

# Leis de Velocidade

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



## Sumário

<b>1 As velocidade de reação</b>	<b>1</b>
1.1 Concentração e velocidade de reação . . . . .	1
1.2 A velocidade instantânea de reação . . . . .	2
1.3 As leis de velocidade e a ordem de reação . . . . .	2
1.4 O método das velocidades iniciais . . . . .	3
1.5 As constantes de velocidade . . . . .	4
<b>2 As leis de velocidade integradas</b>	<b>4</b>
2.1 As leis de velocidade integradas de ordem zero . .	4
2.2 As leis de velocidade integradas de primeira ordem	4
2.2.1 A linearização das leis integradas de primeira ordem . . . . .	5
2.2.2 A meia-vida de reações de primeira ordem . . . . .	5
2.3 As leis de velocidade integradas de segunda ordem	5
2.3.1 A linearização das leis integradas de segunda ordem . . . . .	5
2.3.2 A meia-vida de reações de segunda ordem . . . . .	5
2.4 O método das meias-vidas consecutivas . . . . .	6

## 1 As velocidade de reação

Informalmente, uma reação é considerada rápida quando os produtos são formados quase instantaneamente, como acontece em uma reação de neutralização ou em uma explosão. Uma reação é lenta se os produtos levam um tempo longo para se formar, como acontece na corrosão ou na decomposição de materiais orgânicos. Nos dois casos, é importante ser capaz de expressar e medir a velocidade de uma reação quantitativamente e detectar os padrões segundo os quais ela depende das condições. Uma vez definidos, esses parâmetros podem ser usados para descobrir detalhes sobre como as reações ocorrem em nível atômico e como seus rendimentos podem ser modificados.

### 1.1 Concentração e velocidade de reação

Na vida diária, a velocidade é definida como a mudança do valor de uma propriedade dividida pelo tempo que ela leva para ocorrer. Por exemplo, a velocidade de um automóvel, isto é, a velocidade da mudança de posição, é definida como a distância percorrida dividida pelo tempo gasto. A *velocidade média* em determinado estágio do percurso é obtida dividindo-se o percurso percorrido em um intervalo de tempo pela duração deste intervalo. A *velocidade instantânea* é obtida lendo-se o velocímetro em determinado ponto do percurso. Na química, as velocidades são expressas de modo semelhante. A **velocidade de reação**, como a velocidade média de um carro, é definida como a variação da concentração de um dos reagentes ou produtos em determinado ponto da reação dividida pelo tempo que a mudança leva para ocorrer. Como a velocidade pode mudar com o tempo, a **velocidade média da reação** em um determinado intervalo é definida como a variação da concentração molar de um reagente R,  $\Delta[R]$ , dividida pelo

intervalo de tempo  $\Delta t$ :

$$v_{m,R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

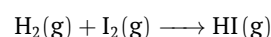
Como os reagentes são consumidos em uma reação, a concentração molar de R decresce com o tempo e  $\Delta[R]$  é negativo. O sinal negativo da Eq. 1a torna a velocidade positiva, que é a convenção normal da cinética química. Porém, se a concentração de um produto P é monitorada, a velocidade média é expressa como

$$v_{m,P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

Nesta expressão,  $\Delta[P]$  é a variação da concentração molar de P no intervalo  $\Delta t$ : uma quantidade positiva, porque o produto se acumula com o tempo.

#### EXEMPLO 1 Cálculo da velocidade média de uma reação

Em um experimento, HI é preparado fazendo o hidrogênio e o iodo reagirem diretamente segundo a reação



No intervalo de 100 s, a concentração de HI aumentou de 3,5 mM para 4 mM.

**Calcule** a velocidade média da reação.

Note que, quando registrar velocidades de reação, você precisará ter cuidado e especificar a que espécie tal velocidade se refere, porque as espécies são produzidas ou consumidas em velocidades relacionadas à estequiometria da reação. Por exemplo, na reação de formação do HI, duas moléculas de HI são produzidas a partir de uma molécula de  $\text{H}_2$  e, por isso, a velocidade de consumo do  $\text{H}_2$  é metade da velocidade de formação do HI; portanto,

$$\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

Para evitar as ambiguidades associadas com as várias maneiras de registrar uma velocidade de reação, a velocidade média única de uma reação pode ser expressa sem especificar a espécie. A **velocidade média única** da reação



é qualquer uma das quatro quantidades iguais seguintes:

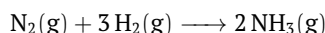
$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

#### PONTO PARA PENSAR

Como a velocidade única de uma reação muda se os coeficientes da equação química forem dobrados?

