

***CURSO INTENSIVO 2022***

# ITA - 2022

# Química

**Prof. Thiago**





# Sumário

<b>APRESENTAÇÃO DA AULA</b>	<b>3</b>
<b>CINÉTICA QUÍMICA NA PROVA DO ITA</b>	<b>3</b>
<b>1. VELOCIDADE DE REAÇÃO</b>	<b>3</b>
1.1. Velocidade Média	3
1.2. Nomenclatura	5
<b>2. TEORIA DAS COLISÕES MOLECULARES</b>	<b>7</b>
2.1. Choques Efetivos	7
2.2. Mecanismo de Reações	10
2.3. Lei de Velocidade	11
2.3.1. Etapa Lenta	16
2.3.2. Influência de Intermediários	17
2.4. Catalisadores	18
2.4.1. Enzimas	19
2.4.2. Outros Catalisadores	21
2.4.3. Venenos de Catalisador e Inibidores	21
2.4.4. Diferenciação de Catalisadores e Intermediários	22
2.5. Equação de Arrhenius	23
<b>3. LEIS INTEGRAIS DE VELOCIDADE</b>	<b>28</b>
3.1. Reações de Ordem Zero	29
3.2. Reações de Primeira Ordem	29
3.3. Reações de Segunda Ordem	31
<b>4. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS</b>	<b>34</b>
4.1. Gabarito	47
<b>5. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS</b>	<b>48</b>

## Apresentação da Aula

A Cinética Química é o ramo da Química que estuda as velocidades de reação.

## Cinética Química na prova do ITA

O ITA é uma prova bem abrangente em Cinética e gosta de cobrar as questões em um nível de profundidade teórica maior. O nível de dificuldade das questões varia muito, sendo possível encontrar desde questões fáceis até questões bem complexas.

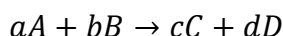
De qualquer forma, esse é um dos capítulos mais importantes para a sua prova, portanto, você deve ler, reler, revisar e tirar todas dúvidas sobre tudo o que você ler aqui. Você precisa estar 100% afiado nessa matéria para ir bem no vestibular.

## 1. Velocidade de Reação

Existem duas definições que você precisará lidar: a velocidade média e a instantânea. Vamos estudá-los.

### 1.1. Velocidade Média

Consideremos uma reação genérica. Embora tenhamos representado somente dois reagentes e dois produtos, o mesmo conceito se aplica a reações de maior escala.



Nessa reação, **a**, **b**, **c** e **d** são os **coeficientes estequiométricos** referentes a cada uma das substâncias participantes da reação.

Define-se a velocidade média (ou taxa média) de consumo dos reagentes A ou B e também de produção dos produtos C ou D em um dado intervalo de tempo  $\Delta t$  como:

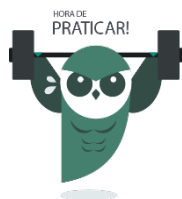
$$v_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad v_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad v_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \quad v_D = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

O sinal negativo é uma correção utilizada para o fato de que os reagentes A e B são consumidos na reação, portanto, a sua concentração diminui com o tempo. Porém, não faria sentido falar de velocidade negativa.

Denota-se por  $v_A$  a velocidade de reação em relação ao reagente A. Ela indica quanto do reagente A é consumido em um intervalo de tempo. É importante destacar que ela pode ser diferente da velocidade de reação em relação aos demais reagentes, a depender da estequiometria da reação.

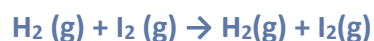
Pela estequiometria da reação, tem-se:

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_b}{b} = \frac{v_c}{c} = \frac{v_d}{d} = v$$



## 1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A tabela a seguir mostra a concentração *HI* através da reação:



<i>t</i> (h)	[HI] (mol/L)
0	0
1	0,30
2	0,53
3	0,68
4	0,78
5	0,84

Supondo que a reação tenha ocorrido num recipiente indeformável, calcule:

- A velocidade média de produção de HI na primeira e na última hora da reação.
- A velocidade média de consumo de gás hidrogênio nas três primeiras horas de reação.
- A quantidade de iodo que restou ao fim de 3 horas, sabendo que a concentração inicial do iodo era 1 mol/L.

### Solução:

a) Na primeira hora:

$$v_{HI} = \frac{[HI]_{final} - [HI]_{inicial}}{\Delta t} = \frac{0,3 - 0}{1 - 0} = 0,3 \text{ mol/(L.h)}$$

Na última hora de reação:

$$v_{HI} = \frac{[HI]_{final} - [HI]_{inicial}}{\Delta t} = \frac{0,84 - 0,78}{5 - 4} = \frac{0,06}{1} = 0,06 \text{ mol/(L.h)}$$

**b)** Nas três horas de reação:

$$v_{HI} = \frac{[HI]_{final} - [HI]_{inicial}}{\Delta t} = \frac{0,68 - 0}{3 - 0} = \frac{0,68}{3} \cong 0,227 \text{ mol/(L.h)}$$

$$\frac{v_{H_2}}{1} = \frac{v_{HI}}{2}$$

$$v_{H_2} = 0,113 \text{ mol/(L.h)}$$

**c)** Pela proporção estequiométrica, temos que:

$$-\frac{\Delta[I_2]}{1} = \frac{\Delta[HI]}{2} \therefore \Delta[I_2] = -\frac{\Delta[HI]}{2} = -\frac{0,68}{2} = -0,34 \text{ mol/L}$$

Considerando que a variação da concentração de iodo é igual à concentração final menos a concentração inicial, temos que:

$$\Delta[I_2] = -0,34$$

$$[I_2]_f - 1 = -0,34$$

$$\therefore [I_2]_f = 1 - 0,34 = 0,66 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

**Gabarito:** a) 0,3 mol/(L.h); 0,06 mol/(L.h); b) 0,113 mol/(L.h); c) 0,66 mol/L

## 1.2. Nomenclatura

Considere uma reação de formação do iodeto de hidrogênio (HI) a partir de hidrogênio e iodo, em que a concentração do produto é medida em mol/L e o tempo, em minutos.

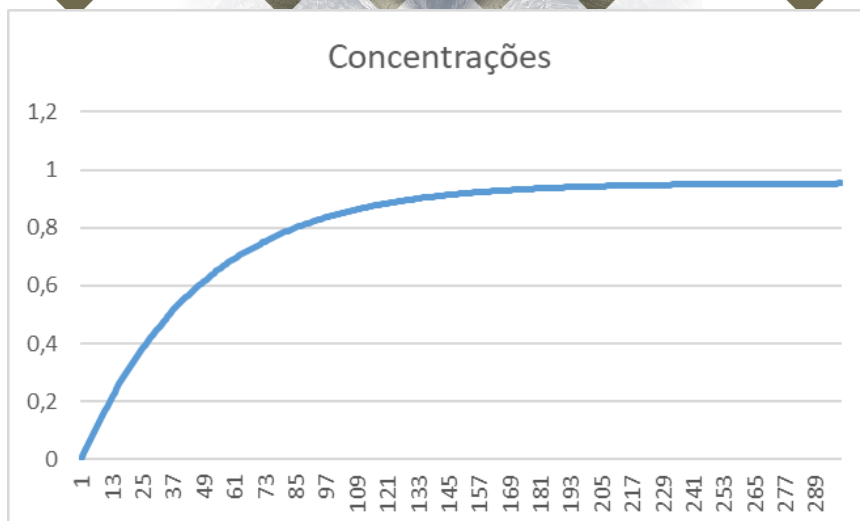


Figura 1: Comportamento das Concentração de um Reagente em uma Reação Química

A velocidade instantânea em 1 hora é tomada como **a inclinação da reta tangente** ao gráfico nesse ponto.

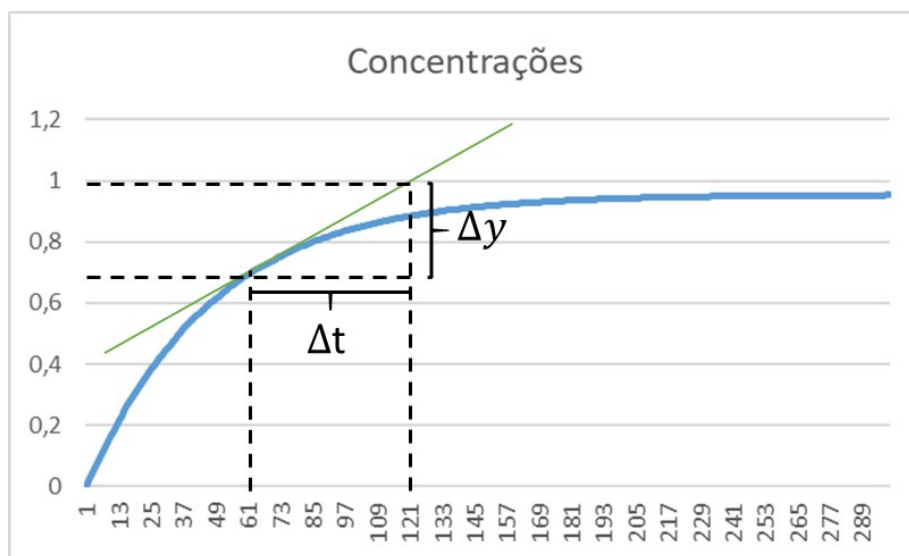
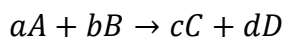


Figura 2: Velocidade Instantânea de reação como Inclinação da Reta Tangente

A ferramenta mais utilizada na Matemática para o cálculo de inclinação de Reta Tangente é o Cálculo Diferencial. A velocidade instantânea em relação a cada reagente é dada pelas derivadas de suas concentrações em relação ao tempo.

Sendo assim, para uma reação genérica



Podemos escrever as equações de velocidade de reação em relação a cada um dos participantes.

$v_A(t) = -\frac{d[A]}{dt}$	$v_B(t) = -\frac{d[B]}{dt}$	$v_C(t) = \frac{d[C]}{dt}$	$v_D(t) = \frac{d[D]}{dt}$
-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	----------------------------



Velocidade em Relação aos Reagentes

Velocidade em Relação aos Produtos

As velocidades instantâneas também seguem a proporção estequiométrica.

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d} = v$$

## 2. Teoria das Colisões Moleculares

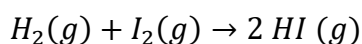
A Teoria das Colisões Moleculares estabelece que uma reação química somente pode acontecer mediante o choque entre as moléculas participantes.

Em termos práticos, podemos dizer que **não existe reação química wireless**. Ou seja, se não houver contato entre os reagentes, não existe a possibilidade de haver reação.

### 2.1. Choques Efetivos

As moléculas estão em constante movimento por agitação térmica. Por conta disso, os choques são relativamente comuns.

Considere a reação de formação do iodeto de hidrogênio (HI) em altas temperaturas, de modo que o iodo também esteja no estado gasoso.



Quando os reagentes são misturados, as moléculas, por estarem em constante movimento, podem se chocar. Porém, nem todos os choques são efetivos. Ou seja, nem todos eles originam reações químicas.

Um choque é efetivo quando atende a duas condições:

- As moléculas se chocam em uma orientação geométrica favorável;
- Possuem uma energia mínima necessária para processar a reação, conhecida como **energia de ativação**.

Um choque efetivo deve seguir as etapas mostradas na Figura 3, em que os reagentes colidem, formando um estado intermediário, conhecido como **complexo ativado**.



Figura 3: Exemplo de um Choque Efetivo

Vamos analisar cada uma das condições. Primeiramente, em relação à orientação geométrica das moléculas. Vejamos duas possibilidades diferentes de choques na Figura 4.

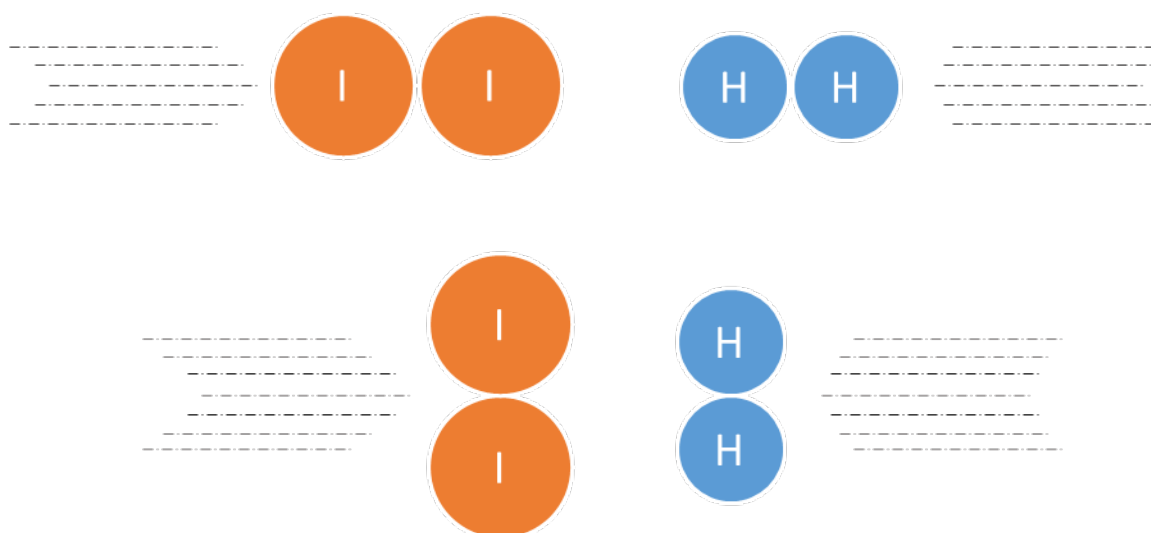


Figura 4: Possibilidades de Choque entre uma molécula  $H_2$  e outra molécula  $I_2$

Caso uma molécula  $I_2$  se choque com uma molécula  $H_2$  de frente, como mostrado na parte superior da Figura 4, não existe a possibilidade de reação. Nessa situação, é muito difícil que os átomos se reorganizem, de modo a produzir duas moléculas  $HI$ .

Por outro lado, se o choque for pela lateral, como mostrado na parte inferior da Figura 4, a reação pode acontecer, desde que atenda ao requisito da energia de ativação. Vejamos novamente o esquema para nos aprofundarmos nele.





Figura 5: Exemplo de um Choque Efetivo

O complexo ativado, mostrado na Figura 5, é um estado intermediário em que as ligações dos reagentes são quebradas e novas ligações são formadas nos produtos.

Se desenharmos um diagrama de energia em função do caminho da reação, teremos que o complexo ativado sempre corresponde à situação de máximo de energia.

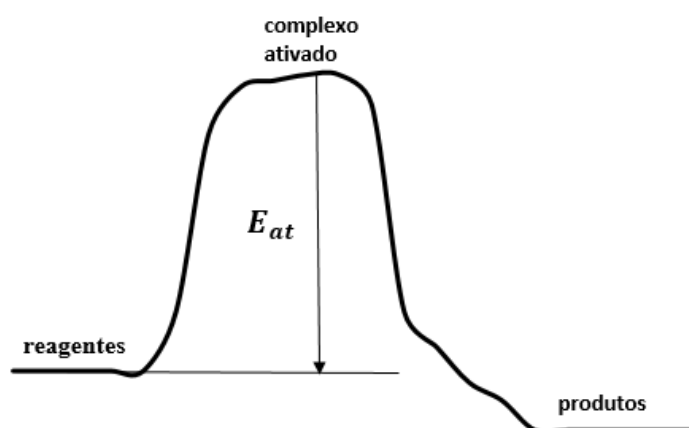


Figura 6: Diagrama de Energia em função do Caminho de Reação

A **energia de ativação** é a energia necessária para formar o complexo ativado a partir das moléculas reagentes.

Sendo assim, a energia de ativação é uma importante barreira energética que as moléculas reagentes devem transpor a fim de experimentarem uma colisão efetiva.

Um fator muito importante que influencia a energia de ativação é a **temperatura**. Quanto maior a temperatura, maior a agitação térmica das partículas. Sendo assim, a maior temperatura eleva o nível de energia das partículas. Por conta disso, é mais provável que uma molécula qualquer detenha a energia de ativação.

Além disso, por estarem mais agitadas, as partículas se chocam mais frequentemente.

Por esses dois motivos, o aumento de temperatura, de maneira geral, faz que as reações químicas sejam mais rápidas.

## 2.2. Mecanismo de Reações

**Uma reação elementar** é aquela que acontece em uma única etapa. Ou seja, os reagentes precisam de um único choque efetivo para originar os produtos finais.

A reação estudada de produção do iodeto de hidrogênio (HI), estudada anteriormente e trazida novamente na Figura 7, é um exemplo de reação elementar.

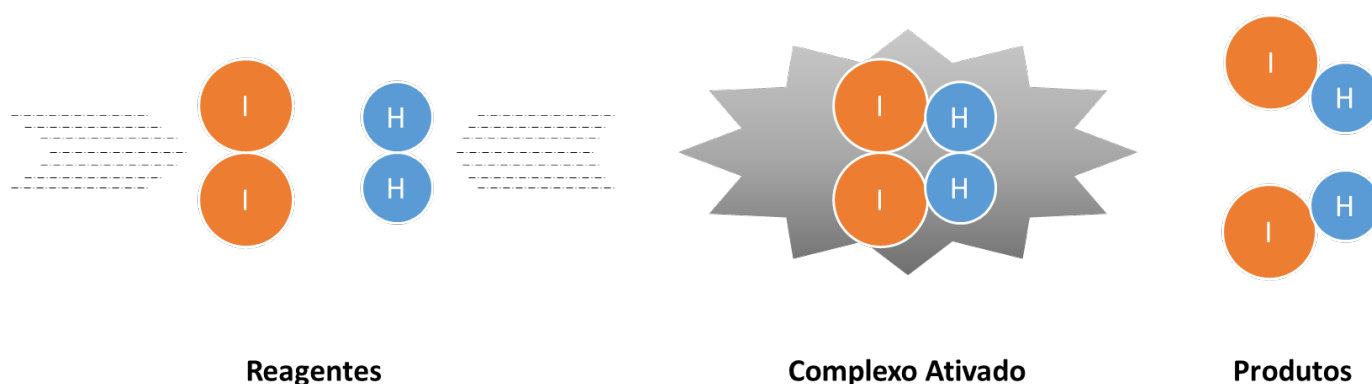
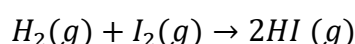


Figura 7: Exemplo de Reação Elementar

Vale ressaltar que as reações elementares são muito raras na Química.

Em geral, as reações acontecem em várias etapas. Em cada etapa, são formados intermediários.

Os intermediários são substâncias formadas em uma etapa da reação, mas que são consumidos em outra etapa posterior.

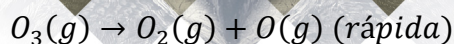
Como exemplo, vejamos o mecanismo de conversão de ozônio (O<sub>3</sub>) em oxigênio molecular (O<sub>2</sub>).

- **Quebra da Ligação:** o ozônio tem energia de ligação média muito mais baixa em relação ao oxigênio. Esse fato é simples de entender.



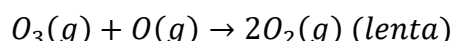
Observe que o ozônio é formado por uma ligação intermediária entre simples e dupla, enquanto o oxigênio molecular é formado por uma ligação dupla. Por isso, a molécula de ozônio pode ser quebrada liberando oxigênio molecular e um átomo de oxigênio nascente.

Como essa etapa tem apenas uma molécula, é uma etapa bastante rápida.



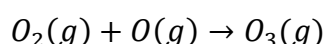
- **Ataque do Oxigênio Nascente:** o átomo de oxigênio nascente liberado, por ser um radical livre, é extremamente reativo.

Esse tipo de radical livre tem a habilidade de reagir com a primeira molécula que encontram pela sua frente. Por exemplo, se o radical encontrar outra molécula de ozônio, ele provocará a quebra dessa molécula em duas de oxigênio molecular.

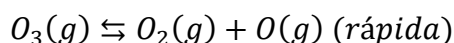


Essa etapa da reação é mais lenta que a anterior, porque envolve duas espécies químicas.

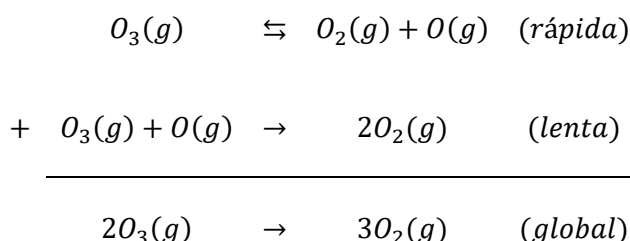
Vale ressaltar que o átomo de oxigênio nascente poderia se chocar, inclusive, com outro átomo de oxigênio, regenerando a molécula de ozônio.



Por isso, pode-se dizer que a etapa rápida é, na verdade reversível. Isso significa que ela pode acontecer nos dois sentidos. Denotamos da seguinte forma:



Agora, vamos reunir as duas etapas da síntese de produção do ozônio.



## 2.3. Lei de Velocidade

A lei de velocidade de reação tem por objetivo expressar a taxa de quanto a reação se completa pelo tempo em função da concentração dos reagentes e de outras espécies que possam participar da reação – como catalisadores (que serão estudados mais adiante) ou até mesmo os produtos da reação.

A lei de velocidade de reação é escrita como o produto de uma **constante de velocidade (k)** multiplicada pelas concentrações de participantes de reação elevadas a potências, denominadas **ordens de reação**.

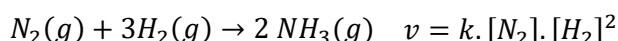
$$v = k \cdot [Participantes]^{\alpha} = k \cdot [R_1]^{\alpha_1} \cdot [R_2]^{\alpha_2} \dots [R_n]^{\alpha_n}$$

Na expressão acima,  $\alpha_1$  é a ordem de reação em relação ao participante  $R_1$ ,  $\alpha_2$  é a ordem de reação em relação ao participante  $R_2$ .

A ordem global de reação é dada pela soma de todas as ordens de reação.

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$$

Como exemplo, podemos citar a reação de formação de amônia, para a qual apresenta uma suposta lei de velocidade.



Observando os expoentes que aparecem na lei de velocidade, temos que:

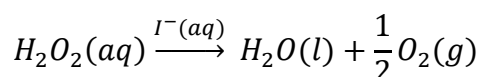
- A ordem de reação em relação ao nitrogênio gasoso ( $N_2$ ) é igual a 1;
- A ordem de reação em relação ao hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) é igual a 2;
- A ordem global de reação é igual a 3;
- Nem sempre a ordem global de reação coincide com os coeficientes estequiométricos.

Podemos citar que não há nenhum obstáculo para que as ordens de reação sejam fracionárias ou negativas. Podemos citar algumas

Reação	Lei de Velocidade
$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$	$v = k[O_3]^2[O_2]^{-1}$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$	$v = k[H_2][Br_2]^{1/2}$

É muito importante determinar a **lei de velocidade experimental**. Por exemplo, a reação de decomposição da água oxigenada é mais rápida na presença de iodeto de potássio (KI).

**Obs.:** O iodeto de potássio é o catalisador. Veremos mais adiante nesse capítulo como os catalisadores participam e aceleram uma reação química.



O iodeto de potássio não é um reagente, mas é um participante da reação que influencia na sua velocidade, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Dados sobre a Velocidade da Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

Experimento	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol/L)	[I <sup>-</sup> ] (mol/L)	Velocidade (mol/(L.s))
I	0,100	0,100	0,05
II	0,200	0,100	0,10
III	0,200	0,200	0,20

Entre os experimentos I e II, somente a concentração de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) variou. Portanto, a razão entre as velocidades nesses experimentos é igual à razão entre as concentrações do reagente elevadas à sua ordem de reação.

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left( \frac{[H_2O_2]_{II}}{[H_2O_2]_I} \right)^\alpha$$

$$\frac{0,10}{0,05} = \left( \frac{0,200}{0,100} \right)^\alpha$$

$$2 = 2^\alpha \therefore \alpha = 1$$

Entre os experimentos II e III, somente o que varia é a concentração do iodeto (I<sup>-</sup>), portanto, podemos comparar esses experimentos.

Mais uma vez, a razão entre as velocidades de reação é igual à razão entre as concentrações de íon iodeto elevadas à sua ordem de reação.

$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = \left( \frac{[I^-]_{III}}{[I^-]_{II}} \right)^\beta$$

$$\frac{0,20}{0,10} = \left( \frac{0,200}{0,100} \right)^\beta$$

$$2 = 2^\beta \therefore \beta = 1$$

Sendo assim, a lei de velocidade de reação é:

$$v = k \cdot [H_2O_2]^1 \cdot [I^-]^1$$

Podemos também calcular a lei de velocidade aplicando essa expressão em qualquer um dos experimentos. Por exemplo, no experimento I:

$$v_I = k \cdot [H_2O_2]_I \cdot [I^-]_I$$

$$0,05 = k \cdot (0,1)^1 \cdot (0,1)^1$$

$$0,05 = k \cdot 0,01 \therefore k = \frac{0,05}{0,01} = 5$$

Sendo assim, a lei de velocidade da reação é:

$$v = 5 \cdot [H_2O_2]^1 \cdot [I^-]^1$$



Os sólidos e líquidos possuem volume fixo, portanto, a sua concentração molar é **sempre constante**. Portanto, eles não entram na lei de velocidade.

Porém, o fato de não incluir a concentração reagente sólido na lei de velocidade de reação não significa que ele não exerce influência nela.

A área de contato entre o reagente sólido e os demais exerce forte influência no valor da constante de velocidade.



## 2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Supondo que as seguintes reações sejam elementares, determine suas leis de velocidade e suas ordens globais de reação:

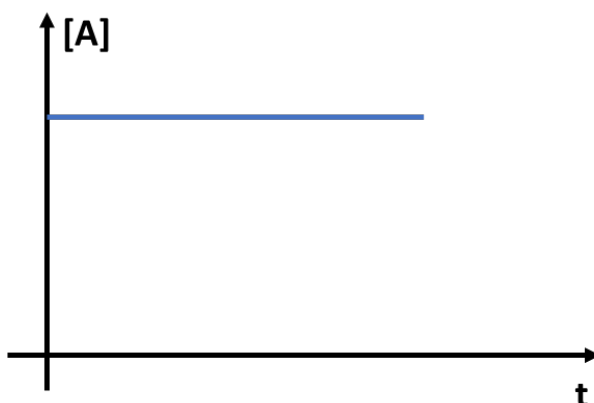
- a)  $FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$
- b)  $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$
- c)  $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$
- d)  $Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow NaCl(s)$

### Comentários

Essa é uma questão importante para fixar que a lei de velocidade não deve incluir os sólidos e líquidos, porque estes possuem concentração constante.



Qualquer que seja a reação, o comportamento da concentração de um sólido ou líquido será o seguinte.



Agora, vamos analisar cada item.

a) Como todos os reagentes estão no estado sólido, a lei de velocidade de reação ficará em função somente da constante de velocidade.

$$v = k$$

Trata-se de uma reação de ordem zero.

b) Nessa reação, a velocidade fica em função apenas do único reagente no estado gasoso, que é o trióxido de enxofre ( $SO_3$ ).

$$v = k[SO_3]$$

Trata-se, portanto, de uma reação de primeira ordem.

c) Nessa reação, a velocidade de reação é influenciada por ambos os reagentes, pois ambos estão no estado gasoso.

$$v = k[C_2H_4][H_2]$$

Trata-se, portanto, de uma reação de segunda ordem.

d) Analogamente, nessa reação, ambos os reagentes devem constar na lei de velocidade, pois estão ambos dissolvidos.

$$v = k[Na^+][Cl^-]$$

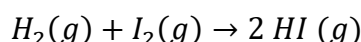
**Gabarito: discursiva**

## 2.3.1. Etapa Lenta

Quando dado um mecanismo de reação, podemos obter a lei de velocidade associada a ele.

Uma propriedade interessante das reações elementares é que a velocidade de reação é dada pelo produto das concentrações dos reagentes elevados aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

Por exemplo, considere a reação.



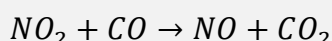
Supondo que ela seja elementar, teríamos que a sua lei de velocidade seria:

$$v = k. [H_2]. [I_2]$$

Nessa lei de velocidade, as ordens de reação em relação ao hidrogênio e ao nitrogênio são iguais aos seus respectivos coeficientes estequiométricos – no caso, 1 e 1.

Se o mecanismo tiver várias etapas, a lei de velocidade **é dada pela etapa lenta**.

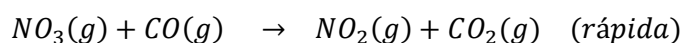
Por exemplo, considere a seguinte reação.



Em baixas temperaturas, a reação citada é elementar. Sendo assim, a sua lei de velocidade é dada por:

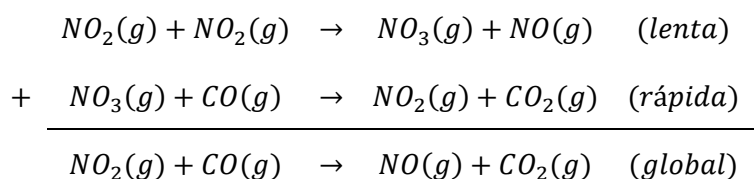
$$v = k. [NO_2]. [CO]$$

Porém, em temperaturas mais elevadas, a reação segue um mecanismo em duas etapas.



É bastante razoável esperar que a segunda etapa seja mais rápida. Observe que, na primeira etapa, é formado um intermediário  $NO_3$ , que é bastante instável. Por ser instável, ele reagirá rapidamente com a molécula  $CO$  na segunda etapa.

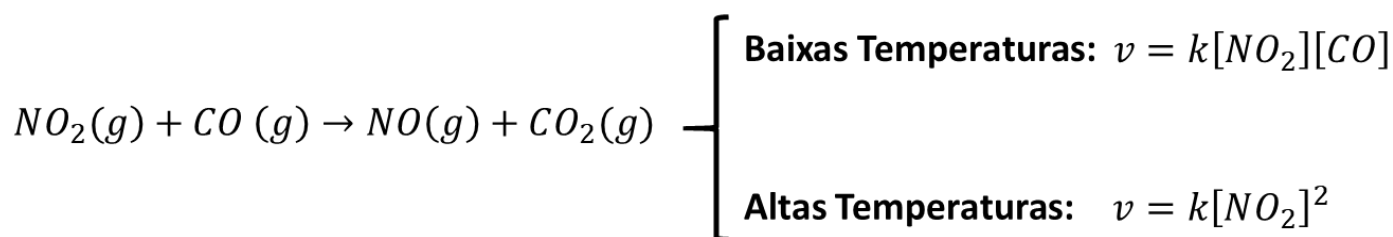
Devemos observar, ainda, que as duas reações somadas retornam a equação global.



Por conta disso, devemos tomar a lei de velocidade a partir da etapa lenta.

$$v = k \cdot [NO_2]^2$$

Olha só que interessante. Uma mesma reação química, em duas condições diferentes apresenta leis de velocidades diferentes.

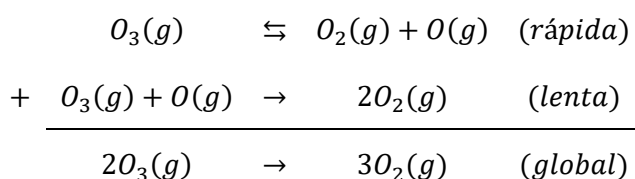


## 2.3.2. Influência de Intermediários

É importante registrar que **os intermediários não podem participar da lei de velocidade**. Isso acontece, porque é bastante comum que eles tenham uma vida extremamente rápida. Em muitas reações, é muito difícil até mesmo detectar a sua presença no meio reacional, portanto, medir sua concentração é fora de questão.

Vale lembrar que vários prêmios nobéis foram conferidos a pesquisadores que descobriram a existência de alguns intermediários. Portanto, se detectar um intermediário é um tema para Prêmio Nobel, medir a sua concentração jamais aparecerá na sua prova. Concorde?

Por conta disso, sempre que a lei de velocidade da etapa lenta incluir um intermediário, devemos calcular a sua concentração em função das outras espécies. É o caso da decomposição de ozônio em oxigênio.



A lei de velocidade considerando a etapa lenta é:

$$v = k \cdot [O_3] \cdot [O]$$

Porém, o oxigênio nascente é um intermediário, cuja concentração é extremamente difícil de calcular. Portanto, convém substituí-lo.

Para isso, podemos escrever a constante de equilíbrio da etapa rápida. Veremos no capítulo de Equilíbrio Químico que ela é dada pela razão entre as concentrações dos produtos dividida pelas concentrações dos reagentes, elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos.

$$K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

Sendo assim, em relação à primeira etapa, podemos escrever que a sua constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]} = \frac{[O_2] \cdot [O]}{[O_3]}$$

Com base nisso, podemos isolar a concentração do intermediário.

$$[O] = K \cdot [O_3] \cdot [O_2]^{-1}$$

Agora, podemos substituir a concentração do intermediário na lei de velocidade original da reação.

$$v = k \cdot [O_3] \cdot [O] = k \cdot [O_3] \cdot K \cdot [O_3] \cdot [O_2]^{-1}$$

Reunindo os termos semelhantes, temos:

$$v = k \cdot K \cdot [O_3]^2 \cdot [O_2]^{-1}$$

O produto das constantes  $k$  e  $K$  é também uma constante, portanto, chegamos à lei de velocidade final da reação.

$$v = k' [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

Dessa maneira, a reação é ordem 2 em relação ao ozônio ( $O_3$ ) e de ordem -1 em relação ao oxigênio molecular ( $O_2$ ). Sua ordem global é pseudo-unitária.

## 2.4. Catalisadores

O catalisador é uma substância que acelera a reação química, **sem ser consumido durante o processo**.

Um conceito fundamental que você precisa aprender sobre os catalisadores é que eles alteram apenas o **mecanismo de reação**, porém, não fazem parte da reação global. Sendo assim, os estados finais (produtos) e inicial (reagentes) não são alterados.

Por exemplo, na situação mais comum, os catalisadores diminuem a energia de ativação da reação.

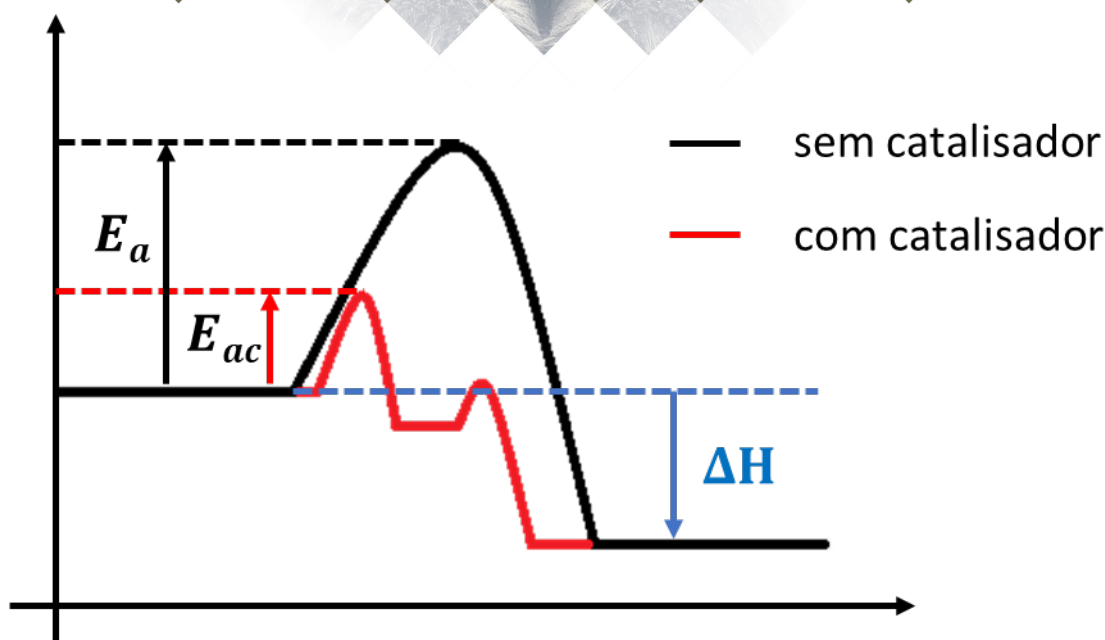


Figura 8: Diagrama de Energia pelo Caminho de Reação com e sem Catalisador

Como a entalpia e a energia livre de Gibbs são funções de estado, concluímos que a adição de um catalisador não afeta:

- $\Delta H$ , consequentemente, a energia liberada ou absorvida pela reação;
- $\Delta G$ , consequentemente, o fato de a reação ser espontânea ou não.

## 2.4.1. Enzimas

As enzimas são os catalisadores mais eficientes e também os mais conhecidos. Elas são proteínas, que são macromoléculas, formadas por sequências de aminoácidos. A estrutura das proteínas será melhor detalhada no Capítulo sobre Bioquímica.

O princípio de funcionamento das enzimas é descrito como **chave-fechadura**. Resumidamente, elas se ligam a um dos reagentes, que é denominado **substrato**. A região da enzima que se liga ao substrato é denominada **sítio ativo**, deixando exposta o pedaço do substrato que **efetivamente reage**.

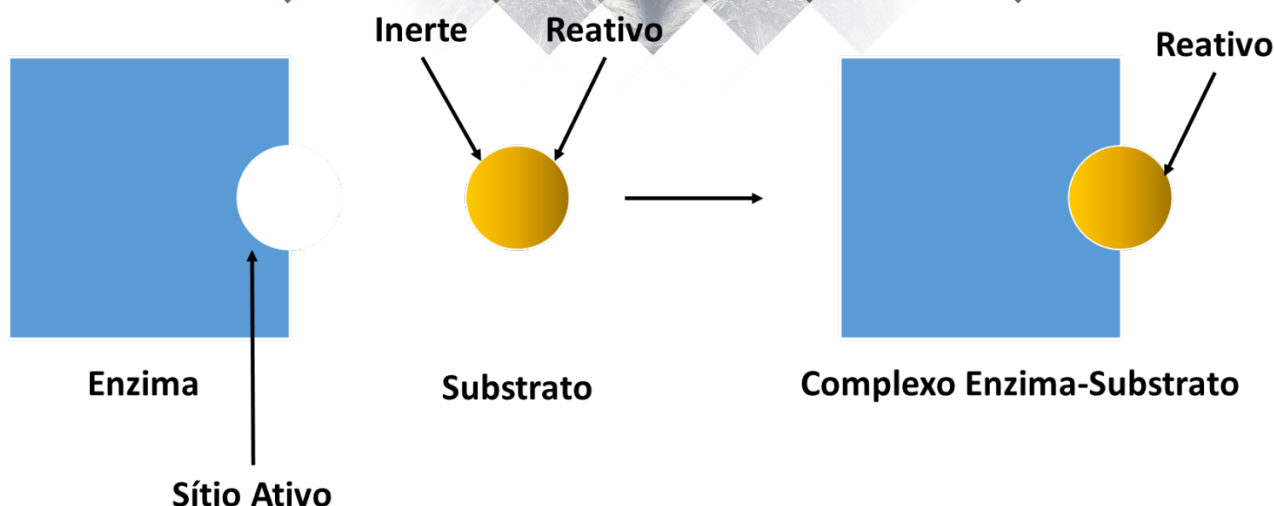


Figura 9: Formação do Complexo Enzima-Substrato

As enzimas são substâncias extremamente sensíveis e sua ação é afetada pela:

- **Variação de pH:** em geral, possuem faixas ideais de atuação, conhecidas como pH ótimo. Quando submetidas a um pH fora da sua faixa ótima de atuação, as enzimas sofrem deformação **temporária** no seu sítio ativo, o que reduz a sua eficiência.

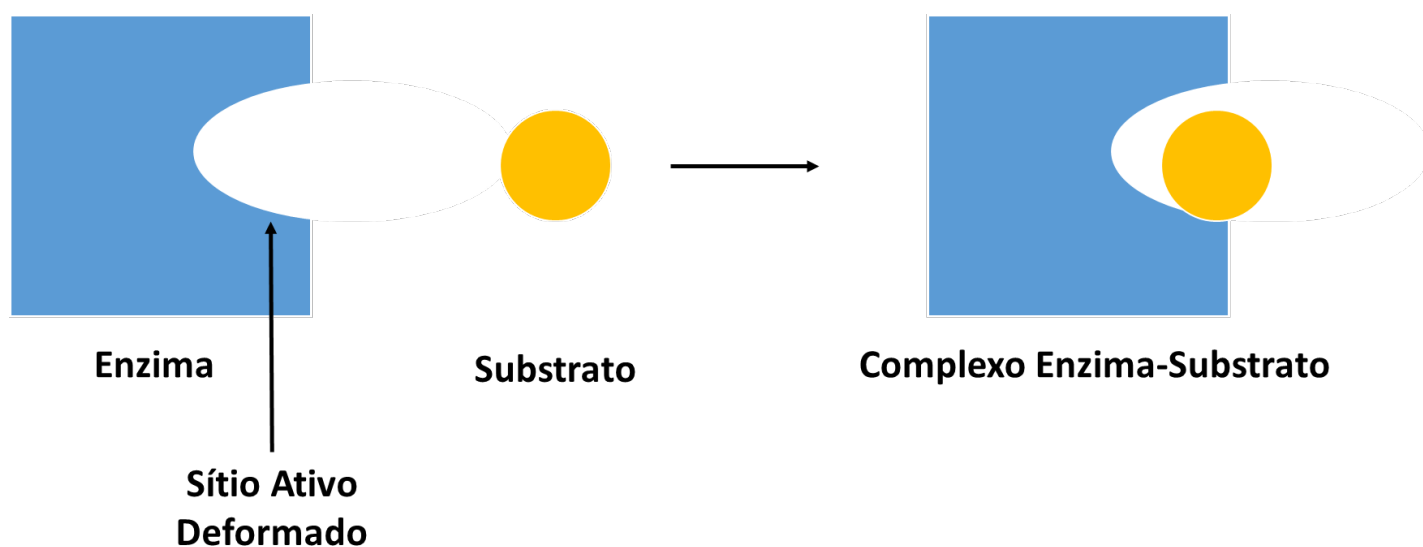


Figura 10: Sítio Ativo deformado pela Variação de pH em relação ao ótimo

- **Variação de Temperatura:** as enzimas possuem também uma faixa de temperatura muito estreita de atuação.

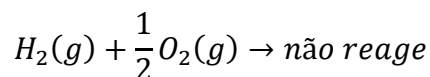
Quando aquecidas muito acima da sua temperatura ótima, elas sofrem **desnaturação**. Nesse caso, elas perdem **permanentemente** a sua atividade, não sendo capazes de regenerar o seu sítio ativo.



## 2.4.2. Outros Catalisadores

Vamos estudar um importante catalisador: a platina.

O gás hidrogênio ( $H_2$ ) é termodinamicamente muito reativo, sendo a sua combustão bastante exotérmica. Porém, se misturados à temperatura ambiente, entre o hidrogênio e o oxigênio, a reação é muito lenta.



Por outro lado, a reação é muito rápida e até explosiva na presença de platina. A platina é um material poroso que tem facilidade de adsorver moléculas  $H_2$ . Ou seja, as moléculas de hidrogênio ficam aderidas à sua superfície. Os demais elementos da família VIII-B (ou grupo 10) – o níquel (Ni) e o paládio (Pd) – também apresentam essa propriedade e são bons catalisadores para reações do hidrogênio.

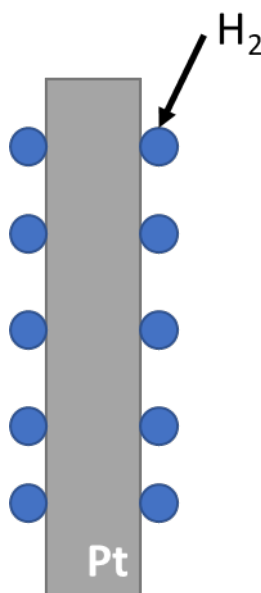


Figura 11: Platina adsorvendo o hidrogênio

Na presença de platina, as moléculas de hidrogênio ficam mais lentas e, com isso, praticamente todos os choques com moléculas de oxigênio são **efetivos**.

## 2.4.3. Venenos de Catalisador e Inibidores

Outra categoria importante de participantes reacionais são os **inibidores de reação**.

Ao contrário dos catalisadores, essas substâncias **diminuem a velocidade de reação**. Para isso, elas impedem que a reação aconteça pelo mecanismo direto.

Normalmente, os inibidores se associam com alguma das moléculas reagentes, impedindo-a de reagir.

Em geral, os inibidores produzem simplesmente um impedimento estérico, bloqueando a possibilidade de choques efetivo, por dificultar um arranjo geométrico espacial favorável à reação.

Não faz sentido supor que um inibidor contribua para aumentar a energia de ativação da reação, porque, nesse caso, o mecanismo original continuaria existindo.

Uma categoria importante de inibidores são os **venenos de catalisador**.

Os venenos de catalisador são espécies químicas que diminuem ou neutralizam completamente o poder catalítico.

Como a maioria das reações são catalisadas, uma forma de diminuir a velocidade de reação é impedir a ação do catalisador.

Um caso muito comum no nosso dia-a-dia são os **conservantes de alimentos**, sendo o nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) um dos mais antigos e conhecidos. Essas substâncias inibem a ação das enzimas bacterianas que seriam responsáveis por degradar aquela matéria orgânica.

## 2.4.4. Diferenciação de Catalisadores e Intermediários

Embora, na vida prática, sejam muito diferentes, em questões de prova, é relativamente comum os alunos confundirem intermediários e catalisadores.

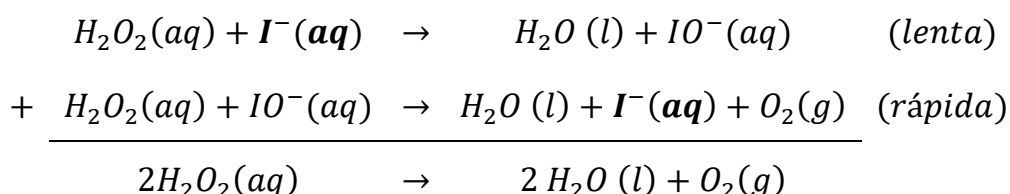
Vejamos novamente os conceitos a fim de traçar uma importante diferenciação entre essas duas categorias de participantes de reação.

- O **catalisador** é uma substância que acelera a reação, **sem ser consumido no processo**.
- O intermediário é uma substância produzindo em uma das etapas da reação, mas consumida logo a seguir.

De maneira geral, podemos, então, estabelecer o seguinte:

- Se uma substância é **consumida antes** de ser produzida, mas regenerada logo a seguir, ela é um **catalisador**.
- Se uma substância é **produzida antes** de ser consumida, ela é um intermediário.

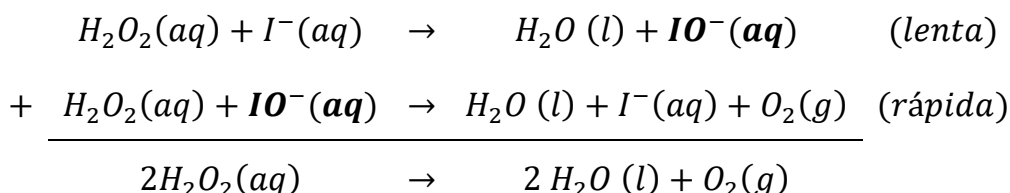
Por exemplo, na decomposição da água oxigenada, temos:





Note que o íon iodeto é consumido antes de ser regenerado na reação. Esse é um indicativo de que é um catalisador.

Por outro lado, vejamos a participação do íon hipo-iodito ( $\text{IO}^-$ ) na reação:



Esse íon é produzido antes de ser consumido, portanto, é um intermediário.

## 2.5. Equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius visa a estudar o efeito da temperatura sobre a velocidade de reação.

A constante de velocidade é o termo que leva em conta a influência da temperatura sobre a velocidade de reação. Arrhenius mostrou que a temperatura eleva essa constante, de acordo com a seguinte equação.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

O termo A, conhecido como fator pré-exponencial, corresponde à frequência de **colisões em orientação geométrica favorável**, sejam elas efetivas ou não.

No fator exponencial, ou seja,  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , temos que o termo  $E_a$  corresponde à energia de ativação da reação e a constante **R** é a Constante Universal dos Gases. Esse fator indica o percentual de colisões em que as moléculas possuem a **energia de ativação**.

$$k = \underbrace{A}_{\text{Orientação Geométrica}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{E_a}{RT}}}_{\text{Energia de Ativação}}$$

Podemos traçar um gráfico que é frequentemente pedido em provas. Para isso, é conveniente tirar o logaritmo natural de ambos os lados da inclinação.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Podemos ver que o gráfico de  $\ln k \times 1/T$  é uma linha reta. Observe que, quanto maior a energia de ativação da reação, maior será a inclinação do gráfico.

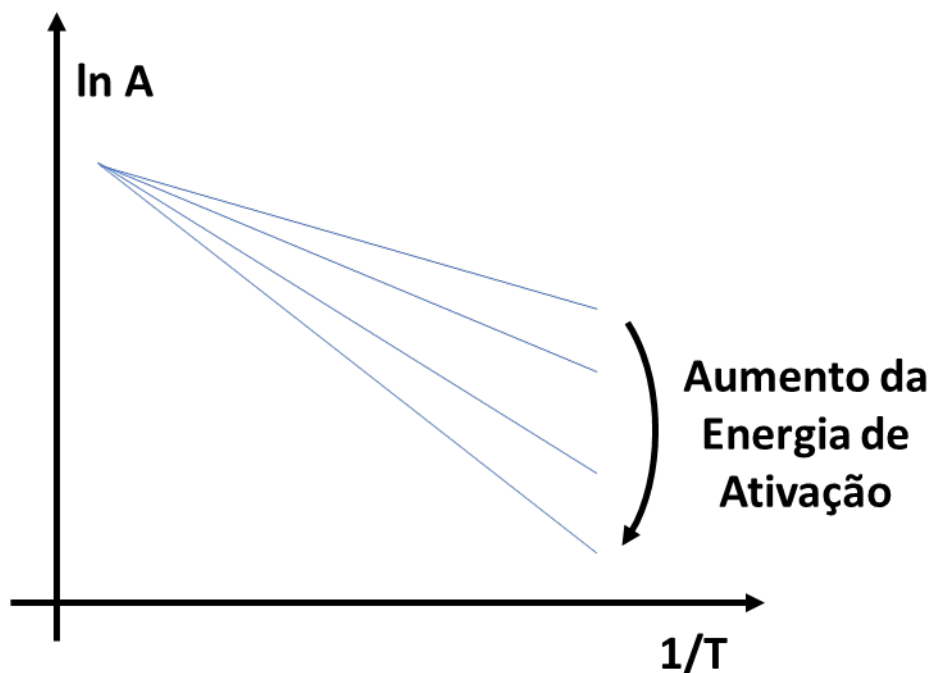


Figura 12: Curva Característica da Equação de Arrhenius



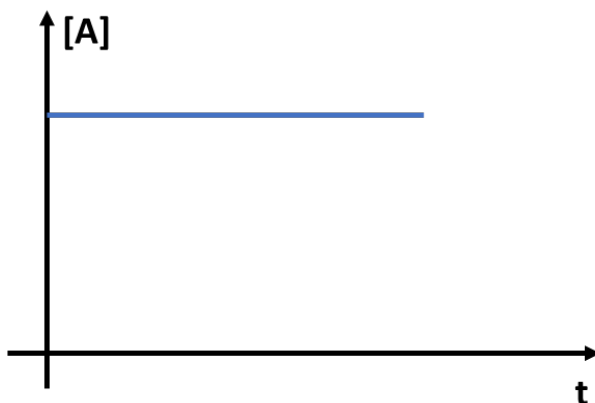
### 3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Esboce um gráfico de concentração para os reagentes das seguintes reações. Suponha, quando necessário, que as concentrações iniciais dos reagentes sejam iguais a 0,1 mol/L.

- a)  $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Fe (s)} + \text{CO (g)}$
- b)  $\text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (l)}$
- c)  $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$
- d)  $\text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{NaCl (s)}$

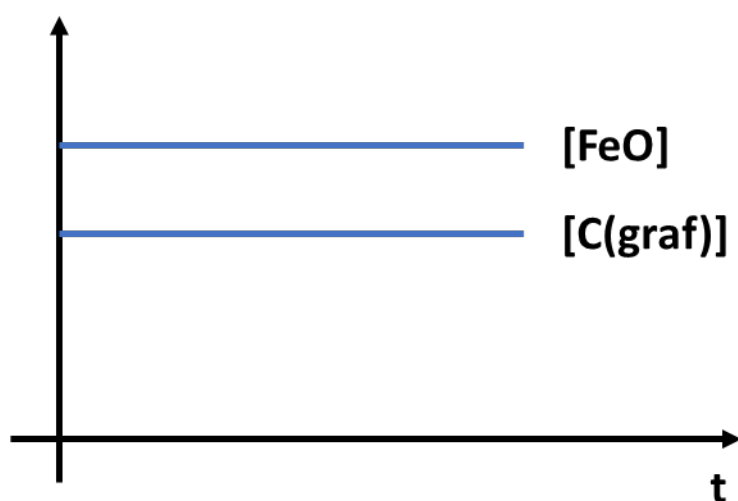
## Comentários

Mais uma vez, devemos nos lembrar que a concentração de sólidos e líquidos é constante. Qualquer que seja a reação, o comportamento da concentração de um sólido ou líquido será o seguinte.



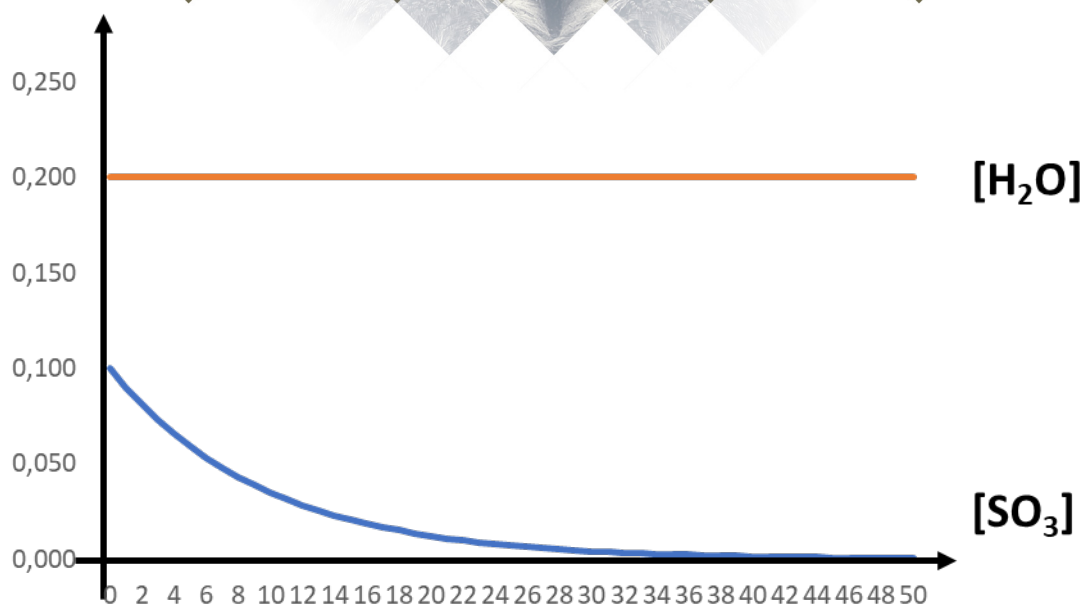
Agora, vamos analisar cada item.

a) Essa é uma reação de ordem zero. Ambos os reagentes estão no estado sólido, portanto,



b) Nessa reação, a velocidade fica em função apenas do único reagente no estado gasoso, que é o trióxido de enxofre ( $SO_3$ ).

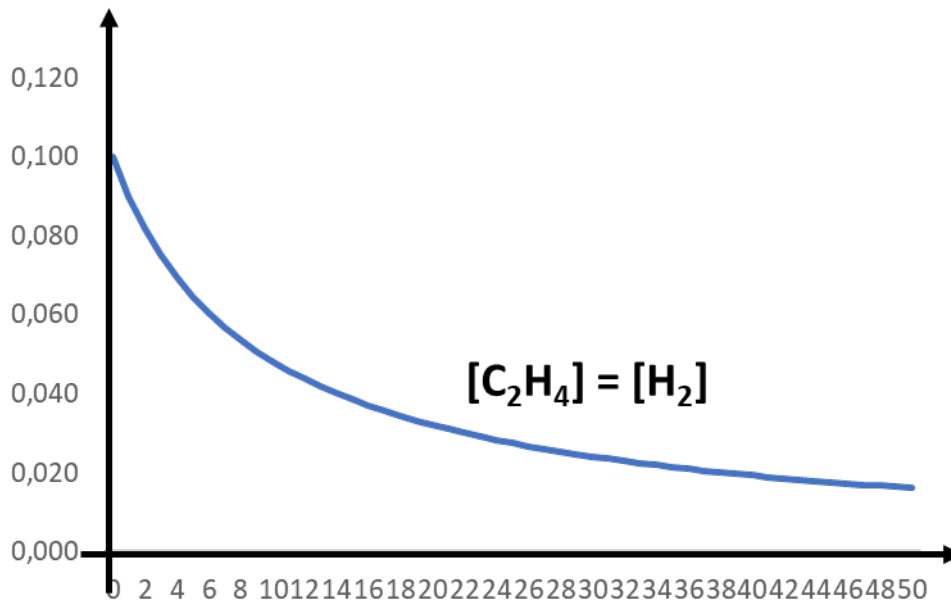
$$v = k[SO_3]$$



c) A reação é de segunda ordem. Como as concentrações iniciais dos reagentes são iguais e seus coeficientes estequiométricos também, teremos que, ao longo de todo o período da reação  $a[\text{C}_2\text{H}_4] = [\text{H}_2] = [\text{X}]$

$$v = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2] = k[\text{X}]^2$$

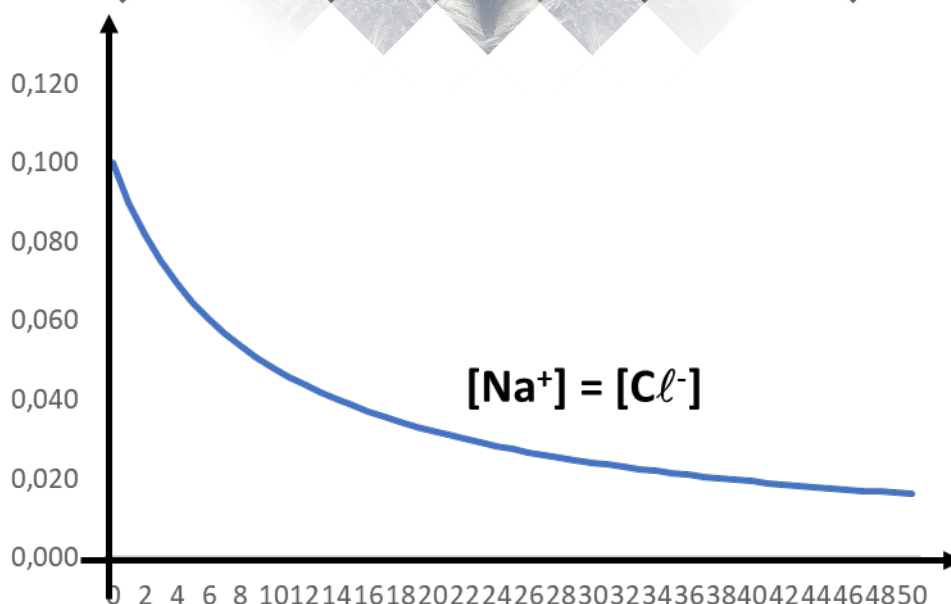
Trata-se, portanto, de uma reação de segunda ordem.



d) Podemos adotar a mesma estratégia do item anterior.

$$v = k[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$$





**Gabarito: discursiva**

**4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

Numa determina reação com energia de ativação 2493 kJ, tem-se que, à temperatura de 27 °C, a constante de velocidade da reação é  $k = 12$ . Determine a constante de velocidade da reação a 127 °C.

Dado:  $e^{0,25} = 1,28$

**Comentários**

Considere a equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Para a temperatura de 27°C (300 K), podemos escrever:

$$\ln 12 = \ln A - \frac{2493}{8,31 \cdot 300} = \ln A - 1$$

$$A = 12e$$

De pose do valor de A, podemos calcular a constante de velocidade a 127 °C:

$$\ln k = \ln A - \frac{2493}{8,31 \cdot 400} = \ln A - \frac{3}{4}$$

$$k = Ae^{-3/4} = 12e^{0,25} = 15,4$$

**Gabarito: 15,4**

### 5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa correta a respeito de Cinética Química:

- a) Uma lei de velocidade de reação não pode ser escrita em função da concentração de uma espécie química que não seja reagente.
- b) Os catalisadores aumentam a frequência de choques efetivos.
- c) Numa reação de primeira ordem, a velocidade de reação cresce linearmente com o tempo.
- d) Numa reação de segunda ordem, a velocidade de reação decresce linearmente com o tempo.

### Comentários

Vamos analisar cada um dos itens:

a) Uma lei de velocidade de reação pode ser escrita em função de um catalisador ou até mesmo de um produto. Afirmação errada.

b) Essa é provavelmente a melhor definição de um catalisador: eles aumentam a frequência de choques efetivos e, conseqüentemente, a velocidade de reação. Afirmação correta.

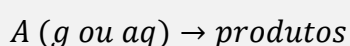
c) Na reação de primeira ordem, a velocidade de reação ( $v = k[A]$ ) cresce linearmente com a concentração do reagente. No tempo, o decaimento é exponencial, como será visto mais adiante. Afirmação errada.

d) Nas reações de segunda ordem, a velocidade de reação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente:  $v = k[A]^2$ .

**Gabarito: B**

## 3. Leis Integrais de Velocidade

Nessa Seção, vamos nos aprofundar sobre as Leis Integrais de Velocidade, que são aquelas que estudam a variação da concentração do reagente em função do tempo. Vamos focar nas reações de decomposição, que são aquelas que possuem um único reagente.



Nessa situação, é bem mais fácil resolver as equações diferenciais que resultam das Leis de Velocidade.



### 3.1. Reações de Ordem Zero

Quando a reação é de ordem zero, a velocidade de reação é constante. É o caso mais simples de se analisar.

$$v = k$$

Se a velocidade da reação for, de fato, constante, a concentração decresce linearmente pelo tempo. Portanto, o gráfico será uma linha reta, como mostrado na Figura 13.

$$[A] = [A]_0 - kt$$

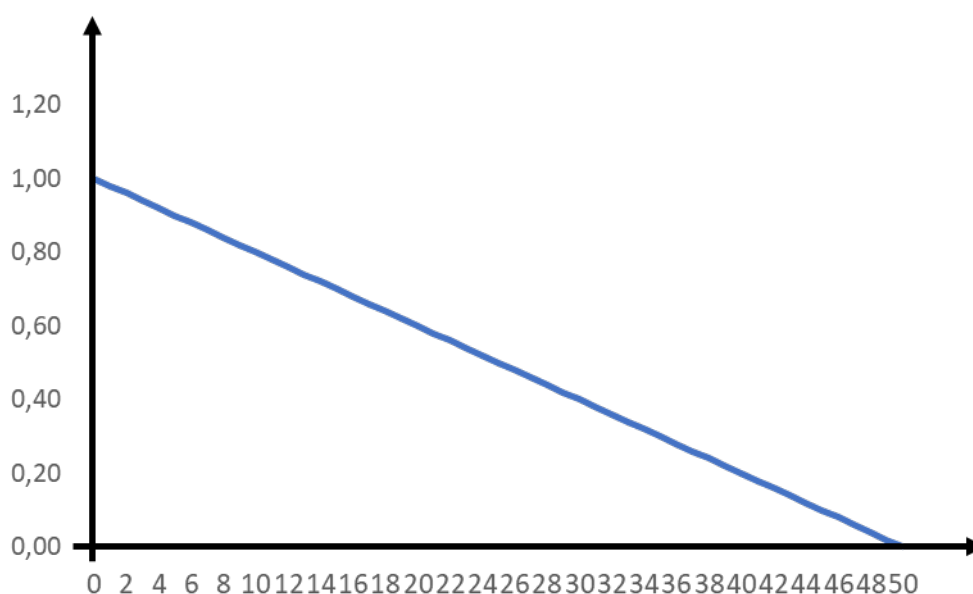


Figura 13: Gráfico de Concentração pelo Tempo em uma Reação de Ordem Zero

### 3.2. Reações de Primeira Ordem

As reações de ordem um são caracterizadas pela Lei de Velocidade:

$$v = k[A]$$

Pode-se mostrar que:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

A curva de decaimento exponencial correspondente a essa reação está mostrada na Figura 14. Para construir essa curva, supusemos a concentração inicial do reagente igual a 1 mol/L e a constante de velocidade igual a  $k = 0,1$ .

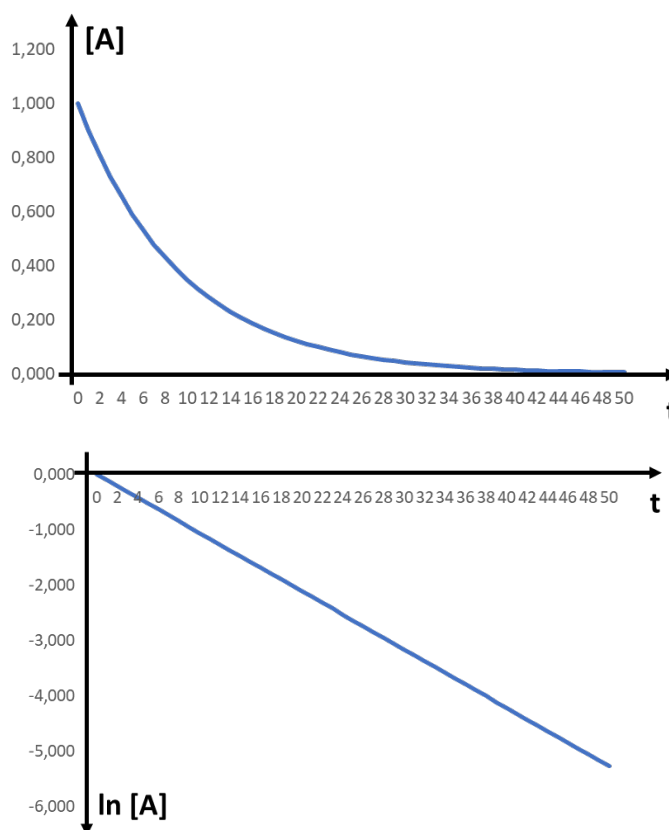


Figura 14: Curva de Concentração pelo Tempo do Reagente em uma Reação de Primeira Ordem

Também podemos traçar uma versão ligeiramente diferente para essa curva, na forma logarítmica. Note que, aplicando o logaritmo natural de ambos os lados, teremos:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Sendo assim, podemos concluir que, nas reações de primeira ordem, **o logaritmo natural da concentração do reagente decresce linearmente com o tempo**, como ilustrado a seguir.

É importante perceber que a constante de decaimento exponencial é a própria constante de velocidade.

Além disso, podemos extrair o importante conceito de tempo de meia-vida.

**Tempo de Meia-Vida:** é o tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade.

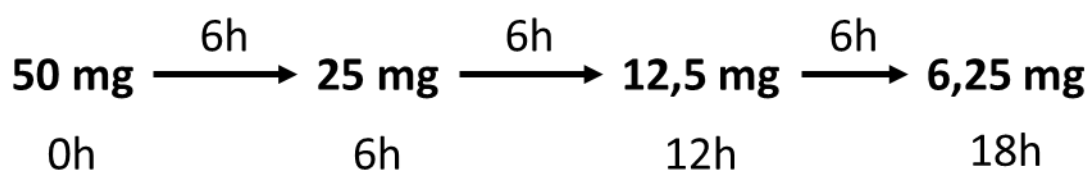
No caso das reações de primeira ordem, o tempo de meia-vida é **constante** ao longo de toda a reação, isto é, não depende da concentração inicial do reagente. Devemos ter em mente essa característica, porque ela é a mais importante das reações de primeira ordem.

Com isso, devemos memorizar a expressão para o tempo de meia-vida nas reações de primeira ordem.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Essa expressão nos mostra um entendimento muito interessante do tempo de meia-vida. Por exemplo, suponha que o tempo de meia-vida da cafeína no corpo humano seja de 6 horas.

Isso significa que, se você tomar um copo de café com 50 mg de cafeína, após 6 horas, você terá a metade dessa quantidade, ou seja, 25 mg de cafeína no seu corpo. Passadas mais 6 horas você terá metade dessa quantidade, ou seja, 12,5 mg de cafeína. E, assim, sucessivamente.



Sendo assim, se houver se passado 30 horas, podemos calcular o número de meias-vidas da cafeína que foram atingidas.

$$n = \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{30}{6} = 5$$

Como foram passadas cinco meias-vidas, podemos calcular o quanto se reduziu a concentração do reagente, dividindo a concentração inicial por 2 cinco vezes.

$$m = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^5 = 50 \cdot \left(\frac{1}{32}\right) \cong 1,56 \text{ mg}$$

Com base nisso, temos outra maneira de escrever a equação de decaimento exponencial é em função do tempo de meia-vida.

$$[A] = [A]_0 \cdot 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

### 3.3. Reações de Segunda Ordem

Nesse curso, estudaremos apenas as reações de segunda ordem em relação a um único reagente, que são caracterizadas pela Lei de Velocidade:

$$v = k[A]^2$$

Pode-se mostrar que:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Dessa maneira, nas reações de segunda ordem, é o termo  $\frac{1}{[A]}$  que cresce linearmente com o tempo. Esse fato é mostrado no gráfico da Figura 15, em que supusemos uma reação de segunda ordem com  $k = 0,1$ .

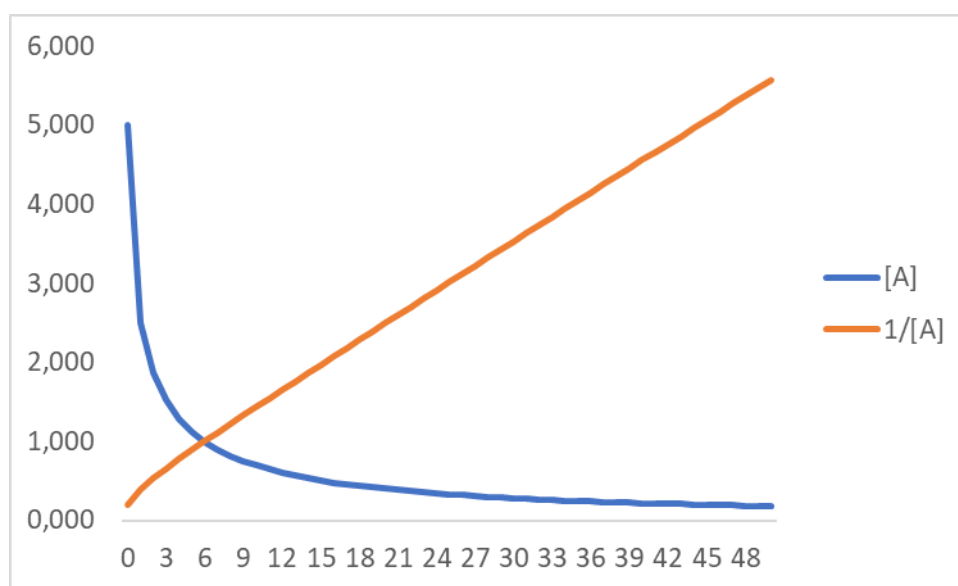


Figura 15: Gráfico de Concentração pelo Tempo em uma Reação de Segunda Ordem

Considere três reações: uma de ordem zero, outra de primeira ordem e outra segunda ordem, cuja constante de velocidade tenha o mesmo valor numérico. Podemos traçar os gráficos de concentração dos reagentes em função do tempo.



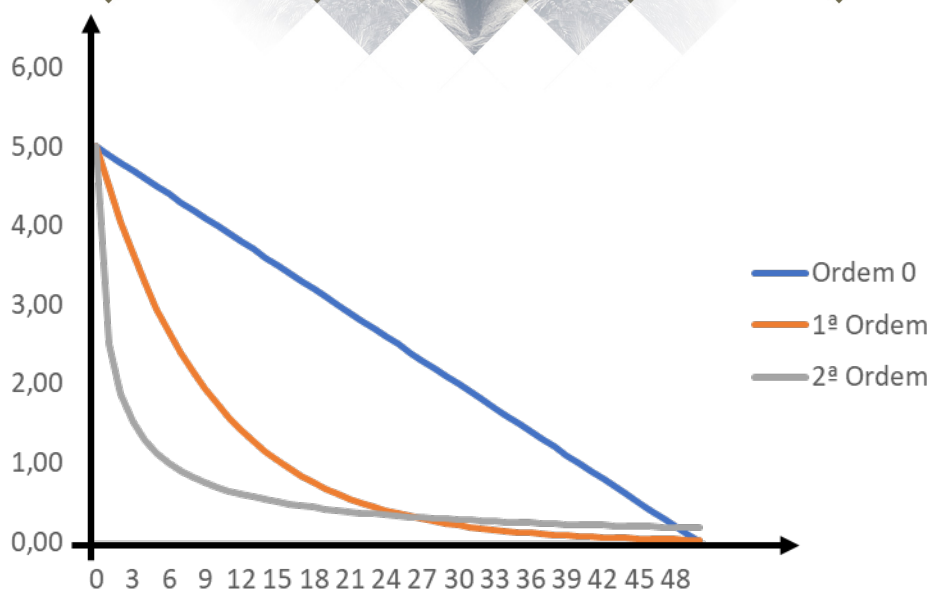


Figura 16: Comparação entre Reações de Ordem 0, 1 e 2

É interessante também observar que, se a concentração inicial do reagente for muito alta, a reação de segunda ordem é inicialmente mais rápida. Basta você pensar na sua expressão.

$$v = k[A]^2$$

Porém, à medida que o reagente vai sendo consumido, a velocidade da reação de segunda ordem cai muito rapidamente.

## 4. Lista de Questões Propostas

### CONSTANTES

Constante de Avogadro ( $N_A$ )	$= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	$= 9,65 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	$= 22,4 \text{ L (CNTP)}$
Carga elementar	$= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R)	$= 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitacional (g)	$= 9,81 \text{ m s}^{-2}$
Constante de Planck (h)	$= 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Velocidade da luz no vácuo	$= 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Número de Euler (e)	$= 2,72$

### DEFINIÇÕES

Pressão:  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia:  $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP):  $0^\circ\text{C}$  e  $760 \text{ mmHg}$

Condições ambientes:  $25^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ atm}$

Condições padrão:  $1 \text{ bar}$ ; concentração das soluções  $= 1 \text{ mol L}^{-1}$  (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em  $\text{mol L}^{-1}$

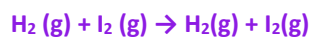
### MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

## 1. (TFC – INÉDITA)

A tabela a seguir mostra a concentração HI através da reação:



$t \text{ (h)}$	$[\text{HI}] \text{ (mol/L)}$
0	0
1	0,30
2	0,53
3	0,68
4	0,78
5	0,84

Supondo que a reação tenha ocorrido num recipiente indeformável, calcule:

- A velocidade média de produção de HI na primeira e na última hora da reação.
- A velocidade média de consumo de gás hidrogênio nas três primeiras horas de reação.
- A quantidade de iodo que restou ao fim de 3 horas, sabendo que a concentração inicial do iodo era 1 mol/L.

## 2. (TFC – INÉDITA)



Supondo que as seguintes reações sejam elementares, determine suas leis de velocidade e suas ordens globais de reação:

- a)  $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Fe (s)} + \text{CO (g)}$
- b)  $\text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (l)}$
- c)  $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$
- d)  $\text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{NaCl (s)}$

### 3. (TFC – INÉDITA)

Esboce um gráfico de concentração para os reagentes das seguintes reações. Suponha, quando necessário, que as concentrações iniciais dos reagentes sejam iguais a 0,1 mol/L.

- a)  $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Fe (s)} + \text{CO (g)}$
- b)  $\text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (l)}$
- c)  $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$
- d)  $\text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{NaCl (s)}$

### 4. (TFC – INÉDITA)

Numa determinada reação com energia de ativação 2493 kJ, tem-se que, à temperatura de 27 °C, a constante de velocidade da reação é  $k = 12$ . Determine a constante de velocidade da reação a 127 °C.

Dado:  $e^{0,25} = 1,28$

### 5. (TFC – INÉDITA)

Assinale a alternativa correta a respeito de Cinética Química:

- a) Uma lei de velocidade de reação não pode ser escrita em função da concentração de uma espécie química que não seja reagente.
- b) Os catalisadores aumentam a frequência de choques efetivos.
- c) Numa reação de primeira ordem, a velocidade de reação cresce linearmente com o tempo.
- d) Numa reação de segunda ordem, a velocidade de reação decresce linearmente com o tempo.

### 6. (ITA – 2020 – 1ª FASE)

Para uma reação reversível de uma etapa  $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ , a constante de velocidade para a reação direta,  $k_1$ , é de  $406 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , e a constante de velocidade para a reação inversa,  $k_{-1}$ , é de  $244 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . A energia de ativação para a reação direta é de  $26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E_{a, \text{direta}}$ ), e para a reação inversa é de  $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E_{a, \text{inversa}}$ ).

- a) Desenhe um diagrama de energia para essa reação, apresentando os valores de (i)  $\Delta E$ , (ii)  $E_{a,d}$ , e para a reação inversa é de  $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E_{a, \text{inversa}}$ ).
- b) Discuta o efeito da elevação da temperatura na constante de velocidade direta ( $k_1$ ) e inversa ( $k_{-1}$ ).
- c) Calcule a constante de equilíbrio ( $K$ ) e descreva o efeito de elevação de temperatura.

**7. (ITA – 2019 – 1ª FASE)**

Retardantes de chama são substâncias que atenuam e/ou inibem o processo de combustão de um material. Considere os seguintes fenômenos:

I. Criação de um dissipador de calor usando um composto que se decompõe em um processo altamente exotérmico, gerando produtos voláteis não combustíveis.

II. Aumento da transferência de calor na superfície em combustão por eliminação do material fundido.

III. Envenenamento da chama pela evolução de espécies químicas que capturam os radicais H e OH que são ativos na propagação da termooxidação da chama.

IV. Limitação da transferência de calor e massa pela criação de uma camada de carbonização isolante na superfície do material sólido em combustão. Assinale a opção que apresenta corretamente o(s) fenômeno(s) que pode(m) ser atribuído(s) a ações de retardantes de chama.

a) apenas I e II.

b) apenas I e IV.

c) apenas II, III e IV.

d) apenas III.

e) todas.

**8. (ITA – 2019 – 1ª FASE)**

Computadores químicos são sistemas desenvolvidos para resolver diversos problemas de ciência e engenharia, por meio de reações químicas. Considere dois exemplos de aplicação desses computadores:

I. Desenvolvimento de circuitos de controle molecular e procedimentos terapêuticos inteligentes utilizando um conjunto de velocidades de reações químicas como linguagem de programação para controlar a síntese de DNA.

II. Definição das melhores rotas de deslocamento entre dois pontos de um mapa, de forma mais rápida do que qualquer sistema de navegação convencional. O computador utiliza um mapa preenchido com um líquido alcalino. O ponto de partida contém partículas de corante e o ponto de destino contém um gel misturado com ácido. Assinale a opção que apresenta os conceitos/processos que melhor descrevem o princípio de funcionamento dos computadores químicos exemplificados em I e II, respectivamente.

a) Primeira lei da termodinâmica e solubilidade

b) Mecanismos reacionais e variação da tensão superficial

c) Entalpia de formação dos produtos e entalpia de neutralização

d) Princípio de Le Chatelier e Lei de Hess

e) Energia de ativação e reação de Cannizzaro

**9. (ITA – 2018)**

Dentre os processos químicos abaixo, assinale aquele que ocorre em uma única etapa elementar.

a) Eletrólise do metanol



- b) Decomposição do peróxido de hidrogênio
- c) Fotodecomposição do ozônio
- d) Produção de água a partir de  $H_2(g)$  e  $O_2(g)$
- e) Produção de cloreto de sódio a partir de  $Na(s)$  e  $Cl_2(g)$

**10. (ITA – 2017)**

A reação química genérica  $X \rightarrow Y$  tem lei de velocidade de primeira ordem em relação ao reagente X. À medida que a reação ocorre a uma temperatura constante, é ERRADO afirmar que:

- a) a constante de velocidade da reação não se altera.
- b) o tempo de meia-vida do reagente X permanece constante.
- c) a energia de ativação da reação não se altera.
- d) a velocidade da reação permanece constante.
- e) a ordem de reação não se altera.

**11. (ITA – 2016)**

A respeito de reações químicas descritas pela equação de Arrhenius, são feitas as seguintes proposições:

I. Para reações bimoleculares, o fator pré-exponencial na equação de Arrhenius é proporcional à frequência de colisões, efetivas ou não, entre as moléculas dos reagentes.

II. O fator exponencial na equação de Arrhenius é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.

III. Multiplicando-se o negativo da constante dos gases ( $-R$ ) pelo coeficiente angular da reta  $\ln k$  versus  $1/T$  obtém-se o valor da energia de ativação da reação.

IV. O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é determinado pela intersecção da reta  $\ln k$  versus  $1/T$  com o eixo das abscissas.

Das proposições acima, está(ão) ERRADA(S):

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas I e IV.
- d) apenas II e III.
- e) apenas IV.

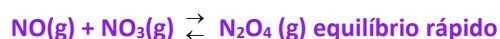
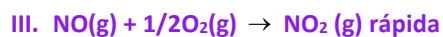
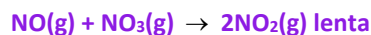
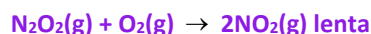
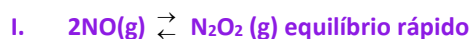
**12. (ITA – 2016)**

Considere a seguinte reação química e a respectiva lei de velocidade experimental:





Para esta reação, são propostos os mecanismos reacionais I, II e III com suas etapas elementares de reação:



Dos mecanismos propostos, são consistentes com a lei de velocidade observada experimentalmente

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas III.

### 13. (ITA – 2016)

Uma reação hipotética de decomposição de uma substância gasosa catalisada em superfície metálica tem lei de velocidade de ordem zero, com uma constante de velocidade (k) igual a  $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

- a) 0,00001
- b) 200
- c) 400
- d) 600
- e) 693

### 14. (ITA-2015)

Considere uma reação química hipotética representada pela equação  $\text{X} \rightarrow \text{produtos}$ . São feitas as seguintes proposições relativas a essa reação:

I – Se o gráfico de [X] em função do tempo for uma curva linear, a lei de velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.

II – Se o gráfico de  $1/[X]$  em função do tempo for uma curva linear, a velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.

III – Se o gráfico da velocidade da reação em função de  $[X]$  for uma curva linear, a ordem de reação será 1.

IV – Se o gráfico da velocidade de reação em função de  $[X]^2$  for uma curva linear, a ordem de reação será 2.

Das proposições acima, está(ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas I, III e IV.
- d) Apenas III.
- e) Todas.

15. (ITA – 2014 – ADAPTADA)

Considere a reação química genérica  $A \rightarrow B + C$ . A concentração do reagente  $[A]$  foi acompanhada ao longo do tempo, conforme apresentada na tabela que também registra os logaritmos neperianos ( $\ln$ ) desses valores e os respectivos recíprocos ( $1/[A]$ ).

t (s)	$[A]$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\ln [A]$	$1/[A]$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Determine a expressão da lei de velocidade para essa reação.

16. (ITA-2014)

Velocidades iniciais ( $v_i$ ) de decomposição de peróxido de hidrogênio foram determinadas em três experimentos (A, B e C), conduzidos na presença de  $\text{I}^-$  (aq) sob as mesmas condições, mas com diferentes concentrações iniciais de peróxido ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_i$ ), de acordo com os dados abaixo:

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]_i$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$v_i$ ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
A	0,750	2,745
B	0,500	1,830
C	0,250	0,915

Com base nestes dados, para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio:

- a) Escreva a equação estequiométrica que representa a reação.
- b) Indique a ordem desta reação.
- c) Escreva a lei de velocidade da reação.

- d) Determine o valor numérico da constante de velocidade,  $k$ .
- e) Indique a função do de  $\Gamma^-$  (aq) na reação.

**17. (ITA-2012)**

Considere que a reação hipotética representada pela equação química  $X + Y \rightarrow Z$  ocorra em três condições diferentes (a, b e c), na mesma temperatura, pressão e composição total (número de moléculas de  $X+Y$ ), a saber:

a – O número de moléculas de X é igual ao número de moléculas de Y.

b – O número de moléculas de X é  $1/3$  do número de moléculas de Y.

c – O número de moléculas de Y é  $1/3$  do número de moléculas de X.

Baseando nestas informações, considere que sejam feitas as seguintes afirmações:

I – Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X].[Y]^2$ , então  $v_c < v_a < v_b$ .

II – Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X].[Y]$ , então  $v_b = v_c < v_a$ .

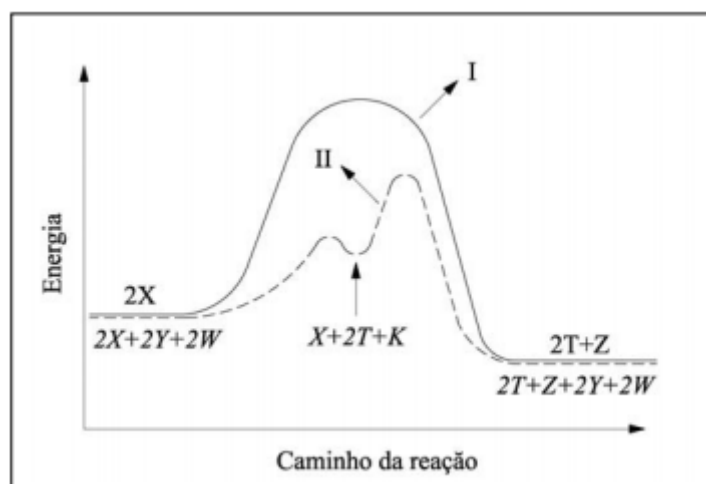
III – Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X]$ , então  $t_{1/2(c)} > t_{1/2(b)} > t_{1/2(a)}$ , em que  $t_{1/2}$  = tempo de meia-vida.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

- a) I.
- b) I e II.
- c) II.
- d) II e III.
- e) III.

**18. (ITA-2011)**

A figura mostra o perfil reacional da decomposição de um composto X por dois caminhos reacionais diferentes, I e II. Baseado nas informações apresentadas nessa figura, assinale a opção ERRADA.



Qual dos caminhos reacionais envolve mais de uma etapa? E qual deve ser a etapa lenta nesse caminho?

- a) O caminho reacional II envolve duas etapas.
- b) A quantidade de energia liberada pelo caminho reacional I é igual à do caminho reacional II.
- c) O composto K é um intermediário no processo reacional pelo caminho.
- d) O caminho reacional mostra que a decomposição de é de primeira ordem.
- e) O caminho reacional refere-se à reação catalisada.

**19. (ITA-2011)**

A reação química hipotética representada pela seguinte equação:  $2AB_2C \xrightarrow{k} 2AB_2 + C_2$  foi acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações das espécies  $AB_2C$ ,  $AB_2$  e  $C_2$  em função do tempo. A partir destas informações experimentais, foram determinadas a constante de velocidade (k) e a lei de velocidade da reação.

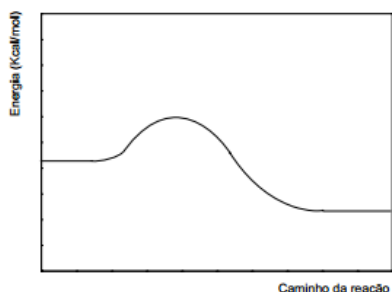
Com base nessa lei de velocidade, o mecanismo abaixo foi proposto e aceito:

Mecanismo:  $AB_2C \xrightarrow{k_1} AB_2 + C$  lenta  $AB_2C + C \xrightarrow{k_2} AB_2 + C_2$  rápida

Explique como foi possível determinar a constante de velocidade (k) a partir das medidas de concentração do reagente e dos produtos ao longo do tempo.

**20. (ITA-2008)**

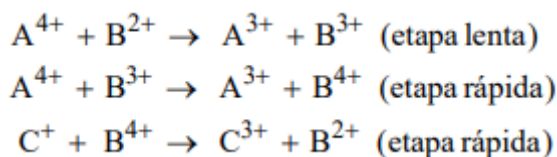
A reação de combustão  $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$  é lenta e pode ser representada pela figura abaixo:



Esta mesma reação pode ser catalisada pelo  $NO_2(g)$  em duas etapas, sendo que a primeira é bem mais lenta que a segunda. Numa mesma figura, esboce o perfil da curva da reação não-catalisada e da reação catalisada pelo  $NO_2(g)$ .

**21. (ITA-2010)**

Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:



Com relação a este mecanismo, assinale a opção ERRADA.

- a) A reação global é representada pela equação  $C^+ + 2A^{4+} \rightarrow C^{3+} + 2A^{3+}$
- b)  $B^{2+}$  é catalisador.

- c)  $B^{3+}$  e  $B^{4+}$  são intermediários da reação.
- d) A lei de velocidade é descrita pela equação  $v = k[C^+][A^{4+}]$
- e) A reação é de segunda ordem.

**22. (ITA-2010)**

Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA sobre uma reação genérica de ordem zero em relação ao reagente X.

- a) A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.
- b) A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.
- c) A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.
- d) O gráfico do logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.
- e) O gráfico da concentração de X versus tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

**23. (ITA-2009)**

Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um reagente X. A primeira (I) é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50s. A segunda (II) é de segunda ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual à metade da primeira reação.

Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ . Em um gráfico de concentração de X ( $\text{mol L}^{-1}$ ) versus tempo (de 0 até 200s), em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de primeira ordem e, com II, a que representa a reação de segunda ordem.

**24. (ITA-2009)**

Assinale a afirmação CORRETA a respeito de catalisadores:

- a) A presença dos catalisadores torna a reação mais exotérmica.
- b) A presença dos catalisadores exclui o mecanismo direto.
- c) A velocidade da reação independe da concentração do catalisador.
- d) A constante de velocidade da reação catalisada varia menos com a temperatura que a da reação não-catalisada.
- e) O catalisador deve estar necessariamente na mesma fase dos reagentes da reação.

**25. (ITA-2011)**

A velocidade de uma reação química é dada pela seguinte equação  $v = \frac{\beta C}{1 + \alpha C}$  em que  $\beta$  e  $\alpha$  são constantes e C, a concentração do reagente. Calcule o valor do produto  $\alpha C$  quando a velocidade da reação atinge 90% do seu valor limite, o que ocorre quando  $\alpha C \gg 1$ .

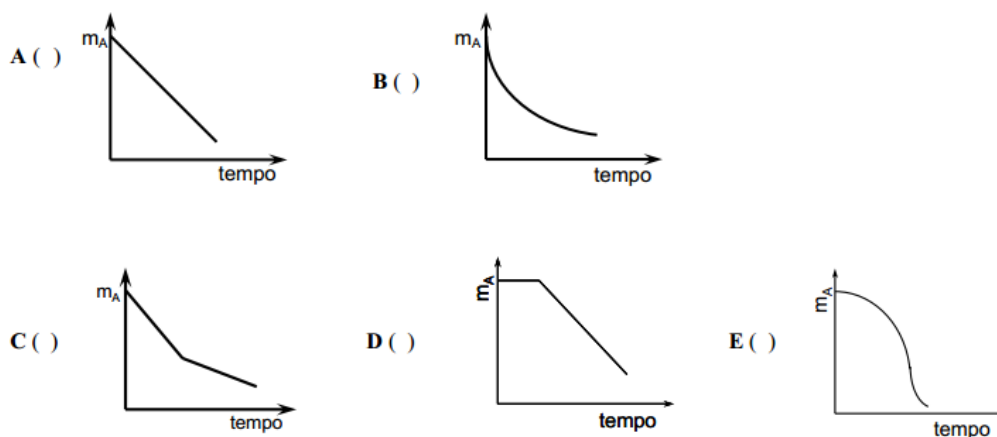
**26. (ITA-2008)**

O processo físico de transformação do milho em pipoca pode ser um exemplo de reação química. Se for assim entendido, qual é a ordem dessa reação, considerando um rendimento do processo de 100%?

- a) Zero
- b) Um
- c) Dois
- d) Três
- e) Pseudozero

**27. (ITA-2008)**

A reação hipotética  $A(s) + B(aq) \rightarrow C(g) + D(g)$  é autocatalisada por  $C(g)$ . Considerando que essa reação ocorre em sistema fechado, volume constante e sob atmosfera inerte, assinale a opção que representa a curva que melhor representa a variação da massa de  $A(s)$ ,  $m_A$ , em função do tempo, desde o início da reação até imediatamente antes do equilíbrio ser estabelecido dentro do sistema.



**28. (ITA – 2007)**

Um recipiente fechado contendo a espécie química A é mantido a volume (V) e temperatura (T) constantes. Considere que essa espécie se decompõe de acordo com a equação:



A tabela abaixo mostra a variação da pressão total ( $P_t$ ) do sistema em função do tempo (t):

t(s)	0	55	200	380	495	640	820
$P_t$ (mmHg)	55	60	70	80	85	90	95

Considere sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. A reação química obedece à lei de velocidade de ordem zero.
- II. O tempo de meia-vida da espécie A independe da sua pressão parcial.

III. Em um instante qualquer, a pressão parcial de A,  $P_A$ , pode ser calculada pela equação:  $P_A = 2P_0 - P_t$ , em que  $P_0$  é a pressão do sistema no instante inicial.



IV. No tempo de 640 s, a pressão  $P_i$  é igual a 45 mmHg, em que  $P_i$  é a soma das pressões parciais de B e C.

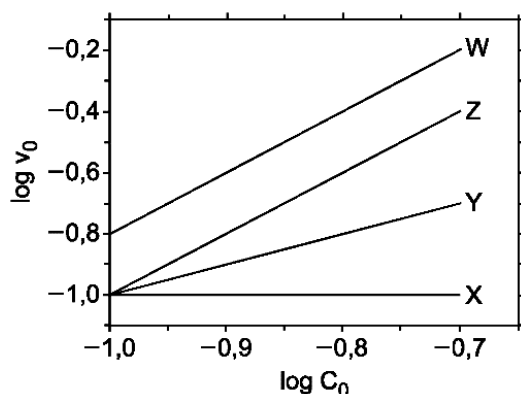
Então, das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S):

- a) apenas I e II.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II e III.
- d) apenas II e IV.
- e) apenas IV.

29. (ITA – 2006)

Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperatura constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração ( $C_0$ ) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação ( $v_0$ ) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente.

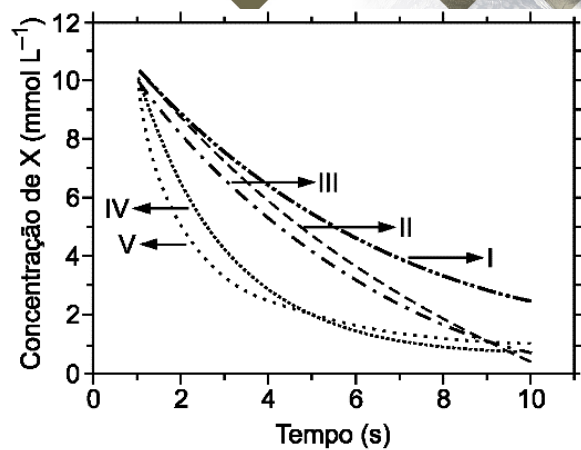
Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



- a) 3
- b) 4
- c) 5
- d) 6
- e) 7

30. (ITA – 2006)

A figura apresenta cinco curvas (I, II, III, IV e V) da concentração de uma espécie X em função do tempo. Considerando uma reação química hipotética representada pela equação  $X(g) \rightarrow Y(g)$ , assinale a opção CORRETA que indica a curva correspondente a uma reação química que obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X.



- a) Curva I
- b) Curva II
- c) Curva III
- d) Curva IV
- e) Curva V



## 4.1. Gabarito

- |  |                |
|--|----------------|
| 1. a) 0,3 mol/(L.h); 0,06 mol/(L.h); b) 0,113 mol/(L.h); c) 0,66 mol/L | 16. discursiva |
| 2. discursiva  | 17. B          |
| 3. discursiva  | 18. D          |
| 4. 15,4  | 19. D          |
| 5. B   | 20. discursiva |
| 6. discursiva  | 21. D          |
| 7. C   | 22. B          |
| 8. B   | 23. B          |
| 9. C   | 24. D          |
| 10. D  | 25. 1,11       |
| 11. E  | 26. B          |
| 12. B  | 27. E          |
| 13. C  | 28. C          |
| 14. C  | 29. C          |
| 15. $v = 3,6 \cdot 10^{-3}$ [A]  | 30. E          |

## 5. Lista de Questões Comentadas

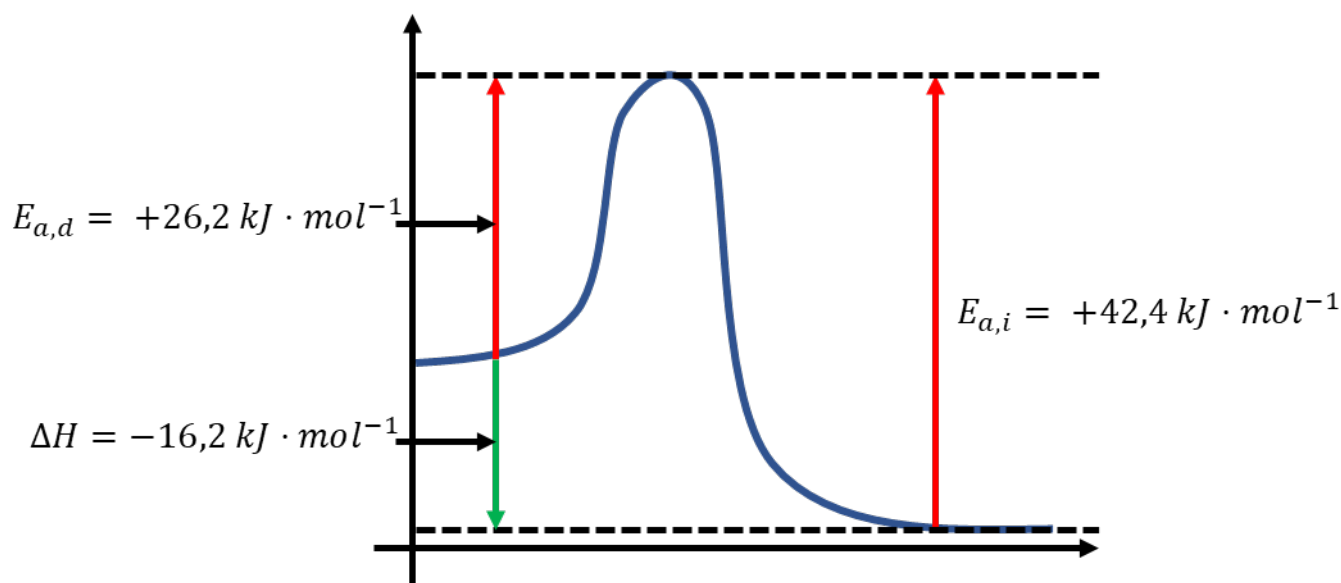
### 6. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

Para uma reação reversível de uma etapa  $2A + B \rightleftharpoons C + D$ , a constante de velocidade para a reação direta,  $k_1$ , é de  $406 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , e a constante de velocidade para a reação inversa,  $k_{-1}$ , é de  $244 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . A energia de ativação para a reação direta é de  $26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E_{a, \text{ direta}}$ ), e para a reação inversa é de  $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E_{a, \text{ inversa}}$ ).

- Desenhe um diagrama de energia para essa reação, apresentando os valores de (i)  $\Delta E$ , (ii)  $E_{a,d}$ , e para a reação inversa é de  $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $E_{a, \text{ inversa}}$ ).
- Discuta o efeito da elevação da temperatura na constante de velocidade direta ( $k_1$ ) e inversa ( $k_{-1}$ ).
- Calcule a constante de equilíbrio ( $K$ ) e descreva o efeito de elevação de temperatura.

#### Comentários:

a) Devemos levar em consideração que o mecanismo da reação inversa passa pelo mesmo complexo ativado da reação direta.



Assim, podemos concluir que a reação direta é exotérmica, cuja variação de entalpia pode ser calculada como:

$$\Delta H = 26,2 - 42,4 = -16,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) A elevação da temperatura tem o efeito de aumentar tanto a velocidade da reação direta como da reação inversa.

c) A constante de equilíbrio é dada pela razão entre as constantes de velocidade.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{406}{244} \cong 1,664$$

**Gabarito: discursiva**



(ITA – 2020 – 2ª Fase)

A reação de isomerização do cis-2-buteno para formar o trans-2-buteno, que é mais estável por  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ocorre em fase gasosa em uma única etapa com energia de ativação de  $264 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Essa reação ocorre de forma muito mais rápida quando assistida por iodo molecular em fase gasosa como catalisador. A lei de velocidade da reação catalisada é dada por:

$$\text{velocidade} = k[\text{cis} - 2 - \text{buteno}][\text{I}_2]^{1/2}$$

O mecanismo proposto para a reação catalisada é baseado em cinco etapas:

I. As moléculas de iodo se dissociam para formar átomos de iodo com energia de dissociação igual a  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;

II. Um dos átomos de iodo é adicionado a um dos átomos de carbono que tem ligação dupla, quebrando essa ligação para formar uma ligação simples C – C. O sistema molecular formado encontra-se  $118 \text{ kJ mol}^{-1}$  acima dos reagentes;

III. Uma das extremidades da molécula sofre torção livre em relação à outra extremidade. A energia do sistema molecular após a torção continua a  $118 \text{ kJ mol}^{-1}$  acima dos reagentes;

IV. O átomo de iodo ligado ao carbono dissocia-se do sistema molecular intermediário e a ligação dupla é formada novamente no isômero trans. Esse processo libera  $47 \text{ kJ mol}^{-1}$  de energia;

V. Os átomos de iodo se recombina para formar o iodo molecular, liberando  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$  de energia.

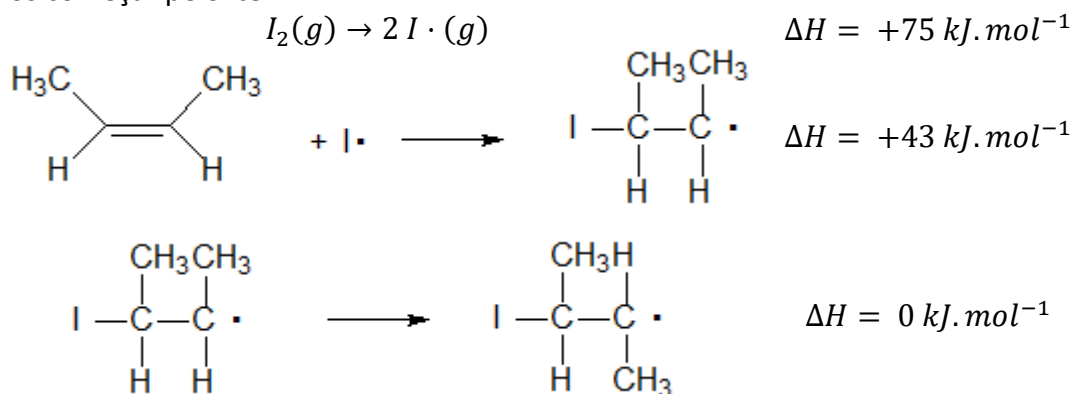
Baseando nessas informações:

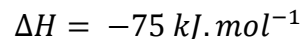
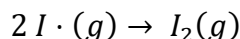
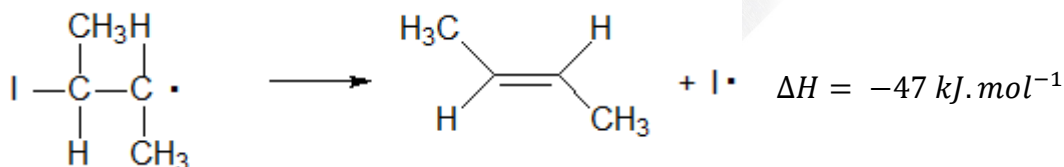
a) Esboce em uma mesma figura os perfis de energia para a reação de isomerização do cis-2-buteno com e sem a presença de catalisador. Deixe claro, usando diferentes notações, os dois perfis e os valores das energias envolvidas;

b) Escreva as reações químicas que ocorrem em cada etapa da reação catalisada para formar a reação global.

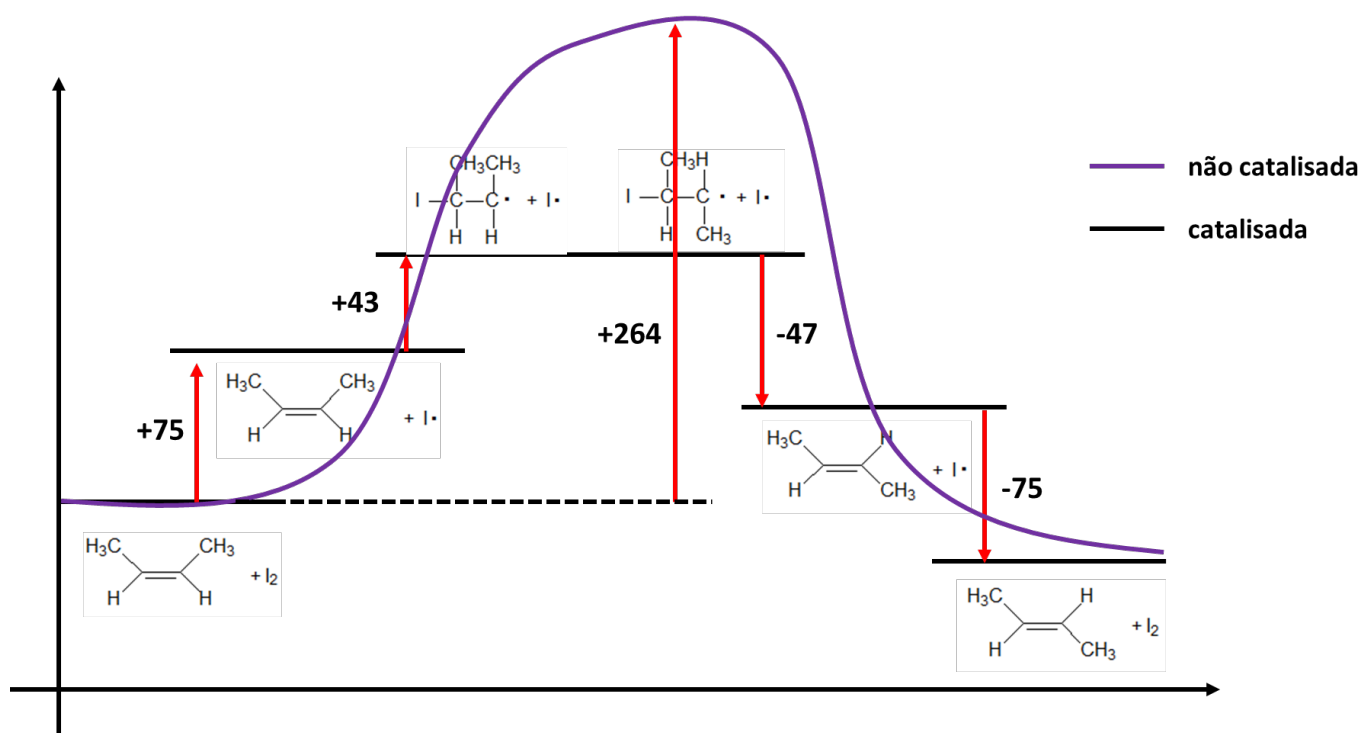
### Comentários:

Vamos começar pelo item B.





Com base nessas reações, podemos traçar o perfil energético da reação catalisada. A reação não catalisada terá uma etapa única com energia de ativação igual a 264 kJ mol<sup>-1</sup>.



Gabarito: discursiva

## 7. (ITA – 2019 – 1ª fase)

Retardantes de chama são substâncias que atenuam e/ou inibem o processo de combustão de um material. Considere os seguintes fenômenos:

- I. Criação de um dissipador de calor usando um composto que se decompõe em um processo altamente exotérmico, gerando produtos voláteis não combustíveis.
- II. Aumento da transferência de calor na superfície em combustão por eliminação do material fundido.
- III. Envenenamento da chama pela evolução de espécies químicas que capturam os radicais H e OH que são ativos na propagação da termooxidação da chama.
- IV. Limitação da transferência de calor e massa pela criação de uma camada de carbonização isolante na superfície do material sólido em combustão. Assinale a opção que apresenta corretamente o(s) fenômeno(s) que pode(m) ser atribuído(s) a ações de retardantes de chama.





- a) apenas I e II.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II, III e IV.
- d) apenas III.
- e) todas.

### Comentários

A chama é uma reação de combustão, e, como tal, requer **um combustível** e **um comburente**, que geralmente é o oxigênio do ar. Além disso, as reações de combustão possuem elevada energia de ativação, portanto, requerem contínuo suprimento de calor para que aconteçam.

Os modos de evitar ou retardar uma combustão são neutralizando uma das espécies, impedindo que elas entrem em contato ou ainda eliminando o calor gerado pela combustão para impedir que esse calor continue fornecendo a energia de ativação necessária para a reação.

Analisemos os itens.

I – Se a decomposição for exotérmica, isso contribuirá para fornecer calor ao sistema, portanto, contribuirá para aumentar o incêndio. O único erro da afirmação é esse. Todo o restante dela está correto, pois a produção de compostos voláteis não combustíveis seria muito útil para evitar a continuação da reação de combustão. Item errado.

II – A dissipação de calor contribui para retirar o calor do local em que está acontecendo a combustão, o que contribuirá para diminuir o poder de propagação da chama. Item certo.

III – O envenenamento da chama retiraria importantes radicais que fazem parte do mecanismo da reação de combustão. É uma forma, portanto, de impedir que a reação prossiga, pois prejudica o contato entre os reagentes. Item certo.

IV – A camada de carbonização cria uma superfície sobre o material combustível que impede que ele entre em contato com o oxigênio do ar, portanto, impede a reação. Item certo.

**Gabarito: C**

---



## 8. (ITA – 2019 – 1ª fase)

Computadores químicos são sistemas desenvolvidos para resolver diversos problemas de ciência e engenharia, por meio de reações químicas. Considere dois exemplos de aplicação desses computadores:

I. Desenvolvimento de circuitos de controle molecular e procedimentos terapêuticos inteligentes utilizando um conjunto de velocidades de reações químicas como linguagem de programação para controlar a síntese de DNA.

II. Definição das melhores rotas de deslocamento entre dois pontos de um mapa, de forma mais rápida do que qualquer sistema de navegação convencional. O computador utiliza um mapa preenchido com um líquido alcalino. O ponto de partida contém partículas de corante e o ponto de destino contém um gel misturado com ácido. Assinale a opção que apresenta os conceitos/processos que melhor descrevem o princípio de funcionamento dos computadores químicos exemplificados em I e II, respectivamente.

- a) Primeira lei da termodinâmica e solubilidade
- b) Mecanismos reacionais e variação da tensão superficial
- c) Entalpia de formação dos produtos e entalpia de neutralização
- d) Princípio de Le Chatelier e Lei de Hess
- e) Energia de ativação e reação de Cannizzaro

### Comentários

I – O cálculo da energia dos intermediários de uma reação química é fundamental para determinar o seu mecanismo, incluindo tanto os intermediários em si como também a energia de ativação da reação. Por esse item, o aluno ficaria em dúvida entre as letras “b” e “e”.

II – O efeito Marangoni é a transferência de matéria através da diferença de **tensão superficial** entre dois meios. Essa diferença aparece devido à diferença de pH entre o líquido alcalino e o gel que contém o ácido. Pelo efeito Marangoni, as partículas de corante seguem o caminho definido por essa diferença de tensão superficial.

Vale ressaltar que o efeito Marangoni jamais havia sido cobrado pelo ITA. Trata-se daquelas questões bem surpreendentes.

**Gabarito: B**



## 9. (ITA – 2018)

Dentre os processos químicos abaixo, assinale aquele que ocorre em uma única etapa elementar.

- a) Eletrólise do metanol
- b) Decomposição do peróxido de hidrogênio
- c) Fotodecomposição do ozônio
- d) Produção de água a partir de  $H_2(g)$  e  $O_2(g)$
- e) Produção de cloreto de sódio a partir de  $Na(s)$  e  $Cl_2(g)$

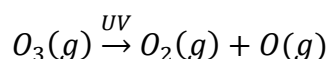
## Comentários

Trata-se de uma questão, no mínimo, estranha, pois requer que os alunos conheçam mecanismos de reação.

A eletrólise é feita em dois polos separados, portanto, sempre acontece em várias etapas.

A decomposição do peróxido de hidrogênio também ocorre em múltiplas etapas, assim como qualquer reação de combustão, o que inclui a formação do cloreto de sódio.

Já a fotodecomposição do ozônio pode ser considerada elementar, se considerada a etapa de quebra da molécula.



A formação de oxigênio envolve outras etapas, porém, em nenhuma delas, é necessária a presença de luz. Portanto, somente nessa etapa, é que se tem exatamente a fotodecomposição.

## Gabarito: C

## 10. (ITA – 2017)

A reação química genérica  $X \rightarrow Y$  tem lei de velocidade de primeira ordem em relação ao reagente X. À medida que a reação ocorre a uma temperatura constante, é ERRADO afirmar que:

- a) a constante de velocidade da reação não se altera.
- b) o tempo de meia-vida do reagente X permanece constante.
- c) a energia de ativação da reação não se altera.
- d) a velocidade da reação permanece constante.
- e) a ordem de reação não se altera.



## Comentários

Em uma reação de primeira ordem, tem-se que a velocidade de reação é dada por:

$$v = k[X]$$

- a) A constante de velocidade não se altera com a redução da concentração do reagente. Afirmação correta.
- b) Nas reações de primeira ordem, de fato, o tempo de meia-vida é constante. Afirmação correta.
- c) De fato, se o mecanismo da reação se mantém, a energia de ativação da reação permanece constante. Afirmação correta.
- d) Como a velocidade é proporcional à concentração do reagente, ela se reduz à medida que ele é consumido. Afirmação errada.
- e) A lei de velocidade permanece a mesma durante toda a reação. Afirmação correta.

## Gabarito: D

---

### 11. (ITA – 2016)

A respeito de reações químicas descritas pela equação de Arrhenius, são feitas as seguintes proposições:

- I. Para reações bimoleculares, o fator pré-exponencial na equação de Arrhenius é proporcional à frequência de colisões, efetivas ou não, entre as moléculas dos reagentes.
- II. O fator exponencial na equação de Arrhenius é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.
- III. Multiplicando-se o negativo da constante dos gases ( $-R$ ) pelo coeficiente angular da reta  $\ln k$  versus  $1/T$  obtém-se o valor da energia de ativação da reação.
- IV. O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é determinado pela intersecção da reta  $\ln k$  versus  $1/T$  com o eixo das abscissas.

Das proposições acima, está(ão) ERRADA(S):

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas I e IV.
- d) apenas II e III.
- e) apenas IV.

## Comentários

Questão bem profunda. A Equação de Arrhenius expressa a constante de velocidade em função da temperatura.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

O termo **A** é também conhecido como fator pré-exponencial.

**I** – O fator pré-exponencial (**A**), de fato, se relaciona com a frequência de colisões na posição geométrica favorável entre as moléculas reagentes.

**II** – O fator exponencial  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$  se relaciona com a fração de moléculas com energia suficiente para reagir.

**III** – A equação de Arrhenius pode ser transformada na sua versão logarítmica.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

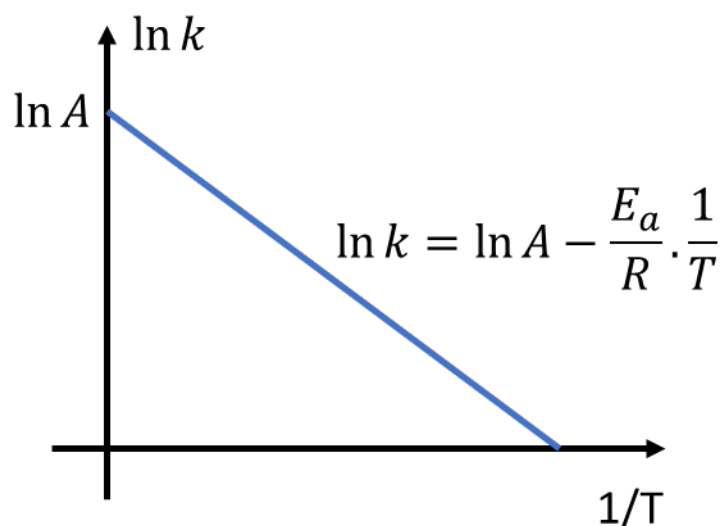
O coeficiente angular da reta é o termo que acompanha  $1/T$ .

$$m = -\frac{E_a}{R}$$

Ao multiplicar esse coeficiente por  $(-R)$ , teremos exatamente a energia de ativação.

$$m \cdot (-R) = -\frac{E_a}{R} \cdot (-R) = E_a$$

**IV** – É possível identificar o logaritmo neperiano de A pela intersecção da reta com o eixo das ordenadas. Afirmação errada.



Portanto, somente a IV está errada.

**Gabarito: E**

## 12. (ITA – 2016)

Considere a seguinte reação química e a respectiva lei de velocidade experimental:



Para esta reação, são propostos os mecanismos reacionais I, II e III com suas etapas elementares de reação:

I.  $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$  equilíbrio rápido

$\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  lenta

II.  $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_3(\text{g})$  equilíbrio rápido

$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  lenta

III.  $\text{NO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$  rápida

$\text{NO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_3(\text{g})$  equilíbrio rápido

$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  equilíbrio rápido

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  lenta

Dos mecanismos propostos, são consistentes com a lei de velocidade observada experimentalmente

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas III.

### Comentários

Questão bastante interessante. Vamos derivar as leis de velocidade de reação correspondentes aos mecanismos fornecidos e ver quais deles são compatíveis com a lei de velocidade fornecida no enunciado.

I – A lei de velocidade da etapa lenta é:



$$v = k \cdot [N_2O_2] \cdot [O_2]$$

Nesse caso, a lei de velocidade ficou em função de um intermediário ( $N_2O_2$ ). Portanto, devemos substituir a sua concentração utilizando a constante de equilíbrio correspondente ao equilíbrio rápido.

$$K = \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \therefore [N_2O_2] = K \cdot [NO]^2$$

Substituindo essa expressão na lei de velocidade, temos:

$$v = k \cdot [N_2O_2] \cdot [O_2] = k \cdot K \cdot [NO]^2 \cdot [O_2] = k' \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

Portanto, o mecanismo I é consistente com a lei de velocidade fornecida.

II – Mais uma vez, tomemos a lei de velocidade da etapa lenta.

$$v = k \cdot [NO] \cdot [NO_3]$$

Novamente, a lei de velocidade ficou em função de um intermediário ( $NO_3$ ), portanto, devemos substituir sua concentração utilizando o equilíbrio rápido fornecido no enunciado.

$$K = \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} = \frac{[NO_3]}{[NO] \cdot [O_2]} \therefore [NO_3] = K \cdot [NO] \cdot [O_2]$$

Substituindo essa expressão na lei de velocidade, temos:

$$v = k \cdot [NO] \cdot [NO_3] = k \cdot [NO] \cdot K[NO][O_2] = k' [NO]^2 [O_2]$$

Portanto, o mecanismo II é consistente com a lei de velocidade fornecida.

III – Tome a lei de velocidade da etapa lenta.

$$v = k[N_2O_4]$$

Como a lei de velocidade ficou expressa em função de um intermediário, devemos substituir a sua concentração com o auxílio dos equilíbrios envolvidos. Olhando para a terceira reação do mecanismo, temos:

$$K_3 = \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} = \frac{[N_2O_4]}{[NO] \cdot [NO_3]} \therefore [N_2O_4] = K_3[NO][NO_3]$$

O composto  $NO_3$  é também um intermediário, portanto, precisamos substituir a sua concentração. Olhando para a segunda reação do mecanismo, temos:

$$K_2 = \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} = \frac{[NO_3]}{[NO] \cdot [O_2]^{1/2}} \therefore [NO_3] = K_2[NO][O_2]^{1/2}$$

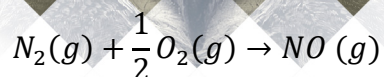
Agora, basta fazer as substituições na lei de velocidade.

$$v = k[N_2O_4] = k \cdot K_3[NO][NO_3] = k \cdot K_3[NO] \cdot K_2[NO][O_2]^{1/2} = k' [NO]^2 [O_2]^{1/2}$$

Logo, o mecanismo III não é consistente com a lei de velocidade apresentada no enunciado. Somente os mecanismos I e II.

Vale dizer também que o mecanismo III nem mesmo é um mecanismo de reação, porque envolve reações com meia molécula. Em termos práticos, não existe meia molécula, portanto, o choque e, conseqüentemente, a etapa reacional não podem acontecer com  $\frac{1}{2} O_2$ .

De fato, é comum escrever reações globais com coeficientes fracionários, por exemplo:



Isso é feito, porque as reações globais tratam apenas a **proporção estequiométrica** entre os reagentes e produtos.

Porém, as etapas de reação não podem envolver coeficientes fracionários, porque elas tratam propriamente a colisão que acontece durante o mecanismo da reação.

**Gabarito: B**

---

### 13. (ITA – 2016)

Uma reação hipotética de decomposição de uma substância gasosa catalisada em superfície metálica tem lei de velocidade de ordem zero, com uma constante de velocidade ( $k$ ) igual a  $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

- a) 0,00001
- b) 200
- c) 400
- d) 600
- e) 693

### Comentários

Como a reação é de ordem zero, a sua velocidade é constante. Como a pressão parcial de uma substância é diretamente proporcional à sua concentração molar, podemos aplicar as mesmas expressões vistas para a concentração para a pressão. Ou seja, temos:

$$P = P_0 - kt$$
$$P = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$

Como queremos o tempo necessário para reduzir a concentração a  $1/3$ , queremos que a pressão parcial do reagente se reduza a 0,2 atm. Portanto, podemos escrever:

$$0,2 = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$
$$0,6 - 0,2 = 10^{-3} \cdot t$$
$$0,4 = 10^{-3}t \therefore t = \frac{0,4}{10^{-3}} = 400$$

**Gabarito: C**

---

#### 14. (ITA-2015)

Considere uma reação química hipotética representada pela equação  $X \rightarrow \text{produtos}$ . São feitas as seguintes proposições relativas a essa reação:

I – Se o gráfico de  $[X]$  em função do tempo for uma curva linear, a lei de velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.

II – Se o gráfico de  $1/[X]$  em função do tempo for uma curva linear, a velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.

III – Se o gráfico da velocidade da reação em função de  $[X]$  for uma curva linear, a ordem de reação será 1.

IV – Se o gráfico da velocidade de reação em função de  $[X]^2$  for uma curva linear, a ordem de reação será 2.

Das proposições acima, está(ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas I, III e IV.
- d) Apenas III.
- e) Todas.

#### Comentários

Vamos analisar as proposições individualmente:

I – Para as reações de ordem zero, caracterizadas pela lei de velocidade  $v = k$ , temos que a concentração do reagente segue o comportamento:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Sendo assim, nas reações ordem zero, de fato, a concentração do reagente segue uma curva linear.

II – Nas reações de segunda ordem, caracterizadas pela lei de velocidade  $v = k[A]^2$ , temos que o inverso da concentração do reagente segue uma curva linear.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Portanto, trata-se de uma reação de segunda ordem, não de ordem zero. Afirmação errada.

III – O enunciado fala de um sistema em que  $v = k[A]$ . De fato, trata-se de uma reação de primeira ordem. Afirmação correta.

IV – O enunciado trata um sistema em que  $v = k[A]^2$ . De fato, é uma reação de segunda ordem. Afirmação correta.

Portanto, as afirmações I, III e IV estão corretas.

Gabarito: C

15. (ITA – 2014 – adaptada)

Considere a reação química genérica  $A \rightarrow B + C$ . A concentração do reagente  $[A]$  foi acompanhada ao longo do tempo, conforme apresentada na tabela que também registra os logaritmos neperianos ( $\ln$ ) desses valores e os respectivos recíprocos ( $1/[A]$ ).

t (s)	$[A]$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\ln [A]$	$1/[A]$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Determine a expressão da lei de velocidade para essa reação.

Comentários

Essa é uma das melhores questões do ITA sobre o assunto de Cinética Química.

Primeiramente, devemos encontrar a ordem de reação. Sabemos que as leis integrais de velocidade são dadas por:

Ordem	Lei de Velocidade	Lei Integral
0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - kt$
1	$v = k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Sendo assim, devemos primeiramente identificar qual das colunas varia linearmente com o tempo. Como o tempo é mostrado em passos de 100 unidades, a variação linear é aquela o mais constante possível.

t (s)	$[A]$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\ln [A]$	$1/[A]$ ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Sendo assim, notamos que o logaritmo natural de  $[A]$  é o que varia de forma mais próxima da linear. Portanto, a reação é de primeira ordem.

$$v = k[A]$$

A constante de velocidade pode ser obtida como o coeficiente de inclinação da curva, que é obtido pela razão:

$$k = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

Na razão acima, o valor de  $y$  é o  $\ln [A]$ . Em uma linha reta perfeita, as variações são sempre iguais. Nesse caso, encontramos variações ligeiramente diferentes, por isso, precisamos tomar um valor representativo. Podemos tomar, por exemplo, o valor de moda que é o valor mais frequente – no caso, é igual a 0,36.

$$k = \frac{0,36}{100} = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

Dessa forma, a lei de velocidade de reação é:

$$v = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot [A]$$

**Gabarito:  $v = 3,6 \cdot 10^{-3} [A]$**

#### 16. (ITA-2014)

Velocidades iniciais ( $v_i$ ) de decomposição de peróxido de hidrogênio foram determinadas em três experimentos (A, B e C), conduzidos na presença de  $I^-$  (aq) sob as mesmas condições, mas com diferentes concentrações iniciais de peróxido ( $[H_2O_2]_i$ ), de acordo com os dados abaixo:

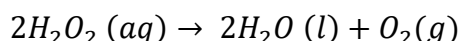
Experimento	$[H_2O_2]_i$ (mol · L <sup>-1</sup> )	$v_i$ (10 <sup>-3</sup> mol · L <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> )
A	0,750	2,745
B	0,500	1,830
C	0,250	0,915

Com base nestes dados, para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio:

- Escreva a equação estequiométrica que representa a reação.
- Indique a ordem desta reação.
- Escreva a lei de velocidade da reação.
- Determine o valor numérico da constante de velocidade,  $k$ .
- Indique a função do de  $I^-$  (aq) na reação.

#### Comentários

O peróxido de hidrogênio se decompõe liberando água e oxigênio.



Para determinar a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio, devemos tomar a razão entre velocidades de reação em dois experimentos diferentes, por exemplo, entre os experimentos B e C.

$$\frac{v_C}{v_B} = \left( \frac{[H_2O_2]_C}{[H_2O_2]_B} \right)^\alpha$$

$$\frac{1,830}{0,915} = \left(\frac{0,500}{0,250}\right)^\alpha$$
$$2 = (2)^\alpha \therefore \alpha = 1$$

Sendo assim, a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio é igual a 1. Logo, a lei de velocidade é:

$$v = k[H_2O_2]$$

Para determinar a lei de velocidade de reação, podemos tomar qualquer um dos experimentos. Por exemplo, no experimento B:

$$v_B = k \cdot [H_2O_2]_B$$

Substituindo os valores fornecidos no enunciado, temos:

$$1,830 = k \cdot 0,500$$

$$\therefore k = \frac{1,830}{0,500} = 3,66$$

Portanto, a lei de velocidade da reação é:

$$v = 3,66 \cdot [H_2O_2]$$

O íon iodeto ( $I^-$ ) é o catalisador da reação, já que acelera a reação, sem ser consumido nela.

#### Gabarito: discursiva

#### 17. (ITA-2012)

Considere que a reação hipotética representada pela equação química  $X + Y \rightarrow Z$  ocorra em três condições diferentes (a, b e c), na mesma temperatura, pressão e composição total (número de moléculas de X+Y), a saber:

a – O número de moléculas de X é igual ao número de moléculas de Y.

b – O número de moléculas de X é 1/3 do número de moléculas de Y.

c – O número de moléculas de Y é 1/3 do número de moléculas de X.

Baseando nestas informações, considere que sejam feitas as seguintes afirmações:

I – Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X].[Y]^2$ , então  $v_c < v_a < v_b$ .

II – Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X].[Y]$ , então  $v_b = v_c < v_a$ .

III – Se a lei de velocidade da reação for  $v = k[X]$ , então  $t_{1/2(c)} > t_{1/2(b)} > t_{1/2(a)}$ , em que  $t_{1/2}$  = tempo de meia-vida.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

a) I.

b) I e II.

c) II.





d) II e III.

e) III.

### Comentários

Vamos identificar, primeiramente, nas três situações apresentadas como **a)**, **b)** e **c)**, a quantidade de moléculas de X e Y presentes.

Seja **n** o número total de moléculas X + Y.

Na situação A, tem-se:

$$n_X = n_Y \therefore n_X = n_Y = \frac{n}{2}$$

Na situação B, tem-se que:

$$n_X = \frac{n_Y}{3} \therefore n_X = \frac{n}{4}, n_Y = \frac{3n}{4}$$

Por fim, na situação C, tem-se que:

$$n_Y = \frac{n_X}{3} \therefore n_X = \frac{3n}{4}, n_Y = \frac{n}{4}$$

Sendo assim, temos as seguintes composições das misturas:

Situação	$n_X$	$n_Y$
a	$\frac{n}{2}$	$\frac{n}{2}$
b	$\frac{n}{4}$	$\frac{3n}{4}$
c	$\frac{3n}{4}$	$\frac{n}{4}$

Façamos as contas referentes a cada uma das afirmações.

I – Vejamos com base na lei de velocidade  $v = k[X][Y]^2$

$$v_a = k \cdot \left(\frac{n}{2}\right) \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^2 = k \cdot \frac{n^3}{8} = k \cdot \frac{8n^3}{64}$$

$$v_b = k \cdot \left(\frac{n}{4}\right) \cdot \left(\frac{3n}{4}\right)^2 = k \cdot \frac{9n^3}{64}$$

$$v_c = k \cdot \left(\frac{3n}{4}\right) \cdot \left(\frac{n}{4}\right)^2 = k \cdot \frac{3n^3}{64}$$

Sendo assim, temos:

$$v_c < v_a < v_b$$

Afirmção correta.

II – Vejamos com base na lei de velocidade  $v = k[X] \cdot [Y]$

$$v_a = k \cdot \left(\frac{n}{2}\right) \cdot \left(\frac{n}{2}\right) = k \cdot \frac{n^2}{4}$$

$$v_b = k \cdot \left(\frac{n}{4}\right) \cdot \left(\frac{3n}{4}\right) = k \cdot \frac{3n^2}{4}$$

$$v_c = k \cdot \left(\frac{3n}{4}\right) \cdot \left(\frac{n}{4}\right) = k \cdot \frac{3n^2}{4}$$

Portanto, podemos ver que:

$$v_b = v_c < v_a$$

Exatamente como dito no enunciado, portanto, a afirmação está correta.

III – Em uma reação de primeira ordem, o tempo de meia-vida independe da concentração inicial do reagente.

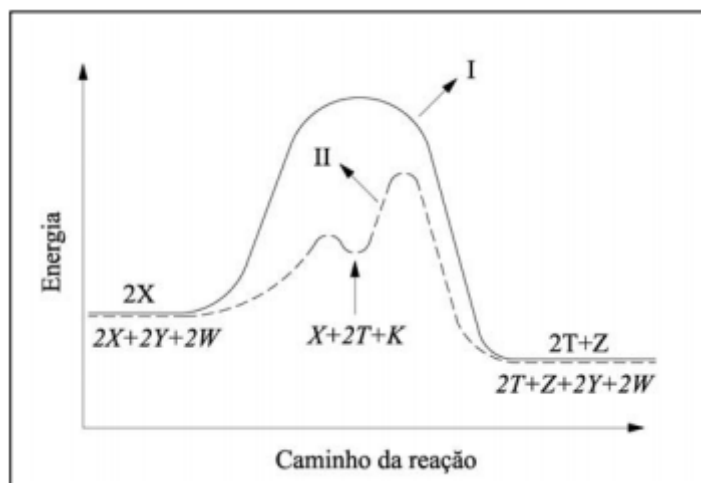
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Sendo assim, o tempo de meia-vida nos três casos é igual. Afirmação errada.

**Gabarito: B**

### 18. (ITA-2011)

A figura mostra o perfil reacional da decomposição de um composto X por dois caminhos reacionais diferentes, I e II. Baseado nas informações apresentadas nessa figura, assinale a opção ERRADA.



Qual dos caminhos reacionais envolve mais de uma etapa? E qual deve ser a etapa lenta nesse caminho?

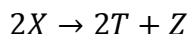
- a) O caminho reacional II envolve duas etapas.
- b) A quantidade de energia liberada pelo caminho reacional I é igual à do caminho reacional II.
- c) O composto K é um intermediário no processo reacional pelo caminho.
- d) O caminho reacional mostra que a decomposição de é de primeira ordem.

e) O caminho reacional refere-se à reação catalisada.

### Comentários

A figura mostra dois caminhos para a decomposição do composto X.

No caminho reacional I, a decomposição apresenta uma única etapa:



Como a reação é elementar pelo mecanismo I, podemos concluir que a lei de velocidade referente a ele pode ser obtida pela concentração dos reagentes elevada aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$v = k[X]^2$$

Sendo assim, a reação é de segunda ordem, logo a opção D está errada.

Por outro lado, no caminho reacional II, a reação apresenta duas etapas, em que K é um intermediário, porque é formado na primeira etapa, mas decomposto na segunda. Já os compostos Y e W são catalisadores do processo, visto que são consumidos na primeira etapa, mas regenerados logo a seguir. Sendo assim, as letras A, C e E estão corretas.

A etapa lenta do caminho reacional II deve ser a segunda, pois apresenta maior energia de ativação.

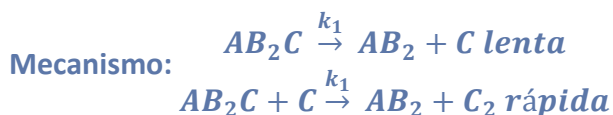
Por fim, a energia liberada no processo independe do caminho, depende apenas dos estados inicial e final. Portanto, em ambos os caminhos, a energia liberada é a mesma. Logo, a opção B está correta.

### Gabarito: D

#### 19. (ITA-2011)

A reação química hipotética representada pela seguinte equação:  $2AB_2C \xrightarrow{k} 2AB_2 + C_2$  foi acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações das espécies  $[AB_2C]$ ,  $[AB_2]$  e  $[C_2]$  em função do tempo. A partir destas informações experimentais, foram determinadas a constante de velocidade (k) e a lei de velocidade da reação.

Com base nessa lei de velocidade, o mecanismo abaixo foi proposto e aceito:



Explique como foi possível determinar a constante de velocidade (k) a partir das medidas de concentração do reagente e dos produtos ao longo do tempo.

### Comentários

A velocidade da reação é dada pela etapa lenta do mecanismo, portanto trata-se de uma reação de primeira ordem:

$$v = k[AB_2C]$$

Nesse tipo de reação, a concentração do reagente decresce exponencialmente. Ou ainda, o logaritmo neperiano do reagente decresce linearmente.

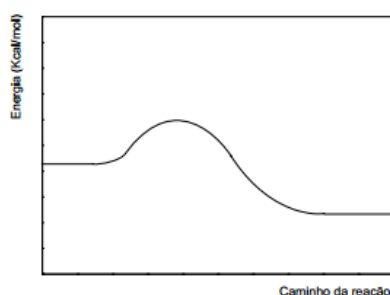
$$\ln[AB_2C] = \ln[AB_2C]_0 - kt$$

Sendo assim, a constante de velocidade pode ser obtida como a tangente do ângulo de inclinação da reta  $\ln[AB_2C] \times t$ .

**Gabarito: D**

## 20. (ITA-2008)

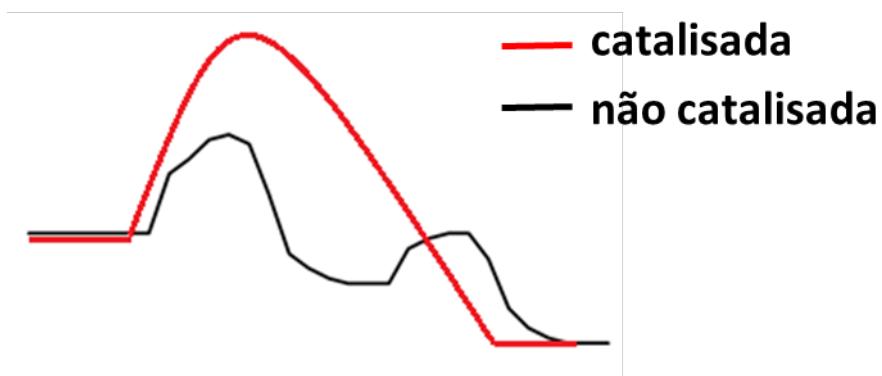
A reação de combustão  $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$  é lenta e pode ser representada pela figura abaixo:



Esta mesma reação pode ser catalisada pelo  $NO_2(g)$  em duas etapas, sendo que a primeira é bem mais lenta que a segunda. Numa mesma figura, esboce o perfil da curva da reação não-catalisada e da reação catalisada pelo  $NO_2(g)$ .

## Comentários

O caminho da reação catalisada deve ter dois picos, sendo o primeiro com energia de ativação maior que o segundo.



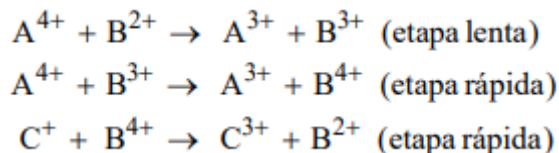
A energia de ativação da primeira etapa é menor que a energia de ativação da reação não-catalisada.

**Gabarito: discursiva**



## 21. (ITA-2010)

Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:

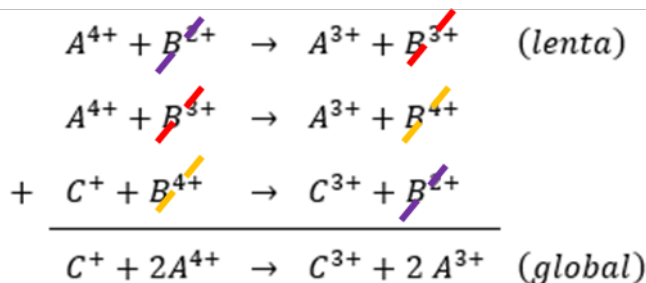


Com relação a este mecanismo, assinale a opção ERRADA.

- a) A reação global é representada pela equação  $C^+ + 2A^{4+} \rightarrow C^{3+} + 2A^{3+}$
- b)  $B^{2+}$  é catalisador.
- c)  $B^{3+}$  e  $B^{4+}$  são intermediários da reação.
- d) A lei de velocidade é descrita pela equação  $v = k[C^+][A^{4+}]$
- e) A reação é de segunda ordem.

### Comentários

Primeiramente, vamos obter a reação global eliminando os catalisadores e intermediários da reação.



Portanto, a letra A está correta.

O íon  $B^{2+}$  é o catalisador da reação, porque é consumido na primeira etapa e regenerado nas posteriores. Por sua vez, os íons  $B^{3+}$  e  $B^{4+}$  são intermediários, porque são produzidos durante o transcurso da reação e consumidos nas posteriores. Logo, os itens B e C estão corretos.

A lei de velocidade da reação é dada em função da etapa lenta.

$$v = k[A^{4+}].[B^{2+}]$$

Como o íon  $B^{2+}$  é um catalisador, a lei de velocidade pode ser deixada em função dele. Sendo assim, a lei de velocidade de reação é a anterior, que é de segunda ordem. Portanto, a letra D está errada, mas a letra E está correta.

**Gabarito: D**

**22. (ITA-2010)**

Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA sobre uma reação genérica de ordem zero em relação ao reagente X.

- a) A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.
- b) A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.
- c) A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.
- d) O gráfico do logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.
- e) O gráfico da concentração de X versus tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

**Comentários**

Nas reações de ordem zero, a velocidade de reação é independente da concentração de X, portanto, é constante durante toda a reação.

$$v = k$$

Portanto, as letras A e C estão erradas, mas a letra B está correta.

As letras D e E se referem a reações de primeira ordem, não de ordem zero. Portanto, estão erradas.

**Gabarito: B**

**23. (ITA-2009)**

Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um reagente X. A primeira (I) é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50s. A segunda (II) é de segunda ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual à metade da primeira reação.

Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ . Em um gráfico de concentração de X ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) versus tempo (de 0 até 200s), em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de primeira ordem e, com II, a que representa a reação de segunda ordem.

**Comentários**

Nas reações de ordem zero, a velocidade de reação é independente da concentração de X, portanto, é constante durante toda a reação.

$$v = k$$

Portanto, as letras A e C estão erradas, mas a letra B está correta.



As letras D e E se referem a reações de primeira ordem, não de ordem zero. Portanto, estão erradas.

**Gabarito: B**

---

**24. (ITA-2009)**

Assinale a afirmação **CORRETA** a respeito de catalisadores:

- a) A presença dos catalisadores torna a reação mais exotérmica.
- b) A presença dos catalisadores exclui o mecanismo direto.
- c) A velocidade da reação independe da concentração do catalisador.
- d) A constante de velocidade da reação catalisada varia menos com a temperatura que a da reação não-catalisada.
- e) O catalisador deve estar necessariamente na mesma fase dos reagentes da reação.

**Comentários**

Questão teórica bem interessante. Analisemos os itens:

- a) Os catalisadores alteram somente o mecanismo da reação, não exercendo impacto sobre os estado final e inicial. Portanto, eles não alteram a energia liberada, que é uma grandeza intensiva. Afirmação errada.
- b) Os catalisadores não excluem o mecanismo direto, apenas oferecem uma rota sintética alternativa mais rápida. Afirmação errada.
- c) Quando o catalisador é um gás ou uma substância dissolvida, a sua concentração pode entrar na lei de velocidade. Afirmação errada.
- d) A Equação de Arrhenius estabelece que, quanto maior a energia de ativação da reação, maior será a variação da constante de velocidade em função da temperatura.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Como, em geral, o catalisador diminui a energia de ativação da reação, temos que a sua presença também diminui o impacto da temperatura sobre a constante de velocidade. Afirmação correta.

- e) É bastante possível que a catálise seja heterogênea, como no caso da platina, que é sólida, e catalisa a combustão do hidrogênio, que acontece no estado gasoso. Afirmação errada.

**Gabarito: D**

---



## 25. (ITA-2011)

A velocidade de uma reação química é dada pela seguinte equação  $v = \frac{\beta C}{1 + \alpha C}$  em que  $\beta$  e  $\alpha$  são constantes e  $C$ , a concentração do reagente. Calcule o valor do produto  $\alpha C$  quando a velocidade da reação atinge 90% do seu valor limite, o que ocorre quando  $\alpha C \gg 1$ .

## Comentários

Podemos escrever a velocidade de reação de outra forma para ficar mais fácil de ver o efeito da concentração.

$$v = \frac{\beta C}{1 + \alpha C} = \frac{\beta}{\frac{1}{C} + \alpha}$$

Observe que, quanto maior a concentração, menor será o denominador da fração, portanto, maior será a velocidade de reação.

O maior valor possível de velocidade é obtido para  $C \rightarrow \infty$ , nesse caso, tem-se  $\frac{1}{C} \rightarrow 0$

$$v_{lim} = \frac{\beta}{\alpha}$$

Quando a velocidade é igual a 90% do valor limite, temos que:

$$v = \frac{\beta}{1 + \alpha C} = 0,90 \cdot \frac{\beta}{\alpha}$$

Utilizando a aproximação fornecida pelo enunciado  $\alpha C \gg 1 \leftrightarrow 1 + \alpha C \cong \alpha C$

$$\frac{\beta}{\alpha C} = 0,90 \cdot \frac{\beta}{\alpha}$$

Podemos simplificar dos dois lados e chegamos a:

$$\frac{1}{C} = 0,90 \therefore C = \frac{1}{0,90} \cong 1,11$$

**Gabarito: 1,11**

## 26. (ITA-2008)

O processo físico de transformação do milho em pipoca pode ser um exemplo de reação química. Se for assim entendido, qual é a ordem dessa reação, considerando um rendimento do processo de 100%?

- a) Zero
- b) Um
- c) Dois
- d) Três



### e) Pseudozero

#### Comentários

Basta imaginar o processo de fazer pipoca em casa. No início, os grãos estouram bem rapidamente. Porém, à medida que a reação prossegue e o número de grãos de milho diminui, a velocidade de estouro também diminui.

Dessa maneira, concluímos que a velocidade de reação é diretamente proporcional ao número de grãos de milho presentes no meio reacional.

$$v = kn$$

Trata-se, portanto, de uma reação de primeira ordem.

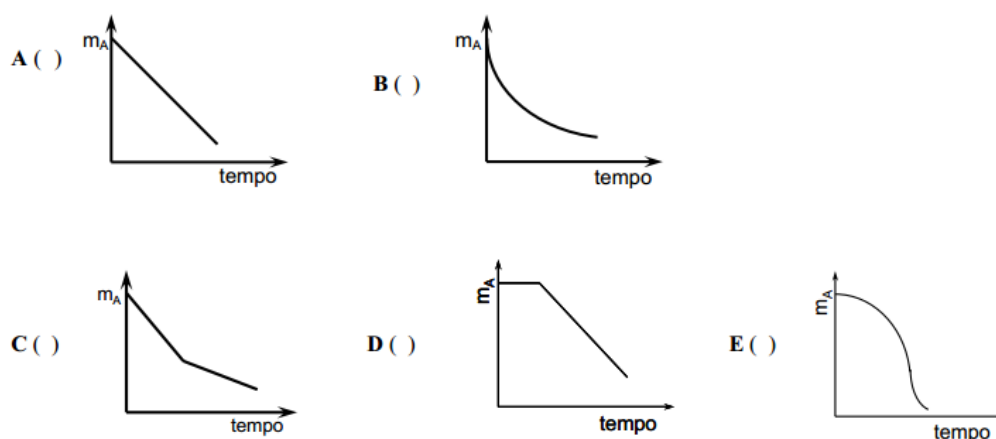
Alguns alunos sempre perguntam por que não considerar a reação de segunda ou terceira ordem, já que, nessas ordens de reação, também ocorre queda da velocidade de reação à medida que a quantidade de grãos de milho se reduz.

A resposta para isso é que devemos considerar o mais simples.

#### Gabarito: B

### 27. (ITA-2008)

A reação hipotética  $A(s) + B(aq) \rightarrow C(g) + D(g)$  é autocatalisada por  $C(g)$ . Considerando que essa reação ocorre em sistema fechado, volume constante e sob atmosfera inerte, assinale a opção que representa a curva que melhor representa a variação da massa de  $A(s)$ ,  $m_A$ , em função do tempo, desde o início da reação até imediatamente antes do equilíbrio ser estabelecido dentro do sistema.



#### Comentários

No início, a reação é lenta. Porém, à medida que a reação avança, é formado o catalisador, que acelera bastante essa reação.

O único item que traz esse perfil de velocidades é a letra E.

#### Gabarito: E

**28. (ITA – 2007)**

Um recipiente fechado contendo a espécie química  $A$  é mantido a volume ( $V$ ) e temperatura ( $T$ ) constantes. Considere que essa espécie se decompõe de acordo com a equação:



A tabela abaixo mostra a variação da pressão total ( $P_t$ ) do sistema em função do tempo ( $t$ ):

$t(s)$	0	55	200	380	495	640	820
$P_t(\text{mmHg})$	55	60	70	80	85	90	95

Considere sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. A reação química obedece à lei de velocidade de ordem zero.
- II. O tempo de meia-vida da espécie  $A$  independe da sua pressão parcial.
- III. Em um instante qualquer, a pressão parcial de  $A$ ,  $P_A$ , pode ser calculada pela equação:  $P_A = 2P_0 - P_t$ , em que  $P_0$  é a pressão do sistema no instante inicial.
- IV. No tempo de 640 s, a pressão  $P_i$  é igual a 45 mmHg, em que  $P_i$  é a soma das pressões parciais de  $B$  e  $C$ .

Então, das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S):

- a) apenas I e II.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II e III.
- d) apenas II e IV.
- e) apenas IV.

**Comentários**

A questão não foi muito clara. Trata-se de uma reação elementar que, portanto, é de primeira ordem.

$$v = k[A]$$

Com base nisso, vamos analisar os itens.

I – O item A está errado, pois a reação é de ordem zero.

II – Correto. Nas reações de primeira ordem, o tempo de meia-vida é constante.

III – Vamos montar a tabela estequiométrica.

	A (g)	→	B (g)	+	C (g)
<b>início</b>	55		0		0
<b>reage</b>	x		x		x
<b>final</b>	55 – x		x		x

A pressão total é dada pela soma das pressões parciais de todas as espécies envolvidas no sistema reacional.

$$P_t = P_A + P_B + P_C = (55 - x) + x + x = 55 + x$$
$$\therefore x = P_t - 55$$

Sendo assim, podemos obter a pressão do reagente A:

$$P_A = 55 - x = 55 - (P_t - 55) = 55 + 55 - P_t = 110 - P_t$$

Como  $P_0 = 55$ , temos:

$$P_A = 2P_0 - P_t$$

IV – Em  $t = 640$  s, podemos calcular o valor de  $x$

$$x = P_t - 55 = 85 - 55 = 30$$

Sendo assim, as pressões parciais dos produtos B e C são:

$$P_B = P_C = x = 30$$
$$\therefore P_i = P_B + P_C = 30 + 30 = 60$$

Afirmção errada.

Portanto, somente os itens II e III estão corretos.

Podemos, ainda, explorar um pouco mais a questão e determinar as pressões parciais de cada participante em cada instante.

t(s)	$P_A$	$P_B$	$P_C$
<b>0</b>	55	0	0
<b>55</b>	50	5	5
<b>200</b>	40	15	15
<b>380</b>	30	20	20

495	35	20	20
640	25	30	30
820	20	35	35

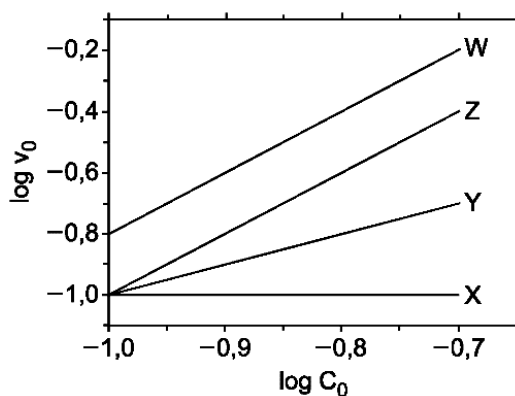
Podemos obter o tempo de meia-vida da reação, como sendo o tempo necessário para diminuir a pressão parcial do reagente A de 40 mmHg para a metade (20 mmHg).

**Gabarito: C**

### 29. (ITA – 2006)

Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperatura constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração ( $C_0$ ) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação ( $v_0$ ) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente.

Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



- a) 3
- b) 4
- c) 5
- d) 6
- e) 7

### Comentários

Questão bem interessante. Sabemos que a velocidade de reação se relaciona com a ordem pela seguinte expressão.

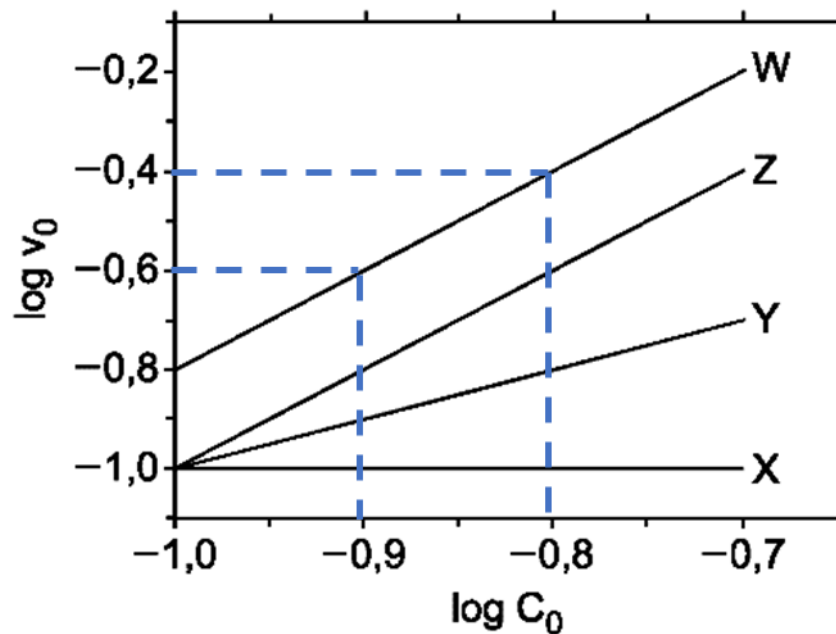


$$v = k \cdot C^n$$

No entanto, o enunciado forneceu os logaritmos.

$$\log v = \log k + n_W \cdot \log C$$

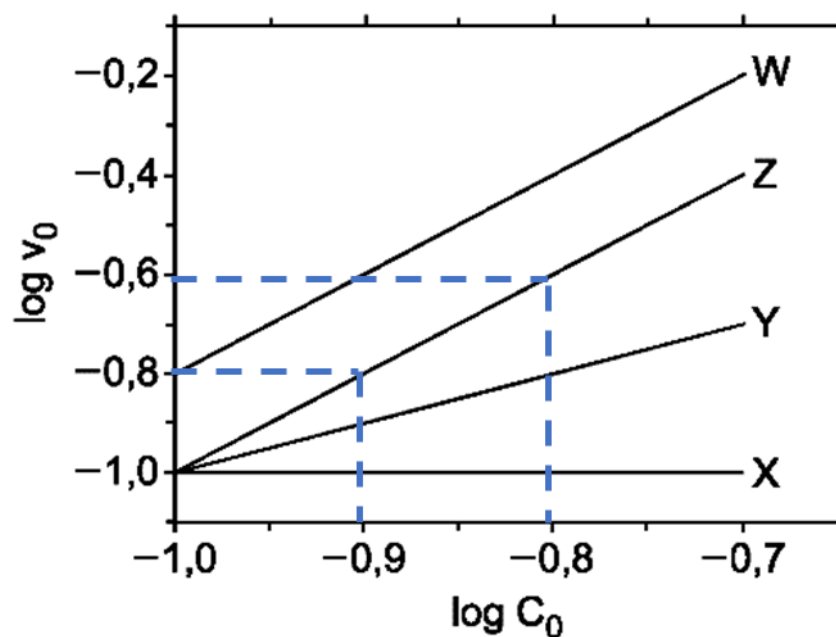
Portanto, o que devemos obter é o coeficiente de inclinação da reta  $\log v \times \log C$ .



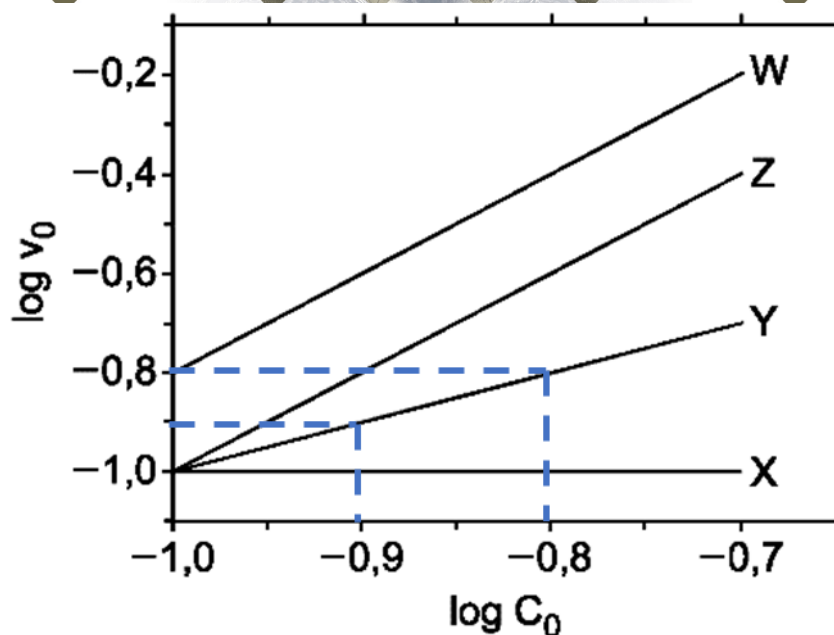
$$n_W = \frac{\Delta(\log v)}{\Delta(\log C)} = \frac{-0,4 - (-0,6)}{-0,9 - (-0,8)} = \frac{0,2}{0,1} = 2$$

Portanto, a reação é de segunda ordem em relação ao reagente W.

Façamos o mesmo procedimento para os demais reagentes.



$$n_Z = \frac{\Delta(\log v)}{\Delta(\log C)} = \frac{-0,6 - (-0,8)}{-0,9 - (-0,8)} = \frac{0,2}{0,1} = 2$$



$$n_Y = \frac{-0,9 - (-0,8)}{-0,9 - (-0,8)} = \frac{0,1}{0,1} = 1$$

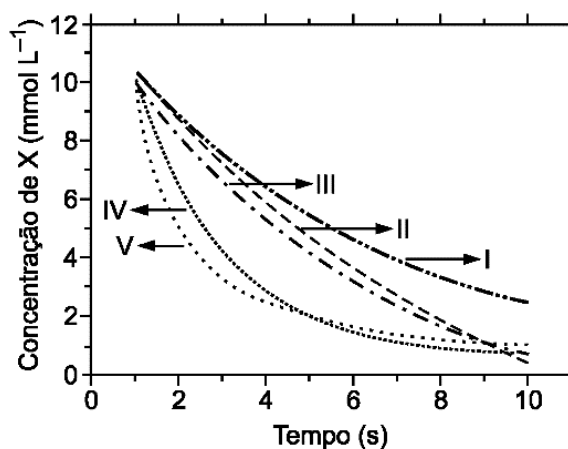
Como a velocidade de reação não varia em relação reagente X, temos é de ordem zero em relação a ele. Portanto, a ordem global de reação é:

$$n = n_X + n_Y + n_Z + n_W = 0 + 1 + 2 + 2 = 5$$

**Gabarito: C**

### 30. (ITA – 2006)

A figura apresenta cinco curvas (I, II, III, IV e V) da concentração de uma espécie X em função do tempo. Considerando uma reação química hipotética representada pela equação  $X(g) \rightarrow Y(g)$ , assinale a opção CORRETA que indica a curva correspondente a uma reação química que obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X.



- a) Curva I
- b) Curva II



- c) Curva III
- d) Curva IV
- e) Curva V

### Comentários

Como a concentração inicial do reagente é maior que 1, no caso, 10 mol/L, a velocidade inicial de reação será muito elevada, pois a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração do reagente.

$$v = k[A]^2$$

Por isso, inicialmente, há um consumo acentuado do reagente, como ilustrado nas curvas IV e V.

Porém, à medida que o reagente vai ficando mais escasso, a velocidade de reação cai muito, de modo que a reação fica bem mais lenta, exatamente como ilustrado na curva V.

A curva IV é uma boa representação de uma reação de primeira ordem.

A reação de segunda ordem é mais lenta que a de primeira ordem, quando as concentrações dos reagentes são muito baixas.

**Gabarito: E**

---