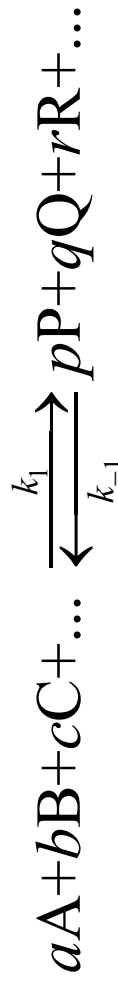


# Cinética Química

- A cinética química estuda a evolução das reacções químicas *no tempo*



Concentrações:

[A], [B], [C], .....

Coefficientes estequiométricos:

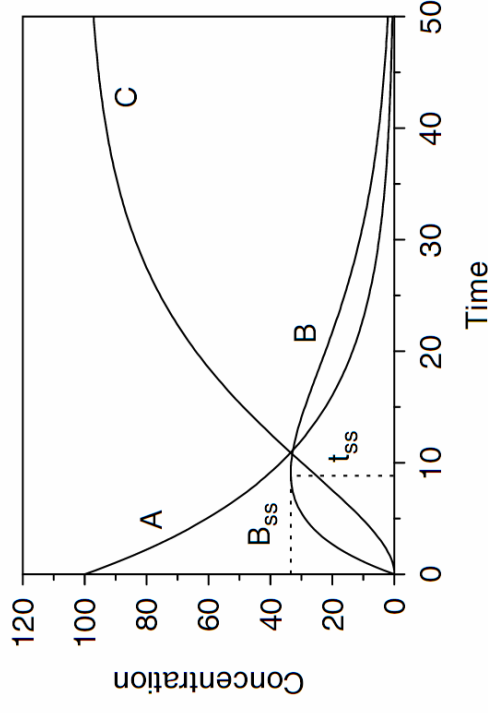
$a, b, c, \dots$

Constantes de velocidade:

$k_1, k_{-1}, \dots$

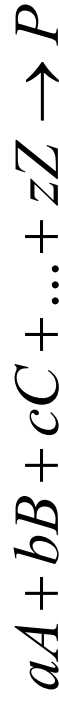
- As concentrações dos reagentes são funções do tempo:

$$\left\{ \begin{array}{l} [A] = f([A]_0, [B]_0, \dots, k_1, k_2, \dots, k_{-1}, k_{-2}, \dots, t) \\ [B] = f([A]_0, [B]_0, \dots, k_1, k_2, \dots, k_{-1}, k_{-2}, \dots, t) \\ [C] = f([A]_0, [B]_0, \dots, k_1, k_2, \dots, k_{-1}, k_{-2}, \dots, t) \\ \dots \end{array} \right.$$



# Ordem e molecularidade

- Molecularidade de uma reacção: número de moléculas (ou átomos) envolvidas num passo reaccional elementar. Raramente superior a 2. (**Porquê?**)
- Ordem: Número de termos de concentração dos quais depende a velocidade de reacção. As constantes de velocidade têm dimensões que dependem da ordem da reacção



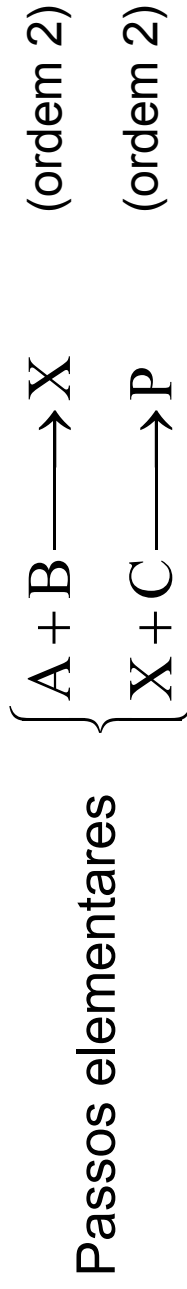
$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots [Z]^z$$

Equação de  
velocidade

$$\text{Ordem} = a + b + c + \dots + z$$

## Passos elementares

- A ordem de uma reacção não é, em geral, igual à sua molecularidade, pois muitas reacções podem ser decompostas numa série de passos elementares com diferentes molecularidades
- O *passo limitante* poderá determinar a ordem global da reacção.

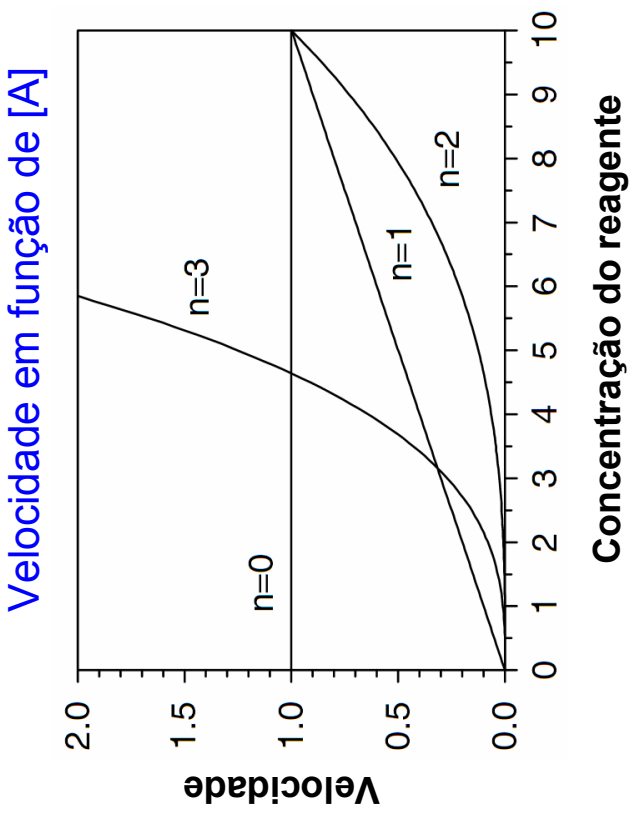
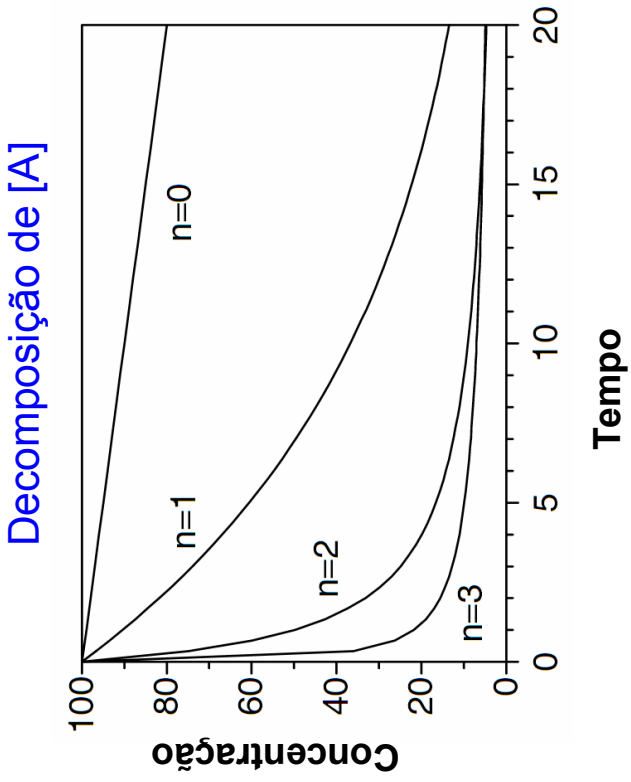


---

Ordem	Reacção	Equação
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$
2	$2A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$
2	$A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$

---

# Efeito da ordem de reacção



$$v = k_1[A]^n$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^n$$

# Convenções de Notação

- Reagentes e produtos:

A,B,C,D....,P,Q,R,S

- Concentrações iniciais:

$[A]_0, [B]_0, [C]_0, [D]_0, \dots, [P]_0, [Q]_0, [R]_0, [S]_0$

- Constantes de velocidade:

$k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, \dots$  (reacção directa)

$k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}, k_{-4}, k_{-5}, \dots$  (reacção inversa)

- Constantes de equilíbrio:

$K_{\text{eq}}, K_S, K_d, K_I, K, \dots$

# Soluções das equações cinéticas

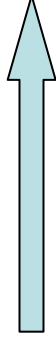
- Em geral as funções de evolução das concentrações no tempo podem ser obtidas como solução de um sistema de equações diferenciais de primeira ordem.

Exemplo:



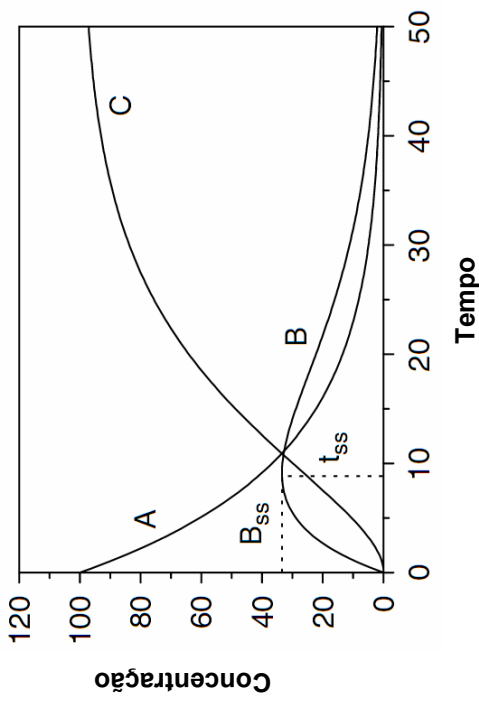
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right.$$

**Solução**



Condições iniciais:

$$[A]_0, [B]_0, [C]_0$$



Mecanismo



Equação diferencial

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right.$$



Solução

$$[C] = f([A]_0, [B]_0, [C]_0, k_1, k_2, t)$$

$$v_C = \frac{df}{dt}$$

etc...



# Soluções das equações cinéticas

As equações diferenciais da cinética podem ser resolvidas por vários processos, dependendo do grau de complexidade dos sistemas:

- **Solução analítica:** quando os sistemas são suficientemente simples para darem origem a sistemas de equações diferenciais com solução exacta. (Ex.: passos elementares de primeira e segunda ordem)
- **Solução aproximada:** quando o sistema é descrito por um sistema de equações diferenciais sem solução analítica, mas este último é resolvido por um método numérico aproximado, usando um computador. (Ex.: mecanismos enzimáticos complexos, vias metabólicas)
- **Solução simplificada:** O sistema pode ter ou não uma solução analítica, mas assumimos serem válidas determinadas *condições simplificadoras* que tornam possível chegar a uma solução para o sistema através da resolução de uma equação mais simples. (Ex.: mecanismo de Henri-Michaelis-Menten para um enzima mono-substrato)

# Hipóteses simplificadores em cinética

- **Equilíbrio rápido:** quando a interconversão de um conjunto de componentes do sistema reaccional se dá suficientemente depressa para se poder assumir ter sido atingido um quasi-equilíbrio, antes de haver fluxo de reacção apreciável através das partes lentas do sistema.
- **Estado estacionário:** quando um ou mais componentes do sistema podem ser considerados como tendo a sua concentração constante num determinado período de tempo em que o sistema é estudado
- **Aproximação de velocidade inicial:** quando o ensaio experimental é feito de forma a estimar a velocidade no instante  $t=0$ , permitindo simplificar a análise do sistema (ex: se houver apenas reagentes, a reacção pode ser tomada como irreversível, porque não houve ainda tempo para a reacção inversa se dar em extensão apreciável, e o efeito de acumulação de produtos e subprodutos pode ser desprezado).
- **Passo limitante:** a velocidade de reacção ao longo de uma via reaccional não pode ser mais rápida que o seu passo mais lento

# Cinética vs. Termodinâmica

- A cinética descreve a evolução *temporal* das concentrações dos reagentes e produtos, enquanto a termodinâmica descreve os estados de *equilíbrio* acessíveis ao sistema

Termodinâmica:

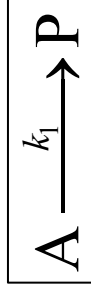


Cinética:



$$K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{v_1(\text{eq})}{v_{-1}(\text{eq})}$$

# Reacções de primeira ordem



$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] = k_1([A]_0 - [P])$$

$$\int \frac{d[P]}{[A]_0 - [P]} = \int k_1 dt$$

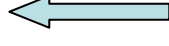
$$\ln([A]_0 - [P]) = k_1 t + \alpha$$

**Condição inicial:**  $[P]_0 = 0 \Rightarrow \alpha = -\ln([A]_0)$

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]_0}\right) = k_1 t$$

$$\boxed{[P] = [A]_0(1 - e^{-k_1 t})}$$

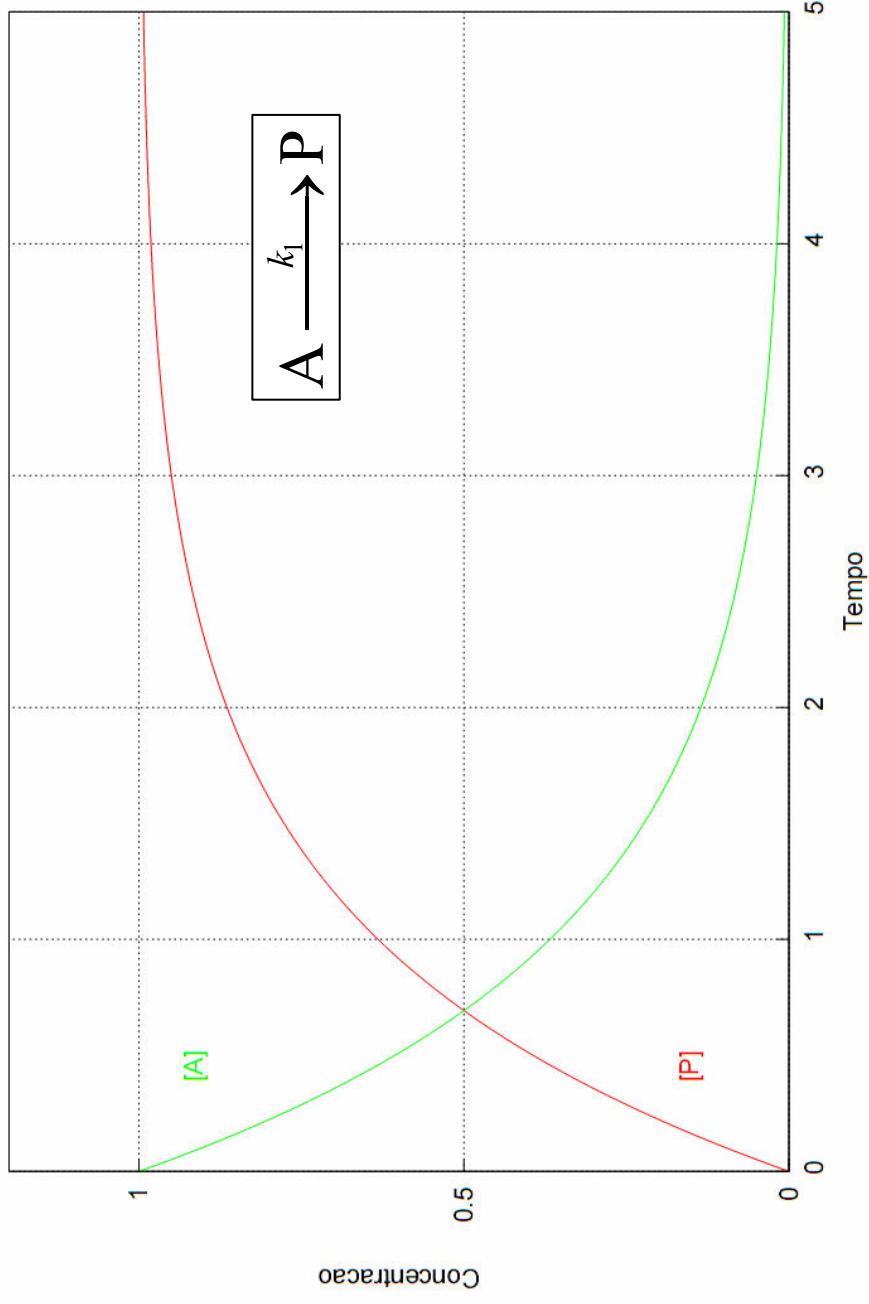
O tempo de meia vida só depende da constante  $k_1$



Tempo de meia vida:

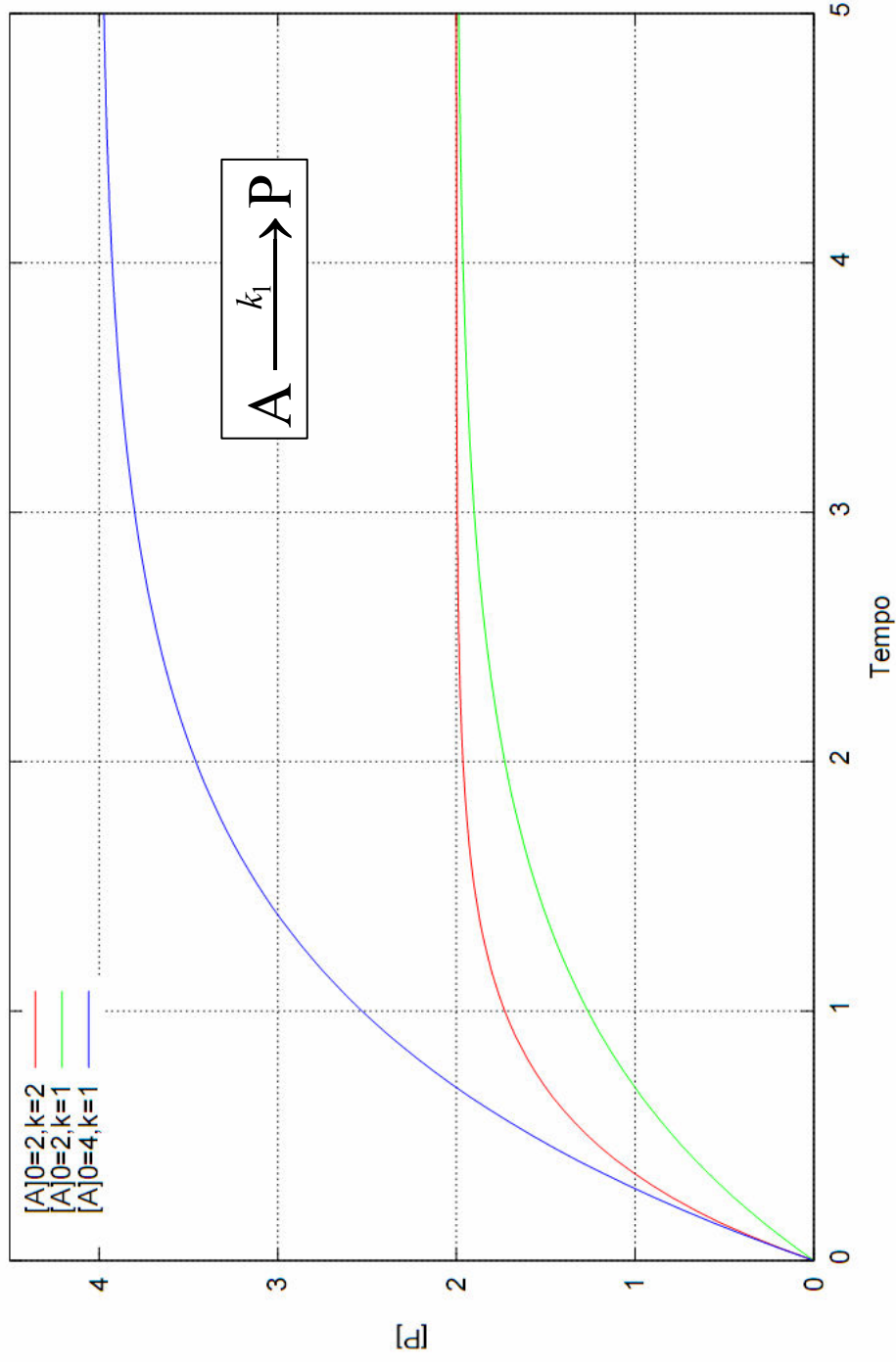
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

# Reacção de primeira ordem, irreversível



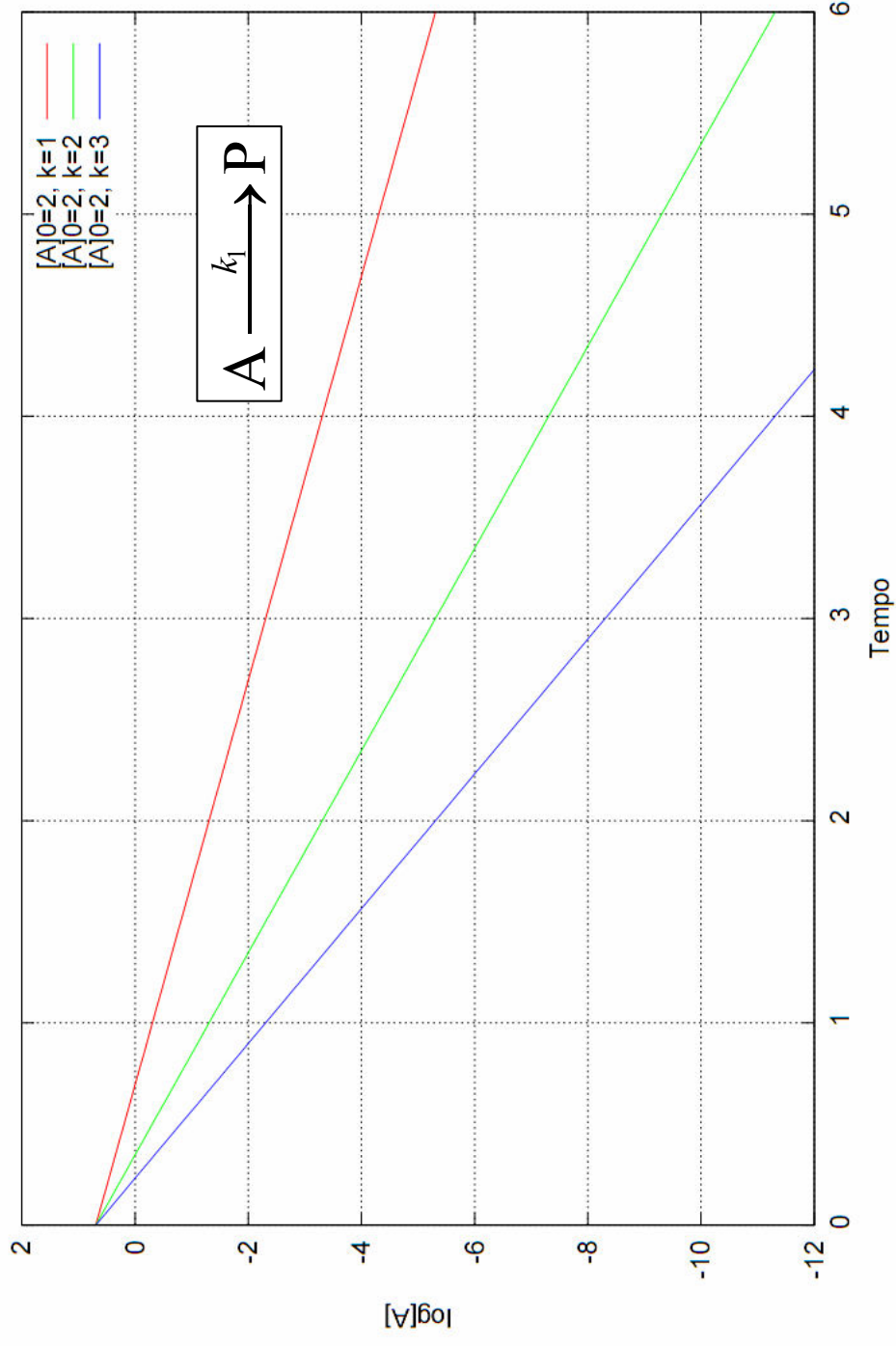
$$[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

# Reacção de primeira ordem, irreversível



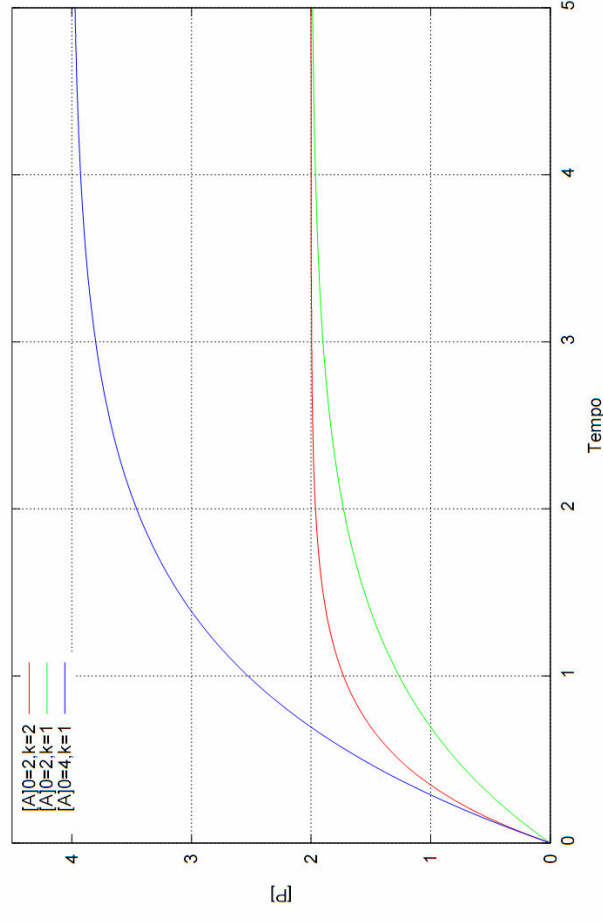
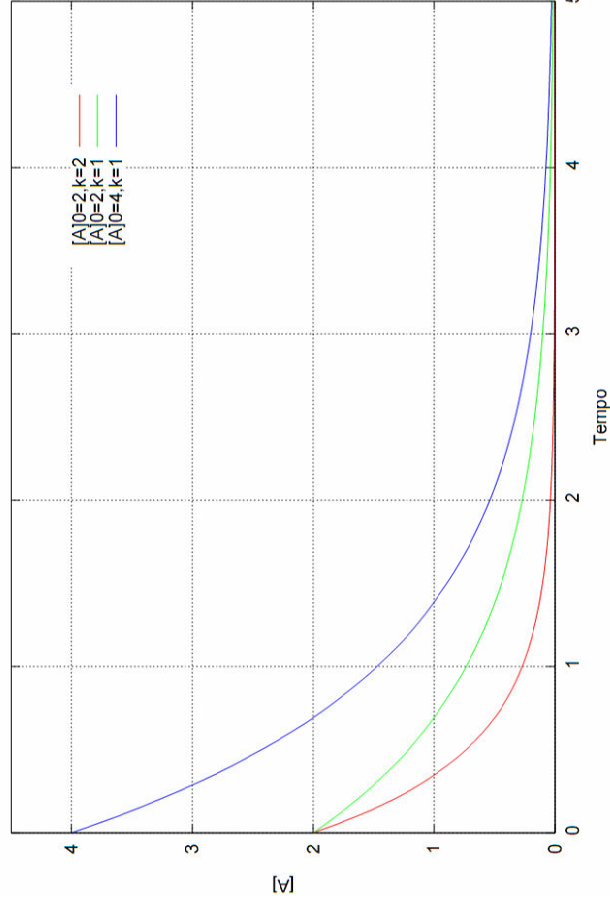
$$[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

