

Leis de velocidade integradas

As leis de velocidade expressas na forma de *diferencias* podem ser *integradas*, de modo que trabalhemos com a concentração em função do tempo.

Veja as cinéticas para reações de primeira e segunda ordem:

Integração das leis de velocidade:

Reações de 1ª ordem: $A \rightarrow P$

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

no início para $t=0$ $[A] = [A]_0$

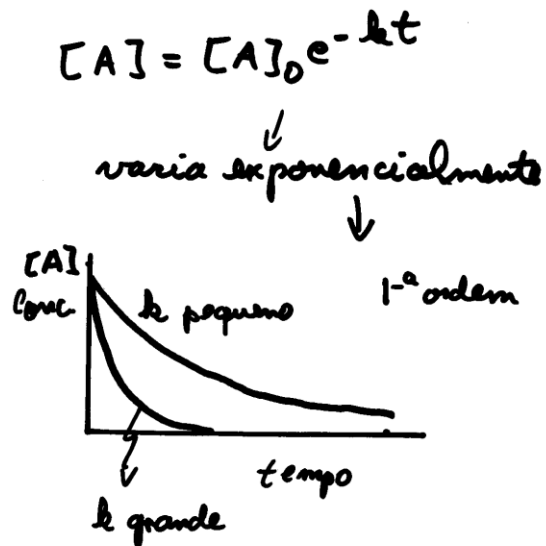
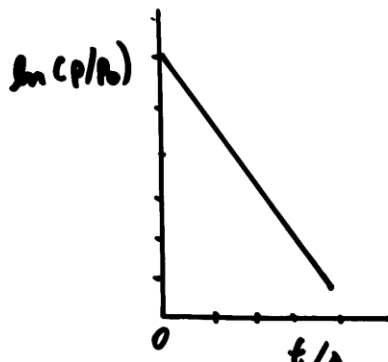
no tempo $t=t$ $[A]$

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

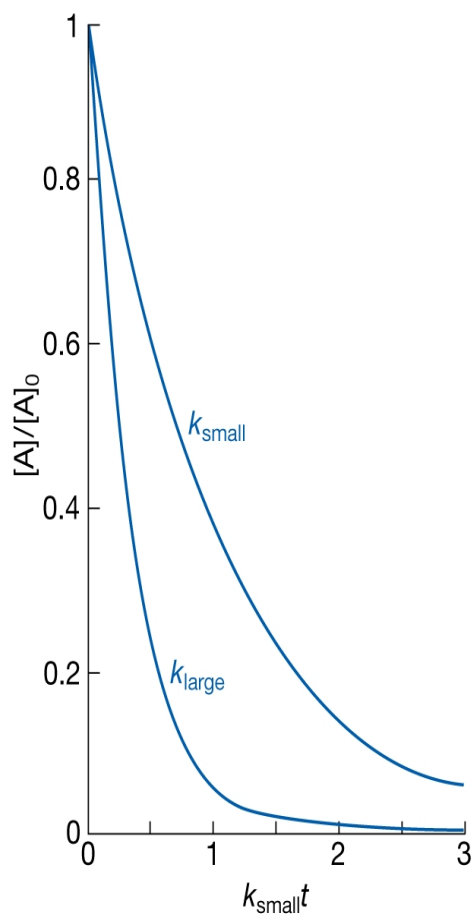
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

O gráfico de $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ vs t

fornece uma reta com coeficiente angular k



O decaimento exponencial de um reagente, de uma reação de primeira ordem, permite verificarmos que quanto maior for a constante de velocidade, mais rápido será o decaimento.



$$k_{\text{grande}} = 3 k_{\text{pequeno}}$$

k representa uma medida conveniente da reatividade química

Meias – vidas, $t_{1/2}$

- é o intervalo de tempo no qual a concentração de [A] cai de $[A]_0$ até $[A]_0 / 2$, na reação de primeira ordem.

$$kt_{1/2} = - \ln (\frac{1}{2}[A]_0 / [A]_0) = - \ln \frac{1}{2} = \ln 2$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \qquad (\ln 2 = 0,693)$$

observe que a meia – vida não depende da concentração inicial! somente para reações de primeira ordem.

Nos processos radioativos, que são todos de primeira ordem, as velocidades são expressas em termos das meia-vida. Assim, dizer

que a meia-vida do *rádio* é de 1690 anos significa que sua k é

$$\ln 2 / 1690 \text{ anos}^{-1} = 1,301 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

Reações de 2ª ordem

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad n=2$$

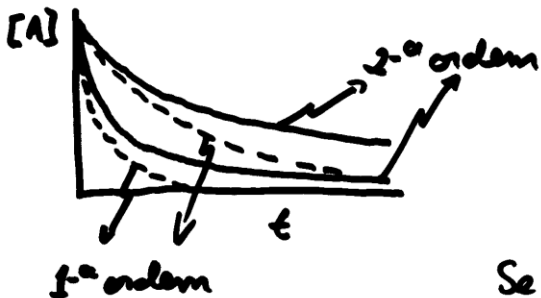
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\text{ou } [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

fazendo o gráfico de $1/[A]$ vs t deve dar uma reta
re for de 2ª ordem

e o valor de k pela inclinação ($M^{-1}s^{-1}$)

Compare a variação da concentração do reagente vs tempo para uma reação de 2ª ordem e de 1ª ordem!



