

Cinética química: conceitos fundamentais, velocidade média de uma reação e lei da velocidade

Resumo

Cinética é um termo que denota movimento. Na física, a ciência assim denominada estuda o movimento dos corpos. A cinética química, então, estuda o movimento das reações químicas, ou seja, as velocidades com que elas ocorrem, e ela possui diversas aplicações práticas importantes para o nosso dia a dia: como desacelerar o apodrecimento dos alimentos, como acelerar cozimentos, como produzir com rapidez alguma substância que, de forma natural, levaria muito tempo, etc.

Velocidades das reações

Existem reações que duram segundos e outras que levam anos para se concluírem. Mas **como se mede** a velocidade com que uma reação ocorre?

Uma reação química, como sabemos, possui **reagente**(s), que é(são) **consumido**(s), e **produto**(s), que é(são) **formado**(s) ao longo do decorrer da reação. Ou seja, uma reação, num primeiro momento, possui apenas reagente(s), cuja quantidade diminui ao longo do seu decorrer. Após um tempo é que o(s) produto(s) – quantidade inicial igual a zero – começa(m) a aparecer e a ter sua quantidade aumentada ao longo do decorrer da reação.

Se anotamos a hora de início de determinada reação química e, após muito tempo, a quantidade de reagentes for só um pouco menor que a quantidade inicial e a quantidade de produtos for só um pouco maior que a quantidade inicial (zero), entendemos que a reação está ocorrendo de forma lenta. Por outro lado, caso a variação das quantidades de reagentes e produtos tenha sido grande, entendemos que a reação está rápida. Diante disso, fica claro que o cálculo da velocidade de uma reação consiste no cálculo da velocidade de consumo do(s) reagente(s) ou da velocidade de formação do(s) produto(s).

Velocidade média

A velocidade com que uma reação ocorre **não é constante**, havendo momentos de maior rapidez e outros de maior lentidão. Por isso, calculamos a **velocidade média**, que consiste na **divisão do quanto uma substância variou por quanto tempo se passou**, desde o início da reação até o momento em que a quantidade da tal substância foi contada.

 $Vm = \Delta \quad \underline{\Delta \quad quantidade} = \underline{quantidade \quad final - quantidade \quad inicial}$ $\Delta \quad tempo \quad tempo \quad final - tempo \quad inicial$

Importante a beça:

- A quantidade do reagente ou do produto, na equação, pode ser expressa em mol, mol/L, g, g/L e em unidades de volume no caso dos gases (L, m³, etc).
- O tempo decorrido pode ser expresso em h, min ou s.



- Como a **quantidade de reagente diminui** ao longo do tempo, a quantidade final será menor que a inicial, o que nos dará uma **variação de valor negativo**. Veja um exemplo:
 - Quantidade inicial = 8 mol/L

$$\triangle$$
 quantidade = 2 mol/L - 8 mol/L = -6 mol/L

Quantidade final = 2 mol/L

Neste caso, devemos ignorar esse sinal e dizer que a taxa de consumo de reagente foi de 6 mol/L. Matematicamente, isso significa dizer que o cálculo da taxa de consumo de um reagente deve ser expressado em módulo

 $Tx_{(consumo do reagente)} = [quantidade final - quantidade inicial]$

ou então com o sinal de menos na frente

$$Tx_{(consumo do reagente)} = - (quantidade final - quantidade inicial)$$

A taxa de formação de um produto, no entanto, não é calculada dessa forma, visto que a quantidade ou concentração final sempre é maior que a inicial. Usa-se, normalmente,

Exemplo: Na reação $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$, calculam-se as concentrações (em mol/L) de glicose em alguns intervalos de tempo.

[C ₆ H ₁₂ O ₆] (mol.L ⁻¹)	2	1,4	1	0,8
Tempo (min)	0	2	4	6

Vamos calcular a velocidade média dos seguintes intervalos:

0 a 6 min:

$$Vm = \frac{|0.8 - 2|}{6 - 0} = \frac{1.2}{6} = 0.2 \text{ mol. L}^{-1}. \text{min}^{-1}$$

0 a 2 min:

$$Vm = \frac{|1,4-2|}{2-0} = \frac{0,6}{2} = 0,3 \text{ mol. L}^{-1}. \text{min}^{-1}$$

• 2 a 4 min:

$$Vm = \frac{|1 - 1.4|}{4 - 2} = \frac{0.4}{2} = \frac{0.2 \text{ mol. L}^{-1}.\text{min}^{-1}}{2}$$

