

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

1 – Introdução

O estudo cinético, usualmente, é feito a partir de dados experimentais coletados durante a evolução de uma reação química.

Estes dados coletados podem ser analisados através de alguns métodos.

Neste capítulo são apresentados 4 métodos matemáticos cinéticos diferentes, mas todos partem da mesma base, o conhecimento da concentração de pelo menos um dos reagentes ao longo do tempo.

2 - Método de Análise Integral

Seleciona-se um suposto modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade integrada.

Este método é o mais utilizado e o de uso mais simples. No entanto, ele não se mostra adequado para descobrir a equação de velocidade de reações não elementares complexas, pois o tratamento matemático a ser dado em alguns casos é de extrema complexidade.

Este método será brevemente introduzido neste capítulo e será objeto de estudo específico dos capítulos vindouros deste curso.

O procedimento descrito a seguir detalha a utilização deste método.

Etapa	Atividade	Equação
1	Supõe-se um mecanismo hipotético e determina-se a equação de velocidade, (equação 1).	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = f(k, C) \quad (1)$
2	Para temperatura constante, tem-se então que a constante de velocidade é constante ($k = \text{constante}$), sendo, portanto independente da concentração conforme a equação (2).	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot f(C) \quad (2)$
3	Agrupa-se nesta equação os termos afins, obtendo-se de forma genérica uma equação do tipo: $-[dC_A/f(C)] = kdt$. O termo $f(C)$ envolve apenas concentrações de espécies químicas que participam da reação. A equação pode ser representada na forma integral conforme se verifica na equação (3).	$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = k \int_0^t dt = kt \quad (3)$
4	Uma vez feita à integração da equação, é possível fazer a sua representação gráfica. (vide ao lado) Este gráfico é construído a partir dos resultados experimentais coletados. Se estes resultados experimentais se ajustarem a uma reta, a ordem da reação suposta inicialmente pode ser admitida como correta. Se os resultados experimentais não se ajustarem a uma reta (normalmente se ajustam a uma curva), então, a equação de velocidade proposta é rejeitada.	

Exemplo: Reação de Ordem n

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(C_A)^n \Rightarrow -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = k \int_0^t dt \Rightarrow \left. \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right| = (n-1)kt$$

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

3 - Método Diferencial

O método diferencial é aplicado diretamente na equação diferencial da velocidade a ser testada e permite avaliar todos os termos da equação, inclusive a derivada dC_i/dt .

Este não é um método simples, mas é o mais usado nas situações complexas. Trata-se de um método que deve ser usado, de forma complementar ao método integral.

Este método consiste na análise gráfica de uma equação de velocidade geral do tipo $\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n$.

Introduz-se logaritmos em ambos os lados desta equação matemática, conforme demonstrado a seguir:

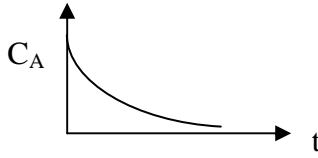
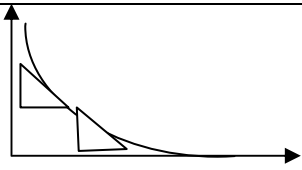
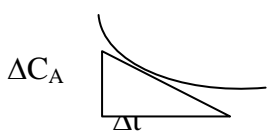
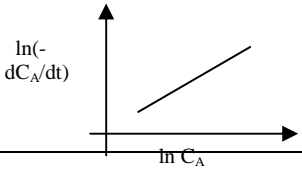
$$\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n \Rightarrow \ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln(kC_A^n) \Rightarrow \ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A$$

$$\boxed{\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A} \quad (4)$$

A equação 4 é então apresentada graficamente como a equação de uma reta, do tipo $y = y_0 + mx$, onde:

Termos da equação da reta	y	y ₀	m	x
Termos da equação diferencial	$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right)$	ln k	n	ln C _A

Os procedimentos a serem adotados para a utilização deste método são os seguintes:

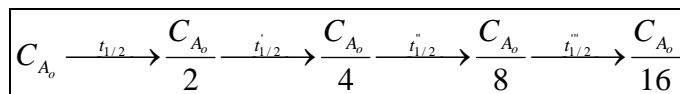
Etapa	Atividade	Gráfico (Tabela)												
1	A partir de dados experimentais coletado de uma reação química, constrói-se um gráfico de concentração do reagente (C _A) versus tempo (t). Normalmente a maioria das reações conduz a uma curva exponencial semelhante à apresentada ao lado.													
2	Escolhem-se vários pontos sobre a curva obtida (não necessariamente os pontos que foram utilizados para a sua construção). Traçam-se retas tangentes aos pontos escolhidos. Observação: No exemplo ao lado, tem-se dois pontos.													
3	Calculam-se as inclinações de cada uma das retas tangentes no ponto escolhido. Estas inclinações correspondem a velocidade de reação (-dC _A /dt) e o seu cálculo posterior é feito a partir de ΔC _A /Δt													
4	Monta-se uma tabela com pares de valores de C _A e a respectiva velocidade de reação (-dC _A /dt) no ponto escolhido.	<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">C_A</td> <td style="width: 40px;"></td> <td style="width: 40px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">-dC_A/dt</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	C _A			-dC _A /dt								
C _A														
-dC _A /dt														
5	Nesta tabela, montada criam-se mais duas novas linhas e efetua-se o cálculo do ln (-dC _A /dt) e de ln C _A que serão os eixos y e x, respectivamente do próximo gráfico a ser construído.	<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">C_A</td> <td style="width: 40px;"></td> <td style="width: 40px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">-dC_A/dt</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">ln C_A</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">ln (-dC_A/dt)</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	C _A			-dC _A /dt			ln C _A			ln (-dC _A /dt)		
C _A														
-dC _A /dt														
ln C _A														
ln (-dC _A /dt)														
6	Constrói-se então o gráfico de ln(-dC _A /dt) versus ln C _A , onde se ajustarão os dados a uma reta, o que então permitirá o cálculo da ordem (n) da reação e da constante de velocidade (k) conforme exposto inicialmente.													

