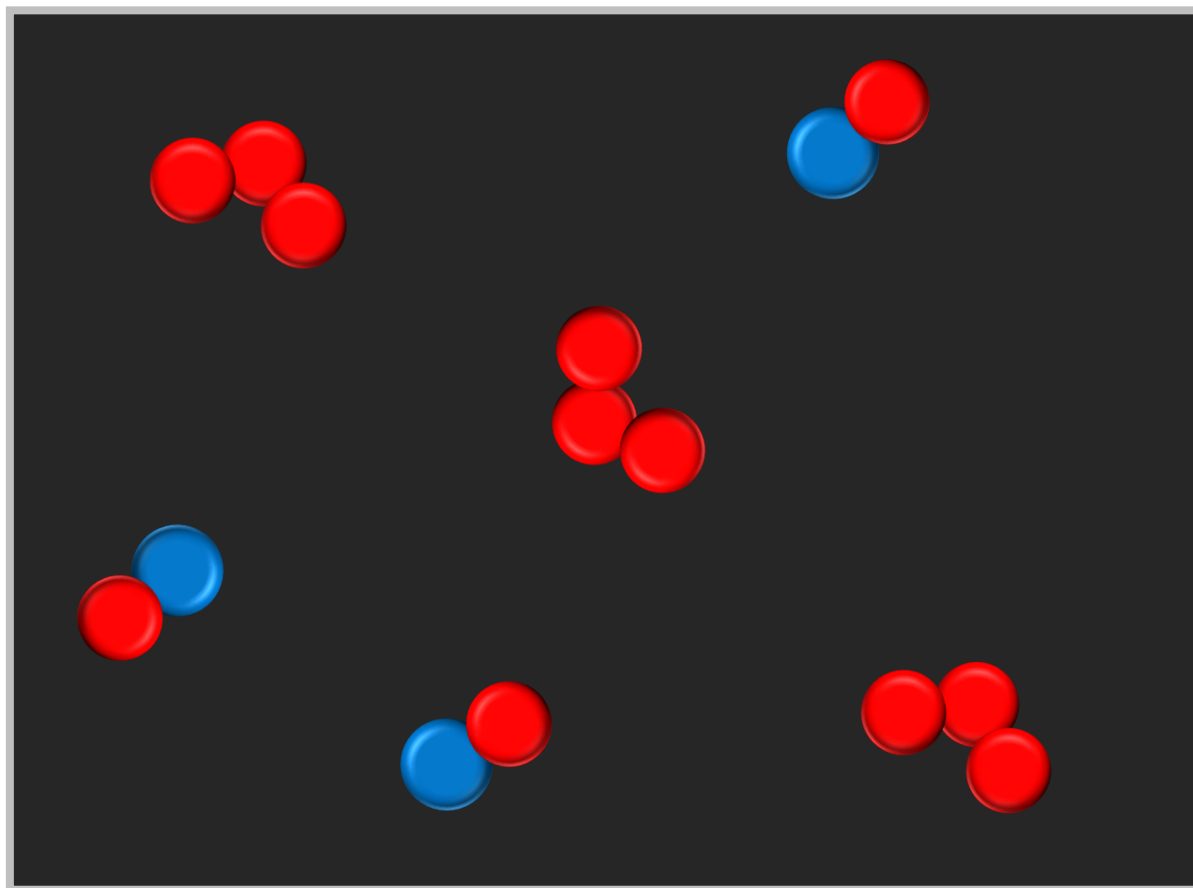
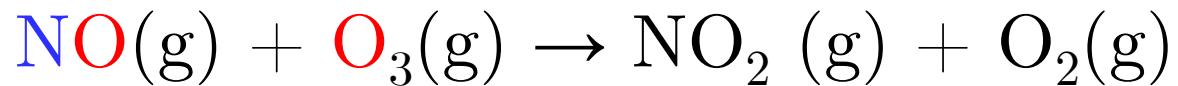
$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 \rightarrow -\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$$

Lei de velocidade
integrada
(segunda ordem)



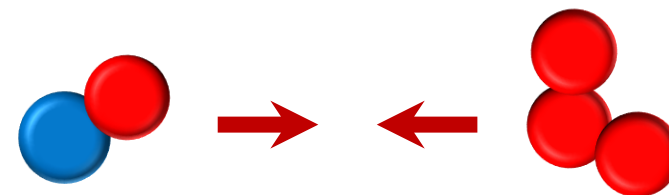
Visão microscópica de reações – Teoria das colisões



