



PQI 3221:  
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 17

---

TEMPO DE MEIA-VIDA

---

## 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.

---

3

---

## Solução

Reação I: Ordem 2

$X \rightarrow \text{Produtos}$

$$r_X = kC_X^2 \quad \text{e} \quad t_{1/2} = 50 \text{ s}$$

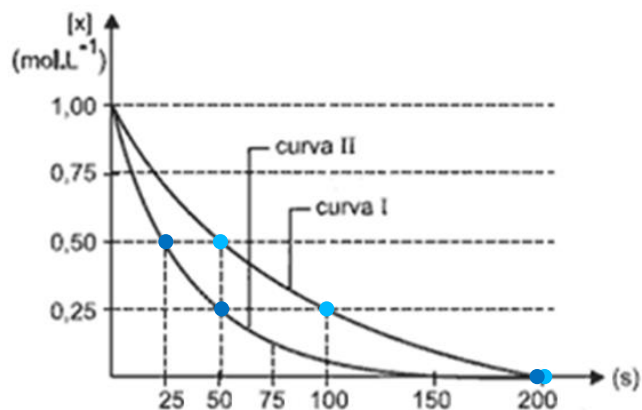
$$\left(\frac{1}{C_X}\right) = \left(\frac{1}{C_{X,0}}\right) + kt$$

Reação II: Ordem 1

$X \rightarrow \text{Produtos}$

$$r_X = kC_X^1 \quad \text{e} \quad t_{1/2} = 25 \text{ s}$$

$$\ln C_X = \ln C_{X,0} - kt$$



---

4

## Solução

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

Admitindo condições semelhantes para outros parâmetros (T, P, etc.) envolvidos no processo, as reações de ordem 1 são efetivamente mais rápidas do que as de Ordem 2. Esse efeito foi também percebido no caso presente para a situação em que  $[X_0] = 1.0 M$

Por outro lado, o que causa alguma estranheza é que ambas as reações chegaram, simultaneamente, ao esgotamento da concentração do reagente ( $[X_f] = 0.0 M$ ) exatamente ao mesmo tempo, em  $t = 200 s$

5

## Tempo de Meia-vida

### Problema

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

$C_0$ (Mol/L)	4,675	1,698	0,724	0,288
$t_{\frac{1}{2}}$ (min)	87,17	240,1	563,0	1414

A partir desses dados, determine:

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

6

Solução

ORDEM	EQUAÇÃO CINÉTICA v = 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	$v = k \cdot [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k \cdot t$	$t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{(k \cdot [A]_0)}$

7

Solução

Ordem Zero:

$$t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \left(\frac{C_0}{2k}\right) \rightarrow k = \left[\frac{C_0}{2 \cdot t_{\left(\frac{1}{2}\right)}}\right]$$

Substituindo valores para essa situação teremos

$C_0$	$t_{\left(\frac{1}{2}\right)}$	$k$
4,675	87,17	2.68E-02
1,698	240,1	3.52E-03
0,724	563	6.43E-04
0,288	1414	1.02E-04

≠

8

---

## Solução

1ª. Ordem:

$$t_{\frac{1}{2}} = \left( \frac{\ln 2}{k} \right) \rightarrow k = \left[ \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} \right]$$

Substituindo valores para essa situação teremos

$C_0$	$t_{\frac{1}{2}}$	$k$
4,675	87,17	7.95E-03
1,698	240,1	2.89E-03
0,724	563	1.23E-03
0,288	1414	4.90E-04

---

9

---

## Solução

2ª. Ordem:

$$t_{\frac{1}{2}} = \left( \frac{1}{k \cdot C_0} \right) \rightarrow k = \left[ \frac{1}{t_{\frac{1}{2}} \cdot C_0} \right]$$

Substituindo valores para essa situação teremos

$C_0$	$t_{\frac{1}{2}}$	$k$
4,675	87,17	2.45E-03
1,698	240,1	2.47E-03
0,724	563	2.45E-03
0,288	1414	2.46E-03

Logo, trata-se de uma reação de **Ordem 2**, com valor (aproximado) de  $k = 2.46 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$

---

10

---

## ENERGIA DE ATIVAÇÃO ( $E_a$ )

11

---

### Modelos de Colisão

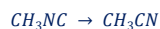
Sabe-se que, excetuando-se classes de reações muito bem definidas, como as Reações Criogênicas, e as Reações Biológicas, essas últimas que necessitam de temperaturas controladas para seu desenvolvimento, a velocidade de reação aumenta, a medida que a temperatura for elevada, ao menos até determinado ponto

A lei da velocidade não contém nenhum termo que leve em conta a temperatura, mas essa interdependência fica oculta (ou implícita) na Constante de Velocidade ( $k$ )

Nesse contexto, o efeito da temperatura pode ser entendido com um fator externo de intervenção sobre o processo

Exemplo:

Considere a reação de 1ª Ordem em que metil-isocianida se transforma em acetonitrila (ou seja, cianeto de metila)



Após serem realizados diversos ensaios experimentais, notou-se que conforme a temperatura no interior do reator for elevada de 190°C para 250°C a velocidade da transformação ( $r$ ) se intensifica. Percebeu-se ainda, que isso se deve a um incremento no valor da constante de velocidade ( $= k$ ), desde  $2.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (190°C) para  $3.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (250°C), ou seja, de algo próximo a 125 vezes!

Portanto, e como é possível observar, o efeito da temperatura neste caso é 'dramático'!

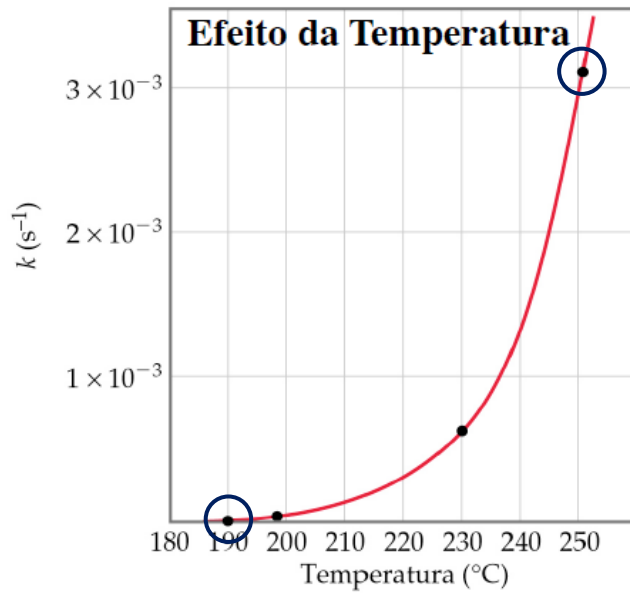
Mas, ... por que isso ocorre?

---

12

---

Modelos de Colisão



13

---

Modelos de Colisão

Premissas capazes de explicar esse fenômeno:

A) Em sistemas envolvendo dois (ou mais) reagentes (que são os mais comuns), as moléculas devem interagir, ou seja, colidir para que se formem produtos

B) ↑ número de colisões → ↑ r

C) ↑ número de moléculas presentes → ↑ P (probabilidade de colisão) → ↑ Efeito da Concentração

D) ↑ T → ↑ Taxa (= Quantidade) de Energia disponível → ↑ r

Efeito da Temperatura

---

14

---

## Modelos de Colisão

Há, no entanto, um problema....

Nem todas as colisões levam a produtos! Na realidade, somente uma fração bastante pequena desses choques resulta em transformação de matéria!!

Fatos:

- O modelo de colisão se baseia na teoria cinética molecular e explica os efeitos da concentração e da temperatura sobre a velocidade de reação no nível molecular
- Em um sistema composto apenas por gases podem ocorrer cerca de  $10^{10}$  *colisões por segundo*
- Se cada colisão produzisse uma reação,  $r \rightarrow 10^6$  (mol/L)/s para esse caso
- Em sistemas gasosos, estima-se que apenas  $1 : 10^{13}$  *colisões* origine, de fato, uma transformação
- Para que uma reação ocorra, deve haver redistribuição de energia em níveis suficientes para que (i) certas ligações nas moléculas de reagentes se quebrem, (ii) as partes se aproximem; e, (iii) estas se liguem gerando outra molécula (= produto)

---

15

---

## Fatores de Orientação

Portanto, a verdade é não basta haver colisão!

Para que uma reação ocorra, as moléculas dos reagentes devem colidir...  
com Energia suficiente para formar produtos (= intensidade)

A essa energia dá o nome de Energia de Ativação ( $E_a$ )

Além disso, a colisão deve se dar em um sentido correto de orientação (= fator de orientação)

Suponha-se o caso que descreve a Etapa 1 do funcionamento do leito catalítico instalado no sistema de escapamento de automóveis leves. Aqui, que óxido nitroso reage com óxido de nitrogênio para formar dióxido de nitrogênio, e nitrogênio gasoso:



Há três maneiras possíveis para que as moléculas de  $N_2O$  e de  $NO$  possam colidir.

No entanto, dentre essas possibilidades, apenas uma será *efetiva*, enquanto as demais não proporcionarão os resultados esperados em termos de transformação de matéria

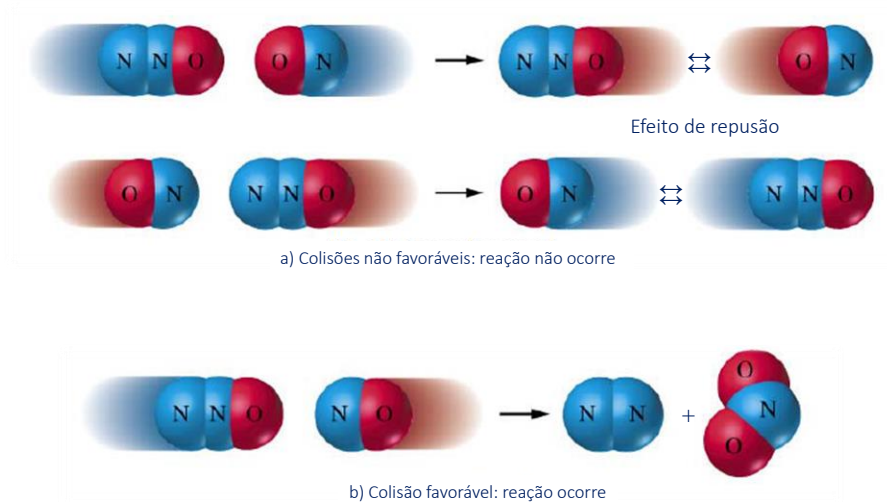
---

16



---

## Fatores de Orientação



17

---

## Energia de Ativação ( $E_a$ )

Postulados de Arrhenius:

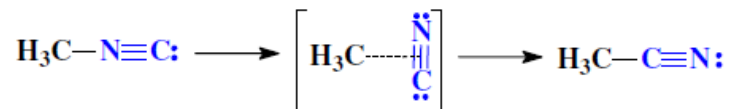
- Em muitos sistemas reacionais, as transformações ocorrem por interação *intra*- (apenas um reagente), ou *inter*- (dois ou mais reagentes) moléculas
- As moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para reagir sozinhas ou com outras moléculas
- Essa quantidade mínima de energia deve ser suficiente para que as ligações existentes entre os átomos que compõe a estrutura molecular dos reagentes se quebrem
- Chama-se de Energia de Ativação ( $E_a$ ) a quantidade de energia mínima necessária para iniciar uma reação química

---

18

## Energia de Ativação ( $E_a$ )

Considere novamente o rearranjo da metil-isocianida:  $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$



Na estrutura  $H_3C-N \equiv C$ , a ligação  $C-N$  irá 'se retorcer' até quebrar, ficando a parte  $N \equiv C$  inscrita no plano ortogonal à parte  $H_3C$

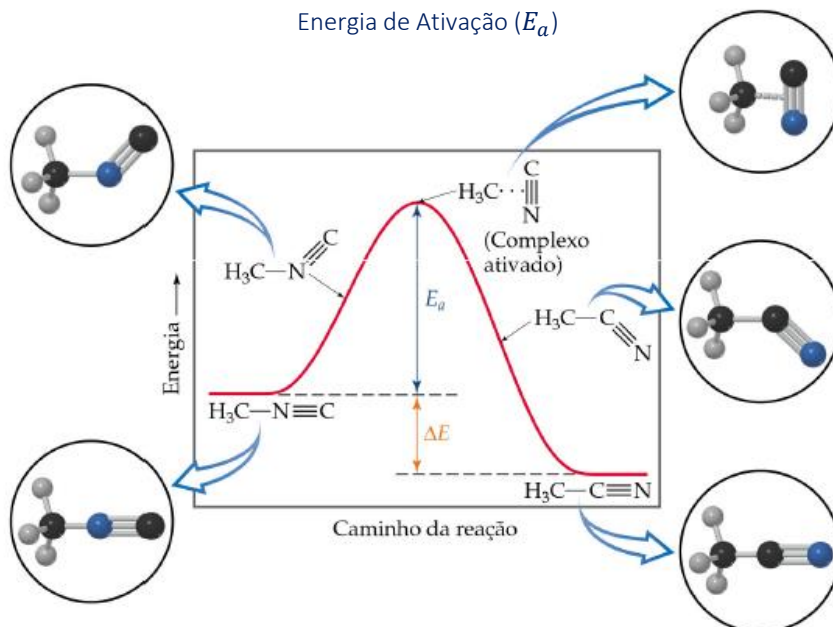
A essa estrutura dá-se o nome de Complexo ativado ou Estado de Transição

A energia necessária para que ocorram a 'dobra' e a 'quebra' da ligação na forma como estas estão descritas acima é, portanto, a Energia de ativação ( $E_a$ )

Uma vez que a ligação  $C-N$  se rompe, a parte  $N \equiv C$  pode continuar a girar formando uma ligação  $C-C \equiv N$

19

## Energia de Ativação ( $E_a$ )



20

---

## Energia de Ativação ( $E_a$ )

Postulados de Arrhenius:

- i. Em muitos sistemas reacionais, as transformações ocorrem por interação *intra-* ou *entre* moléculas
- ii. As moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para reagir sozinhas ou com outras moléculas que (...)
- iii. Essa quantidade mínima de energia deve ser suficiente iniciar a reação, ou seja, para romper as ligações existentes entre os átomos que compõe a estrutura molecular dos reagentes (...)
- iv. (...) esta quantidade (mínima) de energia Chama-se de Energia de Ativação ( $E_a$ ) a quantidade de energia mínima necessária para iniciar uma reação química

---

21

---

## Energia de Ativação ( $E_a$ )

A variação de energia (=  $\Delta E$ ) é a diferença entre as energias de reagentes ( $CH_3NC$ ) e produtos ( $CH_3CN$ )

A energia de ativação ( $E_a$ ) é a diferença entre as energias dos reagentes (neste caso, o  $CH_3NC$ ), e a do estado de transição

Observe também que o rearranjo da metil-isocianida é Exotérmico, caso de



Então, a reação inversa será Endotérmica



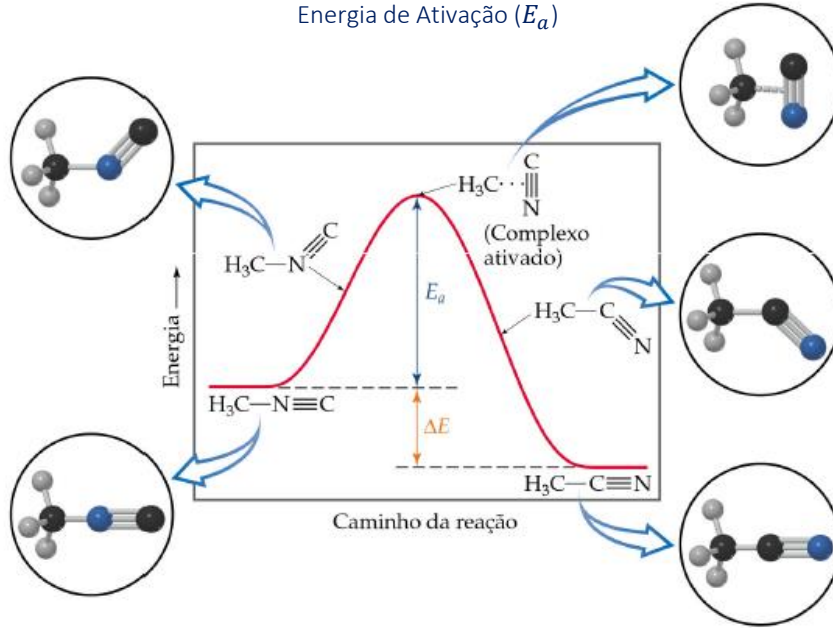
A barreira energética a ser vencida para que a reação inversa ( $E_{total}^{inv}$ ) ocorra corresponde a:

$$E_{total}^{inv} = \Delta E + E_a$$

---

22

Energia de Ativação ( $E_a$ )



23

Energia de Ativação ( $E_a$ )

Observando em mais detalhes a parcela correspondente a  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \Delta E_{reação} = \sum E_R - \sum E_P$$

Para o caso presente essa expressão corresponde a

$$\Delta E = E_{CH_3NC} - E_{CH_3CN} = h_{CH_3NC}^{Ti} - h_{CH_3CN}^{Tf}$$

Já o valor de  $E_a$  poderá ser estimado da seguinte forma:

$$E_a = E_R - E_{ET} = h_R^{Ti} - h_{ET}^{Tf}$$

Por outro lado,  $\Delta E$  e  $E_a$  são influenciadas pela temperatura ( $T$ ) do sistema em suas condições inicial e final

Nesse âmbito:  $r = f(T)$

Portanto, a velocidade da reação ( $r$ ) varia em função de  $E_a$ , de forma que:  $r = f\left(\frac{1}{E_a}\right)$

24