

Semana 18

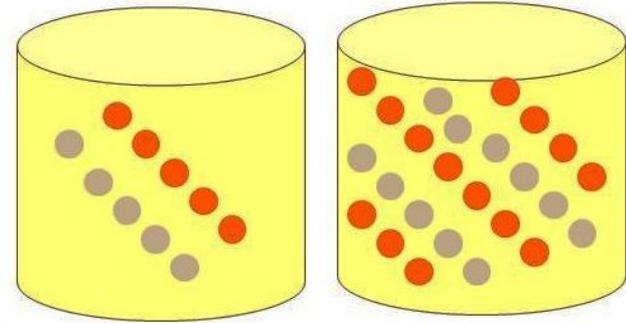
Lei da Velocidade



A concentração do(s) reagente(s) é um fator que influencia a rapidez da reação.



Só podendo ser determinada experimentalmente



Para isso a pressão e a temperatura sejam mantidas constantes, para que a variação ocorra apenas na concentração do(s) reagente(s) em análise.

A relação entre a concentração do(s) reagente(s) e a rapidez de uma reação é dada pela expressão matemática chamada

Lei da Velocidade.

Proposta no ano de 1864, pelo químico matemático norueguês Cato Maximilian Gulberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900), é também conhecida como Lei de Guldberg-Waage

Lei da Velocidade



De acordo com essa lei, a **velocidade instantânea*** de uma reação química, em determinada temperatura, é proporcional ao produto das concentrações em quantidade de matéria do(s) reagentes(s) que influencia(m) diretamente sua rapidez.

Genericamente, a expressão matemática que representa a Lei da Velocidade é dada por:

Onde :

v = velocidade instantânea da reação

k = constante de velocidade

$[Reagente(s)]$ = concentração em quantidade de matéria do(s) reagente(s)

x = ordem da reação

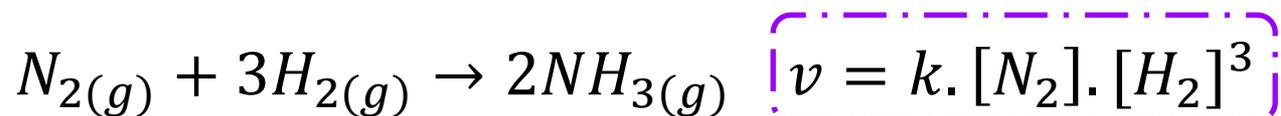
↳ é indicada pela soma dos expoentes das concentrações do(s) reagente(s) descritos na expressão da Lei da Velocidade da reação

$$v = k [Reagente(s)]^x$$

* velocidade instantânea: velocidade em cada instante de tempo.

OBS: Por meio de experimentos, foi verificado que, quando uma reação ocorre em uma única etapa (reação elementar) a Lei da Velocidade apresenta expoente(s) igual(is) ao(s) coeficiente(s) do(s) reagente(s) da equação balanceada.

Ex.: Expressão da lei para reação de produção da amônia



Com a ordem em relação a determinado reagente, pode-se estimar o que ocorre com a velocidade da reação ao alterar a concentração desse componente. Na equação de produção da amônia, a ordem para o N_2 indica que ao duplicar a sua concentração, por exemplo, a velocidade duplica. Já se a mesma alteração fosse realizada para o H_2 , a velocidade ficaria 8 vezes maior.

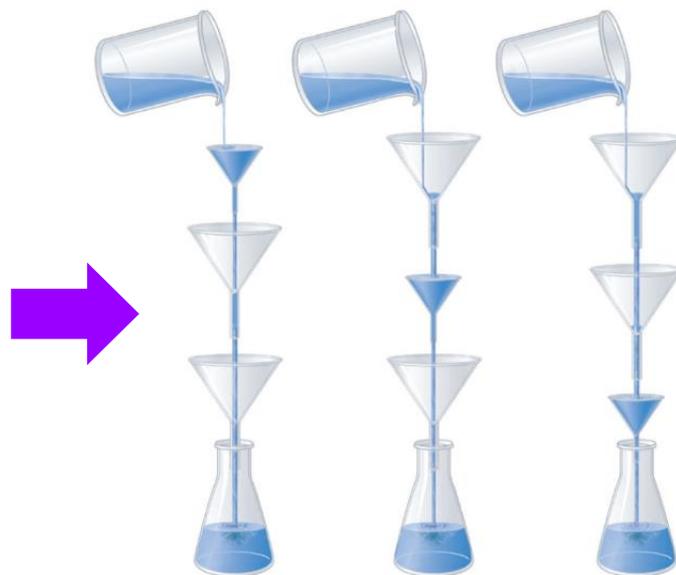
O que acontece na prática é que, geralmente as reações químicas ocorrem em mais de uma etapa (**reações não elementares**), e cada uma apresenta sua própria velocidade.

Mas como vou saber qual será a reação que determinará a expressão da Lei da Velocidade para cada reação?

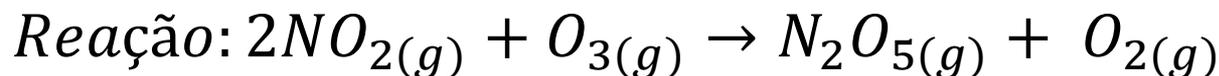
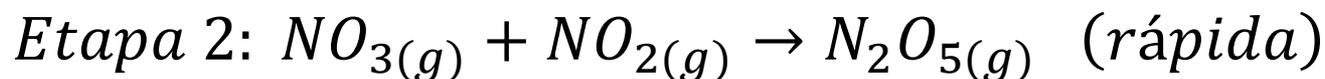
A **etapa lenta** é a determinante da expressão da Lei da Velocidade para aquela reação.

Vamos pensar no seguinte caso:

A água é derramada em uma série de funis com diâmetros diferentes. O funil de menor diâmetro controla a velocidade na qual a garrafa é enchida, seja ele o primeiro ou o último funil da série. Derramar o líquido no primeiro funil mais rapidamente do que poderá passar pelo funil menor apenas causará um transbordamento!



Observe o mecanismo de reação a seguir:



De acordo com a reação não elementar apresentada, a Lei da Velocidade é dada pela expressão:

$$v = k \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3]$$

OBS.: Quando forem fornecidos dados experimentais da(s) concentração(ões) do(s) reagente(s) e da velocidade para cada experimento, a expressão da Lei da Velocidade é determinada pela concentração de cada reagente, mantendo as concentrações demais, se existirem, constantemente.

Ex.: Observe os dados da tabela para a reação genérica:



| | [A] | [B] | Velocidade inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) |
|---------------|------|-----|---|
| Experimento 1 | 0,25 | 0,3 | 0,1 |
| Experimento 2 | 0,25 | 0,6 | 0,2 |
| Experimento 3 | 0,50 | 0,6 | 0,8 |

Para determinar a ordem da reação em relação ao reagente A, é necessário analisar, pelo menos, dois experimentos em que a concentração de B não influencia diretamente a velocidade da reação, isto é, a concentração desse reagente permanece constante.

| | [A] | [B] | Velocidade inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) |
|---------------|------|-----|---|
| Experimento 1 | 0,25 | 0,3 | 0,1 |
| Experimento 2 | 0,25 | 0,6 | 0,2 |
| Experimento 3 | 0,50 | 0,6 | 0,8 |

Analisando os experimentos 2 e 3 podemos concluir que:

- ao dobrar a concentração de A, a velocidade da reação aumenta em 4 vezes, ou seja 2^2 ;
- portanto, a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração de A.

A reação é de segunda ordem ou de ordem 2 em relação a esse reagente.

| | [A] | [B] | Velocidade inicial (mol · L ⁻¹ · min ⁻¹) |
|---------------|------|-----|---|
| Experimento 1 | 0,25 | 0,3 | 0,1 |
| Experimento 2 | 0,25 | 0,6 | 0,2 |
| Experimento 3 | 0,50 | 0,6 | 0,8 |

Analisando os experimentos 1 e 2 podemos concluir que:

- ao dobrar a concentração de B, mantendo a concentração de A constante, a velocidade da reação duplica;
- portanto, a velocidade é proporcional à concentração de B.

A reação é de primeira ordem ou de ordem 1 em relação a esse reagente.

A expressão da Lei da Velocidade para a reação indicada é: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$



$$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$$



trata-se de uma
reação não elementar



Mas como eu
sei disso?



Há situações em que determinado reagente não influencia na velocidade da reação. Nesse caso, a ordem é zero e, por isso, não é representado na expressão da lei. Em outras palavras, a velocidade da reação não depende da concentração daquele reagente em específico.

Reagentes de ordem zero, geralmente, são substâncias puras que se encontram no estado sólido ou líquido.

A ordem total será a soma das ordens dos reagentes, ou seja, a soma dos expoentes.