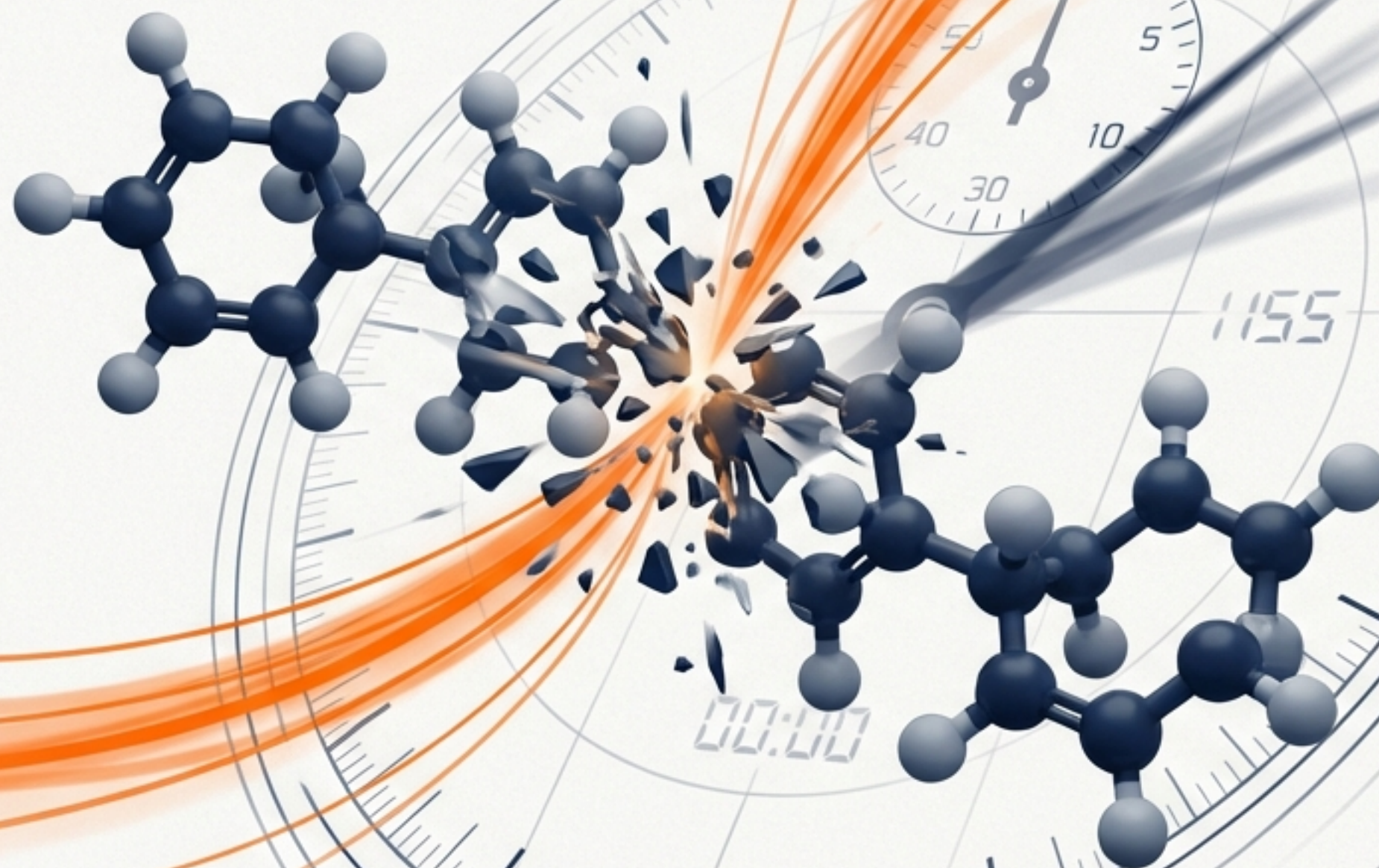


CINÉTICA QUÍMICA

Dominando a Velocidade
das Transformações



Nossa Rota para o Domínio



CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Medindo a Velocidade



LEIS DE VELOCIDADE

Decifrando o Código Matemático



FATORES DE INFLUÊNCIA

Assumindo o Controle

O Que é Cinética Química?

A Cinética Química estuda a **velocidade** das reações e os **mecanismos** (o caminho passo a passo) pelos quais elas ocorrem.

Termodinâmica diz se a reação é **possível**. Cinética diz **quão rápido** ela acontece.

