CINÉTICA QUÍMICA

“Lei de Velocidade”

LEIS DE VELOCIDADE - DETERMINAÇÃO

Os experimentos em Cinética Química fornecem os valores das concentrações das espécies em função do tempo.

A lei de velocidade que governa uma reação química corresponde a uma equação diferencial que fornece a mudança das concentrações das espécies com o tempo:

$$v = -d[A]/dt = k[A]^n$$

Os dois métodos principais para a determinação da lei de velocidade são:

✓ Método Diferencial;
✓ Método de Integração.

Estes dois métodos permitem obter os parâmetros cinéticos "*n*" e "*k*".

Em ambos os métodos, a lei de velocidade pode ser simplificada utilizando-se o Método do Isolamento.

LEIS DE VELOCIDADE - DETERMINAÇÃO

Medidas experimentais dos valores de concentração com o tempo

Aplicação dos Métodos para expressar a

Lei de Velocidade

Determinação dos parâmetros cinéticos *"n"* e *"k"*

MÉTODO DO ISOLAMENTO:

Consideremos a seguinte reação hipotética:

$$A + B + 2C \rightarrow \text{Produtos}$$

Inicialmente, a lei de velocidade dessa reação pode ser expressa da seguinte forma:

$$v = k\,[A]^a\,[B]^b\,[C]^c \qquad \text{eq.(a)}$$

De acordo com o MÉTODO DO ISOLAMENTO, as concentrações de todos os reagentes, exceto a de um deles, são adicionados em excesso, de tal forma que, essas espécies praticamente não variam durante o processo, ou seja, elas podem ser consideradas constantes.

Então, se [A] está na quantidade esperada, adicionamos [B] e [C] estão em excesso e a eq. (a) torna-se:

$$v = k'\,[A]^a = -\,d[A]/dt \qquad \text{eq.(b)}$$

sendo, $$k' = k\,[B]^b\,[C]^c \qquad \text{eq.(c)}$$

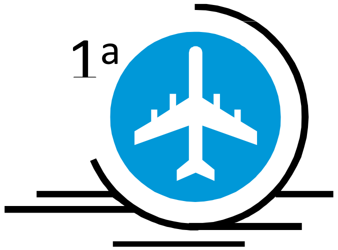
A próxima etapa consiste em aplicar os métodos diferencial ou de integração para a eq.(b) e, assim, os parâmetros cinéticos *k'* e *a*.
Para obter os demais parâmetros cinéticos para [B] e [C] basta seguir o mesmo procedimento.

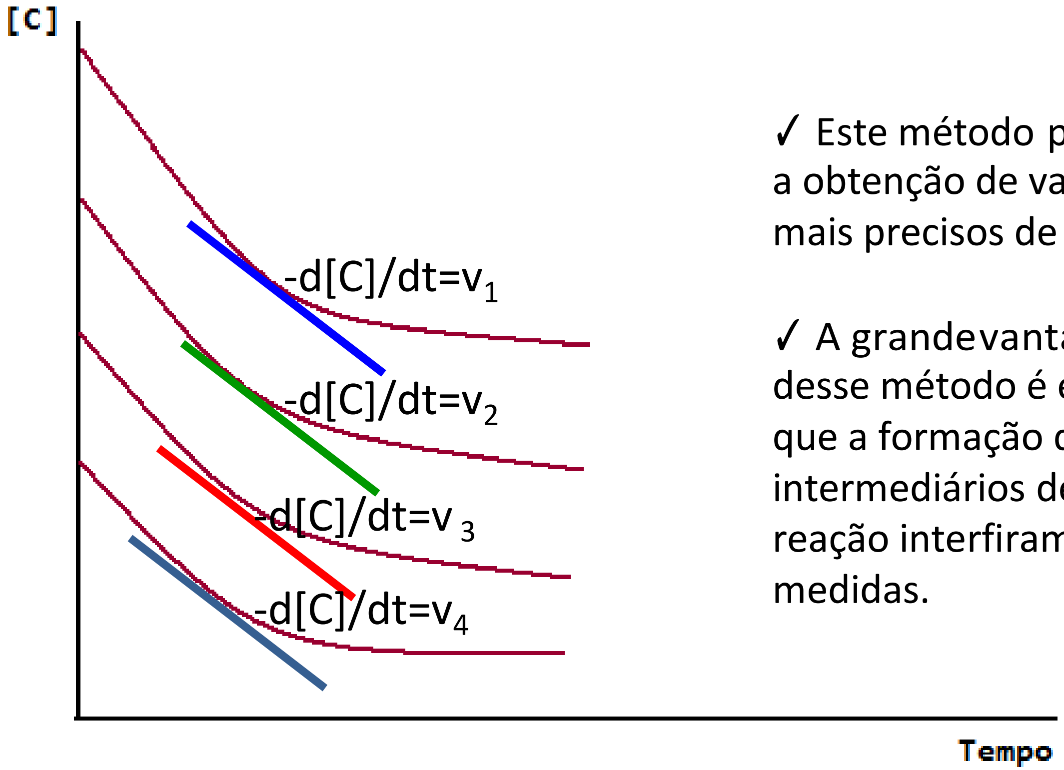
MÉTODO DAS VELOCIDADES INICIAIS:

Para usarmos o método diferencial, devemos conhecer a velocidade da reação em diferentes concentrações de um reagente específico.

Podemos determinar os valores de velocidade empregando o Método das Velocidades Iniciais de duas maneiras diferentes:

1ª

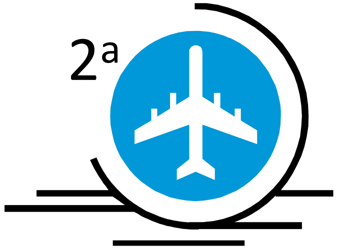


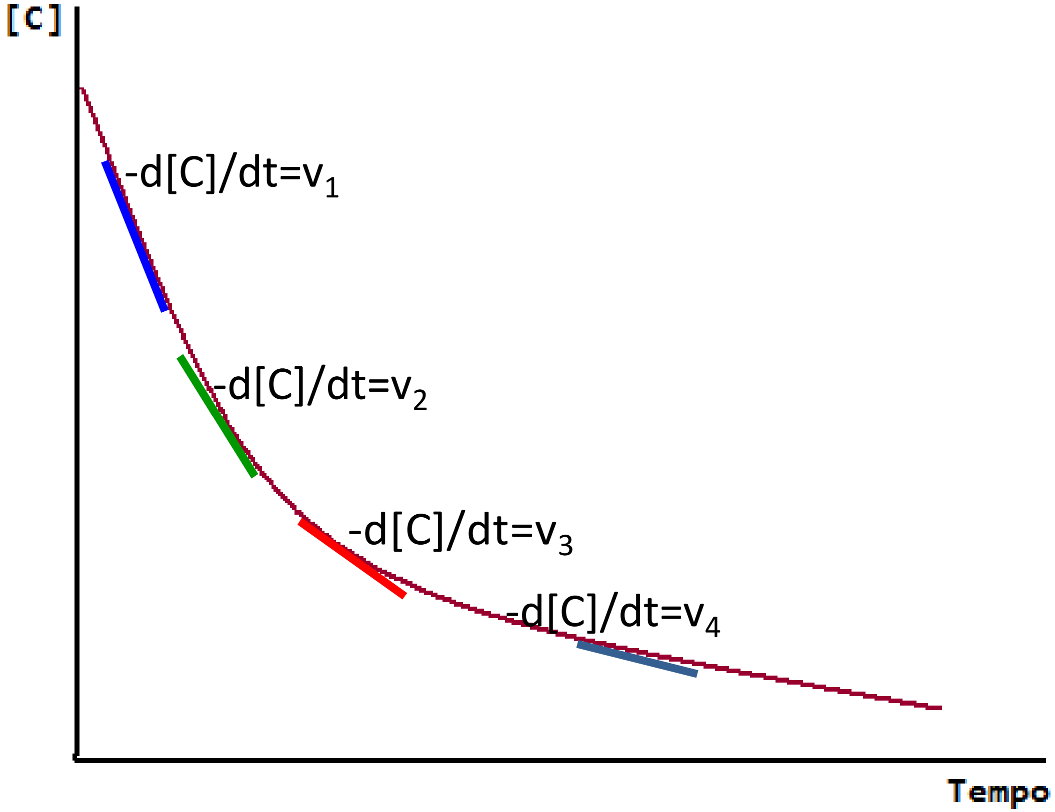


✓ Este método permite a obtenção de valores mais precisos de *n*.

✓ A grandevantagem desse método é evitar que a formação de intermediários de reação interfiram nas medidas.

MÉTODO DAS VELOCIDADES INICIAIS:





✓ Neste caso consideramos uma única curva e medimos as inclinações em diferentes tempos

✓ Resultados menos confiáveis, interferência de possíveis intermediários de reação.

MÉTODO DIFERENCIAL

Este método emprega a equação de velocidade na sua forma diferencial e necessita da obtenção dos valores experimentais de velocidade em diferentes intervalos de tempo.

Para uma reação química de ordem *n* em relação a um reagente C:

$$v = -d[C]/dt = k\,[C]^n \qquad \text{eq.(1)}$$

Aplicando *ln* em ambos os lados da eq.(1):

$$\ln v = \ln k + n \ln [C] \qquad \text{eq.(2)}$$

✓ os valores de v são obtidos experimentalmente, por exemplo, pelo método das velocidades iniciais.

$$\underbrace{\ln v}_{\mathbf{y}} = \underbrace{\ln k}_{\mathbf{a}} + \underbrace{n}_{\mathbf{b}}\,\underbrace{\ln [C]}_{\mathbf{x}}$$

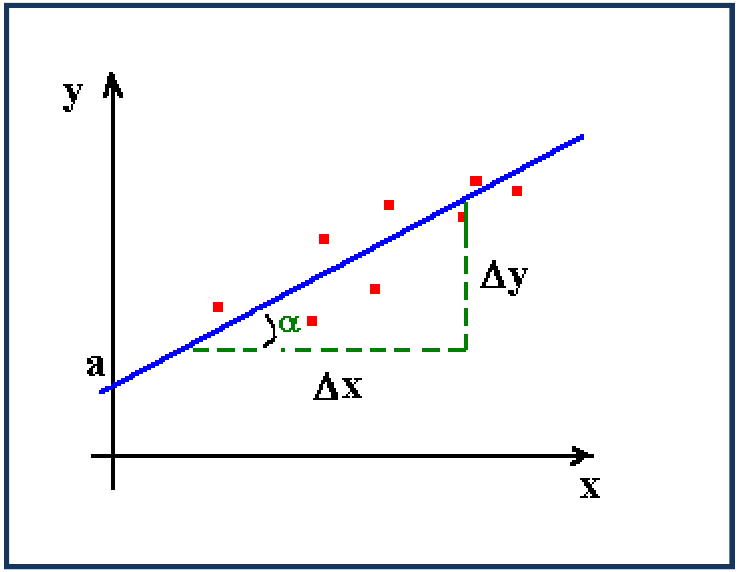
Variável dependente

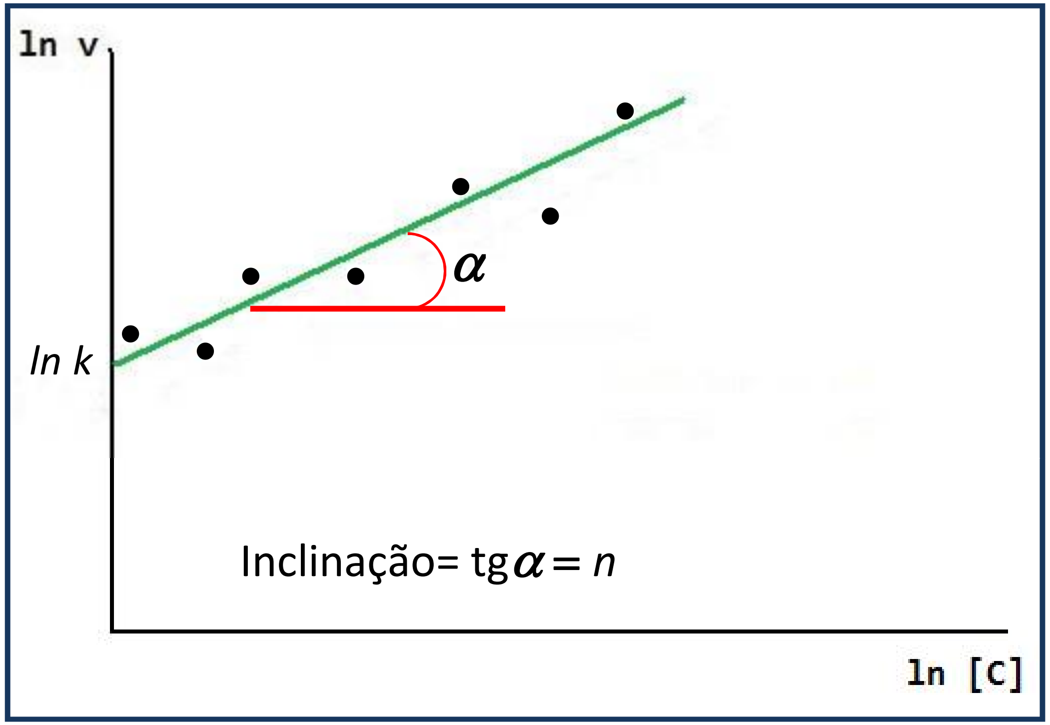
Coeficiente linear

Coeficiente angular

Variável independente

MÉTODO DIFERENCIAL





$$\ln v = \ln k + n \ln [C]$$

$$y \quad a \quad b \quad x$$

y: Variável dependente

a: Coeficiente linear

b: Coeficiente angular

x: Variável independente

MÉTODO DIFERENCIAL

Exemplo: seja a seguinte reação de decomposição do N_2O_5

$$\mathbf{N_2O_5 \rightarrow 2\ NO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2}$$

cujos dados são fornecidos na Tabela 1:

Tabela 1

Experimento Nº	$[N_2O_5]$ (mol L^{-1})	Velocidade inicial $-d[N_2O_5]/dt$ (mol L^{-1} s^{-1})
1	1,30	$4{,}78 \times 10^{-2}$
2	2,60	$9{,}56 \times 10^{-2}$
3	3,90	$1{,}43 \times 10^{-1}$
4	0,891	$3{,}28 \times 10^{-2}$

Determine a lei de velocidade para esta reação.

MÉTODO DE INTEGRAÇÃO

Este método fornece os valores de *k* e *n* a partir da integração da equação diferencial.

Considerando a reação: **A → Produtos**

Dois casos podem ser destacados:

1) Reação de 1ª ordem: v= *k*[A]

$v = k[A]^2$

2) Reação de 2ª ordem: 2 tipos

$v = k\,[A]\,[B]$, se $A + B \rightarrow$ Produtos

Inicialmente, escrevemos a equação da velocidade na forma diferencial e, em seguida, integramos essa equação considerando as seguintes condições:

i) em t=0 → $[A]=[A]_o$ (e $[B]=[B]_o$)

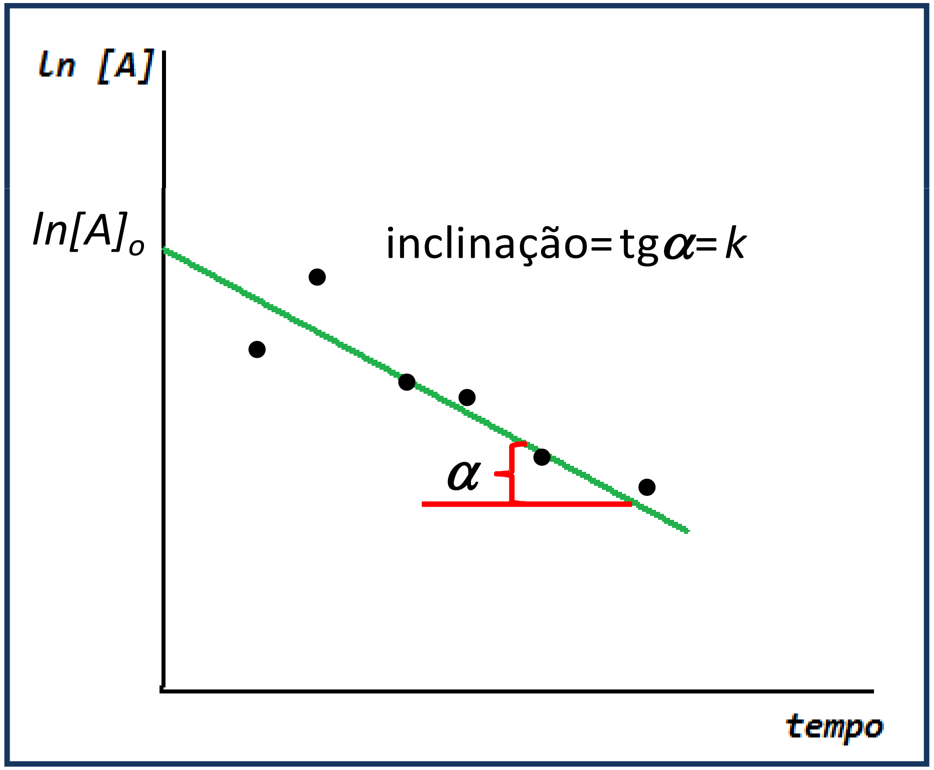
ii) transcorrido um tempo t → [A] (e [B])

Estes serão os limites da integração

MÉTODO DE INTEGRAÇÃO

1) Reação de 1ª ordem

$$\underbrace{\ln [A]}_{y} = \underbrace{\ln [A]_o}_{a} - \underbrace{k}_{b}\,\underbrace{t}_{x}$$

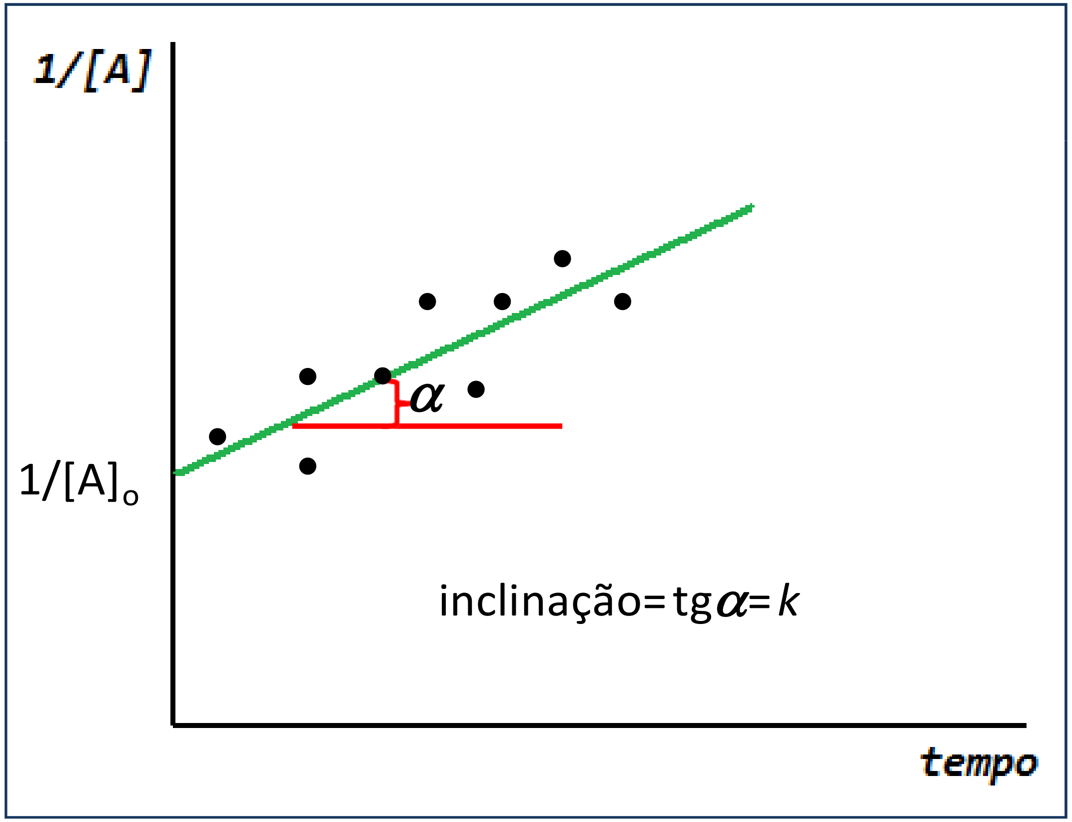


MÉTODO DE INTEGRAÇÃO

2) Reação de 2ª ordem:

i) $A \rightarrow$ Produtos

$$\underbrace{1/[A]}_{y} = \underbrace{1/[A]_o}_{a} + \underbrace{k}_{b}\,\underbrace{t}_{x}$$



MÉTODO DE INTEGRAÇÃO

2) Reação de 2ª ordem:

ii) $A + B \longrightarrow$ Produtos

Condições:

Se, $[A] \neq [B]$ e a lei de velocidade é expressa como: $v = k\,[A][B]$

- em t=0, [A]=a e [B]=b
- em um tempo t qualquer: [A]=a-x e [B]=b-x

onde, x corresponde a quantidade de A e B que reagiu.

