ENGENHARIA QUÍMICA · FÍSICO-QUÍMICA

Cinética Química velocidade e mecanismo

Leis de velocidade, Arrhenius, mecanismos e catálise: da físico-química ao projeto do reator.

Dois momentos de 50 minutos

Prof. Vanderlei Inácio de Paula

O percurso de hoje

Dois momentos de 50 minutos, cada um fechado com questões comentadas.

1 Momento 1 · 50 min

Velocidade e lei de velocidade · 12 min

Ordens 0, 1 e 2; meia-vida · 18 min

Como achar a ordem · 8 min

Engenharia e questões · 12 min

2 Momento 2 · 50 min

Colisões e estado de transição · 10 min

Arrhenius · 10 min

Mecanismos · 10 min

Catálise, reator e segurança · 10 min

Questões e fechamento · 10 min

Os minutos são uma referência: nas notas do apresentador há sugestões do que pular se o tempo apertar.

Por que cinética para o engenheiro químico

A termodinâmica diz até onde a reação vai; a cinética diz quanto tempo ela leva.

1 Tamanho do reator

Volume e tempo de residência saem da lei de velocidade.

2 Seletividade

Produto desejado × subprodutos: vence a reação mais rápida.

3 Segurança

Disparo térmico, estabilidade na estocagem, prazo de validade.

4 Catálise e custo

Operar em T e P menores, com menos energia.

Todo projeto de reator começa com uma lei de velocidade medida em laboratório.

MOMENTO 1 · 50 min

Velocidade e leis de velocidade

Definição de velocidade

Lei de velocidade

Ordem e unidade de k

Leis integradas

Meia-vida

Achar a ordem

Termodinâmica × cinética

Espontânea não quer dizer rápida.

Termodinâmica

$\Delta G < 0$: a reação pode ocorrer.

K diz até onde ela vai.

Nada diz sobre o tempo.

Cinética

k e E_a: quão rápido ocorre.

O mecanismo: por qual caminho.

Decide o tamanho do reator.

$C(diamante) \rightarrow C(grafite)$: $\Delta G^\circ \approx -2{,}9\ kJ/mol$
e, ainda assim, nada acontece em milhões de anos.

$H_2 + O_2$ na temperatura ambiente: espontânea, mas estável até uma faísca fornecer a energia de ativação.

Velocidade de reação

Variação da concentração com o tempo, dividida pelo coeficiente estequiométrico.

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$v = -(1/a)\,d[A]/dt = -(1/b)\,d[B]/dt = (1/c)\,d[C]/dt = \ldots$$

Por que o sinal de menos

Reagentes são consumidos: $d[A]/dt < 0$. O sinal deixa v positiva.

Unidade

$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ no laboratório; $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ou $kmol \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ na indústria.

Com a divisão pelos coeficientes, a velocidade é um único número para a reação inteira.

Exemplo · velocidades na síntese de amônia

Num instante, o NH_3 se forma a 0,40 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

$$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow 2\,NH_3$$

Da reação

$v = (1/2) \times 0{,}40$

$v = 0{,}20$

Consumo de N_2

$-d[N_2]/dt = v$

$= 0{,}20$

Consumo de H_2

$-d[H_2]/dt = 3\,v$

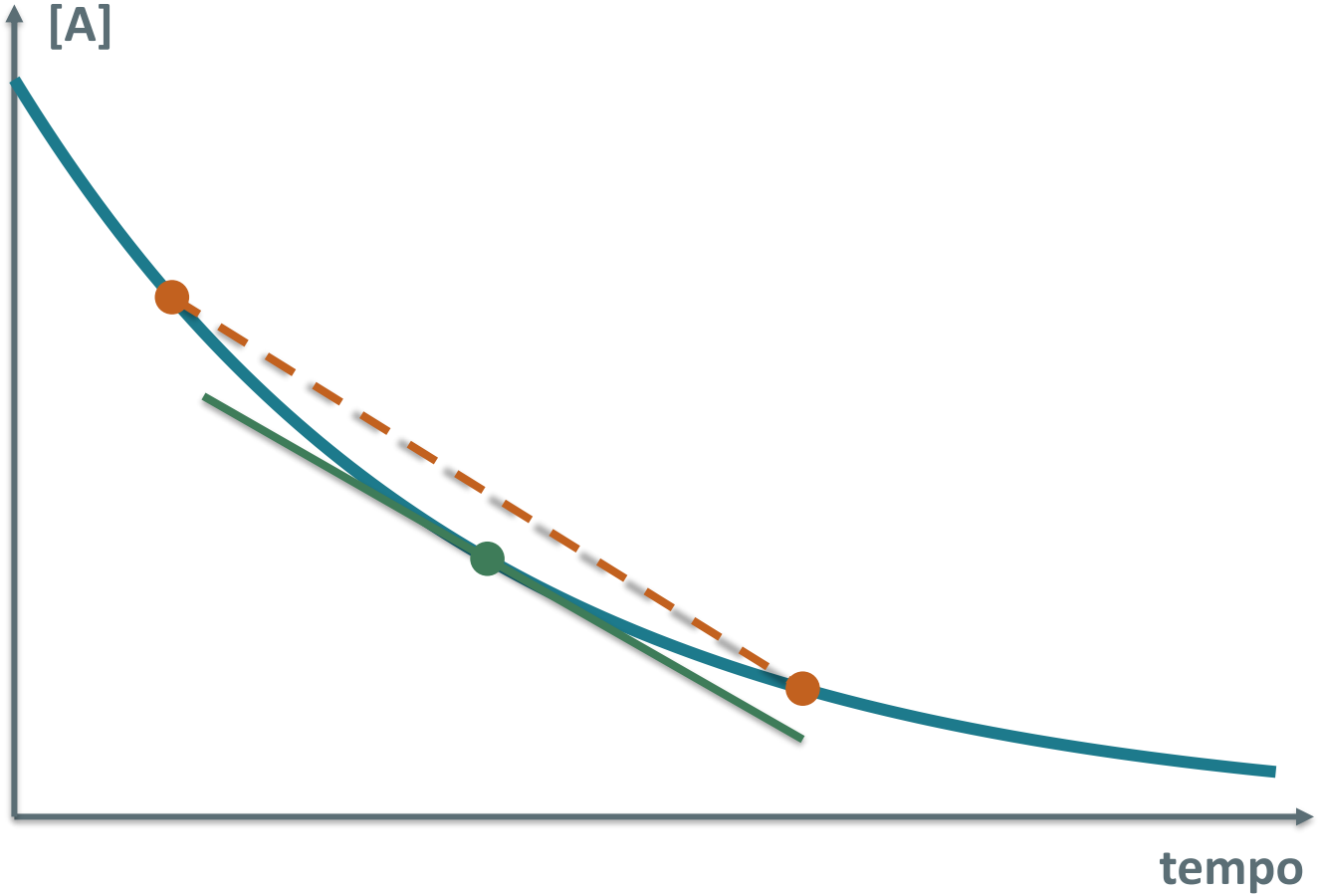
$= 0{,}60$

Em todas: $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$

Pegadinha: “a velocidade da reação” e “a velocidade de consumo do H_2” são números diferentes.

Velocidade média × instantânea

A média usa dois pontos; a instantânea é a inclinação da tangente.



Média (secante)

$v = -\Delta[A] / \Delta t$

entre dois instantes

Instantânea (tangente)

$v = -d[A]/dt$

no instante t

A velocidade cai ao longo da reação porque os reagentes vão sendo consumidos.

O que altera a velocidade

Quatro alavancas, todas usadas na operação de um reator.

1 Concentração (ou pressão)

Mais moléculas por volume, mais colisões.

2 Temperatura

Mais moléculas acima de E_a: efeito exponencial.

3 Catalisador

Abre um caminho alternativo, com E_a menor.

4 Área de contato e mistura

Sólido moído e boa agitação aceleram a transferência de massa.

No reator industrial, a velocidade observada pode ser limitada pela difusão, não pela química.

Lei de velocidade (forma diferencial)

Relaciona a velocidade, num instante, com as concentrações nesse instante.

$$v = k\,[A]^m\,[B]^n$$

k

Constante de velocidade: muda com T e com o catalisador, não com as concentrações.

m e n

Ordens parciais. Determinadas por experimento.

m + n

Ordem global da reação. Define a unidade de k.

Na Engenharia a mesma lei aparece como $-r_A = k\,C_A^{\,m}\,C_B^{\,n}$.

A ordem não se lê na equação química

Leis de velocidade medidas experimentalmente.

Reação global	Lei experimental
$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$	$v = k[H_2][I_2]$
$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$	$v = k[NO]^2[O_2]$
$2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$v = k[N_2O_5]$
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$ (início)	$v = k[H_2][Br_2]^{1/2}$
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$	$v = k[CH_3CHO]^{3/2}$
$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$ (sobre W)	$v = k$ (ordem zero)

Só numa etapa elementar a ordem coincide com o coeficiente — veremos no Momento 2.