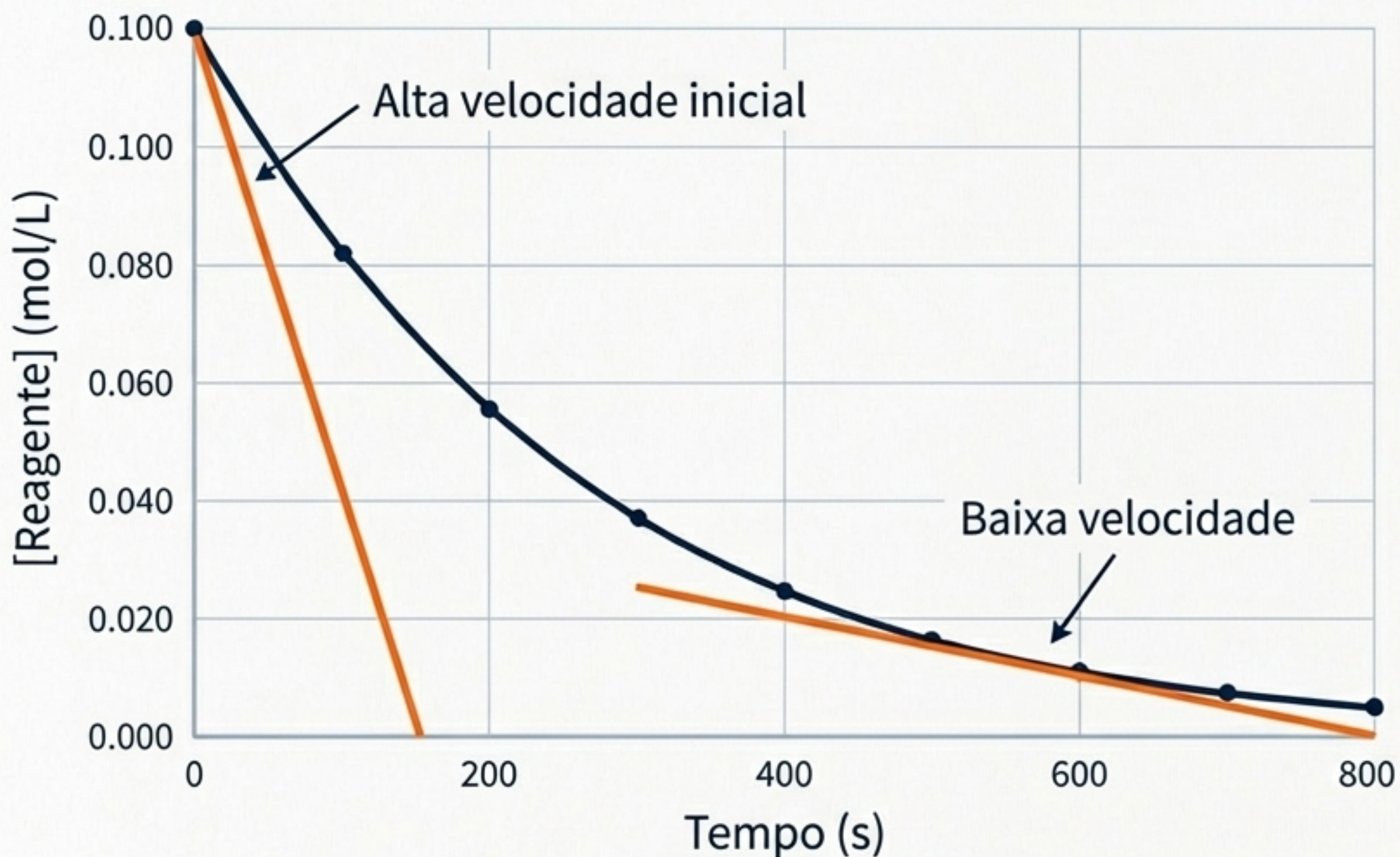


Reação Rápida



Reação Lenta

Quantificando a Mudança no Tempo



Velocidade Média:

A mudança em um intervalo.

$$\bar{v} = - \frac{\Delta[\text{Reagente}]}{\Delta t}$$

Velocidade Instantânea:

A velocidade em um momento exato. É a inclinação da tangente ao gráfico.

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

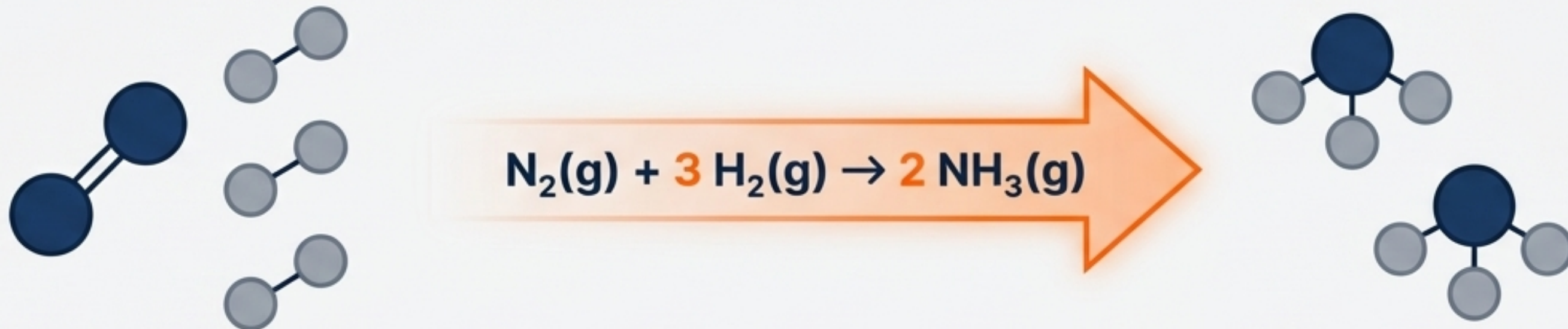
A velocidade da reação geralmente diminui com o tempo, pois os reagentes são consumidos.

Uma Velocidade Única para a Reação

Para a reação
 $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$,
a amônia é formada a 2/3 da
velocidade com que o
hidrogênio é consumido.
Como reportar isso?

**Normalizamos pelos coeficientes
estequiométricos para definir uma
velocidade única:**

$$v = -\frac{1}{1} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$



Posto de Controle 1: Calculando a Velocidade

Para a reação $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq})$, use os dados da tabela para calcular a velocidade média de consumo de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ no intervalo de $t=50,0 \text{ s}$ a $t=150,0 \text{ s}$.

Tempo, t (s)	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ (mol/L)
0,0	0,1000
50,0	0,0905
50,0	0,0905
100,0	0,0820
100,0	0,0820
150,0	0,0741
200,0	0,0671
300,0	0,0549
400,0	0,0448
500,0	0,0368
800,0	0,0200
10.000	0

Resolução:

$$\bar{v} = -\frac{(0.0741 - 0.0905) \text{ M}}{(150.0 - 50.0) \text{ s}} = 1.64 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

Decifrando o Código: A Lei de Velocidade

$$v = k[A]^x[B]^y$$

v: Velocidade instantânea da reação.
Source Sans Pro Regular

k: A **constante de velocidade**.
Característica da reação e depende da temperatura.
Source Sans Pro Regular

[A], [B]:
Concentrações dos reagentes.
Source Sans Pro Regular

x, y: As **ordens da reação**.
Source Sans Pro Regular

As ordens de reação (x, y) são determinadas **EXPERIMENTALMENTE** e, em geral, **NÃO** são iguais aos coeficientes estequiométricos.