Expressando a velocidade em termos de x:

$$v = -\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)(b-x) \longrightarrow v = -\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k\,dt \qquad (1)$$

Integrando a equação (1):

$$v = \int_0^x - \frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k \int_0^t dt \qquad (2)$$

$$\underbrace{\int_0^x - \frac{dx}{(a - x)(b - x)}}_{1^o \text{ membro}}$$

O primeiro membro da eq. (2) pode ser integrado aplicando-se o “método de decomposição de frações parciais”

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)} \qquad (3)$$

A fração é separada em uma soma de frações com denominadores mais simples para facilitar a integração. O método consiste em encontrar as constantes A e B, tal que, a igualdade da eq. (3) seja satisfeita.

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=-\frac{1}{(a-b)(a-x)}+\frac{1}{(a-b)(b-x)} \qquad (4)$$

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=-\frac{(b-x)+(a-x)}{(a-b)(a-x)(b-x)}=\frac{\cancel{(a-b)}}{\cancel{(a-b)}(a-x)(b-x)}$$

Finalmente, $$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=-\frac{1}{(a-x)(b-x)}$$

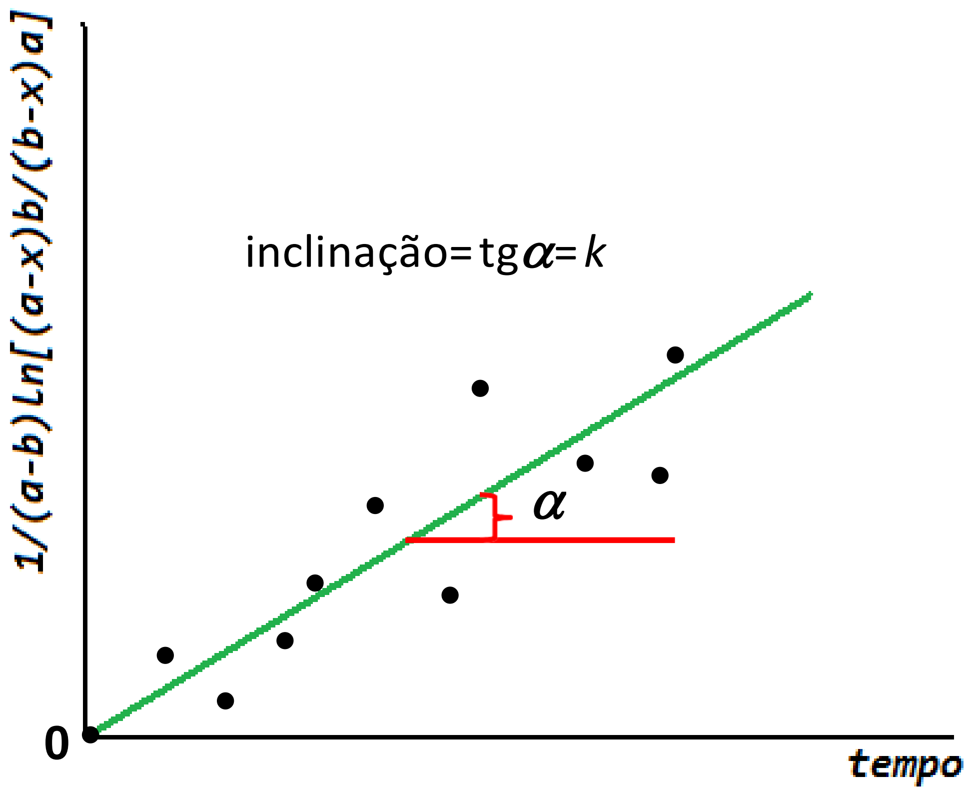
Foi satisfeita a igualdade da eq. (3)

Substituindo a eq. (4) na eq. (2), teremos:

$$\int_0^x -\frac{1}{(a-b)(a-x)}+\frac{1}{(a-b)(b-x)}\,dx=k\,dt \qquad (5)$$

Resolvendo a eq. (5):

$$\underbrace{\frac{1}{(a-b)}\, ln \left[\frac{(a-x)b}{(b-x)a}\right]}_{y} = \underbrace{k}_{b}\underbrace{t}_{x}$$



coeficiente linear= *zero*

em t=0 $\rightarrow$ x=0

$$\frac{1}{(a-b)}\, ln \frac{ab}{ba} = 0$$

ln 1 = zero

MEIA-VIDA DE UMA REAÇÃO QUÍMICA:

A meia-vida ou tempo de meia-vida de uma reação química é definida como o tempo necessário para que 50% dos reagentes envolvidos na lei de velocidade sejam consumidos.

MEIA-VIDA DE UMA REAÇÃO DE 1ª ORDEM:

Para uma reação do tipo: A $\rightarrow$ Produtos

$$\ln [A] = ln[A]_o - k\,t$$

em $t=t_{1/2}$ $\rightarrow$

$$[A] = \frac{[A]_o}{2}$$

$$\ln \frac{[A]_o}{2} = ln[A]_o - k\,t_{1/2} \rightarrow ln[A]_o - \ln \frac{[A]_o}{2} = k\,t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}698}{k}$$

Para uma reação de 1ª ordem, a meia-vida independe da concentração inicial do reagente A

MEIA-VIDA DE UMA REAÇÃO DE 2ª ORDEM:

Para uma reação do tipo: $A \rightarrow$ Produtos

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_o} + k\,t$$

em $t=t_{1/2}$ $\rightarrow$

$$[A] = \frac{[A]_o}{2}$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_o}{2}} = \frac{1}{[A]_o} + k\,t_{1/2}$$

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

No caso da reação de 2ª ordem, a meia-vida depende da concentração inicial do reagente A.

APLICAÇÃO ÀS REAÇÕES EM FASE GASOSA

Quando investigamos a cinética de uma reação em que os componentes estejam em fase gasosa, convém expressar a equação integrada da lei de velocidade em termos das pressões.

Consideremos a seguinte reação de 1ª ordem: A(g) $\rightarrow$ B(g) + C(g)

A lei de velocidade na forma integrada é dada por:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} = ln \frac{(a - x)}{a} = -k\,t \qquad \text{(a)}$$

- onde, $[A]_o$ ou *a* é proporcional a P_i (a concentração inicial *a* ou $[A]_o$ é proporcional à pressão inicial de A)
- (a-x) ou [A] é proporcional a P_A (a concentração de A ou (a-x) decorrido em um tempo t qualquer é proporcional à pressão parcial de A)
- x corresponde à diminuição na pressão do reagente A no tempo t

APLICAÇÃO ÀS REAÇÕES EM FASE GASOSA

Quando investigamos a cinética de uma reação em que os componentes estejam em fase gasosa, convém expressar a equação integrada da lei de velocidade em termos das pressões.

Consideremos a seguinte reação de 1ª ordem: $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$

A lei de velocidade na forma integrada é dada por:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_o} = ln \frac{(a-x)}{a} = -k\,t \qquad \text{(a)}$$

- onde, $[A]_o$ ou *a* é proporcional a P_i (a concentração inicial *a* ou $[A]_o$ é proporcional à pressão inicial de A)
- (a-x) ou [A] é proporcional a P_A (a concentração de A ou (a-x) decorrido em um tempo t qualquer é proporcional à pressão parcial de A)
- x corresponde à diminuição na pressão do reagente A no tempo t

Portanto,

em t=0, $P_A = P_i$

em um tempo t, $P_A = P_i - x$

$P_B = P_C = x$

tal que, $P_T = P_A + P_B + P_C$

Então, $P_T = \underbrace{P_i - x}_{P_A} + \underbrace{x}_{P_B} + \underbrace{x}_{P_C}$

$x = P_T - P_i$

$P_A = P_i - x$

$P_A = P_i - (P_T - P_i)$

$P_A = 2\,P_i - P_T$ (b)

Substituindo a eq. (b) na eq. (a), temos:

$$\ln \frac{(2\,P_i - P_T)}{P_i} = -k\,t$$