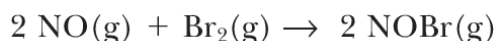


# Lista de exercícios – Cinética Química

Ao final desse conteúdo você deve se perguntar se atingiu os seguintes objetivos:

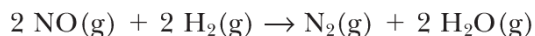
- Explicar o conceito de velocidade de reação e como os fatores temperatura, concentração, catalisadores e área superficial podem influenciar na velocidade de uma reação.
- Determinar a ordem de uma reação, sua lei de velocidade e sua constante de velocidade a partir de dados experimentais.
- Calcular concentração, tempo ou  $k$ , usando a lei de velocidade integrada.
- Deduzir uma lei de velocidade a partir de um mecanismo.
- Entender as regras da teoria das colisões e o papel da energia de ativação.
- Relacionar mecanismos de reação com leis de velocidade.

- 1) (a) Explique o significado do termo “velocidade de reação”. (b) A partir de suas experiências cotidianas, dê dois exemplos dos efeitos da temperatura nas velocidades de reações.
- 2) Qual a unidade da velocidade de uma reação? Mostre por análise dimensional.
- 3) Na reação:  $2 (CrO_4)^{2-}(aq) + 2 H^+(aq) \rightarrow (Cr_2O_7)^{2-}(aq) + H_2O(l)$   
a velocidade de formação dos íons dicromato  $(Cr_2O_7)^{2-}$  é  $0,14 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . (a) Qual a velocidade da reação dos íons cromato? (b) Qual é a velocidade única da reação.
- 4) Dê a velocidade relativa de desaparecimento de reagentes e formação de produtos para cada uma das reações: (dica: ver pg. 617 Kotz, v.2, 6ed.)  
(a)  $2 O_3(g) \rightarrow 3 O_2(g)$   
(b)  $2 HOF(g) \rightarrow 2 HF(g) + O_2(g)$   
(c)  $2 NO(g) + Br_2(g) \rightarrow 2 NOBr(g)$
- 5) Qual é o principal fator que afeta a velocidade de uma reação heterogênea? De que forma?
- 6) Mostre por análise dimensional quais devem ser as unidades para constante de velocidade de reações de (a) primeira ordem (b) segunda ordem (c) ordem zero.
- 7) Podemos usar os coeficientes da equação global balanceada para certa reação para se predizer quais são os expoentes na lei de velocidade? De que maneira isso pode ser feito?
- 8) Uma reação tem a lei de velocidade:  $\text{velocidade} = k[A]^2$ . O que acontece com a velocidade da reação se a concentração de A for triplicada?
- 9) Na síntese da amônia, se  $-\Delta[H_2]/\Delta t = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{min}$ , qual é o  $\Delta[NH_3]/\Delta t$  ?  
Reação global:  $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$
- 10) O brometo de nitrosila (NOBr) é formado a partir de NO e Br<sub>2</sub> por um processo de segunda ordem para o NO e primeira ordem no Br<sub>2</sub>.



(a) escreva equação de velocidade para reação (b) como a velocidade inicial da reação se modifica se a concentração do Br<sub>2</sub> for alterada de 0,0022 mol/L para 0,0066 mol/L? (c) e se a concentração do NO de inicialmente 0,0024 mol/L for alterada para 0,0012 mol/L?

- 11) A reação:

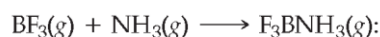


foi estudada a 904°C e os seguintes dados foram coletados:

Reactant Concentration (mol/L)		Rate of Appearance of N <sub>2</sub> (mol/L · s)
[NO]	[H <sub>2</sub> ]	
0.420	0.122	0.136
0.210	0.122	0.0339
0.210	0.244	0.0678
0.105	0.488	0.0339

- determine a ordem da reação para cada reagente.
- escreva a equação de velocidade para reação.
- calcule a constante de velocidade para reação.
- descubra a velocidade de aparecimento do N<sub>2</sub> no instante em que [NO] = 0,350 mol/L e [H<sub>2</sub>] = 0,205 mol/L.

12) Os seguintes dados foram medidos para reação:



Experiment	[BF <sub>3</sub> ] (M)	[NH <sub>3</sub> ] (M)	Initial Rate (M/s)
1	0.250	0.250	0.2130
2	0.250	0.125	0.1065
3	0.200	0.100	0.0682
4	0.350	0.100	0.1193
5	0.175	0.100	0.0596

- Qual é a lei de velocidade para reação?
- Qual é a ordem total da reação?
- Qual o valor da constante de velocidade?
- Se a concentração dos dois reagentes for 0,500 mol/L, qual será a velocidade da reação?

13) Considere a reação do peroxidissulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) com o íon iodeto (I<sup>-</sup>) em solução aquosa:



A certa temperatura a velocidade de desaparecimento de (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) varia com as concentrações da seguinte maneira:

Experiment	[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ] (M)	[I <sup>-</sup> ] (M)	(M/s)
1	0.018	0.036	2.6 × 10 <sup>-6</sup>
2	0.027	0.036	3.9 × 10 <sup>-6</sup>
3	0.036	0.054	7.8 × 10 <sup>-6</sup>
4	0.050	0.072	1.4 × 10 <sup>-5</sup>

- Determine a lei de velocidade para reação.
- Qual é o valor médio da constante de velocidade para o desaparecimento de (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) com base nos quatro conjuntos de dados?
- Como a velocidade de desaparecimento de (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) relaciona-se com a de desaparecimento de I<sup>-</sup>?
- Qual a velocidade de desaparecimento de I<sup>-</sup> quando [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>] = 0,015 mol/L e [I<sup>-</sup>] = 0,040 mol/L?

14) Escreva reação geral de decomposição do peróxido de hidrogênio (vimos na aula prática).

A decomposição é um processo de primeira ordem. Em determinada temperatura,  $k=7,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Calcule a meia-vida a essa temperatura.

- 15) A  $415^\circ\text{C}$ , o  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  decompõe-se na fase gasosa:  $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ . Se a reação é de primeira ordem e sua meia vida é de 56,3 minutos, calcule a constante de velocidade em  $\text{s}^{-1}$ .

- 16) A equação de velocidade para a hidrólise da sacarose formando frutose e glicose  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$  é “ $-\Delta[\text{sacarose}]/\Delta t = k[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$ ”. Depois de 2,57h a  $27^\circ\text{C}$ , a concentração de sacarose caiu de 0,0146 mol/L para 0,0132 mol/L. Determine a constante de velocidade  $k$ .

- 17) A decomposição do dióxido de nitrogênio a uma temperatura elevada:



É de segunda ordem, nesse reagente. A constante de velocidade para reação é de 3,40 L/mol.min. Determine o tempo necessário para que a concentração de  $\text{NO}_2$  diminua de 2,00 mol/L para 1,50 mol/L.

- 18) A partir dos seguintes dados para a isomerização de primeira ordem na fase gasosa de  $\text{CH}_3\text{NC}$  a  $215^\circ\text{C}$ , calcule (a) constante de primeira ordem (b) meia-vida da reação.

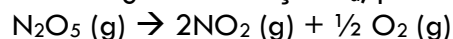
Time (s)	Pressure $\text{CH}_3\text{NC}$ (torr)
0	502
2,000	335
5,000	180
8,000	95.5
12,000	41.7
15,000	22.4

- 19) A decomposição térmica do  $\text{HCO}_2\text{H}$  é uma reação de primeira ordem, com uma constante de velocidade de  $2,4 \times 10^{-3}$ , a uma determinada temperatura. Quanto tempo demora para que três quartos de uma amostra de  $\text{HCO}_2\text{H}$  se decomponham?

- 20) O ouro-198 radioativo é utilizado para diagnosticar problemas de fígado. A meia vida desse isótopo é de 2,7 dias. Se você começar com uma amostra de 5,6 mg desse isótopo, quanto restará dessa amostra após 1 dia? E após 36 horas?

- 21) Quais fatores determinam se uma colisão entre duas moléculas levarão a uma reação química? Explique.

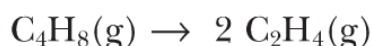
- 22) Calcule a energia de ativação  $E_a$ , para a reação:



A partir das constantes de velocidades observadas:

A  $25^\circ\text{C}$ ,  $k=3,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . A  $55^\circ\text{C}$ ,  $k=1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

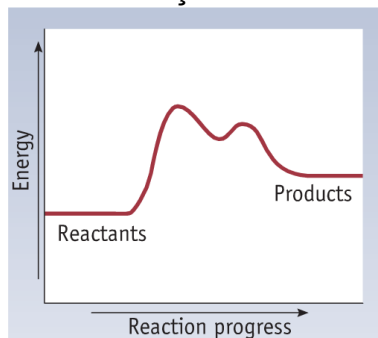
- 23) Quando aquecido a alta temperatura, o ciclobutano  $\text{C}_4\text{H}_8$  se decompõe em etileno.



A energia de ativação para a reação é de 260 kJ/mol. A 800 K, a constante de velocidade  $k=0,0315 \text{ s}^{-1}$ . Determine o valor de  $K$  a  $577^\circ\text{C}$ .

- 24) (a) O que significa o termo “etapas elementares”? (b) E “molecularidade da reação”? (c) Defina “mecanismo de reação”.

25) Observe o diagrama de coordenada de reação:



- (a) A reação é endotérmica ou exotérmica?
- (b) A reação ocorre em uma etapa ou mais? Se for mais, quantas etapas?
- (c) Há quantos estados de transição no diagrama?

26) As reações abaixo são etapas elementares. Como sabemos, para uma etapa elementar podemos determinar a lei de velocidade. Sabemos também, que para reações que ocorrem em mais de uma etapa elementar, a lei de velocidade da etapa lenta é também a lei de velocidade da equação global.

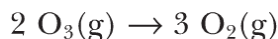
Escreva a lei de velocidade para as etapas elementares:

- (a)  $\text{NO(g)} + \text{NO}_3\text{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_2\text{(g)}$
- (b)  $\text{Cl(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{HCl(g)} + \text{H(g)}$
- (c)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr(aq)} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+\text{(aq)} + \text{Br}^-\text{(aq)}$

E para essas:

- (a)  $\text{Cl(g)} + \text{ICl(g)} \rightarrow \text{I(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$
- (b)  $\text{O(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow 2 \text{O}_2\text{(g)}$
- (c)  $2 \text{NO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$

27) O ozônio na alta atmosfera decompõe-se de acordo com a equação:



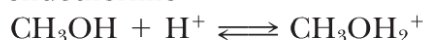
Imagina-se que essa reação ocorre pelas seguintes etapas:



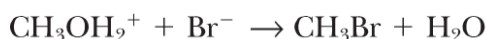
- (a) Qual dessas etapas é determinante da velocidade?
- (b) Escreva equação de velocidade para etapa determinante da velocidade. Essa lei de velocidade da etapa elementar lenta pode ser aproximada como sendo a lei de velocidade da equação global. Explique por que.

28) Acredita-se que o mecanismo para reação entre  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{HBr}$  envolva duas etapas. A reação global é exotérmica.

**Step 1** Fast, endothermic



**Step 2** Slow



- (a) Escreva uma equação para a reação global.
- (b) Desenhe um diagrama de coordenadas de reação para essa reação.
- (c) Mostre que a lei de velocidade para essa reação é  $= k[\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}^+][\text{Br}^-]$

29) Espera-se que a reação entre o  $\text{NO}_2\text{(g)}$  e  $\text{CO(g)}$  ocorra em duas etapas:



- (a) Mostre que a soma das etapas elementares se somam para resultar na equação geral, estequiométrica.
- (b) Qual é a molecularidade de cada etapa? Você consegue perceber que a molecularidade é igual a ordem de reação para essa etapa elementar?
- (c) Para que esse mecanismo seja consistente com os dados cinéticos, qual deve ser a equação de velocidade experimental (da reação global)?
- (d) Identifique quaisquer intermediários dessa reação.

- 30) Se a reação  $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$  ocorresse por meio de um processo de colisão em uma etapa, qual seria a lei de velocidade esperada para a reação? A lei de velocidade real é  $\text{velocidade} = k[\text{NO}_2]^2$ . A reação pode ocorrer em somente uma etapa? Explique. Consegue propor um mecanismo para essa reação para obter a lei de velocidade real?
- 31) Qual a diferença entre um catalisador homogêneo e heterogêneo?
- 32) Explique maneira clara e completa o que é um catalisador e como ele age.
- 33) O que são enzimas? Explique o modelo de ação enzimática.

1) TEÓRICA

2) mol/L.s ou mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

$$3) a) \left( \frac{0,14 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{L.s}} \right) \cdot \left( \frac{2 \text{ mol CrO}_4^{2-}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \right) = 0,28 \text{ mol/L.s}$$

$$b) v = 0,14 \text{ mol/L.s}$$

$$4) a) -\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \right)$$

$$b) -\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta[\text{HOF}]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta[\text{HF}]}{\Delta t} \right) = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

$$c) -\frac{1}{2} \left( \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} \right) = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t} \right)$$

5) SUPERFÍCIE DE CONTATO.  
COMO?

6) a) PRIMEIRA ORDEM

$$v = k[A] \rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} = k \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow k = \frac{\text{L} \cdot \text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{L.s}} \Rightarrow \boxed{k = \text{s}^{-1}}$$

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

$$\frac{\text{mol}}{\text{L.s}} = k \cdot \left( \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^2 \Rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} = k \cdot \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \Rightarrow \frac{\text{L}^2 \cdot \text{mol}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L.s}} = k \quad \boxed{k = \frac{\text{L}}{\text{mol.s}}}$$

$$c) v = k[A]^0 \Rightarrow v = k$$

$$v = \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \therefore \boxed{k = \frac{\text{mol}}{\text{L.s}}}$$

7) TEÓRICA

8) A VELOCIDADE AUMENTA 9 VEZES.

$$9) -\frac{1}{3} \left( \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} \right) \therefore \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{2}{3} \left( \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \right) \Rightarrow \frac{2}{3} \times 4,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L.s} = \boxed{3,0 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L.min}}}$$

10) a)  $V = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$

b) a velocidade da reação triplica

c) a velocidade da reação diminui 4 vezes.

11) a) segunda ordem em relação ao NO, e primeira ordem em relação ao H<sub>2</sub>.  
Terceira ordem global.

b)  $V = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

c)  $k = 6,32 \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$

d)  $V = 0,159 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$

12) a)  $V = k [\text{BF}_3] [\text{NH}_3]$

b) segunda ordem global.

c)  $k = 3,41 \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{s}$

d)  $0,8525 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

13) a)  $V = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}^-]$

b)  $k_{\text{médio}} = 3,98 \times 10^{-3} \sim 4,0 \times 10^{-3} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$

c)  $-\frac{\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta [\text{I}^-]}{\Delta t}$

d)  $V = 7,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s} = -\frac{\Delta [\text{I}^-]}{\Delta t} = -\frac{3 \Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t}$



$t_{1/2} = 990 \text{ s}$

15)  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$   $k = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{\left(\frac{56,3}{60}\right)} = 2,05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$



16)  $k = 0,0392 \text{ h}^{-1}$

usar a lei de velocidade integrada.

17)  $k = 3,40 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$

$t = 0,0490 \text{ min}$

18) obs: os dados da tabela com vírgula (ex: 2,000) são como ponto, ou seja = 2000.  
É igual à notação usada pela calculadora.

a)  $k = 2,02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

b)  $t_{1/2} = 3,42 \times 10^3 \text{ s}$  ou  $57,12 \text{ min}$

19)  $t = 580 \text{ s}$

20)  $k = 0,26 \text{ dias}^{-1}$

$[\text{Au}]_f = 4,3 \text{ mg}$

21) TEÓRICA

22)  $E_a = 102 \text{ kJ/mol}$  (usar equação de Arrhenius)

23)  $k_2 = 0,3 \text{ s}^{-1}$

24) TEÓRICA

25) a) endotérmica

b) Em mais etapas. São duas etapas pois há um intermediário de reação e dois estados de transição.

c) Há 2 estados de transição

26) a)  $V = k [\text{NO}] \cdot [\text{NO}_3]$

b)  $V = k [\text{Cl}][\text{H}_2]$

c)  $V = k[(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$

—//—  
a)  $V = k [\text{Cl}][\text{ICl}]$

b)  $V = k [\text{O}][\text{O}_3]$

c)  $V = k [\text{NO}_2]^2$



27)

a) a segunda etapa é a etapa determinante da velocidade.

b)  $V = k [O_3][O]$ . Pode ser considerada como a lei de velocidade da equação global, pois a velocidade da etapa rápida é tão grande em comparação com a etapa lenta, tornando-a desprezível para o tempo total da reação.

obs: não precisamos provar que essa lei é igual à uma verificada experimentalmente. Por isso não é necessário substituir o  $[O]$  dessa lei.

Por isso somente a segunda etapa nos interessa, e é ela quem determina a velocidade da reação.

28)



c)  $V = k [CH_3OH_2^+] [Br^-]$

↑  
não pode  
aparecer,

$K_{eq} \Rightarrow$  p/ etapa 1

$$K_{eq} = \frac{[CH_3OH_2^+]}{[CH_3OH][H^+]}$$

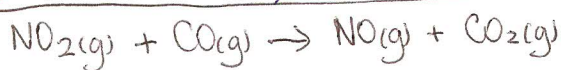
$$[CH_3OH_2^+] = K_{eq} \cdot [CH_3OH] \cdot [H^+]$$

substituindo  $[CH_3OH_2^+]$  por  $K_{eq} \cdot [CH_3OH] \cdot [H^+]$

$$V = k [K_{eq} \cdot [CH_3OH] \cdot [H^+]] [Br^-]$$

$$\boxed{V = k' \cdot [CH_3OH] [H^+] [Br^-]} \rightarrow \text{é igual à lei determinada experimentalmente, como quisemos demonstrar.}$$

29)



b) duas etapas são bimoleculares, ou seja, envolvem dois reagentes

c)  $V = k [NO_2]^2$

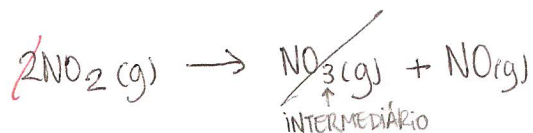
d)  $NO_3(g)$  é um intermediário.

30) a) se fosse em uma única etapa elementar  $\rightarrow v = k [\text{NO}_2] \cdot [\text{CO}]$

Isso não é confirmado experimentalmente. Por isso deve-se propor um mecanismo em mais etapas, pois experimentalmente  $v = k [\text{NO}_2]^2$ .

Assim, temos que pensar em um mecanismo onde a etapa lenta seja uma colisão bimolecular de  $\text{NO}_2$  formando algum intermediário.

ETAPA ELEMENTAR 1:  
LENTA



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

ETAPA ELEMENTAR 2  
RÁPIDA



31) TEÓRICA

32) TEÓRICA

33) TEÓRICA