CINÉTICA QUÍMICA

CINÉTICA QUÍMICA

Fatores que influem na velocidade

7) Determinação da constante de velocidade

8) Pseudo-ordem

Complemento: Reações paralelas

PROFESSOR: THÉ — **LIÇÃO: 85**

9) Determinação da constante da constante da lei da velocidade

1) Sabendo a velocidade e as concentrações dos reagentes

Se numa reação é possível determinar a velocidade instantânea e as concentrações, dos reagentes, a constante é obtida imediatamente.

$$v_1 = k_1 [A]^1 \quad \therefore \quad \boxed{k_1} = \frac{v_1}{[A]}$$

$$v_2 = k_2 [A][B] \quad \therefore \quad \boxed{k_2} = \frac{v_2}{[A][B]}$$

2) Através das equações integradas

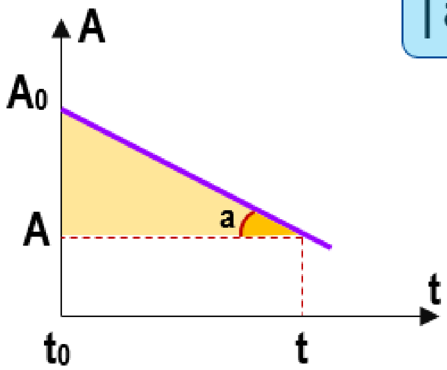
A constante representa a inclinação do gráfico *concentração do reagente* **x** *tempo.*
Nesse caso, devem-se conhecer as concentrações a cada tempo estabelecido.

3) Ordem zero

$$A = A_0 - k\,t \;\therefore\; A - A_0 = -k\,t$$

$$\boxed{-k = \frac{A - A_0}{t}}$$

$$|a| = |K|$$



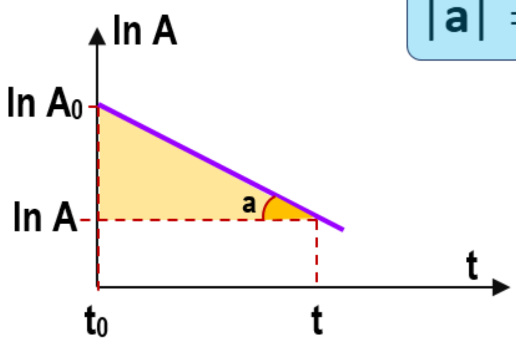
A inclinação da reta corresponde a constante da reação.
Para determinar a constante da velocidade da reação é necessário se conhecer ao longo do tempo:

- Duas concentrações de reagentes
- Tempo gasto (Δt) para passar da concentração de A_0 para A.

4) Ordem 1

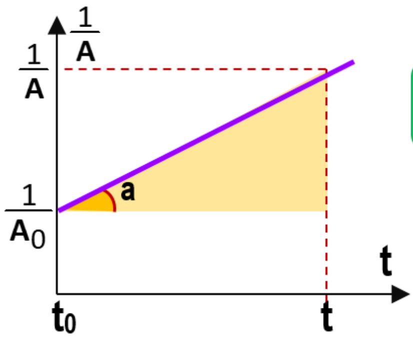
$$\ln A = \ln A_0 - k\,t \quad \therefore \quad \boxed{k = -\frac{\ln A - \ln A_0}{t}}$$

$$|a| = |K|$$



5) Ordem 2

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + K\,t \quad \therefore \quad \boxed{K = \frac{\left(\frac{1}{A}\right) - \left(\frac{1}{A_0}\right)}{t}}$$



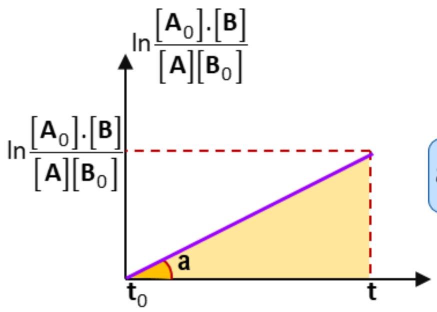
$$|a| = |K|$$

6) Ordem dois para a reação do tipo

$A + B \rightarrow$ **produto** $\left(v = k[A][B]\right)$

Equação integrada

$$\boxed{\frac{1}{[B_0]-[A_0]} \ln \frac{[B][A_0]}{[B_0][A]} = k\,t}$$



$$a = K\,(B_0 - A_0)$$

Este caso é dispensável para o nível do curso

9) Pseudo-Ordem

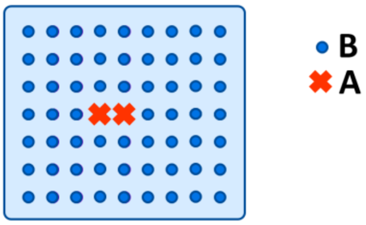
Ordem zero em relação ao reagente **B** significa que...

"A variação da concentração de B não altera a velocidade da reação"

Considere agora a reação: $\mathbf{A + B \rightarrow C}$, na qual a velocidade da reação depende da concentração de **A** e de **B.**

$$v = k[A][B]$$

Imagine agora que a concentração de **B** seja extraordinariamente maior que a de **A**.
Quando a reação ocorrer **praticamente** não haverá mudança na concentração de **B**, logo sua concentração permanecerá constante (quase).



$$[B] >>> [A]$$

$$v = K[A][B]$$

$$v = K_1 [A]$$

A velocidade da relação depende apenas da concentração de **A.**

Essa reação é de **pseudo-ordem zero** em relação a **B**, ou de **pseudo-ordem global igual a 1,** (porque depende "*apenas*" de A).

Reação de pseudo-ordem zero

Um reagente apresenta pseudo-ordem zero quando ele se encontra em excesso ou é regenerado (catalisador), de modo que sua concentração seja **praticamente** constante.

1) $\boxed{\mathbf{B >> A}}$
2) **B = catalisador**
3) **B = solvente (além de reagente)**

Para determinação da constante da velocidade, muitas vezes é conveniente transformar a ordem de um reagente em zero, **aumentando exageradamente** sua concentração.

Conhecendo a concentração de [A] em vários tempos.
Pela inclinação da reta determina-se K_1 (ou K').
Em seguida, determina-se **K**, conhecidos K_1 e [B]

$$\boxed{K_1 = K[B]}$$

EXEMPLO – 1

Considere a reação $\mathbf{A + H_2O + H^+_{(aq)} \rightarrow produtos}$. Escreva a equação de velocidade completa e a equação de pseudo-ordem se $\mathbf{C_{H_2O} > C_A}$ e se o $\mathbf{H^+}$ é regenerado.

Se $\mathbf{k' = 1{,}00 . 10^{-5} s^{-1}}$ para a reação de pseudo-primeira ordem, encontre k para a equação de velocidade completa, sendo dado $\mathbf{C_{H_2O} = 55{,}5M}$ e $\mathbf{C_{H^+} = 0{,}10\ M}$.

RESOLUÇÃO

a) Equação da velocidade completa

$$\boxed{v = k[A]^1[H_2O]^1[H^+]^1}$$

Ordem da reação: $1+1+1 = \boxed{3}$

b) Se $[H_2O]$ e $[H^+]$ forem constantes

$$v = k\ [A]^1\ [H_2O]^1\ [H^+]^1$$

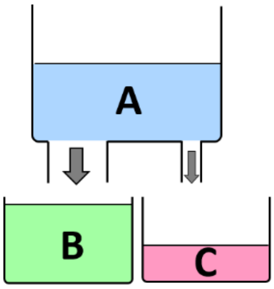
$$v = K'[A]^1 \quad (K' = K[H_2O][H^+])$$

c) $K' = K[H_2O][H^+]$

$$10^{-5} = K(55{,}5)(0{,}1) \quad \therefore \quad \boxed{K = 1{,}8.10^{-6}\ M^{-2}s^{-1}}$$

