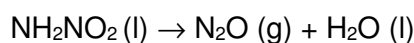


Enunciados de Problemas de Química Física II

Cinética Química

1) A nitramida (NH_2NO_2) decompõe-se em meio básico dando óxido nitroso (N_2O) e água (H_2O). A reação é de 1ª ordem.



Foram adicionados 50 mg de NH_2NO_2 a 15 °C a um dado volume de tampão de fosfato contendo 0.15 M de HPO_4^{2-} e 0.10 M de H_2PO_4^- acetato de sódio, pH=7.4. Passados 70 minutos já se tinham libertado 6.19 mL de gás (volume de gás seco a 15 °C e a P=1 atm). Calcular o tempo de semi-reação a esta temperatura.

R: $t_{1/2}=123$ min

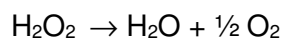
2) A isomerização cis-trans do 1,2-dimetilciclopropano a 450°C é uma reação de 1ª ordem reversível. A composição da mistura em percentagem molar é dada na tabela seguinte:

t (s)	0	45	90	225	270	360	495	∞
% trans	0	10.8	18.9	37.7	41.8	49.3	56.5	70.0

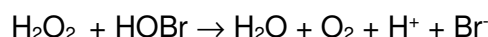
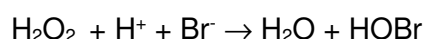
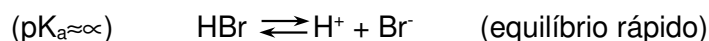
Calcule a constante de equilíbrio e as constantes cinéticas da reação direta e inversa.

R: $k_1=2,33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{-1}=1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $K=2,33$

3) O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) decompõe-se lentamente na ausência de catalisador para dar água e oxigénio.



O processo é catalisado, por exemplo, na presença de ácido bromídrico e foi sugerido o seguinte mecanismo:



a) “A velocidade de reação é diretamente proporcional à quantidade de ácido bromídrico adicionado”. Prove esta afirmação.

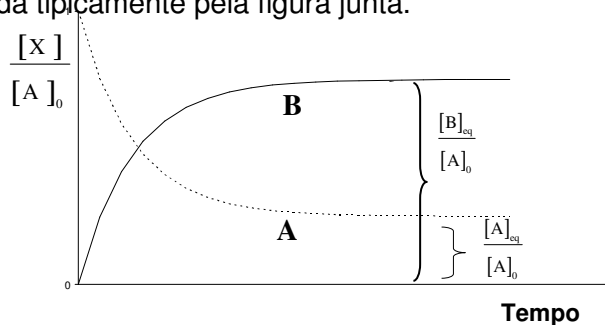
b) Diga toda a informação que pode tirar segundo a Teoria do Complexo Ativado, ao efetuar esta reação na presença de um eletrólito (NaCl), além de ácido bromídrico 0.05 M, sabendo que para $[\text{NaCl}] = 0.5 \text{ M}$ a constante de velocidade observada para 25°C é de 0.10 s^{-1} e para $[\text{NaCl}] = 1.5 \text{ M}$ é de 0.03 s^{-1} à mesma temperatura.

R: a) $v = 2K_{\text{a}}k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HBr}]$; b) $Z_{\text{A}}Z_{\text{B}} = -1$

4) Seja a reação reversível dada num só passo $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ para a qual a variação da concentração de A e de B no tempo é dada tipicamente pela figura junta.

$$\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0} = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]_0} = \frac{k_1 - k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$



Sabendo que a 0.17 s e a 25°C se atinge uma concentração de B que é metade da concentração de equilíbrio de B ($[\text{B}]_{\text{eq}}$) e que a constante de equilíbrio a esta temperatura é 3, calcule k_1 e k_{-1} .

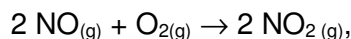
R: $k_1 = 3 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 1 \text{ s}^{-1}$,

5) Uma reação em fase gasosa do tipo $2 A(g) \rightarrow B(g)$, de 2ª ordem em relação a A, dá-se em toda extensão num reator de volume e temperatura constantes, e possui um tempo de semi-reação de 1 hora para uma pressão inicial de A de 1.00 bar. Supondo que não há nenhum B no instante inicial, quais serão as pressões parciais de A e de B e a pressão total ao fim de

- a) 1 h
- b) 2 h
- c) quando a reação acaba

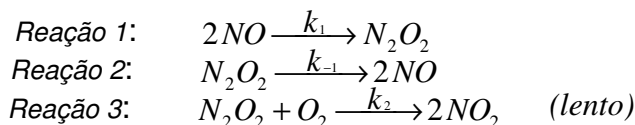
R: a) $p_A=0,50$ bar, $p_B=0,25$ bar, $P_t=0,75$ bar
 b) a) $p_A=0,33$ bar, $p_B=0,33$ bar, $P_t=0,66$ bar
 c) a) $p_A=0$ bar, $p_B=0,50$ bar, $P_t=0,50$ bar

6) Um exemplo da chamada *dependência anti-Arrhenius da temperatura* é o que se observa com a reação entre o óxido nítrico e o oxigénio molecular,



sendo a cinética de 3ª ordem global.

Um dos mecanismos propostos para esta reação foi o seguinte:



Sabendo que as energias de ativação para cada reação são de $E_1=79.5 \text{ kJmol}^{-1}$, $E_{-1}=205 \text{ kJmol}^{-1}$ e $E_2=84 \text{ kJmol}^{-1}$, calcule a energia de ativação global segundo este mecanismo. Justifique a resposta.

R: $E_a = -41,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

7) Seguiu-se a composição da reação em fase gasosa $2A \rightarrow 3B$ por medição da pressão total em função do tempo, obtendo-se os seguintes resultados:

t/min	0	4	8	12	16	20
p/bar	1.250	1.298	1.342	1.381	1.416	1.448

Calcular a ordem e a constante de velocidade da reação, admitindo que no instante inicial a pressão parcial de B era de 0.25 bar e justificando todas as opções que tomar.

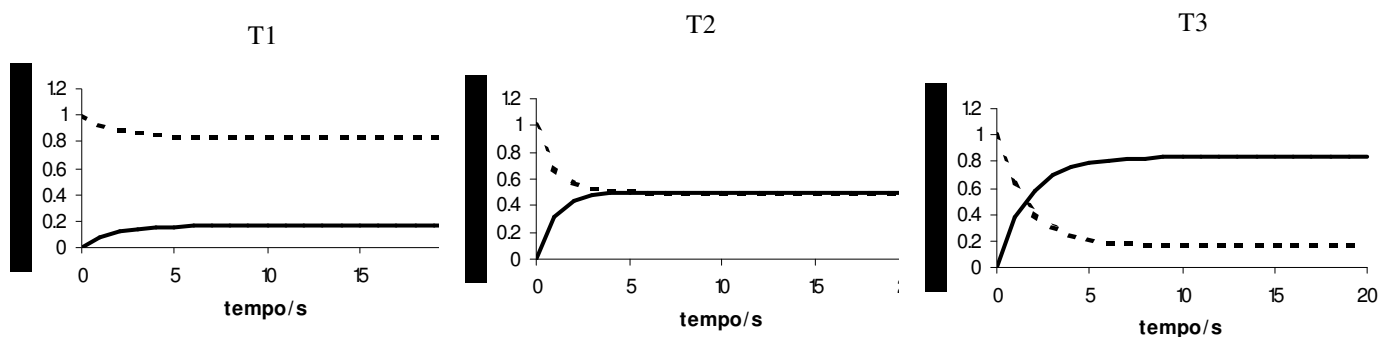
R: 1ª ordem, $k=0,0126 \text{ min}^{-1}$

8) Os seguintes gráficos representam a variação da concentração normalizada para $[A]_0$ das espécies A e B ao longo do tempo para uma reação do tipo $A \rightleftharpoons B$ perto do equilíbrio, a 3 temperaturas diferentes, de modo que $T_1 < T_2 < T_3$

a) Sabendo que as concentrações das espécies são dadas por

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}} \quad \frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k_1 - k_{-1} e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

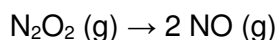
e que as curvas se cruzam para T_3 a $t=2.0$ segundos, calcule as constantes cinéticas da reação direta (k_1) e inversa (k_{-1}) a esta temperatura.



b) Calcule a constante de equilíbrio para cada temperatura e diga se a reação é endotérmica ou exotérmica, justificando a sua resposta.

