

Leis de velocidade integradas



1 de maio de 2022

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas – UFMG

Sumário

1. Reações de primeira ordem
2. Reações de segunda ordem
3. Reações de ordem zero

REAÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada dependa apenas de $[A]$ e seja de primeira ordem em relação a A. Assim temos:

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada dependa apenas de $[A]$ e seja de primeira ordem em relação a A . Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2)$$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada dependa apenas de $[A]$ e seja de primeira ordem em relação a A . Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada dependa apenas de $[A]$ e seja de primeira ordem em relação a A . Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (3)$$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada dependa apenas de $[A]$ e seja de primeira ordem em relação a A . Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (3)$$

- ou

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada dependa apenas de $[A]$ e seja de primeira ordem em relação a A . Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

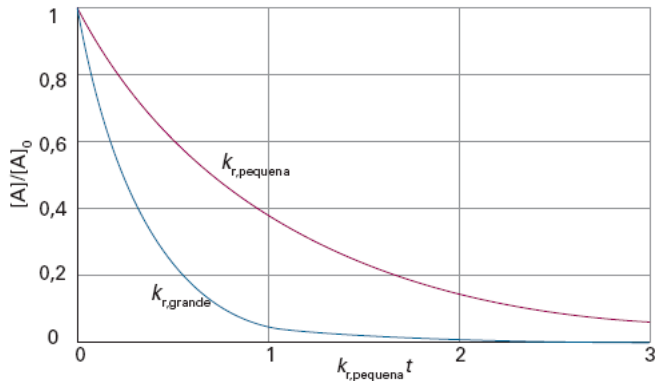
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (3)$$

- ou

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (4)$$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- A equação 4 mostra que $[A]$ decai exponencialmente com o tempo

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- A equação 4 mostra que $[A]$ decai exponencialmente com o tempo
- O decaimento radioativo é um exemplo de reação que segue uma cinética de primeira ordem.

Reações de primeira ordem

- A equação 4 mostra que $[A]$ decai exponencialmente com o tempo
- O decaimento radioativo é um exemplo de reação que segue uma cinética de primeira ordem.
- Rearranjando a equação 3 temos

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (5)$$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- A equação 4 mostra que $[A]$ decai exponencialmente com o tempo
- O decaimento radioativo é um exemplo de reação que segue uma cinética de primeira ordem.
- Rearranjando a equação 3 temos

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (5)$$

- que mostra que um gráfico de $\ln[A]$ *versus* t é uma reta com inclinação $-k$ e intercepto $\ln[A]_0$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- O tempo necessário para que a concentração do reagente caia à metade do valor inicial é chamado de *meia-vida*, $t_{1/2}$.

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- O tempo necessário para que a concentração do reagente caia à metade do valor inicial é chamado de *meia-vida*, $t_{1/2}$.
- A meia-vida de uma reação de primeira ordem pode ser determinada substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 3 temos

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- O tempo necessário para que a concentração do reagente caia à metade do valor inicial é chamado de *meia-vida*, $t_{1/2}$.
- A meia-vida de uma reação de primeira ordem pode ser determinada substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 3 temos

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad (6)$$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- O tempo necessário para que a concentração do reagente caia à metade do valor inicial é chamado de *meia-vida*, $t_{1/2}$.
- A meia-vida de uma reação de primeira ordem pode ser determinada substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 3 temos

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad (6)$$

- ou

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- O tempo necessário para que a concentração do reagente caia à metade do valor inicial é chamado de *meia-vida*, $t_{1/2}$.
- A meia-vida de uma reação de primeira ordem pode ser determinada substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 3 temos

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad (6)$$

- ou

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (7)$$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

- O tempo necessário para que a concentração do reagente caia à metade do valor inicial é chamado de *meia-vida*, $t_{1/2}$.
- A meia-vida de uma reação de primeira ordem pode ser determinada substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 3 temos

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad (6)$$

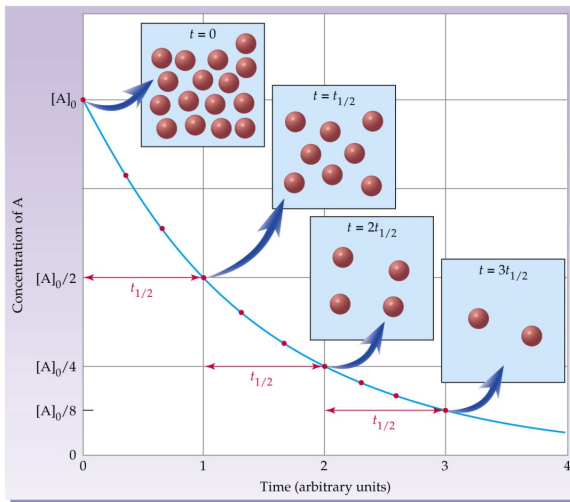
- ou

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (7)$$

- A partir da equação anterior podemos observar que, para uma reação de primeira ordem, a meia-vida não depende da concentração inicial do reagente.

Reações de primeira ordem

LQCAPF.



Reações de primeira ordem

- Outra indicação da velocidade de uma reação de primeira ordem é a constante de tempo, τ .
- É definida como o tempo necessário para a concentração de um reagente cair a $1/e$ do seu valor inicial.

$$k_r \tau = -\ln \frac{\frac{1}{e}[A]_0}{[A]_0} = -\ln \frac{1}{e} = \ln e = 1$$

$$\tau = \frac{1}{k_r}$$

Reações de primeira ordem

LQCAPF.

Exemplo: A variação da pressão parcial do azometano com o tempo foi acompanhada, a 600 K, obtendo-se os resultados vistos a seguir. Confirme que a decomposição $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ é de primeira ordem no azometano e determine a constante de velocidade da reação e o tempo de meia-vida a 600 K.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/Pa	10,9	7,63	5,32	3,71	2,59

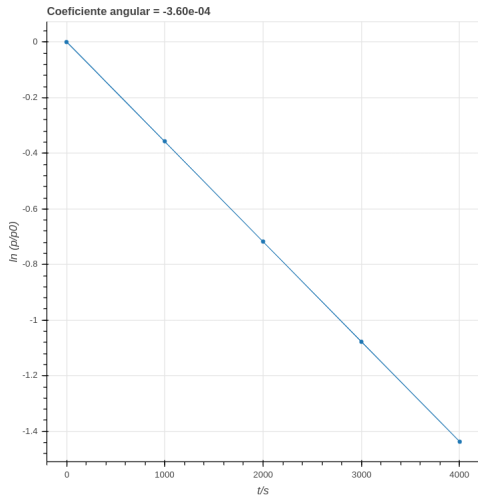
Reações de primeira ordem

LQCAPF.

t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/Pa	10,9	7,63	5,32	3,71	2,59
p/P_0	1	0,70	0,49	0,34	0,24
$\ln(p/P_0)$	0	-0,36	-0,72	-1,08	-1,44

Reações de primeira ordem

LQCAPF.



Reações de primeira ordem

LQCAPF.

REAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (9)$$

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (9)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (9)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (10)$$

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (9)$$

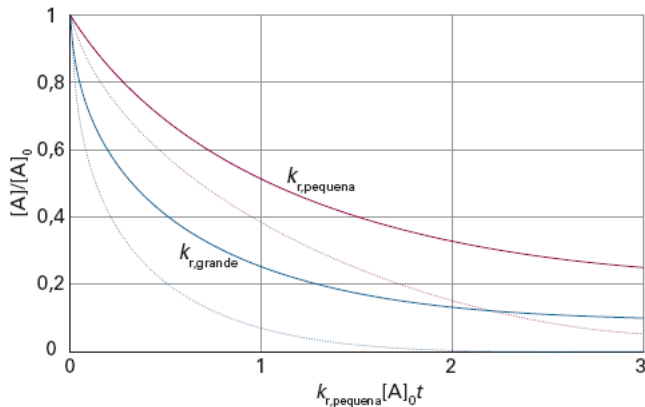
- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (10)$$

- Esse resultado mostra que, para uma reação de segunda ordem, um gráfico de $1/[A]$ versus t é uma reta de inclinação k e intercepto $1/[A]_0$.