O Método Experimental das Velocidades Iniciais

Como determinamos x e y? Observando como a velocidade inicial muda ao alterarmos a concentração inicial de um reagente de cada vez.

Expt.	[BrO ₃ ⁻] / mol L ⁻¹	[Br ⁻] / mol L ⁻¹	[H ₃ O ⁺] / mol L ⁻¹	v / mmol s ⁻¹	
1	0,10	0,10	0,10	1,2	1. Comparando Exp. 1 e 2: [BrO ₃ ⁻] dobra, v dobra. → A reação é de primeira ordem em [BrO ₃ ⁻] (x=1).
2	0,20	0,10	0,10	2,4	2. Comparando Exp. 1 e 3: [Br ⁻] triplica, v triplica. → A reação é de primeira ordem em [Br ⁻] (y=1).
3	0,10	0,30	0,10	3,6	
4	0,20	0,10	0,15	5,4	3. Comparando Exp. 2 e 4: [H ₃ O ⁺] aumenta 1.5x, v aumenta 2.25x (1.5 ²). → A reação é de segunda ordem em [H ₃ O ⁺] (z=2).

A Lei Decifrada: $v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$
Ordem global = 1 + 1 + 2 = 4.

Posto de Controle 2: Você é o Detetive

Utilize os dados experimentais da reação entre os íons amônio (NH_4^+) e nitrito (NO_2^-) para determinar a lei de velocidade completa e a ordem global da reação.

Número do experimento	Concentração inicial de NH_4^+ (mol/L)	Concentração inicial de NO_2^- (mol/L)	Velocidades iniciais observadas ($mol\ L^{-1}\ s^{-1}$)
1	0,0100	0,200	$5,4 \times 10^{-7}$
2	0,0200	0,200	$10,8 \times 10^{-7}$
3	0,0400	0,200	$21,5 \times 10^{-7}$
4	0,200	0,0202	$10,8 \times 10^{-7}$
5	0,200	0,0404	$21,6 \times 10^{-7}$
6	0,200	0,0606	$32,4 \times 10^{-7}$

A Máquina do Tempo: Leis de Velocidade Integradas

A lei de velocidade nos diz a rapidez *agora*. As leis integradas nos permitem calcular a concentração em *qualquer* tempo t . Elas transformam uma derivada em uma equação algébrica.

Lei de Velocidade Diferencial

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

Velocidade Agora



Lei de Velocidade Integrada

$$[A]_t = f(t)$$

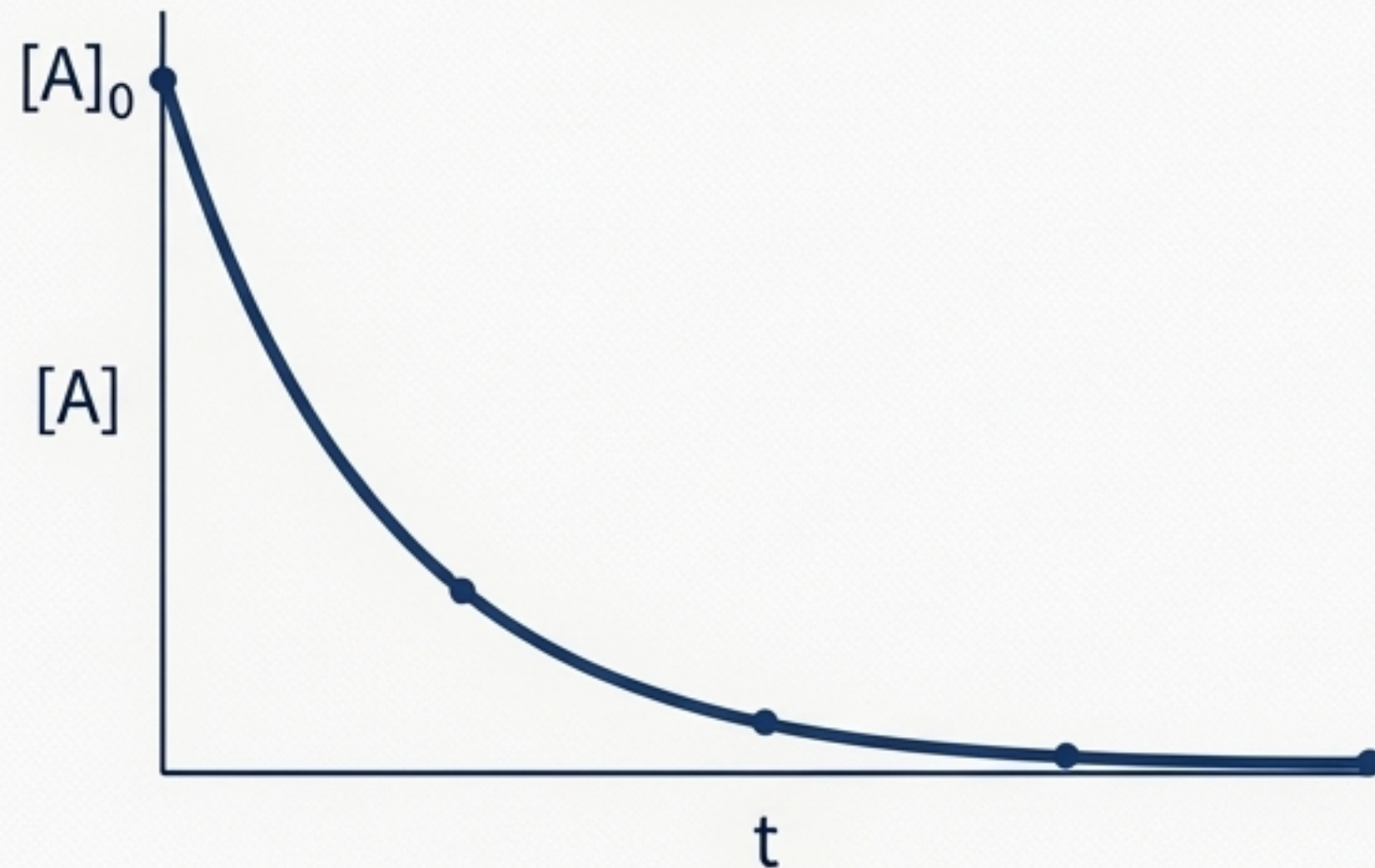
Concentração no Futuro

Cinética de Primeira Ordem

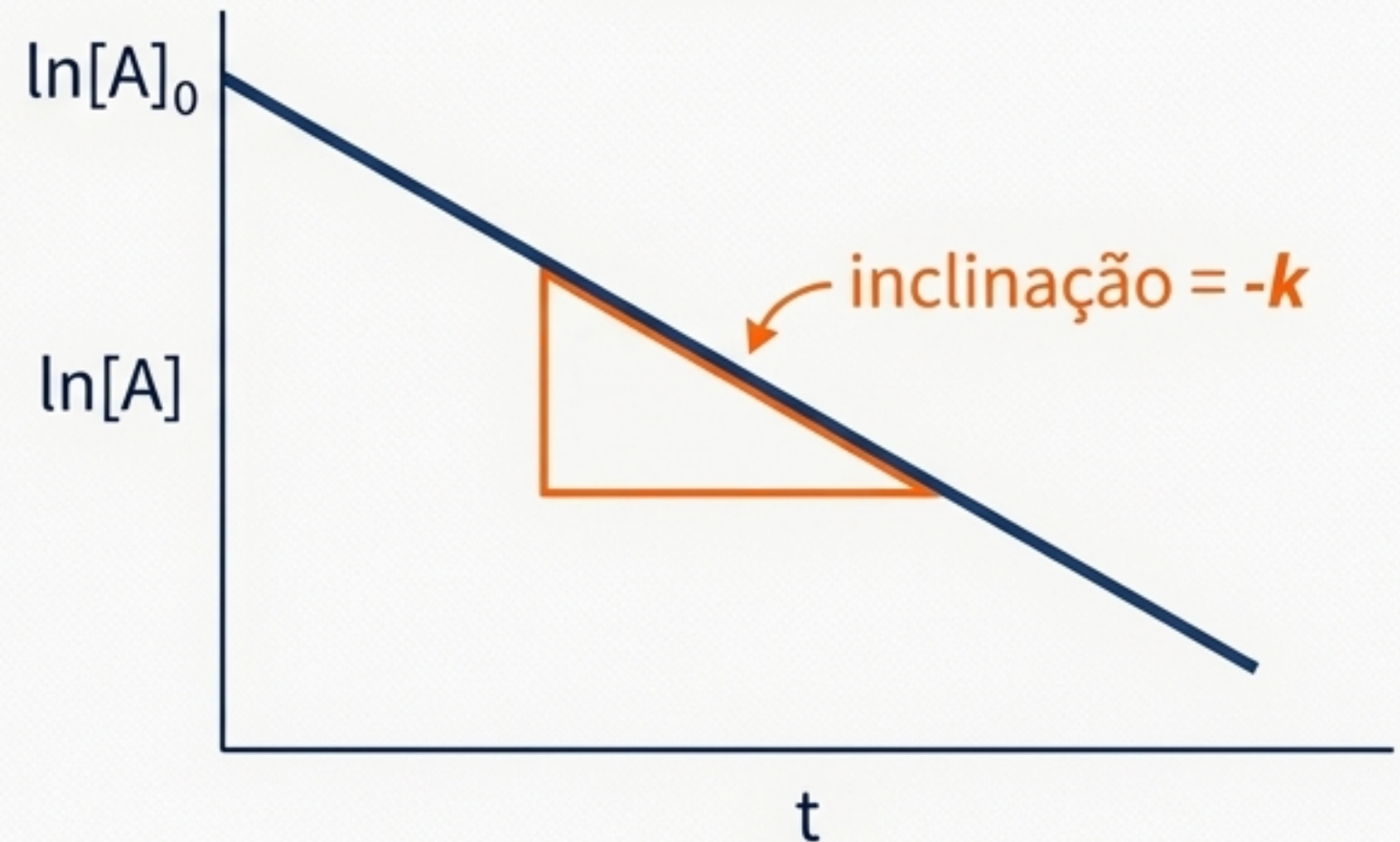
Lei de Velocidade Diferencial: $v = k[A]$

Lei de Velocidade Integrada: $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$

[A] vs. t



$\ln[A]$ vs. t

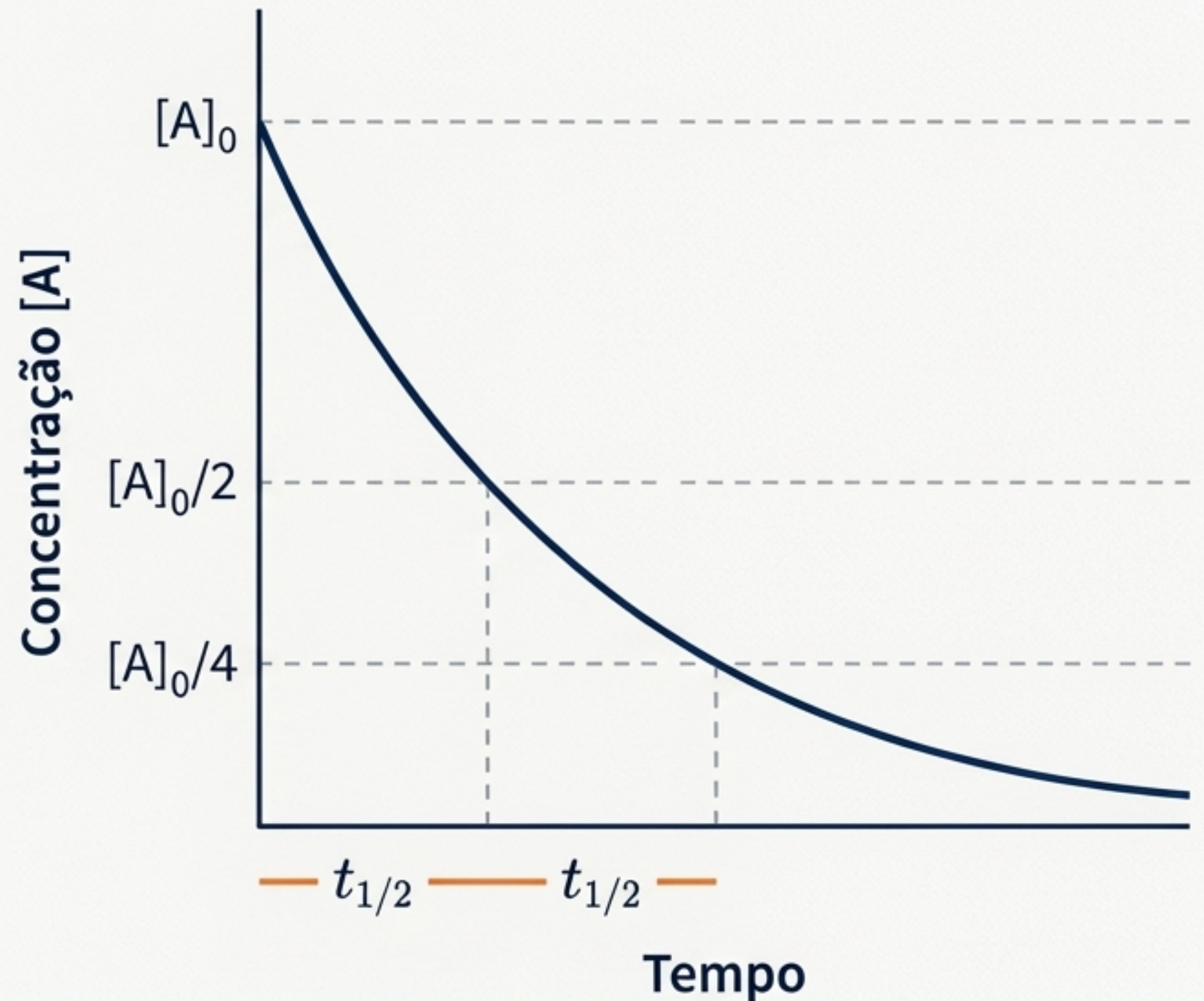


O gráfico de $\ln[A]$ versus tempo ser uma reta é a **prova** de que a reação é de primeira ordem. A inclinação da reta é igual a $-k$.

Meia-Vida de Primeira Ordem: O Relógio Constante

O tempo necessário para que a concentração de um reagente caia para metade do seu valor inicial.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.693}{k}$$



Para reações de primeira ordem, a meia-vida é constante e INDEPENDENTE da concentração inicial.

Posto de Controle 3: O Decaimento em Ação

A decomposição do N_2O_5 é uma reação de primeira ordem com uma constante de velocidade $k = 5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 45°C . Se a concentração inicial de N_2O_5 é $0,25 \text{ M}$:

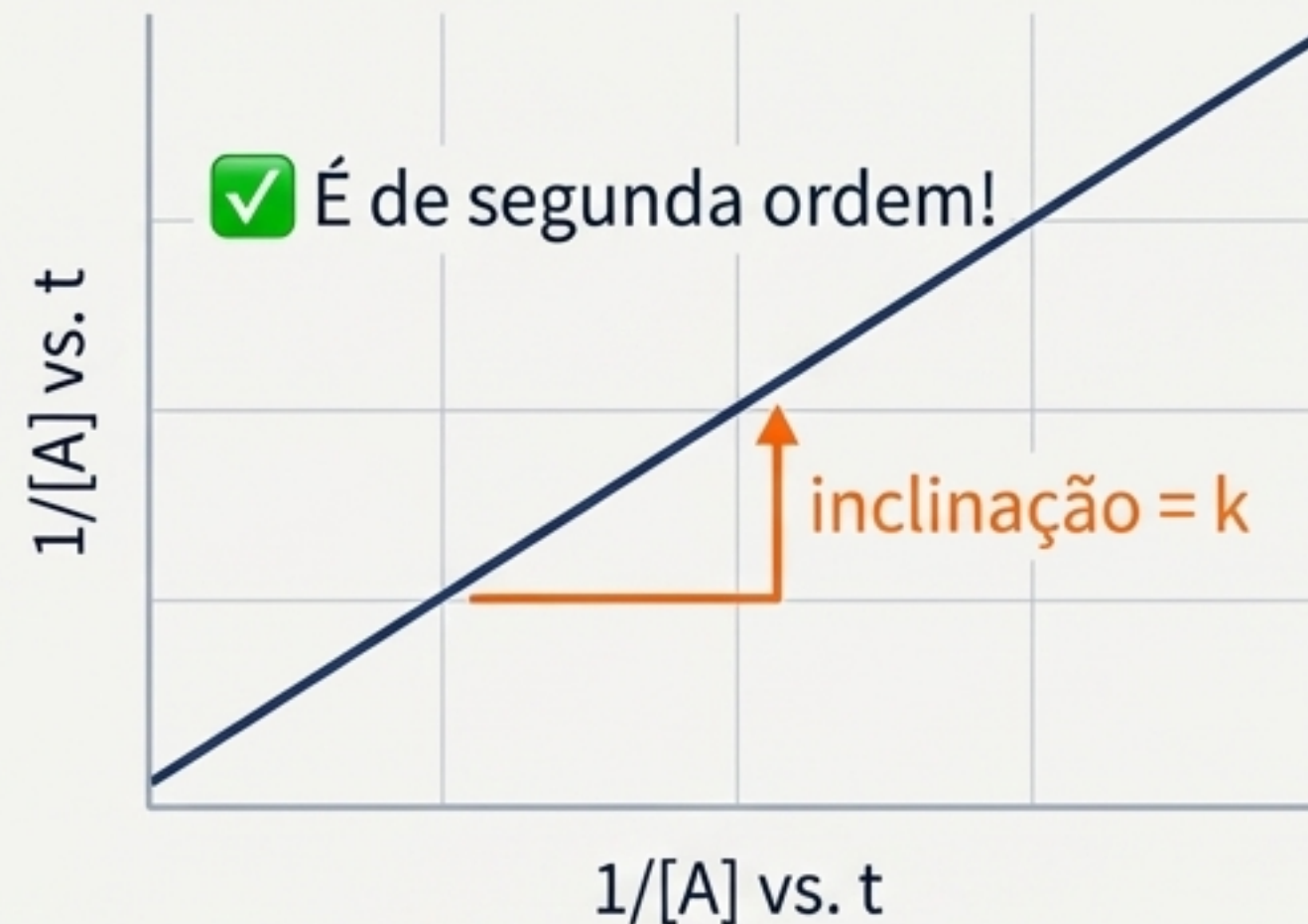
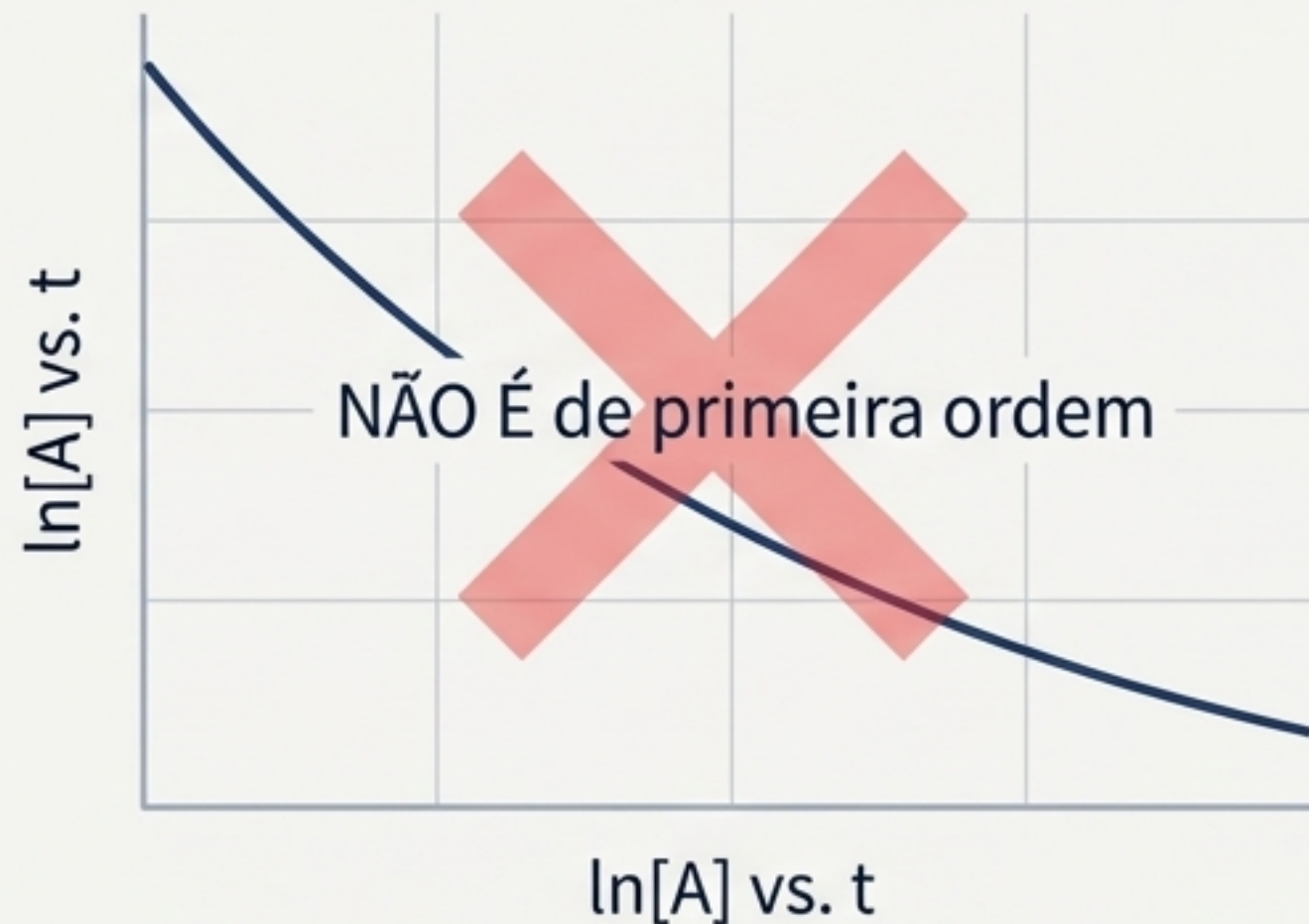
- Qual é a meia-vida da reação?
- Qual será a concentração de N_2O_5 após 3,0 minutos (180 s)?

$$t_{1/2} = 0.693/k$$
$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

Cinética de Segunda Ordem

Lei de Velocidade Diferencial: $v = k[A]^2$

Lei de Velocidade Integrada: $1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$



A meia-vida **depende** da concentração inicial: $t_{1/2} = 1 / (k[A]_0)$. Conforme $[A]_0$ diminui, a meia-vida aumenta.

Posto de Controle 4: Qual é a Ordem?

A decomposição do dióxido de nitrogênio, $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, foi estudada a 300°C , e os dados de concentração versus tempo foram coletados. A reação é de primeira ou segunda ordem em relação ao NO_2 ? Determine a constante de velocidade k .

Tempo (s)	$[\text{NO}_2]$ (mol/L)
0	0.01000
50	0.00787
100	0.00649
200	0.00481
300	0.00380

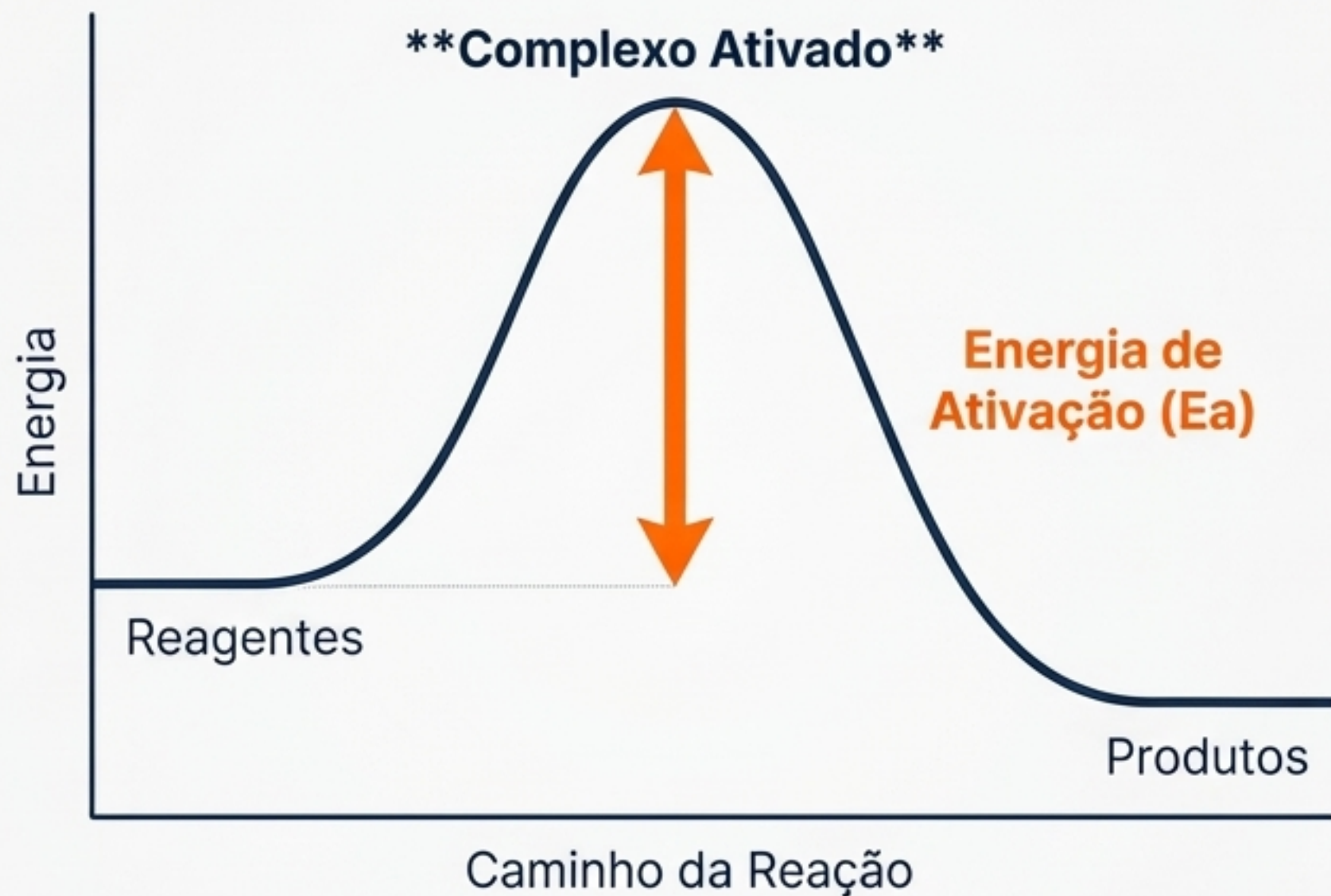
Dica: Teste os dois modelos gráficos: $\ln[\text{NO}_2]$ vs. t e $1/[\text{NO}_2]$ vs. t . Aquele que for linear revela a ordem.

Assumindo o Controle: A Teoria das Colisões



Frequência

As moléculas precisam se chocar.



Energia Suficiente

A energia da colisão deve ser $\geq E_a$.