# Reacção de primeira ordem (linearização)



$$\ln[P] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

# Reacção de primeira ordem, irreversível



Efeito da variação dos parâmetros  $[A]_0$  e  $k$  sobre a evolução das concentrações de reagentes e produtos na reacção de primeira ordem irreversível.



## Reacções de segunda ordem



$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A][B] = k_1([A]_0 - [P])([B]_0 - [P])$$

$$\int \frac{d[P]}{([A]_0 - [P])([B]_0 - [P])} = \int k_1 dt$$

Multiplicando ambos os termos por  $([B]_0 - [A]_0)$ :

$$\int \frac{d[P]}{([A]_0 - [P])} - \int \frac{d[P]}{([B]_0 - [P])} = \int ([B]_0 - [A]_0) k_1 dt$$

$$-\ln([A]_0 - [P]) + \ln([B]_0 - [P]) = ([B]_0 - [A]_0) k_1 t + \alpha$$

**Condição inicial:**  $t = 0, [P]_0 = 0 \Rightarrow \alpha = -\ln([A]_0/[B]_0)$

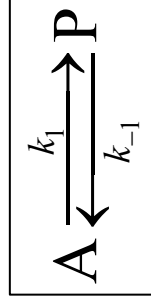
$$\frac{[A]_0([B]_0 - [P])}{[B]_0([A]_0 - [P])} = e^{([B]_0 - [A]_0)k_1 t}$$

Quando  $[B]_0 \gg [A]$ , a estequiometria implica também que  $[B]_0 \gg [P]$  e a expressão acima reduz-se a

$$[P] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 [B]_0 t})$$

Esta expressão representa a evolução de uma cinética de primeira ordem em que  $k' = k_1 [B]_0$ .  $k'$  designa-se por **constante aparente** de primeira ordem.

# Reacção reversível de primeira ordem



**Condição inicial:**

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[P] - k_1[A]$$

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 \\ [P] = [P]_0 \end{cases}$$