Reações de segunda ordem

LQCAPF.



Fonte: Físico-Qímica Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Reações de segunda ordem

- A meia-vida de uma reação de segunda ordem pode ser determinada substituindo-se $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 10. Assim temos

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- A meia-vida de uma reação de segunda ordem pode ser determinada substituindo-se $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 10. Assim temos

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (11)$$

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

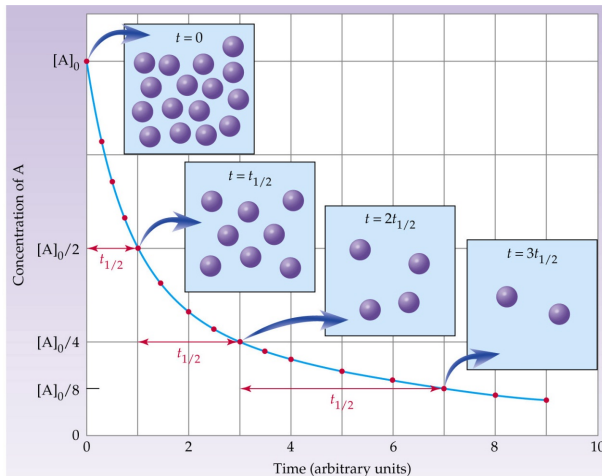
- A meia-vida de uma reação de segunda ordem pode ser determinada substituindo-se $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 10. Assim temos

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (11)$$

- A partir da equação anterior podemos observar que, para uma reação de segunda ordem, a meia-vida depende da concentração inicial do reagente.

Reações de segunda ordem

LQCAPF.



Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (13)$$

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (13)$$

- Nesse caso a lei de velocidade integrada é dada por (Demonstração em <https://youtu.be/aH8z4XeMwLE>)

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (13)$$

- Nesse caso a lei de velocidade integrada é dada por (Demonstração em <https://youtu.be/aH8z4XeMwLE>)

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} \quad (14)$$

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- onde os dados experimentais revelam que

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (13)$$

- Nesse caso a lei de velocidade integrada é dada por (Demonstração em <https://youtu.be/aH8z4XeMwLE>)

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} \quad (14)$$

- Quando $[A]_0 = [B]_0$ a equação anterior é indeterminada e a lei de velocidade integrada é dada pela equação 10.

Reações de segunda ordem

Exemplo: No tempo $t=0$ uma massa 22,9 g de cianato de amônio foi dissolvido em 1 dm^3 de água para a obtenção de uréia (MM= 60 g/mol).

t/min	0	20	50	65	150
m(uréia)/g	0	7,0	12,1	13,8	17,7

Determine a lei de velocidade para essa reação.

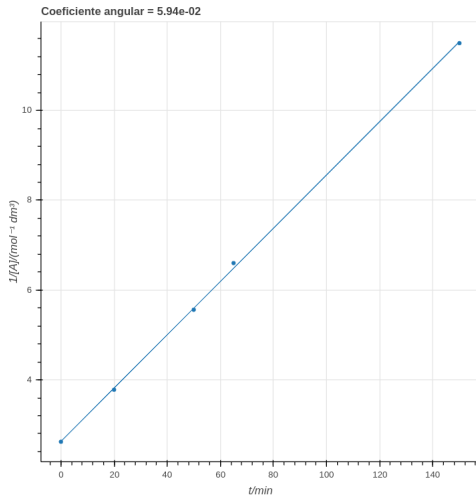
Reações de segunda ordem

LQCAPF.

t/min	0	20	50	65	150
m(uréia)/g	0	7,0	12,1	13,8	17,7
m(A)/g	22,9	15,9	10,8	9,1	5,2
$[A]/(mol\ dm^{-3})$	0,381	0,265	0,180	0,152	0,0866
$[A]^{-1}/(mol^{-1}\ dm^3)$	2,62	3,78	5,56	6,60	11,5

Reações de segunda ordem

LQCAPF.



Reações de primeira ordem
oooooooooooo

Reações de segunda ordem
ooooooooo●

Reações de ordem zero
ooooooo

Reações de segunda ordem

LQCAPF.

REAÇÕES DE ORDEM ZERO

Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada não dependa de $[A]$, ou seja, a reação seja de ordem zero. Assim temos:

Reações de ordem zero

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada não dependa de $[A]$, ou seja, a reação seja de ordem zero. Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad (16)$$

Reações de ordem zero

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada não dependa de $[A]$, ou seja, a reação seja de ordem zero. Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad (16)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada não dependa de $[A]$, ou seja, a reação seja de ordem zero. Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad (16)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (17)$$

Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Considere a reação a seguir



- Suponhamos que a reação dada não dependa de $[A]$, ou seja, a reação seja de ordem zero. Assim temos:

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \quad (16)$$

- Se a concentração de A é $[A]_0$ no tempo $t = 0$ e $[A]$ no tempo t , essa equação pode ser integrada levando a

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (17)$$

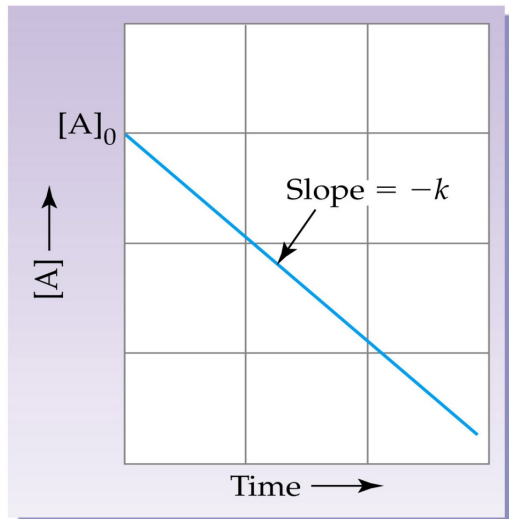
Reações de ordem zero

- A velocidade de uma reação de ordem zero é constante e independente das concentrações de reagentes.
- Reações de decomposição sob efeito de temperatura são frequentemente de ordem zero.
- Reações de ordem zero são raras. As reações de primeira e de segunda ordem são os tipos mais comuns.

Reações de ordem zero

LQCAPF.

Gráfico da concentração $[A]$ em função do tempo para uma reação de ordem zero



Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 17 temos

Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 17 temos

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (18)$$

Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 17 temos

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (18)$$

- ou

Reações de ordem zero

LQCAPF.

- Substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 17 temos

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (18)$$

- ou

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (19)$$

Reações de ordem zero

- Substituindo $[A]$ por $[A]_0/2$ na equação 17 temos

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (18)$$

- ou

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (19)$$

- Para uma reação de ordem n (n diferente de 0 e 1) o tempo de meia-vida é dado por

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_r[A]_0^{n-1}}$$

Leis de velocidade

LQCAPF.

Ordem	Lei de Velocidade	Equação concentração-tempo	Tempo de meia-vida
0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$
1	$v = k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Exemplo

A 518 °C, a meia-vida de decomposição de uma amostra de acetaldeído gasoso, inicialmente a 363 Torr é de 410 s. Quando a pressão era de 169 Torr, a meia-vida foi de 880 s. Determine a ordem da reação.