

Apontamentos Aula nº12

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

Sumário

QUÍMICA - FÍSICA

Espontaneidade ≠ velocidade

VI - Cinética Química

O estudo da velocidade das reações químicas é denominado cinética química

1) Velocidade e Constante de Velocidade de Reação

Velocidade é definida como sendo a variação de uma dada propriedade dividida pelo tempo que essa variação leva a ocorrer

Em química necessitamos de saber o quão rapidamente os reagentes são consumidos ou os produtos formados

Define-se velocidade de reação como a variação de concentração de um dos reagentes ou produtos dividida pelo intervalo de tempo que essa variação leva a ocorrer

- VI - Cinética Química
- 1) Velocidade e Constante de Velocidade de Reação
 - 2) Ordem de Reação
 - Reações de ordem zero
 - Reações de 1º ordem
 - Reações de 2º ordem
 - Determinação da ordem de uma reação
 - 3) Molecularidade da Reação
 - 4) Mecanismo de Reação

Anna Dias-Cabral

Ref (1), Cap. 15, pg. 671 - 686

Reaction Kinetics

- study of rates of chemical reactions
- aims:
 - to determine experimentally rate of chemical reaction and its dependence on parameters such as concentration, temperature, pressure, presence of catalyst
 - to understand the mechanism of reaction i.e. the number of steps involved and the nature of intermediates involved

Porque a velocidade pode variar à medida que o tempo passa, define-se velocidade média da reação como a variação da concentração molar do reagente R, Δ[R], durante o intervalo de tempo Δt = t₂ - t₁

$$\text{velocidade média de desaparecimento de R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

Se seguirmos a concentração de um produto temos:

$$\text{velocidade média de formação de P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

Para evitar a ambiguidade de diversas formas de representar a velocidade média de uma reação estabelecer-se para a reação geral:



que velocidade média da reação terá dada por:

$$v_{\text{média}} = \frac{1}{\Delta t} \left[\frac{\Delta[A]}{a} = -\frac{\Delta[B]}{b} = \frac{\Delta[C]}{c} = \frac{\Delta[D]}{d} \right]$$

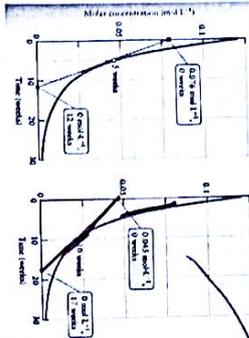
porque se trata de um reagente (está ser consumido)

inverso dos coeficientes estequiométricos tem em conta a estequiometria da reação

A maioria das reações abandona à medida que os reagentes são consumidos. Por outras palavras a velocidade média da reação decresce à medida que a reação se dá

Velocidade de reação instantânea

A velocidade de reação instantânea é o declive da tangente ao gráfico da concentração em função do tempo



o reagente está a ser consumido
Velocidade de determinação da penúltima anamnese (o declive da tangente à curva a 5 semanas é maior que a 10 semanas onde já existe menos penúltimo)

As unidades de velocidade de reação são usualmente Ms^{-1} ou Min^{-1}

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

Assim a velocidade da reação é dada por:

A lei cinética ou lei de velocidade é uma característica da reação que é determinada experimentalmente e (não) pode ser, em geral, escrita a partir da estequiometria da reação

Lei de velocidade e constante de velocidade para uma série de reações

Chemical equation	Reaction	Rate law	Temperature (K)	Rate constant
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$	$\text{H}_2 + \text{I}_2$	$k[\text{H}_2][\text{I}_2]$	500	$4.1 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	2HI	$k[\text{HI}]^2$	600	$4.4 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]^2$	700	$6.3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	800	$4.4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]^2$	900	$1.4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1000	$1.8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]^2$	1100	$1.7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1200	$3.2 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1300	$5.4 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1400	$6.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1500	$5.3 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1600	$6.7 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1700	$8.2 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1800	$1.0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	1900	$1.2 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	2000	$1.5 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	2100	$1.8 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	2200	$2.2 \times 10^{-7} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	2300	$2.8 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	$2 \text{N}_2\text{O}$	$k[\text{N}_2\text{O}]$	2400	$3.6 \times 10^{-9} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

For the temperature dependence of the rate constant, see the Arrhenius equation.

2) Ordem de Reação

Lei cinética

Lei cinética - expressão para a velocidade de reação instantânea em termos de concentração

das espécies de reagentes a qualquer instante

Cada reação tem a sua própria lei cinética e a sua própria constante de velocidade, k , a qual é independente da concentração dos reagentes mas depende da temperatura. Para a reação:



A lei cinética apresenta a seguinte forma:

$$v = k[A]^x[B]^y[C]^z[D]^w$$

(onde k é a constante de velocidade e α, β, γ e δ são ordens de reação)

Ordem da reação em relação a uma dada espécie, é o índice ao qual a concentração da espécie é elevado. A ordem total da reação é igual à soma dos ordens parciais.

$$x + y + z + w$$

• Cada reação tem um ordem

• de reação \neq ss pode ser oskus experimentalmente (nos retiramos da reação)

• A lei da velocidade não tem em conta os produtos

• As reações podem ser de ordem zero. Por exemplo, para a decomposição da amónia



Velocidade de desaparecimento do $\text{NH}_3 = k$

(A reação dá-se a velocidade constante até que desapareça todo o NH_3)

• Outra possibilidade é as ordens de reação serem negativos. Uma ordem negativa implica que a concentração aparece no denominador da lei de velocidade. Aumentando a concentração dessa espécie, usualmente um produto, retardada a reação porque estas espécies participam na reação inversa. Exemplo: decomposição do ozono, O_3 , nas camadas superiores da atmosfera



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

check est n° 12 & 13

ordem da reação \rightarrow não são os coeficientes estequiométricos, pelo que não dá para retirar através da equação química

check est n° 12 & 13

Order da reação → pode ser fracionária ou negativa

- Algumas reações podem ainda ter ordens fracionárias. Exemplo: oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre em presença de platina

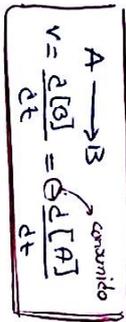


$$v = \frac{1}{2} \frac{d[SO_2]}{dt} = k[SO_2]^{1/2}[O_2]^{-1/2}$$

Integração de equações cinéticas → Para saber a unidade das constantes dos reagentes.

Frequentemente queremos saber como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo. Esta questão pode ser respondida usando fórmulas derivadas por integração da lei cinética experimental

A lei cinética integrada dá-nos a concentração dos reagentes ou produtos a qualquer momento após o começo da reação



Reação direta entre a velocidade e o consumo de reagentes de primeira ordem



Para determinar a concentração do reagente A numa reação de 1ª ordem a qualquer momento depois do seu início, consideremos a reação:



$$v = k[A] \quad \text{ou} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

Fazendo a integração entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o tempo de interesse t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt = -kt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

como

$$\frac{dx}{x} = \ln x + \text{const.}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \ln[A]_t + \text{const.} - (\ln[A]_0 + \text{const.}) = \ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0}$$

Temos

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Neste caso a velocidade não depende da concentração, $v = k$, então a diferença em concentração de um reagente em relação ao seu valor inicial, $[A]_0$, é proporcional ao tempo que a reação prossegue

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

$$[A] = k[t] + [A]_0$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = k \int_0^t dt \Rightarrow ([A]_t + \text{const.}) - ([A]_0 + \text{const.}) = k(t + \text{const.}) - (0 + \text{const.})$$

Ou seja

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

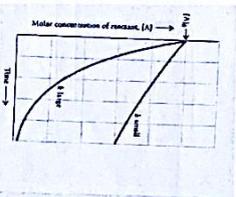


constante de velocidade (k) \Rightarrow mol $L^{-1} s^{-1}$

Logo

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \Leftrightarrow \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

A variação da concentração com o tempo apresenta um decaimento exponencial



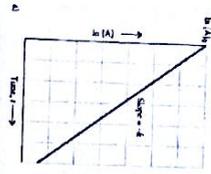
Concentração vs tempo
Para reação de 1ª ordem

A lei de velocidade integrada de 1º ordem pode ser usada para confirmar que a reacção é de 1º ordem

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \Leftrightarrow \ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \Leftrightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Esta equação tem a forma da equação de uma recta:

$$Y = \text{ordenada na origem} + (\text{declive}) X$$



Assim se representarmos $\ln [A]$ vs t temos uma linha recta de declive $-k$ e ordenada na origem $\ln [A]_0$

Ter atenção às unidades do k para saber a ordem da reacção!