• 4 a 6 min:

$$Vm = \frac{|0.8 - 1|}{6 - 4} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ mol. L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Como nós conhecemos as **proporções estequiométricas** da reação (1 $C_6H_{12}O_6$: 6 O_2 : 6 CO_2 : 7 CO_2 : 7 C

Observe que a proporção da glicose em relação aos demais é igual:



Com isso, vamos calcular:

No intervalo de 0 a 6 min, a velocidade de consumo de 02:

$$1 C_6 H_{12} O_6 ---- 6 O_2$$

$$Vm(O_2) = \frac{7,2 \text{ mol.L}^{-1}}{6 \text{ min}} = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}. \text{ min}^{-1}$$

$$X = 7,2 \text{ mol/L de } O_2 \text{ consumido}$$

Obs: Como a proporção do consumo de $C_6H_{12}O_6$ em relação à produção de CO_2 e H_2O é a mesma do consumo de O_2 , a quantidade de CO_2 e H_2O produzidos será igual à quantidade de O_2 consumido. Por isso, vamos continuar calculando, para os demais intervalos, a velocidade de O_2 , CO_2 e H_2O ao mesmo tempo.

• No intervalo de 0 a 2 min, a velocidade de consumo/formação de O₂, CO₂ e H₂O:

No intervalo de 2 a 4 min, a velocidade de consumo/formação de O2, CO2 e H2O:

No intervalo de 4 a 6 min, a velocidade de consumo/formação de O2, CO2 e H2O:

Agora, vamos comparar as velocidades de O_2 , CO_2 e H_2O com as de $C_6H_{12}O_6$:

Intervalos (min)	Vm da C ₆ H ₁₂ O ₆ (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)	Vm de $O_2/CO_2/H_2O$ (mol.L ⁻¹ .min ⁻¹)
0 a 6	0,2	1,2
0 a 2	0,3	1,8
2 a 4	0,2	1,2
4 a 6	0,1	0,6

Analisando essa tabela, percebemos que as velocidades médias de O_2 , CO_2 e H_2O também obedecem à proporção 6:1 em relação às velocidades de $C_6H_{12}O_6$, já que são 6 vezes maiores que as velocidades de consumo de $C_6H_{12}O_6$.



Concluímos, assim, que o valor de Vm de cada composto da reação dividido pelo seu coeficiente estequiométrico sempre vai ser igual ao valor de Vm dos demais compostos da reação divididos pelos seus coeficientes estequiométricos, como podemos ver abaixo:

$$\frac{\text{Vm}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{1} = \frac{\text{Vm}(\text{O}_2)}{6} = \frac{\text{Vm}(\text{CO}_2)}{6} = \frac{\text{Vm}(\text{H}_2\text{O})}{6}$$

Este valor comum é considerado o valor da velocidade média da reação. Logo, generalizamos da seguinte forma:

Para a reação
$$aA+bB \rightarrow cC+dD$$
 , $Vm(reação) = \frac{Vm(A)}{a} = \frac{Vm(B)}{b} = \frac{Vm(C)}{c} = \frac{Vm(D)}{d}$

Lei da velocidade

Conhecimentos prévios importantes:

Reações elementares são aquelas que ocorrem em apenas uma etapa. Exemplo:

$$2 NO_{2(g)} + O_{3(g)} \rightarrow N_2O_{5(g)} + O_{2(g)}$$

Reações não elementares são aquelas que ocorrem em duas ou mais etapas, sendo uma lenta e as demais rápidas.

Exemplo:

I. $NO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + NO_{3(g)}$

II. $NO_{3(q)} + CO_{(q)} \rightarrow NO_{2(q)} + CO_{2(q)}$

Global: $NO_{2(q)} + CO_{(q)} \rightarrow NO_{(q)} + CO_{2(q)}$

Sabe-se que a **concentração dos reagentes de uma reação química influi na velocidade** com que ela vai ocorrer. Aumentando a concentração de um e/ou de outro reagente, a velocidade da reação também aumenta. Diminuindo a concentração, a velocidade também diminui.

Dois cientistas (Guldberg e Waage), ao estudarem as variações nas velocidades das reações com o acréscimo ou a retirada de reagentes, perceberam que cada reação tem sua velocidade alterada seguindo um padrão, que depende apenas da temperatura do meio. Esse **padrão** definiu que cada reação possui sua **constante de velocidade (k)**.

Notaram, ainda, que, para as **reações elementares**, a velocidade aumenta igual ao aumento da concentração do reagente elevado ao coeficiente desse mesmo reagente. Ou seja, se a reação é $2A + B \rightarrow C$ e eu multiplico a concentração de A por 2, a velocidade ficará multiplicada por 2^2 (4). Já se eu multiplico a concentração de B por 2, a velocidade ficará multiplicada por 2^1 (2).

Exemplo: Lei de velocidade da reação 2 $NO_{2(g)} + O_{3(g)} \rightarrow N_2O_{5(g)} + O_{2(g)}$: $v = k[NO_2]^2[O_3]^1$

Para as **reações não elementares**, no entanto, a velocidade aumenta igual ao aumento da concentração dos reagentes da etapa lenta da reação elevados aos seus coeficientes estequiométricos.

Exemplo: Lei de velocidade da reação

- I. $NO_{2(q)} + NO_{2(q)} \rightarrow NO_{(q)} + NO_{3(q)}$ (lenta)
- II. $NO_{3(q)} + CO_{(q)} \rightarrow NO_{2(q)} + CO_{2(q)}$ (rápida)

Global: $NO_{2(q)} + CO_{(q)} \rightarrow NO_{(q)} + CO_{2(q)}$: $v = [NO_2][NO_2]$ ou $v = [NO_2]^2$



Obs:

- Não é necessário representar expoentes 1, pois estes ficam implícitos;
- A questão tem que dizer qual é a etapa lenta ou te dar meios para descobrir isso (geralmente acontece quando a lei de velocidade é dada na questão).

IMPORTANTE A BEÇA:

- Estes expoentes são chamados de ordem da reação. No caso acima, a ordem da reação para NO₂ é 2 (2ª ordem). A soma das ordens de reação de cada reagente nos dá a ordem total da reação. No caso acima, a ordem total da reação é 2 (2ª ordem), visto que só há um reagente com expoente 2. Caso houvesse mais um reagente na lei de velocidade, com ordem 1, por exemplo, a ordem total da reação seria 3 (3ª ordem);
- À série de etapas de uma reação química, chamamos mecanismo de reação.

Como há essa diferença entre os expoentes das concentrações dos reagentes de reações elementares e de não elementares, Guldberg e Waage definiram que tais expoentes devem ser determinados experimentalmente, isto é, faz-se experimentos com valores diferentes das concentrações de cada reagente e mede-se as velocidades obtidas.

Veja o exemplo:

$$3 H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2 NH_{3(g)}$$

Evnerimente	[11] (mol/1)	Veloci	
Experimento	$[H_2]$ (mol/L)	[N ₂] (mol/L)	(mol/L.s)
1	0,5	0,1	2,5.10 ⁻⁶
2	0,5	0,3	7,5.10 ⁻⁶
3	1	0,1	1.10 ⁻⁵

Do experimento 1 para o experimento 2, a concentração de H_2 não foi alterada, enquanto a de N_2 foi. Com isso, sabemos que a análise desses experimentos nos permitirá encontrar o expoente do N_2 , isto é, a **ordem de reação em relação ao N_2**.

Ocorre assim:

No modo mais detalhado, a gente faz uma relação entre as velocidades do experimento 1 e do experimento 2. Quando você vir relação entre equações, leia divisão. Além da divisão, podemos igualar o k₁ com k₂, uma vez que a constante de velocidade (k) é sempre igual para duas reações iguais em temperaturas iguais (mesmo que os componentes dessas reações estejam em concentrações molares diferentes). Aqui eu vou utilizar a divisão das leis de velocidade.

O que eu sei:

 $V_1 = k_1 \cdot [H_2]^{\alpha} \cdot [N_2]^{\beta}$ $V_2 = k_2 \cdot [H_2]^{\alpha} \cdot [N_2]^{\beta}$ $k_1 = k_2 = k$



O que eu faço:

$$V_1/V_2 = k_1.[H_2]^{\alpha}.[N_2]^{\beta} / k_2.[H_2]^{\alpha}.[N_2]^{\beta}$$

