

**Instituto Federal de Educação,
Ciência e Tecnologia – São Paulo**

Disciplina: Química

Prof. Gouveia/Osmar

CINÉTICA QUÍMICA – parte 3

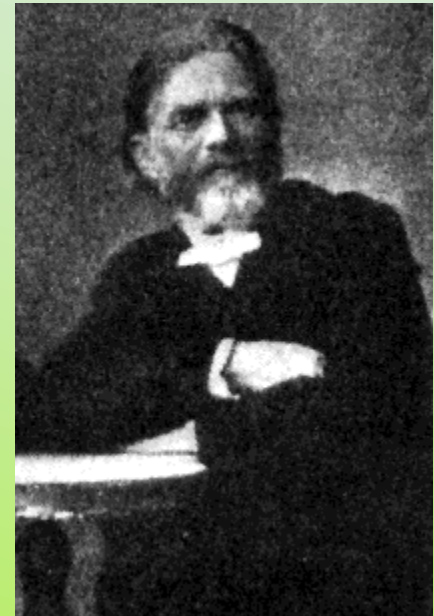
- **Lei da Velocidade ou Lei da Ação das Massas**
- **Exercícios resolvidos – Lei da velocidade**

Data: 16/11/2021

1876 - Lei da Ação das Massas ou Lei Cinética



Cato
Guldberg



Peter
Waage

1876 - Lei da Ação das Massas ou Lei Cinética

"A Velocidade de uma reação química é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes elevadas a potências determinadas experimentalmente"

Guldberg e Waage

Reação genérica:



$$V = k.[A]^x . [B]^y$$

K = constante cinética (varia com a temperatura)

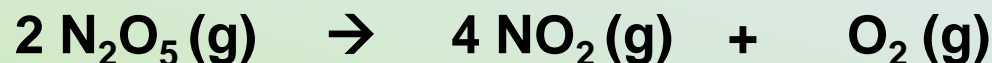
x e y = ordem dos reagentes A e B (experimental)

x + y = ordem global da reação

[] = Concentração molar

Lei da Ação das Massas ou Lei Cinética

Exemplo 1: decomposição de N_2O_5



$$V = k [\text{N}_2\text{O}_5]^x$$

experimento	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol/L . h)
1º	0,010	0,016
2º	0,020	0,032
3º	0,030	0,048

Diagrama de setas curvas no interior da tabela:
Entre 1º e 2º: concentração aumenta 2x (0,010 → 0,020), velocidade aumenta 2x (0,016 → 0,032).
Entre 2º e 3º: concentração aumenta 1,5x (0,020 → 0,030), velocidade aumenta 1,5x (0,032 → 0,048).
Entre 1º e 3º: concentração aumenta 3x (0,010 → 0,030), velocidade aumenta 3x (0,016 → 0,048).

1º e 2º $[\text{N}_2\text{O}_5]^x = V \rightarrow 2^x = 2 \rightarrow x = 1$

1º e 3º $[\text{N}_2\text{O}_5]^x = V \rightarrow 3^x = 3 \rightarrow x = 1$

$$V = k [\text{N}_2\text{O}_5]^1$$

Lei da Ação das Massas ou Lei Cinética

Exemplo 2: decomposição do etanal



$$V = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^x$$

experimento	$[\text{CH}_3\text{CHO}]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol/L . h)
1°	0,010	0,085
2°	0,020	0,340
3°	0,030	0,765

Diagram illustrating the relationship between concentration and initial velocity for the decomposition of acetaldehyde. The table shows three experiments. For experiment 1, $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,010$ mol/L and $V = 0,085$ mol/L . h. For experiment 2, $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,020$ mol/L and $V = 0,340$ mol/L . h. For experiment 3, $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,030$ mol/L and $V = 0,765$ mol/L . h. The concentration increases by a factor of 2 from experiment 1 to 2, and the velocity increases by a factor of 4. The concentration increases by a factor of 3 from experiment 1 to 3, and the velocity increases by a factor of 9.

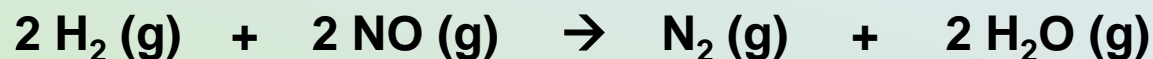
$$1^\circ \text{ e } 2^\circ \quad [\text{CH}_3\text{CHO}]^x = V \quad \longrightarrow \quad 2^x = 4 \quad \longrightarrow \quad x = 2$$

$$1^\circ \text{ e } 3^\circ \quad [\text{CH}_3\text{CHO}]^x = V \quad \longrightarrow \quad 3^x = 9 \quad \longrightarrow \quad x = 2$$

$$V = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^2$$

Lei da Ação das Massas ou Lei Cinética

Exemplo 3: reação entre os gases H_2 e NO



$$V = k [H_2]^x [NO]^y$$

experimento	$[H_2]$ (mol/L)	$[NO]$ (mol/L)	Velocidade inicial (mol/L . h)
1º	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
2º	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
3º	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$24 \cdot 10^{-5}$

Diagrama de anotações no exemplo 3:

- Entre 1º e 2º: $2 \times$ (seta curva apontando para $[H_2]$)
- Entre 2º e 3º: $2 \times$ (seta curva apontando para $[NO]$)
- Entre 1º e 3º: $2 \times$ (seta curva apontando para $[H_2]$) e $\times 4$ (seta curva apontando para a velocidade)

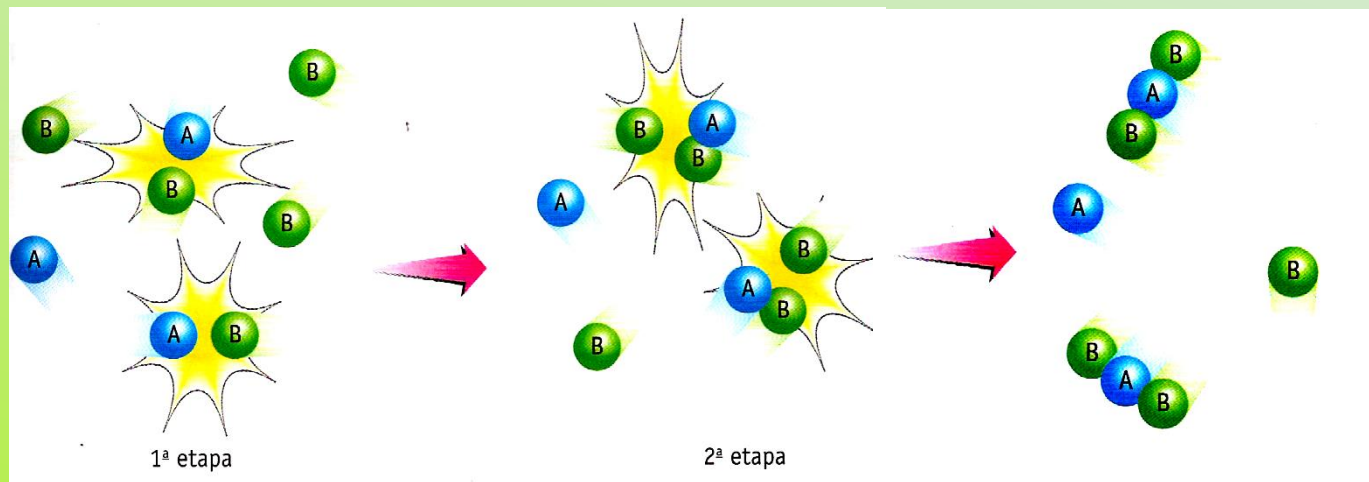
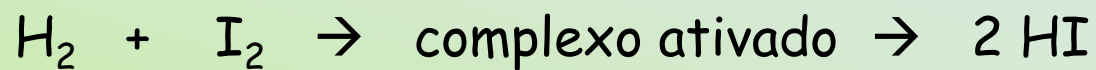
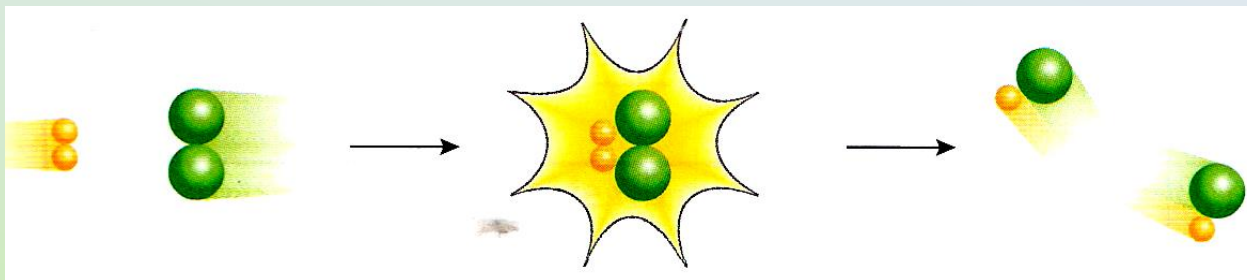
1º e 2º $[H_2]^x = V \longrightarrow 2^x = 2 \longrightarrow \boxed{x = 1}$