Reacções de 2ª ordem → **Falso** ter 1 ou 2 reagentes ⊕ complexo

Para obter a lei de velocidade de 2ª ordem escreve-se a equação diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

ou seja

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt$$

$$\int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x} + \text{const.}$$

$$Mn^{-1} = k Mn^2$$

$$k = \frac{Mn^{-1}}{Mn^2}$$

Integrando entre os limites $t = 0$ e t

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt = -kt$$

como

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{const.}$$

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

Temos

Tempo de meia vida

Tempo de meia vida de uma substância ($t_{1/2}$) é o tempo necessário para que a sua concentração inicial seja reduzida a metade

Tempo de meia vida para uma reacção de 1º ordem

Consideremos

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \Leftrightarrow t = -\frac{1}{k} \ln \frac{[A]}{[A]_0}$$

$t_{1/2}$ é quando $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ logo

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

check 2,31
n=12
x=13

Em contraste com as reacções de 1º ordem, os tempos de meia vida para outros tipos de reacções todos dependem da concentração inicial. Em geral:

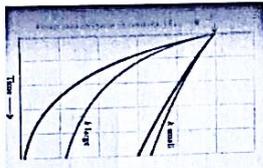
$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

Logo

$$\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \Leftrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

k ($M^{-1}s^{-1}$)
Estas são duas formas da lei de velocidade integrada para uma reacção de 2º ordem

Concentração vs tempo para reacção de 2º ordem



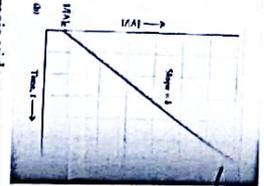
A concentração do reagente decresce mais rapidamente inicialmente mas com o decorrer do tempo torna-se mais lenta que uma reacção de 1º ordem

Para determinar se a reacção é de 2º ordem em relação a um dado reagente representamos

$$\frac{1}{[A]} \text{ vs } t$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k[A]_0 t \quad (1)$$

devida a positivos



Se for uma linha recta temos uma reacção de 2ª ordem com declive igual a k

declive positivo

Tempo de meia vida para uma reacção de 2ª ordem

Consideremos

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \Leftrightarrow t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

Logo

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

Se pelo gráficas é nos possível saber a ordem da reacção. Pode calhar!

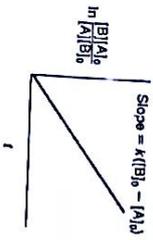
Integrando obtém-se:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{([B]_0 - x)[A]_0}{([A]_0 - x)[B]_0} = kt$$

ou

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$$

A equação anterior foi derivada assumindo que $[A]_0 < [B]_0$. Se $[A]_0 = [B]_0$, a solução é a mesma que a da equação (1)



Se for uma linha recta temos uma reacção de 2ª ordem com declive igual a k([B]₀ - [A]₀)

Um segundo tipo de reacções de 2ª ordem pode ser representado por:



e

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (2)$$

Esta reacção é de 1ª ordem em relação a A e em relação a B e de ordem total 2. Seja:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 - x \\ [B] &= [B]_0 - x \end{aligned}$$

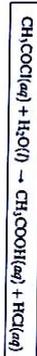
Onde x (mol·L⁻¹) é a quantidade de A e de B consumida no tempo t. Da equação (2) temos:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[A][B] \\ &= k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \end{aligned}$$

Rearranjando:

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = kdt$$

Um caso especial em reacções de 2ª ordem ocorre quando um dos reagentes se encontra em grande excesso. Um exemplo é a hidrólise do cloreto de acetilo:



Porque a concentração de água na solução de cloreto de acetilo é muito alta (55.5 M a concentração de água pura) e a concentração de cloreto de acetilo é da ordem de 1 M ou menor, a quantidade de água consumida durante a reacção é desprezável comparada com a quantidade de água presente. Logo a lei de velocidade pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{CH}_3\text{COCl}]}{dt} &= k'[\text{CH}_3\text{COCl}][\text{H}_2\text{O}] \\ &= k[\text{CH}_3\text{COCl}] \end{aligned}$$

onde $k = k'[\text{H}_2\text{O}]$. A reacção parece então seguir uma reacção de 1ª ordem e é denominada uma reacção de pseudo-1ª ordem.