- Como $k_1 = k_2$, substituímos ambos por k, e então eles podem se cancelar; $V_1/V_2 = \frac{k}{k} [H_2]^{\alpha} [N_2]^{\beta} / \frac{k}{k} [H_2]^{\alpha} [N_2]^{\beta}$
- Agora substituímos as concentrações dos compostos pelos valores da tabela e seguimos a equação: $2,5.10^{-6} / 7,5.10^{-6} = (0,5)^{\alpha}.(0,1)^{\beta}/(0,5)^{\alpha}.(0,3)^{\beta}$

$$\frac{2,5.10^{-6}}{7,5.10^{-6}} = \frac{(0,5)^{\alpha}}{(0,5)^{\alpha}} \times \frac{(0,1)^{\beta}}{(0,3)^{\beta}}$$

$$\frac{1}{3} = \frac{(1)^{\beta}}{(3)^{\beta}}$$

$$\beta = 1$$

Concluímos, assim, que a ordem de reação para N₂ é 1.

Do experimento 1 para o experimento 3, a concentração de N₂ não foi alterada, enquanto a de H₂ foi. Com isso, sabemos que a análise desses experimentos nos permitirá encontrar o expoente do H₂, isto é, a **ordem de reação em relação ao H**₂.

• O procedimento é idêntico ao anterior, só que pegamos as informações dos experimentos 1 e 3:

$$V_{1}/V_{3} = k_{1}.[H_{2}]^{\alpha}.[N_{2}]^{\beta} / k_{3}.[H_{2}]^{\alpha}.[N_{2}]^{\beta}$$

$$V_{1}/V_{3} = k.[H_{2}]^{\alpha}.[N_{2}]^{\beta} / k.[H_{2}]^{\alpha}.[N_{2}]^{\beta}$$

$$2,5.10^{-6} / 1.10^{-5} = (0,5)^{\alpha}.(0,1)^{\beta}/(1)^{\alpha}.(0,1)^{\beta}$$

• Repare que $V_3 = 10^{-5}$. Colocando em base 10^{-6} , fica $V_3 = 10.10^{-6}$:

$$\frac{2,5.10^{-6}}{10.10^{-6}} = \frac{(0,5)^{\alpha}}{(1)^{\alpha}} \times \frac{(0,1)^{\beta}}{(0,1)^{\beta}}$$

$$\frac{1}{4} = \frac{(1)^{\alpha}}{(2)^{\alpha}}$$

$$\frac{1}{2^{2}} = \frac{(1)^{\alpha}}{(2)^{\alpha}}$$

$$\alpha = 2$$



- Concluímos, assim, que a ordem de reação para H₂ é 2.
 Este procedimento, contudo, é muito longo e formal. Na prática, iremos utilizar um muito mais simples, que, com o treino, permitirá você saber a ordem de reação (α e β) apenas olhando para a tabela e fazendo poucos cálculos mentais. É o seguinte:
- Assim como o procedimento anterior, a gente seleciona dois experimentos em que a concentração de um dos reagentes permaneça constante e a do outro varie;
- Experimentos 1 e 2: H₂ constante e N₂ varia; ou seja, encontraremos β;

Experimento	[H ₂] (mol/L)	[N ₂] (mol/L)	Velocidade
			(mol/L.s)
1	0,5	0,1 x 3	$2,5.10^{-6}$ $\times 3$
2	0,5	0,3	7,5.10 ⁻⁶
3	1	0,1	1.10 ⁻⁵

• Como vemos, a concentração de N_2 é multiplicada por 3 e a velocidade também. O quanto $[N_2]$ variou elevado a β tem que ser igual ao quanto a velocidade variou:

$$3^{\beta} = 3$$

$$3^{\beta} = 3^{1}$$

 $\beta = 1$

• Experimentos 1 e 3: N₂ constante e H₂ varia; ou seja, encontraremos α;

Experimento	[H ₂] (mol/L)	[N ₂] (mol/L)	Velocidade
			(mol/L.s)
1	0,5	0,1	2,5.10 ⁻⁶
2	0,5	0,3	7,5.10 ⁻⁶
3	1	0,1	1.10 ⁻⁵

Como vemos, a concentração de H₂ é multiplicada por 2 e a velocidade é multiplicada por 4, ou seja, 2².
 O quanto [H₂] variou elevado a α tem que ser igual ao quanto a velocidade variou:

$$2^{\alpha} = 4$$

$$\frac{2}{2}\alpha = \frac{2}{2}$$

 $\alpha = 2$

Agora, ao fim desse processo, podemos determinar que a lei de velocidade é v = k.[H₂]².[N₂] e que a ordem da reação é 3 (α + β = 2 + 1 = 3), ou seja, esta é uma reação de 3ª ordem.