**EXEMPLO 2** Cálculo da velocidade média de uma reação

A velocidade média de formação de amônia segundo a reação



durante um certo tempo, é registrada como  $1,15 \text{ mM h}^{-1}$ .

- Calcule velocidade média em termos do desaparecimento de  $\text{H}_2$ .
- Calcule velocidade média única.

*A velocidade média de uma reação é a variação da concentração de uma espécie dividida pelo tempo que leva para que a mudança ocorra. A velocidade média única é a velocidade média dividida pelos coeficientes estequiométricos das espécies monitoradas.*

**1.2 A velocidade instantânea de reação**

Assim como ocorre com a velocidade de um carro, em muitos casos é importante conhecer a velocidade instantânea de reação, não a média ao longo de determinado intervalo. A maior parte das reações desacelera à medida que os reagentes são consumidos. Para determinar a velocidade da reação em um determinado instante no decorrer de uma reação, duas medidas de concentração muito próximas no tempo são necessárias. Quando dois pontos na curva são aproximados sucessivamente, a linha que os une se aproxima da tangente da curva, isto é, uma linha reta que toca a curva e indica a inclinação da curva nesse ponto. A inclinação da tangente da curva da concentração vs. tempo nesse momento é a velocidade naquele instante.

[FIGURA: A velocidade de reação é a variação de concentração de um reagente (ou produto) dividida pelo intervalo de tempo em que a variação ocorre (a inclinação da linha AB, por exemplo). A velocidade instantânea é a inclinação da tangente da curva no momento de interesse.]

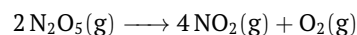
A inclinação da tangente, que varia durante a evolução da reação, é chamada de velocidade instantânea da reação no ponto de interesse. Deste ponto em diante, quando falarmos de uma velocidade de reação, estaremos nos referindo sempre à velocidade instantânea. As definições das Equações 1 e 2 podem ser facilmente adaptadas para se referirem à velocidade instantânea de uma reação.

*A velocidade instantânea de uma reação é a inclinação da tangente traçada no gráfico de concentração versus tempo no momento de interesse. Na maior parte das reações, a velocidade decresce à medida que a reação progride.*

**1.3 As leis de velocidade e a ordem de reação**

As tendências das velocidades de reações são comumente identificadas pelo exame da **velocidade inicial da reação**, a velocidade instantânea no início da reação. A vantagem de usar a velocidade inicial é que a presença de produtos durante a reação pode afetar a velocidade; assim, a interpretação dos resultados pode ficar muito complicada. Para entender como as velocidades iniciais são medidas, suponha, por exemplo, que diferentes quantidades de pentóxido de dinitrogênio,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , sólido, são medidas em diferentes balões de mesmo volume, colocados em um banho de água,

em  $65^\circ\text{C}$ , para vaporizar todo o sólido e, então, a espectrometria é usada para monitorar as concentrações de  $\text{N}_2\text{O}_5$  em cada frasco à medida que se decompõe:



Cada frasco tem uma concentração inicial diferente de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . A velocidade inicial da reação em cada balão pode ser determinada colocando em gráfico a concentração em função do tempo para cada balão e traçando a tangente de cada curva em  $t = 0$ .

[FIGURA: As curvas em laranja mostram como a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_5$  varia com o tempo para cinco concentrações iniciais diferentes. A velocidade inicial do consumo de  $\text{N}_2\text{O}_5$  pode ser obtida traçando-se a tangente (a linha preta) de cada curva no começo da reação.]