2º e 3º $[NO]^y = V \longrightarrow 2^y = 4 \longrightarrow \boxed{y = 2}$

$$\boxed{V = k [H_2]^1 [NO]^2}$$

Ordem da reação = $1 + 2 \longrightarrow 3$

Reações elementares e não elementares



Reações elementares e não elementares

I - Reação elementar

A reação ocorre em uma única etapa - Nesse caso, os **coeficientes estequiométricos são os próprios expoentes da expressão matemática** da lei da velocidade.

Exemplo:



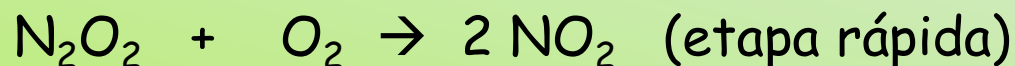
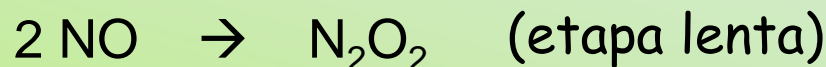
$$V = k [\text{H}_2]^1 \cdot [\text{I}_2]^1$$

Reações elementares e não elementares

II - Reação Não Elementar

As reações não elementares, **ocorrem em várias etapas**, sendo a **etapa lenta** a determinante da expressão matemática da lei da velocidade da reação.

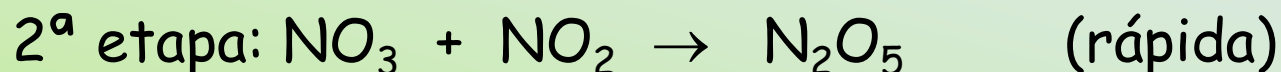
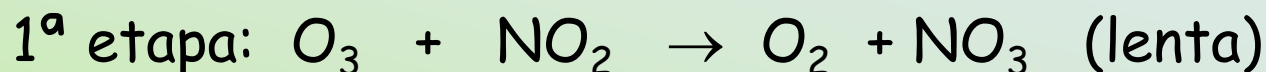
Exemplo:



$$V = k [\text{NO}]^2$$

Exercícios Resolvidos

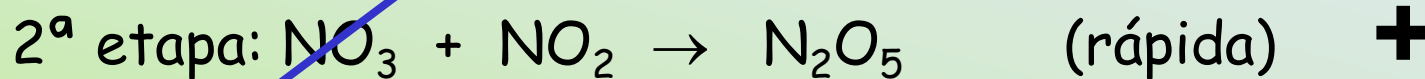
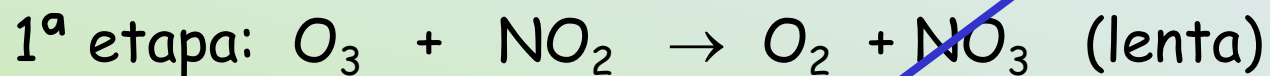
1. Dado o mecanismo para uma reação em fase gasosa:



- a) Some as etapas e obtenha a equação global.
- b) Qual das duas etapas é a "etapa determinante da velocidade" do processo global?
- c) Quantas e quais são as moléculas que colidem na "etapa determinante da velocidade"?
- d) Deduza a equação de velocidade (lei cinética) da reação global.

