CINÉTICA QUÍMICA

CINÉTICA QUÍMICA

a) Equações integradas

a.1) Ordem zero

a.2) Reação de ordem zero

a.3) Unidade da constante de velocidade

b) Meia-vida

b.1) Ordem zero

b.2) Reação de ordem zero

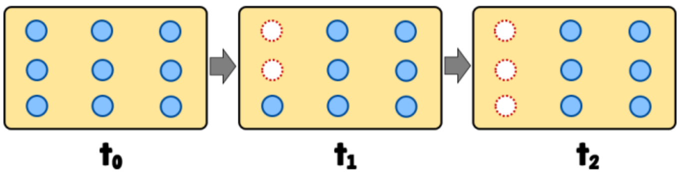
b.3) Unidade da constante de velocidade

c) Gráficos

Complemento: Integrada da reação de 2° ordem com dois reagentes

PROFESSOR: THÉ **LIÇÃO: 84**

A) Equações integradas



A velocidade da reação depende da concentração de moléculas dos reagentes.

- No instante inicial (t_0) há um certo número de moléculas. A reação começa com uma certa velocidade.
- No instante seguinte (t_1) o número de moléculas a reagir já diminuiu, então a velocidade diminui também.

E assim a velocidade vai caindo a medida que a reação prossegue.... *cada vez mais devagar.*

Para saber a velocidade da reação num instante qualquer é necessário usar uma **"equação integrada" da velocidade em função do tempo.**

1) Ordem zero:

A → produtos

$$v = k\underbrace{[A]^0}_{1} \quad \therefore \boxed{v = k} \qquad \boxed{v = \frac{-dA}{dt}}$$

$$k = \frac{-dA}{dt} \rightarrow \boxed{dA = -k\,d\,t}$$

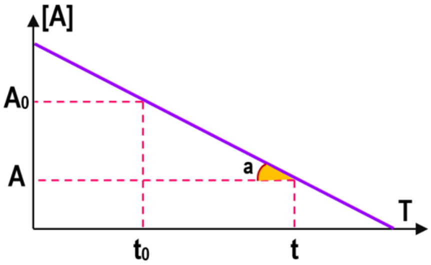
Integrando:

$$\int dA = -k\int dt$$

$$\boxed{A = -k\,t}$$

$$y = a\,x$$

$$(a = -k)$$



$$\boxed{a = \frac{\Delta A}{\Delta t} = -k}$$

$$a = \frac{A - A_0}{t - t_0} = -k$$

$$A - A_0 = -k\left(t - \cancel{t_0}^{\,0}\right)$$

$$\boxed{A = A_0 - kt}$$

2. Ordem um ou primeira ordem:

A → Produtos

$$\boxed{v = k[A]^1} \qquad \boxed{v = -\frac{dA}{dt}}$$

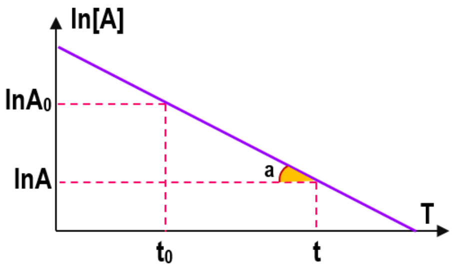
Igualando as velocidades e em seguida integrando

$$-\frac{dA}{dt} = kA^1$$

$$\int \frac{dA}{A} = -k\int dt \rightarrow \ln A = -k \quad t$$

$$y \quad = \quad a \quad x$$

$$(a = -k)$$



$$a = \frac{\ln A - \ln A_0}{t - t_0} = -k$$

$$\ln A - \ln A_0 = -k\left(t - \cancel{t_0}^{\,0}\right)$$

$$\boxed{\ln A = \ln A_0 - kt} \quad \textbf{ou} \quad \boxed{\ln \frac{A}{A_0} = -k.t}$$

3) Ordem dois ou segunda ordem

A → Produtos

$$\boxed{v = k[A]^2} \leftrightarrow \boxed{v = \frac{-dA}{dt}}$$

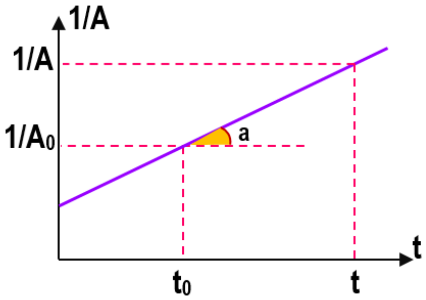
Igualando as velocidades e integrando em seguida.

$$-\frac{dA}{dt} = kA^2$$

$$-\frac{dA}{dt} = kA^2 \rightarrow \int \frac{dA}{A^2} = -k\int dt \rightarrow \boxed{-\frac{1}{A} = -k\ \ t}$$

$$\underset{y}{\frac{1}{A}} = \underset{a}{k}\ \underset{x}{t}$$

$$\boxed{\int \frac{dA}{A^2} = \int A^{-2} dA = \frac{a^{-2+1}}{-2+1} = \frac{A^{-1}}{-1} = -\frac{1}{A}}$$

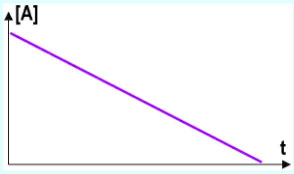
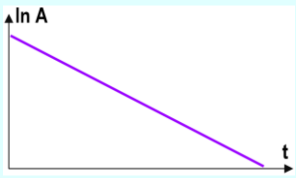
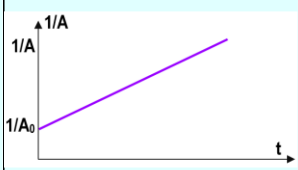


$$a = \frac{\Delta\left(\frac{1}{A}\right)}{\Delta t} = k$$

$$a = \frac{\left(\frac{1}{A}\right) - \left(\frac{1}{A_0}\right)}{t - t_0} = k$$

$$\left(\frac{1}{A}\right) - \left(\frac{1}{A_0}\right) = k\left(t - \cancel{t_0}^{\,0}\right) \rightarrow \boxed{\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + k\,t}$$

Resumo das equações integradas:

ORDEM	EQUAÇÃO	GRÁFICO
0	$A = A_0 - k\,t$	
1	$\ln A = \ln A_0 - k\,t$	
2	$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + k\,t$	

A equação de 1° ordem pode ser apresentada também por:

$$\boxed{\ln\frac{A}{A_0} = -k\,t} \text{ ou } \boxed{\frac{A}{A_0} = e^{-kt}} \text{ ou } \boxed{A = A_0 . e^{-kt}}$$

EXEMPLO – 1

O ciclopropano, C_3H_6, é usado misturado com o oxigênio como anestésico. (Esta prática está sendo abandonada, pois o composto é muito inflamável). Quando aquecido, este composto se reorganiza estruturalmente no propeno.

$$\text{Velocidade} = k\left[\text{ciclopropano}\right] \quad \therefore k = 5{,}4.10^{-2}\,h^{-1}$$

Se a concentração inicial do ciclopropano for 0,050 mol/L, quantas horas se passarão até que a concentração deste composto caia a 0,010 mol/L?

RESOLUÇÃO

A equação de velocidade de primeira ordem aplicada é a reação:

$$\ln\frac{\left[\text{ciclopropano}\right]_t}{\left[\text{ciclopropano}\right]_0} = -k\,t$$

Onde a $\left[\text{ciclopropano}\right]_t$, a $\left[\text{ciclopropano}\right]_0$ e o valor de k são conhecidos.

$$\ln\frac{[0{,}010]}{[0{,}050]} = -\left(5{,}4.10^{-2}\right)t$$

$$\frac{-\ln(0{,}20)}{5{,}4.10^{-2}} = t$$

$$\frac{-(-1{,}61)}{5{,}4.10^{-2}} = t$$

$$\boxed{t = 30h}$$

B) Meia-vida ou período de semirreação $t_{\frac{1}{2}}$

É o tempo necessário para que 50% das moléculas tenham sido consumidas na reação

$$\boxed{t = t_{\frac{1}{2}}} \rightarrow \boxed{A = \frac{A_0}{2}}$$

a) Ordem zero

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

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

$$\frac{A_0}{2} - A_0 = -k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{A_0 - 2A_0}{2} = -k\,t_{\frac{1}{2}}$$

$$-\frac{A_0}{2} = -k\,t_{\frac{1}{2}} \rightarrow \boxed{t_{\frac{1}{2}} = \frac{A_0}{2k}}$$

2) Ordem 1°

$$\boxed{\ln \mathbf{A} - \ln \mathbf{A_0} = -\mathbf{k\,t}}$$

$$\ln \frac{\mathbf{A_0}}{2} - \ln \mathbf{A_0} = -\mathbf{kt_{\frac{1}{2}}}$$

$$\ln \frac{\frac{\mathbf{A_0}}{2}}{\mathbf{A_0}} = -\mathbf{k\,t_{\frac{1}{2}}} \rightarrow \ln \frac{\cancel{\mathbf{A_0}}}{2\cancel{\mathbf{A_0}}} = -\mathbf{kt_{\frac{1}{2}}}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -\mathbf{kt_{\frac{1}{2}}}$$

$$-0{,}693 = -\mathbf{kt_{\frac{1}{2}}} \rightarrow \boxed{\mathbf{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0{,}693}{\mathbf{k}}}$$

Anotar: a meia-vida das reações de 1° ordem **não depende** da concentração inicial.

ANOTAR
A meia-vida da reação de 2° ordem duplica a cada meia-vida decorrida

3) Ordem 2°

$$\boxed{\frac{1}{\mathbf{A}} - \frac{1}{\mathbf{A_0}} = \mathbf{k\,t}}$$

$$\frac{1}{\frac{\mathbf{A_0}}{2}} - \frac{1}{\mathbf{A_0}} = \mathbf{k\,t_{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{2}{\mathbf{A_0}} - \frac{1}{\mathbf{A_0}} = \mathbf{k\,t_{\frac{1}{2}}} \rightarrow \frac{1}{\mathbf{A_0}} = \mathbf{k\,t_{\frac{1}{2}}} \rightarrow \boxed{\mathbf{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\mathbf{A_0\,k}}}$$

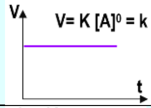
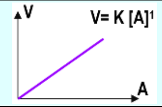
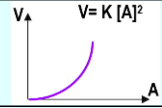
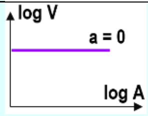
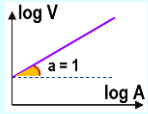
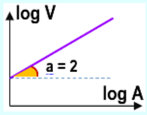
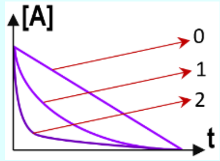
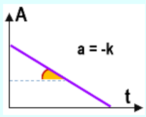
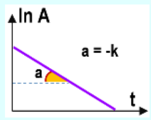
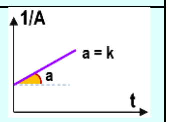
RESUMO DAS MEIAS VIDAS

$$(0): \mathbf{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\mathbf{A_0}}{2\mathbf{k}}$$

$$(1): \mathbf{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0{,}693}{\mathbf{k}} \quad \textbf{ou} \quad \mathbf{kt_{\frac{1}{2}}} = 0{,}693$$

$$(2): \mathbf{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\mathbf{A_0\,k}}$$

Gráficos Diversos:

ORDEM	0	1	2
V x A			
log **V** x log **A**	 $\log \mathbf{V} = \log \mathbf{k} + \underbrace{0 \log \mathbf{A}}_{0}$	 $\log \mathbf{V} = \log \mathbf{k} + (1) \log \mathbf{A}$	 $\log \mathbf{V} = \log \mathbf{k} + (2) \log \mathbf{A}$
$[\mathbf{A}]$ **x t**			
Equações integradas	 $\mathbf{A} = \mathbf{A_0} - \mathbf{k\,t}$	 $\ln \mathbf{A} = \ln \mathbf{A_0} - \mathbf{kt}$	 $\frac{1}{\mathbf{A}} = \frac{1}{\mathbf{A_0}} + \mathbf{k\,t}$

COMPLEMENTO

Equação integrada da reação de **segunda ordem** com dois reagentes

1) Esquema

	A + B → Produtos		
I	A_0	B_0	0
R	$-x$	$-x$	$+x$
F	A	B	$+x$

I: início da reação
R: Quantidade que reage
F: Fim da reação

$$A = A_0 - x \quad \text{ou} \quad \boxed{x = A_0 - A}$$

$$B = B_0 - X \quad \text{ou} \quad \boxed{x = B_0 - B}$$

2) Velocidade da reação

$$v = \frac{d[Prod]}{dt} = \boxed{\frac{dx}{dt}}$$

$$v = \boxed{k[A][B]}$$

3) Igualando as expressões da velocidade

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

$$\frac{dx}{[A][B]} = kdt$$

$$\frac{dx}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = kdt$$

4) Transformando o produto em soma

$$\frac{1}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = \frac{m}{(A_0 - x)} + \frac{m_1}{(B_0 - x)}$$

$$= \frac{m(B_0 - x) + m_1(A_0 - x)}{(A_0 - x)(B_0 - x)}$$

$$= \frac{mB_0 - mx + m_1A_0 - m_1x}{(A_0 - x)(B_0 - x)}$$

Reagrupando

$$= \frac{x(-m - m_1) + mB_0 + m_1A_0}{(A_0 - x)(B_0 - x)}$$

NOTA: Não existe x no numerador, logo: $\boxed{-m - m_1 = 0}$

COMO: O numerador é igual a **1,** então: $\boxed{mB_0 + m_1A_0 = 1}$

4) Resolvendo o sistema

$$\begin{cases} -m - m_1 = 0 \\ mB_0 + m_1A_0 = 1 \end{cases}$$

Multiplicando a primeira equação por B_0

$$+\begin{cases} -mB_0 - m_1B_0 = 0 \\ +mB_0 + m_1A_0 = 1 \end{cases}$$

$$0 - m_1B_0 + m_1A_0 = 1$$

$$m_1(A_0 - B_0) = 1$$

$$m_1 = \frac{1}{A_0 - B_0}$$

$$\boxed{m_1 = \frac{1}{A_0 - B_0}}$$

5) Descobrindo "m"

$$\boxed{-m - m_1 = 0}$$

$$-m - \left(\frac{1}{A_0 - B_0}\right) = 0$$

$$-m = \frac{1}{A_0 - B_0}$$

$$\boxed{m = \frac{1}{B_0 - A_0}}$$

6) Voltando a equação diferencial e a integrando

$$\boxed{\frac{1}{(A_0 - x)(B_0 - x)} dX = k\,d\,t}$$

$$\frac{m}{A_0 - x}dx + \frac{m_1}{B_0 - x}dx = k\,d\,t$$

$$\int \frac{m}{A_0 - x}dx + \int \frac{m_1}{B_0 - x}dx = k\int d\,t$$

$$\boxed{\int \frac{m}{A_0 - x}dx = (-m)(\ln A_0 - x)}$$

$$(-m)(\ln A_0 - x) + (-m_1)(\ln B_0 - x) = kt$$

$$\boxed{\textbf{Lembrando} \begin{cases} A = A_0 - x & \therefore \boxed{x = A_0 - A} \\ B = B_0 - x & \therefore \boxed{x = B_0 - B} \end{cases}}$$

$$-m\ln(\cancel{A_0} - \cancel{A_0} + A) - m_1\ln(\cancel{B_0} - \cancel{B_0} + B) = kt$$

$$-m\ln A - m_1\ln B = kt$$

7) Trocando m e m_1

$\boxed{m \text{ por } \frac{1}{B_0 - A_0}}$ $\boxed{m_1 \text{ por } \frac{1}{A_0 - B_0}}$

$$-\frac{1}{B_0 - A_0}\ln A - \frac{1}{A_0 - B_0}\ln B = kt$$

$$-\frac{1}{B_0 - A_0}\ln A + \frac{1}{\boxed{B_0 - A_0}}\ln B = kt$$

$$\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\right)(-1)\left(\ln A\Big|_{A_0}^{A} + \ln B\Big|_{B_0}^{B}\right) = kt\Big|_{t=0}^{t=t}$$

$$\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\right)(-1)(\ln A - \ln A_0) + (\ln B - \ln B_0) = kt$$

$$\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\right)(\ln A_0 - \ln A) + (\ln B - \ln B_0) = kt$$

$$\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\right)\left(\ln\frac{A_0}{A} + \ln\frac{B}{B_0}\right) = kt$$

$$\boxed{\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\right)\left(\ln\frac{A_0 B}{A B_0}\right) = kt}$$

8) A e B no início da reação

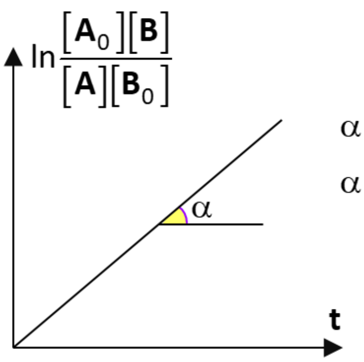
No $t = 0 \rightarrow B = B_0$ **e** $A = A_0$, então a equação fica

$$\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\right)\left(\ln\frac{\cancel{A_0}\,\cancel{B_0}}{\cancel{A_0}\,\cancel{B_0}}\right) = k(0)$$

$$\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\right)\underbrace{\ln 1}_{0} = \underbrace{k(0)}_{0}$$

O gráfico da função (uma reta) inicia na origem no zero.

Graficamente $\left(\frac{1}{B_0 - A_0}\ln\frac{(A_0)(B)}{(A)(B_0)} = kt\right)$



$\alpha =$ **coeficiente angular**

$\alpha = k[B_0] - [A_0]$