

Leis de Velocidade

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1	As velocidade de reação	1
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	As constantes de velocidade	4
2	As leis de velocidade integradas	5
2.1	As leis de velocidade integradas de primeira ordem	5
2.2	A meia vida de reações de primeira ordem	6
2.3	As leis de velocidade integradas de segunda ordem	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 Δt :

$$v_{m,R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad (1a)$$

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 Equação 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

$$v_{m,P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad (1b)$$

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

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 H_2 e, por isso, a velocidade de consumo do H_2 é metade da velocidade de formação do HI; portanto,

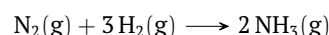
$$\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

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 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ é qualquer uma das quatro quantidades iguais seguintes:

$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (2a)$$

EXEMPLO 1 Cálculo da velocidade média de uma reação

A velocidade média de formação de amônia segundo a reação



No intervalo de 100 s, a concentração de HI aumentou de 3,5 M para 4,0 M.

- Calcule velocidade média de formação de NH_3 .
- Calcule velocidade média de consumo de H_2 .

Etapa 1. Calcule a velocidade média de formação de NH_3 .

De $v_{m,NH_3} = \Delta[NH_3]/\Delta t$,

$$v_{m,NH_3} = \frac{(4,0 - 3,5) \text{ mM}}{100 \text{ s}} = \boxed{4 \text{ mM s}^{-1}} \quad (a)$$

Etapa 2. Calcule a velocidade média de consumo de H_2 .

$$v_{m,H_2} = 2 \text{ mM s}^{-1} \times \frac{3}{2} = \boxed{6 \text{ mM s}^{-1}} \quad (b)$$

PONTO PARA PENSAR

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

A velocidade média de uma reação é a variação da concentração de uma espécie dividida pelo tempo.

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 1).

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 1a e 1b podem ser facilmente adaptadas para se referirem à velocidade instantânea de uma reação. Para um reagente R,

$$v_R = -\frac{d[R]}{dt} \quad (1c)$$

Para um produto P, escreva

$$v_P = \frac{d[P]}{dt} \quad (1d)$$

Do mesmo modo, a velocidade instantânea de uma reação é definida como na Equação 2,

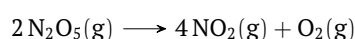
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2b)$$

Como é difícil traçar a olho nu uma tangente com exatidão, é melhor analisar os gráficos de concentração versus tempo.

A velocidade instantânea de uma reação é a inclinação da tangente traçada no gráfico de concentração versus tempo no momento de interesse.

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, N_2O_5 , sólido, são medidas em diferentes balões de mesmo volume, colocados em um banho de água, em $65^\circ C$, para vaporizar todo o sólido e, então, a espectrometria é usada para monitorar as concentrações de N_2O_5 em cada frasco à medida que se decompõe:



Cada frasco tem uma concentração inicial diferente de N_2O_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 1).

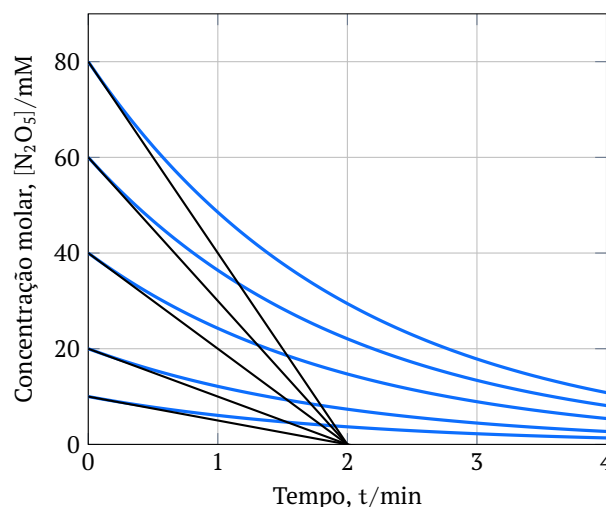


FIGURA 1 As curvas em azul mostram como a concentração de N_2O_5 varia com o tempo para cinco concentrações iniciais diferentes. A velocidade inicial do consumo de N_2O_5 pode ser obtida traçando-se a tangente (a linha preta) de cada curva no começo da reação.

Valores maiores de velocidades iniciais de decomposição do vapor — tangentes mais inclinadas — são encontrados nos balões em que as concentrações iniciais de N_2O_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.

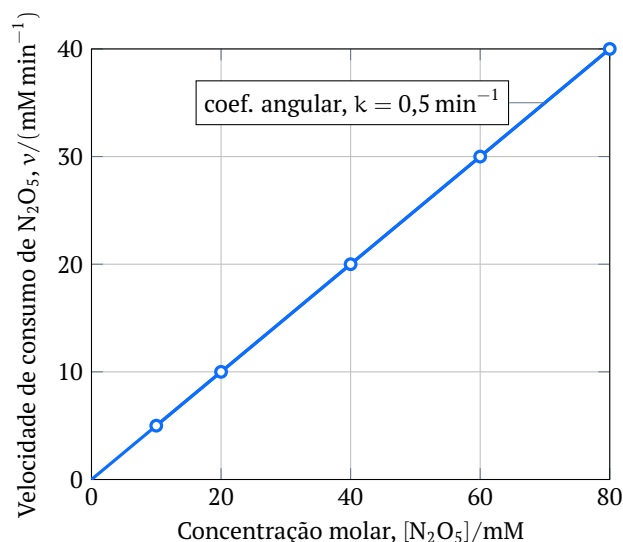


FIGURA 2 Este gráfico foi obtido usando-se as cinco velocidades iniciais da Figura 1 em função da concentração inicial de N_2O_5 . A velocidade inicial é diretamente proporcional à concentração inicial. O valor da constante de velocidade k pode ser determinado calculando-se a inclinação da linha reta usando dois pontos.

Nesse caso, a curva da velocidade inicial contra a concentração inicial de N_2O_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:

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

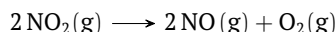
A constante k é **chamada de constante de velocidade da reação** e é característica da reação (diferentes reações têm diferentes constantes de velocidade) e da temperatura na qual a reação ocorre. O valor experimental de k nesta reação, isto é, a inclinação da reta da Figura 2, é $k = 0,5 \text{ min}^{-1}$.

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 N_2O_5 cai, a velocidade também cai. Mais especificamente, a velocidade em qualquer instante é proporcional à concentração do N_2O_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 NO_2 (Figura 3a). No entanto, o gráfico da velocidade em função do quadrado da concentração de NO_2 será uma linha reta (Figura 3b).

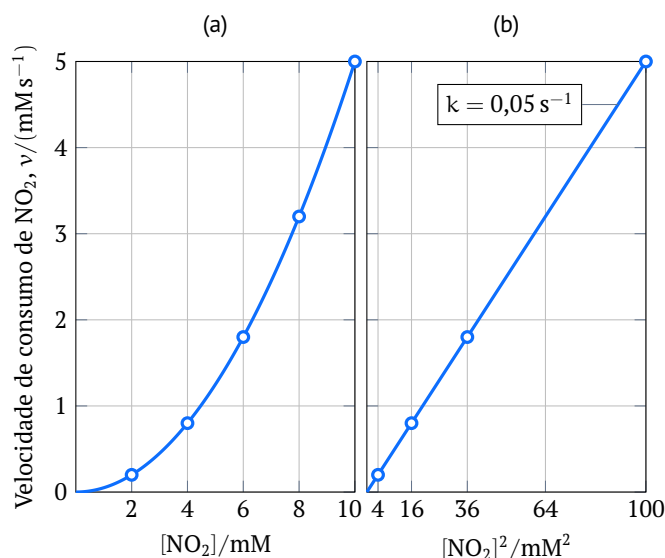


FIGURA 3 (a) Quando as velocidades iniciais de desaparecimento de NO_2 são lançadas em gráfico contra sua concentração, não se obtém uma reta. (b) No entanto, obtém-se uma reta quando as velocidades são lançadas em gráfico contra o quadrado da concentração, o que indica que a velocidade é diretamente proporcional ao quadrado da concentração.

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

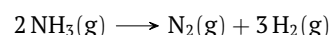
$$v = k[\text{NO}]^2$$

As leis de velocidade das reações de decomposição de N_2O_5 e NO_2 são diferentes, mas ambas têm a forma

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

com $\alpha = 1$ para a reação do N_2O_5 e $\alpha = 2$ para a reação do NO_2 . A decomposição do N_2O_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 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 (Figura 4).

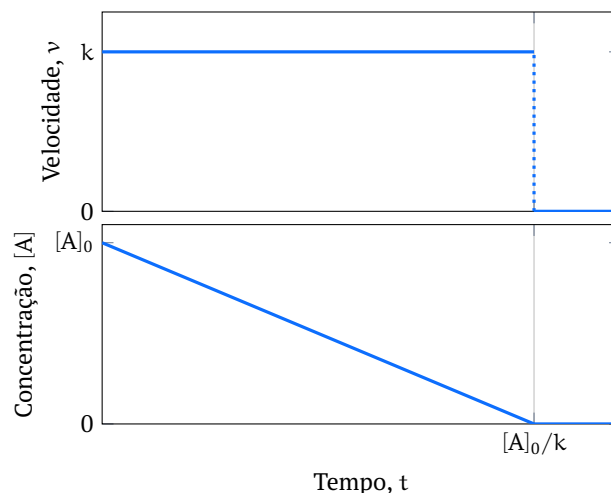


FIGURA 4 (a) A concentração do reagente em uma reação de ordem zero cai em velocidade constante até que o reagente se esgote. (b) A velocidade de uma reação de ordem zero independe da concentração do reagente e permanece constante até que todo o reagente tenha sido consumido, quando então cai abruptamente até zero.

A lei de velocidade é, portanto,

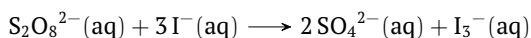
$$v = k$$

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.

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 N_2O_5 e a decomposição de 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 I^- . Dobrando a concentração do íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou a concentração do íon 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, O_3 , na estratosfera:

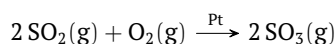


A lei de velocidade dessa reação, determinada experimentalmente, é

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

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 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,



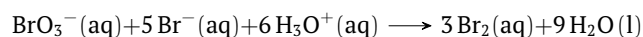
tem a seguinte lei de velocidade

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

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.

EXEMPLO 2 Determinação das ordens de reação pelo método das velocidades iniciais

Foram conduzidos quatro experimentos para descobrir como a velocidade inicial de consumo de íons BrO_3^- na reação



varia quando as concentrações dos reagentes variam.

Expt.	$\frac{[\text{BrO}_3^-]}{\text{M}}$	$\frac{[\text{Br}^-]}{\text{M}}$	$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{M}}$	$\frac{v}{\text{mM s}^{-1}}$
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

- Determine a lei de velocidade da reação.
- Calcule a ordem global da reação.
- Calcule a constante cinética.

Etapa 1. Escreva a lei de velocidade.

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

Etapa 2. Ordem em 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 BrO_3^- .

Etapa 3. Ordem em 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 Br^- .

Etapa 4. Ordem em H_3O^+ . 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 H_3O^+ . A lei de velocidade é

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

A ordem total é $1 + 1 + 2 = 4$ (b).

Etapa 5. Calcule a constante de velocidade.

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

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

1.4 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

M s^{-1} , as unidades de k são:

Ordem total	1	2	3
Unidades de k	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 atm s^{-1} , as unidades de k são:

Ordem total	1	2	3
Unidades de k	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, 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.

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

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (3)$$

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 ($[A] = 0$).

2.1 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 co-

meço 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

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

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:

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

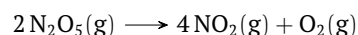
A equação obtida,

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

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.

EXEMPLO 3 Cálculo da concentração usando a lei de velocidade integrada de primeira ordem

A 65°C , a constante de velocidade da reação de primeira ordem



é $k = 5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. Em um experimento a concentração inicial de N_2O_5 é 40 mM .