COMPLEMENTO

1) Reações paralelas



I) $A \xrightarrow{K_1} B$ $\qquad v_A = -K_1[A]$

II) $A \xrightarrow{K_2} C$ $\qquad v_A = -K_2[A]$

Soma (I+II): $v_A = (-K_1 A) + (-K_2 A)$

$$v_A = -\underbrace{(K_1 + K_2)}A$$

$$\boxed{v_A = -K_n\, A}$$

$$\frac{dA}{dt} = -K_n\, A$$

$$\frac{dA}{A} = -K_n\, dt$$

2) Integrando

$$\int_{A_0}^{A} \frac{dA}{A} = -K_n \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\boxed{\ln A\Big|_{A_0}^{A} = -K_n\, t\Big|_0^t}$$

$$\ln\frac{A}{A_0} = -K_n(t-0)$$

3) Passando para a forma exponencial

$\boxed{A = A_0\, e^{-k_n t}}$ ou $\boxed{A = A_0 e^{-(k_1+k_2)t}}$

4) Quanto de B se formou?

$$\boxed{v_B = K_1 \quad [A]}$$

$$\frac{d_B}{d_t} = K_1 \left(A_0 \,.\, e^{-(K_1+K_2)t}\right)$$

$$d_B = \left(K_1\, A_0\, e^{-(K_1+K_2)t}\right) d\,t$$

5) Integrando

$$\int_{B_0}^{B} d\,B = K_1 \,.\, A_0 \int_{t=0}^{t} \left(e^{-(K_n)(t)}\right) dt \qquad \boxed{K_n = K_1 + K_2}$$

Relembrando: $\boxed{\int e^{-2x}\, dx = \frac{e^{-2x}}{-2}}$

$$B\Big|_{B_0=0}^{B=B} = (K_1\, A_0)\, \frac{e^{(-K_n)(t)}}{-K_n}\Bigg|_{t=0}^{t=t}$$

$$([B]-0) = K_1 A_0 \left(\frac{e^{(-K_n)(t)}}{-K_n} - \frac{e^{(-K_n)(0)}}{-K_n}\right)$$

$$[B] = K_1 A_0 \left(\frac{e^{(-K_n)(t)}}{-K_n} - \frac{1}{-K_n}\right)$$

$$[B] = K_1\, A_0 \left(\frac{\left(e^{-(K_n)(t)}\right) - (1)}{-K_n}\right)$$

$$[B] = K_1 A_0 \left(-\frac{\left(e^{(-K_n)(t)}\right) - (1)}{K_n}\right)$$

$$[B] = K_1\, A_0 \left(\frac{1 - e^{(-K_n)(t)}}{K_n}\right)$$

6) Voltando K_n a K_1+K_2

$$[B] = K_1\, A_0 \left(\frac{1 - e^{-(K_1+K_2)t}}{K_1 + K_2}\right)$$

$$\boxed{[B] = \frac{K_1\, A_0}{K_1 + K_2}\left(1 - e^{-(K_1+K_2)t}\right)}$$

7) Quanto de C se formou?

$$\boxed{v_c = K_2 [A]}$$

$$\frac{dC}{dt} = K_2 \,.\, A_0 \,.\, e^{(-K_n)(t)} \quad (K_n = K_1 + K_2)$$

$$dC = (K_2\, A_0)\left(e^{(-K_n)(t)}\right) dt$$

$$\int dC = K_2 . A_0 \int e^{(-K_n)(t)}\, dt$$

$$C\Big|_{C=0}^{C=C} = (K_2 A_0)\, \frac{e^{(-K_n)(t)}}{-K_n}\Bigg|_{T=0}^{T=T}$$

$$(C-0) = K_2\, A_0 \left(\frac{e^{(-K_n)(t)}}{-K_n} - \frac{e^{-K_n(0)}}{-K_n}\right)$$

$$[C] = K_2\, A_0 \left(\frac{e^{(-K_n)(t)}}{-K_n} - \frac{1}{-K_n}\right)$$

$$[C] = K_2\, A_0 \left(\frac{e^{(-K_n)(t)} - 1}{-K_n}\right)$$

$$[\mathbf{C}] = \mathbf{K}_2\,\mathbf{A}_0\left(\frac{1-\mathbf{e}^{-\mathbf{K_n t}}}{-\mathbf{K_n}}\right)$$

Voltando de $\mathbf{K_n}$ para $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$

$$\boxed{[\mathbf{C}] = \frac{\mathbf{K}_2\mathbf{A}_0}{\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2}\left(1-\mathbf{e}^{-(\mathbf{K}_1+\mathbf{K}_2)\mathbf{t}}\right)}$$