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

4 - Método do Tempo de Meia-Vida

Quando a concentração de um componente reacional é acompanhada ao longo do tempo, pode-se ter uma idéia da grandeza da ordem da reação utilizando-se os tempos de meia-vida.



A equação de velocidade, em função da concentração de um único reagente, é: $-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n$

Integrando-se esta equação para uma ordem n genérica, o tempo de meia vida da reação será:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} \times \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}} \quad (\text{válido para } n \neq 1) \quad (5)$$

Como $t_{1/2}$ é inversamente proporcional a C_{A_0} , tem-se que:

- para reações químicas de ordem maior que 1, o tempo de meia vida diminui..
- para reações químicas de ordem menor que 1, o tempo de meia vida aumenta.

Para reações químicas de ordem 1, o tempo de meia-vida é constante, conforme pode-se verificar nas equações abaixo:

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \Rightarrow -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_{t_0}^t dt \Rightarrow -\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt$$

Como no $t_{1/2}$, tem-se que: $C_A = \frac{C_{A_0}}{2}$, então $\ln \frac{C_{A_0}}{(C_{A_0}/2)} = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$

Voltando a equação 5, percebe-se que quando se utiliza concentrações iniciais diferentes, os tempos de meia vida serão diferentes. Sendo assim, para dois experimentos distintos, tem-se que:

$$\frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} \cdot \frac{(C_{A_0})_1}{(C_{A_0})_2} \quad \text{de onde sai:} \quad \ln \frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1} = (n-1) \cdot \ln \frac{(C_{A_0})_1}{(C_{A_0})_2}$$

finalmente:
$$n = 1 + \frac{\ln[(t_{1/2})_2 / (t_{1/2})_1]}{\ln[(C_{A_0})_1 / (C_{A_0})_2]}$$

O recomendável é que em uma curva de C_A versus t de um mesmo experimento, sejam encontrados pelo menos 3 valores de tempo de meia vida a partir de 3 supostas concentrações iniciais.

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

5 - Método dos Tempos de Vida Parciais

A etapa inicial deste método é bastante simples: a determinação dos tempos de vida parcial de uma reação química..

Nas reações químicas que podem ter suas velocidades expressas na forma geral: $-\frac{dC_A}{dt} = k_n \cdot C_A^n$ os tempos de reação parcial podem ser colocados em função de n, k_n e C_{A_0} .

$$t_{1/p} = \frac{\left(\frac{p}{p-1}\right)^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k_n} \cdot \frac{1}{C_{A_0}^{n-1}} ; n \neq 1 \quad \text{ou} \quad t_{1/p} = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{p}{p-1} ; n = 1$$

Para duas conversões diferentes, tem-se a seguinte relação:

$$\frac{t_{1/p}}{t_{1/q}} = \frac{\left(\frac{p}{p-1}\right)^{n-1} - 1}{\left(\frac{q}{q-1}\right)^{n-1} - 1}$$

Para alguns valores de ordens pré-definidos, calcula-se os tempos de vida parciais, conforme apresentado na tabela 5.1

Tabela 5.1 – Tempo de vida parcial em função da ordem da reação

Ordem (n)	$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$
0,5	$\frac{0,268 C_{A_0}^{0,5}}{k_{0,5}}$	$\frac{0,307 C_{A_0}^{0,5}}{k_{0,5}}$	$\frac{0,586 C_{A_0}^{0,5}}{k_{0,5}}$	$\frac{1,0 C_{A_0}^{0,5}}{k_{0,5}}$
1	$\frac{0,288}{k_1}$	$\frac{0,405}{k_1}$	$\frac{0,693}{k_1}$	$\frac{1,386}{k_1}$
1,5	$\frac{0,309}{k_{1,5} C_{A_0}^{0,5}}$	$\frac{0,449}{k_{1,5} C_{A_0}^{0,5}}$	$\frac{0,828}{k_{1,5} C_{A_0}^{0,5}}$	$\frac{2,0}{k_{1,5} C_{A_0}^{0,5}}$
2	$\frac{0,333}{k_2 C_{A_0}}$	$\frac{0,500}{k_2 C_{A_0}}$	$\frac{1,0}{k_2 C_{A_0}}$	$\frac{3,0}{k_2 C_{A_0}}$
3	$\frac{0,389}{k_2 C_{A_0}^2}$	$\frac{0,625}{k_2 C_{A_0}^2}$	$\frac{1,500}{k_2 C_{A_0}^2}$	$\frac{7,5}{k_2 C_{A_0}^2}$
n	$\frac{(1,33)^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_{A_0}^{n-1}}$	$\frac{(1,50)^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_{A_0}^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_{A_0}^{n-1}}$	$\frac{4^{n-1} - 1}{(n-1)k_n C_{A_0}^{n-1}}$