Diante de tudo isso, Guldberg e Waage cunharam a lei da velocidade, lei de Guldberg-Waage, lei de ação das massas ou lei cinética, que diz o seguinte: a velocidade de uma reação química é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes elevados a expoentes determinados experimentalmente.



Molecularidade

A molecularidade de uma **reação elementar** nos indica a quantidade de moléculas que reagiram para formar os produtos da reação. Se na reação ocorre somente o rearranjo ou a decomposição de 1 molécula reagente, ela é **unimolecular**. Se ocorre choque entre 2 moléculas reagentes, ela é **bimolecular**. Se ocorre choque entre 3 moléculas reagentes, é **trimolecular**.

Exemplo: 2 NO_{2 (g)} + O_{3 (g)} \rightarrow N₂O_{5 (g)} + O_{2 (g)} \rightarrow 2 moléculas de NO₂ mais 1 de O₃ \rightarrow reação trimolecular ou de molecularidade 3.

Repare que a molecularidade, nas reações elementares, pode ser encontrada pela soma dos **coeficientes estequiométricos** dos reagentes ou determinada pela ordem de reação ($v = [NO_2]^2[O_3]$, 3^a ordem).

Nas **reações não elementares**, determinaremos a molecularidade de cada etapa do mecanismo de reação separadamente, visto que cada etapa da reação consiste em uma reação elementar.

Exemplo: Reação global $NO_{2(g)} + CO_{(g)} \rightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)}$, constituída pelas etapas:

- I. $NO_{2(g)} + NO_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + NO_{3(g)} \rightarrow bimolecular$
- II. $NO_{3(g)} + CO_{(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + CO_{2(g)} \rightarrow bimolecular$
- Concluímos, assim, que a ordem de reação para H₂ é 2.

Este procedimento, contudo, é muito longo e formal. Na prática, iremos utilizar um muito mais simples, que, com o treino, permitirá você saber a ordem de reação (α e β) apenas olhando para a tabela e fazendo poucos cálculos mentais. É o seguinte:

- Assim como o procedimento anterior, a gente seleciona dois experimentos em que a concentração de um dos reagentes permaneça constante e a do outro varie;
- Experimentos 1 e 2: H₂ constante e N₂ varia; ou seja, encontraremos β;

Experimento	[H ₂] (mol/L)	[N ₂] (mol/L)	Velocidade
			(mol/L.s)
1	0,5	0,1 x 3	$2,5.10^{-6}$ $\times 3$
2	0,5	0,3	7,5.10 ⁻⁶
3	1	0,1	1.10 ⁻⁵

• Como vemos, a concentração de N₂ é multiplicada por 3 e a velocidade também. O quanto [N₂] variou elevado a β tem que ser igual ao quanto a velocidade variou:

$$3^{\beta} = 3$$

$$3^{\beta} = 3^{1}$$

$$\beta = 1$$



• Experimentos 1 e 3: N₂ constante e H₂ varia; ou seja, encontraremos α;

Experimento	[H ₂] (mol/L)	[N ₂] (mol/L)	Velocidade
			(mol/L.s)
1	0,5	0,1	2,5.10 ⁻⁶
2	0,5	0,3	7,5.10 ⁻⁶
3	1	0,1	1.10 ⁻⁵

Como vemos, a concentração de H₂ é multiplicada por 2 e a velocidade é multiplicada por 4, ou seja, 2².
 O quanto [H₂] variou elevado a α tem que ser igual ao quanto a velocidade variou:

$$2^{\alpha} = 4$$

$$\frac{2}{2}\alpha = \frac{2}{2}$$

$$\alpha = 2$$

• Agora, ao fim desse processo, podemos determinar que a lei de velocidade é $\mathbf{v} = \mathbf{k}.[\mathbf{H}_2]^2.[\mathbf{N}_2]$ e que a ordem da reação é 3 ($\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$), ou seja, esta é uma **reação de 3**^a **ordem**.

Diante de tudo isso, Guldberg e Waage cunharam a lei da velocidade, lei de Guldberg-Waage, lei de ação das massas ou lei cinética, que diz o seguinte: a velocidade de uma reação química é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes elevados a expoentes determinados experimentalmente.

