



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 16

CINETICA QUIMICA

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

3

SOLUÇÃO

A expressão geral da Lei de Velocidade para esse processo será do tipo

$$r = -k \cdot [\text{NO}]^x \cdot [\text{H}_2]^y$$

Para calcular a constante de velocidade podemos substituir na expressão geral os dados do experimento n.1,

$$r_1 = -k \cdot (0,1)^x \cdot (0,1)^y = 1,23 \cdot 10^{-3}$$

Observando agora o experimento n.2,

$$r_2 = -k \cdot (0,1)^x \cdot (0,2)^y = 2,46 \cdot 10^{-3}$$

$$r_2 = -k \cdot (0,1)^x \cdot (0,1)^y \cdot 2^y = 2,46 \cdot 10^{-3}$$

Dividindo r_2 por r_1 teremos

$$\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{2^y}{1} = \frac{2,46 \cdot 10^{-3}}{1,23 \cdot 10^{-3}} \rightarrow 2^y = 2 \rightarrow y = 1$$

No caso do experimento n.3,

$$r_3 = -k \cdot (0,2)^x \cdot (0,1)^y = 4,92 \cdot 10^{-3}$$

$$r_3 = -k \cdot (0,1)^x \cdot 2^x \cdot (0,1)^y = 4,92 \cdot 10^{-3}$$

Dividindo r_3 por r_1 teremos

$$\left(\frac{r_3}{r_1}\right) = \frac{2^x}{1} = \frac{4,92 \cdot 10^{-3}}{1,23 \cdot 10^{-3}} \rightarrow 2^x = 4 \rightarrow x = 2$$

4

SOLUÇÃO

Portanto, a expressão da Lei de Velocidade para esse processo será

$$r = -k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]$$

Para estimar o valor da constante de velocidade podemos, por exemplo, substituir os resultados obtidos durante o experimento n.1 na expressão geral,

$$r_1 = -k \cdot (0,1)^2 \cdot (0,1) = 1,23 \cdot 10^{-3}$$

Assim,

$$k = 1,23 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Por fim, no momento em que $[NO] = 0,05 \text{ mol/L}$ e $[H_2] = 0,15 \text{ mol/L}$, durante a evolução do experimento n.2, a velocidade instantânea será

$$r = -1,23 \cdot (0,05)^2 \cdot (0,15)^1 = -4,61 \cdot 10^{-4} \text{ M/s}$$

5

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 $2,80 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pedese:

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

6

SOLUÇÃO

Uma cinética que é reconhecidamente de 1º. Ordem terá expressão geral do tipo

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

Assim, rearranjando seus termos teremos,

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

$$t = \frac{1}{2,80 \cdot 10^{-2}} \cdot \ln\left(\frac{0,88}{0,14}\right)$$

$$\mathbf{t = 65,6 \text{ segundos}}$$

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°C – corresponder a $2,80 \times 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 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

SOLUÇÃO

Já uma cinética que é reconhecidamente de 2ª Ordem será do tipo

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

Também aqui, se os termos forem rearranjados

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

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

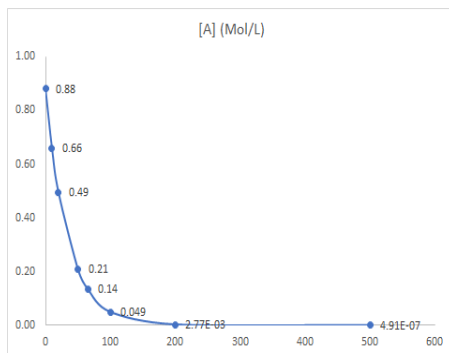
$$t = \frac{1}{2,80 \cdot 10^{-2}} \cdot \left[\frac{0,88 - 0,14}{0,88 \cdot 0,14} \right]$$

$$t = 214 \text{ segundos}$$

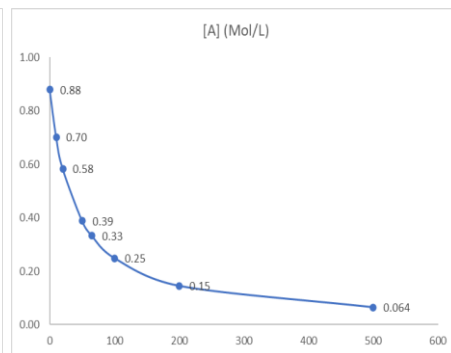
9

SOLUÇÃO

Cinética de 1ª. Ordem



Cinética de 2ª. Ordem



Cinética de 1ª. Ordem tendem a ser mais rápidas do que suas homólogas de 2ª. Ordem.

O exemplo em questão é bastante ilustrativo. A $[A] = 0,05 \text{ mol/L}$, após transcorrerem cerca de 100 s para uma cinética de ordem 1, enquanto que se o processo tivesse comportamento cinético de ordem 2, esse período seria da ordem de 660 s

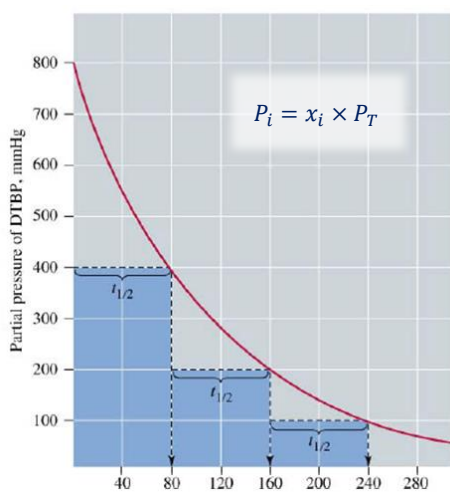
10

TEMPO DE MEIA-VIDA

11

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	$[A] = \frac{[A_0]}{16}$

12

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,

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

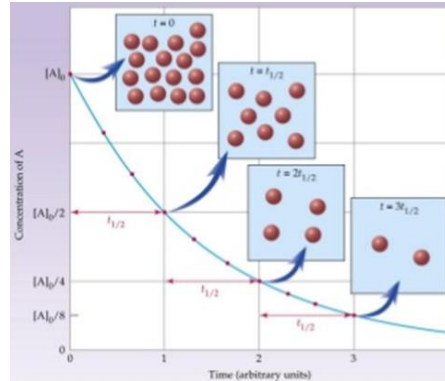
O tempo de meia-vida será tal que:

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

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

Substituindo essas condições na expressão geral teremos,

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



13

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,

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

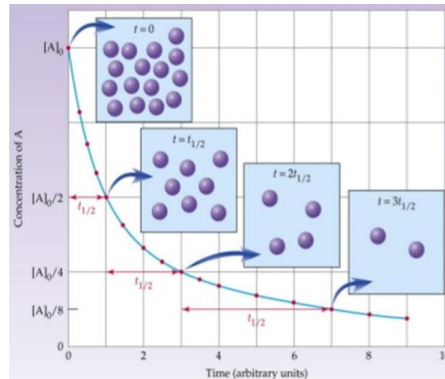
Novamente, o tempo de meia-vida será tal que:

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

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

Substituindo essas condições na expressão teremos,

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



14

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,

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

Condições de Contorno examinadas convencionalmente,

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

Assim, 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,

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

15

Resumo

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

ORDEM	EQUAÇÃO CINÉTICA <i>v</i> = velocidade	Relação CONCENTRAÇÃO versus TEMPO	Tempo de 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	$v = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$	$t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{(k \cdot [A]_0)}$

16

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 2 em relação a *X* e tem tempo de meia-vida $t_{1/2} = 50$ s. A reação (*II*) é de Ordem 1 em relação a *X* e seu $t_{1/2}$ 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 2 e, com (*II*), a que representa a reação de Ordem 1.
- Esses comportamentos seriam esperados? Porque? Justifique sua resposta com base em conceitos de cinética química.

17

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_0 (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)

18