Resolução:

a) Some as etapas e obtenha a equação global.

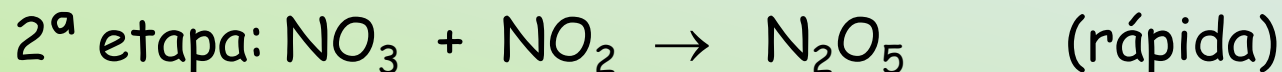
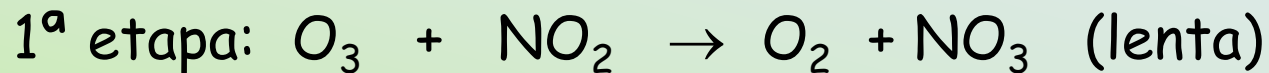


b) Qual das duas etapas é a “etapa determinante da velocidade” do processo global?

Resposta: A etapa que determine a velocidade da reação, **é a etapa lenta**. Portanto, a **1ª etapa é a determinante da velocidade da reação**.

Resolução:

c) Quantas e quais são as moléculas que colidem na "etapa determinante da velocidade"?



Resposta:

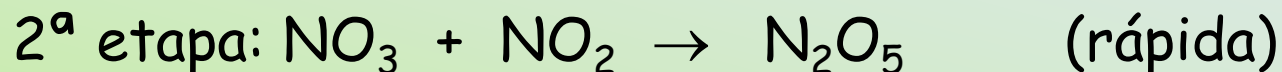


1 molécula de O_3

1 molécula de NO_2

Resolução:

d) Deduza a equação de velocidade (lei cinética) da reação global.

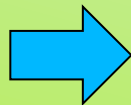


$$v = k [\text{O}_3]^x \cdot [\text{NO}_2]^y$$

ordem dos reagentes

$$x = 1$$

$$y = 1$$

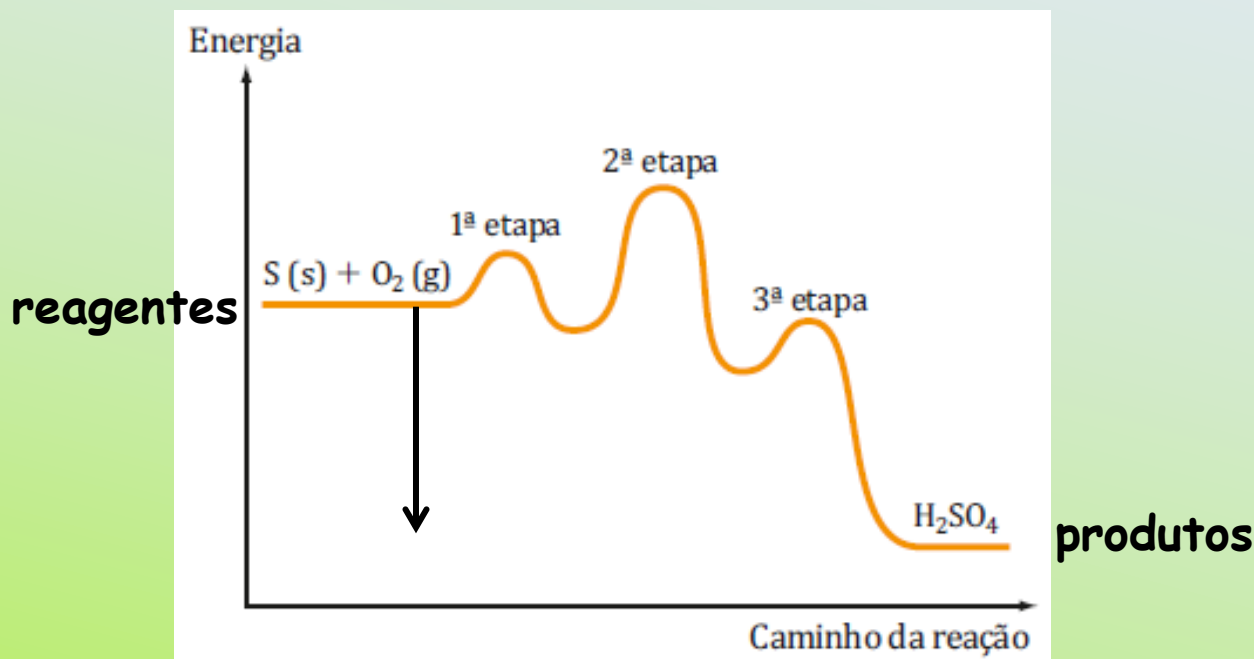


$$v = k [\text{O}_3]^1 \cdot [\text{NO}_2]^1$$

ou

$$v = k [\text{O}_3] \cdot [\text{NO}_2]$$

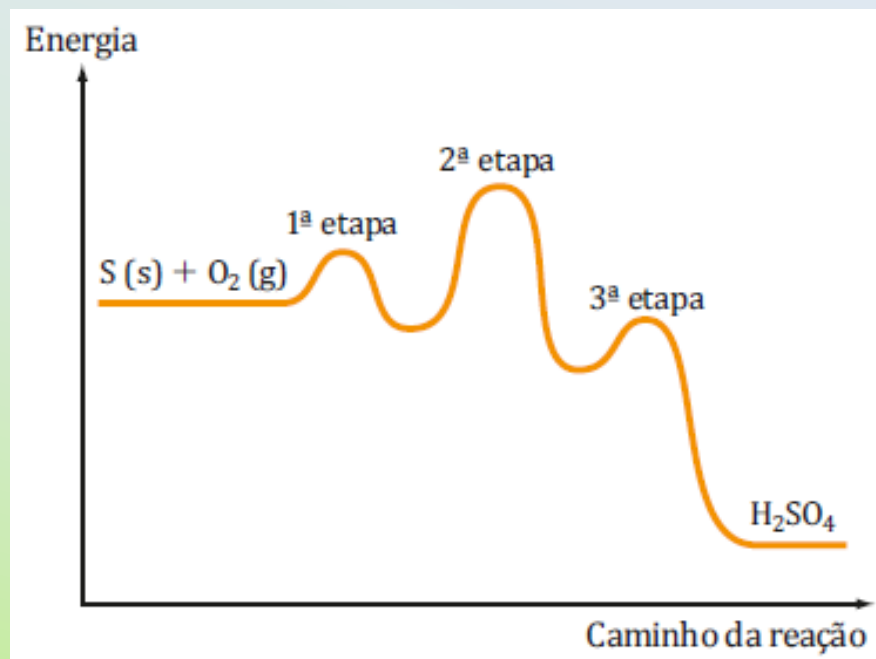
2. A fabricação industrial do ácido sulfúrico (H_2SO_4) é realizada a partir de enxofre, oxigênio e água, em 3 etapas, representadas pelo diagrama energético a seguir:



É correto afirmar que:

a) A reação de fabricação do ácido sulfúrico é endotérmica.

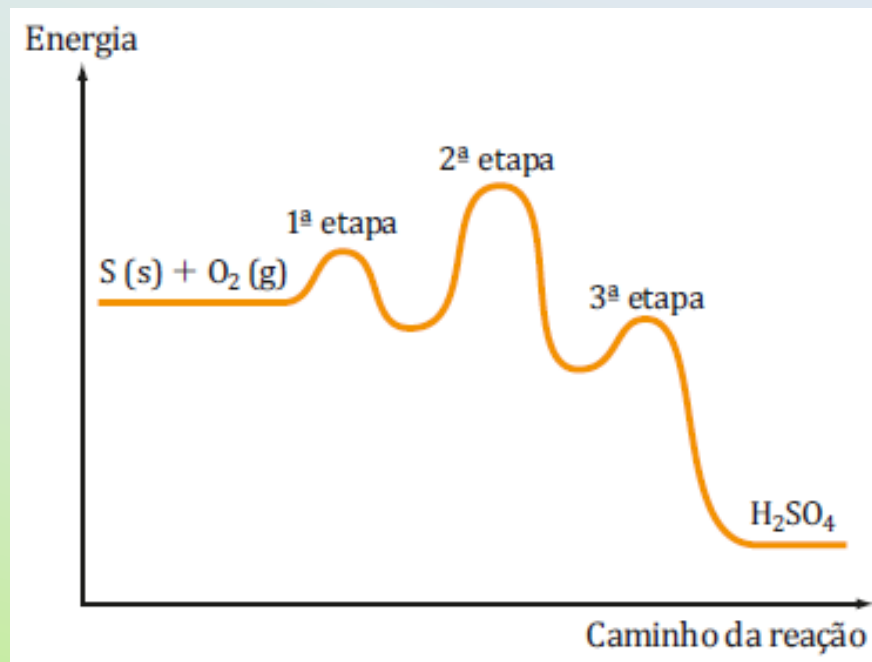
Resposta:
a) **FALSO**



b) A primeira etapa da reação é mais lenta que a segunda etapa da reação.

Resposta: **NÃO!**

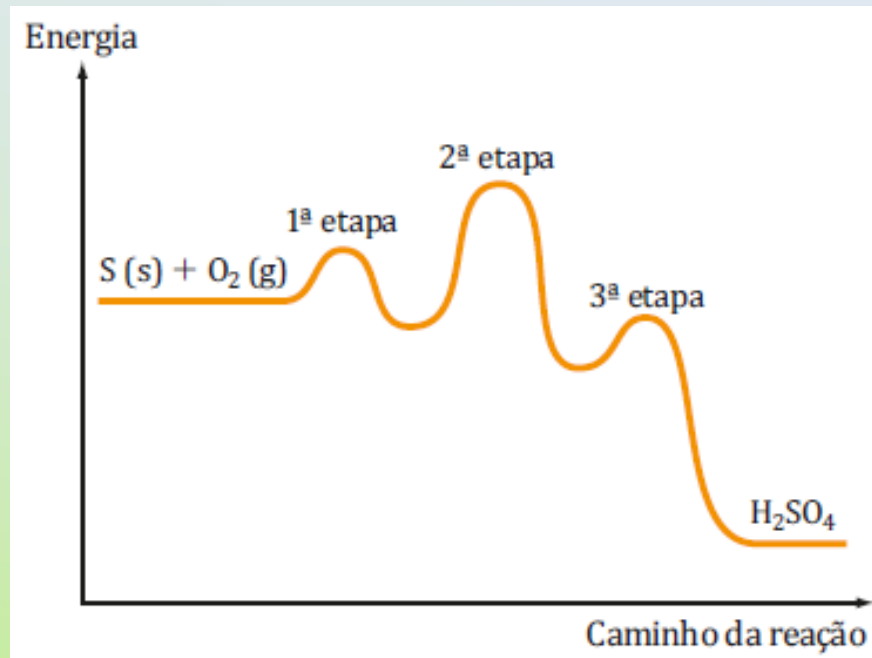
A etapa mais lenta é aquela que apresenta a **MAIOR** energia de ativação (E_{at}).



c) A segunda etapa da reação é mais lenta que a terceira etapa da reação.

Resposta: **CORRETO !**

A etapa mais lenta é aquela que apresenta a **MAIOR** energia de ativação (E_{at}). Portanto, a **2ª etapa** é a que apresenta maior energia de ativação.

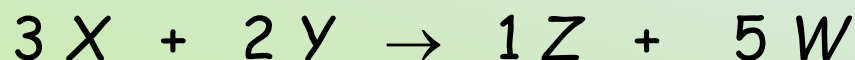


d) A velocidade da reação não depende da temperatura.

Resposta: **FALSO!**

A TEMPERATURA INFLUÊNCIA na velocidade de reação.

3. A tabela a seguir indica valores das taxas de desenvolvimento da reação e as correspondentes concentrações em mol/L dos reagentes em idênticas condições para o processo químico representado pela equação genérica:

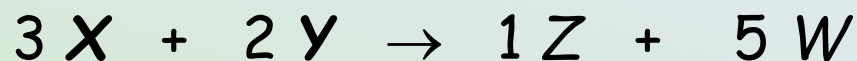


$Td \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	$[X]$	$[Y]$
10	5	10
40	10	10
40	10	20

Escreva a expressão da lei da velocidade para esse processo.

Resolução:

Reação não-elementar

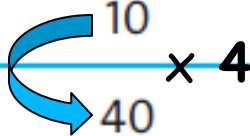
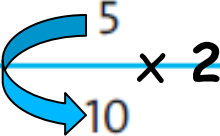



$$V = k [X]^x \cdot [Y]^y \quad \Rightarrow \quad x = ? \quad y = ? \quad \text{Ordem dos reagentes}$$

$Td (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$[X]$	$[Y]$
10	5	10
40	10	10
40	10	20

Determinar a ordem x . Para isso, devemos fixar as concentrações onde $[Y]$ não variam.

Resolução:

$Td (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$[X]$	$[Y]$
		
40	10	20

Concentração
de $[Y]$ não
varia

Determinar a ordem x . Para isso, devemos fixar as concentrações onde $[Y]$ não variam.

Dessa forma temos que: ao dobrar a concentração do reagente $[X]$ a **velocidade quadruplicou**

$$[2]^x = 4 \quad \longrightarrow \quad x = 2 \quad \longrightarrow \quad [2]^2 = 4$$

Resolução:

Concentração de [X] não varia

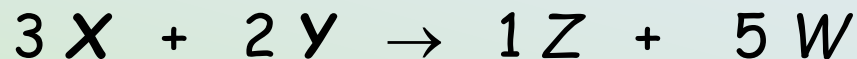
Td (mol · L ⁻¹ · min ⁻¹)	[X]	[Y]
10	5	10
40 × 1	10	10
40	10	20 × 2

Determinar a ordem y . Para isso, devemos fixar as concentrações onde [X] não variam.

Dessa forma temos que: ao dobrar a concentração do reagente [Y] a **velocidade permanece igual**

$$[2]^y = 1 \Rightarrow y = 0 \Rightarrow [2]^0 = 1$$

Resolução:




Ordem dos reagentes X e Y

$$x = 2 \quad \text{e} \quad y = 0$$

$$V = k [X]^x \cdot [Y]^y \quad \longrightarrow$$

$$V = k [X]^2 \cdot [Y]^0$$

ou


$$V = k [X]^2$$

A lei da velocidade é
independente da
concentração de $[Y]$

4. Para a reação $2A + B \rightarrow C + 3D$ foram obtidas as seguintes velocidades iniciais

[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	$-d[A]/dt$ inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
0,127	0,346	$1,64 \times 10^{-6}$
0,254	0,346	$3,28 \times 10^{-6}$
0,254	0,692	$1,31 \times 10^{-5}$

- a) Escreva a equação de velocidade para a reação;
- b) Calcule o valor da constante de velocidade; **resp. $1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$.**
- c) Calcule a velocidade de consumo de A quando $[A] = 0,100 \text{ mol/L}$ e $[B] = 0,200 \text{ mol/L}$; **resp. $4,32 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.**
- d) Calcule a velocidade de formação de D sob as condições de c). **resp. $6,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.**

Resolução:



Concentração de
[B] não varia

[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	- d[A]/dt inicial (molL ⁻¹ s ⁻¹)
0,127	0,346	$1,64 \times 10^{-6}$
0,254 $\times 2$	0,346	$3,28 \times 10^{-6} \times 2$
0,254	0,692	$1,31 \times 10^{-5}$

a) Escreva a equação de velocidade para a reação;

$$V = k [A]^x \cdot [B]^y \quad x = ?? \quad y = ??$$

$$x = ?$$

Dessa forma temos que: ao dobrar a concentração do reagente [A] a velocidade também dobra.

$$[2]^x = 2 \quad \Rightarrow \quad x = 1 \quad \Rightarrow \quad [2]^1 = 2$$

Resolução:



Concentração de
[A] não varia

[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	$-d[A]/dt$ inicial (molL ⁻¹ s ⁻¹)
0,127	0,346	$1,64 \times 10^{-6}$
0,254	0,346	$3,28 \times 10^{-6}$
0,254	0,692	$13,1 \times 10^{-6}$