Consideramos que o reagente não varia (?)

check Q3 p 13
nº 12

Determination of the Rate Law (2)

Initial Rates Method

often used in conjunction with isolation method instantaneous rate measured at beginning of reaction for several different initial concentrations of reactants

e.g. suppose rate law is:

$$\text{rate} = r = k[A]^n$$

$$\Rightarrow \text{initial rate} = r_0 = k[A]_0^n$$

$$\Rightarrow \log r_0 = \log k + n \log [A]_0$$

plot $\log r_0$ versus $\log [A]_0$: gradient = n , intercept = $\log k$

Order versus Molecularity

Order of a reaction: experimental observation of the dependence of reaction rate on concentration of a species.

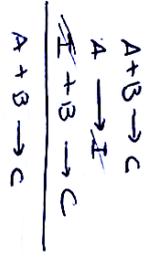
Molecularity of a reaction step: describes what happens on a molecular level, how many species are involved in that step & helps provide information on the overall reaction mechanism which then dictates the rate law and order.

corresponde aos coeficientes estequiométricos

Se num mecanismo tiver reações elementares, então, a ordem da reação é igual à molecularity

Mecanismo da reação
→ conjunto de reações sequenciais que acontecem

Reações sem mecanismo; acontecem numa única etapa



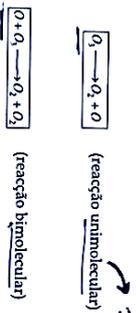
obtido experimentalmente ("não se pode calcular")
→ deduzir o que acontece a nível molecular

Molecularity ≠ ordem da reação
nº de espécies envolvidas
3) Molecularity da Reação

Molecularity of a reaction step is the number of species involved in the step.

Uma reação química é a soma de uma série de passos denominados por reações elementares. Cada reação elementar descreve um evento distinto, habitualmente a colisão entre partículas

As reações elementares são sumariadas por equações químicas escritas sem os símbolos de estado. Por exemplo:



vão bem os estados físicos no mecanismo

De um modo geral a lei de velocidade para uma reação elementar pode ser escrita a partir da sua equação química. Assim, para as reações elementares:

1) $A \rightarrow P$	$v = k[A]$
2) $A + B \rightarrow P$	$v = k[A][B]$
$A + A \rightarrow P$	$v = k[A]^2$
3) $A + B + C \rightarrow P$	$v = k[A][B][C]$
$A + A + C \rightarrow P$	$v = k[A]^2[C]$
$A + A + A \rightarrow P$	$v = k[A]^3$

$v = k_2 [A]^2$

usamos sempre o que está atrás da seta



Reações unimoleculares normalmente seguem uma cinética de 1ª ordem. Uma vez que estas reações ocorrem presumivelmente como resultado de uma colisão entre pelo menos duas moléculas reagentes (por forma a que estas adquiram a energia necessária para se transformarem) é de esperar que o processo elementar seja bimolecular e portanto siga uma cinética de 2ª ordem. Como pode ser isto explicado?

imediatamente se forma e é consumido

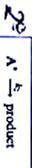
Quick test 1/13 n. 12, 13

Uma vez que $[A]$ é uma espécie energeticamente excitada tem pouca estabilidade e um tempo de vida pequeno, a sua concentração na fase gasosa é pequena e constante. Assim pode ser aplicada a aproximação do estado estacionário: a velocidade de variação de $[A^*] = 0$:
resolvendo em ordem a $[A^*]$:
 $[A^*] = \frac{k_1[A]}{k_2 + k_{-1}[A]}$

Para responder a esta questão consideremos o mecanismo proposto por Lindemann em 1922. De vez em quando uma molécula de reagente A colide com outra molécula de reagente A, e uma delas fica energeticamente excitada a custa da outra:



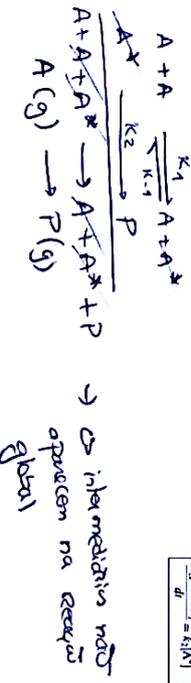
A molécula activada pode formar o produto de acordo com o seguinte passo elementar:



A velocidade de formação do produto é dada por:

$\frac{d[\text{product}]}{dt} = k_2[A^*]$

independente de $[A^*]$ não pode mudar se forma e é consumido



Altas pressões:

A maior parte das moléculas A^* será desactivada em vez de formar produtos:

$k_{-1}[A][A^*] \gg k_2[A^*]$

ou $k_{-1}[A] \gg k_2$

A velocidade neste caso será dada por:

$\frac{d[\text{product}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]$

1ª ordem

A ordem da reacção depende da pressão a que a reacção ocorre.