Faz-se então uma comparação entre dois diferentes tempos de vida parciais para uma determinada ordem. Neste caso, a constante de velocidade é cancelada (pois aparece no denominador e numerador) da relação entre diferentes tempos de vida parciais. E o resultado desta relação para um dada ordem n conhecida é uma constante numérica, conforme apresentado na tabela 5.2

Escola de Engenharia de Lorena - USP
Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

Tabela 5.2 – Relação entre diferentes tempos de vida parcial para uma mesma ordem de reação

Ordem (n)	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$
	0,5	2,19	1,60
1	2,41	1,71	0,50
1,5	2,68	1,84	0,41
2	3,00	2,00	0,33
3	3,86	2,40	0,20
n	$\frac{2^{n-1} - 1}{1,333^{n-1} - 1}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{1,5^{n-1} - 1}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{4^{n-1} - 1}$

Num gráfico de concentração (C_A) versus tempo (t), efetua-se a leitura dos seguintes tempos de vida parcial de reação: $t_{1/4}$, $t_{1/3}$, $t_{1/2}$ e $t_{3/4}$.

A partir da leitura destes valores, calcula-se uma relação numérica entre alguns tempos de vida parcial e os valores numéricos obtidos são então comparados com os valores numéricos pré-determinados (vide tabela abaixo). Faz-se então uma comparação entre os valores numéricos calculados a partir dos dados experimentais (C_A versus t) e os valores numéricos da tabela. A partir desta comparação, determina-se então a ordem da reação. Se precisar for, obtêm-se um resultado aproximado a partir de uma breve regressão linear entre os valores obtidos e os valores da tabela.

Conhecida a ordem da reação, calcula-se então a constante de velocidade da reação, a partir da utilização da fórmula matemática para cada tempo de meia-vida em função de uma ordem genérica (ultima linha da tabela 5.1), conforme mostrado abaixo.

$$k = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \frac{(1,33)^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/4} C_{A0}^{n-1}} & \frac{(1,50)^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/3} C_{A0}^{n-1}} & \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/2} C_{A0}^{n-1}} & \frac{4^{n-1} - 1}{(n-1)t_{3/4} C_{A0}^{n-1}} \\ \hline \end{array}$$

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

Exercício Resolvido – (Exercício 3-21 - Levenspiel – 3ª edição – página 65)

Num pequeno reator equipado com um medidor sensível de pressão é colocada uma mistura de 76,94% de reagente A e 23,06% de inerte a 1 atm de pressão. A operação é efetuada a 14°C, temperatura suficientemente baixa para que não haja reação apreciável. A temperatura é elevada rapidamente a 100°C, sendo obtidas as leituras constantes da tabela a seguir.

A equação estequiométrica é $A \rightarrow 2R$. Passado um certo período, as análises demonstraram não haver presença de A. Determinar a equação de velocidade nas unidades moles, litros e minutos que melhor se ajuste aos dados obtidos.

t (min)	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8
π (atm)	1,5	1,65	1,76	1,84	1,95	2,025	2,08	2,12	2,15	2,175

Passo 1 - Cálculos Iniciais

A análise dos dados experimentais obtidos revela o desconhecimento da pressão inicial do reator no tempo zero ($t=0$). O primeiro passo é efetuar este cálculo. A análise das informações disponíveis revela tratar-se de uma reação química a volume constante, sendo que o carregamento do reator é aparado a 14°C, mas a reação química somente ocorre após a sua elevação para 100°C. Do estudo de gases ideais a volume constante, têm-se então:

$$\frac{\pi_1}{T_1} = \frac{\pi_2}{T_2} \Rightarrow \frac{\pi_0}{373} = \frac{1}{287} \Rightarrow (\pi_0)_{373} \cong 1,3 \text{ atm}$$

Como a mistura possui 76,94% molar do reagente A, portanto esta é a percentagem do reagente A no reator no início da reação. Da equação de pressão parcial para gases ideais, tem-se então:

$$p_{A0} = y_A \pi_0 = (0,7694) \times (1,3) \Rightarrow p_{A0} \cong 1,3 \text{ atm}$$

A pressão parcial do reagente A ao longo da reação é o parâmetro que necessita ser calculado para a realização do estudo cinético.

