# Neutralização

#### **Gabriel Braun**

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



[FALAR DE ÁCIDOS QUE SE DECOMPÕE EM GASES: H2CO3, H2SO3, H2S2O3]

# Nível I

#### PROBLEMA 0.1

3F01

3F02

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

$$NO + Br_2 \xrightarrow{k_1} NOBr_2$$
 lenta  $NOBr_2 + NO \xrightarrow{k_2} NOBr + NOBr$  rápida

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

$$\mathbf{A} \quad \mathbf{v} = \mathbf{k}[\mathbf{NO}]$$

$$\mathbf{B} \quad \mathbf{v} = \mathbf{k}[\mathbf{B}\mathbf{r}_2]$$

$$v = k[NO]^2$$

$$\mathbf{D} \quad \mathbf{v} = \mathbf{k}[\mathsf{NO}][\mathsf{Br}_2]$$

$$\mathbf{E}$$
  $v = k[NO][NOBr_2]$ 

PROBLEMA 0.2

O seguinte mecanismo foi proposto.

$$\mathbf{A}^{4+} + \mathbf{B}^{2+} \longrightarrow \mathbf{A}^{3+} + \mathbf{B}^{3+}$$
 lenta

$$\boldsymbol{A}^{4+} + \boldsymbol{B}^{3+} \longrightarrow \boldsymbol{A}^{3+} + \boldsymbol{B}^{4+} \quad \text{rápida}$$

$$\mathbf{C}^+ + \mathbf{B}^{4+} \longrightarrow \mathbf{C}^{3+} + \mathbf{B}^{2+}$$
 rápida

Assinale a alternativa incorreta.

**A** A reação global é 
$$\mathbf{C}^+ + 2 \mathbf{A}^{4+} \longrightarrow \mathbf{C}^{3+} + 2 \mathbf{A}^{3+}$$
.

**B** O cátion  $\mathbf{B}^{2+}$  é catalisador da reação.

**C** Os cátions  $\mathbf{B}^{3+}$  e  $\mathbf{B}^{4+}$  são intermediários da reação.

**D** A lei de velocidade é  $v = k[\mathbf{C}^+][\mathbf{A}^{4+}]$ .

E A reação possui cinética de segunda ordem.

## PROBLEMA 0.3

3F03

Considere as proposições.

- No equilíbrio, as constantes de velocidade das reações direta e inversa são iguais.
- 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*.

A 2

- В
- **C** 2 e 3
- **D** 1, 2 e 3
- **E** 2, 3 e 4

### PROBLEMA 0.4

3F05

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

$$2 \text{ NO} \xrightarrow{k_1} N_2 O_2$$
 rápida

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2 NO_2$$
 lenta

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

$$\mathbf{B} \quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{k}_1}{\mathbf{k}_2} [\mathbf{O}_2]$$

$$\mathbf{C}$$
  $v = k_1[NO]^2$ 

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

$$O_3 \stackrel{k_1}{\underset{k'_1}{\longleftarrow}} O + O_2$$
 rápida

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2 O_2$$
 lenta

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

$$\mathbf{D} \ \ \nu = \frac{k_1 k_2}{k_1'} \frac{[O_3]}{[O_2]}$$

## PROBLEMA 0.6

3F07

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

$$ClO^- + H_2O \xrightarrow[k_1]{k_1} HClO + OH^- \quad r\'{a}pida$$

$$I^- + HClO \xrightarrow{k_2} HIO + Cl^-$$
 lenta

$$HIO + OH^{-} \xrightarrow{k_3} 2 O_2$$
 rápida

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

$$\nu = k_1[ClO^-][H_2O]$$

$$\mathbf{B} \quad \nu = \frac{k_1}{k_2} [\text{ClO}^-][\text{I}^-]$$

$$\nu = \frac{k_1 k_2}{k'_1} [ClO^-][I^-]$$

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

$$Fe^{2+} + Pb^{4+} \xrightarrow[]{k_1} Fe^{3+} + Pb^{3+}$$

$$Fe^{2+} + Pb^{3+} \xrightarrow{\quad k_2 \quad} Fe^{3+} + Pb^{2+}$$

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

$$\label{eq:numbers} \text{B} \quad \nu = \frac{2k_1k_2}{k_1'} \frac{[Fe^{2+}]^2[Pb^{4+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \textbf{C} & \nu = \frac{2k_1k_2[Fe^{2+}]^2[Pb^{4+}]}{k_1'[Fe^{3+}] + k_2[Fe^{2+}]} \end{array}$$

## PROBLEMA 0.8

3F09

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

$$CH_2(CN)_2 \xrightarrow{k_1 \atop k'_1} CH(CN)_2^- + H^+$$

$$CH(CN)_2{}^- + Br_2 \xrightarrow{\ k_2 \ } CH(CN)_2Br + Br^-$$

Assinale a alternativa com a lei de velocidade da reação.

$$\mathbf{A} \quad \mathbf{v} = \mathbf{k}_1[\mathbf{C}\mathbf{H}_2(\mathbf{C}\mathbf{N})_2]$$

$$\label{eq:number_v} \boxed{\textbf{C}} \quad \nu = \frac{k_1 k_2 [C H_2 (C N)_2] [B r_2]}{k_2 [B r_2] + k_1' [H^+]}$$

$$\label{eq:varphi} \boxed{\textbf{E}} \quad \nu = \frac{k_1 k_2 [C H_2 (C N)_2] [B r_2]}{k_1' [B r_2] + k_2 [H^+]}$$

Considere a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa:

$$NH_{2}NO_{2}(aq) \longrightarrow N_{2}O\left(g\right) + H_{2}O\left(l\right)$$

Essa reação possui lei de velocidade:

$$\nu=k\frac{[NH_2NO_2]}{[H_3O^+]}$$

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

Mecanismo 1

$$NH_2NO_2 + H_2O \Longrightarrow NHNO_2^- + H_3O^+$$
 rápida 
$$NHNO_2 \longrightarrow N_2O + OH \qquad lenta$$
 
$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O \qquad rápida$$

Mecanismo 2

$$NH_2NO_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$$

Mecanismo 3

$$NH_2NO_2 + H_3O^+ \Longrightarrow NH_2NO_2^+ + H_2O$$
 rápida  $NH_2NO_2^+ \longrightarrow N_2O + H_3O^+$  lenta

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

- A 1, apenas.
- **B** 2, apenas.
- **c** 3, apenas.
- **D** 1 e 2, apenas.
- E 1 e 3, apenas.

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

$$2 NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2 NO_2(g)$$

Essa reação possui lei de velocidade:

$$\nu = k[NO]^2[O_2]$$

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

Mecanismo 1

$$\begin{array}{ccc} 2\,\text{NO} & \Longrightarrow N_2 O_2 & \text{ rápida} \\ N_2 O_2 + O_2 & \longrightarrow 2\,\text{NO}_2 & \text{ lenta} \end{array}$$

Mecanismo 2

$$NO + O_2 \Longrightarrow NO_3$$
 rápida  
 $NO + NO_3 \longrightarrow 2 NO_2$  lenta

Mecanismo 3

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$$
 rápida  
 $NO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_3$  lenta  
 $NO + NO_3 \Longleftrightarrow N_2O_4$  rápida  
 $N_2O_4 \longrightarrow 2NO_2$  lenta

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

- **A** 1, apenas.
- **B** 2, apenas.
- **c** 3, apenas.
- **D** 1 e 2, apenas.
- E 1 e 3, apenas.

## PROBLEMA 0.11

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.

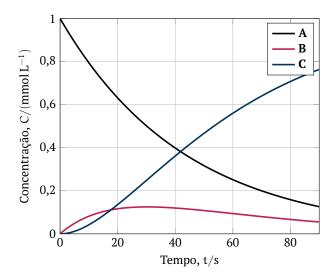
- A Primeira lei da termodinâmica
- **B** Mecanismos reacionais
- c Entalpia de formação
- Princípio de Le Chatelier
- E Energia de ativação

3F15

Uma amostra contendo inicialmente apenas a espécie  ${\bf A}$  sofre uma seqência de reações,

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \xrightarrow{k_1} \mathbf{C}$$

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 consuo de A é 30 min.
- **B** A constante de velocidade para a transformação de A em  $B \in 0,023$ 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 0.13** 3F17

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

$$2 H_2(g) + 2 NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2 H_2O(g)$$

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

() #	P <sub>H2</sub> /Torr	P <sub>NO</sub> /Torr	$\nu_{N_2}$ /(Torr s $^{-1}$ )
() 1	289	400	1,60
$\tilde{2}$	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

$$H_2 + NO + NO \xrightarrow{k_1} N_2O + H_2O$$

$$H_2 + N_2O \xrightarrow{k_2} N_2 + H_2O$$

Mecanismo 2

$$NO + NO \xrightarrow[k_1]{k_1'} N_2O_2$$
 rápida  $H_2 + N_2O_2 \xrightarrow{k_2} N_2O + H_2O$  lenta  $H_2 + N_2O \xrightarrow{k_3} N_2 + H_2O$  lenta

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

# PROBLEMA 0.14

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.

$$\begin{aligned} ROH + H_3O^+ &\xrightarrow[k_1]{k_1'} ROH_2^+ + H_2O \\ ROH^+ &\xrightarrow[k_2]{k_2'} R^+ + H_2O \\ R^+ + Cl^- &\xrightarrow[k_3]{k_3} RCl \end{aligned}$$

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

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

iniciação 
$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2 Cl$$
propagaçã  $Cl + O_3 \xrightarrow{k_2} ClO + O_2$ 
 $ClO + O_3 \xrightarrow{k_3} Cl + 2 O_2$ 
término  $Cl + Cl \xrightarrow{k_5} Cl_2$ 

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

### PROBLEMA 0.16

3F21

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

iniciação 
$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2 Br$$

propagaçã  $Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$ 
 $H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$ 

inibição  $H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$ 

término  $Br + Br \xrightarrow{k_5} Br_2$ 

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

#### PROBLEMA 0.17

3F22

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

$$\begin{split} \text{CH}_3\text{CHO} & \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3 + \text{CHO} \\ \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} & \xrightarrow{k_2} \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{CHO} \\ \text{CH}_2\text{CHO} & \xrightarrow{k_3} \text{CO} + \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 + \text{CH}_3 & \xrightarrow{k_4} \text{C}_2\text{H}_6 \\ \end{split} \qquad \begin{aligned} \text{E}_{a,1} &= 320 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1} \\ \text{E}_{a,2} &= 40 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1} \\ \text{E}_{a,3} &= 45 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1} \\ \text{E}_{a,4} &\approx 0 \end{aligned}$$

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

PROBLEMA 0.18 3F26

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

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \quad k_1 = 3,0 \, \text{min}^{-1}$$

$$\mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C} \quad k_2 = 1,0 \, \text{min}^{-1}$$

$$\mathbf{C} \xrightarrow{k_3} \mathbf{A} \quad k_3 = 2,7 \, \text{min}^{-1}$$

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

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

#### PROBLEMA 0.19

3F27

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

- 1. Dissociação do iodo molecular.
- 2. Um dos átomos de iodo é adicionado a um dos átomos de carbono com ligação dupla. O sistema molecular formado encontra-se a 118 kJ mol<sup>-1</sup> acima dos reagentes.
- 3. Uma das extremidades da molécula sofre torção livre em relação à outra extremidade. A energia do sistema molecular após a torção continua a 118 kJ mol<sup>-1</sup> acima dos reagentes.
- 4. 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 kJ mol<sup>-1</sup> de energia.
- **5.** Formação do iodo molecular, liberando 75 kJ mol<sup>-1</sup> de energia.

Baseado nessas informações:

- a. **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.
- c. Apresente a lei de velocidade para a reação catalisada.

# **Gabarito**

#### Nível I

1. D	2. D	3. C	4. E	5. E
6. <b>E</b>	7. C	8. C	9. A	10. D
11 P				

# Nível II

- 1. D
- **2.** a.  $v = k[H_2]^2[NO]$ 
  - 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. 
$$\nu = \frac{k_{\alpha}[ROH][H_{3}O^{+}][I^{-}]}{k_{b}[ROH] + k_{c}[I^{-}]}$$

**4.** 
$$\nu = 2k_2[O_3]\sqrt{\frac{k_1[Cl_2]}{k_4}}$$

5. 
$$v = \frac{k_a [H_2] [Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k_b [HBr]}$$

**6.** a. 
$$\nu = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [CH_3 CHO]^{3/2}$$

b. 
$$200 \, kJ \, mol^{-1}$$

7. a. 
$$P_A = 27 \, kPa$$
,  $P_B = 81 \, kPa$ ,  $P_C = 30 \, kPa$ 

b. 
$$P_A = 36 \, \text{kPa}$$
,  $P_B = 40 \, \text{kPa}$ ,  $P_C = 108 \, \text{kPa}$ 

8. -