

Mecanismos Reacionais

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensí, Coordenação de Química

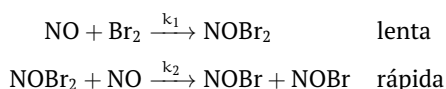


Nível I

PROBLEMA 1.1

3F01

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



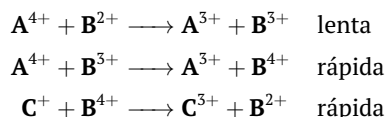
Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

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

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 B^{2+} é catalisador da reação.
- C** Os cátions B^{3+} e 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.

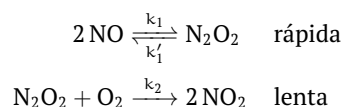
Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- | | |
|-------------------|-------------------|
| A 2 | B 3 |
| C 2 e 3 | D 1, 2 e 3 |
| E 2, 3 e 4 | |

PROBLEMA 1.4

3F05

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



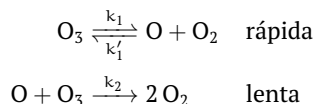
Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

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

PROBLEMA 1.5

3F06

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



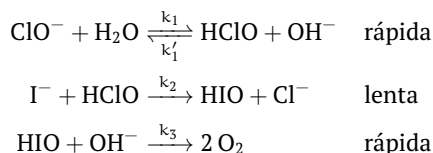
Assinale a alternativa com a lei de velocidade para essa reação.

- 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:



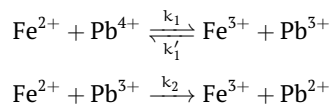
Assinale a alternativa com a lei de velocidade de formação do HIO.

- 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:



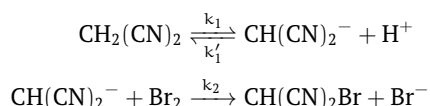
Assinale a alternativa com a lei de velocidade de formação do Fe^{3+} .

- 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:



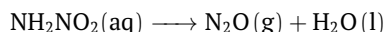
Assinale a alternativa com a lei de velocidade da reação.

- 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:

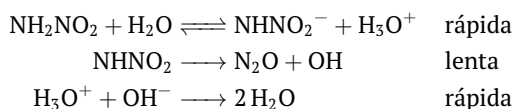


Essa reação possui lei de velocidade:

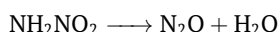
$$v = k \frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

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

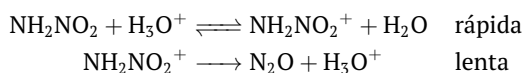
Mecanismo 1



Mecanismo 2



Mecanismo 3



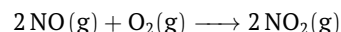
Assinale a alternativa que relaciona os mecanismos compatíveis com a lei de velocidade experimental.

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| A 1, apenas. | B 2, apenas. |
| C 3, apenas. | D 1 e 2, apenas. |
| E 1 e 3, apenas. | |

PROBLEMA 1.10

3F11

Considere a reação de oxidação do óxido nítrico:

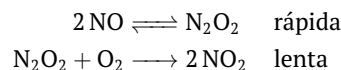


Essa reação possui lei de velocidade:

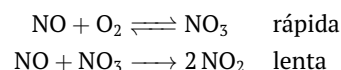
$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

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

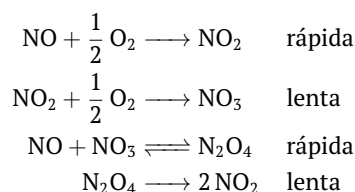
Mecanismo 1



Mecanismo 2



Mecanismo 3



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

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| A 1, apenas. | B 2, apenas. |
| C 3, apenas. | D 1 e 2, apenas. |
| E 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.

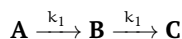
- A** Primeira lei da termodinâmica
- B** Mecanismos reacionais
- C** Entalpia de formação
- D** Princípio de Le Chatelier
- E** Energia de ativação

Nível II

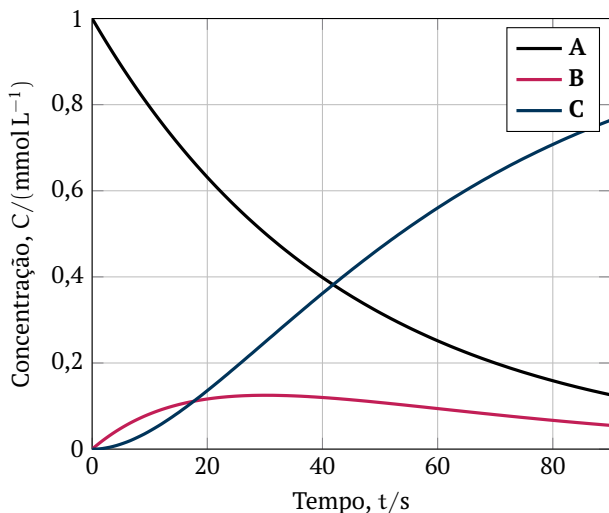
PROBLEMA 2.1

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:

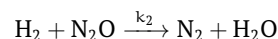
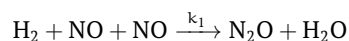


Os resultados a seguir foram obtidos no estudo da cinética dessa reação:

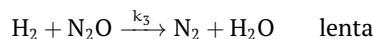
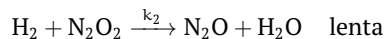
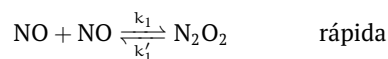
#	P_{H_2} / torr	P_{NO} / torr	v_{N_2} / (torr s ⁻¹)
1	289	400	1,60
2	147	400	0,77
3	400	300	1,03
4	400	152	0,25

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

Mecanismo 1



Mecanismo 2

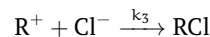
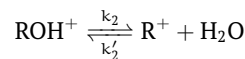
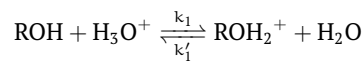


- a. **Determine** a lei de velocidade experimental para a reação.
- b. **Determine** qual dos mecanismos é mais plausível.

PROBLEMA 2.3

3F19

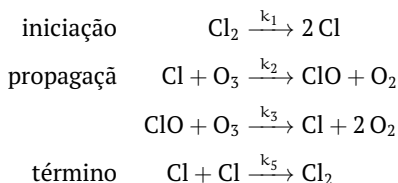
O seguinte mecanismo foi proposto para a reação de substituição entre 2-metilpropan-2-ol, ROH e cloreto formando 2-cloro-2-metilpropano RCl.



Determine a lei de velocidade para essa reação.

PROBLEMA 2.4
3F20

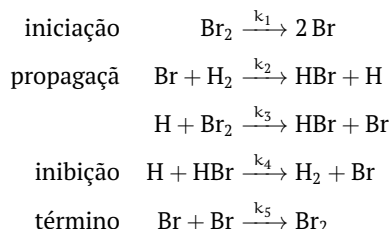
O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás cloro e ozônio.



Determine a lei de velocidade para essa reação.

PROBLEMA 2.5
3F21

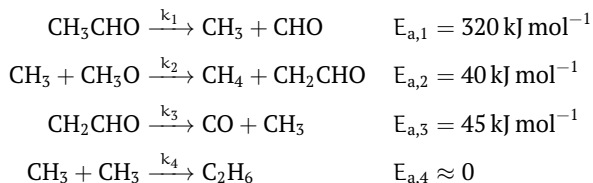
O seguinte mecanismo foi proposto para a reação entre gás hidrogênio e bromo.



Determine a lei de velocidade para essa reação.

PROBLEMA 2.6
3F22

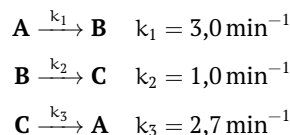
O mecanismo de Rice-Herzfeld para a decomposição térmica do acetaldeído é:



- 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 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 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 kJ mol^{-1} , ocorre em fase gasosa em uma única etapa com energia de ativação de 264 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 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 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 kJ mol^{-1} de energia.
- Formação do iodo molecular, liberando 75 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 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. -