Utilizando-se de conceitos de estequiometria cinética, tem-se que:

$$p_A = 2,3 - \pi$$

Aplicando-se nos dados disponíveis do exercício têm-se o cálculo de p_A .

t (min)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8
π (atm)	1,3	1,5	1,65	1,76	1,84	1,95	2,025	2,08	2,12	2,15	2,175
p_A	1	0,8	0,65	0,54	0,46	0,35	0,275	0,22	0,18	0,15	0,125

Passo 2- Método Integral

Supõe-se uma ordem para a reação e deduz-se a equação de velocidade da suposta ordem. Em seguida, verifica-se graficamente se os dados experimentais se ajustam ao modelo matemático proposto.

2.1 – Suposição - Ordem 1 :

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dp_A}{dt} = kp_A \Rightarrow -\int_{p_{A0}}^{p_A} \frac{dp_A}{p_A} = k \int_0^t dt \Rightarrow -\ln \frac{p_A}{p_{A0}} = kt$$

Como $p_{A0} = 1 \text{ atm}$, tem-se: $-\ln p_A = kt$

t (min)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8
π (atm)	1,3	1,5	1,65	1,76	1,84	1,95	2,025	2,08	2,12	2,15	2,175
$-\ln p_A$	0	0,223	0,431	0,616	0,777	1,050	1,291	1,514	1,715	1,897	2,079
k (n=1)	0	0,446	0,431	0,411	0,388	0,350	0,323	0,303	0,286	0,271	0,260

A análise dos valores de k ponto a ponto revela que esta reação **não** é de primeira ordem, uma vez que o valor encontrado para k é decrescente ao longo do tempo.

O gráfico de $(-\ln p_A)$ versus t mostra claramente uma curva.

Os Valores pontilhados seriam o de uma reta ajustada "forçadamente".

2.2 – Suposição - Ordem 2

$$\left(-r_A\right) = -\frac{dp_A}{dt} = kp_A^2 \Rightarrow -\int_{p_{A0}}^{p_A} \frac{dp_A}{p_A^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A0}} = kt$$

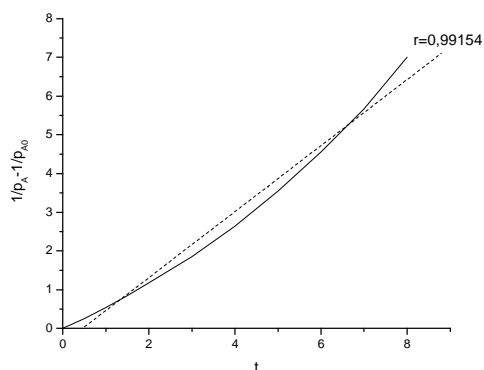
Como $p_{A0} = 1 \text{ atm}$, tem-se: $\frac{1}{p_A} - 1 = kt$

t (min)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8
π (atm)	1,3	1,5	1,65	1,76	1,84	1,95	2,025	2,08	2,12	2,15	2,175
$1/p_A - 1/p_{A0}$	0	0,250	0,538	0,852	1,174	1,857	2,636	3,545	4,556	5,667	7
k (n=2)	0	0,500	0,538	0,568	0,587	0,619	0,659	0,709	0,759	0,810	0,875

A análise dos valores de k ponto a ponto revela que esta reação **não** é de primeira ordem, uma vez que o valor encontrado para k é decrescente ao longo do tempo.

O gráfico de $[(1/p_A) - (1/p_{A0})]$ versus t mostra claramente uma curva.

Os valores pontilhados seriam o de uma reta ajustada “forçadamente”.



2.3 – Suposição - Ordem 1,5

Neste caso, a equação de velocidade da reação é:

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A^{1,5}$$

Equação que integrada conduz a

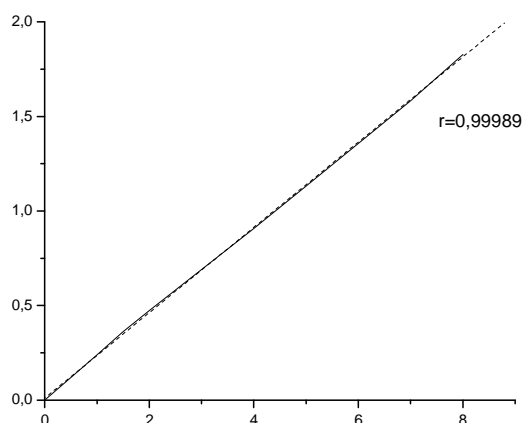
$$-\int_{p_{A0}}^{p_A} \frac{dp_A}{p_A^{1,5}} = k \int_0^t dt \Rightarrow -\left[\frac{p_A^{-0,5}}{-0,5} \right]_{p_{A0}}^{p_A} = kt \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{p_A}} \Big|_{p_{A0}}^{p_A} = \frac{1}{2} kt$$

$$\frac{1}{\sqrt{p_A}} - \frac{1}{\sqrt{p_{A0}}} = \frac{1}{2} kt$$

t (min)	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8
π (atm)	1,3	1,5	1,65	1,76	1,84	1,95	2,025	2,08	2,12	2,15	2,175
$\frac{1}{\sqrt{p_A}} - \frac{1}{\sqrt{p_{A0}}}$	0	0,118	0,240	0,361	0,474	0,690	0,907	1,132	1,357	1,582	1,828
K (n=1,5)	0	0,236	0,240	0,241	0,237	0,230	0,227	0,226	0,226	0,226	0,229

O gráfico ao lado de $\frac{1}{\sqrt{P_A}} - \frac{1}{\sqrt{P_{A0}}}$ versus t apresenta uma reta o que confirma o ajuste dos dados experimentais com a ordem proposta.

Como os dados experimentais se ajustam ao modelo matemático proposto, conclui-se então que **esta é uma reação de ordem 1,5.**



O valor de k pode ser obtido neste método a partir:

	m	k (atm) ^{1/2} (min) ⁻¹
1 - da média aritmética dos valores de k ponto a ponto:	0,232	0,464
2 - do coeficiente angular da reta obtida	0,226	0,452

Passo 3 – Método Diferencial

O primeiro passo é a construção do gráfico de pressão parcial do reagente (p_A) versus tempo (t) a partir dos dados experimentais disponíveis.

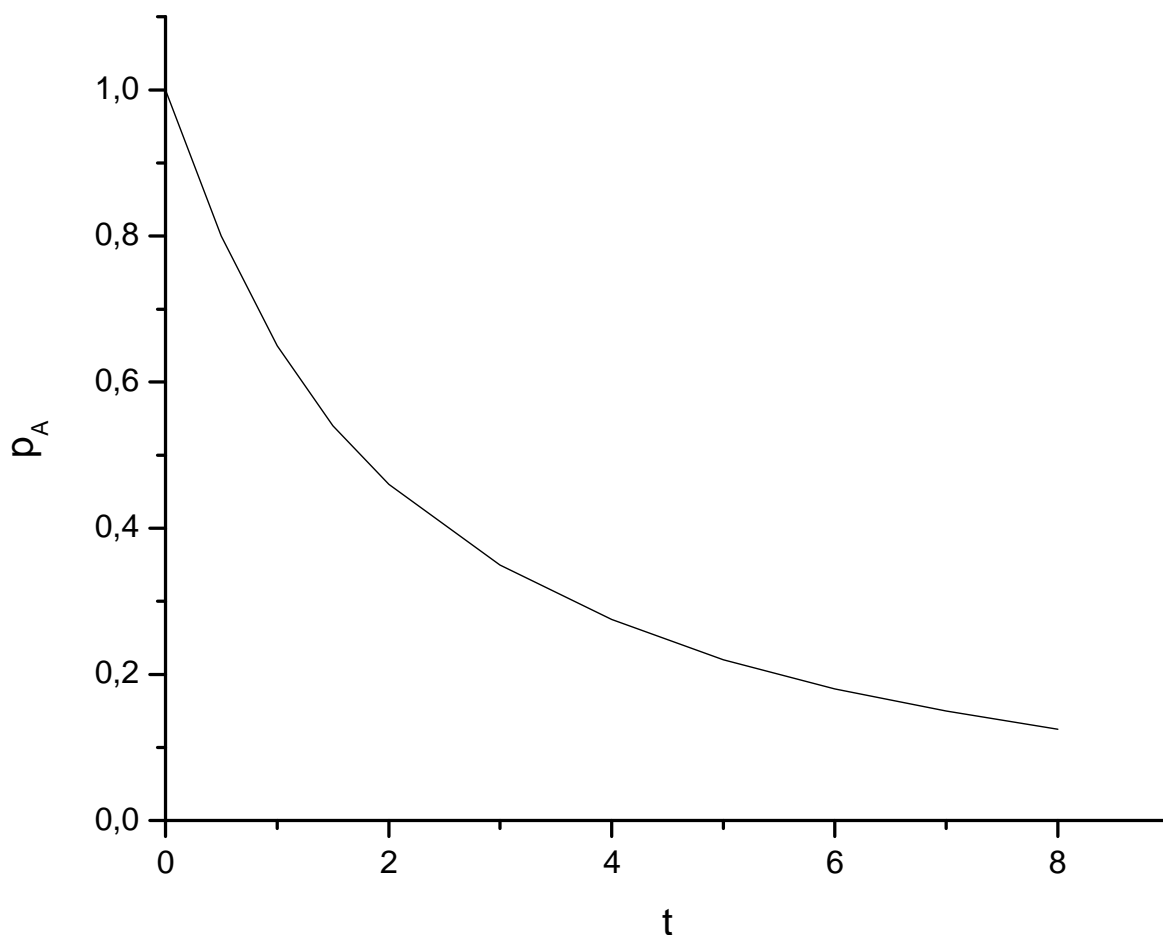
Para uma reação química de ordem genérica n, tem-se: $\frac{-dC_A}{dt} = kC_A^n$

Aplicando-se logaritmos de ambos os lados: $\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln(kC_A^n) \Rightarrow \ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A$

Finalmente tem-se que: $\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln C_A$

Constrói-se o gráfico de pressão parcial de versus tempo. (página seguinte)