- Calcule** a concentração de N_2O_5 que permanece após 100 min .
- Calcule** o tempo necessário para que a concentração de N_2O_5 caia para 1 mM .

Etapla 1. Use a lei integrada de primeira ordem para calcular a concentração a partir da concentração inicial e do tempo.

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

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 40 \text{ mM} \times e^{-5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} \times 600 \text{s}} = \boxed{2 \text{ mM}}$$

Etapla 2. Use a lei integrada de primeira ordem para calcular o tempo a partir das concentrações inicial e final.

$$\text{De } \ln([A]_t/[A]_0) = -kt$$

Rearranjando em $t = \frac{1}{k} \ln([A]_t/[A]_0)$,

$$t = \frac{1}{5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \ln\left(\frac{40 \text{ mM}}{1 \text{ mM}}\right) = \boxed{738 \text{ s}}$$

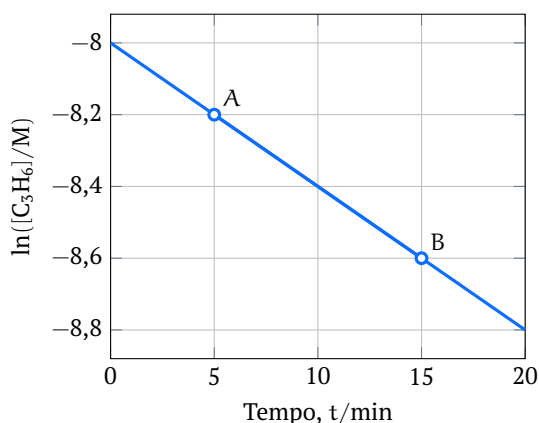
Uma aplicação importante da lei de velocidade integrada é a confirmação de que uma reação é efetivamente de primeira ordem e a obtenção da constante de velocidade sem precisar traçar tangentes a curvas. A Equação 1 pode se escrita na forma da equação de uma reta

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

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 $\ln[A]_0$.

EXEMPLO 4 Cálculo da constante de velocidade de primeira ordem

Muitos compostos orgânicos podem sofrer isomerização. O isopropano, por exemplo, se converte em propeno quando aquecido a 500°C .



Calcule a constante de velocidade dessa reação.

Etapas 1. Calcule o coeficiente angular da reta usando dois pontos no gráfico.

Tomando os pontos A e B:

$$\text{coef. angular} = \frac{-8,2 - (-8,6)}{15 \text{ h} - 5 \text{ h}} = -0,04 \text{ min}^{-1}$$

Portanto, como $k = -\text{coef. angular}$, $k = 0,04 \text{ min}^{-1}$.

Em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente decresce exponencialmente com o tempo. O gráfico do logaritmo da concentração em função do tempo é uma reta de coeficiente angular $-k$.

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 Equação 4 e então resolva para $t_{1/2}$. A expressão resultante,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$

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.

Substituindo a Equação 4 na Equação 5.

$$[A]_t = [A]_0 2^{-t/t_{1/2}} \quad (6)$$

EXEMPLO 5 Cálculo da concentração de reagente restante em reações de primeira ordem usando a meia-vida

Um paciente foi envenenado com vapor de mercúrio derramado. O nível de mercúrio determinado em sua urina, que é proporcional à concentração no organismo, foi de $1,6 \text{ mg L}^{-1}$. O mercúrio(II) é eliminado do organismo por um processo de primeira ordem e tem meia-vida de 6 dias

Calcule a concentração de mercúrio na urina do paciente após 30 dias.

Etapas 1. Use a lei integrada de primeira ordem em função do tempo de meia vida.

$$\text{De } [A]_t = [A]_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

$$[\text{Hg}]_t = 1,6 \text{ mg L}^{-1} \times 2^{-30 \text{ d}/6 \text{ d}} = \boxed{0,05 \text{ mg L}^{-1}}$$

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,

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

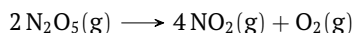
A equação obtida,

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (7)$$

É a lei de velocidade integrada de uma reação de segunda ordem.

EXEMPLO 6 Cálculo da concentração usando a lei de velocidade integrada de segunda ordem

A 65 °C, a constante de velocidade da reação de segunda ordem



é $k = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Em um experimento a concentração inicial de N_2O_5 é 40 mM.

Calcule a concentração de N_2O_5 que permanece após 100 min.

Etapa 1. Use a lei integrada de segunda ordem.

$$\text{De } 1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 40 \text{ mM} \times e^{-5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times 600 \text{ s}} = \boxed{2 \text{ mM}} \quad (\text{a})$$

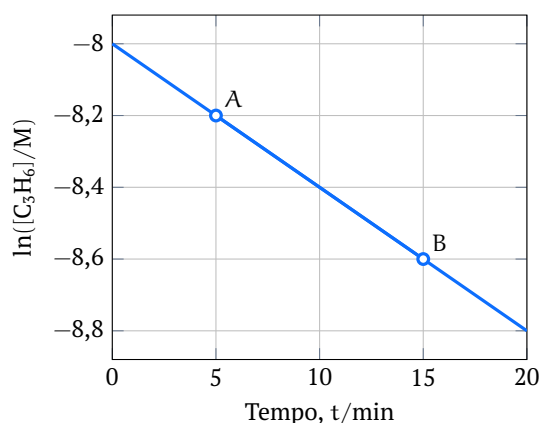
A Equação 7 mostra que, para uma reação de segunda ordem, um gráfico de $1/[A]_t$ em função de t deve ser uma reta de coeficiente angular k e coeficiente linear igual a $1/[A]_0$.

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 .

EXEMPLO 7 Cálculo da constante de velocidade de segunda ordem

Muitos compostos orgânicos podem sofrer isomerização. O isopropano, por exemplo, se converte em propeno quando

aquecido a 500 °C.



Calcule a constante de velocidade dessa reação.

Etapa 1. Calcule o coeficiente angular da reta usando dois pontos no gráfico.

Tomando os pontos A e B:

$$\text{coef. angular} = \frac{-8,2 - (-8,6)}{15 \text{ h} - 5 \text{ h}} = -0,04 \text{ min}^{-1}$$

Portanto, como $k = \text{coef. angular}$, $k = 0,04 \text{ min}^{-1}$.

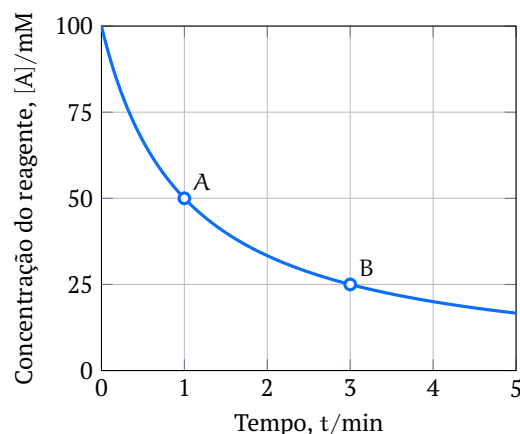
A meia-vida de um reagente em uma reação de segunda ordem é obtida fazendo-se $t = t_{1/2}$ e $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ na Equação 7 e então resolvendo para $t_{1/2}$. A expressão resultante,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (8)$$

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.

EXEMPLO 8 Determinação da ordem da reação pelo método das meias-vidas consecutivas

A decomposição do composto A foi estudada.



Calcule a ordem da reação de decomposição de A.

Etapa 1. Identifique as meias-vidas do decaimento de A.

A concentração de A cai a metade do valor inicial em $t = 1$ s (ponto A) e a um quarto do valor inicial em $t = 3$ s (ponto B). Assim, a primeira meia-vida de A é $t_{1/2} = 1$ s e a segunda meia-vida é $t_{1/2} = 2$ s.

Etapa 2. Calcule a ordem da reação de decomposição de A.

De $t_{1/2}/t_{1/2} = 2^{a-1}$.

$$2^{a-1} = \frac{4 \text{ s}}{2 \text{ s}} = 2$$

Logo, $\boxed{a = 2}$. A reação de decomposição de A é 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.