Valores maiores de velocidades iniciais de decomposição do vapor – tangentes mais inclinadas – são encontrados nos balões em que as concentrações iniciais de  $\text{N}_2\text{O}_5$  são maiores. Esse padrão nos dados pode ser identificado colocando-se em gráfico as velocidades iniciais contra a concentração e examinando o tipo de curva encontrado. Nesse caso, a curva da velocidade inicial contra a concentração inicial de  $\text{N}_2\text{O}_5$  é uma linha reta, o que indica que a velocidade inicial é proporcional à concentração inicial:

$$v \propto [\text{N}_2\text{O}_5]_{\text{inicial}}$$

Se introduzirmos uma constante  $k$ , podemos escrever essa proporcionalidade como uma igualdade:

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]_{\text{inicial}}$$

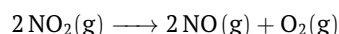
A constante  $k$  é chamada de constante de velocidade da reação e é característica da reação (diferentes reações têm diferentes constantes de velocidade) e da temperatura na qual a

A velocidade inicial é diretamente proporcional à concentração inicial. Se a velocidade da reação em um dos balões for monitorada à medida que a reação avança, veremos que, quando a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_5$  cai, a velocidade também cai. Mais especificamente, a velocidade em qualquer instante é proporcional à concentração do  $\text{N}_2\text{O}_5$  que resta no balão naquele instante, com a mesma constante de proporcionalidade,  $k$ . Segue-se que, em qualquer estágio da reação,

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Essa equação é um exemplo de lei de velocidade, a expressão da velocidade instantânea de reação em termos da concentração de um reagente em qualquer momento. Cada reação tem suas próprias lei e constante de velocidade,  $k$ . As leis de velocidade incluem as concentrações de produtos e de reagentes.

Outras reações têm leis de velocidade que podem depender da concentração dos reagentes de modo diferente. Medidas semelhantes para a reação



não dão uma reta quando a velocidade é lançada em um gráfico em função da concentração de  $\text{NO}_2$ . No entanto, o gráfico da velocidade em função do quadrado da concentração de  $\text{NO}_2$  será uma linha reta. Esse resultado mostra que a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração e que, portanto, a velocidade em cada estágio da reação pode ser escrita como

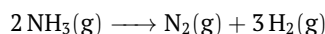
$$v = k[\text{NO}]^2$$

As leis de velocidade das reações de decomposição de  $\text{N}_2\text{O}_5$  e  $\text{NO}_2$  são diferentes, mas ambas têm a forma

$$\text{velocidade} = \text{constante} \times [\text{concentração}]^a$$

com  $\alpha = 1$  para a reação do  $\text{N}_2\text{O}_5$  e  $\alpha = 2$  para a reação do  $\text{NO}_2$ . A decomposição do  $\text{N}_2\text{O}_5$  é um exemplo de uma reação de primeira ordem, porque sua velocidade é proporcional à primeira potência da concentração (isto é,  $\alpha = 1$ ). A decomposição do  $\text{NO}_2$  é um exemplo de uma reação de segunda ordem, porque sua velocidade é proporcional à segunda potência da concentração (isto é,  $\alpha = 2$ ). Se dobrarmos a concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem, a velocidade da reação dobra. Se dobrarmos a concentração de reagente em qualquer reação de segunda ordem, aumentamos a velocidade da reação por um fator de  $2^2 = 4$ .

A maior parte das reações é de primeira ou de segunda ordem em cada reagente, mas algumas reações têm ordens diferentes. A amônia, por exemplo, decompõe-se em nitrogênio e hidrogênio em um fio de platina quente:



Os experimentos mostram que a decomposição ocorre com velocidade constante até toda a amônia ter desaparecido. A lei de velocidade é, portanto,

$$v = k$$

Isto é, a velocidade não depende da concentração da amônia, desde que um pouco dela esteja presente. Essa decomposição é um exemplo de reação de ordem zero, uma reação em que a velocidade (enquanto houver reagente) não depende da concentração. As leis de velocidade das três ordens de reação mais comuns são

### ATENÇÃO

A lei de velocidade de uma reação é determinada experimentalmente e não pode, em geral, ser obtida a partir da equação química da reação.

Por exemplo, a decomposição de  $\text{N}_2\text{O}_5$  e a decomposição de  $\text{NO}_2$  têm o coeficiente estequiométrico igual a 2 para o reagente, mas uma é de primeira ordem e a outra, de segunda ordem.

Muitas reações têm leis de velocidade que dependem das concentrações de mais de um reagente. Um exemplo é a reação redox entre íons persulfato e iodeto:



A lei de velocidade dessa reação é

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

A reação é chamada de reação de primeira ordem com respeito a  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e de primeira ordem em  $\text{I}^-$ . Dobrando a concentração do íon  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ou a concentração do íon  $\text{I}^-$ , a velocidade da reação dobra. Dobrando ambas as concentrações, a velocidade de reação quadruplica. A ordem total dessa reação é a soma das duas ordens, ou 2. Em geral, se

$$v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b \dots$$

então a **ordem total** é a soma dos expoentes  $a + b + \dots$ .

As leis de velocidade das reações são expressões empíricas estabelecidas experimentalmente, e não devemos nos surpreender se elas não forem números positivos inteiros. Por exemplo, as ordens podem ser números negativos. Como  $[\text{A}]^{-1} = 1/[\text{A}]$ , uma ordem negativa significa que a concentração aparece no denominador da lei de velocidade. O aumento da concentração desta espécie, normalmente um produto, desacelera a reação, porque ela participa da reação inversa. Um exemplo é a decomposição do ozônio,  $\text{O}_3$ , na estratosfera:



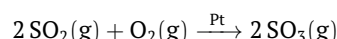
A lei de velocidade dessa reação, determinada experimentalmente, é

$$v = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

### ATENÇÃO

Note que uma lei de velocidade pode depender das concentrações dos produtos e dos reagentes.

Esta lei diz que a reação é mais lenta nas regiões da alta atmosfera em que as moléculas de  $\text{O}_2$  são abundantes do que nas regiões em que elas são mais escassas. Algumas reações podem ter ordens fracionárias. Por exemplo, a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre na presença de platina,



tem a seguinte lei de velocidade

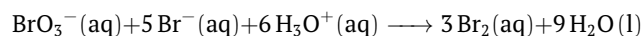
$$v = k \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3]^{1/2}} = k[\text{SO}_2][\text{SO}_3]^{-1/2}$$

e uma ordem total igual a  $1 - 1/2 = 1/2$ . A presença de  $[\text{SO}_3]$  no denominador significa que a reação sofre desaceleração quando a concentração de produto aumenta. Mais uma vez, a lei de velocidade dá uma pista sobre como a reação ocorre. Todas as reações consideradas neste tópico são homogêneas e, para reações de ordem zero, a velocidade depende da concentração de um ou mais reagentes. Para aumentar a velocidade, a concentração de um reagente pode ser aumentada. Do mesmo modo, a velocidade de uma reação heterogênea pode aumentar se a área superficial de um reagente também aumentar.

## 1.4 O método das velocidades iniciais

### EXEMPLO 3 Determinação das ordens de reação pelo método das velocidades iniciais

Foram conduzidos quatro experimentos para descobrir como a velocidade inicial de consumo de íons  $\text{BrO}_3^-$  na reação



varia quando as concentrações dos reagentes variam na reação

#	$\frac{[\text{BrO}_3^-]}{\text{M}}$	$\frac{[\text{Br}^-]}{\text{M}}$	$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{M}}$	$\frac{v}{\text{mM s}^{-1}}$
1	0,10	0,10	0,10	1,2
2	0,20	0,10	0,10	2,4
3	0,10	0,30	0,10	3,6
4	0,20	0,10	0,15	5,4

- Calcule a ordem da reação para cada reagente.
- Calcule a ordem global da reação.
- Calcule a constante cinética.

**Etapa 1.** Escreva a lei de velocidade.

$$v = k[\text{BrO}_3^-]^a[\text{Br}^-]^b[\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

**Etapla 2.** Ordem em  $\text{BrO}_3^-$ . Compare os experimentos 1 e 2.

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{0,20}{0,10}\right)^a = \frac{2,4}{1,2}$$

Logo,  $a = 1$  e a reação é de primeira ordem em  $\text{BrO}_3^-$ .

**Etapla 3.** Ordem em  $\text{Br}^-$ . Compare os experimentos 1 e 3.

$$\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{0,30}{0,10}\right)^b = \frac{3,6}{1,2}$$

Logo,  $b = 1$  e a reação é de primeira ordem em  $\text{Br}^-$ .

**Etapla 4.** Ordem em  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Compare os experimentos 2 e 4.

$$\frac{v_4}{v_2} = \left(\frac{0,15}{0,10}\right)^c = \frac{5,5}{2,4}$$

Logo,  $c = 2$  e a reação é de segunda ordem em  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A lei de velocidade é

$$v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

A ordem total é  $1 + 1 + 2 = 4$ .

**Etapla 5.** Calcule a constante cinética.

De  $k = v/([\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2)$ , para o experimento 4:

$$k = \frac{5,4 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}}{(0,20 \text{ M}) \times (0,10 \text{ M}) \times (0,15 \text{ M})^2} = \boxed{18 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

## 1.5 As constantes de velocidade

As unidades da constante de velocidade dependem da ordem total da reação e garantem que  $k \times (\text{concentração})^a$  tenha as mesmas unidades da velocidade, concentração/tempo. Assim, quando a concentração está expressa em mols por litro e a velocidade, em  $\text{M s}^{-1}$ , as unidades de  $k$  são:

Ordem total	1	2	3
Unidades de $k$	$\text{s}^{-1}$	$\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{M}^{-2} \text{ s}^{-1}$

e assim sucessivamente.

Para um gás ideal,  $PV = nRT$  indica que  $n/V = P/RT$ , de modo que  $n/V$ , seja proporcional à pressão. Como  $n/V$  é concentração (em M), a concentração é proporcional à pressão e, portanto, esta pode ser usada como medida da concentração. Se as concentrações dos reagentes são expressas como pressões parciais em atmosferas e a velocidade em  $\text{atm s}^{-1}$ , as unidades de  $k$  são:

Ordem total	1	2	3
Unidades de $k$	$\text{s}^{-1}$	$\text{atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\text{atm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

### PONTO PARA PENSAR

Quais seriam as unidades de  $k$  de uma reação de ordem total  $3/2$  de se as concentrações fossem expressas em gramas por mililitro,  $\text{g mL}^{-1}$ ?

## 2 As leis de velocidade integradas

Em muitos casos, é útil saber como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo. Por exemplo, quanto tempo leva para um poluente se decompor? Que quantidade do combustível alternativo metanol pode ser produzida em uma hora a partir do carvão? Quanto de penicilina sobrar em uma formulação após 6 meses? Essas questões podem ser respondidas com o auxílio de fórmulas derivadas das leis de velocidade das reações medidas experimentalmente. Uma lei de velocidade integrada dá a concentração de reagentes ou produtos em qualquer instante após o início da reação. Encontrar a lei de velocidade integrada a partir da lei de velocidade é muito semelhante a calcular a distância que um carro viajou, conhecendo a velocidade em cada momento do percurso.

### 2.1 As leis de velocidade integradas de ordem zero

A lei de velocidade integrada de uma reação de ordem zero é muito fácil de obter. Como a velocidade é constante, a diferença das concentrações de um reagente entre o valor inicial,  $[A]_0$ , e o instante de interesse é proporcional ao tempo da reação, e

$$[A] = [A]_0 - kt$$

O gráfico de concentração contra o tempo é uma linha reta de inclinação  $-k$ . A reação termina quando  $t = [A]_0/k$ , porque nesse ponto todo o reagente foi consumido ( $[A] = 0$ ).

[GRAFICO DA ORDEM ZERO]

### 2.2 As leis de velocidade integradas de primeira ordem

O objetivo desta seção é encontrar a lei de velocidade integrada para uma reação de primeira ordem na forma de uma expressão para a concentração de um reagente A no instante  $t$ , sabendo que a concentração molar inicial de A é  $[A]_0$ .

#### COMO ISSO É FEITO?

Para determinar a concentração de um reagente A em uma reação de primeira ordem em qualquer instante após o começo da reação, escreva a lei de velocidade para o consumo de A, na forma

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Rearranjando, a equação torna-se

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Em seguida, integre ambos os lados entre os limites  $t = 0$  (quando  $[A] = [A]_0$ ) e o instante de interesse,  $t$  (quando  $[A] = [A]_t$ ):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt = -kt$$

Resolvendo a integral:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0}$$

Portanto,

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Agora tome os antilogaritmos (naturais) de ambos os lados e obtenha:

$$\boxed{[A]_t = [A]_0 e^{-kt}}$$



A equação obtida,

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

É a lei de velocidade integrada de uma reação de primeira ordem. Esse comportamento é chamado de **decaimento exponencial**, porque a concentração de A é uma função exponencial do tempo. A variação de concentração é inicialmente rápida e torna-se mais lenta à medida que o reagente é consumido.

### 2.2.1 A linearização das leis integradas de primeira ordem

Uma aplicação importante da lei de velocidade integrada é a confirmação de que uma reação é efetivamente de primeira ordem e a obtenção da constante de velocidade sem precisar traçar tangentes a curvas. A Equação 1 pode ser escrita na forma da equação de uma reta

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

Portanto, para um processo de primeira ordem, um gráfico de  $\ln[A]_t$  em função de  $t$  deve ser uma reta de coeficiente angular  $-k$  e coeficiente linear igual a  $\ln[A]_0$ .

### 2.2.2 A meia-vida de reações de primeira ordem

A **meia-vida**,  $t_{1/2}$ , de um reagente é o tempo necessário para que sua concentração caia à metade do valor inicial. O conhecimento das meias-vidas de poluentes como os clorofluorocarbonetos é importante para avaliar seu impacto ambiental. Se suas meias-vidas são curtas, eles podem não sobreviver o suficiente para atingir a estratosfera, onde poderiam destruir o ozônio. As meias-vidas são também importantes no planejamento de sistemas de armazenamento de materiais radioativos, porque o decaimento dos núcleos radioativos é um processo de primeira ordem.

Você já sabe que quanto maior for o valor de  $k$ , mais rápido é o desaparecimento de um reagente. Assim, você deve deduzir uma relação para uma reação de primeira ordem que mostre que, quanto maior for a constante de velocidade, menor será a meia-vida de uma substância.

Para determinar a relação entre a velocidade de reação e a meia-vida de um reagente, faça  $t = t_{1/2}$  e  $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$  na Eq. XXX e então resolva para  $t_{1/2}$ . A expressão resultante,

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

Como antecipamos, quanto maior for o valor da constante de velocidade  $k$ , menor será a meia-vida da reação. Note que a meia-vida de uma reação de primeira ordem só depende da constante de velocidade, e não da concentração. Portanto, ela tem o mesmo valor em todos os estágios da reação: qualquer que seja a concentração do reagente em um dado momento, o mesmo tempo ( $t_{1/2}$ ) é necessário para que aquela concentração caia à metade.

*Em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente decresce exponencialmente com o tempo. Para verificar se uma reação é de primeira ordem, lance em gráfico o logaritmo natural da concentração em função do tempo e espere obter uma linha reta. A inclinação da reta é  $-k$ .*

## 2.3 As leis de velocidade integradas de segunda ordem

Como nas reações de primeira ordem, é importante saber prever como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo em reações de segunda ordem. Para fazer essas previsões, você precisa obter a forma integrada da lei de velocidade

$$v = k[A]^2$$

### COMO ISSO É FEITO?

Para obter a lei de velocidade integrada de uma reação de segunda ordem, verificamos que a lei de velocidade é uma equação diferencial e a escrevemos como

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Rearranjando, a equação torna-se

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

Para integrar essa equação, use os mesmos limites usados no caso da primeira ordem:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt = -kt$$

Resolvendo a integral:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t}$$

Portanto,

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

### 2.3.1 A linearização das leis integradas de segunda ordem

A Equação XXXX mostra que, para uma reação de segunda ordem, um gráfico de  $1/[A]_t$  em função de  $t$  deve ser uma reta de coeficiente angular  $k$  e coeficiente linear igual a  $1/[A]_0$ .

Portanto, para determinar se uma reação é de segunda ordem em um reagente, lance em gráfico o inverso da concentração em função do tempo para ver se o resultado é uma reta. Se for reta, então a reação é de segunda ordem e a inclinação da reta é igual a  $k$ .

### 2.3.2 A meia-vida de reações de segunda ordem

A meia-vida de um reagente em uma reação de segunda ordem é obtida fazendo-se  $t = t_{1/2}$  e  $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$  na Eq. XXX e então resolvendo para  $t_{1/2}$ . A expressão resultante,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

mostra que a meia-vida de um reagente em uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração do reagente. A meia-vida aumenta com o avanço da reação e a redução da concentração dos reagentes. Devido a essa variação, a meia-vida não é muito útil para descrever reações com cinética de segunda ordem.

*Uma reação de segunda ordem mantém concentrações baixas de reagente em tempos longos de reação. A meia-vida de uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração do reagente.*

## 2.4 O método das meias-vidas consecutivas

**EXEMPLO 4** Determinação da ordem da reação pelo método das meias-vidas consecutivas