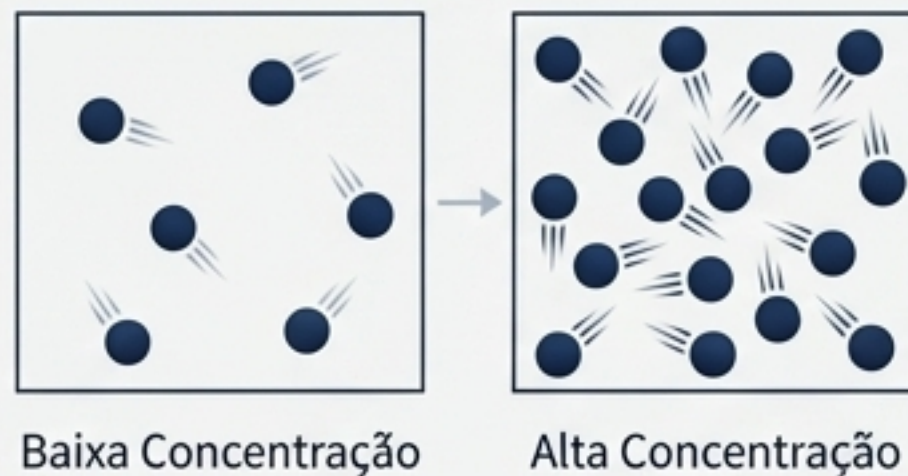
Orientação Correta

Devem colidir na geometria certa.

Alavancas 1 e 2: Concentração e Temperatura

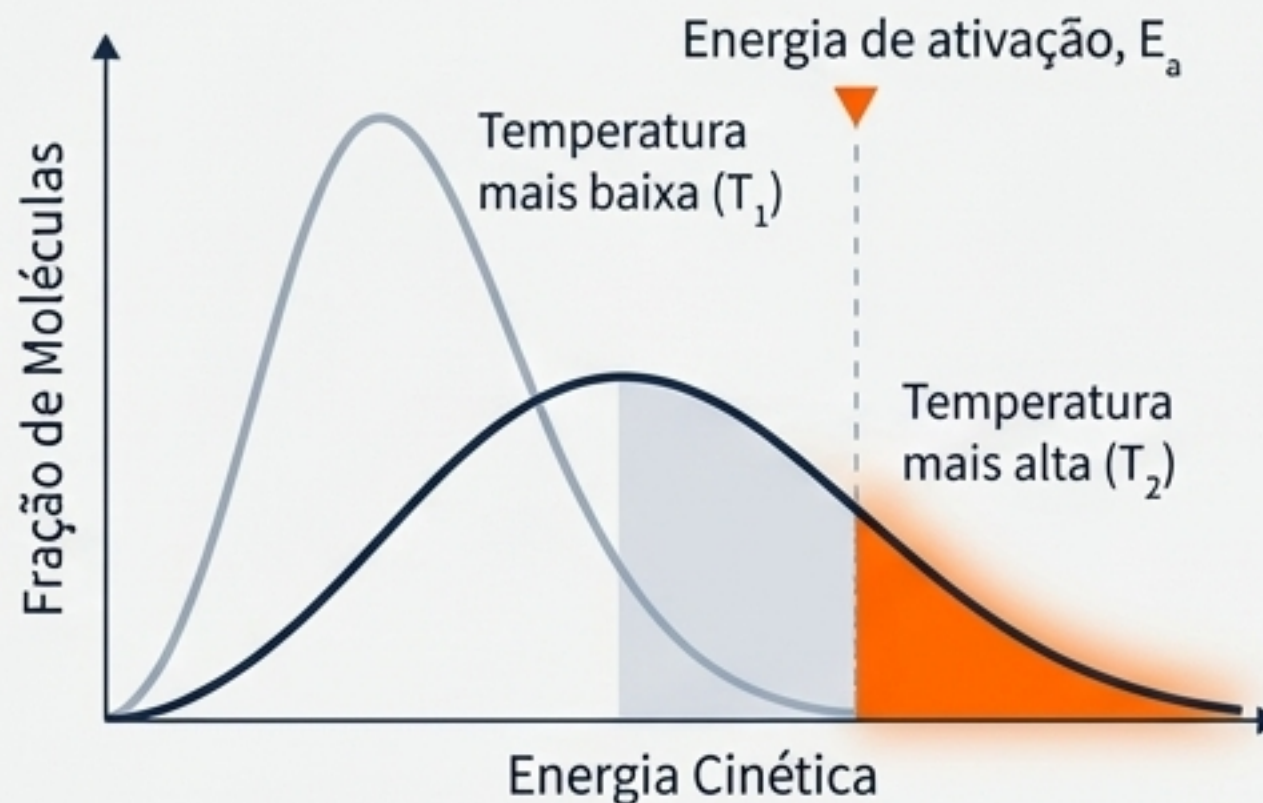
Aumentando a Concentração / Superfície de Contato

Mecanismo: Aumenta a **frequência** de colisões.



Aumentando a Temperatura

Mecanismo: Aumenta a **energia cinética média**, fazendo com que uma fração maior de colisões tenha energia suficiente para superar a E_a .



Conexão Matemática:
Equação de Arrhenius:
 $k = Ae^{-E_a/RT}$ mostra a
relação exponencial entre
k e T.

A Alavanca Mestre: Catalisadores

Um catalisador aumenta a velocidade da reação fornecendo um **caminho reacional alternativo** com uma **Energia de Ativação (E_a) menor**.

O catalisador não é consumido na reação global; ele é regenerado.

Source Sans Pro
Homogêneos (mesma fase) e
Heterogêneos (fase diferente,
como catalisadores em carros).



Posto de Controle Final: Controlando o Fogo

Considere a reação de combustão de lascas de madeira em uma fogueira. Usando os princípios da cinética química, descreva duas maneiras de **acelerar** a queima e duas maneiras de **desacelerá-la** (ou extingui-la). Explique sua resposta em nível molecular (em termos de teoria das colisões).

Possíveis Respostas:

Acelerar: Aumentar superfície de contato (usar lascas menores), aumentar temperatura (usar um acendedor), aumentar concentração de O_2 (ventar).

Desacelerar: Diminuir temperatura (jogar água), diminuir concentração de O_2 (abafar com areia).



Cinética Química: O Mapa Completo do Controle

