

# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

### 1.1 - INTRODUÇÃO

O termo “cinética” está relacionado a “movimento” quando se pensa nele a partir de seu conceito físico. Entretanto, nas reações químicas, não há movimento, mas sim mudanças de composição do meio reacional, ao longo da reação.

A Termodinâmica Química estuda os sistemas químicos de uma forma geral, tendo ou não ocorrido uma reação química. Por outro lado, a Cinética Química estuda a forma como ocorrem as reações químicas e a sua velocidade, através de um estudo quantitativo das variações de concentração com o tempo.

As principais diferenças entre a TDQ e CQ (Cinética Química) são:

Termodinâmica Química	Cinética Química
Estuda o sistema do ponto de vista <u>macroscópico</u> (do ponto de vista de um “Observador externo”)	Estuda o sistema do ponto de vista <u>microscópico</u> (do ponto de vista de um “Observador Interno”)
Estuda as condições em que uma reação é realizável ( $\Delta G$ – energia livre de Gibbs)	Estuda a duração de uma reação química Estuda o comportamento do meio reacional ao longo do tempo
Estuda se uma reação atinge o grau máximo de avanço e permite calcular qual é esse valor.	Estuda os fatores que podem vencer a Inércia Química

O objetivo principal da “cinética” é o estudo da velocidade das reações químicas, tendo como objetivos secundários:

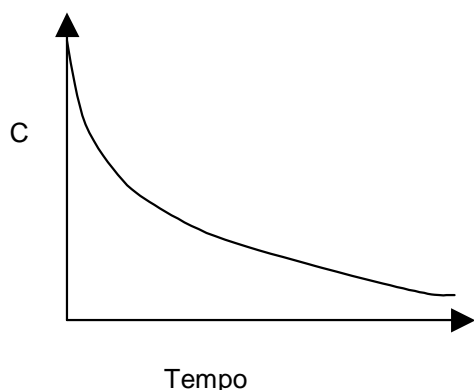
- O desenvolvimento de métodos experimentais que permitam medir as velocidades das reações, desde as mais lentas até as mais explosivas;
- O estudo dos fatores que influenciam nas velocidades das reações;
- O estudo do “caminho” percorrido pelas reações.

Usualmente, a literatura de Engenharia Química adota o termo “Engenharia das Reações Químicas” quando se refere à Cinética Química.

### 1.2 - VELOCIDADE DA REAÇÃO

A velocidade de uma reação é definida como sendo a diminuição da concentração de um dos reagentes na unidade de tempo. As concentrações são normalmente expressas em mol por litro (mol/L) e o tempo em minutos (min) ou segundos (s).

A maneira mais usual de se medir a velocidade de uma reação química é a relação entre a concentração de um dos reagentes do meio reacional e o tempo. A velocidade instantânea de uma reação é usualmente calculada a partir da evolução da Concentração ao longo do tempo.



Representando-se por  $C_A$  a concentração do reagente A e por  $t$  o tempo, a velocidade de uma reação química é definida como sendo:

$$\text{Velocidade} = - \frac{dC_A}{dt}$$

O sinal negativo representa que a concentração do reagente diminui em função do tempo.

A velocidade de uma reação química é representada pela letra  $r$  (do inglês rate).

A forma usual na qual se apresenta é:  $-r_A = - \frac{dC_A}{dt}$

# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

---

A equação de velocidade é a forma com a qual se representa matematicamente a velocidade de uma reação química.

O formato mais usual para equação de velocidade é:  $-r_A = kC_A^n$ , onde:  $-r_A$  é a velocidade da reação expressa em função da espécie química A em relação ao tempo.

Portanto, tem-se: 
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

Em resumo, a velocidade de uma reação é expressa em função de k e  $C_i$ :  $\text{velocidade} = f(k, C_i)$

Onde: k = é constante de velocidade e  
 $C_i$  representa as concentrações dos reagentes A, B, C ... no tempo t.

A temperatura constante, considera-se a constante de velocidade ("k") como constante. Em função disto, a forma mais usual de representação da equação de velocidade de uma reação é:  $-r_A = kf(C_i)$

Por exemplo, para a reação química:  $A + B \rightarrow R + S$ , tem-se que:  $r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$

Neste exemplo acima, a reação é de primeira ordem em relação ao reagente A, de primeira ordem em relação ao reagente B e de ordem global dois.

De uma maneira geral, tem-se que:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b$$

onde :

- a = ordem parcial em relação ao reagente A
- b = ordem parcial em relação ao reagente B.
- a + b = ordem global da reação
- k = constante de velocidade

O termo "ordem" vem da matemática onde é utilizado na classificação das equações diferenciais. As leis de velocidade são equações diferenciais. Em cinética química, tais equações são classificadas de acordo com a ordem da reação.

A ordem de uma reação é definida como sendo a soma das potencias dos termos de concentração que aparecem na equação de velocidade da reação química. É normalmente, um número inteiro pequeno, podendo em casos especiais, ser zero ou fracionário.

É importante ressaltar, que a ordem de reação é uma grandeza que normalmente é obtida a partir de dados experimentais, em grande parte das vezes sem o conhecimento real do mecanismo da reação.

As unidades da constante de velocidade de uma reação química podem ser determinadas de uma forma simples a partir do conhecimento da ordem da reação, conforme mostrado a seguir:

$$-r_A = K C_A^n$$

$$\left[ \frac{(\text{mol})}{(\text{litro})(\text{tempo})} \right] = k \left[ \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right]^n \quad \text{e} \quad k = \frac{\left[ \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right] \left[ \frac{1}{\text{tempo}} \right]^n}{\left[ \frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right]^n}$$

e finalmente tem-se então que :

$$k = (\text{mol} / \text{Litro})^{1-n} (\text{tempo})^{-1}$$

# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

### 1.3 TIPOS DE REAÇÃO QUÍMICA

#### 1.3.1 - Reações Homogêneas e Heterogêneas

Uma reação é homogênea quando todas as espécies químicas participantes estão em uma única fase.

Uma reação é heterogênea quando pelo menos uma das espécies químicas participantes se encontra em uma fase diferente das demais.

Um caso específico de reações, são as catalíticas, onde a velocidade é alterada pela presença, na mistura reagente, de espécies químicas que não são reagentes e nem produtos. Estas espécies químicas são chamadas de catalisadores e são encontrados no meio reacional, normalmente, em quantidades muito pequenas.

#### 1.3.2 - Reações Simples e Múltiplas

Reações simples são aquelas nas quais uma equação estequiométrica simples e uma equação de velocidade simples representam o andamento da reação. (Exemplo: Reação Irreversível:  $A \rightarrow R$ )

Reações Múltiplas são aquelas nas quais mais de uma equação estequiométrica ou equação de velocidade são necessárias para representar o andamento da reação. Os principais tipos são os seguintes:

Reversível	Série	Paralelo	Complexas
$A \leftrightarrow R$	$A \rightarrow R \rightarrow S$	$A \begin{matrix} \nearrow R \\ \searrow S \end{matrix}$ ou $A \rightarrow R$ $B \rightarrow S$	$A + B \rightarrow R$ $R + B \rightarrow S$

#### Observação:

Reações Irreversíveis são aquelas nas quais pelo menos um dos reagentes é totalmente consumido ao final da reação.

Reações Reversíveis são aquelas nas quais se atinge o equilíbrio químico, ou seja, onde a conversão dos reagentes em produtos não é completa.

#### 1.3.3 - Reações Elementares e Não Elementares

Consideremos uma reação simples:  $A + B \rightarrow R$

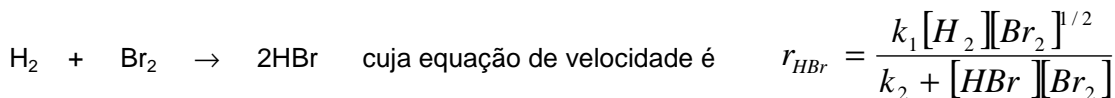
Se a forma com a qual a reação ocorre é a partir do choque entre uma espécie química A e uma espécie química B e que este choque origine, numa única etapa, o produto R, tem-se então uma reação química elementar, cuja equação de velocidade será do tipo:

$$-r_A = kC_A C_B$$

Portanto, para as reações elementares, as ordens parciais dos termos de concentração na equação da velocidade correspondem aos coeficientes estequiométricos das espécies químicas envolvidas.

Por outro lado, quando não houver esta correspondência entre os termos de concentração na equação de velocidade e os coeficientes estequiométricos, tem-se então uma reação química não elementar.

Um exemplo clássico de reação não elementar é a que ocorre entre o hidrogênio e o bromo,



Por exemplo, para a reação química  $A + B \rightarrow S$  é possível que a lei de velocidade seja do tipo:

$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	OU	$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{0,5}$
Reação Elementar		Reação Não Elementar

# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

---

Sendo assim, diante da pergunta “Qual a equação de velocidade de uma reação química quando se conhece apenas a sua estequiometria?”, a resposta correta é: NÃO SEI !!!

E uma complementação desta resposta é: Para conhecer a equação de velocidade de uma reação química é necessário ter dados experimentais (ou seja, algum tipo de informação) da reação.

Sem informações ou dados experimentais, apenas é POSSIVEL supor a provável equação de velocidade.

### 1.4 – ATIVAÇÃO DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Quando uma reação química possui uma baixa velocidade e se deseja de alguma forma acelerar esta velocidade, existem várias maneiras pelas quais esta ativação pode ser feita. As formas mais comuns de ativação de uma reação química são através da variação da temperatura ou da introdução de um catalisador no meio reacional.

#### 1.4.1 – Ativação Térmica

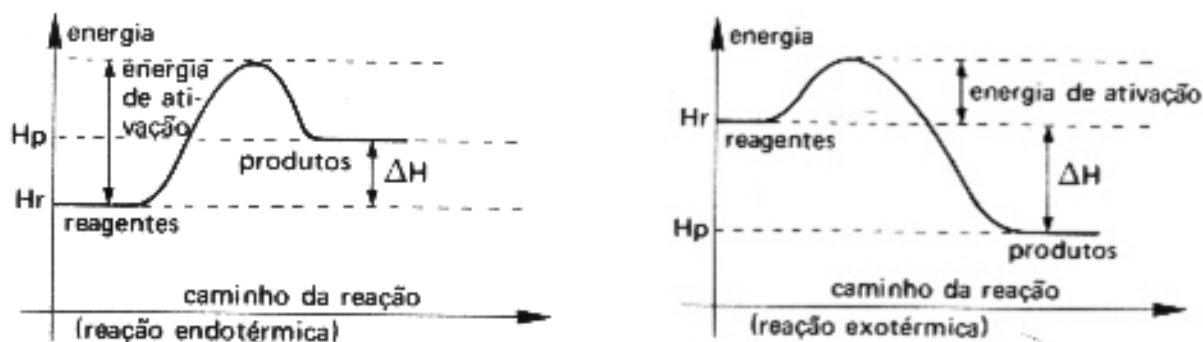
O aumento da temperatura do meio reacional faz com que a energia cinética das espécies químicas reagentes se eleve, o que normalmente acelera a quebra de ligações e a formação de novas moléculas.

Uma lei muito antiga, dos primórdios do estudo da Cinética é a Lei de Van't Hoff

*“Um aumento de 10°C na temperatura de uma reação dobra a sua velocidade.”*

Esta Lei é um referencial pois a maior parte das reações químicas tem um aumento de velocidade de cerca de 1,5 a 2,5 vezes com um aumento de 10°C de temperatura.

O mais importante é a constatação que um aumento de temperatura provoca um aumento de velocidade da reação. E, destaque-se, um aumento significativo na velocidade.



#### 1.4.2 – Ativação Catalítica

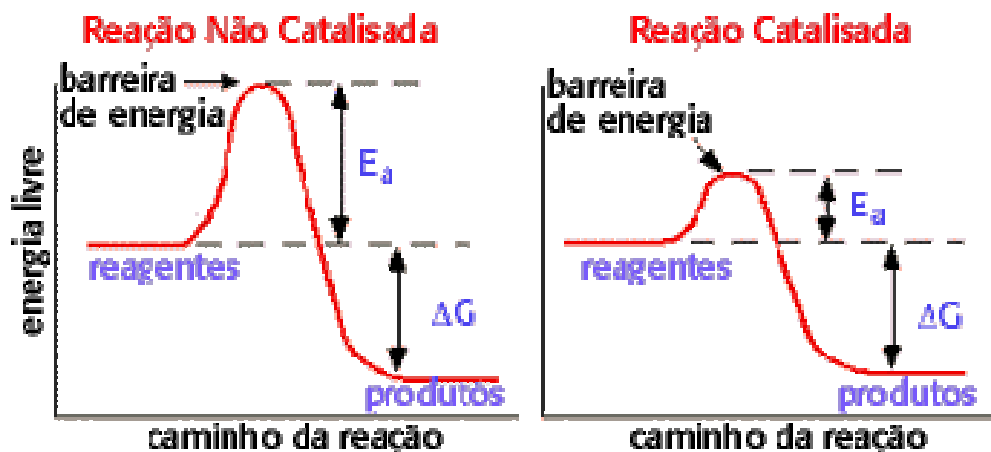
Catalisadores são substâncias que permitem acelerar uma reação sem serem consumidas.

Por exemplo:



O catalisador não modifica o equilíbrio da reação, mas permite atingi-lo mais rapidamente, pois ele modifica o mecanismo da reação, executando-a em uma sequência de etapas cujas energias de ativação são todas bem inferiores à da reação não catalisada.

Normalmente, apenas uma quantidade muito pequena de catalisador é usado e pode transformar uma quantidade ilimitada de reagentes.



Alguns outros conceitos envolvendo reações catalíticas são apresentados a seguir:

- Inibidor - é uma substância que reduz parcialmente a atividade do catalisador.
- Veneno - é a substância que reduz totalmente a atividade do catalisador.
- Reação Auto-Catalítica - é a reação catalisada ou não na qual um dos produtos formados atua favoravelmente sobre a velocidade da reação.

### 1.4.3 – Outras Formas de Ativação

Além da ativação térmica ou catalítica as reações químicas podem ser ativadas de outras maneiras. Dentre quais se destacam:

A Ativação Luminosa consiste na ativação de certos sistemas pela luz com um comprimento de onda adequado, a qual transfere ao sistema energia luminosa, que ativará um determinado reagente ou um determinado tipo de ligação na molécula. Como exemplo, tem-se a fotossíntese das plantas.

A Ativação Elétrica pode ser feita por dois processos: (i) descarga e (ii) eletrólise.

A descarga pode ser arco, faísca, descarga condensada etc.

A eletrólise consiste na aplicação de uma corrente elétrica que provoca reações ao atravessar líquidos ionizados, soluções de eletrólitos ou de sais fundidos.

A Ativação Radioquímica consiste na emissão de raios por substâncias radioativas naturais ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) ou raios artificiais (raios X, elétrons acelerados, nêutrons) que são capazes, devido à sua alta energia, de provocar reações nos sistemas mais inertes.

A Ativação por Escorva ocorre quando uma reação espontânea ou que se inicia facilmente pode fornecer ativação necessária para que outra reação ocorra. Como exemplo, pode-se citar o uso de espoletas para iniciar reações de explosivos que, devido às exigências de segurança, são muito estáveis.

## 1.5 – ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Uma equação de velocidade do tipo velocidade =  $k [A]^\alpha [B]^\beta$  expressa a dependência da velocidade da reação com a concentração dos reagentes. Neste tipo de equação os termos de concentração e ordem não são sensíveis a variações de temperatura e a constante de velocidade ( $k$ ) é o termo dependente da temperatura.

Arrhenius, na segunda metade do século XIX, constatou que a constante de velocidade de uma reação varia com a temperatura da seguinte maneira:

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad \text{onde: } A \text{ e } B \text{ são constantes e } T \text{ é a temperatura absoluta (Kelvin)}$$

# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

---

A partir desta constatação experimental, Arrhenius apresentou a Lei que é representada mais comumente da seguinte maneira:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{ou} \quad k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

onde:  $k_0$  (ou  $A$ ) = fator pré-exponencial.  
 $E_a$  = energia de ativação da reação  
 $R$  = constante universal  
 $T$  = temperatura absoluta (em Kelvin)

Conclui-se que uma reação química, do tipo:  $aA + bB \rightarrow rR + sS$  para ser caracterizada cineticamente necessita que em sua equação de velocidade sejam definidas as constantes  $k_0$ ,  $E_a$ ,  $\alpha$  e  $\beta$

$$r_A = -dC_A = k_0 e^{-E_a/RT} \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta$$

O cálculo da energia de ativação de uma reação é feito a partir do uso da lei de Arrhenius. Duas são as maneiras mais utilizadas no cálculo da Energia de Ativação.

(i) - Quando se tem certeza absoluta que em um determinado intervalo de temperatura não há mudança no mecanismo da reação, a Energia de Ativação pode ser determinada a partir do conhecimento das constantes de velocidade da reação química em somente duas temperaturas conhecidas. O cálculo é feito por intermédio da equação que é mostrado após a dedução a seguir:

a uma temperatura  $T_A$ , tem-se que ...  $k_A = k_0 e^{-\frac{E}{RT_A}}$

a uma temperatura  $T_B$  tem-se que..  $k_B = k_0 e^{-\frac{E}{RT_B}}$

$$\frac{k_A}{k_B} = e^{-\frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right]}$$

$$\ln \frac{k_A}{k_B} = -\frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right] \quad \text{ou} \quad \ln \frac{k_B}{k_A} = \frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right]$$

(ii) - Quando se tem vários valores para a constante de velocidade em diversas temperaturas conhecidas, pode-se plotar um gráfico de  $\ln k$  x  $1/T$  e com isto extrair os valores da energia de ativação e do fator de frequência.

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

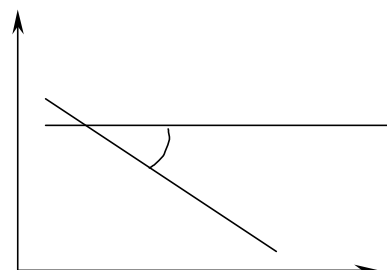
que possui a seguinte forma logarítmica:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

Esta equação, na sua forma logarítmica, pode ser representada num gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$ .

Esta representação gráfica conduz a uma reta, na qual o seu coeficiente angular representa:

$$m = \text{tg } \alpha = -E/R$$



# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

---

### **1.6 - COMO OCORRE UMA REAÇÃO**

Uma reação química ocorre quando três fatores envolvidos no mundo micromolecular acontecem que são:

1 - O choque de uma espécie química com outras ou com as paredes do recipiente na qual a mesma estiver.

2 - A geração de alguma maneira de algum tipo de energia que permita que a espécie química reagente atinja um patamar mínimo de energia para que a reação possa ocorrer.

3 - A posição do choque. (fator muito importante nas reações orgânicas onde estiverem envolvidas substâncias com grandes cadeias)

Em relação a energia de ativação, tem-se que:

A – Reações com energia de ativação muito pequena, isto é, da ordem de 1 Kcal/mol são muito rápidas. Na prática estas reações são *instantâneas*.

B – Reações com energia de ativação média (algumas dezenas de Kcal/mol) corresponderão a velocidades altas, ou não, conforme a importância do fator geométrico.

C – Reações com Energia de Ativação da ordem de 100 Kcal serão tão lentas na temperatura ambiente que na vida prática até podemos dizer que “a reação não é perceptível”.

Além disto, observa-se que velocidade da reação duplica para cada aumento de 10°C de temperatura, apenas quando a energia de ativação é de cerca de 12,4 Kcal/mol.

### **1.7 – ESTEQUIOMETRIA CINÉTICA**

#### **1.7.1 – Conceitos Gerais**

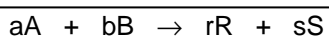
Reagente Limitante é aquele que em uma reação Irreversível atinge a conversão máxima possível de (100%) e com isto determina o final da reação.

Tempo de Meia – Vida ( $t_{1/2}$ ) é o tempo necessário para que ocorra 50% da reação. Havendo mais de um reagente, o tempo de meia-vida será referente ao reagente limitante. (ou crítico).

Tempo Infinito é o tempo no qual para efeitos práticos, uma reação é considerada completa (para efeitos práticos, considera-se, no mínimo, 99,9% de reação).

#### **1.7.2 – Avanço de Reação**

A quantidade de uma substância química em um sistema reacional pode ser medida pelo número de moles ou pela massa desse componente. Seja a reação definida pela equação estequiométrica seguinte:



onde :

$N_{A_0}$ ,  $N_{B_0}$ ,  $N_{R_0}$ ,  $N_{S_0}$  = número de moles iniciais de A, B, R e S respectivamente, presentes no início da reação

$M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_R$ ,  $M_S$  = pesos moleculares dos componentes A, B, R e S, respectivamente

$N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_R$ ,  $N_S$  = número de moles de A, B, R, e S respectivamente, após decorrido um tempo t desde o início da reação

A variação do número de moles, transformados durante a reação, é diretamente proporcional ao grau de extensão da reação ( $\alpha$ ).

Pela Lei das Proporções Definidas, tem-se que:

$$\Delta N_A \propto \Delta N_B \propto \Delta N_R \propto \Delta N_S$$

onde então

$$\alpha = \frac{n_{A_0} - n_A}{a} = \frac{n_{B_0} - n_B}{b} = \frac{n_R - n_{R_0}}{r} = \frac{n_S - n_{S_0}}{s}$$

onde  $\alpha$  = grau de extensão ou de avanço da reação.

# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

---

Em consequência, tem-se que

$$\boxed{N_A = N_{A_0} - a\alpha} \quad \text{e} \quad \boxed{N_B = N_{B_0} - b\alpha = N_{B_0} - \frac{b}{a}(N_{A_0} - N_A)} \quad \text{e}$$
$$\boxed{N_R = N_{R_0} + r\alpha = N_{R_0} + \frac{r}{a}(N_{A_0} - N_A)} \quad \text{e} \quad \boxed{N_S = N_{S_0} + s\alpha = N_{S_0} + \frac{s}{a}(N_{A_0} - N_A)}$$

### 1.7.3 – Conversão (ou Fração Convertida)

É a relação entre o avanço de uma reação até um instante t qualquer e o avanço máximo que esta reação possa ter. Para as reações irreversíveis, tem-se:

$$\boxed{x = \frac{\alpha}{\alpha_{\max}}} = \boxed{x = \frac{\frac{N_{A_0} - N_A(t=t)}{a}}{\frac{N_{A_0} - N_A(t=\infty)}{a}}}$$

e como  $N_A = 0$  no final da reação, tem-se que

$$\boxed{x = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}}}$$

Para a reação em fase líquida:  $aA + bB \rightarrow rR$  tem-se que :

$$\boxed{X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}}$$

$$\boxed{X_B = \frac{N_{B_0} - N_B}{N_{B_0}} = \frac{C_{B_0} - C_B}{C_{B_0}}} \quad \text{e}$$

$$\boxed{X_R = \frac{N_R - N_{R_0}}{N_{R_{\max}} - N_{R_0}} = \frac{C_R - C_{R_0}}{C_{R_{\max}} - C_{R_0}}}$$

### 1.7.4 - Estado Gasoso

Para reações químicas que ocorrem em fase gasosa, é usual utilizar-se a pressão parcial como parâmetro proporcional à concentração, desde que seja possível acompanhar a evolução da pressão total do sistema.

Para um gás ideal, a pressão parcial de um componente A é dada por:  $\boxed{p_A = y_A \pi}$

onde:

$p_A$  = pressão parcial da espécie química A

$y_A = \frac{n_A}{n_{\text{total}}} =$  fração molar da espécie química A

$\pi$  = pressão total do sistema



# Escola de Engenharia de Lorena - USP

## Cinética Química – Capítulo 01 – Introdução a Cinética

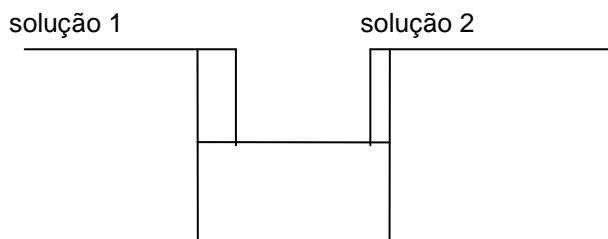
---

### 1.7.5 – Diluição em Sistemas Descontínuos

É muito comum em reações químicas a mistura de duas ou mais soluções distintas em um recipiente. E a partir desta mistura é que a reação ocorre.

No momento em que ocorre a mistura das duas soluções é que ocorre o INICIO DA REAÇÃO QUÍMICA, o que na cinética é denominado de tempo zero da reação.

Para efeitos cinéticos a Concentração Inicial de um Reagente é aquela que ele possui no momento em que as duas soluções são misturadas, pois ambas se diluem mutuamente. Portanto, é importante conhecer as concentrações das soluções isoladamente para que a partir da regra geral de diluição de soluções, seja possível efetivamente calcular a Concentração Inicial dos Reagentes Químicos no momento em que as soluções são misturadas e a reação química tem o seu início real (tempo zero)



Seja:

$C_{A1}$	concentração da substancia A na solução 1
$C_{A2}$	concentração da substancia A na solução 2
$C_{A0}$	concentração inicial da substancia A para a reação química (após a mistura de ambas as soluções)
$V_1$	volume da solução 1
$V_2$	volume da solução 2
$V_0$	volume inicial da reação ( $V_1 + V_2$ )

A regra geral de uma diluição sempre será somar os números de moles de cada uma das soluções:

$$N_{A_0} = N_{A_1} + N_{A_2}$$

e que analisada sobre o conceito de concentração, conduz a :  $C_{A_0} V = C_{A_1} V_1 + C_{A_2} V_2$

e que conduz a :

$$C_{A_0} = \frac{C_{A_1} V_1 + C_{A_2} V_2}{V}$$