

# BCL0307 - TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS

## Principais Tópicos Abordados

**Combustíveis:**

## **AULA 07**

Termodinâmica vs. Cinética;

Por que uma reação ocorre e quão rápida ela é;

Leis de velocidade, ordem de reação e sua relação com o mecanismo.



**Se para um determinado processo tem-se  $\Delta G^\circ$  grande e negativo, isso significa necessariamente que o processo ocorre com rapidez?**



CINÉTICA  
CINÉTICA é diferente de

(velocidade de  
transformação)



TERMODINÂMICA  
TERMODINÂMICA

(diferença de energia  
entre início e final do  
processo de transformação)

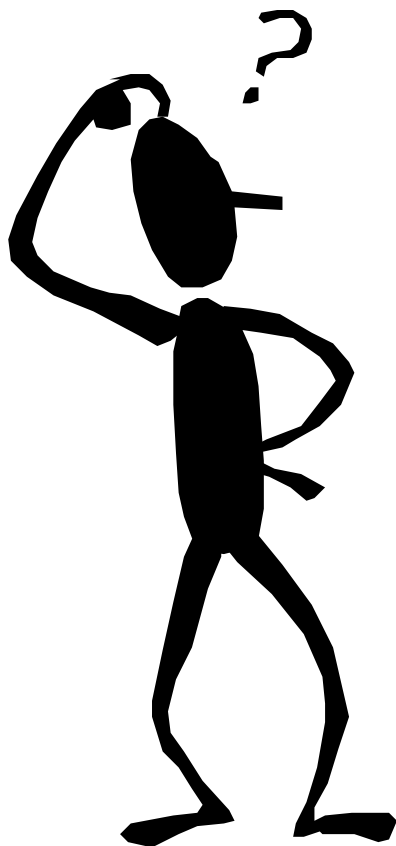
estuda a VELOCIDADE DA TRANSFORMAÇÃO e a relação como ela se processa, ou seja, seu MECANISMO.

**De que forma?**

<http://www.youtube.com/watch?v=yNsCU-V0oM&playnext=1&list=PL12000EE9CF0D8808>



# CONCENTRAÇÃO E VELOCIDADE



Para prever o mecanismo da reação precisamos estudar

- velocidade da reação e
- sua dependência em função da concentração

# CONCENTRAÇÃO E VELOCIDADE

- Existem duas maneiras de medir a velocidade da reação  $A \rightarrow B$ :
  - a velocidade na qual o produto é formado (por exemplo, a variação na quantidade de matéria de B por unidade de tempo);
  - a velocidade na qual os reagentes são consumidos (por exemplo, a variação na quantidade de matéria de A por unidade de tempo).


$$\text{Velocidade média em relação a A} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

# VELOCIDADES DE REAÇÕES

Considerando a reação geral abaixo:

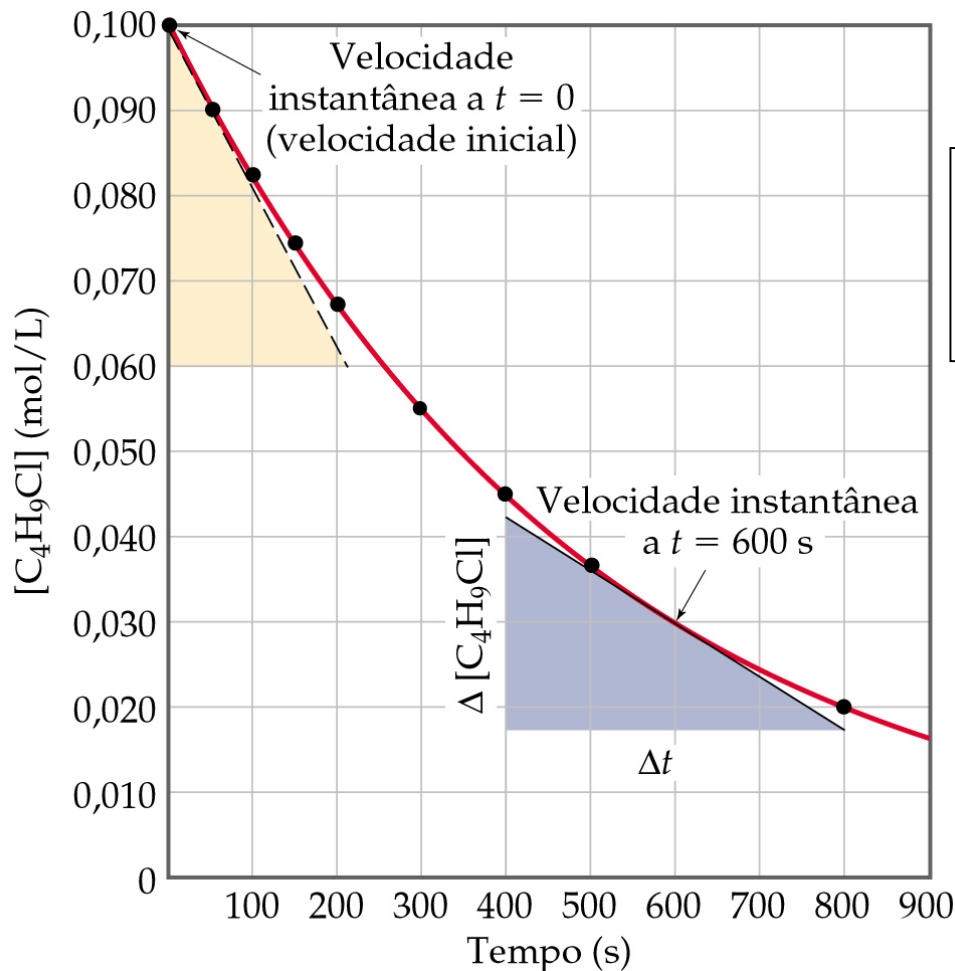
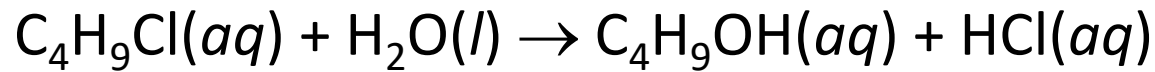


A velocidade da reação pode ser expressa por :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$


**O sinal negativo indica o consumo dos reagentes. Mas a velocidade é positiva!**

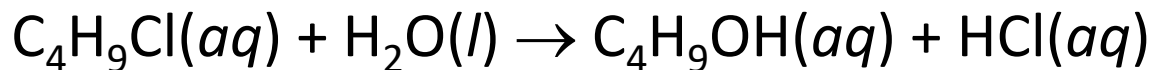
# CONCENTRAÇÃO E VELOCIDADE



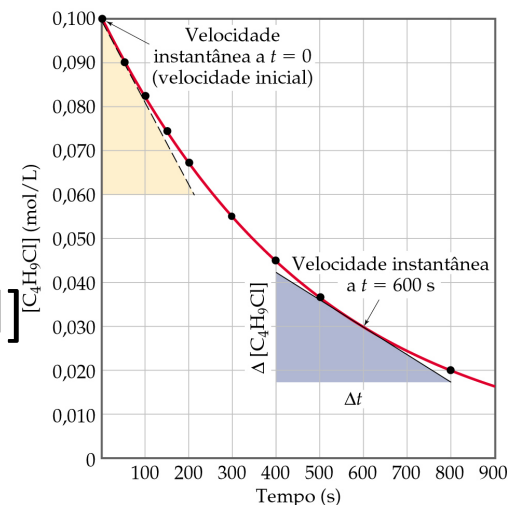
A velocidade **instantânea** é dada pela derivada da curva no ponto a ser encontrado

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

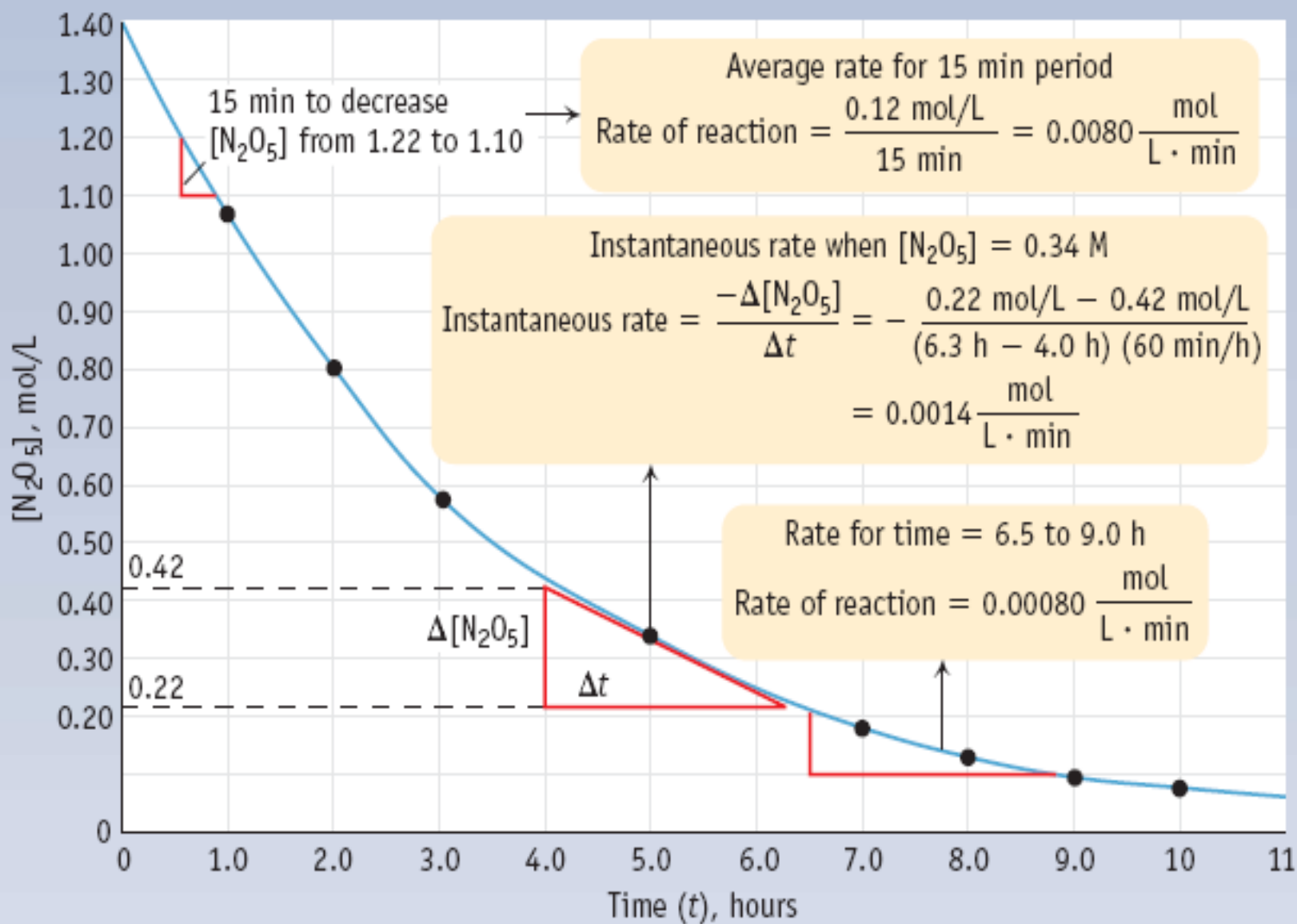
# VELOCIDADES DE REAÇÕES



- Podemos representar graficamente  $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$  versus tempo.
- Podemos calcular a velocidade média em termos do desaparecimento do  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ .
- A velocidade média diminui com o tempo.
- A velocidade a qualquer instante de tempo (velocidade instantânea) é a inclinação da tangente da curva.
  - **Portanto, a velocidade instantânea é diferente da velocidade média.**





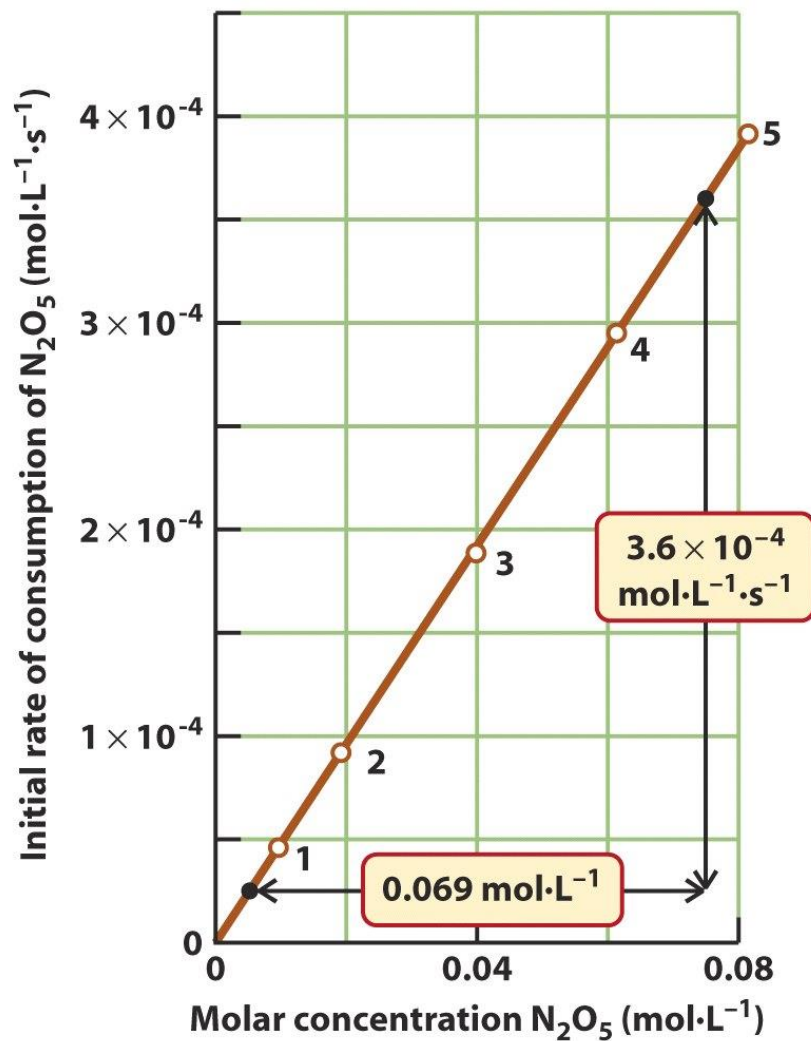
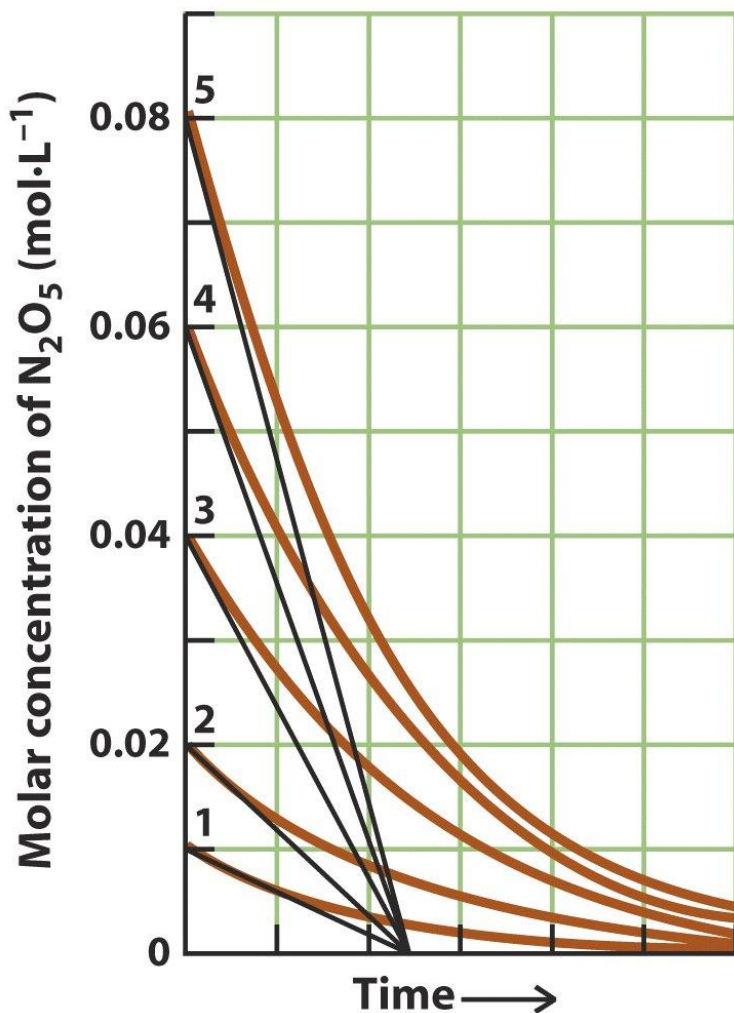


**Como avaliamos a dependência da concentração de um determinado reagente na velocidade de um processo?**



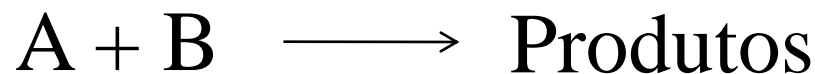
**Se dobrar concentração de A e reduzir a metade a concentração de B, o que ocorre com a velocidade da reação?**





# VELOCIDADES DE REAÇÕES

Para o reação geral abaixo, envolvendo A e B como reagentes:



$$v = k [A]^x [B]^y$$

$$(\text{OR}) = x + y$$

A “ordem de reação” (OR) pode ser inteira ou fracionária. Seu valor é obtido por meio de reações químicas executadas em laboratório, ou seja, é um parâmetro empírico!

**k = constante de velocidade**

# VELOCIDADES DE REAÇÕES

A → produtos

$$v = k[A]$$

**1a. Ordem**

Ordem **1**  
com relação a “A”

A + B → produtos

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

**2a. Ordem**

Ordem **2**, sendo **1**  
com relação a “A”  
e **1** com relação a “B”

A → produtos

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

**2a. Ordem**

Ordem **2**  
com relação a “A”

“*k*” representa a constante de velocidade e os expoentes das expressões cinéticas representam as “*ordens de reação*”

# VELOCIDADES DE REAÇÕES

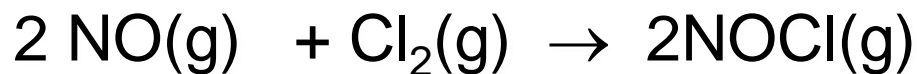
## Ordem de Reação e Molecularidade



Não confundir os expoentes da expressão cinética com expoentes representados em equilíbrio químico!

Ordem de reação é um parâmetro experimental.

# Como avaliamos a dependência da concentração de um determinado reagente na velocidade de um processo?

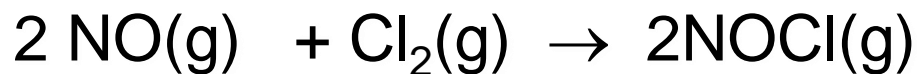


[NO] (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> ] (mol/L)	V <sub>inicial</sub> (mol/L.s)
0,25	0,25	1,43x10 <sup>-6</sup>
0,50	0,25	5,72x10 <sup>-6</sup>
0,25	0,50	2,86x10 <sup>-6</sup>
0,50	0,50	11,4x10 <sup>-6</sup>

Diagram illustrating the dependence of initial velocity (V<sub>inicial</sub>) on the concentration of Cl<sub>2</sub> (magenta) and NO (green). The velocity is constant when [NO] is constant (0,25 mol/L or 0,50 mol/L) and [Cl<sub>2</sub>] is constant (0,25 mol/L or 0,50 mol/L). The velocity is proportional to [Cl<sub>2</sub>] when [NO] is constant (0,25 mol/L or 0,50 mol/L) and [Cl<sub>2</sub>] is constant (0,25 mol/L or 0,50 mol/L). The velocity is proportional to [Cl<sub>2</sub>] when [NO] is constant (0,25 mol/L or 0,50 mol/L) and [Cl<sub>2</sub>] is constant (0,25 mol/L or 0,50 mol/L).

$$V \propto [\text{Cl}_2]$$

# Como avaliamos a dependência da concentração de um determinado reagente na velocidade de um processo?

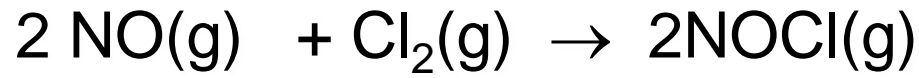


[NO] (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> ] (mol/L)	V <sub>inicial</sub> (mol/L.s)
0,25	0,25	1,43x10 <sup>-6</sup>
0,50	0,25	5,72x10 <sup>-6</sup>
0,25	0,50	2,86x10 <sup>-6</sup>
0,50	0,50	11,4x10 <sup>-6</sup>

$$V \propto [\text{NO}]^2$$



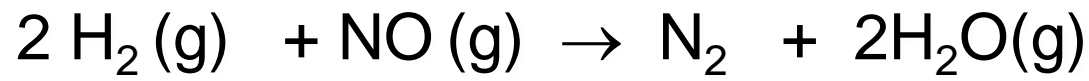
# Como avaliamos a dependência da concentração de um determinado reagente na velocidade de um processo?



[NO] (mol/L)	[Cl <sub>2</sub> ] (mol/L)	V <sub>inicial</sub> (mol/L.s)
0,25	0,25	1,43x10 <sup>-6</sup>
0,50	0,25	5,72x10 <sup>-6</sup>
0,25	0,50	2,86x10 <sup>-6</sup>
0,50	0,50	11,4x10 <sup>-6</sup>

Diagram illustrating the dependence of initial rate (V<sub>inicial</sub>) on the concentration of NO and Cl<sub>2</sub>. The table shows that doubling the concentration of NO (while Cl<sub>2</sub> is constant) results in a fourfold increase in the initial rate (x4), and doubling the concentration of Cl<sub>2</sub> (while NO is constant) results in a twofold increase in the initial rate (x2). The overall rate law is V = k[NO]<sup>2</sup>[Cl<sub>2</sub>].

$$V = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$



[H<sub>2</sub>] (mol/L)

[NO] (mol/L)

V<sub>inicial</sub> (mol/L.s)

0,4x10<sup>-4</sup>

0,3x10<sup>-4</sup>

1,0x10<sup>-8</sup>

0,8x10<sup>-4</sup>

0,3x10<sup>-4</sup>

4,0x10<sup>-8</sup>

0,8x10<sup>-4</sup>

0,6x10<sup>-4</sup>

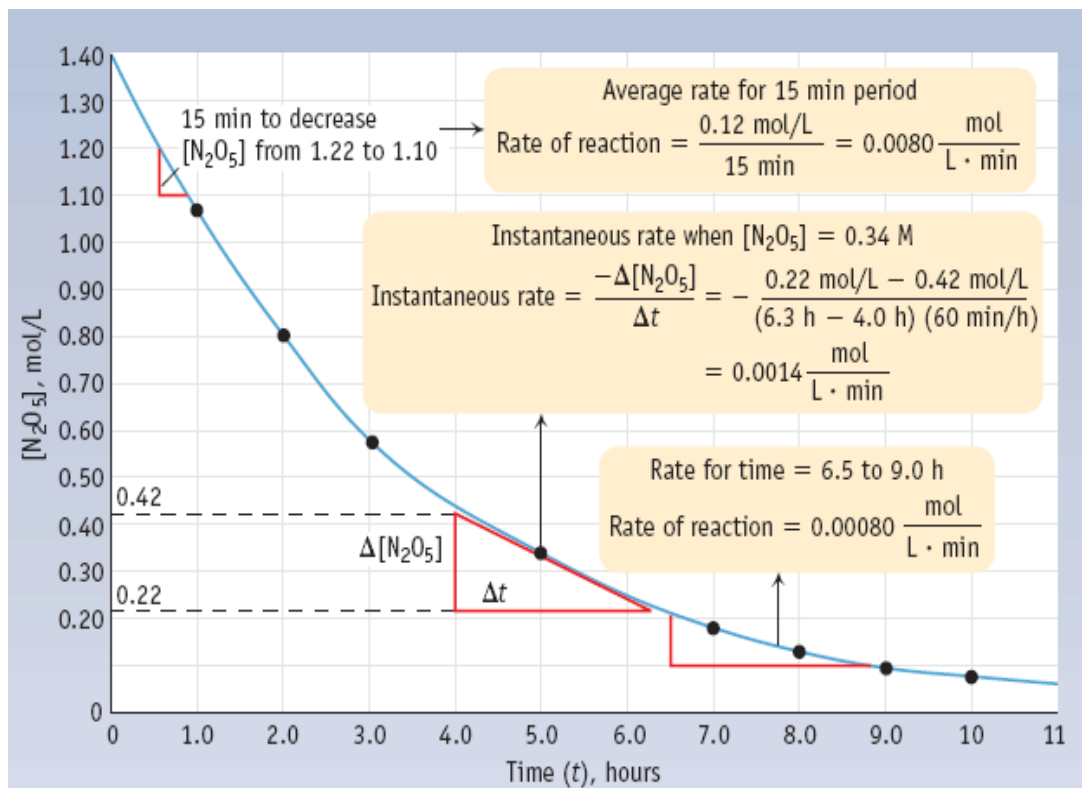
8,0x10<sup>-8</sup>

Qual a lei da velocidade para a reação?

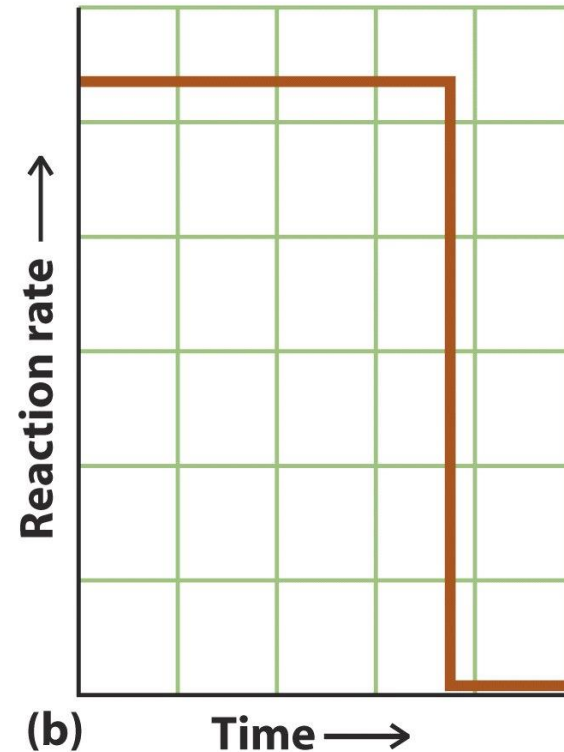
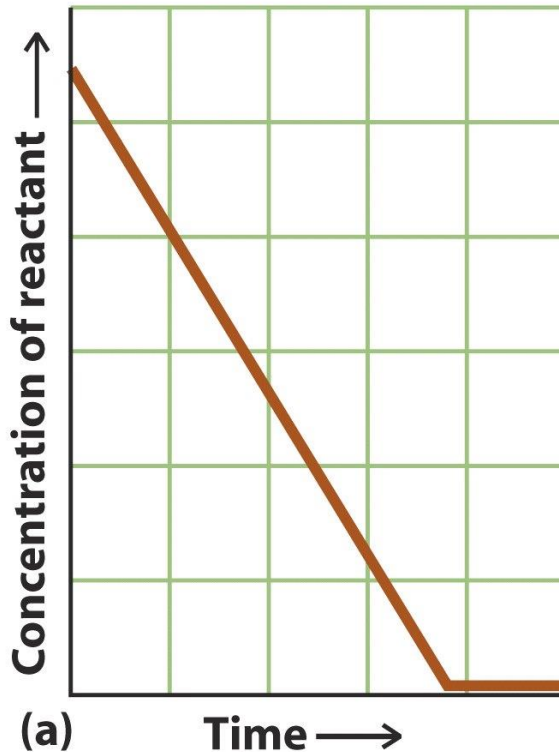
Qual valor da constante de velocidade?

Qual a ordem global da reação?

# Como avaliamos a influência do tempo e da concentração de um determinado reagente na velocidade de um processo?



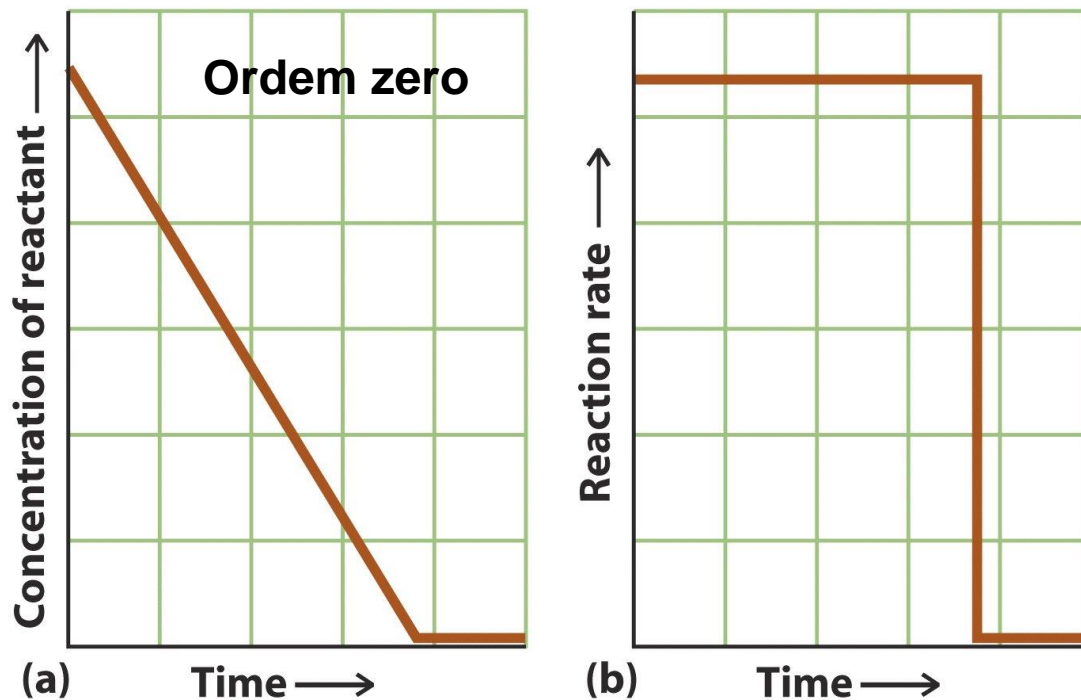
Consideremos a reação química hipotética abaixo:



## LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS

Fornece a concentração de reagentes ou produtos em qualquer instante após o início da reação!

Consideremos a reação química hipotética abaixo:



$$[A]_0 - [A] = kt \text{ ou } [A] = [A]_0 - kt$$

- A inclinação da fig. (a) mostra que a inclinação da reta é  $-k$ ;
- A reação termina quando  $t = [A]_0/k$  (neste ponto todo o reagente foi consumido  $[A] = 0$ )

Consideremos a reação química hipotética abaixo:



$$-\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = +\frac{1}{p} \frac{dP}{dt}$$

$$-\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = k[A] \quad \Rightarrow \quad dA = -a k[A] dt \quad \Rightarrow \quad \frac{dA}{[A]} = -a k dt$$

$$\int \frac{dA}{[A]} = \int -a k dt = -a k \int dt \quad \Rightarrow \quad \int_{A_0}^A \frac{dA}{[A]} = -a k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] - \ln[A_0] = -a kt \quad \Rightarrow \quad \ln \left( \frac{[A]}{[A_0]} \right) = -a kt$$

# LEIS DE VELOCIDADES INTEGRADAS

Então, integrando  $-(\Delta[A] / \Delta\text{tempo}) = k[A]$ , temos que

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t$$

natural logarithm  $[A]$  at time = 0

$[A] / [A]_0$  = fração restante no tempo t.

**Equação de velocidade integrada de Primeira Ordem.**

# USANDO A LEI DAS VELOCIDADES INTEGRADAS...

A lei da velocidades integradas sugere uma forma de determinar a ordem da reação baseada em um experimento



Tempo (min)	$[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ (mol/L)	$\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_0$
0	1.00	0
1.0	0.705	-0.35
2.0	0.497	-0.70
5.0	0.173	-1.75

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



# USANDO A LEI DAS VELOCIDADES INTEGRADAS...

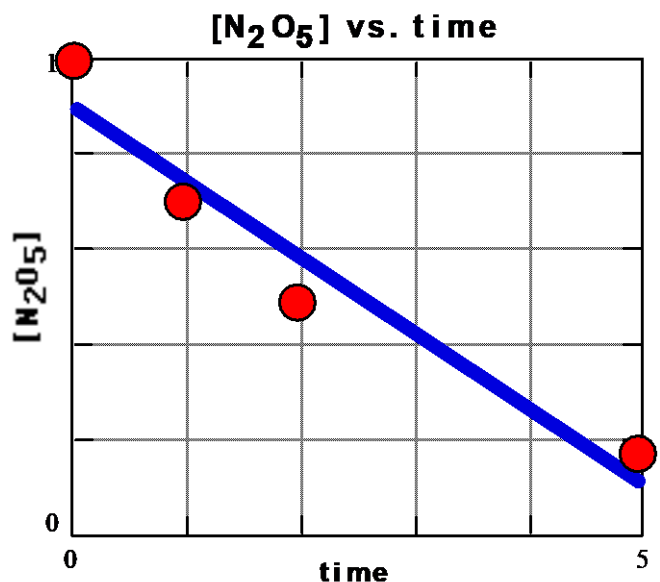
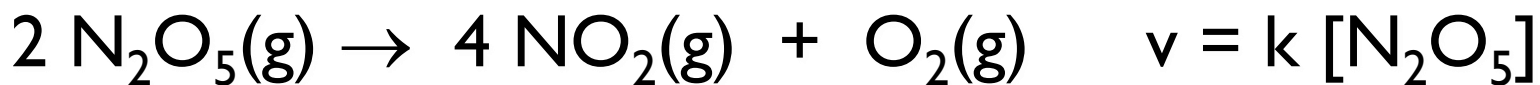


Gráfico de conc. vs. tempo não “fita” em uma eq. de reta

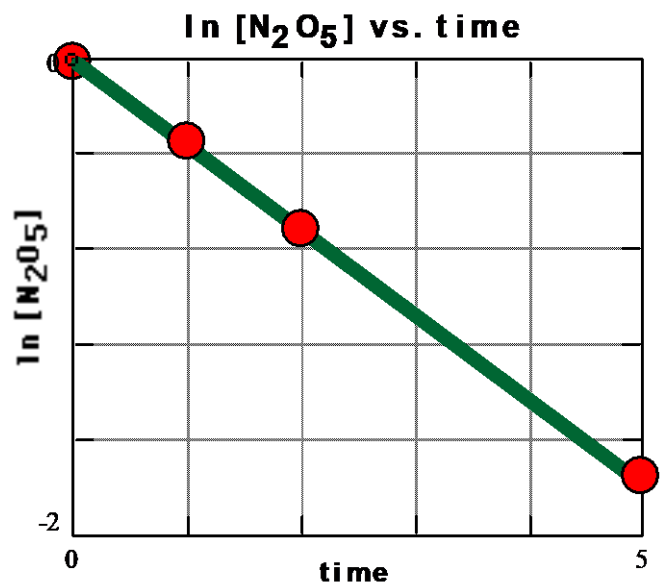
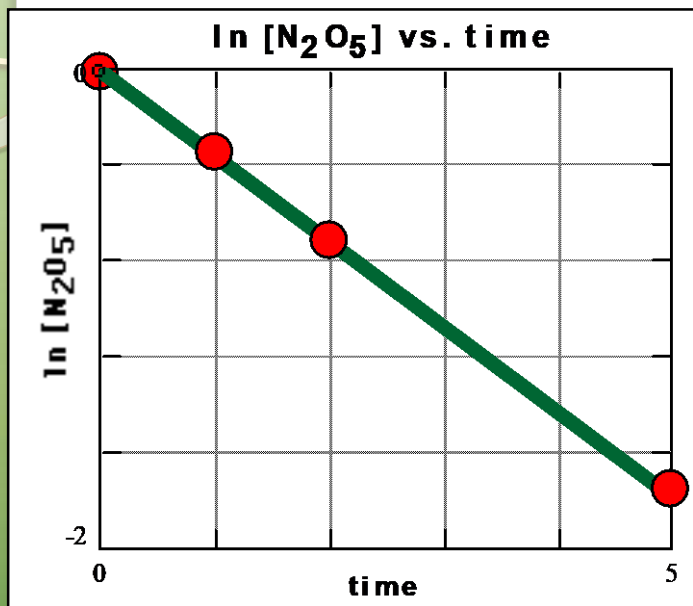


Gráfico de ln [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] vs. tempo é uma reta!

# USANDO A LEI DAS VELOCIDADES INTEGRADAS...



Eq. da reta:

$$y = ax + b$$

$$\ln [N_2O_5] = -kt + \ln [N_2O_5]_0$$

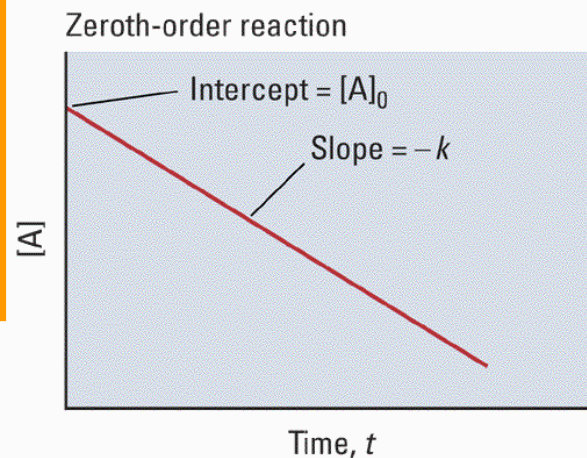
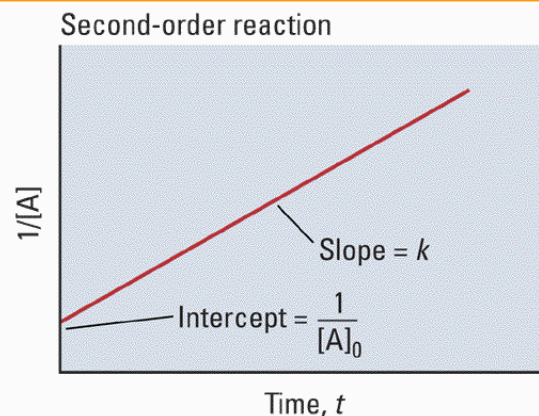
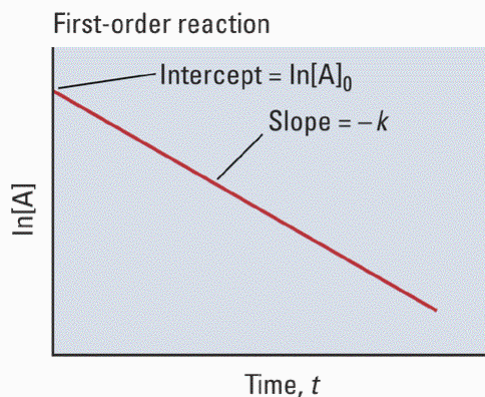
Toda reação de 1<sup>a</sup> ordem resultará em uma reta no gráfico de  $\ln [A]$  vs. tempo.

# PORTANTO,

**TABLE 13.2** Integrated Rate Laws

Order	Rate equals	Integrated rate law*	Straight-line plot	Slope of plot	Units of $k$
0	$k[A]^0 = k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]_t$ vs $t$	$-k$	conc time <sup>-1</sup>
1	$k[A]$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$	$\ln[A]_t$ vs $t$	$-k$	time <sup>-1</sup>
2	$k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]_t}$ vs $t$	$k$	conc <sup>-1</sup> time <sup>-1</sup>

\* In the table,  $[A]_0$  indicates the initial concentration of substance A, that is, the concentration of A at  $t = 0$ , the time when the reaction was started.



# MEIA-VIDA

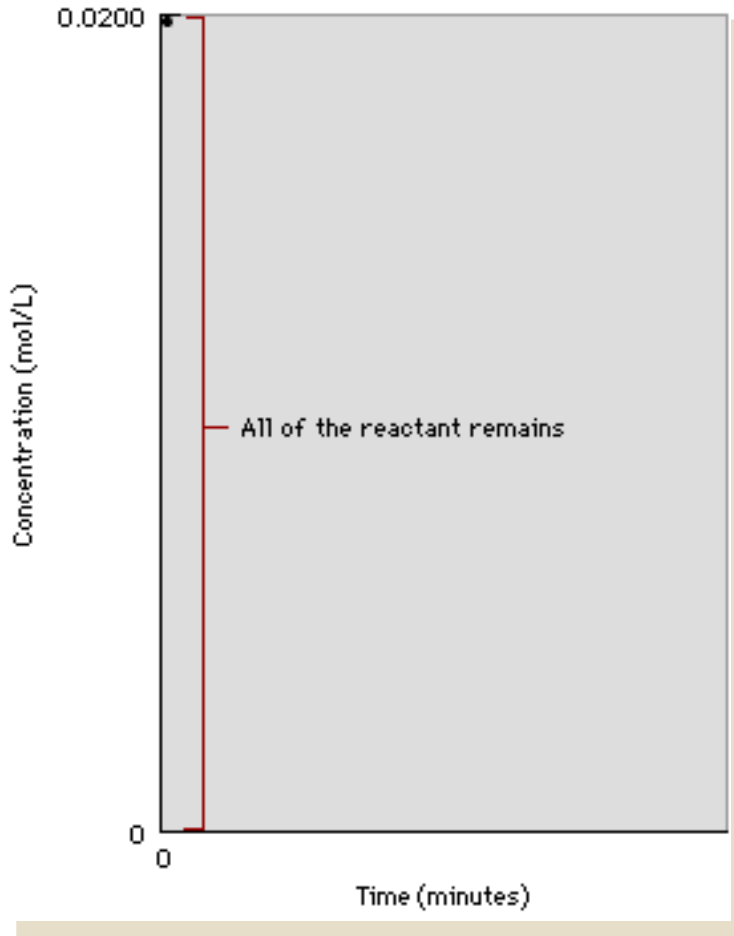
- Meia-vida é o tempo que a concentração de um reagente leva para diminuir para a metade do seu valor inicial;
- Para um processo de primeira ordem:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k} = \frac{0.693}{k}$$

- Para uma reação de segunda ordem, a meia-vida depende da concentração inicial:

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

# MEIA-VIDA



- Reação de 1ª ordem – decomposição da  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

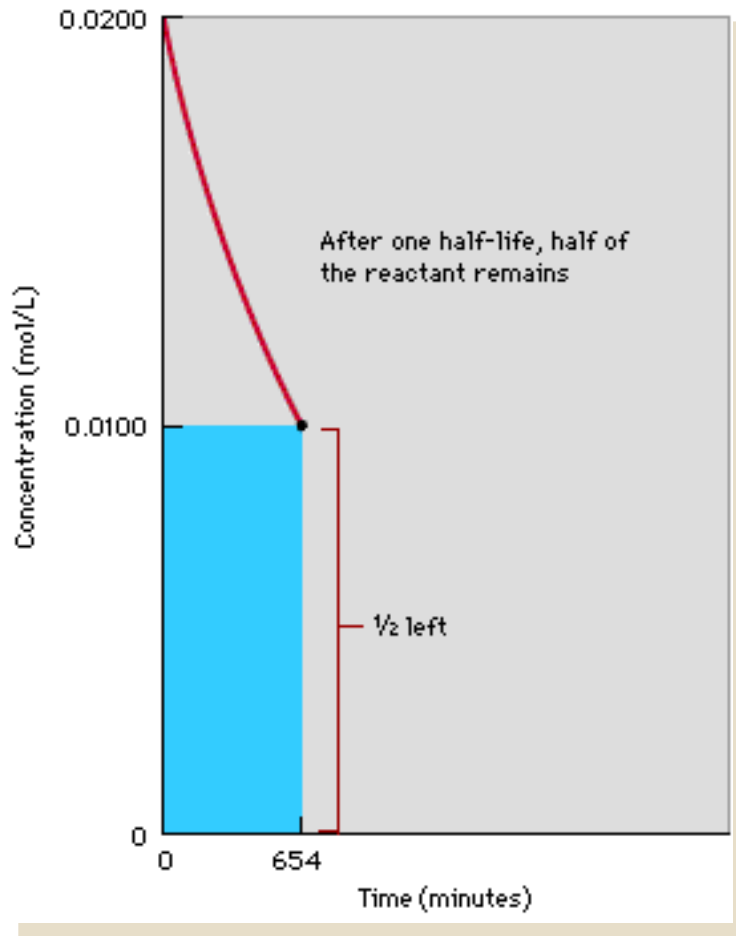
$$t_{1/2} = 0,693/1,05 \times 10^{-3} = 654 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = -\frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{k} = \frac{0.693}{k}$$



$$k = 1,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

# MEIA-VIDA

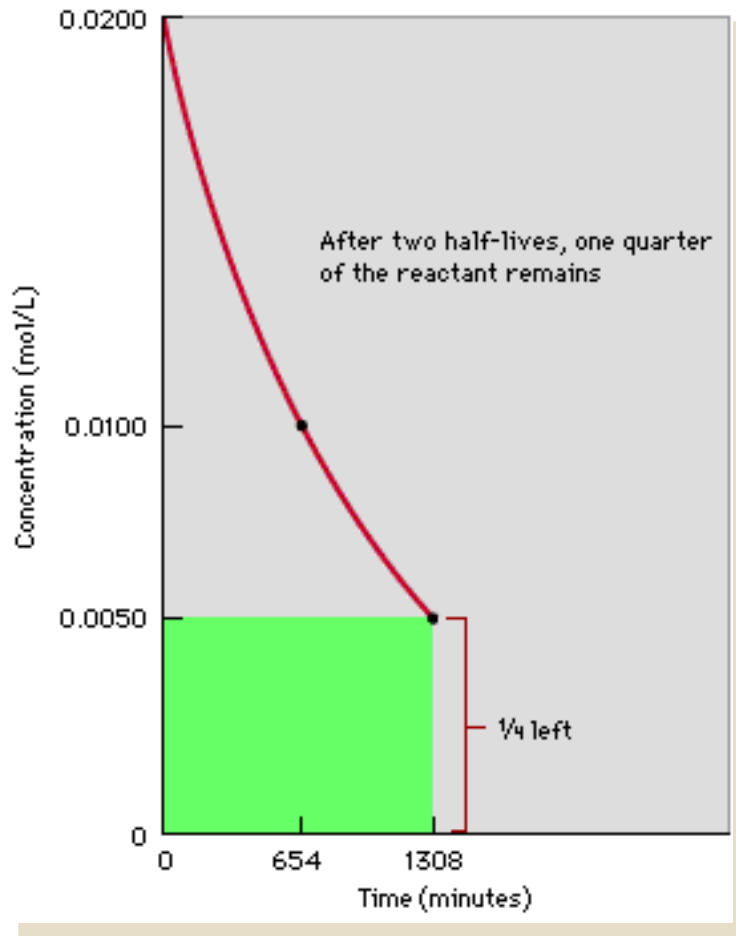


- Reação depois de 654 min, 1 meia-vida.
- Resta 1/2 de reagente.



$$k = 1,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

# MEIA-VIDA

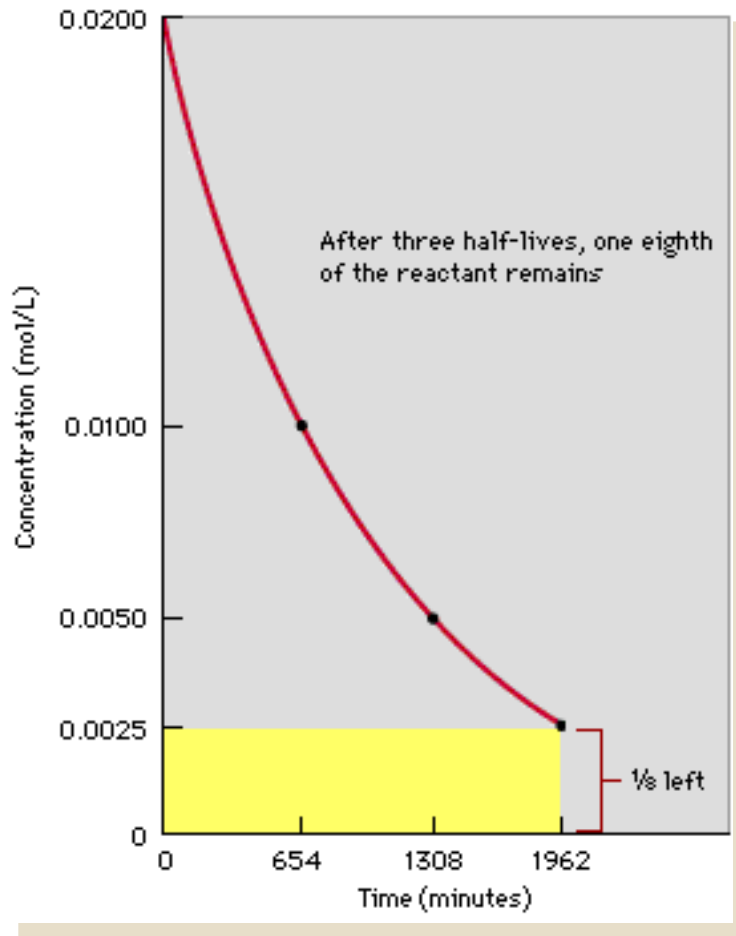


- Reação depois de 1306 min, ou 2 meia-vida.
- Resta 1/4 de reagente.



$$k = 1,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

# MEIA-VIDA



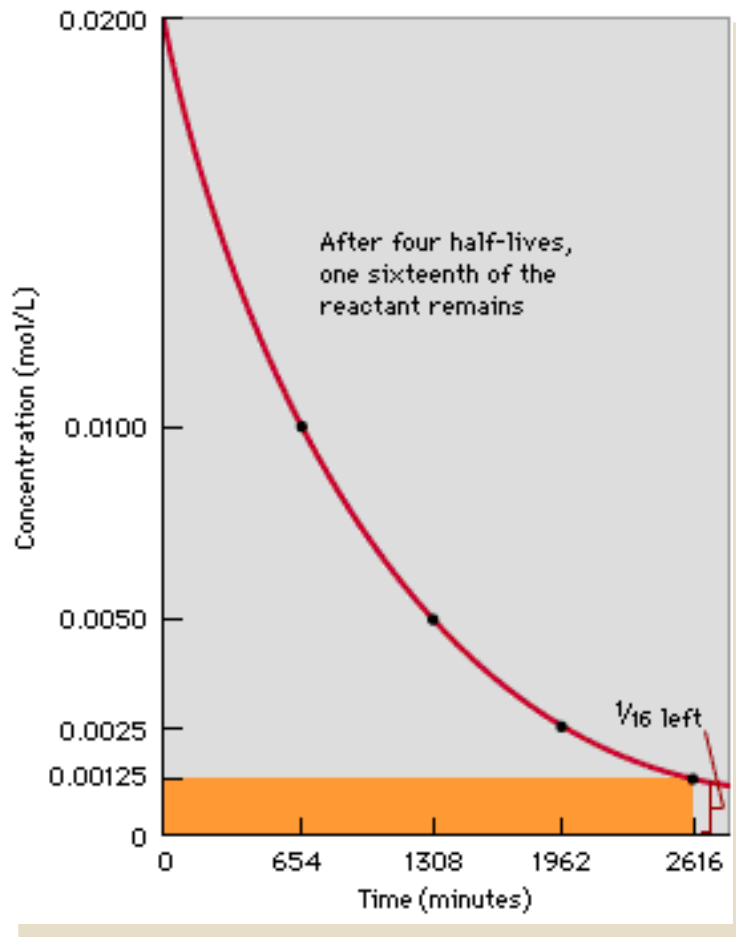
- Reação depois de 1962 min, ou 3 meia-vida.
- Resta 1/8 de reagente.



$$k = 1,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



# MEIA-VIDA

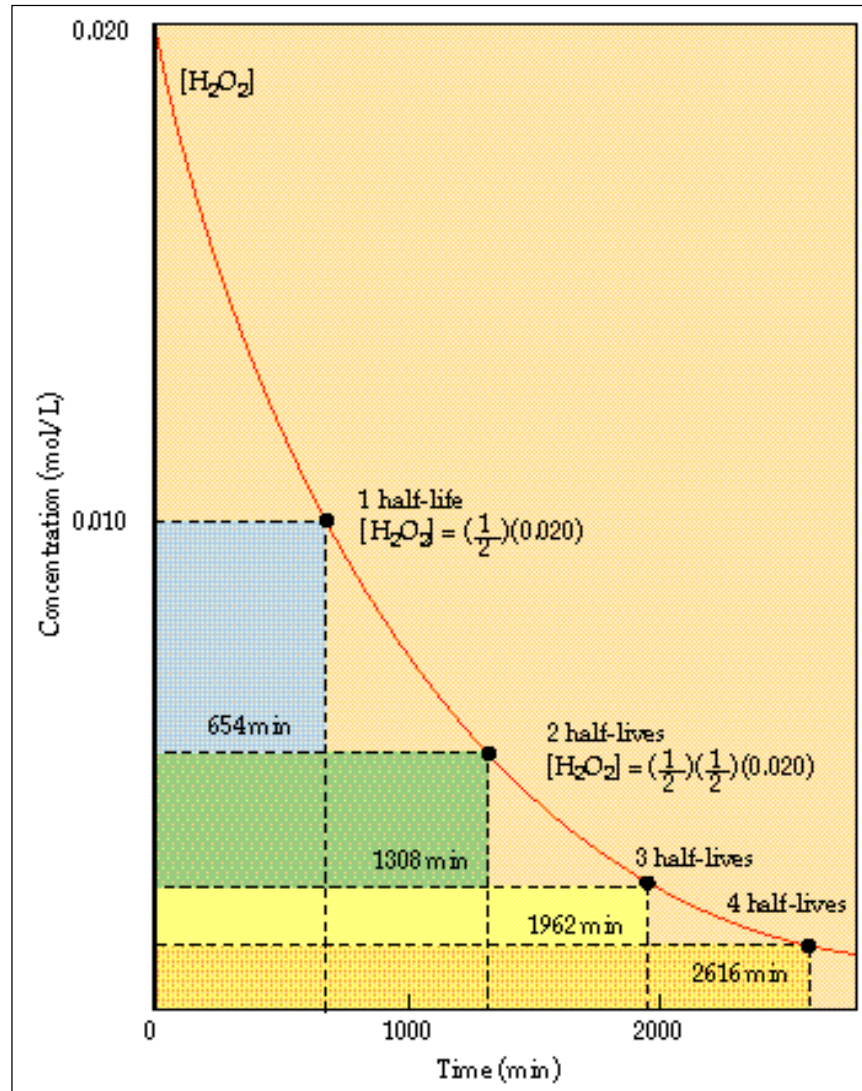


- Reação depois de 4 meia-vida, ou 2616 min.
- Resta 1/16 de reagente.

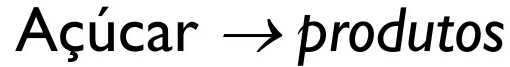


$$k = 1,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

# MEIA-VIDA



A fermentação do açúcar é uma reação de 1ª ordem (usando uma enzima como catalisador).



Velocidade de consumo do açúcar =  $k[\text{açúcar}]$

$$k = 3.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Qual é a **meia-vida** dessa reação?

**Resposta:**  $[A] / [A]_0 = \text{fração restante} = 1/2$  quando  $t = t_{1/2}$

$$\text{Então, } \ln(1/2) = -k \cdot t_{1/2}$$

$$-0.693 = -k \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = 0.693 / k$$

Para o açúcar,

$$t_{1/2} = 0.693 / k = 2100 \text{ sec} = 35 \text{ min}$$

# Onde estudar?

- 1) ATKINS, P., JONES, L., *Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 3 ed., Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 2) KOTZ, J. C., TREICHEL Jr., P., *Química Geral e Reações Químicas*, Vol. 1 e 2, 1 ed., São Paulo: Thomson Pioneira, 2005.
- 3) BRADY, J., HOLUM, J.R., RUSSELL, J.W., *Química - a Matéria e Suas Transformações*, V. 2, 3 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- 4) BROWN, T.L., Le MAY Jr., H.E.; BURSTEN, B.E., *Química - a Ciência Central*, 9 ed., São Paulo: Pearson, 2005.
- 5) BROWN, L. S., HOLMET.A., *Química Geral Aplicada à Engenharia*, São Paulo: Cengage, 2009.
- 6) HOLUM, J.R., RUSSELL, J.W., BRADY, J., *Química - a Matéria e Suas Transformações*, V. 1, 3 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 7) MAHAN, B.M., MYERS, R.J., *Química – um Curso Universitário*, 4 ed., São Paulo: Ed. Blücher, 1996.
- 8) MASTERTON, W.L., *Princípios de Química*, 6 ed., Rio de Janeiro: LTC, 1990.

- ***Conceitos que devem ser estudados: velocidade de reação, efeito da concentração***
- ***Eq. de velocidade, velocidades integradas, meia-vida.***
- ***Exercícios da lista***