A unidade de k revela a ordem

Para que v saia em $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$, k precisa compensar as concentrações.

Ordem global n: k em $(mol/L)^{1-n} \cdot s^{-1}$

Ordem	Unidade de k
0	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
1	s^{-1}
2	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
3	$L^{2} \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

Leia assim

k em s^{-1} ou min^{-1}: 1ª ordem.

k com $L \cdot mol^{-1}$: 2ª ordem.

k com $mol \cdot L^{-1}$: ordem zero.

Pegadinha frequente: o enunciado só dá k com unidade — e espera que você deduza a ordem.

Método das velocidades iniciais

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$: velocidades medidas no início de cada experimento, a T constante.

Exp.	[NO] (mol/L)	$[O_2]$ (mol/L)	v_0 (mol·L^{-1}·s^{-1})
1	0,010	0,010	$7{,}0 \times 10^{-3}$
2	0,020	0,010	$2{,}8 \times 10^{-2}$
3	0,010	0,020	$1{,}4 \times 10^{-2}$

$$v_2 / v_1 = ([NO]_2 / [NO]_1)^m$$

Ao dobrar [NO], v quadruplica. Ao dobrar $[O_2]$, v dobra. O que isso diz?

Estratégia

Escolha dois experimentos em que só uma concentração muda.

A razão das velocidades isola a ordem daquele reagente.

Resolução · ordens e constante

Compare sempre pares que diferem em uma só concentração.

Ordem em NO (exp. 1 → 2)

$[NO] \times 2$ e $v \times 4$

$2^m = 4 \rightarrow m = 2$

Ordem em O_2 (exp. 1 → 3)

$[O_2] \times 2$ e $v \times 2$

$2^n = 2 \rightarrow n = 1$

$$v = k\,[NO]^2\,[O_2] \qquad k = 7{,}0 \times 10^{-3} / (0{,}010^2 \times 0{,}010) = 7{,}0 \times 10^3$$

Razão não inteira? $m = \ln(v_2/v_1) / \ln(c_2/c_1)$

Ordem global 3: k sai em $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$, como previsto na tabela de unidades.

Da lei diferencial à lei integrada

Integrar a lei de velocidade dá [A] em função do tempo — o que se mede no reator.

1ª ordem: separe e integre

$$-d[A]/dt = k\,[A]$$

$$d[A] \,/\, [A] = -k\,dt$$

$$\int d[A]/[A] = -k \int dt$$

$$\ln([A]/[A]_0) = -k\,t$$

Resultado

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

Decaimento exponencial, como na radioatividade.

Meia-vida, com $[A] = [A]_0/2$:

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

Com n = 0 e n = 2, o mesmo procedimento gera as outras leis integradas.

Ordem zero

A velocidade não depende de [A]: v = k, até o reagente acabar.

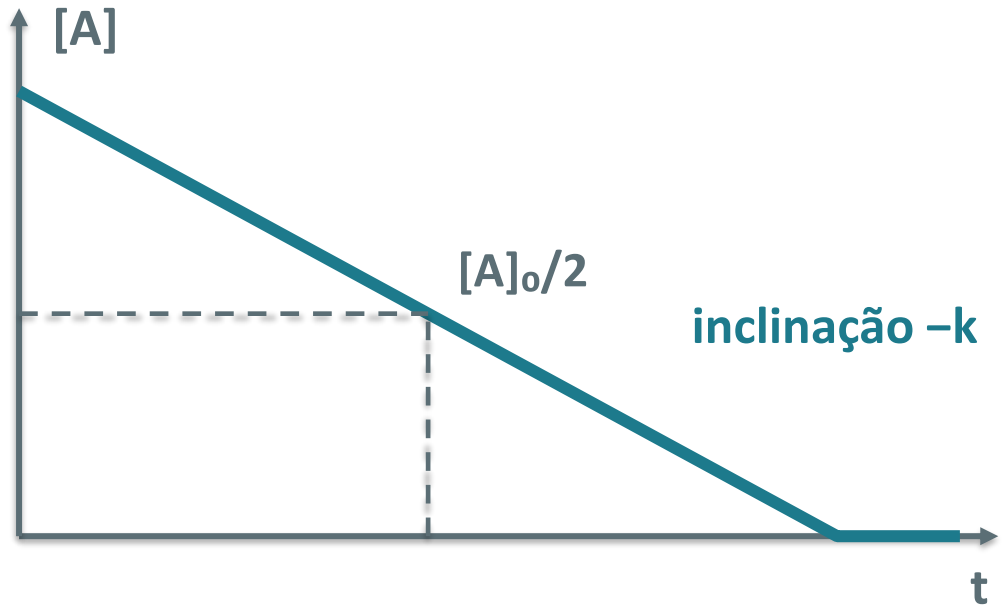
$$[A] = [A]_0 - kt \qquad t_{1/2} = [A]_0 / (2k)$$

Quando aparece

Superfície catalítica saturada.

Enzima saturada de substrato.

Fotoquímica limitada pela luz.



Na ordem zero a meia-vida encurta à medida que [A] diminui.

Primeira ordem

A velocidade é proporcional a [A]; a meia-vida é constante.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k\,t \qquad t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Características

t½ não depende de $[A]_0$.

Cada t½ reduz [A] à metade.

Decomposições térmicas, radioatividade.

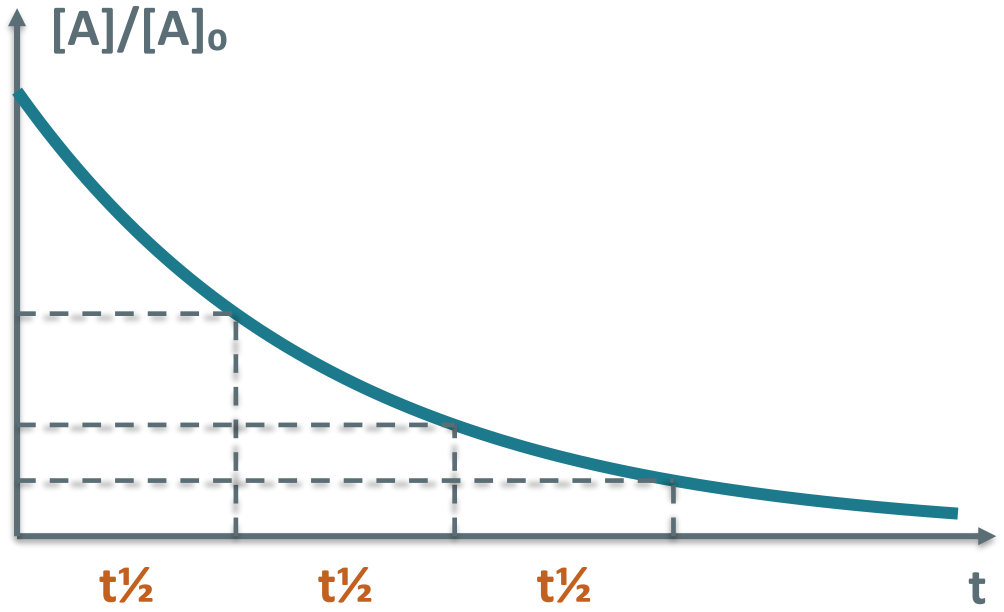


Gráfico linear: ln[A] × t, com inclinação −k.

Exemplo · decomposição de 1ª ordem

Reator batelada: $k = 0{,}0231\ min^{-1}$ e $[A]_0 = 0{,}80\ mol/L$.

Meia-vida

$t_{1/2} = 0{,}693 / 0{,}0231$

$t_{1/2} = 30\ min$

[A] após 90 min

$90\ min = 3\ t_{1/2}$

$[A] = 0{,}80 / 2^3$

$[A] = 0{,}10\ mol/L$

95% de conversão

$t = \ln(1/0{,}05) / k$

$t = 3{,}00 / 0{,}0231$

$t \approx 130\ min$

Atalho: após n meias-vidas, sobra $(1/2)^n$ do reagente

Conferência: $130\ min \approx 4{,}3\ t_{1/2}$ e $(1/2)^{4{,}3} \approx 0{,}05$.

Segunda ordem

$v = k[A]^2$, ou $v = k[A][B]$ com $[A]_0 = [B]_0$.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \qquad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Características

$t_{1/2}$ depende de $[A]_0$.

Cada $t_{1/2}$ dura o dobro da anterior.

O final da reação é lento (cauda longa).

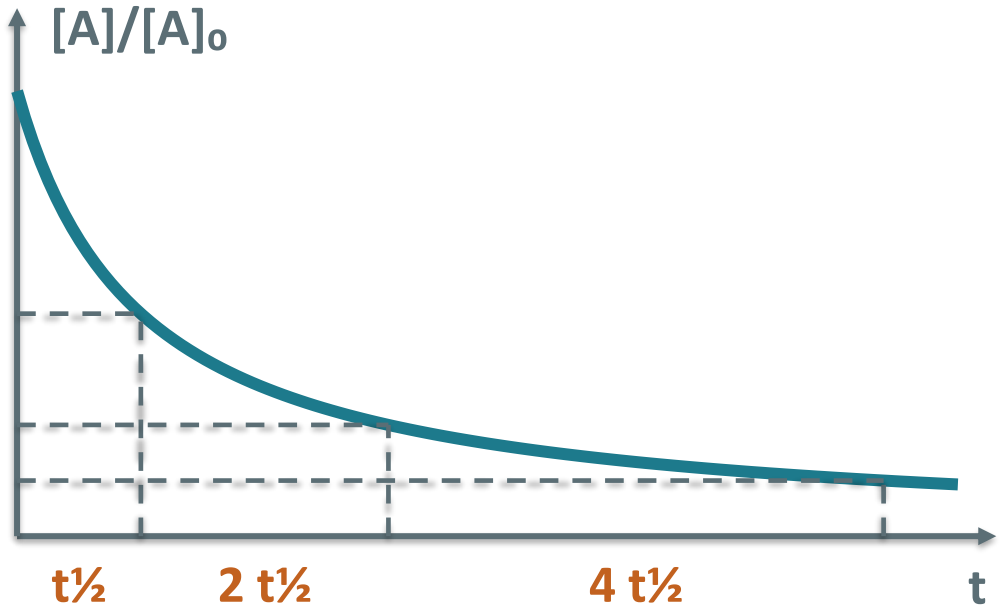


Gráfico linear: $1/[A] \times t$, com inclinação $+k$.

Exemplo · saponificação do acetato de etila

25 °C, $[\text{éster}]_0 = [OH^-]_0 = 0{,}050$ mol/L e $k = 0{,}11\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Meia-vida

$t_{½} = 1 / (0{,}11 \times 0{,}050)$

$t_{½} \approx 182$ s

Após 10 min

$1/[A] = 20 + 0{,}11 \times 600$

$1/[A] = 86$ L/mol

$[A] \approx 0{,}0116$ mol/L

90% de conversão

$1/[A] = 200$ L/mol

$t = (200 - 20) / 0{,}11$

$t \approx 1\,640$ s ≈ 27 min

1ª meia-vida: 3 min · 90% de conversão: 27 min (9 t½)

Prática clássica do laboratório de Engenharia Química, acompanhada por condutividade.

Resumo das ordens 0, 1 e 2

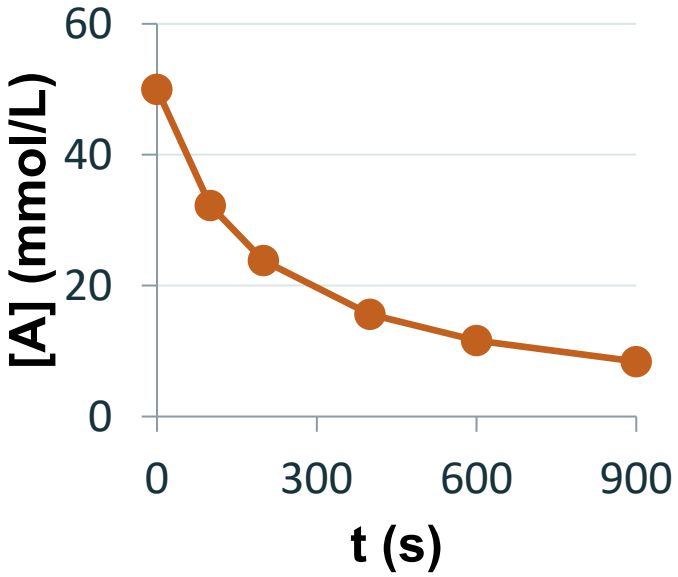
A tabela que resolve metade das questões de cinética.

	Ordem 0	Ordem 1	Ordem 2
Lei diferencial	$v = k$	$v = k[A]$	$v = k[A]^2$
Lei integrada	$[A] = [A]_0 - kt$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
Gráfico linear	$[A] \times t$	$\ln[A] \times t$	$1/[A] \times t$
Inclinação	$-k$	$-k$	$+k$
Meia-vida	$[A]_0 / 2k$	$\ln 2 / k$	$1 / (k[A]_0)$
Unidade de k	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$	s^{-1}	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

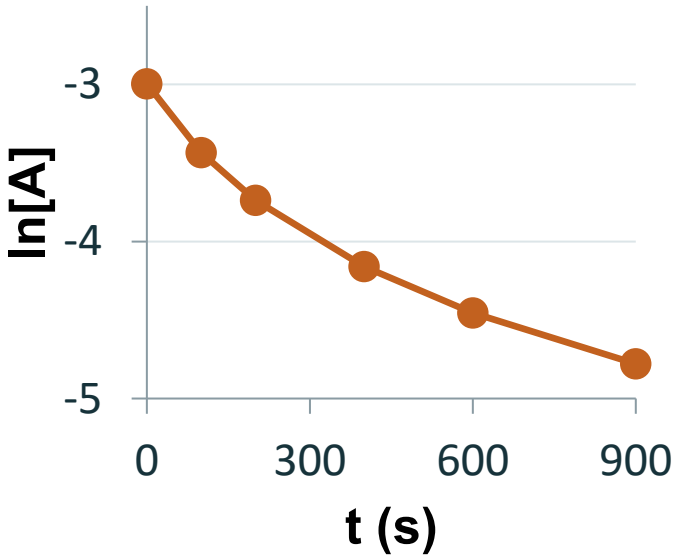
Método gráfico · qual gráfico é reta?

Mesmos dados da saponificação: t = 0 a 900 s.

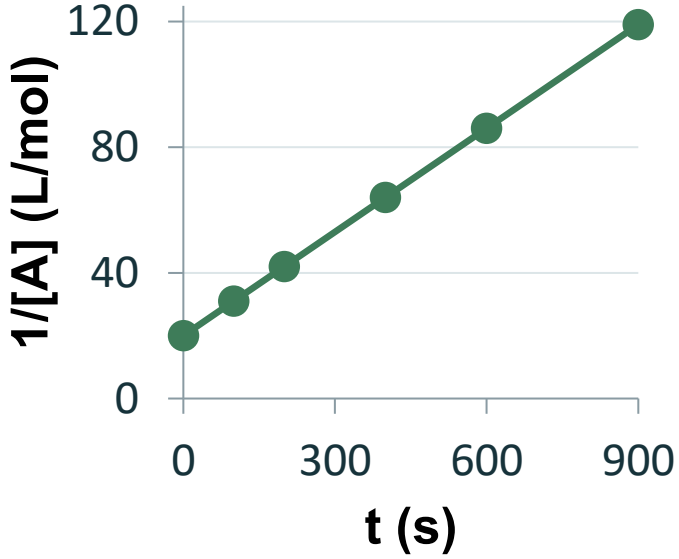
[A] × t



ln[A] × t



1/[A] × t



Só 1/[A] × t é reta: 2ª ordem, inclinação $k = 0{,}11\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

Na prática, compare o R^2 dos três ajustes e confira os resíduos.

Pseudo-1ª ordem e isolamento

Com um reagente em grande excesso, sua concentração quase não varia.

$$v = k\,[A][B] \quad \text{com } [B] \gg [A] \quad \rightarrow \quad v = k'\,[A], \quad k' = k\,[B]_0$$

Por que funciona

O reagente em excesso vira parte da constante: a reação se comporta como de 1ª ordem.

Exemplos

Hidrólise de ésteres e inversão da sacarose em água (≈ 55 mol/L).

Isolar cada reagente no laboratório.

Com B em excesso de 10 vezes ou mais, o erro da aproximação é pequeno.

Na linguagem da Engenharia · conversão

Conversão X: fração do reagente limitante que já reagiu.

$$C_A = C_{A0}\,(1 - X) \qquad \text{Batelada: } t = C_{A0} \int dX \,/\, (-r_A)$$

Ordem 0

$t = C_{A0}\, X \,/\, k$

Ordem 1

$t = \ln[1/(1 - X)] \,/\, k$

Ordem 2

$t = X \,/\, [k\, C_{A0}\,(1 - X)]$

Na 1ª ordem, o tempo para uma dada conversão não depende de C_{A0}.

Pare e responda (1 minuto)

Sem calculadora. Só raciocínio.

Enunciado

Uma reação leva 20 min para consumir 50% do reagente A. Quanto tempo leva para consumir 75%?

Se for de 1ª ordem

t = ?

Se for de 2ª ordem

t = ?

Resposta comentada no próximo slide.

Resposta comentada

75% consumidos = duas meias-vidas seguidas.

1ª ordem

$t_{1/2}$ constante: 20 + 20

t = 40 min

2ª ordem

$t_{1/2}$ dobra: 20 + 40

t = 60 min

Conferência (2ª ordem): $t = X / [k[A]_0(1 - X)]$

$X = 0{,}75 \rightarrow t = 3 / (k[A]_0) = 3\ t_{1/2} = 60$ min

Moral: sem conhecer a ordem, não dá para extrapolar o tempo de reação.

Questão 1 · Tempo de batelada

1ª ordem e meia-vida

A decomposição de um reagente em um reator batelada isotérmico segue cinética de 1ª ordem. Em ensaio de laboratório, na mesma temperatura, mediu-se meia-vida de 15 min.

O tempo de batelada necessário para atingir 90% de conversão, em minutos, é aproximadamente:

A) 2,3

B) 21,6

C) 27,0

D) 49,8

E) 135

Questão 1 · resolução

Gabarito: D

Caminho correto ✓

$k = 0{,}693 / 15 \approx 0{,}0462\ \text{min}^{-1}$

$t = \ln[1/(1 - X)] / k$

$t = \ln 10 / 0{,}0462$

$t \approx 49{,}8\ \text{min}$

De onde vêm os distratores

A: calculou 10% de conversão

B: usou log em vez de ln

C: supôs consumo linear

E: tratou como 2ª ordem (9 t½)

Na 1ª ordem, 90% de conversão ≈ 3,3 t½, qualquer que seja $[A]_0$.

Questão 2 · Conceitos de leis de velocidade

Na análise de dados cinéticos de um processo, avalie as afirmações.

I. Na 1ª ordem, a meia-vida não depende da concentração inicial do reagente.

II. Para uma reação de 2ª ordem, a unidade de k é s^{-1}.

III. A ordem de um reagente é sempre igual ao seu coeficiente na equação global.

IV. Na ordem zero, o gráfico [A] × t é uma reta de inclinação −k.

É correto apenas o que se afirma em

A I e II

B I e IV

C II e III

D III e IV

E I, III e IV

Questão 2 · resolução

Gabarito: B (I e IV)

Corretas ✓

I: $t_{½} = \ln 2 / k$.

IV: $[A] = [A]_0 - kt$ é uma reta.

Incorretas ✗

II: 2ª ordem: $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

III: só vale para etapa elementar.

Ordem é experimental · unidade de k denuncia a ordem

“Sempre” e “nunca” em afirmações de cinética merecem desconfiança redobrada.

MOMENTO 2 · 50 min

Por que e como as reações ocorrem

- Teoria das colisões
- Estado de transição
- Arrhenius
- Mecanismos
- Catálise
- Reator e segurança

Teoria das colisões

Para reagir, as moléculas precisam cumprir três condições.

1 Colidir

Frequência Z cresce com a concentração e com √T.

2 Orientar-se

Fator estérico p ≤ 1: só parte das colisões tem a geometria adequada.

3 Ter energia

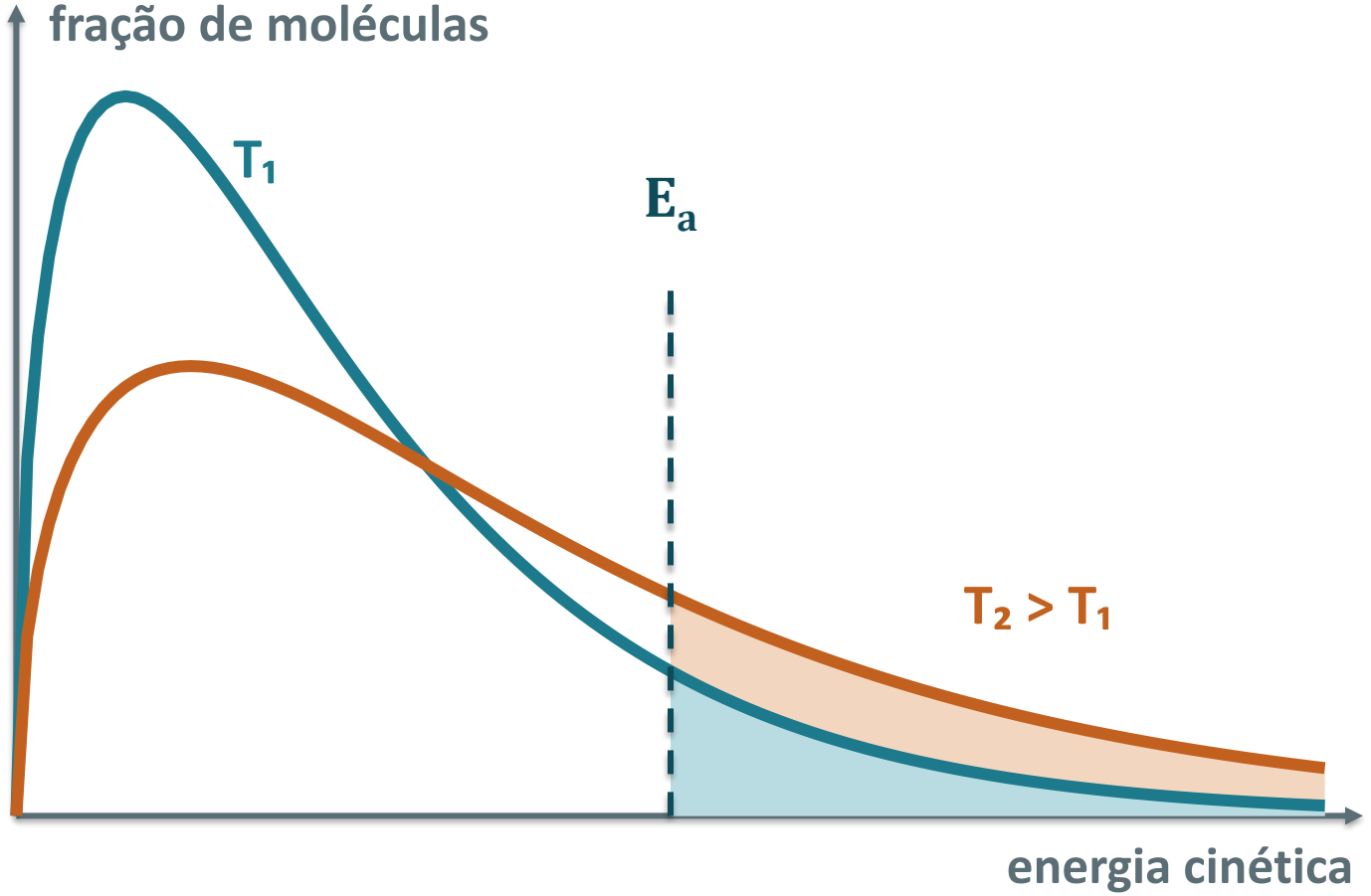
Só colisões com energia ≥ E_a: fração $e^{-Ea/RT}$.

$$k = p \cdot Z \cdot e^{-Ea/RT}$$

A 25 °C, cada molécula de um gás sofre ~10^9 a 10^{10} colisões por segundo — e quase nenhuma reage.

Distribuição de energias (Maxwell-Boltzmann)

Aquecer desloca a curva: cresce muito a fração com energia acima de E_a.



Fração com $E \geq E_a$

$f = e^{-Ea/RT}$

E_a = 50 kJ/mol:

298 K: $f \approx 1{,}7 \times 10^{-9}$

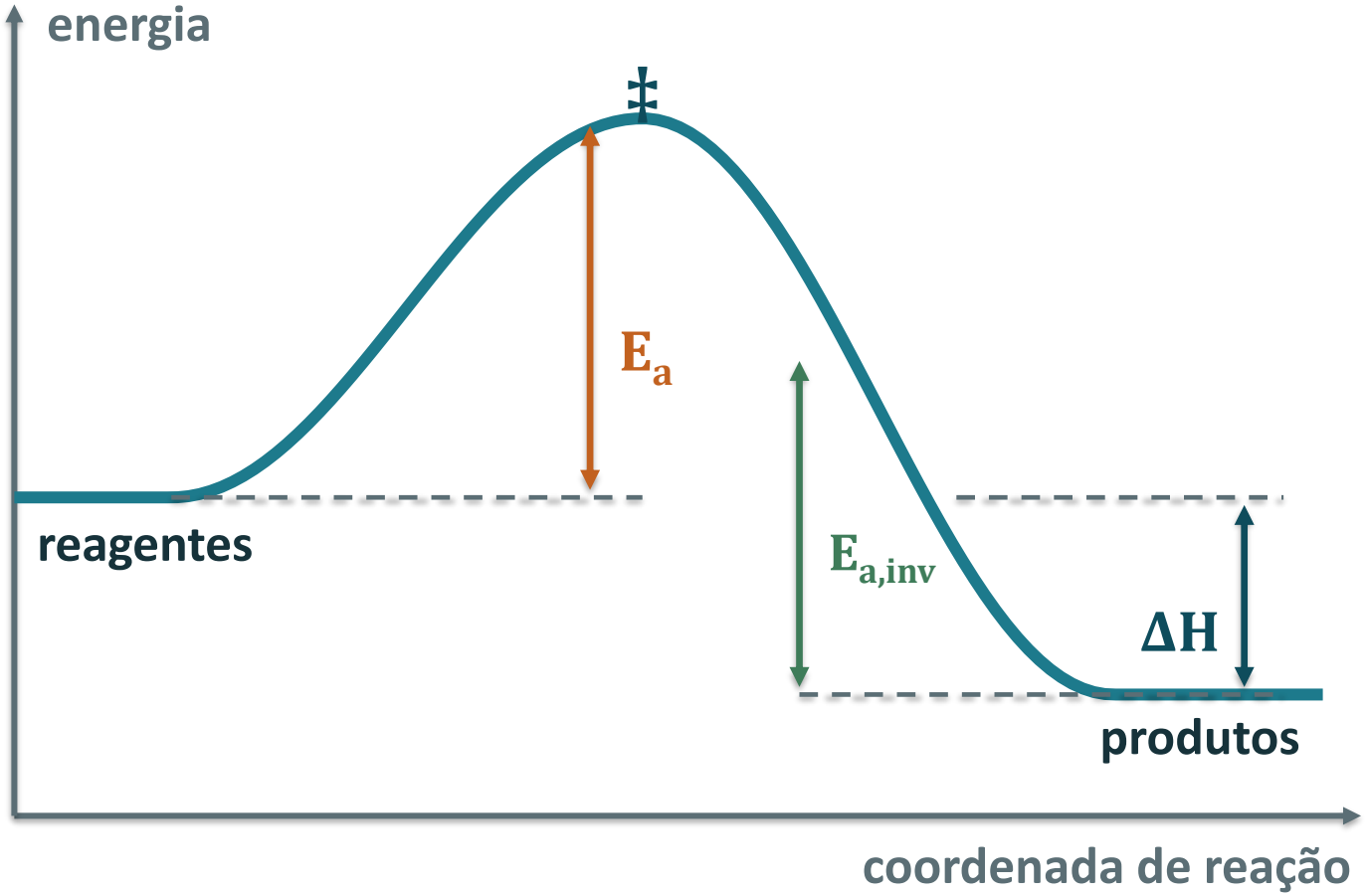
308 K: $f \approx 3{,}3 \times 10^{-9}$

+10 K: fração × 1,9

Por isso a regra prática: +10 °C costuma dobrar a velocidade (para $E_a \approx 50$ kJ/mol).

Teoria do estado de transição

Os reagentes passam por um complexo ativado (‡) no topo da barreira de energia.



Leitura

E_a: barreira da reação direta.

$\Delta H = E_a - E_{a,inv}$

Exotérmica: $E_{a,inv} > E_a$.

O complexo ativado dura ~10^{-13} s: não é isolável, ao contrário de um intermediário.

Equação de Eyring

A teoria do estado de transição dá significado termodinâmico a k.

$$k = (k_B T / h) \cdot e^{\Delta S‡/R} \cdot e^{-\Delta H‡/RT}$$

$\Delta H‡ \leftrightarrow E_a$

Altura da barreira de energia.

Em solução: $E_a \approx \Delta H‡ + RT$.

$\Delta S‡ \leftrightarrow$ fator A

Organização exigida no complexo ativado.
ΔS‡ muito negativo: orientação exigente, A pequeno.

$k_BT/h \approx 6 \times 10^{12}\ s^{-1}$ a 298 K: a frequência de “tentativas” de cruzar a barreira.

Equação de Arrhenius

A dependência de k com a temperatura, em uma linha.

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT}$$

A · fator pré-exponencial

Frequência de colisões bem orientadas. Mesma unidade de k.

E_a · energia de ativação

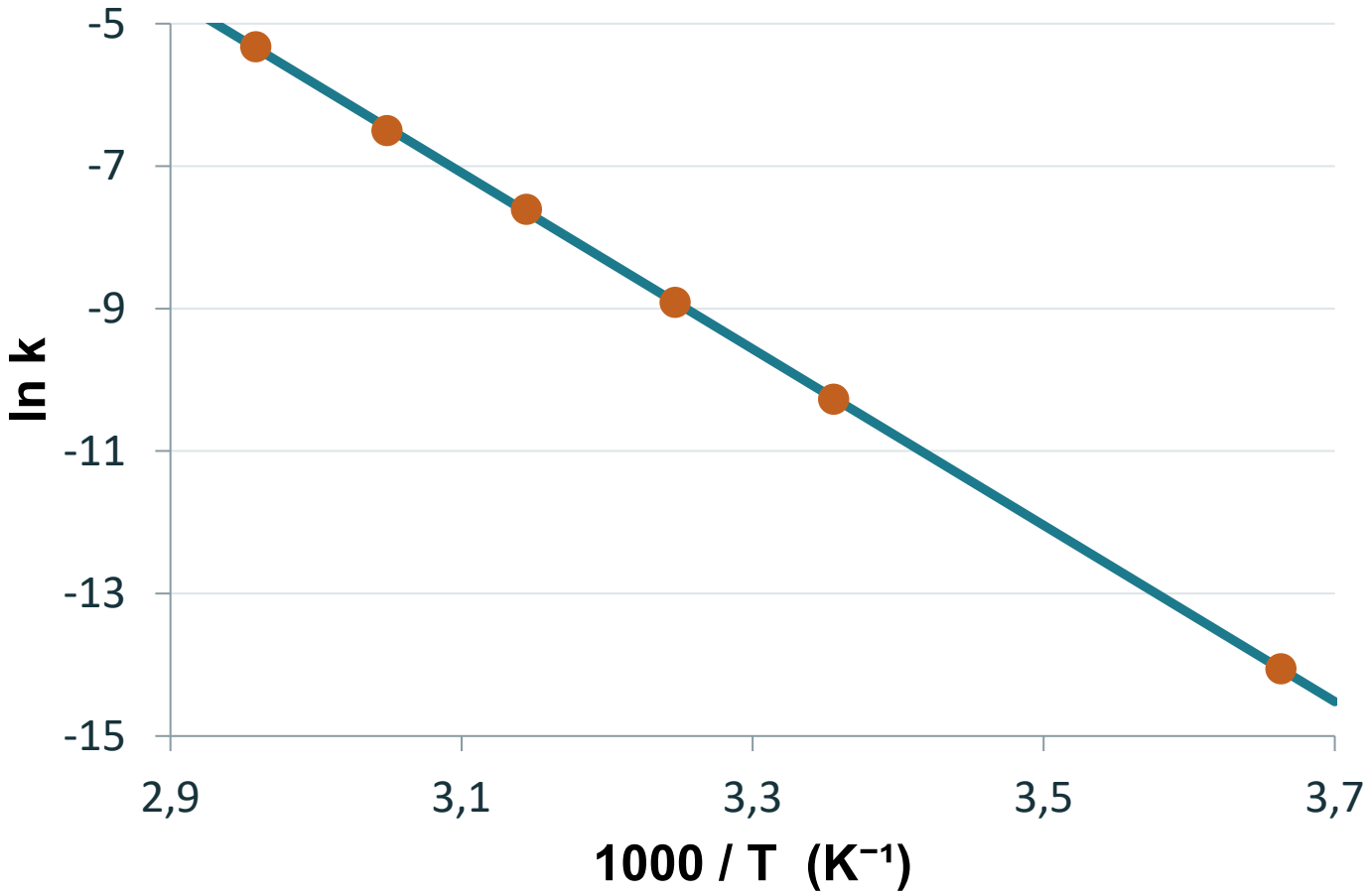
Barreira mínima. Quanto maior E_a, mais sensível a T.

Forma linear: $\ln k = \ln A - (E_a/R) \cdot (1/T)$

E_a em J/mol com R = 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ — e T sempre em kelvin.

Gráfico de Arrhenius · decomposição do N_2O_5

ln k × 1/T é reta: a inclinação vale $-E_a/R$.



Do gráfico

Inclinação ≈ −12 400 K

$E_a = 12\,400 \times 8{,}314$

$E_a \approx 103$ kJ/mol

ln A ≈ 31,3

Dados experimentais clássicos de $2\ N_2O_5 \rightarrow 4\ NO_2 + O_2$ (1ª ordem), entre 0 e 65 °C.

Arrhenius com dois pontos

Sem gráfico: basta k em duas temperaturas.

$$\ln(k_2 / k_1) = (E_a / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

N_2O_5: 298 K e 338 K

$k_2 / k_1 = 4{,}87 \times 10^{-3} / 3{,}46 \times 10^{-5} = 141$

$\ln 141 = 4{,}95$

$1/298 - 1/338 = 3{,}97 \times 10^{-4}\ K^{-1}$

$E_a \approx 8{,}314 \times 4{,}95 / 3{,}97 \times 10^{-4}$

$E_a \approx 104\ kJ/mol$

A “regra dos 10 °C”

Dobrar k entre 298 e 308 K exige $E_a \approx$ 53 kJ/mol.

É só uma estimativa: vale perto da ambiente e para E_a nessa faixa.

Pegadinha: E_a em kJ com R = 8,314 J → erro de 1 000 vezes.

Mecanismo e etapas elementares

A equação global é o balanço; o mecanismo é o caminho molecular.

Unimolecular

$A \rightarrow$ produtos

$v = k[A]$

Bimolecular

$A + B \rightarrow$ produtos

$v = k[A][B]$

Termolecular

$A + B + C \rightarrow \ldots$

Rara: três corpos.

Só na etapa elementar a ordem é igual ao coeficiente (a molecularidade).

Intermediário: formado numa etapa e consumido noutra. Não aparece na equação global.

Etapa determinante da velocidade

$NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$, abaixo de 500 K: a lei medida é $v = k[NO_2]^2$.

Mecanismo proposto

1) $NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$ (lenta)

2) $NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (rápida)

Lei prevista

$v = k_1 [NO_2]^2$

Não depende de [CO]: confirmado no experimento.

A etapa lenta é o gargalo: ela dita a lei de velocidade.

NO_3 é o intermediário: aparece na etapa 1 e some na etapa 2.

Pré-equilíbrio rápido

$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$: como explicar $v = k[NO]^2[O_2]$?

Mecanismo

1) $2\ NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (rápida, K_1)

2) $N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO_2$ (lenta, k_2)

Dedução

$$[N_2O_2] = K_1\,[NO]^2$$

$$v = k_2\,[N_2O_2][O_2]$$

$$v = k_2K_1\,[NO]^2\,[O_2]$$

Confere com as velocidades iniciais do Momento 1: 2ª ordem em NO, 1ª em O_2.

Como K_1 diminui com T, $k_{obs} = k_2K_1$ também cai: essa reação fica mais lenta ao aquecer.

Aproximação do estado estacionário

Para intermediários muito reativos: d[I]/dt ≈ 0.

$$A + M \rightleftharpoons A^* + M \quad (k_1, k_{-1}) \qquad A^* \rightarrow P \quad (k_2) \qquad d[A^*]/dt \approx 0$$

$$\mathbf{v = k_1 k_2 [A][M] / (k_{-1}[M] + k_2)}$$

Pressão alta

$v \approx (k_1 k_2 / k_{-1})[A]$: 1ª ordem

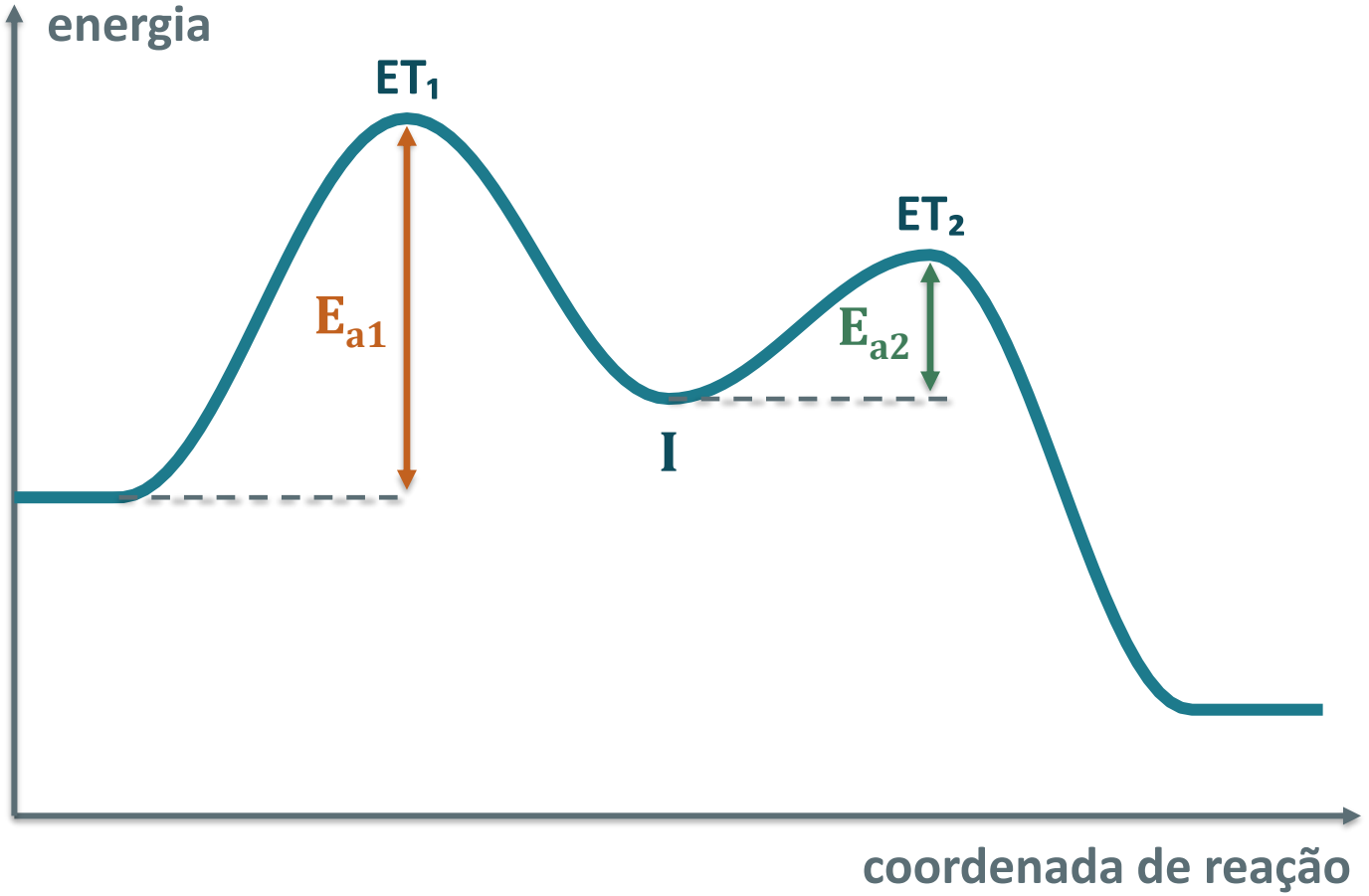
Pressão baixa

$v \approx k_1[A][M]$: 2ª ordem

Mecanismo de Lindemann: explica por que reações “unimoleculares” mudam de ordem com a pressão.

Perfil de energia com intermediário

Cada etapa elementar tem seu próprio estado de transição.



Leitura

Picos: estados de transição.

Vale: intermediário I.

Aqui $E_{a1} > E_{a2}$: a etapa 1 é a lenta.

A etapa lenta é a que tem a maior barreira a partir do ponto de partida dela.

Catálise

O catalisador acelera a reação sem ser consumido.

Outro caminho

Novo mecanismo, com energia de ativação menor.

Equilíbrio intacto

ΔH, ΔG e K iguais: acelera ida e volta igualmente.

Regenerado

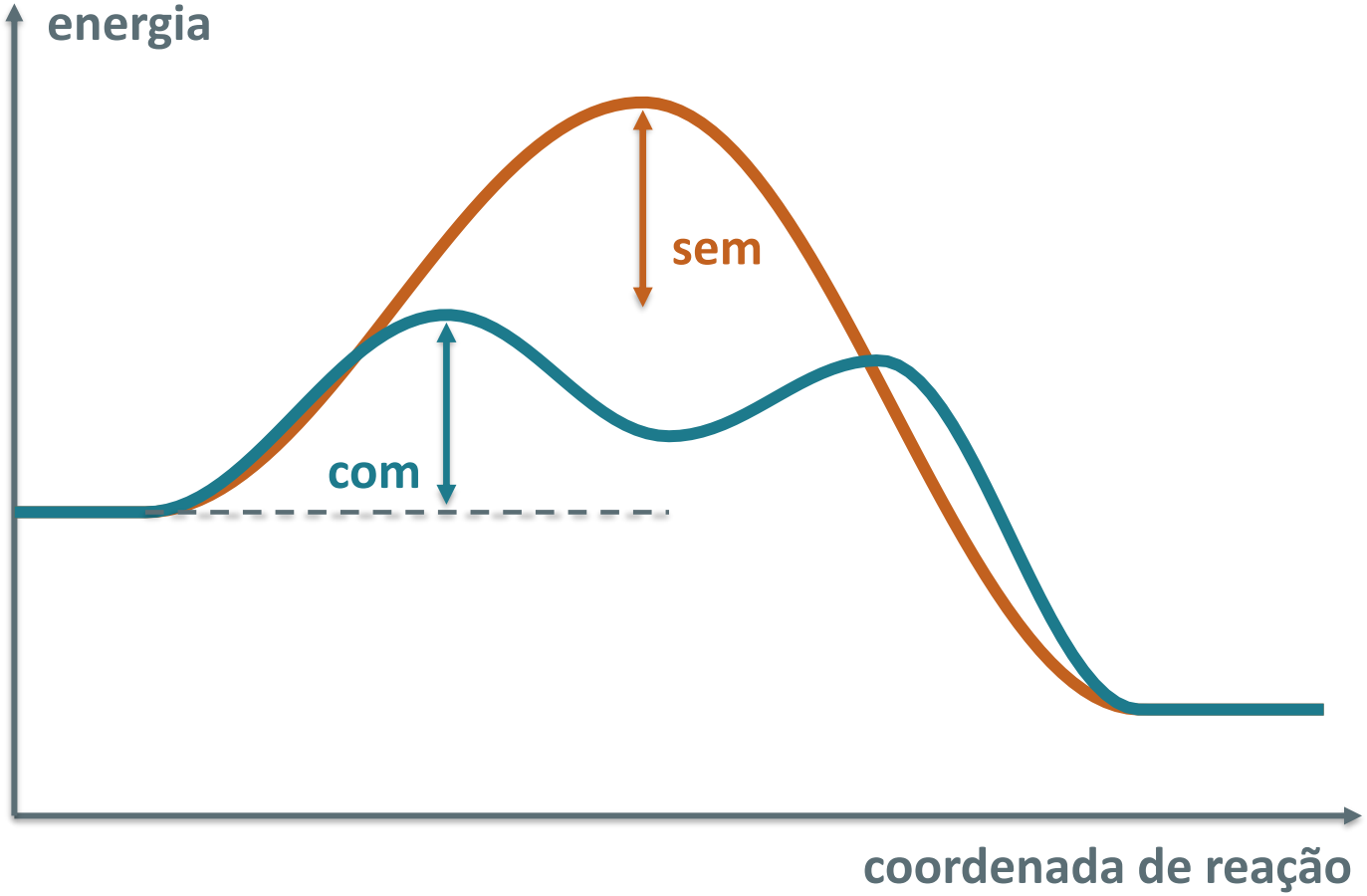
Consumido numa etapa e devolvido noutra.

Homogênea · heterogênea · enzimática

A grande maioria dos processos químicos industriais usa ao menos uma etapa catalítica.

Com e sem catalisador

Mesmos reagentes, mesmos produtos, mesmo ΔH: só a barreira muda.



Quanto acelera?

E_a: 75 → 50 kJ/mol a 298 K

$k_{cat}/k = e^{25\,000/(8{,}314 \times 298)}$

$\approx 2{,}4 \times 10^4$ vezes

Supondo o mesmo fator A. Na prática, o catalisador também altera A.

Catálise heterogênea

Reagente em fase fluida, catalisador sólido: tudo acontece na superfície.

Etapas no sólido

1. Difusão até a superfície
2. Adsorção
3. Reação na superfície
4. Dessorção
5. Difusão para o fluido

Langmuir-Hinshelwood

$$v = k K P / (1 + K P)$$

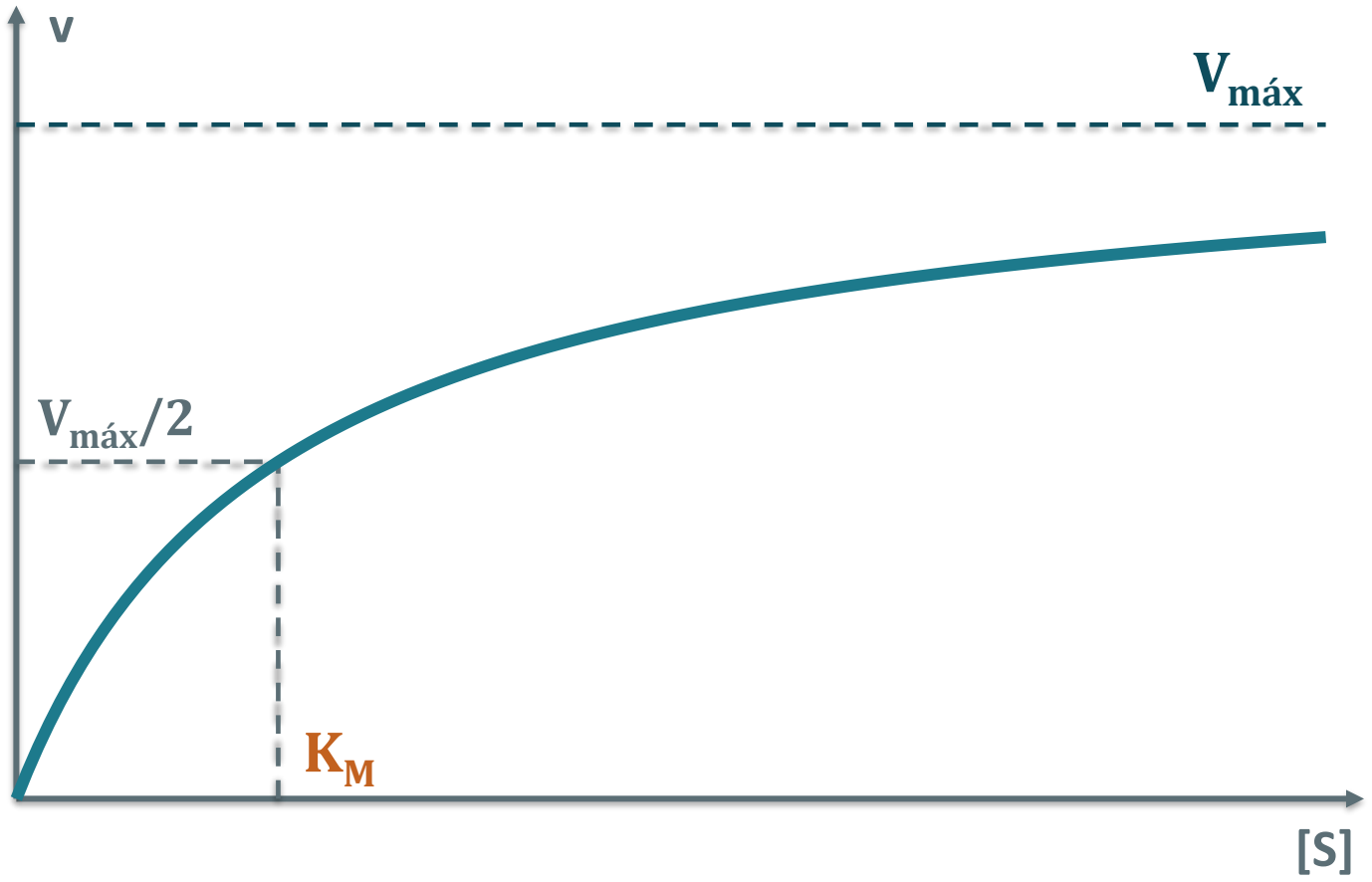
P baixa: $v \approx kKP$ (1ª ordem)

P alta: $v \approx k$ (ordem zero)

Exemplos: Fe (amônia), V_2O_5 (ácido sulfúrico), zeólitas (craqueamento), Pt/Pd/Rh (catalisador automotivo).

Catálise enzimática · Michaelis-Menten

Mesma forma matemática da adsorção: a enzima satura.



Michaelis-Menten

$v = V_{máx}[S] / (K_M + [S])$

$[S] \ll K_M$: 1ª ordem

$[S] \gg K_M$: ordem zero

Base dos bioprocessos: fermentação alcoólica, produção de enzimas, tratamento biológico de efluentes.

Da cinética ao reator

A lei de velocidade é o dado de entrada do projeto do reator.

Batelada

$$t = \ln[1/(1 - X)] / k$$

Tubular (PFR)

$$\tau = \ln[1/(1 - X)] / k$$

Tanque (CSTR)

$$\tau = X / [k\,(1 - X)]$$

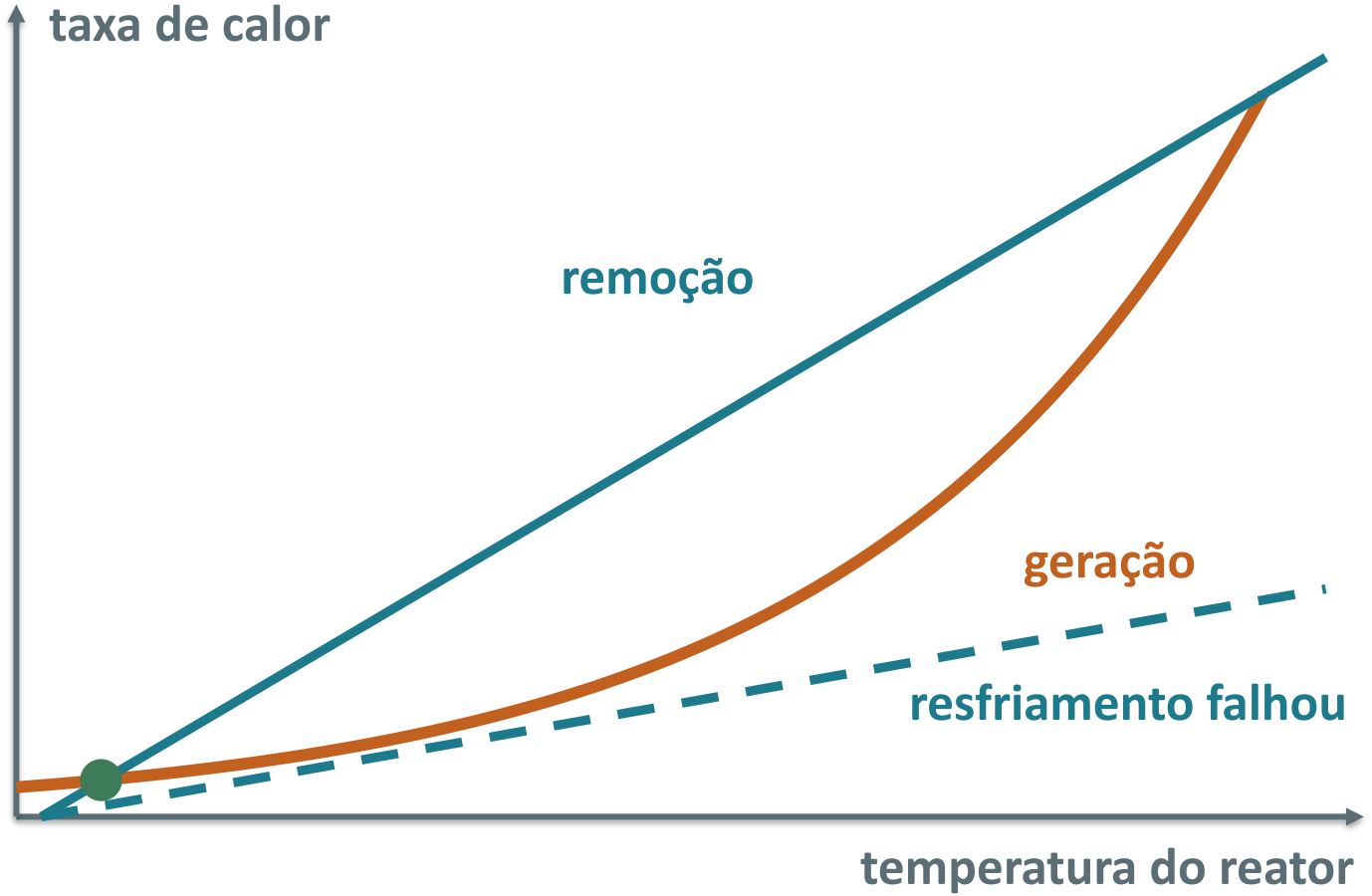
1ª ordem, $k = 0{,}20\ \text{min}^{-1}$, $X = 90\%$

PFR: $\tau = \ln 10 / 0{,}20 \approx 11{,}5$ min **CSTR: $\tau = 0{,}9 / (0{,}20 \times 0{,}1) = 45$ min**

O CSTR opera todo na concentração de saída (a menor): aqui precisa de ~4 vezes mais volume.

Segurança · disparo térmico (runaway)

Calor gerado cresce de forma exponencial com T; calor removido, de forma linear.



Por que dispara

Geração $\propto e^{-Ea/RT}$.

Remoção $\propto (T - T_c)$.

Ponto verde: operação estável.

Se a remoção cai, as curvas não se cruzam mais: T sobe sem limite.

Caso de estudo: T2 Laboratories (EUA, 2007) — perda de resfriamento num reator batelada exotérmico.

Questão 3 · Aquecer para acelerar

Equação de Arrhenius

Uma hidrólise usada na produção de um fármaco tem E_a = 75 kJ·mol^{-1}. Para reduzir o tempo de batelada, propõe-se elevar a temperatura de 25 °C para 60 °C. Considere R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1} e que o fator A não varia.

A razão k(60 °C) / k(25 °C) é, aproximadamente:

A 1,12

B 2,4

C 3,2

D 11,3

E 24

Questão 3 · resolução

Gabarito: E

Caminho correto ✓

$\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$

$= 9\,021 \times (1/298 - 1/333)$

$= 9\,021 \times 3{,}52 \times 10^{-4} \approx 3{,}18$

$k_2/k_1 = e^{3{,}18} \approx 24$

De onde vêm os distratores

A: razão das temperaturas em K

B: razão das temperaturas em °C

C: parou no logaritmo

D: regra dos 10 °C ($2^{3{,}5}$)

35 °C a mais → reação 24 vezes mais rápida: a exponencial domina.

Questão 4 · Catalisador na síntese de amônia

Asserção-razão

Na síntese $N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$ ($\Delta H < 0$), usa-se catalisador de ferro. Analise as asserções a seguir e a relação proposta entre elas.

I. O catalisador permite operar em temperatura mais baixa, o que favorece a conversão de equilíbrio

PORQUE

II. o catalisador desloca o equilíbrio no sentido dos produtos, ao diminuir a energia de ativação da reação direta.

Questão 4 · alternativas

A respeito dessas asserções, assinale a opção correta.

A As asserções I e II são verdadeiras, e a II é uma justificativa correta da I.

B As asserções I e II são verdadeiras, mas a II não é uma justificativa correta da I.

C A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.

D A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.

E As asserções I e II são proposições falsas.

Questão 4 · resolução

Gabarito: C

Asserção I ✓

Verdadeira: com o catalisador, a velocidade é aceitável em T menor; como $\Delta H < 0$, T menor aumenta K.

Razão II ✗

Falsa: o catalisador abaixa igualmente a E_a direta e a inversa. K e a composição de equilíbrio não mudam.

Catalisador muda a velocidade (k), nunca o destino (K).

Na indústria (Haber-Bosch), 400–500 °C é o compromisso entre velocidade e conversão de equilíbrio.

Questão 5 · Discursiva

Iniciador de polimerização: Arrhenius e 1ª ordem

Peróxidos orgânicos usados como iniciadores são especificados pela “temperatura de meia-vida de 10 h”. Para certo iniciador, essa temperatura é 60 °C. A decomposição é de 1ª ordem e $E_a = 125\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Dado: $R = 8{,}314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

a) Calcule k a 60 °C, em h^{-1}. (valor: 2,0 pontos)

b) Calcule a meia-vida do iniciador a 80 °C. (valor: 5,0 pontos)

c) Calcule o tempo para decompor 95% do iniciador a 80 °C. (valor: 3,0 pontos)

Questão 5 · padrão de resposta

$T_1 = 333$ K · $T_2 = 353$ K · $E_a/R = 15\,035$ K

a) k a 60 °C

$k = \ln 2 / t_{½} = 0{,}693 / 10$

$k \approx 0{,}0693\ h^{-1}$

b) meia-vida a 80 °C

$\ln(k_2/k_1) = 15\,035 \times (1/333 - 1/353)$

$\ln(k_2/k_1) \approx 2{,}56$

$k_2/k_1 \approx 12{,}9$

$k_2 \approx 0{,}895\ h^{-1}$

$t_{½} = 0{,}693 / 0{,}895 \approx 0{,}77$ h ≈ 46 min

c) 95% a 80 °C

$t = \ln 20 / 0{,}895 = 3{,}00 / 0{,}895$

$t \approx 3{,}3$ h

Aquecer 20 °C encurta a meia-vida de 10 h para ~46 min: a janela de operação do reator.

Checklist anti-pegadinha · cinética

Rode mentalmente antes de marcar a alternativa.

1. k depende de T, não de [A].
2. Ordem é experimental.
3. Unidade de k revela a ordem.
4. t½ constante só na 1ª ordem.
5. Arrhenius: T em K e ln, não log.
6. E_a em J com R = 8,314 J.
7. Etapa lenta dita a lei.
8. Catalisador muda k, nunca K.

Formulário da aula

Tudo o que foi usado hoje, em um só lugar.

Momento 1

$v = -(1/a)\, d[A]/dt$

Ordem 0: $[A] = [A]_0 - kt$

Ordem 1: $\ln([A]_0/[A]) = kt$

Ordem 2: $1/[A] - 1/[A]_0 = kt$

$t_{½}$ (1ª ordem) $= \ln 2 / k$

Momento 2

$k = A\, e^{-Ea/RT}$

$\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$

Pré-equilíbrio: $k_{obs} = k_2 K_1$

$v = V_{máx}[S] / (K_M + [S])$

CSTR (1ª): $\tau = X / [k(1 - X)]$

LEVE ISTO PARA A PROVA

Três frases

- A ordem é medida, não lida na equação.
- A temperatura age pela exponencial: poucos graus, muito efeito.
- O catalisador acelera o caminho, não muda o destino.

Refaça as cinco questões sem olhar a resolução — e anote onde errou.