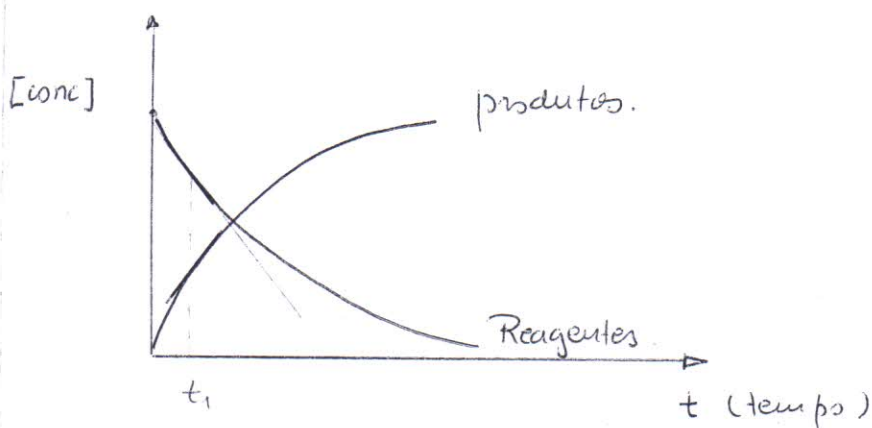


CINÉTICA QUÍMICA

1. Introdução
2. Velocidade de reação
3. Ordem de reação
4. Leis de velocidade
 - 1º ordem
 - 2º ordem
 - pseudo 1º ordem.
5. Tempo de meia-vida
6. Constante de velocidade de reação e efeito da temperatura.
7. Reações reversíveis e condições de equilíbrio químico.

1. - VELOCIDADE DE REAÇÃO



velocidade reação (valor positivo)

$$\text{Reagentes} \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta [c]_r}{\Delta t} = - \frac{d [c]_r}{dt}$$

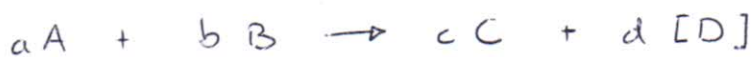
$$\text{Produtos} \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta [c]_p}{\Delta t} = \frac{d [c]_p}{dt}$$

Para o exemplo:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$$

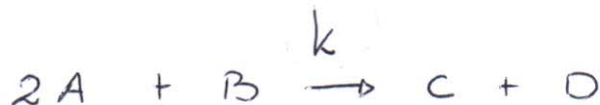
↑
unidades

Generalizando



$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

2- LEI DE VELOCIDADE E ORDEM DE REAÇÃO



$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

' constante de
velocidade de
reação.

Lei de velocidade

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n [B]^m$$

n e m são números inteiros ou fracionários.

Ordem de reação em relação a A = n

Ordem de reação em relação a B = m

ORDEM GLOBAL DE REAÇÃO = $n + m$

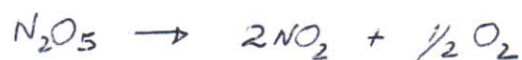
Exemplo: Reação em fase gasosa



$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

3- LEIS DE VELOCIDADE NA FORMA INTEGRADA

a) Reação de 1ª ordem ($\text{A} \xrightarrow{k} \text{produtos}$)



$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{A}]$$

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

$$[\text{A}](0) = \text{A}_0$$

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

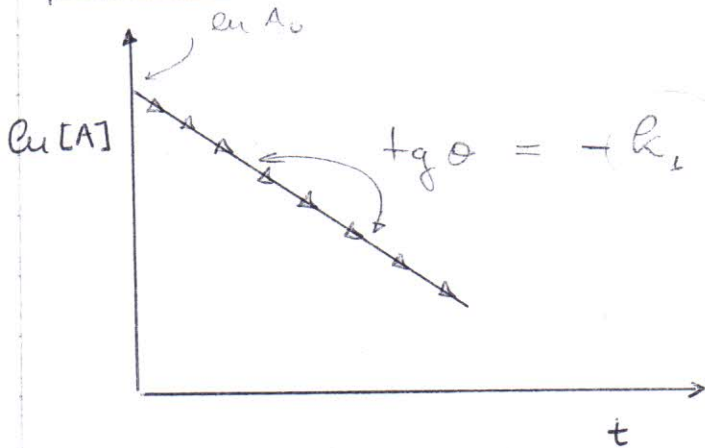
$$\ln [\text{A}] = -k_1 t + c$$

$$t=0 \quad \ln [\text{A}] = \ln \text{A}_0$$

$$\text{ou}$$

$$c = \ln \text{A}_0$$

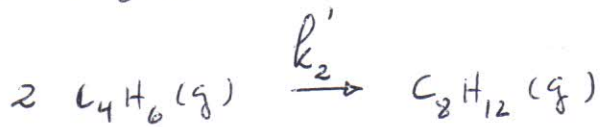
$$\ln\left(\frac{[A]}{A_0}\right) = -k_1 t$$



unidade tempo⁻¹
min⁻¹ ou s⁻¹

b) Reações de 2º ordem (2A → produtos)

Diminuição do butadieno



$$-\frac{d[\text{C}_4\text{H}_6]}{dt} = k_2 [\text{C}_4\text{H}_6]^2$$

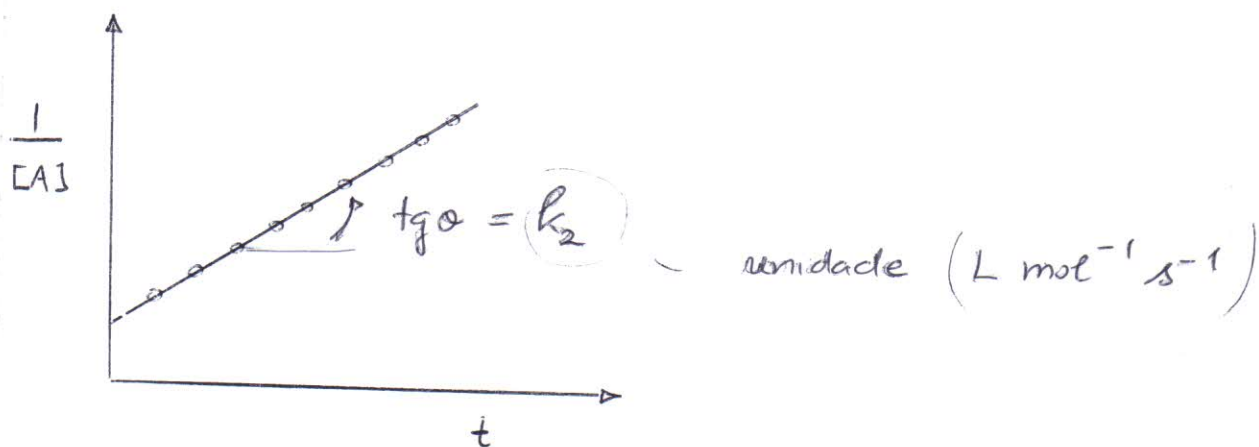
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2, \quad [A](0) = A_0$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt$$

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + c$$

$$c = \frac{1}{A_0}$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{A_0} = k_2 t} \quad ; \quad \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{A_0}$$



c) Reação de pseudo-1^o ordem



$$- \frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Se $[B](0) \gg [A](0)$ então $[B](t) \approx [B](0) = B_0$

$$- \frac{d[A]}{dt} \approx k B_0 [A] \quad (\text{pseudo-1}^{\circ} \text{ ordem})$$

$\downarrow k_1$

$$\boxed{\ln\left(\frac{[A]}{A_0}\right) = -k_1 [A] \quad ; \quad k_1 = k B_0}$$

Resumindo:

1.^o ordem ou pseudo 1.^o ordem \rightarrow gráfico $\ln[A] \times$ tempo
 2.^o ordem \rightarrow gráfico $1/[A] \times$ tempo

4.- TEMPOS DE MEIA-VIDA ($t_{1/2}$)

"É o tempo correspondente a concentração inicial com a metade"

$$t \Rightarrow [C] = C_0/2 \quad \text{ou} \quad [A] = A_0/2$$

1.^o ordem: $t_{1/2} \Rightarrow \ln\left(\frac{A_0/2}{A_0}\right) = -k_1 t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k}$$

independe da concentração inicial.

2.^o ordem

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{A_0} = k_2 t$$

$$\frac{1}{A/2} - \frac{1}{A_0} = k_2 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 A_0}$$

depende da conc. de reagente inicial.

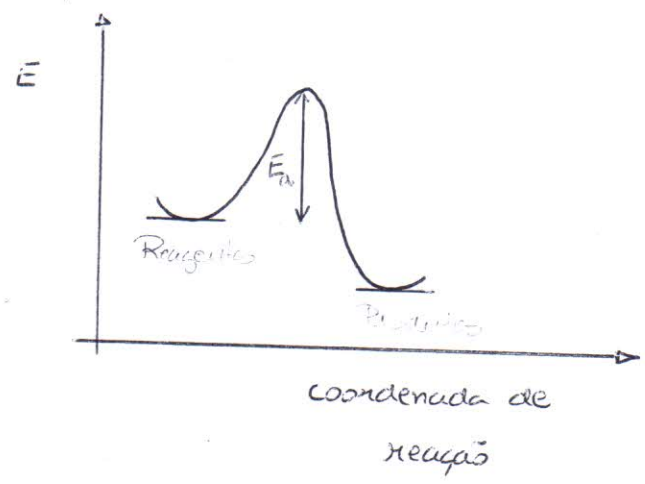
5 - EFEITO DA TEMPERATURA ($k \equiv k(T)$)

Equações de Arrhenius

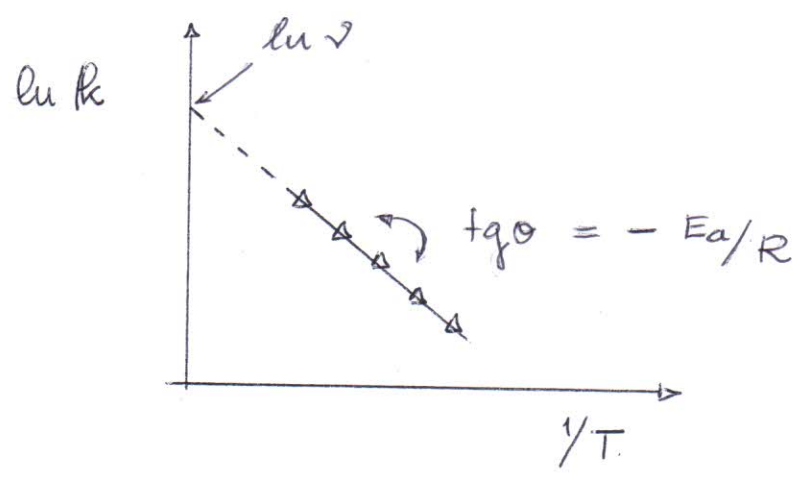
$- E_a / RT$

$k(T) = v e$

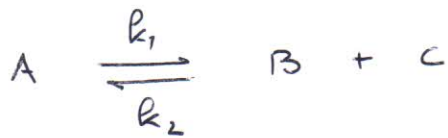
- v : fator pré-exponencial
- E_a : Energia de ativação (de Barreira)
- R : constantes dos gases $1,987 \text{ cal/mol } K^{-1}$
- T : temperatura absoluta (K)



Determinação de E_a e v a partir da medida de k em diferentes temperaturas



6. REAÇÕES REVERSÍVEIS / RELAÇÕES DE EQUILÍBRIO



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C]$$

No equilíbrio $\frac{d[A]}{dt} = 0$ pois $[A] \equiv [A]_{eq} \equiv \text{const.}$

$$k_1[A] = k_2[B][C]$$

ou

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{[B][C]}{[A]} \equiv K_{eq} \quad \text{CONSTANTE DE EQUILÍBRIO}$$

A constante de equilíbrio de uma etapa elementar (ou processo / reação) é a razão entre as constantes de velocidade direta e inversa



(conforme o exemplo)