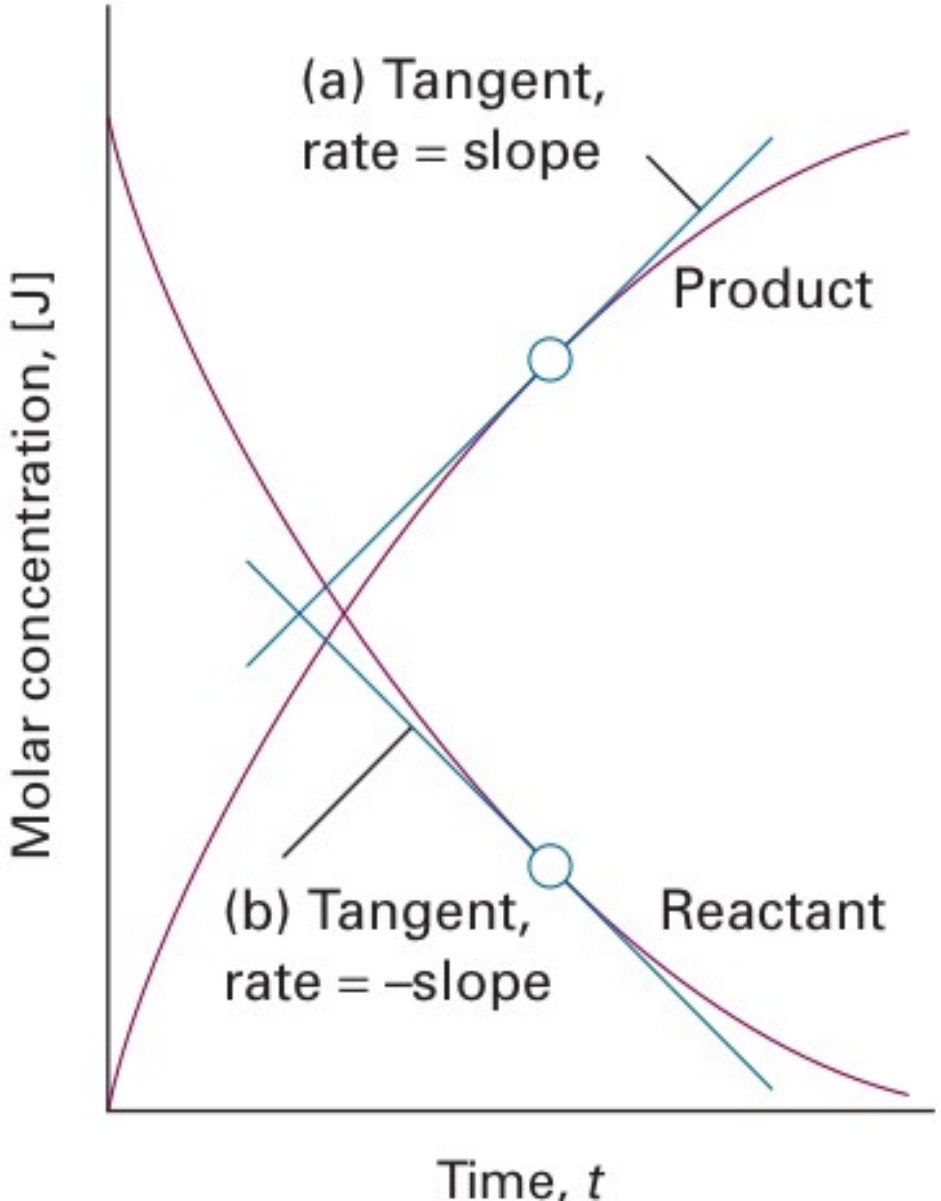
Cinética Química

Prof. James Moraes de Almeida

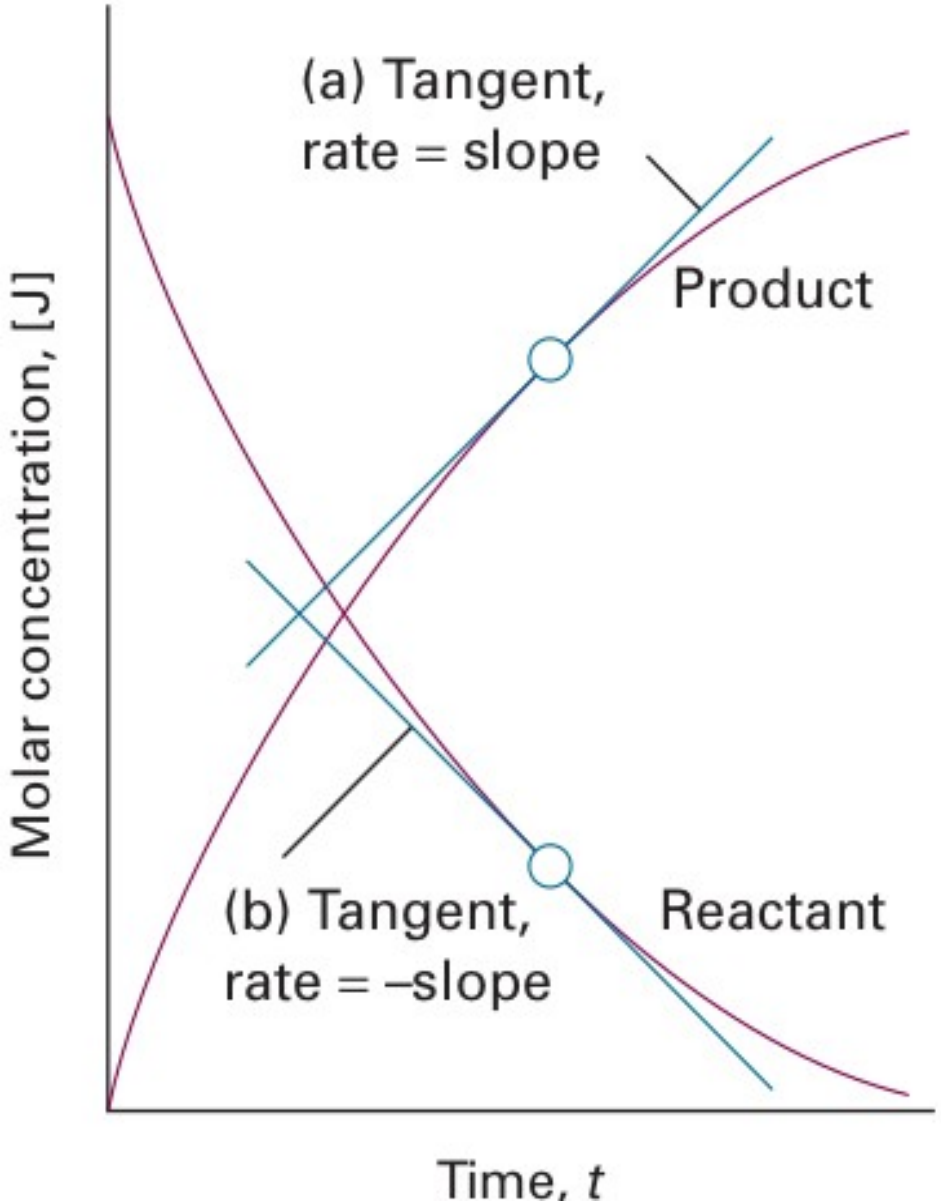
Dinâmica de reações

- Taxa de reação.
  - $v = k_r[A][B]$
    - As concentrações mudam ao longo da reação.



Dinâmica de reações

- Taxa de reação.
  - $v = k_r[A][B]$
  - Porém, podemos ter diferentes ordens de reação.
    - $v = k_r[A]^a[B]^b$
      - Onde a e b são as ordem de reação.
      - A ordem de reação total, é a soma de todas ordens de reação.
      - Os valores de a e b não precisam ser inteiros.
        - Inclusive podem ser zero.
          - Exemplo, decomposição de PH_3 em W aquecido



Dinâmica de reações

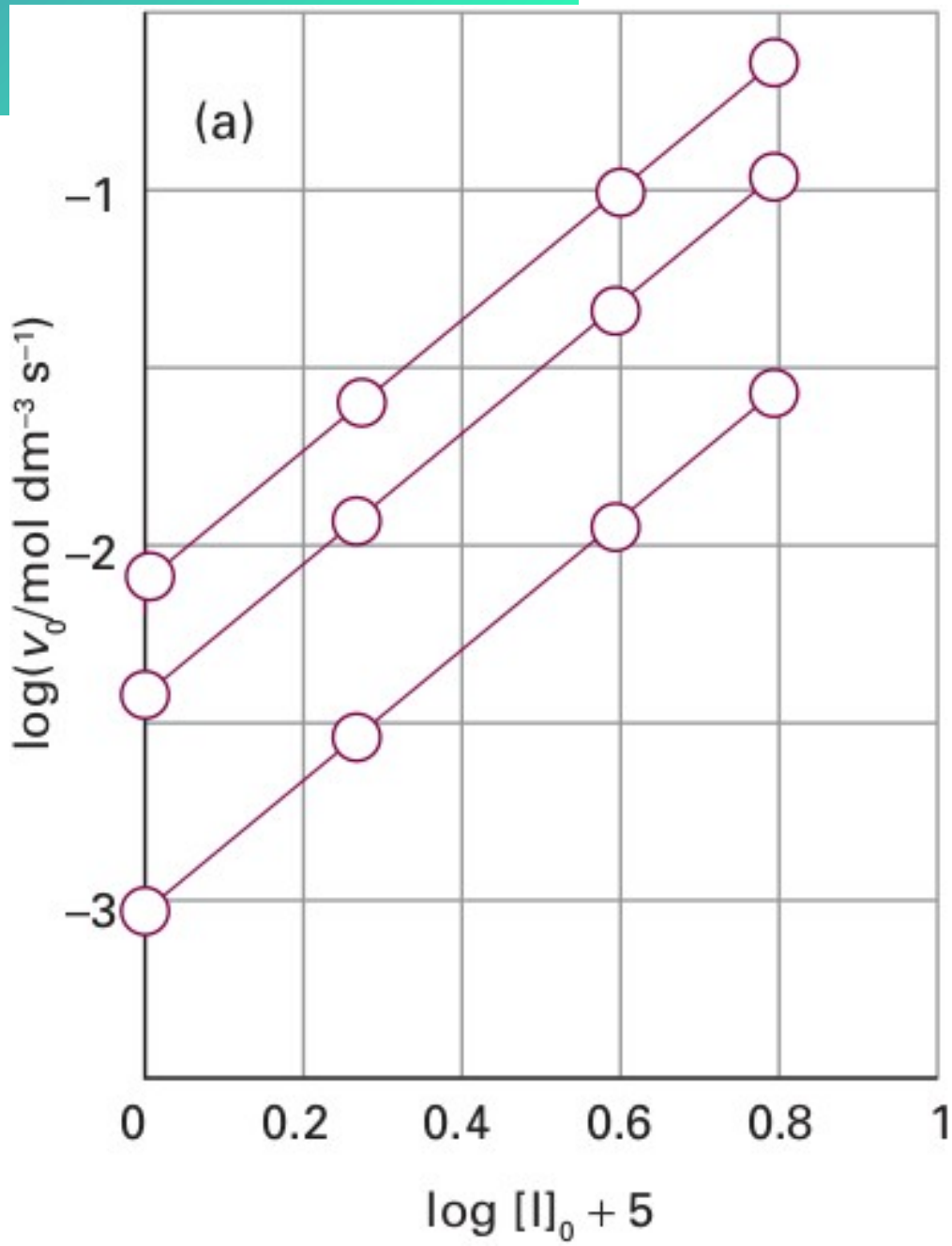
- Ordem de reação.
  - Como determinar a ordem de reação?
    - Método de isolamento.
    - Vamos para um sistema diluído.
      - Concentração de B muito alta.
        - Como [B] é muito alta, podemos aproximar como constante durante a reação.
          - $[B] \approx [B]_0$, onde $[B]_0$ é a concentração inicial de B.
        - $v = k'_r[A]$
          - Sendo $k'_r = k_r[B]_0$
          - Reação de pseudo primeira ordem.

Dinâmica de reações

- Ordem de reação.
  - Como determinar a ordem de reação?
    - Vamos para um sistema diluído.
      - Ainda com o método de isolamento.
        - Método das taxas iniciais.
          - $\nu = k'_r[A]^a$
          - Definindo ν_0 a taxa de reação inicial e $[A]_0^a$ a concentração inicial de A.
          - $\nu_0 = k'_r[A]_0^a$
          - Tirando os logaritmos:
            - $log\nu_0 = logk'_r + alog[A]_0$

Dinâmica de reações

- Ordem de reação.
  - Como determinar a ordem de reação?
    - Vamos para um sistema diluído.
      - Ainda com o método de isolamento.
        - Método das taxas iniciais.
          - $logv_0 = logk'_r + alog[A]_0$



Dinâmica de reações

- Como a concentração varia com o tempo?
  - A taxa é o que nos fornece essa informação.
  - Para reação de primeira ordem:
    - $v = \frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]$
    - $\frac{d[A]}{[A]} = -k_r dt$
    - Determinem [A] em função do tempo.
      - Lousa (1)
  - Determinem [A] em função do tempo para uma reação de segunda ordem também!
    - Lousa (1)

Dinâmica de reações

- Como a concentração varia com o tempo?
  - Qual a meia-vida do reagente?
    - Tempo para metade dele ser consumido.
    - Quando $[A] = \frac{[A]_0}{2}$
    - Para reação de primeira ordem:
      - $[A] = [A]_0 e^{-k_r t}$
        - Lousa (2)
      - $t_{1/2} = \frac{ln2}{k_r}$
    - Para reação de Segunda ordem:
      - $t_{1/2} = \frac{1}{k_r[A]}$

Table 21.1* Kinetic data for first-order reactions

Reaction	Phase	k_r/s^{-1}	$t_{1/2}$
$2\,N_2O_5 \rightarrow 4\,NO_2 + O_2$	g	3.38×10^{-5}	5.70 h
	$Br_2(l)$	4.27×10^{-5}	4.51 h
$C_2H_6 \rightarrow 2\,CH_3$	g	5.36×10^{-4}	21.6 min

Dinâmica de reações

- Como a concentração varia com o tempo?
  - E para uma reação do tipo $A + B \rightarrow P$?
    - $\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A][B]$
      - Lousa (3)
    - $\ln\left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = ([B]_0 - [A]_0)k_r t$

Dinâmica de reações

- Taxas de reação

Order	Reaction	Rate law*	$t_{1/2}$
0	$A \rightarrow P$	$v = k_r$ $k_r t = x$ for $0 \le x \le [A]_0$	$[A]_0/2k_r$
1	$A \rightarrow P$	$v = k_r[A]$ $k_r t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}$	$(\ln 2)/k_r$
2	$A \rightarrow P$	$v = k_r[A]^2$ $k_r t = \frac{x}{[A]_0([A]_0 - x)}$	$1/k_r[A]_0$
	$A + B \rightarrow P$	$v = k_r[A][B]$ $k_r t = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A + 2\,B \rightarrow P$	$v = k_r[A][B]$ $k_r t = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
	$A \rightarrow P$ with autocatalysis	$v = k_r[A][P]$ $k_r t = \frac{1}{[A]_0 + [P]_0} \ln \frac{[A]_0([P]_0 + x)}{([A]_0 - x)[P]_0}$	
3	$A + 2\,B \rightarrow P$	$v = k_r[A][B]^2$ $k_r t = \frac{2x}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2x)[B]_0} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0}$	
$n \ge 2$	$A \rightarrow P$	$v = k_r[A]^n$ $k_r t = \frac{1}{n-1}\left\{\frac{1}{([A]_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right\}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_r[A]_0^{n-1}}$

OBRIGADO

James Moraes de Almeida

ilum.cnpem.br

ilum

CNPEM
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO