

[figure]font=small

# Leis de Velocidade

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



## Sumário

1	As velocidade de reação	2
1.1	Concentração e velocidade de reação	2
1.2	A velocidade instantânea de reação	3
1.3	As leis de velocidade e a ordem de reação	3
1.4	As constantes de velocidade	5
2	As leis de velocidade integradas	6
2.1	As leis de velocidade integradas de primeira ordem	6
2.2	A meia vida de reações de primeira ordem	7
2.3	As leis de velocidade integradas de segunda ordem	7
2.4	O método das meias-vidas consecutivas	8

## 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  $\Delta t$ :

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

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

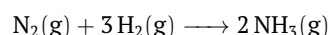
$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (2a)$$

#### PONTO PARA PENSAR

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

#### 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  $H_2$ .

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

**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 em aquele 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,

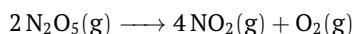
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2b)$$

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.**

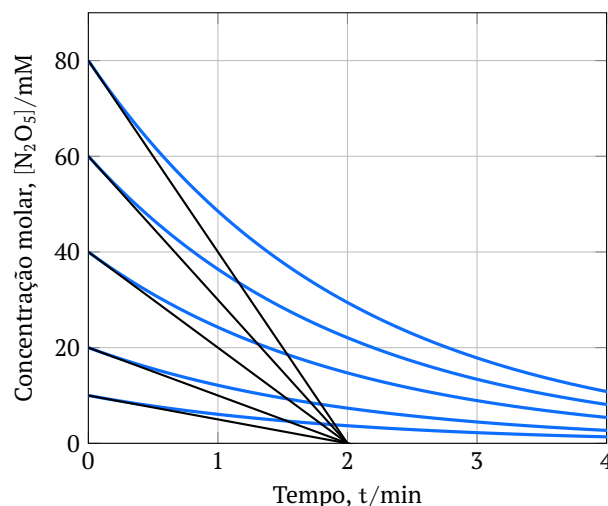
## 1.3 As leis de velocidade e a ordem de reação

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).

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



**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.

velocidades iniciais contra a concentração e examinando o tipo de curva encontrado.

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:

$$v \propto [N_2O_5]_{\text{inicial}}$$

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

$$v = k[N_2O_5]_{\text{inicial}}$$

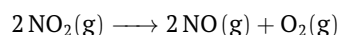
A constante  $k$  é **chamada de constante de velocidade da reação** e é característica da reação (diferentes reações têm diferentes constantes de velocidade) e da temperatura na qual a reação ocorre. O valor experimental de  $k$  nesta reação, isto é, a inclinação da reta da Figura 2, é  $k = 0,5 \text{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

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,

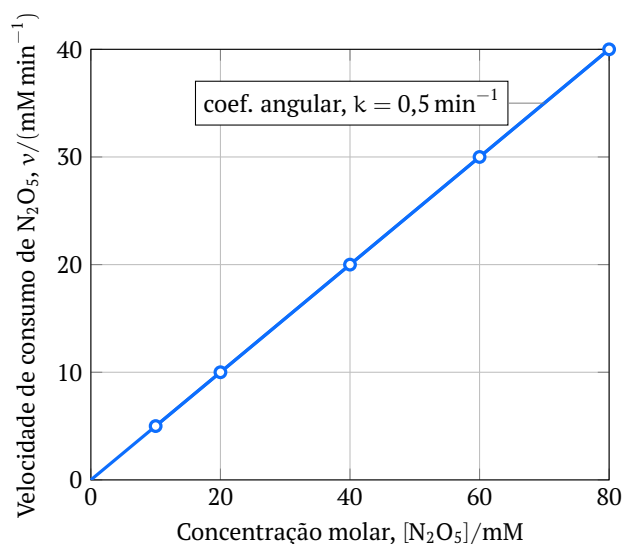
$$v = k[N_2O_5]$$

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 2** Este gráfico foi obtido usando-se as cinco velocidades iniciais da Figura 1 em função da concentração inicial de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . 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.

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

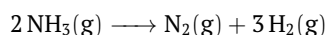
$$v = k[\text{NO}]^2$$

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

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

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:

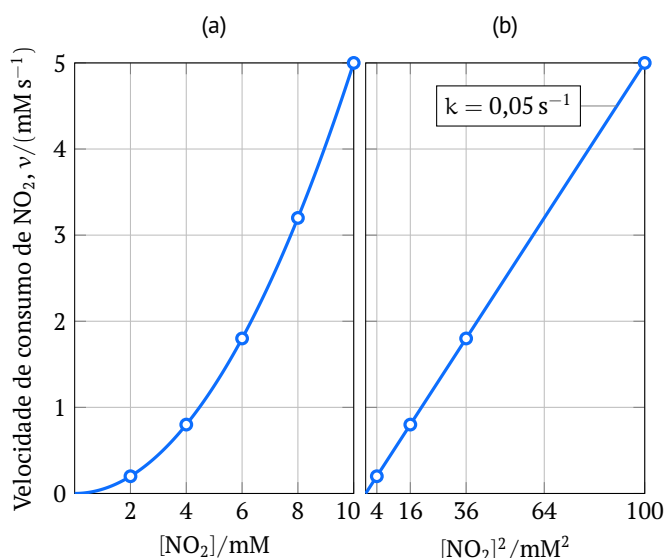


Os experimentos mostram que a decomposição ocorre com velocidade constante até toda a amônia ter desaparecido (Figura 4).

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.



**FIGURA 3** (a) Quando as velocidades iniciais de desaparecimento de  $\text{NO}_2$  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.

**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

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

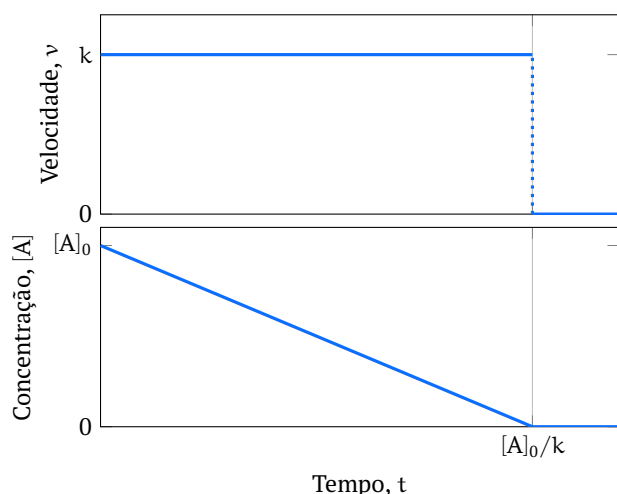
então a **ordem total** é a soma dos expoentes  $a + b + \dots$ .

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

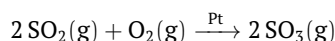
$$v = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$



**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.

**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,



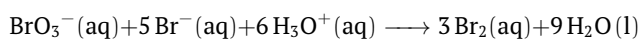
tem a seguinte lei de velocidade

$$v = k \frac{[SO_2]}{[SO_3]^{1/2}} = k[SO_2][SO_3]^{-1/2}$$

e uma ordem total igual a  $1 - 1/2 = 1/2$ . A presença de  $[SO_3]$  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.	$[BrO_3^-]$ M	$[Br^-]$ M	$[H_3O^+]$ M	$v$ $mM s^{-1}$
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.

$$v = k[BrO_3^-]^a [Br^-]^b [H_3O^+]^c$$

**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.

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

Logo,  $c = 2$  e a reação é de segunda ordem em  $H_3O^+$ . A lei de velocidade é

$$v = k[BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2 \quad (a)$$

A ordem total é  $1 + 1 + 2 = 4$  (b).

**Etapa 5.** Calcule a constante de velocidade.

De  $k = v/([BrO_3^-][Br^-][H_3O^+]^2)$ , para o experimento 4:

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

## 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 $k$	$s^{-1}$	$M^{-1} s^{-1}$	$M^{-2} s^{-1}$

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 sobrá 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

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

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 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:

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

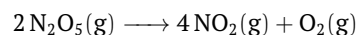
A equação obtida,

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad (1)$$

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  $65^\circ\text{C}$ , 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  $\text{N}_2\text{O}_5$  é 40 mM.

- Calcule a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_5$  que permanece após 100 min.
- Calcule o tempo necessário para que a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_5$  caia para 1 mM.

**Etapa 1.** De  $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$ .

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

**Etapa 2.** De  $\ln([A]_t/[A]_0) = -kt$ .

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

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

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

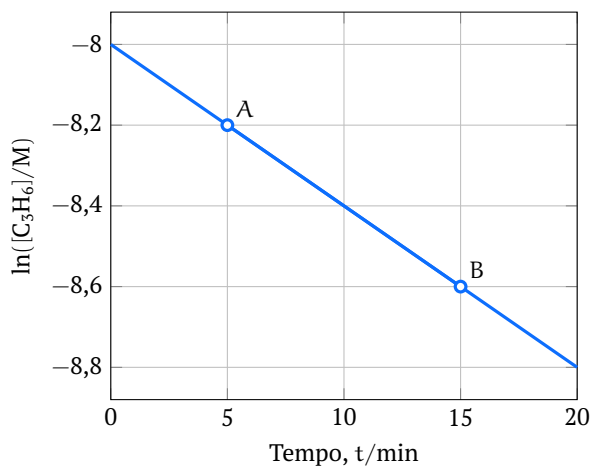
$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

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  $\ln[A]_0$ .



**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.

**Etap 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 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.

Substituindo a equação XXXX na equação YYYY.

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

**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.

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

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

**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:

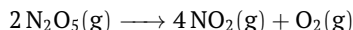
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t}$$

Portanto,

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

**EXEMPLO 6** Cálculo da concentração usando a lei de velocidade integrada de segunda 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  $\text{N}_2\text{O}_5$  é 40 mM.

**Calcule** a concentração de  $\text{N}_2\text{O}_5$  que permanece após 100 min.

**Etapa 1.** De  $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$ .

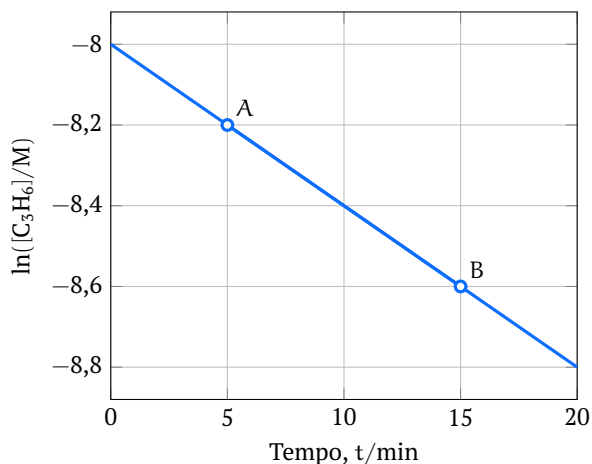
$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 40 \text{ mM} \times e^{-5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times 600 \text{ s}} = \boxed{2 \text{ mM}} \quad (\text{a})$$

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  $k$ .

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

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 Eq. XXX e então

resolvendo para  $t_{1/2}$ . A expressão resultante,

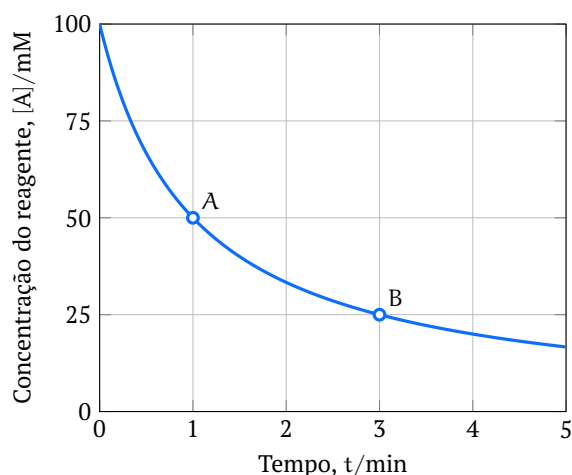
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

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

**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.