Annotations: An orange arrow points from the text 'Concentração de [A] não varia' to the first column. Blue curved arrows indicate the doubling of [B] from 0,346 to 0,692, and the corresponding quadrupling of the rate from $3,28 \times 10^{-6}$ to $13,1 \times 10^{-6}$.

a) Escreva a equação de velocidade para a reação;

$$V = k [A]^1 \cdot [B]^y \quad x = 1 \quad y = ??$$

$$y = ?$$

Dessa forma temos que: ao dobrar a concentração do reagente [B] a velocidade **quadruplica**.

$$[2]^y = 4 \quad \Rightarrow \quad y = 2 \quad \Rightarrow \quad [2]^2 = 4$$

Resolução:

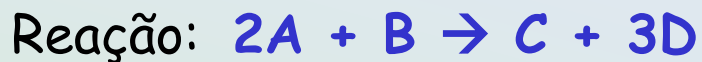


[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	- d[A]/dt inicial (molL ⁻¹ s ⁻¹)
0,127	0,346	$1,64 \times 10^{-6}$
0,254	0,346	$3,28 \times 10^{-6}$
0,254	0,692	$1,31 \times 10^{-5}$

a) Escreva a equação de velocidade para a reação;

Resp. $V = k [A]^1 \cdot [B]^2$

Resolução:



[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	$-d[A]/dt$ inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
0,127	0,346	$1,64 \times 10^{-6}$
0,254	0,346	$3,28 \times 10^{-6}$
0,254	0,692	$1,31 \times 10^{-5}$

b) Calcule o valor da constante de velocidade (k); **resp. $1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$** .

$$V = k [A]^1 \cdot [B]^2$$

$$1,64 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = k [0,127 \text{ mol L}^{-1}]^1 \cdot [0,346 \text{ mol L}^{-1}]^2$$



$$1,64 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = k [0,127 \text{ mol L}^{-1}]^1 \cdot [0,120 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}]$$



$$1,64 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = k [0,0152 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}]$$

Continuação do item b):

$$\Rightarrow 1,64 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = k [0,0152 \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k = \frac{1,64 \times 10^{-6} \cancel{\text{mol L}^{-1}} \text{ s}^{-1}}{0,0152 \cancel{\text{mol}^3 \text{ L}^{-3}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

Resolução item c):



[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	- d[A]/dt inicial (molL ⁻¹ s ⁻¹)
0,127	0,346	$1,64 \times 10^{-6}$
0,254	0,346	$3,28 \times 10^{-6}$
0,254	0,692	$1,31 \times 10^{-5}$

c) Calcule a velocidade de consumo de **A** quando [A] = 0,100 mol/L e [B] = 0,200 mol/L; **resp. $4,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.**

$$V = k [A]^1 \cdot [B]^2$$

$$K = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$[A] = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[B] = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$$

Continuação do item c):

$$V = k [A]^1 \cdot [B]^2$$

$$V = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} [0,100 \text{ mol L}^{-1}]^1 \cdot [0,200 \text{ mol L}^{-1}]^2 \rightarrow$$

$$\rightarrow V = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1} [0,100 \text{ mol L}^{-1}] \cdot [0,04 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}] \rightarrow$$

$$\rightarrow V = 1,08 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol}^{-2}} \cancel{\text{L}^2} \text{ s}^{-1} [4,0 \times 10^{-4} \cancel{\text{mol}^3} \cancel{\text{L}^{-3}}] \rightarrow$$

$$\rightarrow V = 4,32 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Resolução item d):

[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	- d[A]/dt inicial (molL ⁻¹ s ⁻¹)
0,127	0,346	$1,64 \times 10^{-6}$
0,254	0,346	$3,28 \times 10^{-6}$
0,254	0,692	$1,31 \times 10^{-5}$

d) Calcule a velocidade de formação de D sob as condições de c). *resp.* $6,48 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Reação: $2A + B \rightarrow C + 3D$

2 ————— 3

$4,32 \times 10^{-7}$ ————— X

$$X = V_D = 6,48 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$