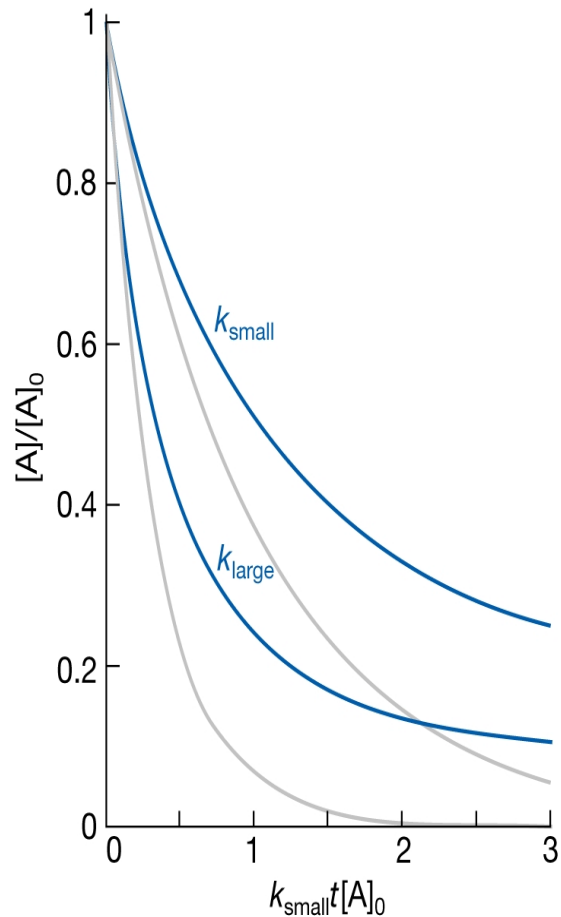
lembra que nas reações de 1ª ordem o decaimento é exponencial.



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

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]}$$

as curvas mais claras correspondem as do decaimento de primeira ordem com velocidade inicial igual à da de segunda ordem. $k_{\text{grande}} = 3 k_{\text{pequena}}$



para reações de segunda ordem, se $[A] = [A]_0 / 2$ em $t = t_{1/2}$

encontra-se que a meia-vida do reagente A consumido é

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

TABELA : LEIS DE VELOCIDADES INTEGRADAS:

Ordem	Reação	Leis de Velocidade	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k$ $kt = x$ para $0 \leq x \leq [A]_0$	$[A]_0 / 2k$
1	$A \rightarrow P$	$v = k[A]$ $kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$\ln 2 / k$
2	$A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$ $kt = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$1 / k[A]_0$



$$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$$



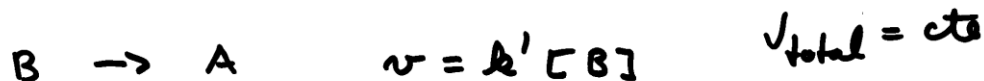
$$kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$$

$x = [P]$, $v = \frac{dx}{dt}$; desconsiderar reação reversa.

Vamos considerar, agora, as reações inversas, que estejam próximas ao equilíbrio químico, ambas de primeira ordem (como exemplo certas reações de isomerização):

ALCANÇANDO O EQUILÍBRIO

$A \rightleftharpoons B$ re ambas de 1.^a ordem



\therefore a velocidade completa: $\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{-k[A]}_{\text{consumo}} + \underbrace{k'[B]}_{\text{forma}}$

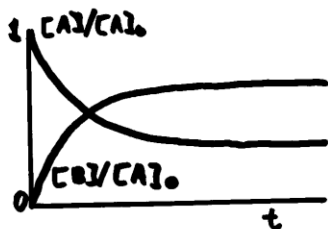
- conc inicial: $[A] = [A]_0$ e $[B] = 0$

$\therefore [A] + [B] = [A]_0$ a qualquer t

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k+k')[A] + k'[A]_0$$

cuya solução é $[A] = \left\{ \frac{k' + k e^{-(k+k')t}}{k+k'} \right\} [A]_0$

e a dependência com o tempo resulta no gráfico:



$t \rightarrow \infty$, as conc. de equilíbrio

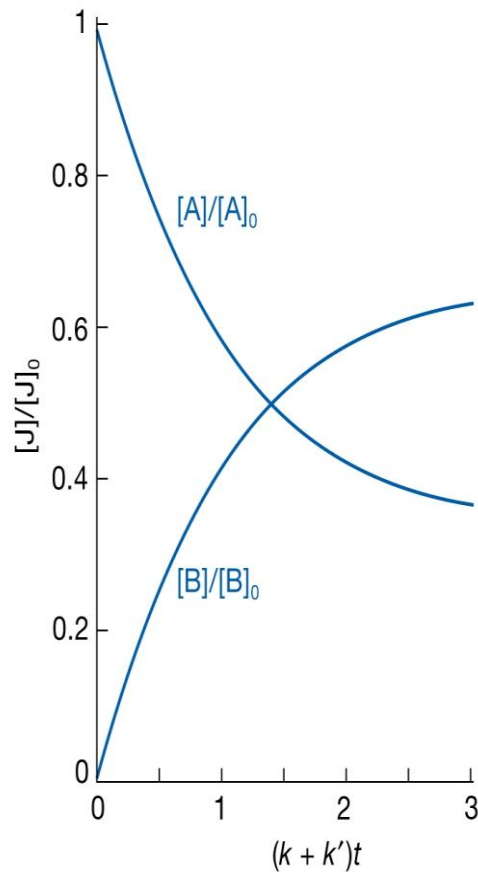
$$[A] = \frac{k'[A]_0}{k+k'}$$

$$[B] = [A]_0 - [A] = \frac{k[A]_0}{k+k'}$$

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k}{k'}$$

relaciona a constante de equilíbrio com as k 's.

**o avanço das concentrações para o equilíbrio na reação $A = B$
que é de primeira ordem nos dois sentidos,
 $k = 2k'$**



quando $t \rightarrow \infty$ as concentrações atingem o valor de equilíbrio

$$[A]_{\text{eq}} = k' [A]_0 / (k + k')$$

$$[B]_{\text{eq}} = [A]_0 - [A]_{\infty} = k[A]_0 / (k + k')$$

e $K = [B]_{\text{eq}} / [A]_{\text{eq}} = k / k'$

ou $k[A]_{\text{eq}} = k'[B]_{\text{eq}}$

Métodos de relaxação

- é o processo de retorno de um sistema ao estado de equilíbrio, depois de ter sido perturbado. Assim, o equilíbrio é restabelecido, i.é, a composição é reajustada nas novas condições. Pode ser ocasionado por um pulso de temperatura (radiação de laser, microondas, descarga elétrica, técnicas de pulso de pressão). Se a reação $A = B$ de primeira ordem é perturbada por um pulso de temperatura, a composição relaxa exponencialmente para a nova composição por

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \quad 1/\tau = k_a + k_b$$

x é o afastamento em relação ao equilíbrio, na nova T , e x_0 é o afastamento imediatamente depois do salto de temperatura.

A e B relaxam para o novo equilíbrio a uma velocidade dada pela soma das duas k nas novas condições,

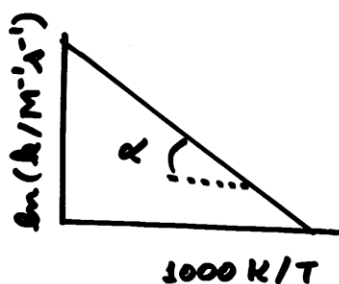
$$K = k_a / k_b$$

É observado experimentalmente que em muitas reações o gráfico de $\ln k$ vs $1/T$ leva a uma reta. A explicação do comportamento matemático é dado pela forma da

EQUAÇÃO DE Arrhenius

$$- \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{empírica})$$

o gráfico de $\ln k$ vs $1/T \rightarrow$ reta!



$$\alpha = -E_a/R$$

$$1/T = 0 \rightarrow \ln A$$

$$- k = A e^{-E_a/RT}$$

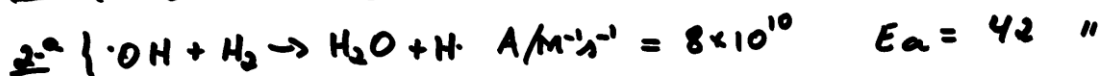
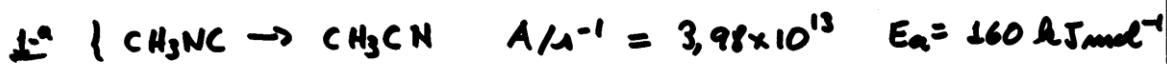
A - fator pré-exponencial ou de frequência colisional independente da energia das moléculas.

E_a - energia de ativação: energia mínima que os reagentes devem possuir para formar produtos. (\sim menor que a energia p/romper ligações)

$e^{-E_a/RT}$ - fração de moléculas com energia suficiente (em excesso) para formar produtos de reação.

obedece à distribuição de Boltzmann

$$- \text{também } k \propto e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \text{ ou } -RT \ln k \propto \Delta G^\ddagger$$



EM ALGUNS CASOS E_a VARIA COM T , \therefore

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \text{ tb é a eq. Arrhenius}$$

se $d(1/T) = -dT/T^2$ então

$$E_a = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)}$$

Se considerarmos E_a independente de T

a integração fornece: $\ln k = -E_a/RT + \frac{\ln A}{T}$

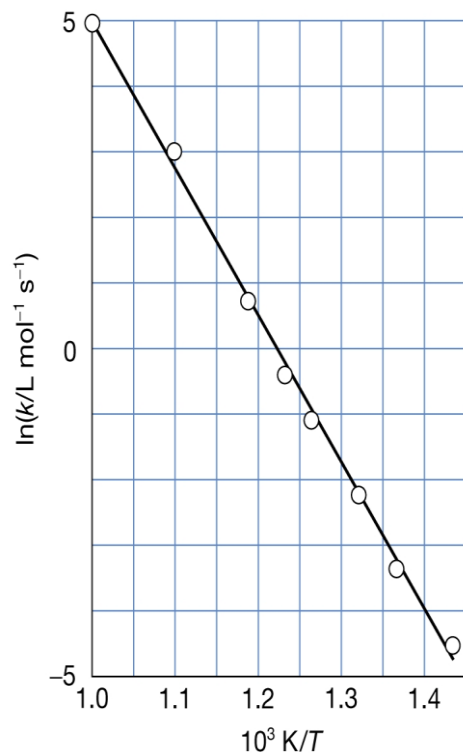
- para determinados intervalos de temperatura o $\ln k$ vs $1/T$ também permite obter E_a mesmo se não for uma reta!

- quanto maior E_a maior a dependência k com a temperatura.

ou

- quanto maior E_a maior a variação da constante de velocidade, k , com a T .

Exemplo de um gráfico de Arrhenius para uma reação de segunda ordem. Como pode ser determinado o valor dos parâmetros E_a e A ?

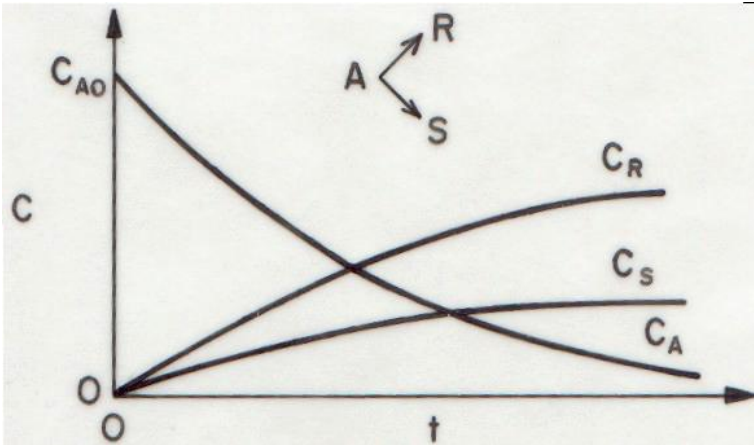
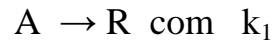


quais são as unidades do fator pré-exponencial ou fator de frequência a partir do gráfico?

Reações Paralelas

uma reação onde o reagente A se decompõe ou é consumido, através de dois caminhos possíveis, sendo cada um deles uma reação elementar.

Assim:



As velocidades de conversão dos três componentes é:

$$-d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (\text{eq. 1})$$

$$d[R]/dt = k_1[A] \quad (\text{eq. 2}) \quad \text{e} \quad d[S]/dt = k_2[A] \quad (\text{eq. 3})$$

$$-d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (\text{eq. 1})$$

$$d[R]/dt = k_1[A] \quad (\text{eq. 2}) \quad \text{e} \quad d[S]/dt = k_2[A] \quad (\text{eq.3})$$

- para uma *reação simples* basta apenas *uma equação de velocidade* para determinar o fenômeno completo, enquanto que aqui é necessária mais de uma equação.

A integração da equação (1), fornece: $-\ln([A]/[A_0]) = (k_1 + k_2)t$

- esta única equação não descreve completamente o comportamento das reações paralelas. A obtenção de uma *outra relação* entre estas duas constantes de velocidade é obtida pela divisão das equações de velocidades dos produtos entre si: a divisão da (eq. 2) pela (eq.3):

$$(d[R]/dt) / (d[S]/dt) = k_1/k_2 \quad \text{e cuja integração resulta em,}$$

$$([R] - [R_0]) / ([S] - [S_0]) = k_1/k_2 \quad \text{independe do tempo !}$$