Quer ver este material pelo Dex? Clique aqui

Exercícios

1. Considerando que em uma reação hipotética $A \rightarrow B + C$ observou-se a seguinte variação na concentração de A em função do tempo:

A (mol L ⁻¹)	0,240	0,200	0,180	0,162	0,153
Tempo (s)	0	180	300	540	840

A velocidade média (V_m) da reação no intervalo de 180 a 300 segundos é

- a) $1,66 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- **b)** $3.32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- c) $1,66 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- **d)** $0.83 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- **e)** $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- 2. De um modo geral, a ordem de uma reação é importante para prever a dependência de sua velocidade em relação aos seus reagentes, o que pode influenciar ou até mesmo inviabilizar a obtenção de um determinado composto. Sendo assim, os dados da tabela abaixo mostram uma situação hipotética da obtenção do composto "C", a partir dos reagentes "A" e "B".

 	[A]	[B]	Velocidade inicial
Experimento	$mol \cdot L^{-1}$	$mol \cdot L^{-1}$	(mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
01	0,1	0,1	4.0×10^{-5}
02	0,1	0,2	4.0×10^{-5}
03	0,2	0,1	16,0×10 ⁻⁵

A partir dos dados da tabela acima, é correto afirmar que a reação: $A + B \rightarrow C$, é de:

- a) 2ª ordem em relação a "A" e de ordem zero em relação a "B"
- b) 1ª ordem em relação a "A" e de ordem zero em relação a "B"
- c) 2ª ordem em relação a "B" e de ordem zero em relação a "A"
- d) 1ª ordem em relação a "B" e de ordem zero em relação a "A"
- e) 1ª ordem em relação a "A" e de 1ª ordem em relação a "B"



- **3.** A reação química entre dois reagentes ocorre de tal forma que, ao se triplicar a concentração do reagente A, mantendo-se fixa a concentração do reagente B, observa-se o aumento de nove vezes na velocidade inicial de reação. Por outro lado, a variação da concentração do reagente B não acarreta mudança da velocidade inicial da reação. Assim, é correto afirmar que a equação geral da lei de velocidade da reação, onde v é a velocidade inicial e k é a constante de velocidade, é:
 - a) V = k
 - b) v = k[reagente A]
 - $v = k[reagente A]^2$
 - d) $v = k[reagente A]^3$
 - e) v = k[reagente A][reagente B]
- 4. Considere a reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio:

$$2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

Considerando que a velocidade de desaparecimento do pentóxido de dinitrogênio seja de $6 \cdot 10^{-3} \, \text{mol} \cdot \text{L}^- \cdot \text{s}^-$, assinale a alternativa que apresenta o valor **correto** para a velocidade de aparecimento NO_2 expressa em $mol \cdot \text{L}^- \cdot \text{s}^-$.

- a) $18 \cdot 10^{-3}$
- **b)** $24 \cdot 10^{-3}$
- **c)** $6 \cdot 10^{-3}$
- d) $12 \cdot 10^{-3}$
- **e)** 3.10⁻³



Preparar o sagrado cafezinho de todos os dias, assar o p\u00e3o de queijo e reunir a fam\u00edlia para almo\u00e7ar no domingo. Tarefas simples e do cotidiano ficar\u00e3o mais caras a partir desta semana. O pre\u00e7o do g\u00e1s de cozinha ser\u00e1 reajustado pelas distribuidoras pela segunda vez este ano, com isso, cozinhar ficar\u00e1 mais caro. A equa\u00e7\u00e3o qu\u00eamica que mostra a queima do butano (g\u00e1s de cozinha), em nossas resid\u00eancias \u00e9:

$$C_4 H_{10(g)} + \frac{13}{2} O_{2(g)} \rightarrow 4 C O_{2(g)} + 5 H_2 O_{(\ell)}$$

O quadro abaixo ilustra a variação da concentração do gás butano em mols/L em função do tempo:

[C ₄ H _{10(g)}](mol/L)	22,4	20,8	18,2	16,6	15,4	14,9
Tempo (horas)	0	1	2	3	4	5

As velocidades médias da queima do gás de cozinha nos intervalos entre 0 a 5 e 1 a 3 horas são respectivamente:

- a) $-1.5 \text{ mols } / \text{L} \cdot \text{h}$ e $-2.1 \text{ mols } / \text{L} \cdot \text{h}$
- b) $1.5 \text{mols/L} \cdot \text{h}$ e $2.1 \text{mols/L} \cdot \text{h}$
- c) $1.5 \text{ mols } / \text{L} \cdot \text{h}$ e $-2.1 \text{ mols } / \text{L} \cdot \text{h}$
- d) 2,1mols/L·h e 1,5mols/L·h
- e) $-1.5 \text{ mols} / \text{L} \cdot \text{h}$ e $2.1 \text{ mols} / \text{L} \cdot \text{h}$
- **6.** Em um laboratório de química, dois estudantes realizam um experimento com o objetivo de determinar a velocidade da reação apresentada a seguir.

$$\mathsf{MgCO_3}(\mathsf{s}) + 2\mathsf{HC}\ell(\mathsf{aq}) \ \to \ \mathsf{MgC}\ell_2(\mathsf{aq}) + \mathsf{H}_2\mathsf{O}(\ell) + \mathsf{CO}_2(\mathsf{g})$$

Sabendo que a reação ocorre em um sistema aberto, o parâmetro do meio reacional que deverá ser considerado para a determinação da velocidade dessa reação é

- a) a diminuição da concentração de íons Mg²⁺.
- **b)** o teor de umidade no interior do sistema.
- c) a diminuição da massa total do sistema.
- d) a variação da concentração de íons $C\ell^-$.
- e) a elevação da pressão do sistema.



7. Os veículos emitem óxidos de nitrogênio que destroem a camada de ozônio. A reação em fase gasosa ocorre em duas etapas:

1ª etapa:
$$O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$$
 (lenta)

2ª etapa:
$$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$$
 (rápida)

A lei de velocidade para a reação é

- a) $v = k[O_3][NO_2]$
- **b)** $v = k[NO_2][NO_3]$
- c) $v = k[O_2][NO_3]$
- **d)** $v = k[N_2O_5]$
- **e)** $v = k[N_2O_4]$
- **8.** A reação entre os íons brometo e bromato, em meio aquoso e ácido, pode ser representada pela seguinte equação química balanceada:

$$5Br^{-}_{(aq)} + BrO^{-}_{3(aq)} + 6H^{+}_{(aq)} \rightarrow 3Br_{2(aq)} + 3H_{2}O_{(\ell)}$$

Sabendo que a velocidade de desaparecimento do íon bromato é igual a $5,63 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, assinale a alternativa que apresenta o valor CORRETO para a velocidade de aparecimento do bromo, Br_2 , expressa em $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

- a) $1,69 \times 10^{-5}$
- **b)** $5,63 \times 10^{-6}$
- c) $1,90 \times 10^{-6}$
- d) $1,13 \times 10^{-6}$
- e) $1,80 \times 10^{-16}$



9. Na reação

$$NO_{2(g)} + CO_{(g)} \to CO_{2(g)} + NO_{(g)}$$

a lei cinética é de segunda ordem em relação ao dióxido de nitrogênio e de ordem zero em relação ao monóxido de carbono. Quando, simultaneamente, dobrar-se a concentração de dióxido de nitrogênio e reduzir-se a concentração de monóxido de carbono pela metade, a velocidade da reação

- a) será reduzida a um quarto do valor anterior.
- b) será reduzida à metade do valor anterior.
- c) não se alterará.
- d) duplicará.
- e) aumentará por um fator de 4 vezes.
- **10.** A síntese do álcool *terc*-butílico pode ser realizada via substituição nucleofílica de 1ª ordem, a partir do cloreto de *terc*-butila, de acordo com as etapas descritas.

I.
$$(CH_3)_3C-C\ell \rightarrow (CH_3)_3C^+ + C\ell^-$$
 (lenta)

II.
$$(CH_3)_3C^+ + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C-OH_2^+$$
 (rápida)

III.
$$(CH_3)_3C-OH_2^+ \rightarrow (CH_3)_3C-OH + H^+$$
 (rápida)

A velocidade v para essa reação de síntese é expressa por

- a) $k[(CH_3)_3C-C\ell]$
- **b)** $k[(CH_3)_3C-OH_2^+]$
- c) $k[(CH_3)_3C^+]^2[C\ell^-]$
- d) $k[(CH_3)_3C-OH][H^+]$
- e) $k[(CH_3)_3C^+][(CH_3)_3C-OH_2^+]$



Gabarito

1. A

$$Vm = \frac{\left| [\ \]_f - [\ \]_i \right|}{t_f - t_i} = \frac{\left| 0.180 - 0.200 \right|}{300 - 180} = 1,66 \cdot 10^{-4} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

2. A

Experimento	[A] mol·L ⁻¹	[B] mol · L ⁻¹	Velocidade inicial (mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
01	0,1	0,1	4,0 × 10 ⁻⁵
02	0,1	0,2	4,0 × 10 ⁻⁵
03	0,2	0,1	16,0 × 10 ⁻⁵ ₹

No experimento 01 para 02 ao se dobrar a concentração de B, a velocidade da reação não se altera, portanto, a concentração de B, não influencia na velocidade da reação.