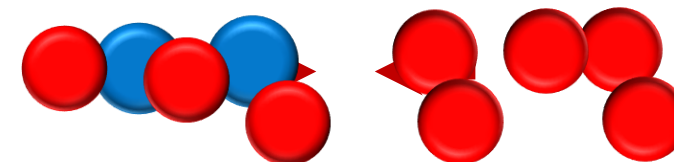
1. Colisões



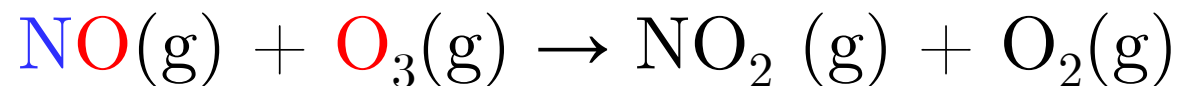
2. Energia suficiente



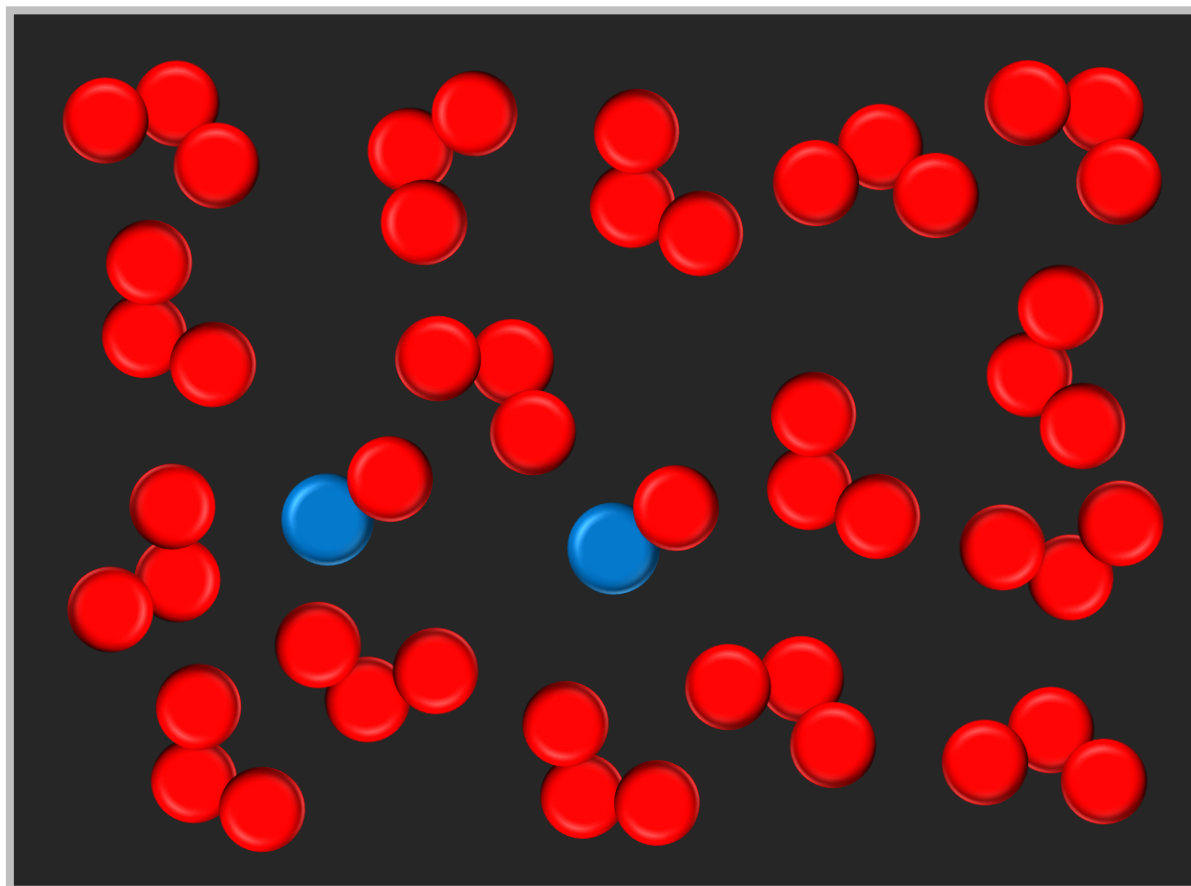
3. Orientação adequada



Visão microscópica de reações – Teoria das colisões



$$v = k [\text{NO}] [\text{O}_3]$$



$$v_{\text{rel}} \propto \text{Colisões} \propto \text{Concentração}$$

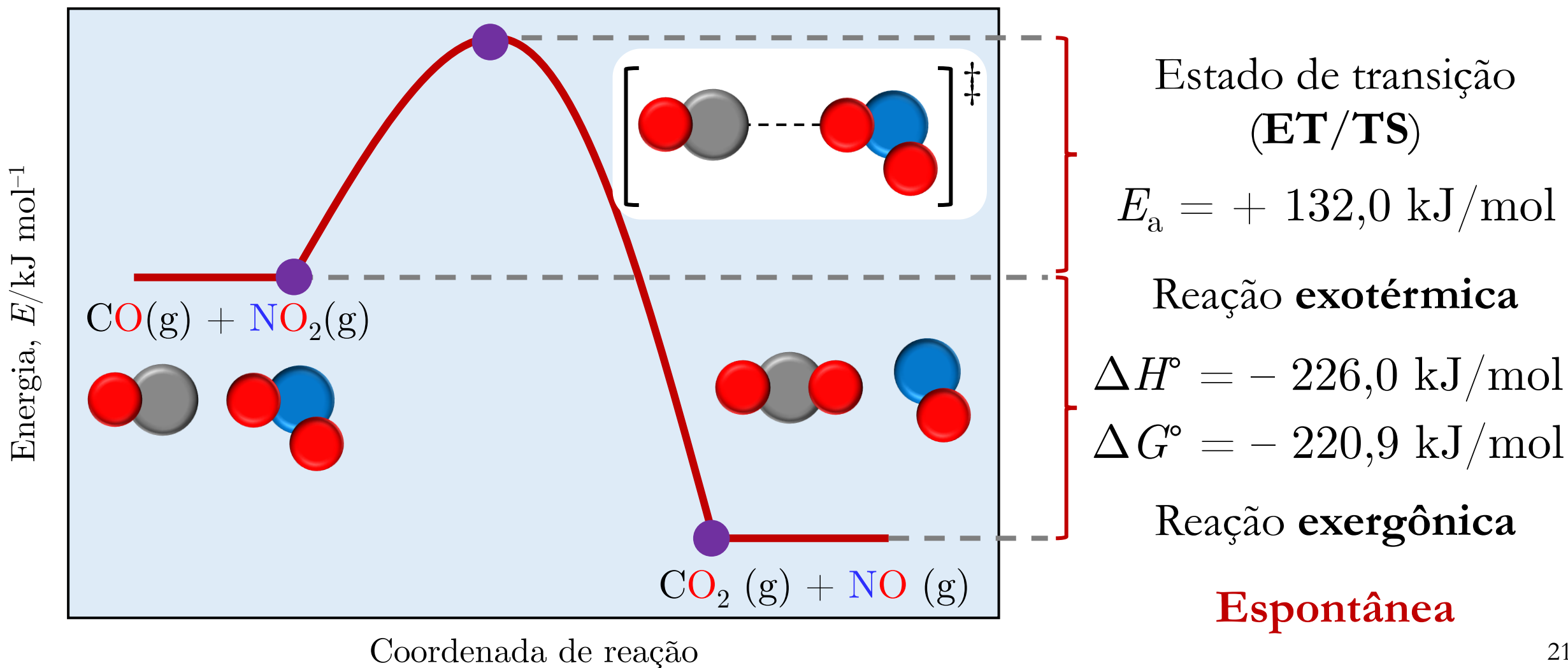
(a) 1 NO : 8 O₃ 2 colisões/s

(b) 2 NO : 8 O₃ 4 colisões/s

(c) 1 NO : 16 O₃ 4 colisões/s

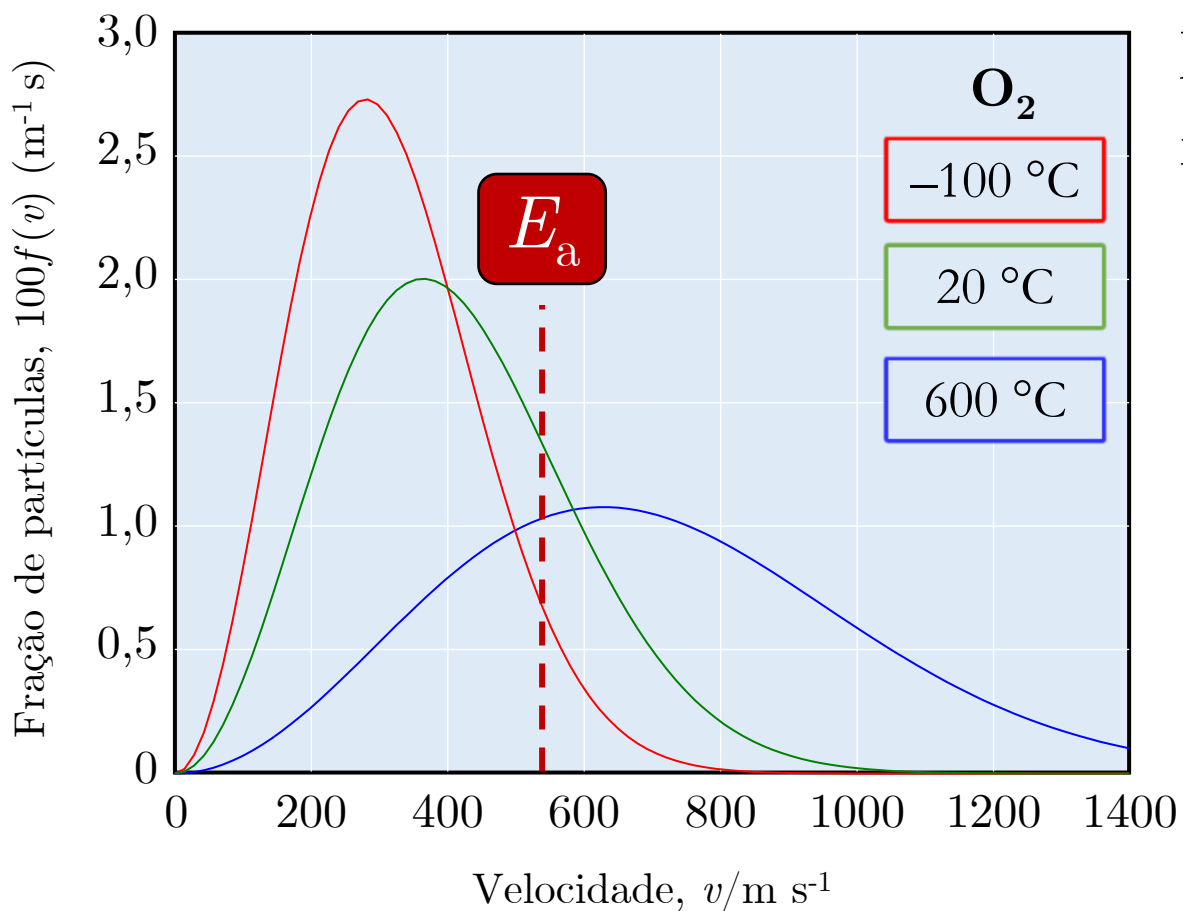
Quanto maior a concentração de moléculas, maior a **probabilidade** (taxa) de **choques**.

Visão microscópica de reações – Energia de ativação



Visão microscópica de reações – Energia de ativação

Distribuição de Maxwell-Boltzmann: $v_{\text{gás}} \propto E_{\text{cinética}}$



Moléculas com maior **velocidade** possuem maior **fração** com $E_{\text{cinética}}$ alta.

$$\text{Fração com } E_{\text{cinética}} > E_a \propto T$$

$v_{\text{reação}}$

Equação de **Arrhenius**: $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$

Fator pré-exponencial
(**número e geometria**
de colisões)

Fração de
moléculas com
 $E \geq E_a$

Visão microscópica de reações – Energia de ativação

A equação de Arrhenius é significativa, pois informa parâmetros importantes.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \rightarrow \ln k = \ln\left(A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right)$$

T (K)	$\exp(-E_a/RT)$ ($E_a = 40$ kJ/mol)
298	$9,7 \times 10^{-8}$
400	$6,0 \times 10^{-6}$
600	$3,3 \times 10^{-4}$

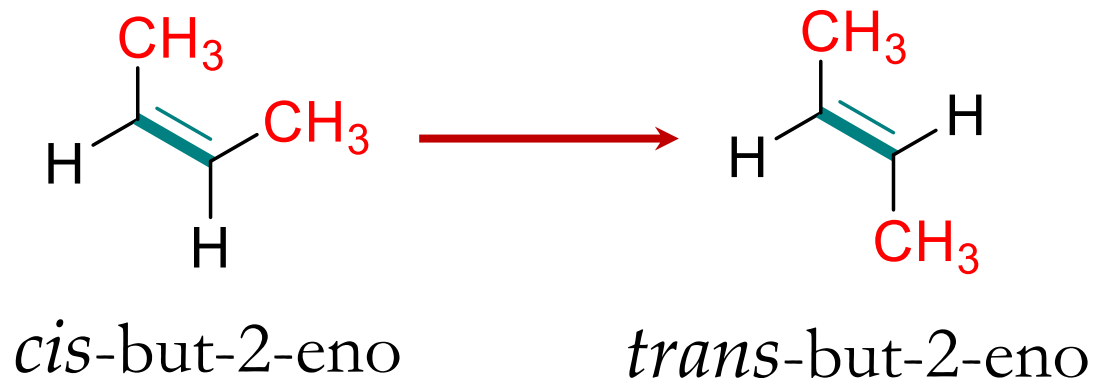
$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

k dobra a cada 10 °C
($T \sim 298$ K)

Gráfico de $\ln k \times 1/T$ gera a energia de ativação (E_a) da reação como **coeficiente angular** da reta resultante.

Catalisadores – Aumento da velocidade de reações

Reação de
isomerização
(rotação da
ligação C=C)

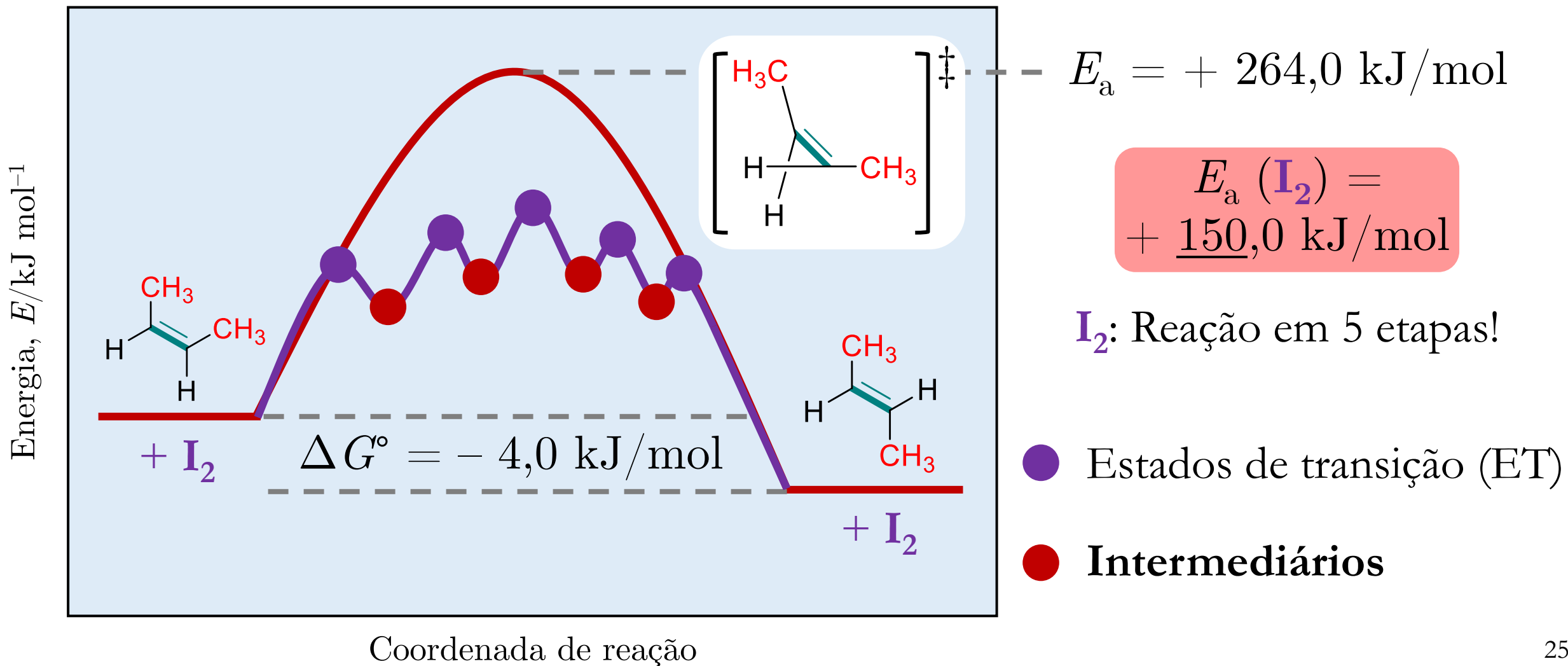


E_a alta
(264 kJ mol⁻¹)

Considera-se que a maioria das ligações C=C **não** possuem rotação livre à temperatura ambiente, pois a E_a não é ultrapassada.

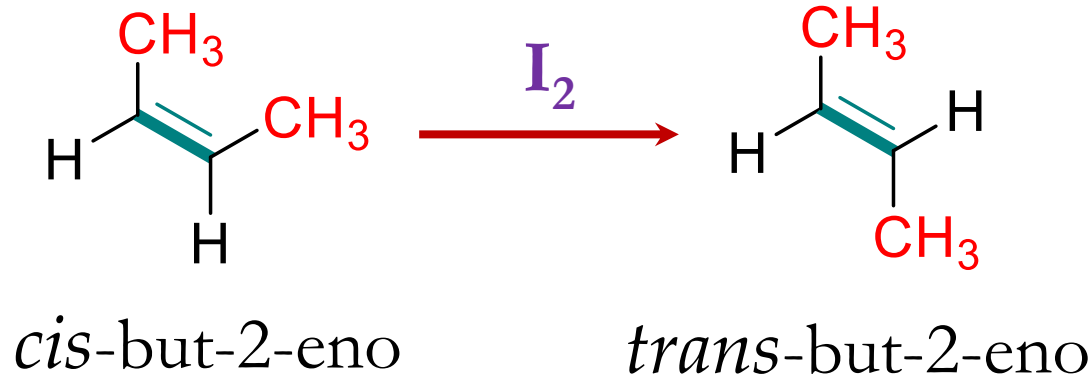
Reação é acelerada na presença de **iodo** (I₂) aproximadamente 10¹⁵ vezes.

Catalisadores – Aumento da velocidade de reações



Catalisadores – Aumento da velocidade de reações

Catalisadores indicados **acima** de setas de reação.



Catalisadores **não** são consumidos **nem** produzidos!

Catalisadores homogêneos

Mesma **fase** dos reagentes

Catalisadores **não** mudam K , apenas k !

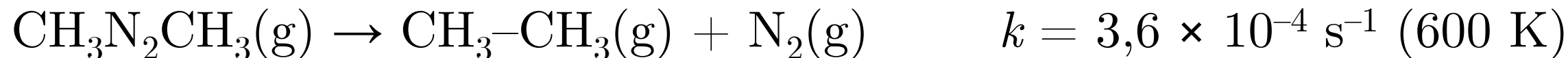
Catalisadores heterogêneos

Fase diferente dos reagentes

$$v = k [\textit{cis}\text{-C}_4\text{H}_8] [\text{I}_2]^{1/2} \quad K = \frac{[\textit{trans}\text{-C}_4\text{H}_8]}{[\textit{cis}\text{-C}_4\text{H}_8]}$$

Exercícios

1. O azometano decompõe-se em etano e nitrogênio gasoso quando aquecido:



a. Quando uma amostra de azometano é aquecida à 600 K por 150 s, qual a fração que permanece após esse tempo?

b. Qual é o tempo de aquecimento necessário para que 99 % de azometano seja decomposto?

2. Considere a reação de decomposição do HI(g) em H₂(g) e I₂(g):



Se $k = 2,15 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 650 K e $k = 2,39 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 700 K, qual a energia de ativação da reação, E_a ? ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Exercícios

2. Uma pessoa foi contaminada por mercúrio (Hg) ao respirar vapores de resíduos industriais. Ao fazer um exame de urina logo após a exposição, verificou-se uma concentração de $1,54 \text{ mg L}^{-1}$. Suponha que o mercúrio(II) seja eliminado pela urina por um processo de 1ª ordem com tempo de meia vida de 6 dias.

Qual a concentração na urina desse paciente após 30 dias, caso nenhuma medida seja tomada? Considerando que o nível aceitável de mercúrio(II) em uma amostra de urina seja $20 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$, o paciente atingirá níveis seguros de mercúrio(II) após esse período?

Exercícios

3. Suponha que, ao testar H_2O_2 como um agente removedor de manchas em um sabão líquido para roupas, você descobriu que a água local possui alto teor de um óxido de ferro. Você verificou que a energia de ativação da reação para remoção de manchas na presença de H_2O_2 é igual a $75,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na presença de H_2O_2 e do óxido de ferro, a energia de ativação é igual a $32,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Qual é a relação entre as velocidade de remoção de manchas com e sem o óxido de ferro? ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).