Baixas pressões:

A maior parte das moléculas A^* irá formar produtos em vez de ser desactivada:

$k_{-1}[A][A^*] \ll k_2[A^*]$

ou $k_{-1}[A] \ll k_2$

A velocidade será dada por:

$\frac{d[\text{product}]}{dt} = k_1[A]^2$

2ª ordem

Assim a velocidade de formação do produto será dada por:
Dois casos limites podem ser considerados:
Altas pressões ($> 1 \text{ atm}$)
Baixas pressões ($\leq 0.5 \text{ atm}$)

Pode calhar! "O mecanismo está de acordo com a lei da velocidade?"

4) Mecanismo da Reacção

What happens at the molecular level during a chemical reaction

É como um BI, SS 1 mecanismo é usado para 2ª reacção.

Mecanismo de Reacção - sequência de reacções elementares que descrevem as alterações que se dão à medida que os reagentes se transformam em produtos

Para entendermos como uma reacção se dá, propõe-se o mecanismo composto por uma sequência de reacções elementares

Podem ser propostos vários mecanismos para a mesma reacção, sendo a lei de velocidade usada para determinar o mais apropriado. O mecanismo é único para cada reacção

Using the rate law to test a proposed mechanism

- the rate law is experimentally determined
- we want to propose a reaction mechanism which accounts for the observed rate law
- to do this we must be able to formulate the rate law which corresponds to the proposed mechanism and compare this with the experimentally observed rate law

check Est. nr 2 X13

Se for um intermediário, para aproximar a sua velocidade e colado esteiração a ϕ .

o que determina a velocidade é o passo mais lento

Steady State Approximation

the concentration of all reactive intermediates remains constant (and small) throughout the reaction

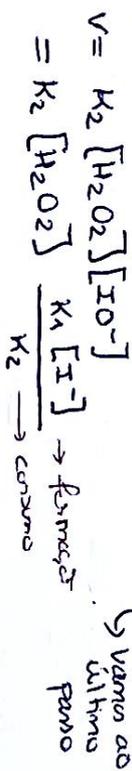
Rate-determining Step

In a sequence of elementary reactions, the overall reaction rate may be controlled by a single step - the slowest step

the rate-determining step in a reaction mechanism is the slowest step and controls the rate of the overall reaction

Logo, se nos disserem que é o passo limitante, basta calcularmos a velocidade a partir desse passo.

Se não nos for dito qual o passo limitante:



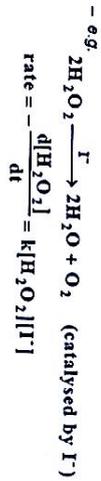
$$\frac{d[IO^-]}{dt} = \phi$$

$$\Leftrightarrow 0 = \underbrace{k_1 [H_2O_2][I^-]}_{\text{formação}} - \underbrace{k_2 [H_2O_2][IO^-]}_{\text{consumo}}$$

$$\Leftrightarrow -k_1 [H_2O_2][I^-] = -k_2 [H_2O_2][IO^-]$$

$$\Leftrightarrow [IO^-] = \frac{k_1 [I^-]}{k_2}$$

X2 de crack Est 4



- 2nd order reaction
- 1st order in H_2O_2
- mechanism:
 - $H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^-$
 - $H_2O_2 + IO^- \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + I^-$
- IO^- is an intermediate
- reaction 1 is rate-determining step, hence observed rate law

o mecanismo da reação com 2 passos

Notas:

- 1º Primeira pegamos no mecanismo e identificamos a etapa lenta;
- 2º Escrevemos o mecanismo para a etapa lenta;
- 3º Ver onde a espécie intermediária se forma e se consome;
- 4º Igualar a equações em ordem



Pode calhar:

Podem-nos dar a lei da velocidade e pedir-nos para propormos um mecanismo:

Ex: $v = k[A]$ \Rightarrow "propõe um mecanismo onde a etapa lenta \propto depende de A."

