

## Introdução à Cinética Química

---

### **Qual a importância do estudo da cinética?**

É importante sob vários aspectos:

- Nos dá uma idéia de como uma reação química ocorre – mecanismo de reação.
- O conhecimento sobre as velocidades das reações é essencial para o sucesso de muitos processos químicos na indústria.
- Selecionar as condições ideais de uma reação para torna-la economicamente viável.

### **A velocidade das reações químicas**

As reações químicas podem ser extremamente variáveis, dependendo do tipo de reagentes, do meio reacional, das condições de agregação dos reagentes, das condições de energia do meio, dos reagentes e dos produtos. Um reagente pode ser extremamente reativo sob certas condições e nada reativo sob outras.

Com relação ao tempo limite que os químicos consideram para classificar uma reação, ele é igual a um minuto, isto quer dizer que reações que levam até um minuto para ocorrer são consideradas rápidas. As reações que levam mais que um minuto, são lentas.

As reações de neutralização de ácidos/bases estão entre as mais rápidas de que se tem notícia. Se reagirmos 0,1 M de um ácido forte com 0,1 M de uma base forte, a neutralização ocorre em  $10^{-3}$  segundos (um milissegundo, 1ms). Também são rápidas aquelas reações que envolvem os íons de cargas opostas, mas é razoável pensar que quando estes íons formam substâncias insolúveis deve demorar um pouco mais para que a reação finalize, em virtude do tempo de formação dos cristais. Outro grupo de reações bem rápidas são aquelas em que os reagentes têm elétrons desemparelhados, como  $2I_{(g)} \rightarrow I_{2(g)}$ , que se completa em  $10^{-6}$  segundos (1 microsegundo, 1 $\mu$ s).

Outras reações levam um tempo moderado para se completar. Um exemplo disto são as reações entre metais e ácidos, que dependendo das concentrações dos ácidos, do estado de agregação dos metais e da temperatura, podem levar minutos ou até várias horas. As reações de decomposição de certas substâncias podem levar tempos mais ou menos longos, como a decomposição do ácido iodídrico (a 500°C pode levar mais ou menos 5 minutos para atingir o equilíbrio).

Mas, temos reações que podem levar milênios para finalizar. Um exemplo é a formação da água através dos gases hidrogênio e oxigênio:  $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$ , que pode levar  $10^{10}$  anos.

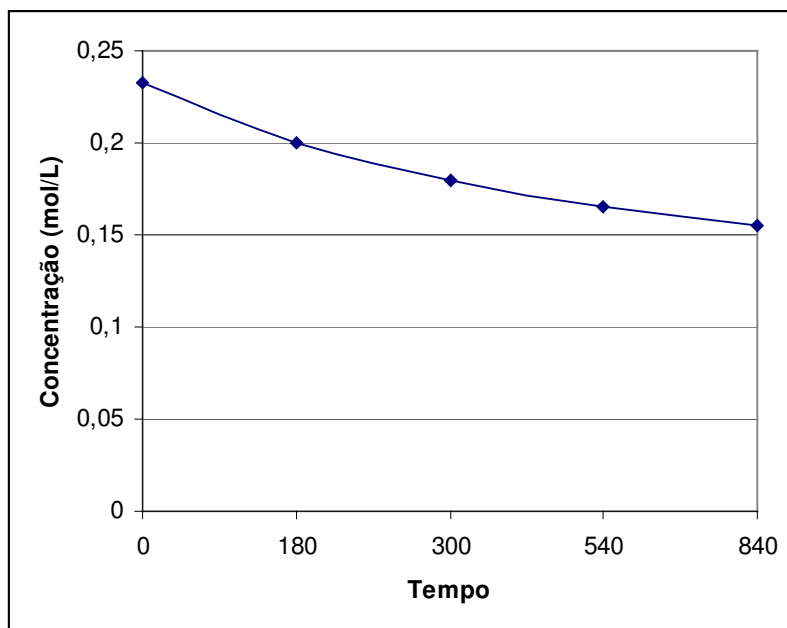
### **Definição de Cinética Química**

Pode-se definir cinética química como sendo o estudo da velocidade com que os produtos são formados ou os reagentes são consumidos, bem como os fatores que alteram esta velocidade.

Como foi dito anteriormente, a velocidade de um processo químico varia muito, mas podemos dizer que depende fundamentalmente da afinidade química entre os reagentes, da energia disponível e dos estado de agregação/concentração dos reagentes.

### **Como se medem as velocidades das reações?**

Observe o gráfico abaixo:



Ele mostra a concentração de  $N_2O_5$  em mol/L conforme o tempo, em segundos, vai passando. Note que a concentração vai diminuindo com o avanço do tempo, denotando a decomposição:  
 $2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$ .

Agora observe a seqüência de cálculos abaixo:

$$V = \frac{0,200 - 0,233}{180 - 0} = -0,00018 \frac{mol}{L.seg}$$

$$V = \frac{0,180 - 0,200}{300 - 180} = -0,00017 \frac{mol}{L.seg}$$

$$V = \frac{0,165 - 0,180}{540 - 300} = -0,00006 \frac{mol}{L.seg}$$

$$V = \frac{0,155 - 0,165}{840 - 540} = -0,00003 \frac{mol}{L.seg}$$

Percebe-se que a velocidade média vai decaindo. Isto quer dizer que a velocidade de uma reação química inicia aceleradamente, mas depois, com o tempo, ela vai diminuindo a velocidade média, até um certo tempo. Quando as concentrações não mais variarem com o tempo, a reação atingiu o equilíbrio químico.

Por que isto ocorre? É fácil entender se pensarmos em termos estatísticos. No início da reação temos muito reagentes e eles têm uma chance muito alta de colisão para poderem formar os produtos. Mas, à medida que a concentração vai diminuindo, é mais difícil dos reagentes colidirem (tem menos moléculas no meio reacional) para formar os produtos. É bom darmos uma referência teórica ao cálculo acima: é o cálculo da velocidade média, que pode ser dado pela equação:

$$V = -\frac{\Delta[Re agente]}{\Delta tempo} = -\frac{[Re agente]_{final} - [Re agente]_{inicial}}{tempo_{final} - tempo_{inicial}}$$

Na literatura especializada faz-se menção ao sinal + ou - dependendo de quem está dentro do colchete. Se você lembrar da definição de cinética, é possível colocarmos no interior do colchete um reagente ou um produto. No caso dos reagentes, você deve ter percebido que há um sinal - na frente da equação, para não se ter uma velocidade de reação com sinal negativo. Assim, refazendo os cálculos acima, de forma mais correta, teríamos:

$$V = -\frac{0,200 - 0,233}{180 - 0} = 0,00018 \frac{mol}{L.seg}$$

$$V = -\frac{0,180 - 0,200}{300 - 180} = 0,00017 \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{seg}}$$

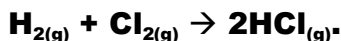
e assim por diante.

### **Problema:**

**Numa certa experiência, a síntese do ácido clorídrico, HCl, ocorre com o consumo de 3,0 mols de gás hidrogênio por minuto. Qual é a velocidade de formação de HCl?**

**Solução:**

**Primeiramente é necessário desenvolvermos a equação:**



**Analisando a equação notamos que a proporção de  $\text{H}_{2(g)}$  para  $\text{HCl}_{(g)}$  é de 1:2, ou seja, para cada mol de  $\text{H}_2$  consumido, há 2 mols de HCl formado. Logo, 2 . 3,0 mols = 6,0 mols/minuto.**

**Então, a velocidade de formação de HCl é de 6,0 mols/min.**

Ora, por estes exemplos se vê que só através da medição experimental é possível determinar a velocidade com que uma reação química ocorre. Então, cinética química é um estudo essencialmente empírico (que precisa de comprovação de bancada). Os exemplos dados acima são de reações com velocidade moderada. Nestes casos, podemos usar a titulação, medição de corrente elétrica, espectrofotometria, variação de pressão (no caso de gases), entre outros métodos usuais diretos ou indiretos. Mas, quando a reação é rápida demais, usa-se o chamado 'sistema de fluxo'. Esta técnica diz que os reagentes devem ser colocados num recipiente desenhando especialmente, de onde eles se escoam com uma velocidade conhecida ao longo de um tubo. As concentrações são então determinadas em várias posições, ao longo do tubo, onde cada posição corresponde a um intervalo de tempo rigoroso.

Para reações extremamente rápidas, abaixo dos  $10^{-6}$  seg, pode-se usar, ainda, uma técnica que consiste em se medir o tempo de resposta do meio reacional a uma perturbação do equilíbrio. Por esta técnica, parte-se de um sistema já em equilíbrio, e, abruptamente, perturba-se o equilíbrio (por exemplo, através da mudança rápida de pressão ou temperatura, ou ainda por *flash* de radiação de uma certa frequência). Quando o equilíbrio do sistema é perturbado, o sistema reage contra esta perturbação, atingindo um outro estado de equilíbrio. A velocidade com que o novo equilíbrio é atingido pode ser determinada pelo uso de registradores espectrofotométricos de alta velocidade.