

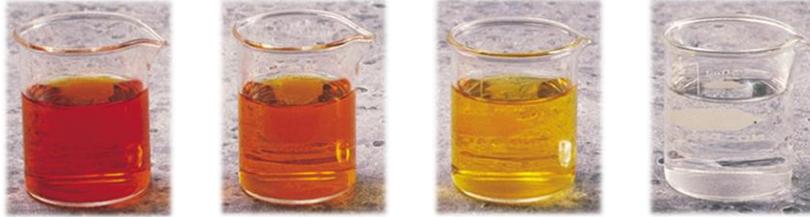
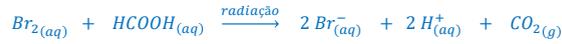


PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

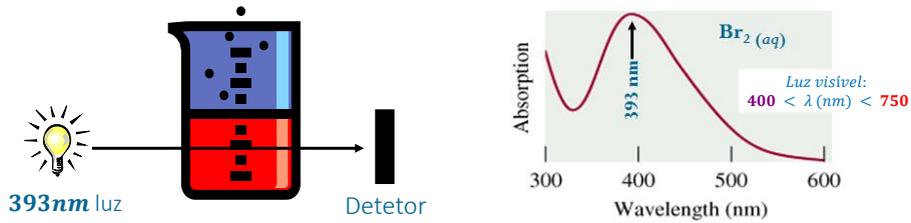
AULA 14

CINETICA QUIMICA

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO



sentido de evolução em termos de reação



3

VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO COM O TEMPO

Taxa de Reação entre Bromo molecular e ácido fórmico a 25°C

Time (s)	[Br ₂] (M)	Rate (M/s)	$k = \frac{\text{rate}}{[\text{Br}_2]} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

Ou seja,

k corresponde ao coeficiente angular da Função de 1º. Grau que representa a relação entre:

Velocidade de reação = Rate = $r = f([\text{Br}_2])$

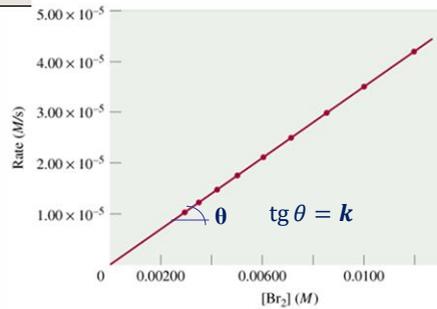
Velocidade Instantânea

Velocidade de reação $\propto [\text{Br}_2]$

Velocidade = $k \cdot [\text{Br}_2] \therefore$

$$k = \frac{\text{Velocidade}}{[\text{Br}_2]} = \frac{r}{[\text{Br}_2]}$$

$k = 3,50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = \text{Constante de Reação}$



4

Reações de 1ª. Ordem

Consideremos uma reação genérica de 1ª. Ordem do tipo



Para esse caso, determinou-se empiricamente que a Lei de Variação da concentração de A em função do tempo ($[A] = f(t)$) seria uma expressão do tipo:

$$(-r_A) = k \cdot [A]$$

Substituindo as parcelas teremos

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

Condições de contorno para a reação:

$$t = 0 \rightarrow [A] = [A]_0 \quad \text{e,}$$

$$t = t \rightarrow [A] = [A]_t$$

Assim,

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \left(\frac{d[A]}{[A]} \right) = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -k \cdot t \rightarrow \ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$$

5

Reações de 1ª. Ordem

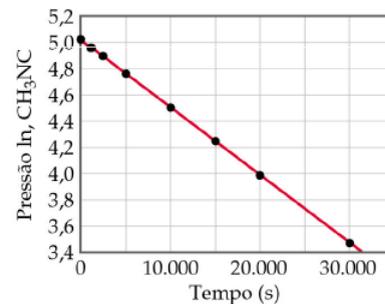
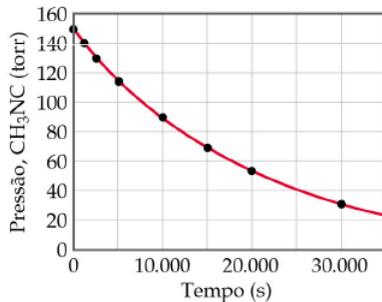
Um gráfico de $\ln[A]_t = f(t)$ é uma reta (\therefore uma Função de 1ª. Grau) na qual:

Coefficiente Angular = $(-k)$

Coefficiente Linear = $\ln[A]_0$

Dado o resultado da integração, recomenda-se o uso do operador matemático (**ln**) para linearizar a expressão

$$\ln[A]_t = -k \cdot t + \ln[A]_0$$



6

Reações de 2ª. Ordem

Consideremos agora uma reação genérica de 2ª. Ordem do tipo



Para esse caso, determinou-se, também empiricamente, a Lei de Variação da concentração de A em função do tempo ($[A] = f(t)$). A expressão é do tipo:

$$(-r_A) = k \cdot [A]^2$$

Substituindo as parcelas teremos

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \cdot dt$$

Para as mesmas Condições de Contorno examinadas pela situação anterior (reação de 1ª. Ordem),
 $t = 0 \rightarrow [A] = [A]_0$ e,

$$t = t \rightarrow [A] = [A]_t$$

teremos,

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \left(\frac{d[A]}{[A]^2} \right) = -k \int_0^t dt$$

$$-\left(\frac{1}{[A]_t} \right) - \left(-\frac{1}{[A]_0} \right) = -k \cdot t \rightarrow \frac{1}{[A]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$$

7

Reações de 2ª. Ordem

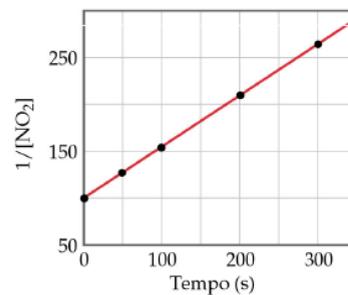
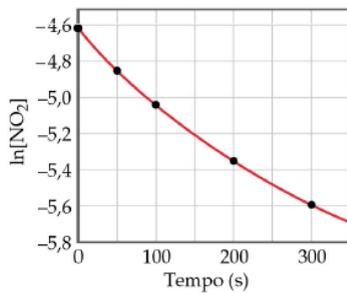
Um gráfico de $\frac{1}{[A]_t} = f(t)$ é uma reta (\therefore uma Função de 1ª. Grau) na qual:

Coefficiente Angular = k

Coefficiente Linear = $1/[A]_0$

Note que para reações de 2ª Ordem, um gráfico do tipo $\ln[A]_t = f(t)$ **não é linear** e assim, para se obter esse este perfil é mais conveniente fazer uso do **inverso** das concentrações

$$\frac{1}{[A]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}$$



8

Reações de Ordem Zero

Para uma reação genérica de Ordem Zero do tipo $A \rightarrow B$

A expressão da cinética será do tipo:

$$(-r_A) = k \cdot [A]^0$$

Assim,

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

Para as Condições de Contorno examinadas convencionalmente,

$$t = 0 \rightarrow [A] = [A]_0 \quad \text{e,} \quad t = t \rightarrow [A] = [A]_t$$

teremos,

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt$$

ou seja,

$$[A] = [A]_0 - k \cdot t$$

9

LEIS DE VELOCIDADE

Problema

Os seguintes dados foram medidos para a reação de óxido nítrico com hidrogênio:



Experimento	$[\text{NO}] \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$	$[\text{H}_2] \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$	$r \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}\right)$
1	0,10	0,10	$1,23 \times 10^{-3}$
2	0,10	0,20	$2,46 \times 10^{-3}$
3	0,20	0,10	$4,92 \times 10^{-3}$

Pede-se:

- Determine a Lei de velocidade para a reação
 - Calcule a constante de velocidade
 - Calcule a velocidade de reação para a situação em que $[\text{NO}] = 0,05 \text{ mol/L}$ e $[\text{H}_2] = 0,15 \text{ mol/L}$
-

10

Reações de 1ª. Ordem

Problema

Sabe-se que reação $2A \rightarrow B$ é de primeira ordem com relação ao reagente A . Se a constante de velocidade da transformação – determinada a 80°C – corresponder a $2,80 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pede-se:

Determine quanto tempo será necessário para que $[A]$ diminua de $0,88 \text{ M}$ para $0,14 \text{ M}$

11

Reações de 2ª. Ordem

Problema

Sabe-se que reação $2A \rightarrow B$ é de segunda ordem com relação ao reagente A . Se a constante de velocidade da transformação – determinada a 80°C – corresponder a $2,80 \times 10^{-2} \text{ Mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pede-se:

- Determine quanto tempo será necessário para que $[A]$ diminua de $0,88 \text{ M}$ para $0,14 \text{ M}$
- O que se poderia dizer a partir de uma análise comparativa entre este resultado e aquele que foi obtido para o problema anterior?

12