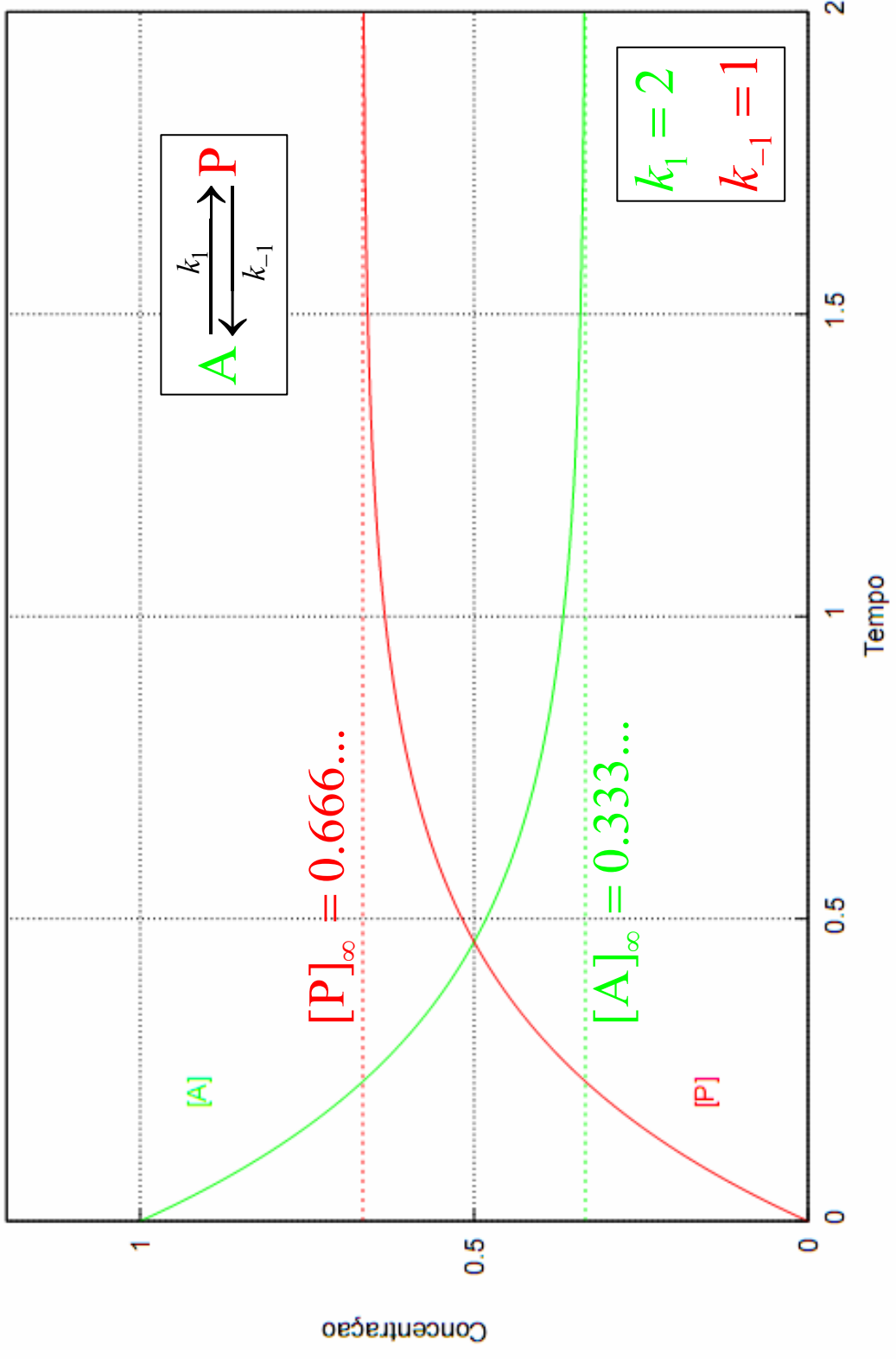
**Solução analítica:**

$$[A] = [A]_0 \frac{k_{-1} + k_1 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]}{k_1 + k_{-1}} \quad [A]_{\infty} = \frac{k_{-1}[A]_0}{k_1 + k_{-1}}$$

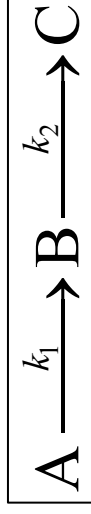
$$[P] = \frac{k_1[A]_0 \{1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]\}}{k_1 + k_{-1}} \quad [P]_{\infty} = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\frac{[P]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_{\text{eq}}$$

# Reacção reversível de primeira ordem



# Reacções consecutivas



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right.$$

**Condições iniciais:**

$$[B]_0 = [C]_0 = 0$$

$\Downarrow$

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0$$

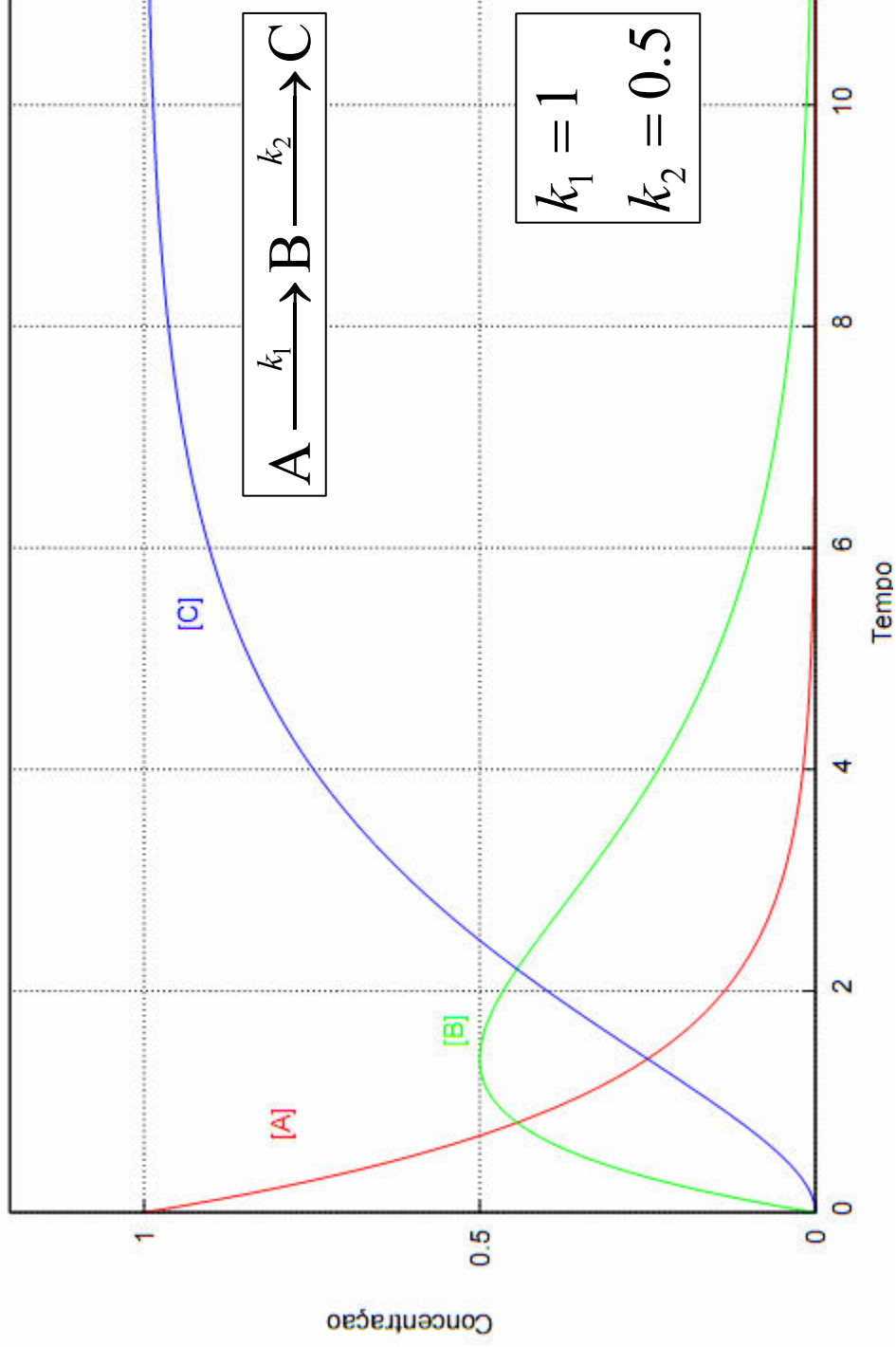
**Solução analítica:**

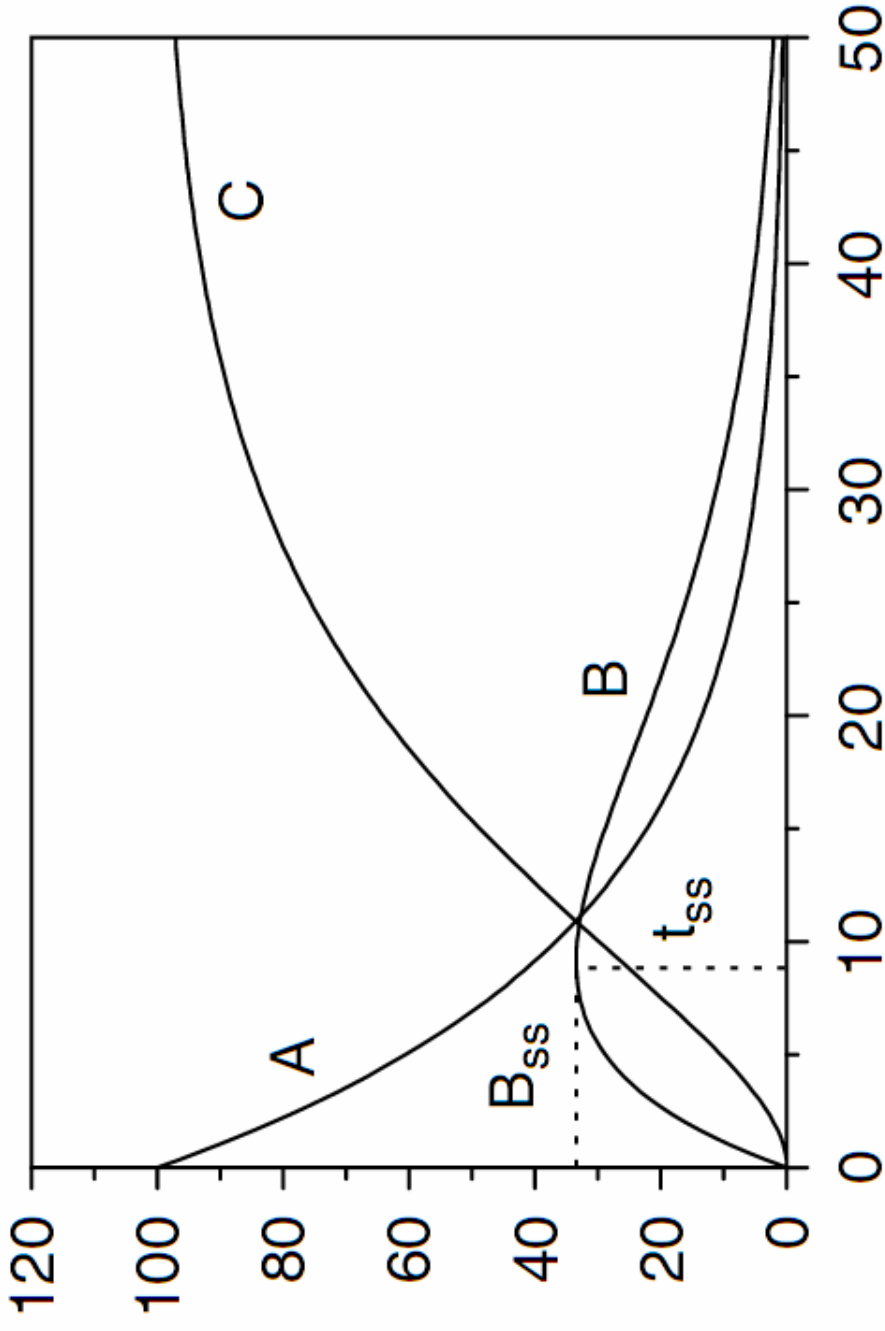
$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = k_1 [A]_0 \frac{\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1}$$

$$[C] = [A]_0 \left[ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \right]$$

# Reacções consecutivas





$t_{ss}$  - tempo para atingir o estado estacionário

$B_{ss}$  - [B] no estado estacionário