

# Mecanismos Reacionais

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensí, Coordenação de Química

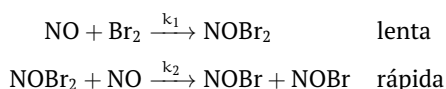


## Nível I

### PROBLEMA 1.1

3F01

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o bromo:



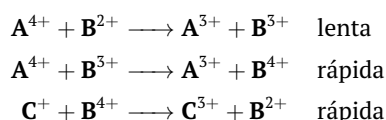
**Assinale** a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- |  |  |
|--|--|
| <b>A</b> $v = k[\text{NO}]$                | <b>B</b> $v = k[\text{Br}_2]$            |
| <b>C</b> $v = k[\text{NO}]^2$              | <b>D</b> $v = k[\text{NO}][\text{Br}_2]$ |
| <b>E</b> $v = k[\text{NO}][\text{NOBr}_2]$ |  |

### PROBLEMA 1.2

3F02

O seguinte mecanismo foi proposto.



**Assinale** a alternativa *incorreta*.

- A** A reação global é  $\text{C}^+ + 2\text{A}^{4+} \longrightarrow \text{C}^{3+} + 2\text{A}^{3+}$ .
- B** O cátion  $\text{B}^{2+}$  é catalisador da reação.
- C** Os cátions  $\text{B}^{3+}$  e  $\text{B}^{4+}$  são intermediários da reação.
- D** A lei de velocidade é  $v = k[\text{C}^+][\text{A}^{4+}]$ .
- E** A reação possui cinética de segunda ordem.

### PROBLEMA 1.3

3F03

Considere as proposições.

1. No equilíbrio, as constantes de velocidade das reações direta e inversa são iguais.
2. A constante de equilíbrio de uma reação é igual à constante de velocidade da reação direta dividida pela constante de velocidade da reação inversa.
3. Em uma reação que é uma série de etapas de equilíbrio, a constante de equilíbrio total é igual ao produto de todas as constantes de velocidade das reações diretas dividido pelo produto de todas as constantes de velocidade das reações inversas.
4. O aumento da concentração de um produto aumenta a velocidade da reação inversa e, por isso, a velocidade da reação direta também tem de aumentar.

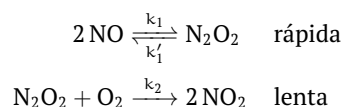
**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| <b>A</b> 2        | <b>B</b> 3        |
| <b>C</b> 2 e 3    | <b>D</b> 1, 2 e 3 |
| <b>E</b> 2, 3 e 4 |                   |

### PROBLEMA 1.4

3F05

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre o óxido nítrico e o oxigênio:



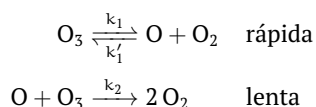
**Assinale** a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- |  |  |
|--|--|
| <b>A</b> $v = k_1[\text{NO}]$                                | <b>B</b> $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{O}_2]$                 |
| <b>C</b> $v = k_1[\text{NO}]^2$                              | <b>D</b> $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1}[\text{O}_2][\text{NO}]$ |
| <b>E</b> $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1}[\text{O}_2][\text{NO}]^2$ |  |

**PROBLEMA 1.5**

3F06

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de decomposição do ozônio:



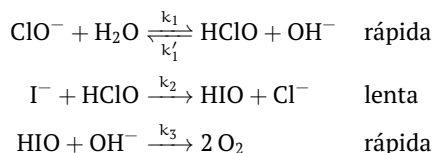
**Assinale** a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- A**  $v = k_1[\text{O}_3]$       **B**  $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{O}_2]$   
**C**  $v = k_1[\text{O}_3]^2$       **D**  $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1} \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$   
**E**  $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$

**PROBLEMA 1.6**

3F07

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de decomposição do ozônio:



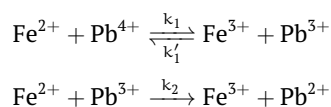
**Assinale** a alternativa com a lei de velocidade de formação do HIO.

- A**  $v = k_1[\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]$   
**B**  $v = \frac{k_1}{k_2}[\text{ClO}^-][\text{I}^-]$   
**C**  $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1}[\text{ClO}^-][\text{I}^-]$   
**D**  $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1} \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-]}{[\text{OH}^-]}$   
**E**  $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1} \frac{[\text{I}^-][\text{ClO}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}$

**PROBLEMA 1.7**

3F08

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de decomposição do ozônio:



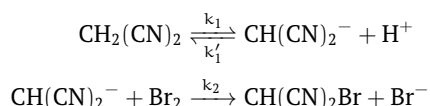
**Assinale** a alternativa com a lei de velocidade de formação do  $\text{Fe}^{3+}$ .

- A**  $v = 2k_1[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]$   
**B**  $v = \frac{2k_1 k_2}{k'_1} \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Pb}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$   
**C**  $v = \frac{2k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Pb}^{4+}]}{k'_1 [\text{Fe}^{3+}] + k_2 [\text{Fe}^{2+}]}$   
**D**  $v = \frac{2k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Pb}^{4+}]^2}{k'_1 [\text{Fe}^{3+}] + k_2 [\text{Fe}^{2+}]}$   
**E**  $v = \frac{2k_1 k_2 [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Pb}^{4+}]}{k_2 [\text{Fe}^{3+}] + k'_1 [\text{Fe}^{2+}]}$

**PROBLEMA 1.8**

3F09

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de dicianoetano com bromo molecular:

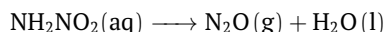


**Assinale** a alternativa com a lei de velocidade da reação.

- A**  $v = k_1[\text{CH}_2(\text{CN})_2]$   
**B**  $v = \frac{k_1 k_2}{k'_1} \frac{[\text{CH}_2(\text{CN})_2][\text{Br}_2]}{[\text{H}^+]}$   
**C**  $v = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_2(\text{CN})_2][\text{Br}_2]}{k_2 [\text{Br}_2] + k'_1 [\text{H}^+]}$   
**D**  $v = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_2(\text{CN})_2]^2 [\text{Br}_2]}{k_2 [\text{Br}_2] + k'_1 [\text{H}^+]}$   
**E**  $v = \frac{k_1 k_2 [\text{CH}_2(\text{CN})_2][\text{Br}_2]}{k'_1 [\text{Br}_2] + k_2 [\text{H}^+]}$

**PROBLEMA 1.9**
**3F10**

Considere a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa:

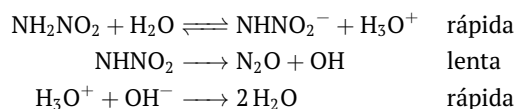


Essa reação possui lei de velocidade:

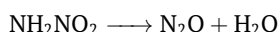
$$v = k \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Três mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

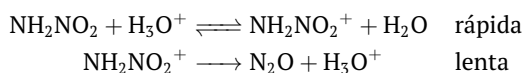
Mecanismo 1



Mecanismo 2



Mecanismo 3

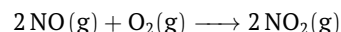


**Assinale** a alternativa que relaciona os mecanismos compatíveis com a lei de velocidade experimental.

- |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| <b>A</b> 1, apenas.     | <b>B</b> 2, apenas.     |
| <b>C</b> 3, apenas.     | <b>D</b> 1 e 2, apenas. |
| <b>E</b> 1 e 3, apenas. |                         |

**PROBLEMA 1.10**
**3F11**

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

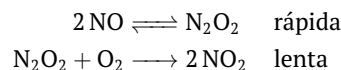


Essa reação possui lei de velocidade:

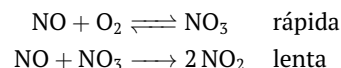
$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Três mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

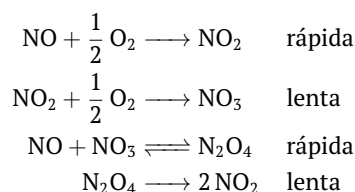
Mecanismo 1



Mecanismo 2



Mecanismo 3



**Assinale** a alternativa que relaciona os mecanismos compatíveis com a lei de velocidade experimental.

- |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| <b>A</b> 1, apenas.     | <b>B</b> 2, apenas.     |
| <b>C</b> 3, apenas.     | <b>D</b> 1 e 2, apenas. |
| <b>E</b> 1 e 3, apenas. |                         |

**PROBLEMA 1.11**
**3F14**

Computadores químicos são sistemas desenvolvidos para resolver diversos problemas de ciência e engenharia, por reações químicas. Um exemplo de aplicação desses computadores é o 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.

**Assinale** a alternativa com o conceito que melhor descreve o princípio de funcionamento do computador químico exemplificado.

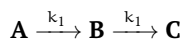
- A** Primeira lei da termodinâmica
- B** Mecanismos reacionais
- C** Entalpia de formação
- D** Princípio de Le Chatelier
- E** Energia de ativação

## Nível II

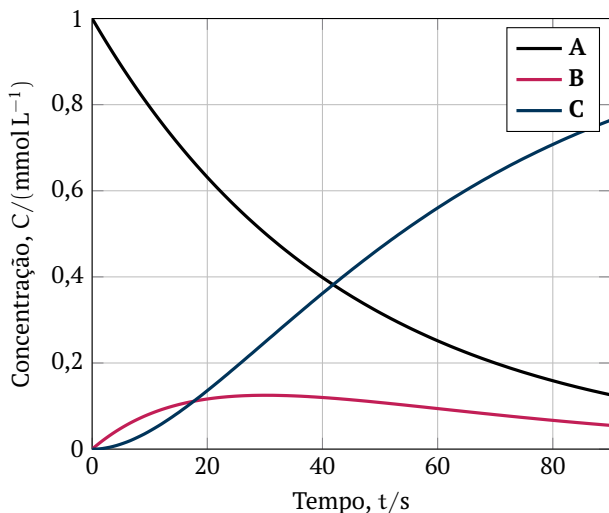
### PROBLEMA 2.1

3F15

Uma amostra contendo inicialmente apenas a espécie **A** sofre uma seqüência de reações,



A reação é realizada sob temperatura constante em um reator de volume fixo.



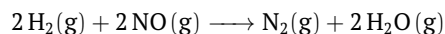
Assinale a alternativa *incorreta*.

- A** O tempo de meia-vida para o consumo de **A** é 30 min.
- B** A constante de velocidade para a transformação de **A** em **B** é  $0,023 \text{ min}^{-1}$ .
- C** A velocidade de formação de **C** é a mesma que a de decomposição de **B**.
- D** A constante  $k_1$  é menor que a constante  $k_2$ .
- E** O valor máximo para a fração molar de **B** é atingido quando sua velocidade de formação é igual à velocidade de formação de **C**.

### PROBLEMA 2.2

3F17

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

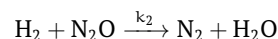
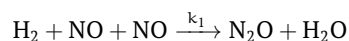


Os resultados a seguir foram obtidos no estudo da cinética dessa reação:

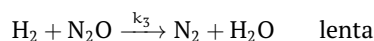
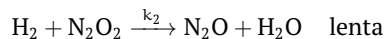
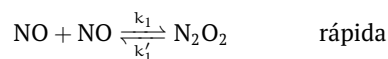
#	$P_{\text{H}_2}$ / torr	$P_{\text{NO}}$ / torr	$v_{\text{N}_2}$ / (torr s <sup>-1</sup> )
1	289	400	1,60
2	147	400	0,77
3	400	300	1,03
4	400	152	0,25

Dois mecanismos foram propostos para a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa.

Mecanismo 1



Mecanismo 2

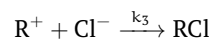
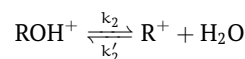
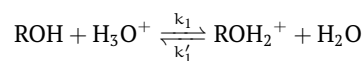


- a. Determine** a lei de velocidade experimental para a reação.
- b. Determine** qual dos mecanismos é mais plausível.

### PROBLEMA 2.3

3F19

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de substituição entre 2-metilpropan-2-ol, ROH e cloreto formando 2-cloro-2-metilpropano RCl.

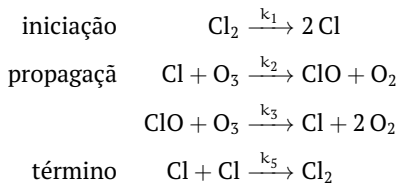


**Determine** a lei de velocidade para essa reação.

**PROBLEMA 2.4**

3F20

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás cloro e ozônio.

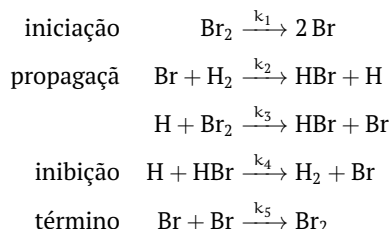


Determine a lei de velocidade para essa reação.

**PROBLEMA 2.5**

3F21

O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás hidrogênio e bromo.

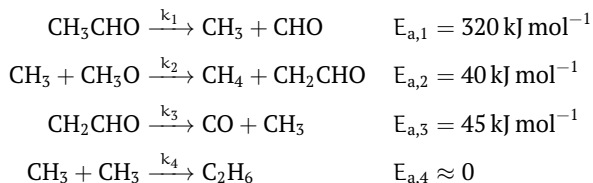


Determine a lei de velocidade para essa reação.

**PROBLEMA 2.6**

3F22

O mecanismo de Rice-Herzfeld para a decomposição térmica do acetaldeído é:

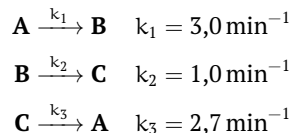


- Determine a lei de velocidade para essa reação.
- Determine a energia de ativação efetiva dessa reação.

**PROBLEMA 2.7**

3F26

Em fase gasosa uma reação ocorre conforme o seguinte mecanismo a 300 K:



A energia de ativação para a formação de **C** é  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  maior que a energia de ativação para a formação de **B** e que a energia de ativação para a formação de **A** é  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  menor que a energia de ativação para a formação de **B**. Em um experimento, as pressões de **A**, **B** e **C** são 50 kPa, 80 kPa e 8 kPa, respectivamente. Após o equilíbrio ser atingido o sistema é aquecido até 400 K.

- Determine a composição do equilíbrio a 300 K.
- Determine a composição do equilíbrio a 400 K.

**PROBLEMA 2.8**

3F27

A reação de isomerização do cis-but-2-eno formando trans-but-2-eno, mais estável por  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ocorre em fase gasosa em uma única etapa com energia de ativação de  $264 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O mecanismo proposto para a reação catalisada é baseado em cinco etapas:

- Dissociação do iodo molecular.
- Um dos átomos de iodo é adicionado a um dos átomos de carbono com ligação dupla. O sistema molecular formado encontra-se a  $118 \text{ kJ mol}^{-1}$  acima dos reagentes.
- 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.
- 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.
- Formação do iodo molecular, liberando  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$  de energia.

Baseado nessas informações:

- Apresente as reações químicas que ocorrem em cada etapa da reação catalisada para formar a reação global.
- Esboce os perfis de energia para a reação de isomerização com e sem a presença de catalisador.
- Apresente a lei de velocidade para a reação catalisada.

# Gabarito

## Nível I

1. **D**      2. **D**      3. **C**      4. **E**      5. **E**  
6. **E**      7. **C**      8. **C**      9. **A**      10. **D**  
11. **B**

## Nível II

1. **D**
2. a.  $v = k[\text{H}_2]^2[\text{NO}]$   
b. Percebe-se com base na molecularidade das etapas elementares que o mecanismo 2 é mais plausível, visto que todas as etapas desse mecanismo são bimoleculares. A primeira etapa do mecanismo 1 supõe uma colisão termolecular, tornando essa proposta menos provável.
3.  $v = \frac{k_a[\text{ROH}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{I}^-]}{k_b[\text{ROH}] + k_c[\text{I}^-]}$
4.  $v = 2k_2[\text{O}_3]\sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_4}}$
5.  $v = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]}$
6. a.  $v = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$   
b.  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$
7. a.  $P_A = 27 \text{ kPa}$ ,  $P_B = 81 \text{ kPa}$ ,  $P_C = 30 \text{ kPa}$   
b.  $P_A = 36 \text{ kPa}$ ,  $P_B = 40 \text{ kPa}$ ,  $P_C = 108 \text{ kPa}$
8. -