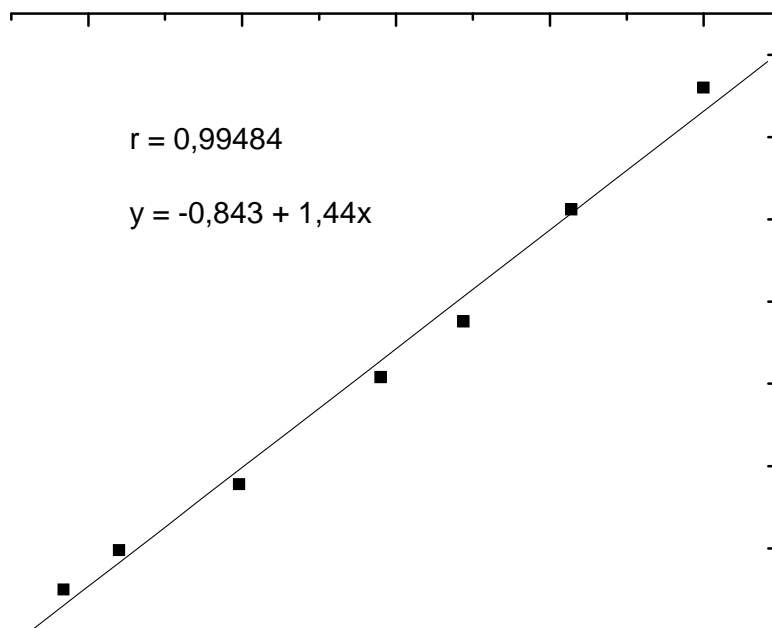
Em seguida, escolhem-se alguns pontos sobre a curva e traça-se as retas tangentes a cada ponto. Para cada um destes pontos calcula-se então o valor de $(-dp_A/dt)$, que na prática é o $\Delta p_A/\Delta t$ do triângulo a ser visualizado a partir da reta tangente traçada.



As seguintes pressões parciais foram as escolhidas: 1 atm; 0,65 atm; 0,46 atm; 0,35 atm; 0,22 atm; 0,15 atm e 0,125 atm.

A partir desta escolha, calcula-se o $\ln(-dp_A/dt)$ e o $\ln p_A$, então constrói-se um gráfico com esses valores. Os resultados se encontram abaixo:

p_A (atm)	1	0,65	0,46	0,35	0,22	0,15	0,125
t (min)	0	1	2	3	5	7	8
$-dp_A/dt$	0,5	0,236	0,120	0,0857	0,0448	0,030	0,0235
$\ln(-dp_A/dt)$	-0,70	-1,44	-2,12	-2,46	-3,11	-3,51	-3,75
$\ln p_A$	0	-0,43	-0,78	-1,05	-1,51	-1,90	-2,08



Utilizando o Origin, determina-se o coeficiente linear (y_0) e o coeficiente angular (m) os seguintes valores: $y_0 = -0,843$ e $m = 1,44$.

Como o coeficiente angular (m) é igual a ordem, tem-se $n = 1,44$.

Como $y_0 = \ln k$, tem-se então que $k = 0,430 \text{ (atm)}^{0,44} \text{ (min)}^{-1}$

Verifica-se que os resultados encontrados são muito parecidos com os obtidos no método integral.

Passo 4 - Método do Tempo de Meia-Vida

O ponto inicial da resolução por este método é o gráfico de pressão parcial do reagente (p_A) versus tempo (t). Neste gráfico, escolhem-se 3 supostas condições iniciais, nas quais para cada p_{A0} proposto, lê-se o tempo de meia-vida de cada um dos 2 pontos escolhidos. Neste exemplo, estão sendo escolhidos $p_{A0} = 1 \text{ atm}$, $p_{A0} = 0,8 \text{ atm}$ e $p_{A0} = 0,46 \text{ atm}$

Do gráfico (próxima folha), pode-se calcular o $t_{1/2}$ para cada um das pressões iniciais consideradas.

Condição	p_{A0} (atm)	$t_{1/2}$ (min)
I	1,00	1,75
II	0,80	2,0
III	0,46	2,7

Estes valores então são utilizados na equação matemática deste método o que resulta no cálculo da ordem, a partir da seguinte equação:

$$n = 1 + \frac{\ln\left[\frac{(t_{1/2})_2}{(t_{1/2})_1}\right]}{\ln\left[\frac{(P_{A0})_1}{(P_{A0})_2}\right]}$$

Os resultados encontrados, após combinação de pares de Pressão inicial e tempo de meia vida, são:

Experimentos	n
I - II	1,60
I - III	1,56
II - III	1,54

Como os resultados são bem próximos, considera-se a média destes valores como uma resposta adequada para a ordem da reação. Neste caso, $n = 1,57$.

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

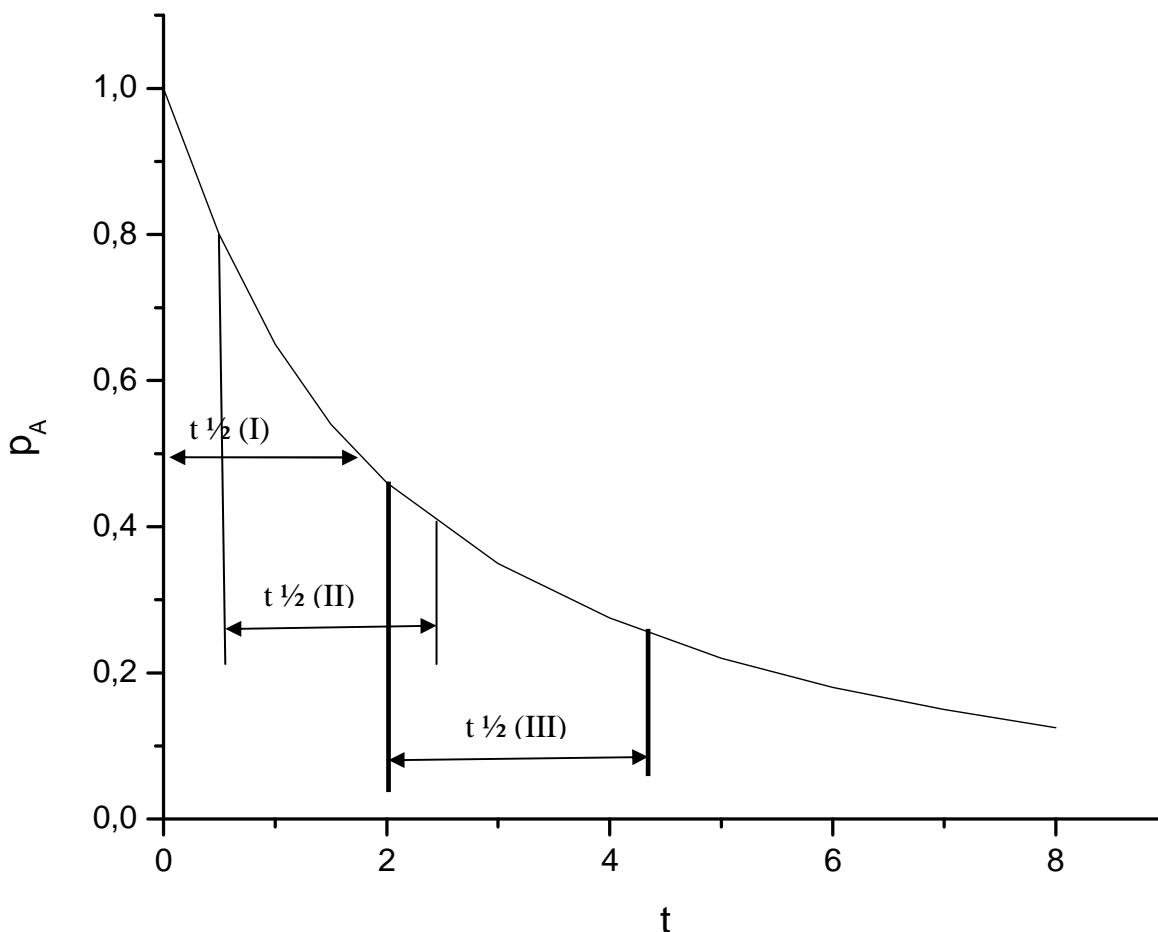
O Cálculo da constante de velocidade é feito a partir da seguinte equação:

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/2}} \times \frac{1}{P_{A_0}^{n-1}}$$

Aplicando-se esta equação para as 3 condições propostas, o resultado obtido é apresentado na tabela abaixo:

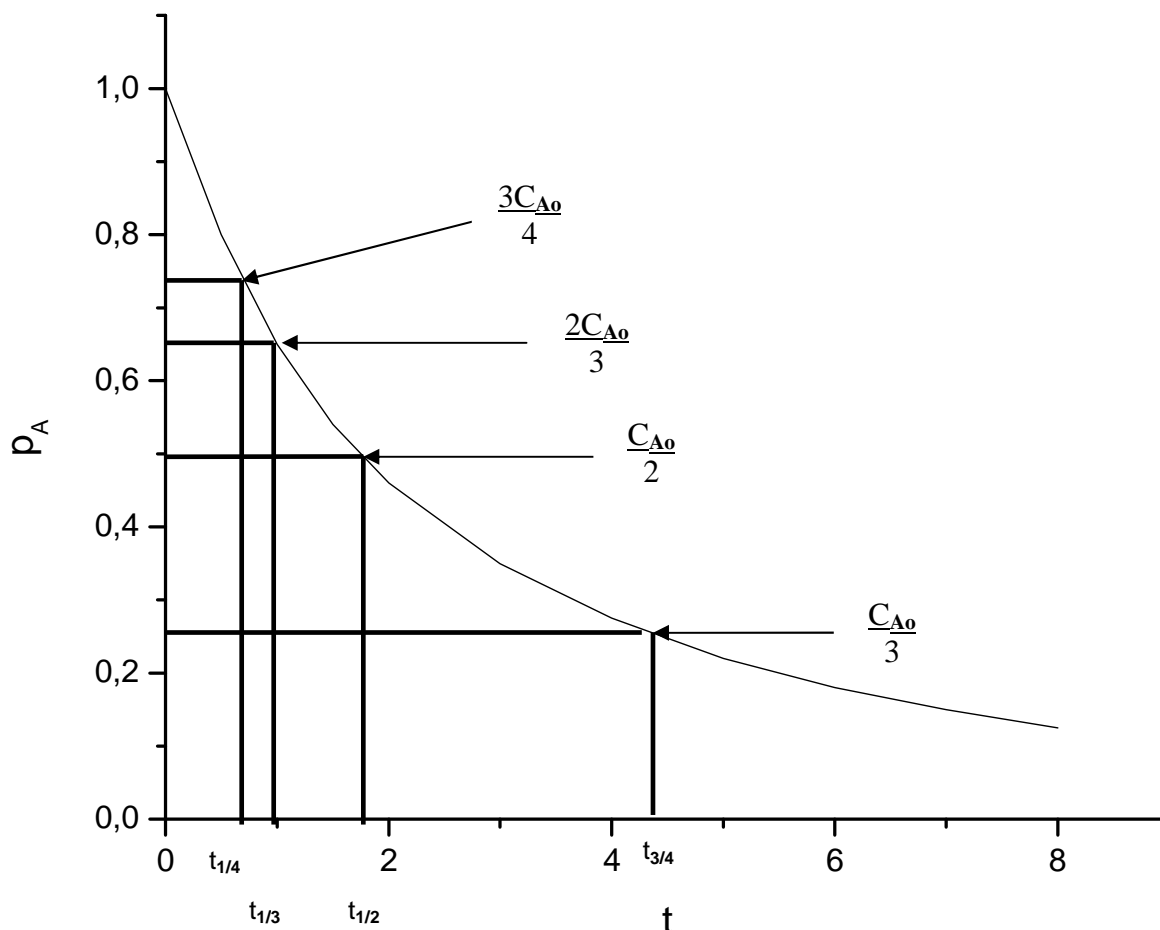
Condição	p_{A0} (atm)	$t_{1/2}$ (min)	n	k
I	1	1,75	1,60	0,492
II	0,8	2,0	1,56	0,480
III	0,46	2,7	1,54	0,474

Como os resultados são bem próximos, considera-se a média destes valores como uma resposta adequada para a constante de velocidade da reação. Neste caso, $k = 0,482 \text{ (atm)}^{0,56} \text{ (min)}^{-1}$



Passo 5 – Método do tempo de Vida Parcial

O ponto de partida deste método também é o gráfico de pressão parcial do reagente (p_A) versus tempo (t). No gráfico, é feita a leitura direta dos seguintes tempos de vida parciais ($t_{1/4}$, $t_{1/3}$, $t_{1/2}$ e $t_{3/4}$). O gráfico abaixo apresenta estas leituras.



Os tempos de vida parciais obtidos, a partir da leitura no gráfico, são:

$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$
0,66 min	0,94 min	1,75 min	4,41 min.

Calcula-se então a relação matemática tempos de vida parciais. Os valores calculados são:

$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 2,652$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = 1,862$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}} = 0,397$
-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

Compara-se estes valores calculados com os valores da Tabela 5.2, conforme a tabela abaixo:

ordem	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$
1	2,41	1,71	0,50
N	2,65	1,86	0,40
1,5	2,68	1,84	0,41

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 03 – Métodos Cinéticos

Faz-se uma interpolação para obter um valor aproximado da ordem da reação. Os resultados obtidos são:

Para a relação:	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}} = 2,652$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = 1,862$	$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}} = 0,397$
o resultado da interpolação é:	1,44	1,58	1,56

Calcula-se então a mais provável ordem da reação, a partir da média aritmética destes três valores obtidos. Neste caso, a ordem será: $n \cong 1,53$.

O calculo da constante de velocidade é feito a partir das seguintes equações:

$$k = \frac{(1,33)^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/4}C_{A0}^{n-1}} \quad \frac{(1,50)^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/3}C_{A0}^{n-1}} \quad \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/2}C_{A0}^{n-1}} \quad \frac{4^{n-1} - 1}{(n-1)t_{3/4}C_{A0}^{n-1}}$$

Calculando-se então a constante de velocidade para cada um dos tempos de vida parciais obtidos a partir da mais provável ordem ($n = 1,53$), obtêm-se:

	$t_{1/4}$	$t_{1/3}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$
$k \text{ (atm)}^{0,53} \text{ (min)}^{-1}$	0,466	0,481	0,479	0,464

Calcula-se então uma média aritmética destes valores. Neste caso, $k = 0,472 \text{ (atm)}^{0,53} \text{ (min)}^{-1}$

RESUMO DOS RESULTADOS

Método	n	k
Integral	1,5	0,464 e 0,462
Diferencial	1,44	0,430
Meia-vida	1,57	0,482
Tempo de vida parcial	1,53	0,472