No experimento 02 para 03, ao se dobrar a concentração de A, a velocidade da reação irá quadruplicar. Assim, a lei de velocidade será dada por:

$$v = k \cdot [A]^2 [B]^0$$

Conclusão: A reação será de segunda ordem em relação a A e de ordem zero em relação a B.

3. C

Supondo uma velocidade inicial de 1mol/L·s, se triplicada seu valor será de 3mol/L·s, se isso acontecer, a velocidade da reação irá aumentar 9 vezes o valor inicial da velocidade.

Assim, ao triplicar, o valor do reagente A, a velocidade da reação triplica, ou seja, será 9 vezes maior, em um processo de segunda ordem.

Como o reagente B não interfere na velocidade final da reação ele será de ordem zero.

Assim, a lei de velocidade será: v = k [reagente A]².

4. D

A velocidade de aparecimento do dióxido de nitrogênio é o dobro da velocidade de desaparecimento do pentóxido de dinitrogênio. Assim será o dobro de $6 \cdot 10^{-3} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ou seja, $12 \cdot 10^{-3} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

5. E

Vmédia₍₀₋₅₎ =
$$\frac{\Delta[\]}{\Delta t}$$
 :: $\frac{\left|\ 14,9-22,4\right|}{5-0}$ = 1,5 mols / L·h

$$Vm\acute{e}dia_{(1-3)} = \frac{\Delta[\]}{\Delta t} :: \frac{\left|\ 16,6-20,8\right|}{3-1} = 2,1\ mols\ /\ L\cdot h$$

6. C

Como o gás carbônico escapa do sistema aberto, pode-se medir a massa total do sistema e verificar a sua diminuição.



7. A

A etapa determinante da velocidade de uma reação química é sempre a etapa lenta, assim a lei da velocidade será em função da 1ª etapa:

1ª etapa:
$$O_3 + NO_2 \rightarrow O_2 + NO_3$$
 (lenta)
 $v = k[O_3][NO_2]$

8. A

Teremos, a partir da equação química, balanceada, fornecida no enunciado:

$$\begin{split} &5Br^-_{(aq)} + 1BrO^-_{3(aq)} + 6H^+_{(aq)} \rightarrow 3Br_{2(aq)} + 3H_2O_{(\ell)} \\ &\frac{v_{Br^-}}{5} \quad \frac{v_{BrO^-_3}}{1} \quad \frac{v_{H^+}}{6} \quad \frac{v_{Br_2}}{3} \quad \frac{v_{H_2O}}{3} \\ &\frac{v_{BrO^-_3}}{1} = \frac{v_{Br_2}}{3} \\ &\frac{5,63\times10^{-6}\,\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}}{1} = \frac{v_{Br_2}}{3} \\ &v_{Br_2} = 16,89\times10^{-6}\,\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} = 1,689\times10^{-6}\,\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \\ &v_{Br_2} = 1,69\times10^{-6}\,\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \end{split}$$

9. E

A lei cinética é de segunda ordem em relação ao dióxido de nitrogênio (expoente dois) e de ordem zero (expoente zero) em relação ao monóxido de carbono, então:

$$v = k[NO_2]^2[CO]^0$$
$$v_{inicial} = k[NO_2]^2$$

Ao dobrar-se a concentração de dióxido de nitrogênio e reduzir-se a concentração de monóxido de carbono pela metade, teremos:

$$v = k(2 \times [NO_2])^2 \left(\frac{1}{2} \times [CO]\right)^0$$

$$v = k(2 \times [NO_2])^2 \left(\frac{1}{2} \times [CO]\right)^0$$

$$v = k \times 4[NO_2]^2 = 4 \underbrace{k[NO_2]^2}_{\substack{\text{velocidade inicial}}}$$

$$v = 4 \times v_{inicial}$$

A velocidade v para essa reação de síntese é expressa pela equação referente à etapa lenta: