



PQI 3221:  
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 15

---

CINETICA QUIMICA

---

## 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,

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

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

---

3

---

## 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),

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

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

teremos,

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

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

---

4

---

## 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,

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

---

5

---

## 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  $[\text{H}_2] = 0,15 \text{ mol/L}$

---

6

---

## 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  $80^{\circ}\text{C}$  – 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  $0,14 \text{ M}$

---

7

---

## 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  $80^{\circ}\text{C}$  – corresponder a  $2,80 \times 10^{-2} \text{ Mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , pede-se:

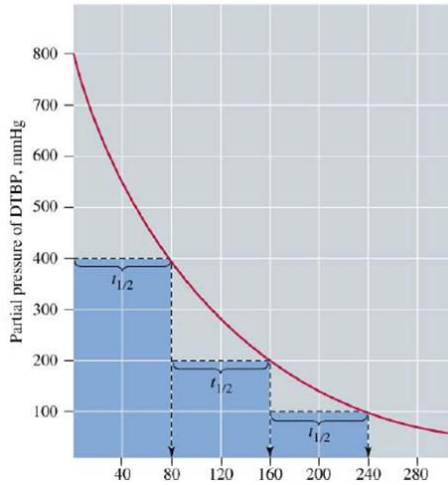
- Determine quanto tempo será necessário para que  $[A]$  diminua de  $0,88 \text{ M}$  para  $0,14 \text{ M}$
- O que se poderia dizer a partir de uma análise comparativa entre este resultado e aquele que foi obtido para o problema anterior?

---

8

## Tempo de Meia-vida

Tempo de Meia-vida ( $t_{1/2}$ ) é o tempo que a concentração de um reagente leva até atingir a metade do seu valor anterior



Esse parâmetro consiste de um modo conveniente de se descrever quão rápido uma reação ocorre especialmente, mas não apenas, se esta for de 1ª Ordem

Uma reação rápida terá valor de  $t_{1/2}$  curto se comparada a outra(s)

| $A \rightarrow \text{produtos}$ |                             |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Meias Vidas ( $n$ )             | $[A] = \frac{[A_0]}{(2^n)}$ |
| 1                               | $[A] = \frac{[A_0]}{2}$     |
| 2                               | $[A] = \frac{[A_0]}{4}$     |
| 3                               | $[A] = \frac{[A_0]}{8}$     |
| 4                               | $[A] = \frac{[A_0]}{16}$    |

9

## Tempo de Meia-vida - Reações de 1ª. Ordem

Para uma reação genérica de 1ª. Ordem do tipo



Teremos, portanto,

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

E assim,

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

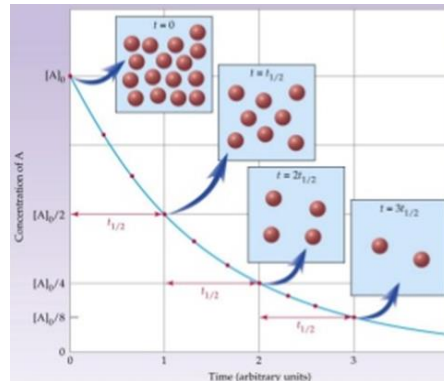
O tempo de meia-vida será tal que:

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

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Substituindo essas condições na expressão geral teremos,

$$t_{1/2} = -\frac{\ln(1/2)}{k} = \frac{0,69}{k}$$



10

## Tempo de Meia-vida - Reações de 2ª. Ordem

Para uma reação genérica de 2ª. Ordem do tipo



Quando, portanto,

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

E assim,

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

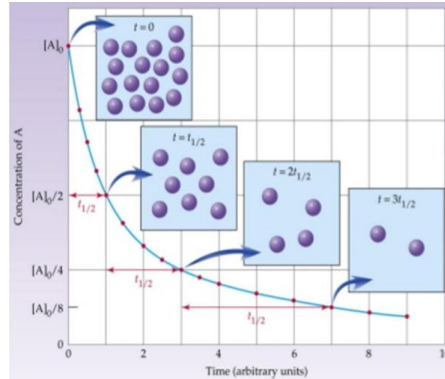
Novamente, o tempo de meia-vida será tal que:

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

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

Substituindo essas condições na expressão teremos,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$$



11

## Tempo de Meia-vida - 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,

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

No caso do tempo de meia-vida

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

e assim,

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

12

Resumo  
Relação entre Ordem de reação, cinética e tempo de meia-vida

| ORDEM | EQUAÇÃO CINÉTICA<br>$v = \text{velocidade}$ | Relação<br>CONCENTRAÇÃO<br>versus TEMPO       | Tempo de<br>MEIA VIDA  |
|-------|---|---|--|
| 0     | $v = k$                                     | $[A] = [A]_0 - k \cdot t$                     | $t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{([A]_0)}{(2 \cdot k)}$ |
| 1     | $v = k \cdot [A]$                           | $\ln[A] = \ln[A]_0 - k \cdot t$               | $t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{(\ln(2))}{k}$          |
| 2     | $v = k \cdot [A]^2$                         | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$ | $t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{(k \cdot [A]_0)}$   |

13

Tempo de Meia-vida

Problema

Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um certo reagente X. A primeira delas, a reação (I), é de Ordem 1 em relação a X e tem tempo de meia-vida  $t_{\frac{1}{2}} = 50$  s. A reação (II) é de Ordem 2 em relação a X e seu  $t_{\frac{1}{2}}$  corresponde à metade daquele estimado para a reação (I). Considerando que a concentração inicial de X nas duas reações é  $X_0 = 1,00$  M, pede-se:

- Em um gráfico de concentração de  $X = f(t)$ , para  $0 < t \text{ (s)} < 200$ , trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com (I) a curva que representa a reação de Ordem 1 e, com (II), a que representa a reação de Ordem 2.
- Esses comportamentos seriam esperados? Porque? Justifique sua resposta com base em conceitos de cinética química.

14

---

## Tempo de Meia-vida

### Problema

A cinética de decomposição de uma substância em solução aquosa foi estudada usando uma série de soluções desse material com concentrações iniciais diferentes. Para cada solução determinou-se o correspondente tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ). Os resultados aparecem indicados na tabela a seguir.

|                 |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| $C_o$ (Mol/L)   | 4,675 | 1,698 | 0,724 | 0,288 |
| $t_{1/2}$ (min) | 87,17 | 240,1 | 563,0 | 1414  |

A partir desses dados, determine:

- A ordem da reação; e
- O valor da constante de velocidade ( $k$ )