R: a) $k_1=0,39 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1}=0,098 \text{ s}^{-1}$, b) endotérmica

9) A reação



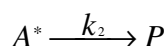
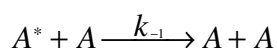
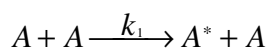
é de 1ª ordem em relação a N_2O_2 . Derive uma expressão para a variação da pressão parcial de NO em função do tempo.

R: $[\text{NO}]=2[\text{N}_2\text{O}_2]_0(1-e^{-kt})$

10) Calcule as constantes de velocidade direta e inversa para a reação no estado líquido, $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, sabendo que o estudo desta cinética foi efetuado por um método de relaxação com salto de temperatura para 298K. A resposta do sistema foi seguida por medidas de condutividade e apresentou um tempo de relaxação de 37 μs . Dados: $K_w(298\text{K})=0.98 \times 10^{-14}$ e $\tau=1/(k_1([\text{OH}^-]_{298\text{K}} + [\text{H}^+]_{298\text{K}}) + k_2)$

R: $k_1=1,4 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2=1,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,

11) A reação $A \rightarrow P$ nem sempre se dá num único passo. Um mecanismo proposto compreende 3 passos elementares onde duas moléculas de reagente colidem formando-se um excesso de energia numa delas, tornando-se essa molécula energeticamente excitada que finalmente decai para produtos.

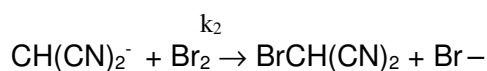
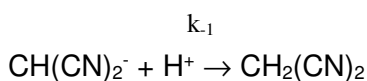
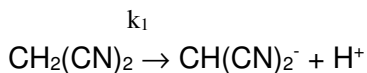


a) Utilizando a aproximação do estado estacionário à molécula excitada, A^* , chegue à equação de velocidade de formação do produto P.

b) Demonstre que se o passo com a constante de velocidade k_2 for muito lento, é possível simplificar a constante de velocidade global e, se expressar as constantes k_1 e k_{-1} em função da constante de equilíbrio (grandeza termodinâmica), a equação de velocidade global dependerá apenas de uma constante cinética – a do passo determinante. Comente.

R: $v = k_1 k_2 [A]^2 / (k_2 + k_{-1} [A])$; b) $v = K k_2 [A]$

12) A aproximação ao estado estacionário é largamente utilizada no esclarecimento de esquemas cinéticos, nomeadamente em inúmeras reações orgânicas que ocorrem através da ionização inicial de uma ligação C-H. Um exemplo importante é a bromação do dicianometano: $\text{CH}_2(\text{CN})_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCH}(\text{CN})_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$, cujo mecanismo pode ser representado por:

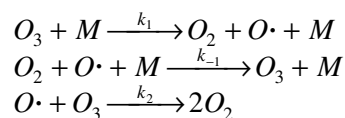




- a) Deduza a equação de velocidade de formação do dicianobromometano, $d[\text{BrCH}(\text{CN})_2]/dt$, aplicando a aproximação do estado estacionário ao anião $\text{CH}(\text{CN})_2^-$.
- b) Mostre que, quando a concentração de bromo é muito superior à concentração do ião H^+ , é possível simplificar a equação de velocidade deduzida em a), tornando-se numa cinética de 1ª ordem onde o passo determinante é a ionização do $\text{CH}_2(\text{CN})_2$.

$$\text{R: } dP/dt = k_1 k_2 [\text{CH}_2(\text{CN})_2] [\text{Br}_2] / (k_{-1} [\text{H}^+] + k_2 [\text{Br}_2]); \text{ b) } dP/dt = k_1 [\text{CH}_2(\text{CN})_2]$$

- 13) A decomposição do ozono na presença de excesso de O_2 , dá-se segundo o mecanismo

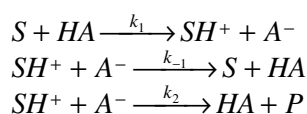


em que M é uma substância inerte cuja função é absorver a energia libertada na produção de O^\bullet .

Deduza a lei de velocidade aplicando a aproximação do estado estacionário a O^\bullet .

$$\text{R: } d[\text{O}_3]/dt = 2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2 [\text{M}] / (k_{-1} [\text{O}_2] [\text{M}] + k_2 [\text{O}_3])$$

- 14) O mecanismo de catálise heterogénea ácida $\text{S} + \text{HA} \rightarrow \text{HA} + \text{P}$ dá-se através da formação da forma ácida do substrato, SH^+ , por transferência do protão do ácido HA e posteriormente a forma ácida do substrato reage, não com a molécula do solvente, mas com a base conjugada do ácido.



Chegue à expressão da velocidade para a formação do produto P aplicando a aproximação de estado estacionário ao intermediário SH^+ .

$$\text{R: } dP/dt = k_1 k_2 [\text{S}] [\text{HA}] / (k_{-1} + k_2)$$

15) O éter dimetilico gasoso sofre uma decomposição a temperaturas elevadas que é uma reação de 1ª ordem



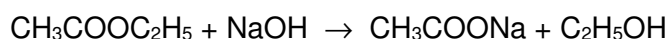
Introduziu-se uma quantidade de éter num balão a 504 °C e mediu-se a pressão ao longo do tempo.

t(s)	390	777	1587	3155	∞
p (mm Hg)	408	480	624	779	931

Calcular a constante cinética e o tempo de semi-reação para esta temperatura.

R: $k = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 1530 \text{ s}$

16 – A hidrólise do acetato de etilo



foi seguida a 25 °C ao longo do tempo, tendo-se obtido os seguintes resultados:

t(s)	0	178	273	531	866	1510	1918	2401
$10^3 [x] \text{ (M)}$	0.00	0.88	1.16	1.88	2.56	3.35	3.77	4.06

onde x representa a concentração dos produtos. As concentrações iniciais são, para o NaOH de $9.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ e para o $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ de $4.86 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Determinar a ordem da reação e a constante cinética.

R: 2ª ordem total, $k = 0,106 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

17) A composição da reação em fase gasosa $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ foi seguida por medida de pressão total em função do tempo, obtendo-se os seguintes resultados:

t(s)	0	100	200	300	400
p (mm Hg)	400	322	288	268	256

Qual a ordem da reação e a constante cinética?

R: 2ª ordem, $k = 10^{-5} \text{ mmHg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

18) A 378°C, o $t_{1/3}$ para a decomposição térmica de 1ª ordem do óxido de etileno é 575 min e a energia de ativação da reação de 217 kJ mol⁻¹. A partir destes dados, calcular o tempo necessário para decompôr 75% do óxido de etileno a 450°C.

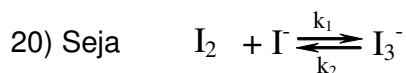
R: 13,3 min

19) Sabendo que as velocidades iniciais da reação entre A e B para diferentes concentrações iniciais dos reagentes são:

$v_0/\text{M s}^{-1}$	$[A]_0/\text{M}$	$[B]_0/\text{M}$
5×10^{-4}	0,1	0,1
2×10^{-3}	0,2	0,1
1×10^{-3}	0,1	0,2

calcular a ordem da reação em relação a A e a B e a velocidade da reação quando $[A]=0,15 \text{ M}$ e $[B]=0,25 \text{ M}$ à mesma temperatura.

R: $v=0,5[A]^2[B]$; $v=2,81 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$



Esta reação foi estudada usando técnicas de saltos de temperatura induzidos por laser, analisando a relaxação do sistema. Os tempos de relaxação foram medidos para várias concentrações de equilíbrio, a 25°C.

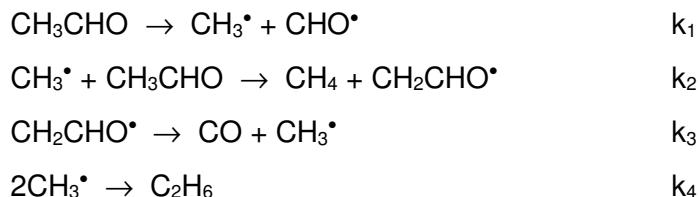
$[\text{I}^-] \times 10^3/\text{M}$	$[\text{I}_2] \times 10^3/\text{M}$	τ/ns
0,57	0,36	71
1,58	0,24	50
2,39	0,39	39
2,68	0,16	38
3,45	0,14	32

a) Calcular k_1 e k_{-1} .

b) Comparar os resultados com $K=720$.

R: a) $k_1=6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2=8 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, b) $K=750$

21) O mecanismo de Rice-Herzfeld para a decomposição do acetaldeído é o seguinte:



a) Determinar a taxa de formação de metano.

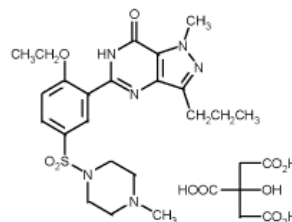
b) As energias de ativação dos diferentes passos reacionais são:

$E_{a1} = 318 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a2} = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a3} = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a4} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$,

Calcular a energia de ativação da formação do metano.

R: a) $v = (k_2^2 k_1 / k_4)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$, b) $E_a = 201 \text{ kJ mol}^{-1}$,

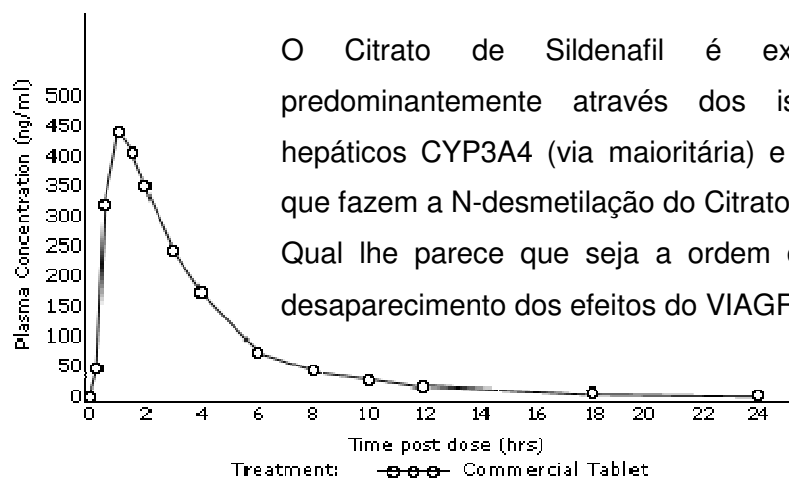
22) O Citrato de Sildenafil, cuja fórmula química estrutural é aqui apresentada, é designado quimicamente por Citrato de 1-[[3-(6,7-dihidro-1-metil-7-oxo-3-propil-1 *H*-pirazole[4,3-*d*]pirimidina-5-il)-4-etoxifenil]sulfonil]-4-metilpiperazina e é o princípio ativo do VIAGRA®.



É um pó branco com uma solubilidade de 3.5 g dm^{-3} em água e possui uma massa molar de 666.7 g mol^{-1} . O seu mecanismo de ação é hoje muito falado na terapia oral da disfunção erétil¹.

O mecanismo fisiológico de ereção do pénis envolve a libertação de óxido nítrico (NO) no corpo cavernoso durante a estimulação sexual. O NO ativa a enzima guanilato ciclase, resultando um aumento dos níveis de monofosfato de guanosina cíclica (cGMP), produzindo a relaxação muscular no corpo cavernoso e permitindo a entrada do fluxo de sangue. O Citrato de Sildenafil não tem efeito direto na relaxação, mas aumenta o efeito do óxido nítrico, inibindo a fosfodiesterase tipo 5 (PDE 5) que é a responsável pela degradação do cGMP.

Na figura seguinte está representada a concentração de Citrato de Sildenafil no plasma de um homem em ng/ml em função do tempo (em horas) após a administração de uma dose de 100 mg.



O Citrato de Sildenafil é excretado do organismo predominantemente através dos iso-enzimas microsossomais hepáticos CYP3A4 (via maioritária) e CYP2C9 (via minoritária), que fazem a N-desmetilação do Citrato de Sildenafil.

Qual lhe parece que seja a ordem da reação que provoca o desaparecimento dos efeitos do VIAGRA®?

23) Estudou-se a reação entre o ião persulfato ($S_2O_8^{2-}$) e o ião ferricianeto ($Fe(CN)_6^{4-}$) a 35 °C. O método utilizado foi a espectrofotometria, medindo-se a absorvância da solução a 420 nm. Para este comprimento de onda o ferricianeto é praticamente transparente e o coeficiente de extinção molar do persulfato é de $1060 \pm 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Usando uma célula de 1 cm de percurso ótico, mediu-se a velocidade inicial da reação, expressa em variação da absorvância por unidade de tempo para várias concentrações iniciais dos reagentes, obtendo-se os seguintes resultados:

$[S_2O_8^{2-}]/M$	3×10^{-3}	2×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
$[Fe(CN)_6^{4-}]/M$	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2×10^{-3}	2.5×10^{-3}	3×10^{-3}
$-\frac{dA}{dt} \times 10^5/s^{-1}$	2.05	1.30	0.62	1.45	2.40	3.52	5.00

- Determinar as ordens parciais da reação em relação ao persulfato e ao ferricianeto.
- Calcular as constantes de velocidade da reação para as condições indicadas.

24) O Santo Sudário de Turim, a mortalha de linho que segundo a História envolveu o corpo de Cristo, foi vendida no início da década de 80 por alguns milhões de contos. Em 1988, 3 laboratórios independentes calcularam a idade verdadeira desta peça pelo método de decaimento radioativo do ^{14}C por emissão de uma partícula beta e um anti-neutrino e formação de um átomo de ^{14}N . Esta reação de 1ª ordem é muito lenta, demorando 5730 ± 40 anos para que uma dada quantidade de ^{14}C se reduza para metade desse valor. Enquanto um ser está vivo, a razão $^{14}C/^{12}C$ é constante e igual a $1/10^{12}$ e o nº de desintegrações de ^{14}C observadas são de 0.260 por segundo. Quando um ser

morre, deixa de haver renovação do ^{14}C , a razão $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ baixa e o n° de desintegrações também.

As amostras do Santo Sudário apresentavam entre 0.241 e 0.238 desintegrações de ^{14}C por segundo. Qual a datação da mortalha?

25) A seguinte reação é considerada de 2ª ordem em relação ao reagente A



Seguiu-se a variação da pressão do sistema no tempo para uma dada temperatura, tendo-se obtido:

tempo	16,7 min	170 min	27,5 h	10 dias
P (bar)	0,495	0,529	0,651	0,734

Considerando a reação como completa, calcule a constante cinética e o tempo de semirreação a essa temperatura.

26) Para uma dada reação do tipo $\text{A} + 2\text{B} \Rightarrow \text{C} + 2\text{D}$ registaram-se, a 17 °C, os seguintes valores:

$v_0 / \text{M s}^{-1}$	$[\text{A}]_0 / \text{M}$	$[\text{B}]_0 / \text{M}$
0,0063	0,21	0,70
0,0041	0,15	0,90
0,0125	0,21	1,39
0,0208	0,38	0,70

Determine a lei de velocidade da reação.

27) A reação $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$ é de 1ª ordem em relação a N_2O_2 . Prove que assim é, sabendo que no instante inicial já existe 0.25 bar de NO e que a pressão total do sistema varia da seguinte maneira em função do tempo. **(3,5 val)**

t / min	1	2	3	5	20	100
p_t / bar	2,30	2,62	2,85	3,14	3,45	3,45

28) Para uma dada reação do tipo $\text{A} + 2\text{B} \Rightarrow \text{C} + 2\text{D}$ registaram-se, a 17°C, os seguintes valores, sendo os volumes referentes às seguintes soluções-mãe: solução-mãe de A com concentração de 0,5 M e concentração-mãe de B com 2,1 M:

$v_0 / 10^{-5} \text{M s}^{-1}$	Vol A / mL	Vol B / mL	Vol H ₂ O / mL	Vol total / mL
7,64	42	33	25	100
5,08	30	43	27	100
12,0	42	52	6	100
18,2	76	24	0	100
2,26	20	43	37	100

Determine a lei de velocidade da reação.