



ITA 2023



CINÉTICA QUÍMICA

AULA 14

Cinética Química

Prof. Thiago Cardoso





Sumário

Apresentação da Aula	5
Cinética Química nas Provas do ITA	5
1. Velocidade de Reação	5
1.1. Velocidade Média	5
1.2. Velocidade Instantânea	9
2. Teoria das Colisões Moleculares	11
2.1. Choques Efetivos	12
2.2. Mecanismo de Reações	16
2.3. Lei de Velocidade	19
2.3.1. Etapa Lenta	24
2.3.2. Influência de Intermediários	30
2.4. Catalisadores	31
2.4.1. Enzimas	33
2.4.2. Outros Catalisadores	34
2.4.3. Venenos de Catalisador e Inibidores	36
2.4.4. Diferenciação de Catalisadores e Intermediários	37
2.5. Equação de Arrhenius	38
3. Leis Integrais de Velocidade	45
3.1. Reações de Ordem Zero	45
3.2. Reações de Primeira Ordem	47
3.3. Reações de Segunda Ordem	50
3.4. Demonstração das Leis Integrais	54
3.4.1. Operador Derivada	54
3.4.2. Equações Diferenciais	55
3.4.3. Reações de Primeira Ordem	56
3.4.4. Reações de Segunda Ordem	56
4. Lista de Questões Propostas	58
5. Gabarito	97
6. Lista de Questões Comentadas	99
Questões EsPCEx	176





Siga minhas redes sociais!



Prof. Thiago Cardoso



@thiagofernando.pe



Apresentação da Aula

A Cinética Química é o ramo da Química que estuda as velocidades de reação.

Na Termoquímica, aprendemos os fatores que levam uma reação a ser termodinamicamente favorável ou não. Porém, a Termoquímica não nos diz quando a reação vai acontecer.

Por exemplo, a conversão de diamante em grafite é espontânea, porém, leva milhões de anos para se completar.

Em termos práticos, o tempo para uma reação se completar é muito importante, afinal como diz o sábio ditado: “tempo é dinheiro”.

Cinética Química nas Provas do ITA

O assunto de Cinética Química é também um dos mais importantes nas provas do ITA.

O nível de dificuldade das questões varia muito, sendo possível encontrar desde questões fáceis até questões bem complexas. O ITA é mais abrangente e gosta de cobrar as questões em um nível de profundidade teórica maior.

De qualquer forma, esse é um dos capítulos mais importantes para a sua prova, portanto, você deve ler, reler, revisar e tirar todas as suas dúvidas sobre tudo o que você ler aqui. Você precisa estar 100% afiado nessa matéria para ir bem no vestibular.

1. Velocidade de Reação

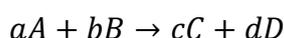
Primeiramente, velocidade de reação é um termo mal traduzido do inglês, em que se diz **kinetic rate**. A tradução mais apropriada seria **taxa cinética**.

A taxa cinética ou velocidade de reação indica quantos mols de um reagente são consumidos ou quantos mols de um produto são formados em função do tempo transcorrido na reação.

Existem duas definições que você precisará lidar: a velocidade média e a instantânea. Vamos estudá-los.

1.1. Velocidade Média

Consideremos uma reação genérica. Embora tenhamos representado somente dois reagentes e dois produtos, o mesmo conceito se aplica a reações de maior escala.



Nessa reação, **a**, **b**, **c** e **d** são os **coeficientes estequiométricos** referentes a cada uma das substâncias participantes da reação.

Define-se a velocidade média (ou taxa média) de consumo dos reagentes A ou B em um dado intervalo de tempo Δt como:

$$v_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$



$$v_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

O sinal negativo é uma correção utilizada para o fato de que os reagentes A e B são consumidos na reação, portanto, a sua concentração diminui com o tempo. Porém, não faria sentido falar de velocidade negativa.

Denota-se por v_A a velocidade de reação em relação ao reagente A. Ela indica quanto do reagente A é consumido em um intervalo de tempo. É importante destacar que ela pode ser diferente da velocidade de reação em relação aos demais reagentes, a depender da estequiometria da reação.

Analogamente, define-se a velocidade de produção dos produtos C e D no mesmo intervalo de tempo Δt como:

$$v_C = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$v_D = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Pela estequiometria da reação, tem-se:

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_b}{b} = \frac{v_c}{c} = \frac{v_d}{d} = v$$

Essa proporção constante é denominada velocidade média da reação.



1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A tabela a seguir mostra a concentração HI através da reação:





$t(h)$	$[HI] (mol / L)$
0	0
1	0,30
2	0,53
3	0,68
4	0,78
5	0,84

Supondo que a reação tenha ocorrido num recipiente indeformável, calcule:

- A velocidade média de produção de HI na primeira e na última hora da reação.
- A velocidade média de consumo de gás hidrogênio nas três primeiras horas de reação.
- A quantidade de iodo que restou ao fim de 3 horas, sabendo que a concentração inicial do iodo era 1 mol/L.

Solução:

a) Na primeira hora:

$$v_{HI} = \frac{[HI]_{final} - [HI]_{inicial}}{\Delta t} = \frac{0,3 - 0}{1 - 0} = 0,3 \text{ mol}/(L \cdot h)$$

Na última hora de reação:

$$v_{HI} = \frac{[HI]_{final} - [HI]_{inicial}}{\Delta t} = \frac{0,84 - 0,78}{5 - 4} = \frac{0,06}{1} = 0,06 \text{ mol}/(L \cdot h)$$

b) Nas três horas de reação:

$$v_{HI} = \frac{[HI]_{final} - [HI]_{inicial}}{\Delta t} = \frac{0,68 - 0}{3 - 0} = \frac{0,68}{3} \cong 0,227 \text{ mol}/(L \cdot h)$$

$$\frac{v_{H_2}}{1} = \frac{v_{HI}}{2}$$

$$v_{H_2} = 0,113 \text{ mol}/(L \cdot h)$$

c) Pela proporção estequiométrica, temos que:

$$-\frac{\Delta[I_2]}{1} = \frac{\Delta[HI]}{2} \therefore \Delta[I_2] = -\frac{\Delta[HI]}{2} = -\frac{0,68}{2} = -0,34 \text{ mol}/L$$

Considerando que a variação da concentração de iodo é igual à concentração final menos a concentração inicial, temos que:



$$\Delta[I_2] = -0,34$$

$$[I_2]_f - 1 = -0,34$$

$$\therefore [I_2]_f = 1 - 0,34 = 0,66 \text{ mol/L}$$

Gabarito: a) 0,3 mol/(L.h); 0,06 mol/(L.h); b) 0,113 mol/(L.h); c) 0,66 mol/L

2. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O íon hipoclorito é um importante bactericida utilizado no tratamento de piscinas. Com o passar do tempo, ele sofre a seguinte reação de decomposição:



Considere que a velocidade de consumo do hipoclorito seja de $3 \cdot 10^{-2}$ mol/(L.h), determine a velocidade média de produção do íon cloreto e a velocidade média da reação:

- a) 10^{-2} e 10^{-2}
- b) $2 \cdot 10^{-2}$ e 10^{-2}
- c) 10^{-2} e $2 \cdot 10^{-2}$
- d) $3 \cdot 10^{-2}$ e $3 \cdot 10^{-2}$
- e) $3 \cdot 10^{-2}$ e 10^{-2}

Comentários

A velocidade de reação em relação a cada reagente é proporcional ao seu coeficiente estequiométrico.

$$\frac{v_{\text{ClO}^-}}{3} = \frac{v_{\text{Cl}^-}}{2} \therefore v_{\text{Cl}^-} = \frac{2}{3} \cdot v_{\text{ClO}^-} = \frac{2}{3} \cdot 3 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Por fim, a velocidade de reação é igual às proporcionalidades calculadas.

$$v = \frac{v_{\text{ClO}^-}}{3} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{3} = 10^{-2}$$

Gabarito: B

3. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O acúmulo de amônia tóxica (NH_3) é um grande problema no aquarismo. A amônia é produzida pela excreção dos peixes e invertebrados presentes no aquário.

Um peixe foi embalado em um saco para transporte. Inicialmente, mediu-se a concentração de amônia no saco, registrando-se a concentração igual a 0,1 mg/L. Depois de 2 horas, foi feito um novo teste com uma alíquota de 10 mL da solução, em que foi registrada uma massa de $3,4 \cdot 10^{-3}$ mg de amônia.

Assinale a alternativa que indica a taxa de geração de amônia nesse intervalo de tempo:

- a) 0,04 mg/(L.h)
- b) 0,08 mg/(L.h)



- c) 0,12 mg/(L.h)
- d) 0,18 mg/(L.h)
- e) 0,24 mg/(L.h)

Comentários

Vamos calcular a concentração final da solução de amônia pela razão entre a massa de amônia e o volume.

$$C(NH_3) = \frac{m_{NH_3}}{V} = \frac{3,4 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,34 \cdot 10^{-6+3} = 0,34 \cdot 10^{-3}$$

$$C_f(NH_3) = 0,34 \text{ mg/L}$$

Dessa forma, a velocidade da reação é dada pela razão entre a variação da concentração e a variação do tempo.

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{0,34 - 0,1}{2} = \frac{0,24}{2} = 0,12 \text{ mg/(L.h)}$$

Gabarito: C

1.2. Velocidade Instantânea

Considere uma reação de formação do iodeto de hidrogênio (HI) a partir de hidrogênio e iodo, em que a concentração do produto é medida em mol/L e o tempo, em minutos.

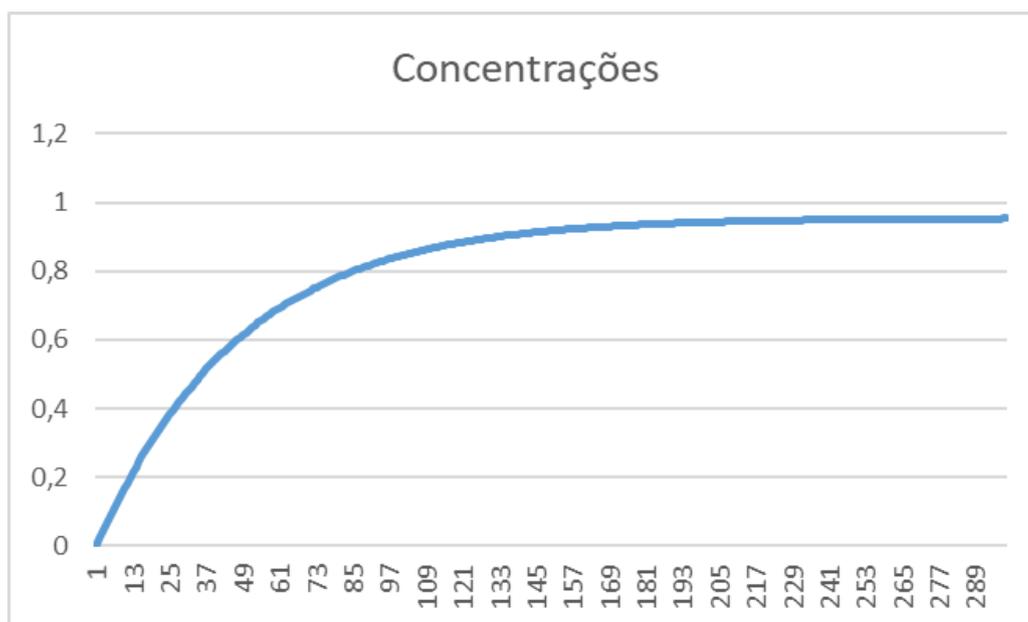


Figura 1: Comportamento das Concentração de um Reagente em uma Reação Química

Suponha que queiramos calcular a velocidade instantânea após 1 hora de reação. Para ilustrar

Se quisermos saber a velocidade média de reação entre 1 hora e 3 horas de reação, notamos que ela é igual à inclinação da reta secante ao gráfico.

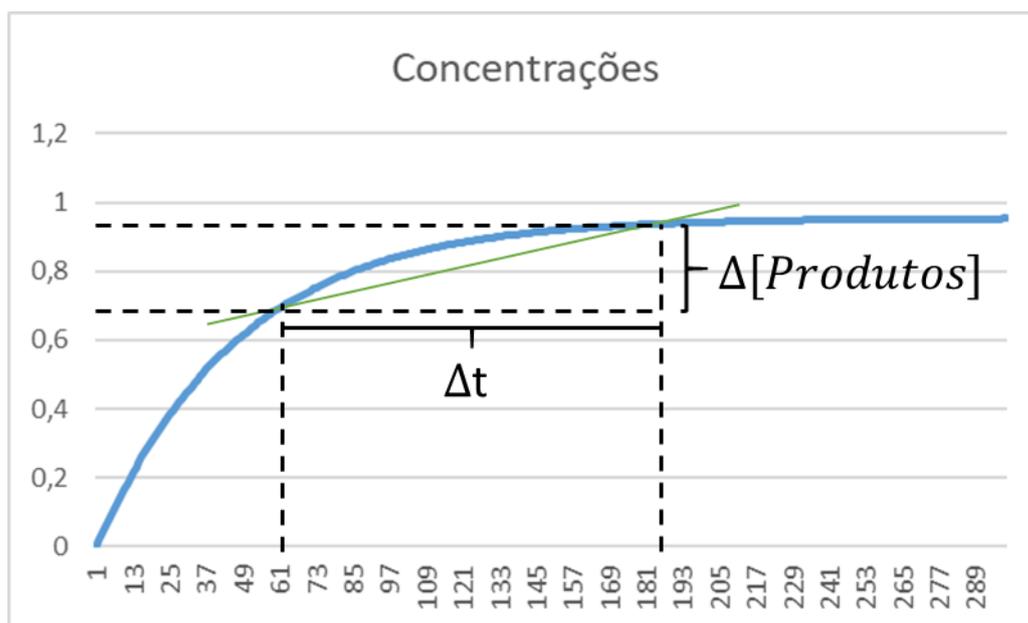


Figura 2: Ilustração da Velocidade da Reação como Reta Secante

$$v_{1h-3h} = \frac{\Delta[\text{Produtos}]}{\Delta t}$$

Se reduzirmos um pouco o intervalo de tempo para analisar a velocidade média de reação, temos que a reta secante se aproxima cada vez mais da reta tangente ao gráfico no ponto 1 hora.

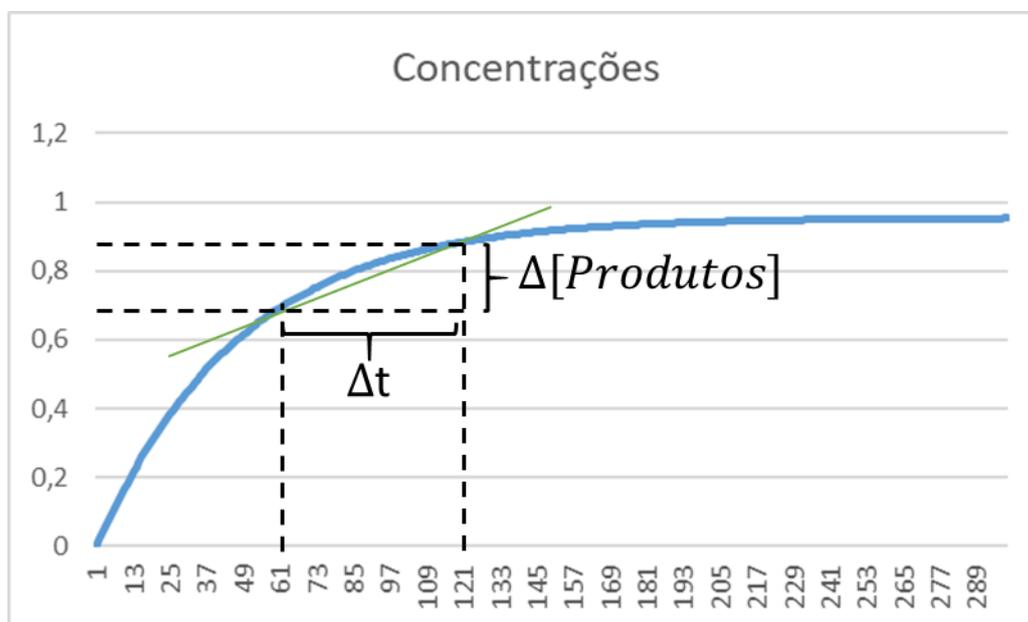


Figura 3: Ilustração da Velocidade da Reação como Reta Secante

À medida que o intervalo de tempo tomado vai sendo reduzido e o limite final de tempo se aproxima de 1 hora, a inclinação da reta secante se aproxima cada vez mais da reta tangente ao gráfico no ponto 1 hora.

Por isso, a velocidade instantânea em 1 hora é tomada como **a inclinação da reta tangente** ao gráfico nesse ponto.

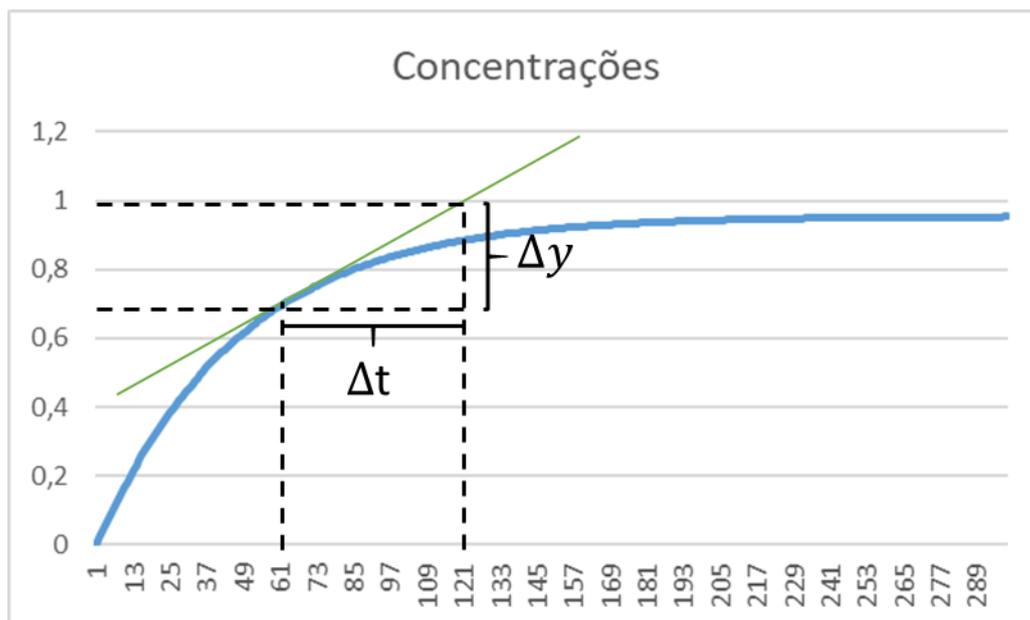
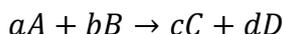


Figura 4: Velocidade Instantânea de reação como Inclinação da Reta Tangente

A ferramenta mais utilizada na Matemática para o cálculo de inclinação de Reta Tangente é o Cálculo Diferencial. A velocidade instantânea em relação a cada reagente é dada pelas derivadas de suas concentrações em relação ao tempo.

Sendo assim, para uma reação genérica



Podemos escrever as equações de velocidade de reação em relação a cada um dos participantes.

$v_A(t) = -\frac{d[A]}{dt}$	$v_B(t) = -\frac{d[B]}{dt}$	$v_C(t) = \frac{d[C]}{dt}$	$v_D(t) = \frac{d[D]}{dt}$
Velocidade em Relação aos Reagentes		Velocidade em Relação aos Produtos	

As velocidades instantâneas também seguem a proporção estequiométrica.

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{d} = v$$

A velocidade instantânea de reação é definida como a proporção entre as velocidades instantâneas e os coeficientes estequiométricos referentes a cada participante.

Está fora do escopo desse material ensiná-lo a fazer o cálculo da velocidade instantânea de reação por meio de Cálculo Diferencial.

2. Teoria das Colisões Moleculares

Nessa Seção, vamos nos aprofundar sobre como as reações acontecem.

A Teoria das Colisões Moleculares estabelece que uma reação química somente pode acontecer mediante o choque entre as moléculas participantes.

Em termos práticos, podemos dizer que **não existe reação química wireless**. Ou seja, se não houver contato entre os reagentes, não existe a possibilidade de haver reação.

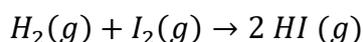


Os choques podem ser **efetivos**, quando deles resulta a reação, ou **não-efetivos**, quando não segue nenhuma reação. Vamos estudar as condições para que um choque qualquer seja efetivo.

2.1. Choques Efetivos

As moléculas estão em constante movimento por agitação térmica. Por conta disso, os choques são relativamente comuns.

Considere a reação de formação do iodeto de hidrogênio (HI) em altas temperaturas, de modo que o iodo também esteja no estado gasoso.



Se os dois reagentes forem armazenados em recipientes separados, sem haver contato entre eles, não é possível haver reação.

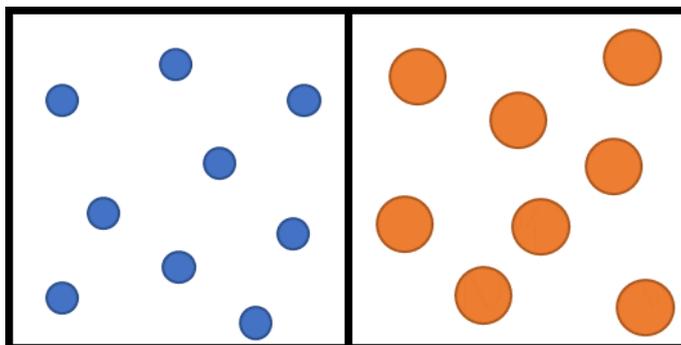


Figura 5: Hidrogênio e Iodo em Recipientes Separados e a reação não acontece

Somente se for quebrada a divisória do recipiente, permitindo que os dois reagentes se misturem.

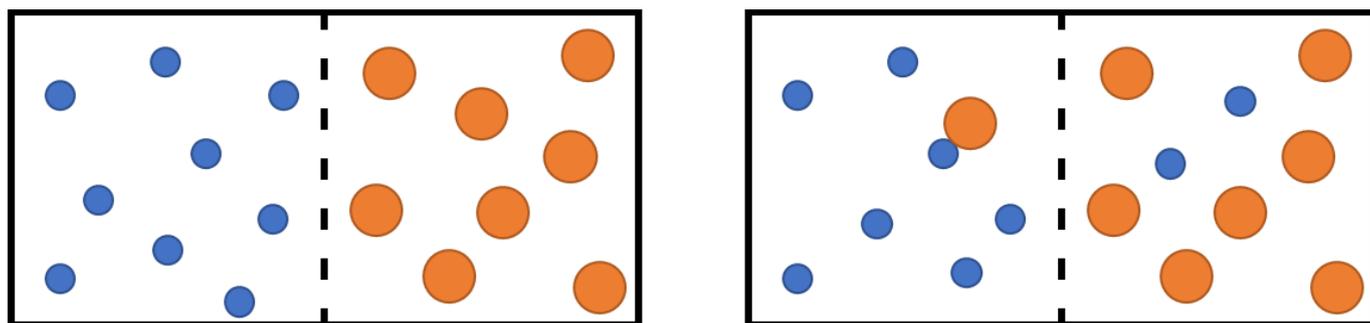


Figura 6: Reagentes são misturados e a reação começa a acontecer

Quando os reagentes são misturados, as moléculas, por estarem em constante movimento, podem se chocar. Porém, nem todos os choques são efetivos. Ou seja, nem todos eles originam reações químicas.

Um choque é efetivo quando atende a duas condições:

- As moléculas se chocam em uma orientação geométrica favorável;
- Possuem uma energia mínima necessária para processar a reação, conhecida como **energia de ativação**.



Um choque efetivo deve seguir as etapas mostradas na Figura 7, em que os reagentes colidem, formando um estado intermediário, conhecido como **complexo ativado**.

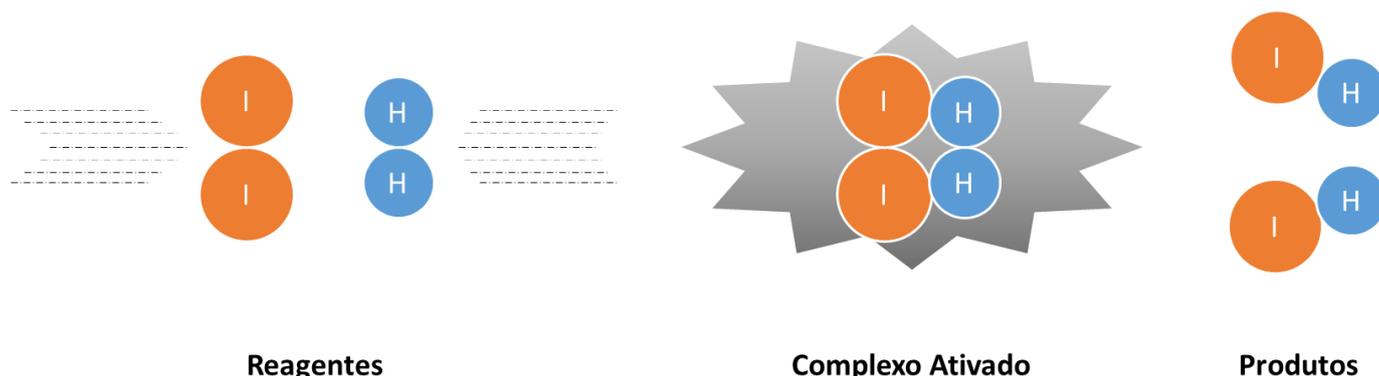


Figura 7: Exemplo de um Choque Efetivo

Vamos analisar cada uma das condições. Primeiramente, em relação à orientação geométrica das moléculas. Vejamos duas possibilidades diferentes de choques na Figura 8.

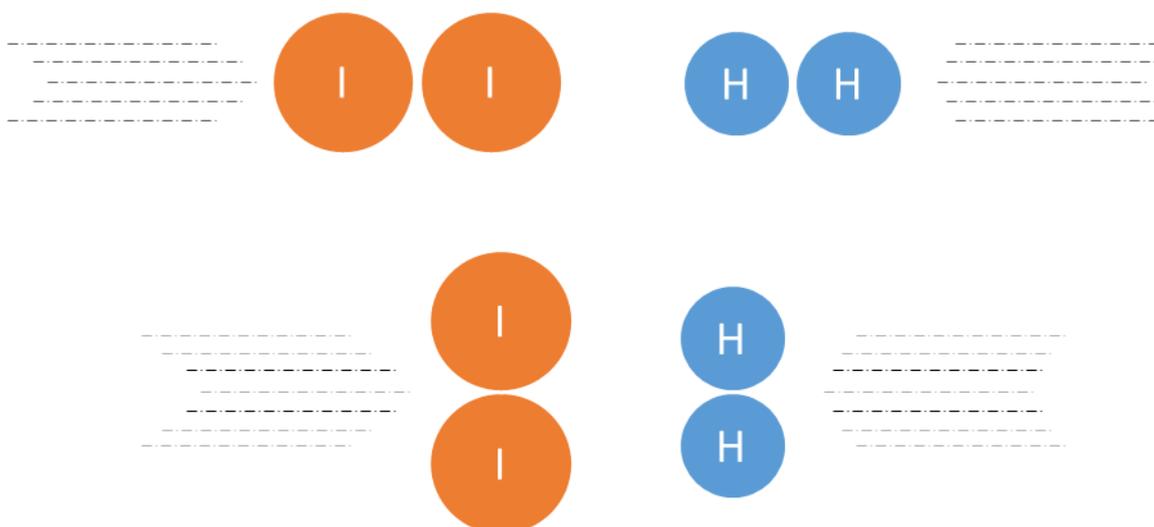
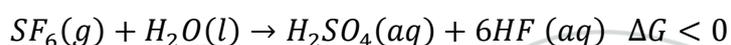


Figura 8: Possibilidades de Choque entre uma molécula H_2 e outra molécula I_2

Caso uma molécula I_2 se choque com uma molécula H_2 de frente, como mostrado na parte superior da Figura 8, não existe a possibilidade de reação. Nessa situação, é muito difícil que os átomos se reorganizem, de modo a produzir duas moléculas HI.



É importante ressaltar que a orientação geométrica favorável pode, em muitos casos, ser uma grande barreira para que uma determinada reação aconteça. É o caso, por exemplo, hexafluoreto de enxofre (SF_6). Boa parte de suas reações são termodinamicamente favoráveis, ou seja, apresentam variação de Energia Livre de Gibbs padrão negativa. Como exemplo, podemos citar:



Embora diversas reações como essa sejam espontâneas, uma das aplicações mais conhecidas do hexafluoreto de enxofre é como **atmosfera inerte** em ambientes reacionais.



A razão para isso é que é muito difícil uma molécula reagente externa se chocar com o átomo de enxofre presente em SF_6 , porque ele está rodeado de átomos de flúor. É o que se chama de **impedimento estérico**.

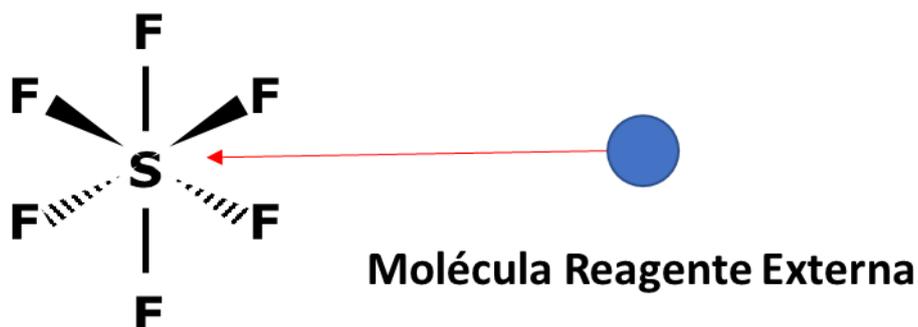


Figura 9: Ilustração do Impedimento Estérico em torno da Molécula SF_6

A maioria dos mecanismos de reação envolvendo SF_6 requerem o choque com o átomo de enxofre. Como esse choque é muito difícil, as suas reações, embora espontânea, sejam bastante lentas.

Por outro lado, se o choque for pela lateral, como mostrado na parte inferior da Figura 8, a reação pode acontecer, desde que atenda ao requisito da energia de ativação. Vejamos novamente o esquema para nos aprofundarmos nele.

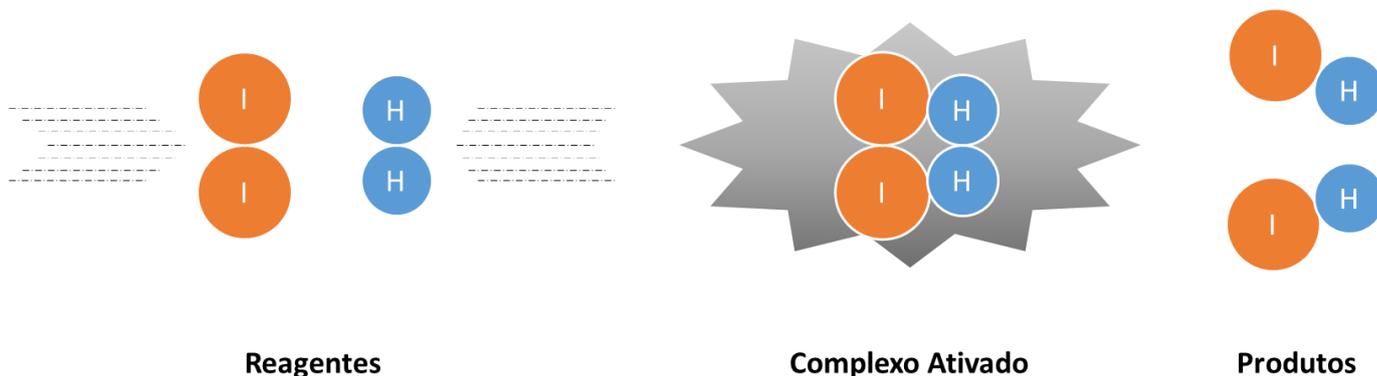


Figura 10: Exemplo de um Choque Efetivo

O complexo ativado, mostrado na Figura 10, é um estado intermediário em que as ligações dos reagentes são quebradas e novas ligações são formadas nos produtos. Como visto em Termoquímica, a quebra de ligações é sempre um processo endotérmico.

Por isso, a formação do complexo ativado inicialmente requer um elevado consumo de energia devido à quebra das ligações dos reagentes. Logo, essa etapa é sempre mais energética que os próprios reagentes.

A seguir, novas ligações são formadas para se chegar aos produtos. Com isso, a energia dos produtos é inferior à energia do complexo ativado.

Portanto, se desenharmos um diagrama de energia em função do caminho da reação, teremos que o complexo ativado sempre corresponde à situação de máximo de energia.

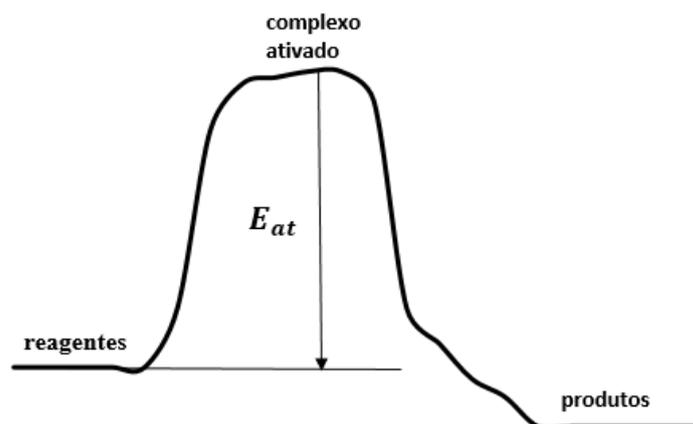


Figura 11: Diagrama de Energia em função do Caminho de Reação

A **energia de ativação** é a energia necessária para formar o complexo ativado a partir das moléculas reagentes.

Sendo assim, a energia de ativação é uma importante barreira energética que as moléculas reagentes devem transpor a fim de experimentarem uma colisão efetiva.

Um fator muito importante que influencia a energia de ativação é a **temperatura**. Quanto maior a temperatura, maior a agitação térmica das partículas. Sendo assim, a maior temperatura eleva o nível de energia das partículas. Por conta disso, é mais provável que uma molécula qualquer detenha a energia de ativação.

Além disso, por estarem mais agitadas, as partículas se chocam mais frequentemente.

Por esses dois motivos, o aumento de temperatura, de maneira geral, faz que as reações químicas sejam mais rápidas.

É por isso que utilizamos geladeiras para conservar alimentos. Em temperaturas menores, a ação dos microrganismos decompositores é seriamente reduzida, portanto, os alimentos se conservam por mais tempo.

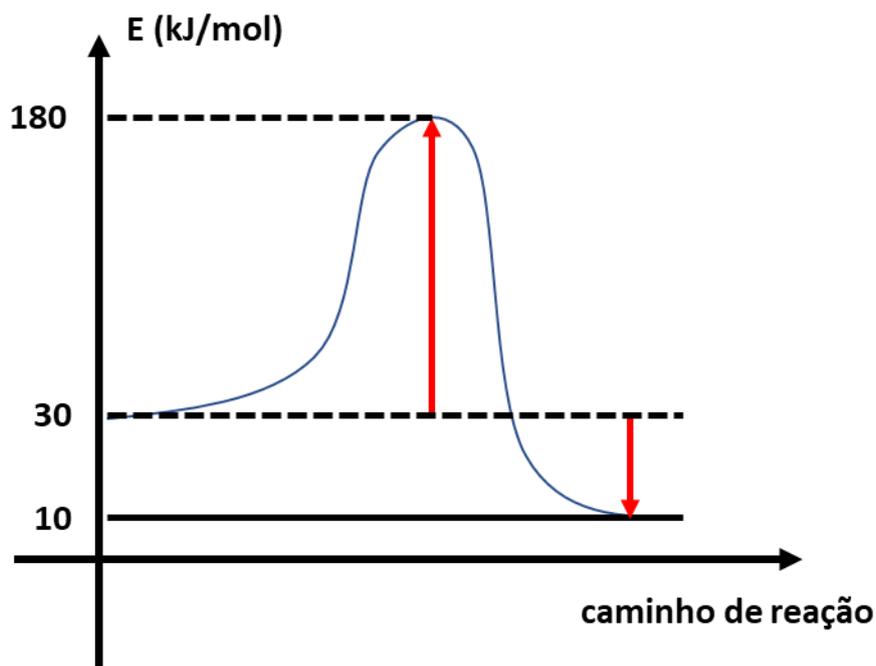
Uma das primeiras regras que estudou o efeito da temperatura sobre a velocidade de reações químicas é a **Regra de van't Hoff**, que propõe que um aumento de 10 °C na temperatura do sistema duplica a velocidade de reações.

Certamente, a Regra de van't Hoff tem inúmeras exceções, porém, pode ser usada como uma regra de bolso para ter uma ideia do efeito da temperatura, sem precisar fazer contas complexas.



4. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere o seguinte diagrama de energia para a reação $X + Y \rightarrow 2Z$



A energia de ativação da reação é igual a:

- a) 140 kJ/mol
- b) 150 kJ/mol
- c) 160 kJ/mol
- d) 170 kJ/mol
- e) 180 kJ/mol

Comentários

A energia de ativação corresponde à diferença de energia entre o pico da reação – o complexo ativado – e os reagentes. Portanto:

$$E_{at} = 180 - 30 = 150 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: B

2.2. Mecanismo de Reações

Uma reação elementar é aquela que acontece em uma única etapa. Ou seja, os reagentes precisam de um único choque efetivo para originar os produtos finais.

A reação estudada de produção do iodeto de hidrogênio (HI), estudada anteriormente e trazida novamente na Figura 12, é um exemplo de reação elementar.



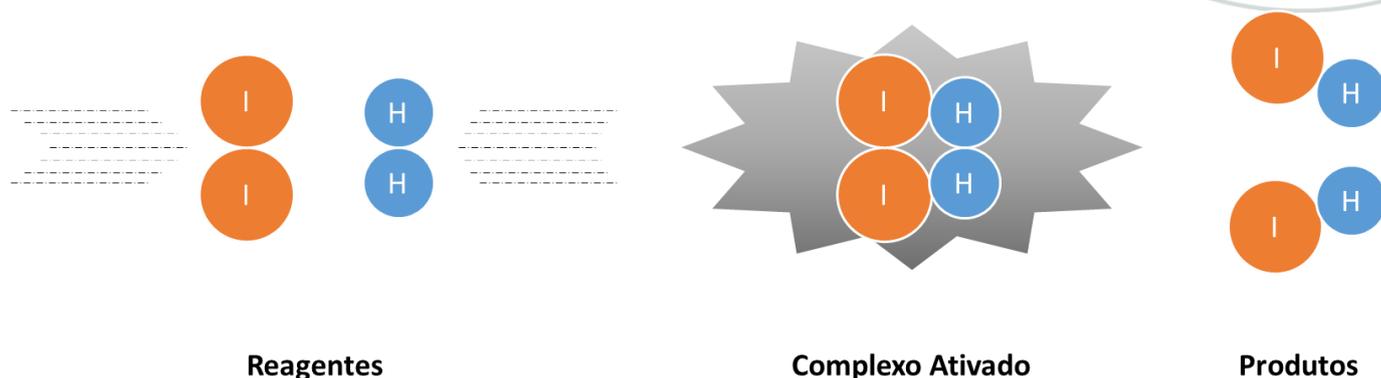
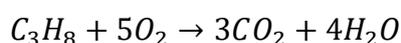


Figura 12: Exemplo de Reação Elementar

Vale ressaltar que as reações elementares são muito raras na Química.

Pense, por exemplo, em uma reação que envolve um número consideravelmente alto de reagentes. Tomemos como exemplo a combustão do propano, cuja reação balanceada é fornecida a seguir.



Se essa combustão acontecesse em uma única etapa, ela envolveria a colisão de seis moléculas – uma de propano e cinco de oxigênio. Considerando que o movimento das moléculas é aleatório, isso seria extremamente improvável.

Uma analogia que costumo fazer é: imagine que você foi sozinho ao shopping. Qual a probabilidade de, chegando lá, encontrar um amigo seu? Essa probabilidade é até razoável, tendo em vista que o shopping é um lugar bastante movimentado.

Da mesma forma, é relativamente fácil que duas moléculas reagentes se encontrem, se choquem e procedam uma reação química.

Porém, qual é a probabilidade de encontrar dois amigos exatamente ao mesmo tempo, no mesmo lugar, sem ninguém ter combinado? Não estou falando de você encontrar dois amigos que saíram juntos – estou falando sobre a probabilidade de três pessoas que saíram de casa sozinhas se encontrarem pelo mero acaso ao mesmo tempo no mesmo lugar.

Com certeza, essa probabilidade é baixa, mas talvez você já tenha vivenciado ou ouvido falar de que isso tenha acontecido com alguém. Por exemplo, isso já aconteceu comigo uma única vez.

Mas, vamos dificultar. Qual a probabilidade de você encontrar quatro amigos ao mesmo tempo, no mesmo lugar, sem ninguém ter combinado? E cinco? Seis?

Viu que está cada vez mais difícil, não é?

Pois é, exatamente por isso que as reações químicas muito dificilmente acontecem em etapas que envolvem três ou mais moléculas.

Em geral, as reações acontecem em várias etapas. Em cada etapa, são formados intermediários.

Os intermediários são substâncias formadas em uma etapa da reação, mas que são consumidos em outra etapa posterior.

Como exemplo, vejamos o mecanismo de conversão de ozônio (O_3) em oxigênio molecular (O_2).

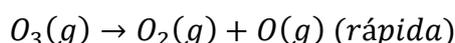


- **Quebra da Ligação:** o ozônio tem energia de ligação média muito mais baixa em relação ao oxigênio. Esse fato é simples de entender.



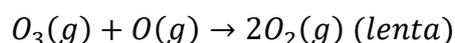
Observe que o ozônio é formado por uma ligação intermediária entre simples e dupla, enquanto o oxigênio molecular é formado por uma ligação dupla. Por isso, a molécula de ozônio pode ser quebrada liberando oxigênio molecular e um átomo de oxigênio nascente.

Como essa etapa tem apenas uma molécula, é uma etapa bastante rápida.



- **Ataque do Oxigênio Nascente:** o átomo de oxigênio nascente liberado, por ser um radical livre, é extremamente reativo.

Esse tipo de radical livre tem a habilidade de reagir com a primeira molécula que encontram pela sua frente. Por exemplo, se o radical encontrar outra molécula de ozônio, ele provocará a quebra dessa molécula em duas de oxigênio molecular.

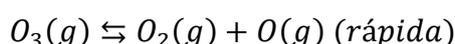


Essa etapa da reação é mais lenta que a anterior, porque envolve duas espécies químicas.

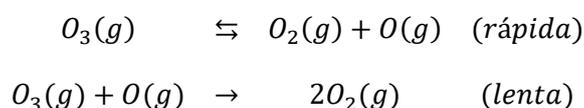
Vale ressaltar que o átomo de oxigênio nascente poderia se chocar, inclusive, com outro átomo de oxigênio, regenerando a molécula de ozônio.



Por isso, pode-se dizer que a etapa rápida é, na verdade reversível. Isso significa que ela pode acontecer nos dois sentidos. Denotamos da seguinte forma:

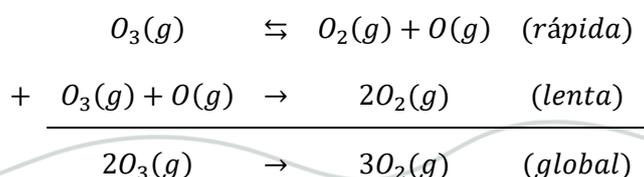


Agora, vamos reunir as duas etapas da síntese de produção do ozônio.



Observe que o oxigênio atômico ou nascente (O) é formado em uma das etapas da reação, mas é consumido em outra etapa. Exatamente por isso, ele é considerado um intermediário. Podemos obter a reação global somando as equações, de modo a eliminar os intermediários da reação.

Nesse caso, como os coeficientes estequiométricos do intermediário são iguais nas duas etapas.





É muito difícil determinar os mecanismos de uma reação química. Inclusive, muitos prêmios nóbéis foram conferidos a pessoas que fizeram esse trabalho.

Sendo assim, à exceção alguns bastante conhecidos, os mecanismos não são cobrados em questões de prova. Esse do ozônio é um dos que se enquadram na categoria dos que podem ser cobrados.

2.3. Lei de Velocidade

A lei de velocidade de reação tem por objetivo expressar a taxa de quanto a reação se completa pelo tempo em função da concentração dos reagentes e de outras espécies que possam participar da reação – como catalisadores (que serão estudados mais adiante) ou até mesmo os produtos da reação.

A lei de velocidade de reação é escrita como o produto de uma **constante de velocidade (k)** multiplicada pelas concentrações de participantes de reação elevadas a potências, denominadas **ordens de reação**.

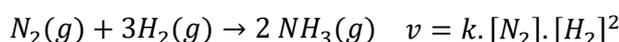
$$v = k \cdot [\text{Participantes}]^\alpha = k \cdot [R_1]^{\alpha_1} \cdot [R_2]^{\alpha_2} \dots [R_n]^{\alpha_n}$$

Na expressão acima, α_1 é a ordem de reação em relação ao participante R_1 , α_2 é a ordem de reação em relação ao participante R_2 .

A ordem global de reação é dada pela soma de todas as ordens de reação.

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$$

Como exemplo, podemos citar a reação de formação de amônia, para a qual apresenta uma suposta lei de velocidade.



Observando os expoentes que aparecem na lei de velocidade, temos que:

- A ordem de reação em relação ao nitrogênio gasoso (N_2) é igual a 1;
- A ordem de reação em relação ao hidrogênio gasoso (H_2) é igual a 2;
- A ordem global de reação é igual a 3;
- Nem sempre a ordem global de reação coincide com os coeficientes estequiométricos.

Podemos citar que não há nenhum obstáculo para que as ordens de reação sejam fracionárias ou negativas. Podemos citar algumas

Reação	Lei de Velocidade
$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$	$v = k[O_3]^2[O_2]^{-1}$
$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$	$v = k[H_2][Br_2]^{1/2}$

Quando uma reação apresenta algum participante com ordem de reação negativa, sua ordem de reação é marcada com **pseudo**. Por exemplo, a decomposição do ozônio é uma reação de pseudo-ordem unitária ou ordem pseudo-um.



Retornando à reação de formação da amônia:



A sua lei de velocidade fornecida nos diz que a velocidade de reação é proporcional:

- À concentração molar de nitrogênio gasoso (N_2);
- Ao quadrado da concentração molar de hidrogênio (H_2).

Explorando um pouco mais a lei de velocidade citada, podemos observar o que acontece com a velocidade aferida em vários experimentos.

Tabela 1: Dados sobre a Velocidade da Reação de Formação da Amônia

Experimento	$[N_2]$ (mol/L)	$[H_2]$ (mol/L)	Velocidade (mol/(L.s))
I	0,100	0,100	0,400
II	0,200	0,100	0,800
III	0,100	0,200	1,600

Entre os experimentos I e II, o que varia é a concentração de nitrogênio. Como vimos, a velocidade de reação é diretamente proporcional à concentração desse reagente. Ou seja, devemos esperar que, quando a concentração de nitrogênio duplica, realmente a velocidade de reação duplique. Podemos escrever matematicamente:

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[N_2]_{II}}{[N_2]_I} \right)^1$$

Verificando os dados fornecidos:

$$\frac{0,800}{0,400} = \left(\frac{0,200}{0,100} \right)^1$$

$$2 = 2^1 \text{ (ok)}$$

Como os dados fornecidos bateram com a lei de velocidade, concluímos que houve coerência. Vamos analisar os experimentos I e III.

Entre os experimentos I e III, o que varia é a concentração de hidrogênio. Como vimos, a velocidade de reação é diretamente proporcional ao quadrado da concentração desse reagente. Ou seja, devemos esperar que, quando a concentração de hidrogênio duplica, a velocidade de reação deve quadruplicar. E isso, de fato, aconteceu, como podemos checar matematicamente:

$$\frac{v_{III}}{v_I} = \left(\frac{[H_2]_{III}}{[H_2]_I} \right)^2$$

Verificando os dados fornecidos:

$$\frac{1,600}{0,400} = \left(\frac{0,200}{0,100} \right)^2$$

$$4 = 2^2 \text{ (ok)}$$



Como as duas verificações foram coerentes, podemos concluir que a Tabela 1, de fato, representa uma reação, cuja lei de velocidade é $v = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^2$.

Podemos, ainda, determinar a constante de velocidade da reação utilizando qualquer um dos experimentos. Por exemplo, tomemos o experimento I.

$$v_I = k \cdot [N_2]_I \cdot [H_2]_I^2$$

Substituindo os valores do experimento I, temos:

$$0,800 = k \cdot 0,1 \cdot (0,1)^2$$

$$0,800 = k \cdot 10^{-3}$$

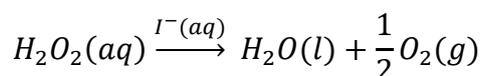
$$\therefore k = \frac{0,8}{10^{-3}} = 0,8 \cdot 10^3 = 800$$

Com isso, a lei de velocidade referente aos experimentos da Tabela 1 é:

$$v = 800 \cdot [N_2] \cdot [H_2]^2$$

Podemos utilizar essa ideia também para determinar a ordem de reação experimental em relação a um determinado reagente. Por exemplo, a reação de decomposição da água oxigenada é mais rápida na presença de iodeto de potássio (KI).

Obs.: O iodeto de potássio é o catalisador. Veremos mais adiante nesse capítulo como os catalisadores participam e aceleram uma reação química.



O iodeto de potássio não é um reagente, mas é um participante da reação que influencia na sua velocidade, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Dados sobre a Velocidade da Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

Experimento	[H ₂ O ₂] (mol/L)	[I ⁻] (mol/L)	Velocidade (mol/(L.s))
I	0,100	0,100	0,05
II	0,200	0,100	0,10
III	0,200	0,200	0,20

Entre os experimentos I e II, somente a concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) variou. Portanto, a razão entre as velocidades nesses experimentos é igual à razão entre as concentrações do reagente elevadas à sua ordem de reação.

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[H_2O_2]_{II}}{[H_2O_2]_I} \right)^\alpha$$

$$\frac{0,10}{0,05} = \left(\frac{0,200}{0,100} \right)^\alpha$$

$$2 = 2^\alpha \therefore \alpha = 1$$

Entre os experimentos II e III, somente o que varia é a concentração do iodeto (I⁻), portanto, podemos comparar esses experimentos.



Mais uma vez, a razão entre as velocidades de reação é igual à razão entre as concentrações de íon iodeto elevadas à sua ordem de reação.

$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = \left(\frac{[I^-]_{III}}{[I^-]_{II}} \right)^\beta$$

$$\frac{0,20}{0,10} = \left(\frac{0,200}{0,100} \right)^\beta$$

$$2 = 2^\beta \therefore \beta = 1$$

Sendo assim, a lei de velocidade de reação é:

$$v = k \cdot [H_2O_2]^1 \cdot [I^-]^1$$

Podemos também calcular a lei de velocidade aplicando essa expressão em qualquer um dos experimentos. Por exemplo, no experimento I:

$$v_I = k \cdot [H_2O_2]_I \cdot [I^-]_I$$

$$0,05 = k \cdot (0,1)^1 \cdot (0,1)^1$$

$$0,05 = k \cdot 0,01 \therefore k = \frac{0,05}{0,01} = 5$$

Sendo assim, a lei de velocidade da reação é:

$$v = 5 \cdot [H_2O_2]^1 \cdot [I^-]^1$$

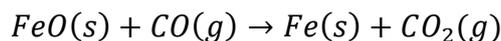


Os sólidos e líquidos possuem volume fixo, portanto, a sua concentração molar é **sempre constante**. A concentração molar, nesses casos, pode ser calculada em função de sua densidade.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{d}{M}$$

Como a densidade e a massa molar de um sólido ou líquido são constantes, também serão constantes as suas concentrações. Dessa maneira, se eles participarem de uma reação química elementar, suas concentrações não devem ser incluídas na lei de velocidade.

Por exemplo suponha que a redução do ferro por monóxido de carbono (CO) seja elementar.



Supondo elementar, a lei de velocidade dessa reação depende somente da concentração do gás.

$$v = k[CO]$$

Sendo assim, somente se deve incluir na lei de velocidade de reação os participantes que estejam no estado gasoso ou dissolvidos.

Porém, o fato de não incluir a concentração reagente sólido na lei de velocidade de reação não significa que ele não exerce influência nela.

A área de contato entre o reagente sólido e os demais exerce forte influência no valor da constante de velocidade.



5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

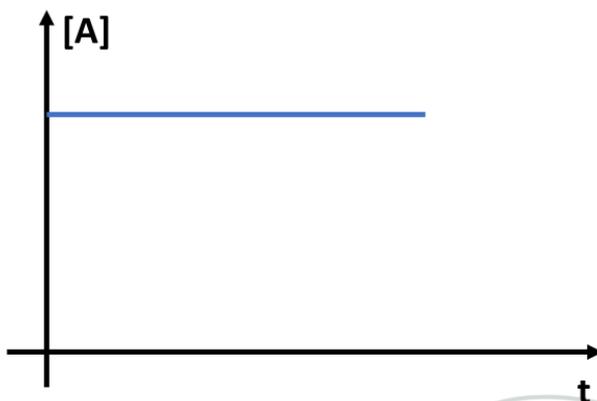
Supondo que as seguintes reações sejam elementares, determine suas leis de velocidade e suas ordens globais de reação:

- a) $FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$
- b) $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$
- c) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$
- d) $Na^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow NaCl(s)$

Comentários

Essa é uma questão importante para fixar que a lei de velocidade não deve incluir os sólidos e líquidos, porque estes possuem concentração constante.

Qualquer que seja a reação, o comportamento da concentração de um sólido ou líquido será o seguinte.



Agora, vamos analisar cada item.



- a) Como todos os reagentes estão no estado sólido, a lei de velocidade de reação ficará em função somente da constante de velocidade.

$$v = k$$

Trata-se de uma reação de ordem zero.

- b) Nessa reação, a velocidade fica em função apenas do único reagente no estado gasoso, que é o trióxido de enxofre (SO₃).

$$v = k[SO_3]$$

Trata-se, portanto, de uma reação de primeira ordem.

- c) Nessa reação, a velocidade de reação é influenciada por ambos os reagentes, pois ambos estão no estado gasoso.

$$v = k[C_2H_4][H_2]$$

Trata-se, portanto, de uma reação de segunda ordem.

- d) Analogamente, nessa reação, ambos os reagentes devem constar na lei de velocidade, pois estão ambos dissolvidos.

$$v = k[Na^+][Cl^-]$$

Gabarito: discursiva

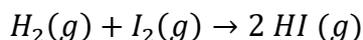
2.3.1. Etapa Lenta

A lei de velocidade de reação é normalmente determinada experimentalmente pelo processo mostrado na seção anterior. Uma vez encontrada a lei de velocidade, é comum buscar um mecanismo que a explique.

O problema inverso também é bastante comum. Uma vez fornecido um mecanismo, você precisará determinar a lei de velocidade a ele associada.

Uma propriedade interessante das reações elementares é que a velocidade de reação é dada pelo produto das concentrações dos reagentes elevados aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

Por exemplo, considere a reação.



Supondo que ela seja elementar, teríamos que a sua lei de velocidade seria:

$$v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$$

Nessa lei de velocidade, as ordens de reação em relação ao hidrogênio e ao iodo são iguais aos seus respectivos coeficientes estequiométricos – no caso, 1 e 1.

Porém, de maneira geral, as reações seguem mecanismo com várias etapas. E um exemplo de uma reação química em várias etapas é a produção de um bolo em casa. Para fazer um bolo, você precisa:

- Misturar todos os ingredientes da massa e da cobertura;
- Levar a massa ao forno;
- Levar o recheio ao fogo baixo;
- Misturar a massa e a cobertura.

Agora, suponha que você seja o dono de um restaurante e queira maximizar a sua taxa de produção de bolos. Você precisa de algumas pessoas e equipamentos para produzi-lo:



- Cozinheiro para misturar os ingredientes da massa, da cobertura e depois misturar a massa e cobertura prontas;
- Forno para assar a massa;
- Fogo baixo e um cozinheiro para preparar a cobertura.

Suponhamos que a sua equipe seja capaz de produzir:

- 10 misturas de recheio e cobertura em 1 hora;
- Assar uma massa em uma 1 hora;
- Cozinhar 5 receitas em uma hora.

Quantos bolos você será capaz de produzir por hora?

A resposta é que você conseguirá produzir apenas um bolo por hora. Isso acontece porque a velocidade de produção de bolos é determinada pela **etapa mais lenta**.

É exatamente essa a etapa que você precisará analisar para saber o que você deve fazer para aumentar a sua produção. Por exemplo, o que faz mais sentido? Comprar mais fornos ou contratar mais cozinheiros?

Se você contratar mais cozinheiros, eles vão preparar mais misturas de massa e cobertura que ficarão ociosas. A fila para assar a massa vai ficar cada vez maior e você continuará produzindo exatamente um bolo por hora.

Por outro lado, se você comprar mais fornos, as 10 misturas de recheio e cobertura que são preparadas e ficam na fila de esperada começam a ser assadas mais rapidamente. E isso melhorará a sua capacidade de produzir bolos, que é o que importa.

Da mesma forma acontece na Química, a lei de velocidade de uma reação é dada pela etapa lenta.

Por exemplo, considere a seguinte reação.



Em baixas temperaturas, a reação citada é elementar. Sendo assim, a sua lei de velocidade é dada por:

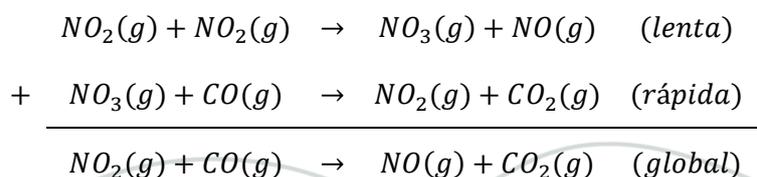
$$v = k \cdot [NO_2] \cdot [CO]$$

Porém, em temperaturas mais elevadas, a reação segue um mecanismo em duas etapas.



É bastante razoável esperar que a segunda etapa seja mais rápida. Observe que, na primeira etapa, é formado um intermediário NO_3 , que é bastante instável. Por ser instável, ele reagirá rapidamente com a molécula CO na segunda etapa.

Devemos observar, ainda, que as duas reações somadas retornam a equação global.

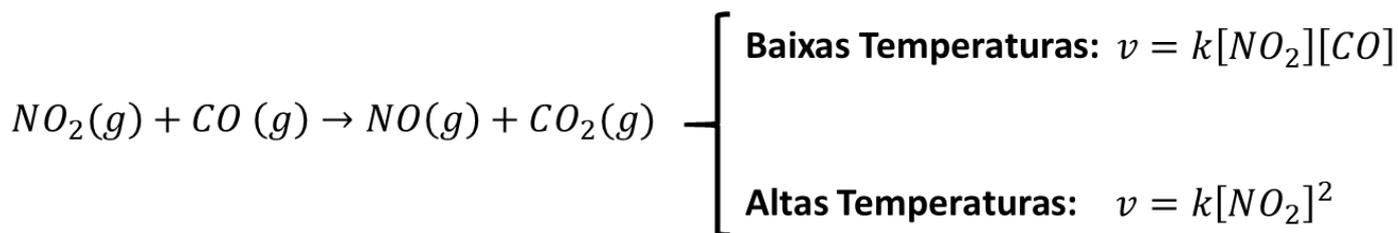


Por conta disso, devemos tomar a lei de velocidade a partir da etapa lenta.



$$v = k. [NO_2]^2$$

Olha só que interessante. Uma mesma reação química, em duas condições diferentes apresenta leis de velocidades diferentes.



Esse fenômeno é bastante comum na Química. Portanto, é bastante comum que as reações sigam mecanismos diferentes e, por consequência, tenham leis de velocidades diferentes, a depender de fatores externos, como:

- Condições de Pressão e Temperatura;
- Presença de Catalisadores;

Por conta disso, na Química, os experimentos para determinar leis de velocidade são bastante comuns. E, não por acaso, também serão bastante comuns na sua prova. Portanto, você precisa dominar muito bem o que foi mostrado na Tabela 2.



6. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Nas reações não elementares, os expoentes da lei de velocidade podem não coincidir com os coeficientes estequiométricos de cada uma das substâncias participantes. Por esse motivo, é necessário recorrer a experimentos a fim de determinar a lei de velocidade experimental.

Durante o estudo de uma reação química balanceada $A + 2B + C \rightarrow D + 3E$, foram coletados os seguintes dados para as velocidades iniciais de reação em quatro experimentos com diferentes concentrações iniciais dos reagentes:

Experimento	A (mol.L ⁻¹)	B (mol.L ⁻¹)	C (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
I	0,2	0,2	0,2	2,0.10 ⁻²
II	0,4	0,2	0,2	8,0.10 ⁻²
III	0,2	0,4	0,2	4,0.10 ⁻²
IV	0,2	0,2	0,4	2,0.10 ⁻²

Com base no experimento proposto, é possível concluir que a lei de velocidade experimental da reação é:

a) $v = k[A][B][C]$



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

c) $v = k[A]^2[B]$

d) $v = k[A][B]$

e) $v = k[A][B]^2$

Comentários

A forma mais simples de obter a lei de velocidade experimental de uma reação consiste em comparar dois experimentos, entre os quais somente a concentração de um reagente varie.

Entre os experimentos I e II, somente a concentração do reagente A varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[A]_{II}}{[A]_I} \right)^a$$

$$\frac{8 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^a$$

$$4 = 2^a \therefore a = 2$$

Entre os experimentos I e III, somente a concentração de B varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{III}}{v_I} = \left(\frac{[B]_{III}}{[B]_I} \right)^b$$

$$\frac{4 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^b$$

$$2 = 2^b \therefore b = 1$$

Por fim, entre os experimentos I e IV, somente a concentração de C varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{IV}}{v_I} = \left(\frac{[C]_{IV}}{[C]_I} \right)^c$$

$$\frac{2 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^c$$

$$1 = 2^c \therefore c = 0$$

Portanto, todas as ordens de reação são iguais a 1. Logo, podemos escrever:

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c = k[A]^2[B]^1$$

Gabarito: C

7. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere a seguinte sequência de reações associadas ao processo de decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada por iodeto de potássio:





Com base no experimento em estudo, a alternativa que apresenta corretamente o intermediário e a lei de velocidade da reação é:

- a) I^- e $v = k[H_2O_2]^2$
- b) IO^- e $v = k[H_2O_2]^2$
- c) I^- e $v = k[H_2O_2]$
- d) IO^- e $v = k[H_2O_2]$
- e) IO^- e $v = k[H_2O_2][I^-]$

Comentários

O intermediário é produzido na primeira etapa e consumido logo a seguir. Portanto, é o íon IO^- . Não podemos nos confundir com o iodeto (I^-), que é o catalisador, tendo em vista que é consumido na primeira etapa e regenerado logo a seguir.

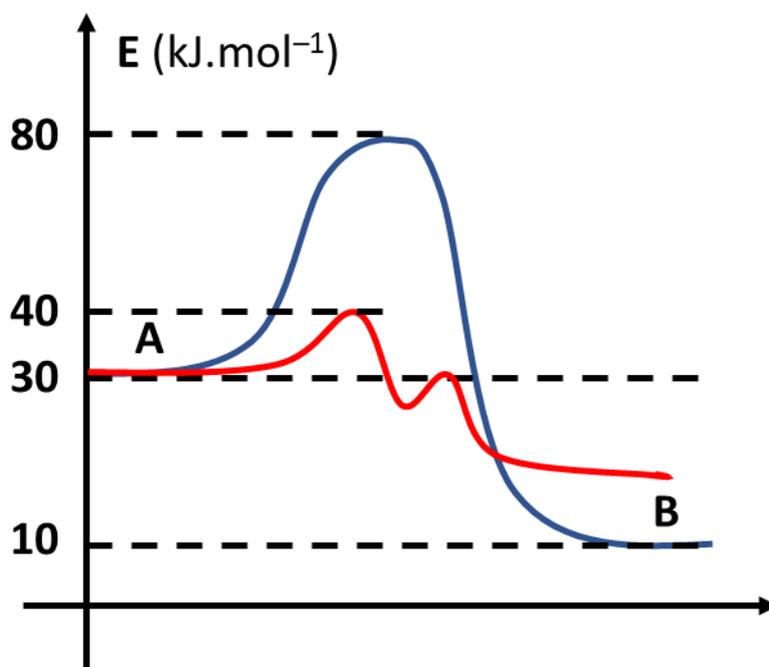
A lei de velocidade de reação pode ser obtido pela etapa lenta.

$$v = k[H_2O_2][I^-]$$

Gabarito: E

8. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Foi traçado o diagrama de energia de uma reação $A \rightarrow 2 B$ (curva azul) e um outro caminho de reação, que ocorre quando se mistura o reagente A com outra espécie química C.



Com base no experimento em estudo, são feitas as seguintes reações:

- I – A energia de ativação da reação direta $A \rightarrow B$ é igual a 80 kJ/mol.
- II – A curva em vermelho pode representar a reação $A \rightarrow B$ catalisada.
- III – A energia liberada na reação $A \rightarrow B$ é igual a 20 kJ/mol da espécie B.



IV – A etapa lenta da reação da curva em vermelho é a primeira.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I, II e III.
- b) Apenas II e IV.
- c) Apenas I, III e IV.
- d) Apenas II, III e IV.
- e) Apenas III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – A energia de ativação corresponde à diferença entre a energia do complexo ativado e a energia dos reagentes. Dessa forma:

$$E_{at} = 80 - 30 = 50 \text{ kJ/mol}$$

Afirmação correta.

II – A curva em vermelho tem uma entalpia dos produtos diferentes, portanto, corresponde a uma reação diferente com produtos diferentes. Lembre-se de que o catalisador não afeta a variação de entalpia da reação. Somente o caminho da reação. Afirmação incorreta.

III – A energia liberada na reação equivale à diferença entre a energia dos produtos e a energia dos reagentes.

$$\Delta H = 10 - 30 = -20 \text{ kJ/mol}$$

Dessa forma, a afirmação está correta.

IV – A etapa lenta da reação corresponde à etapa que possui a maior energia de ativação, que realmente é a primeira. Afirmação correta.

Gabarito: C

9. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um comprimido efervescente é formado por uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio com o ácido cítrico. Quando dissolvido em água, eles reagem com liberação de CO_2 , que é o responsável pela efervescência característica do comprimido.

Supondo que a dissolução do comprimido seja exotérmica, analise as seguintes afirmações a respeito dos fatores que influenciam a velocidade de dissolução do comprimido:

- I – Dissolver o comprimido em água quente aumentará a velocidade de dissolução.
- II – O comprimido pulverizado se dissolverá mais rapidamente que o comprimido intacto.
- III – A adição de um catalisador provocará o aumento da velocidade de reação.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.



- c) Apenas I e III.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

Comentários

Realmente, são três fatores que influenciam a velocidade de reação positivamente:

- Quanto maior a temperatura do meio reacional, maior será a velocidade de dissolução do comprimido;
- Quanto maior a área de contato entre os reagentes, maior será a velocidade de dissolução;
- A adição de catalisador realmente aumenta a velocidade da reação.

Logo, todas as afirmações estão corretas.

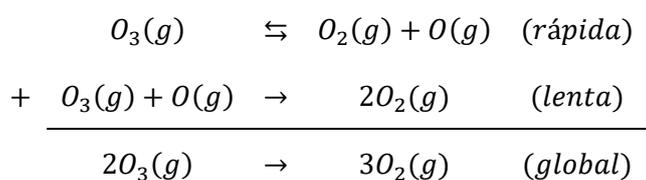
Gabarito: E

2.3.2. Influência de Intermediários

É importante registrar que **os intermediários não podem participar da lei de velocidade**. Isso acontece, porque é bastante comum que eles tenham uma vida extremamente rápida. Em muitas reações, é muito difícil até mesmo detectar a sua presença no meio reacional, portanto, medir sua concentração é fora de questão.

Vale lembrar que vários prêmios nobéis foram conferidos a pesquisadores que descobriram a existência de alguns intermediários. Portanto, se detectar um intermediário é um tema para Prêmio Nobel, medir a sua concentração jamais aparecerá na sua prova. Concorda?

Por conta disso, sempre que a lei de velocidade da etapa lenta incluir um intermediário, devemos calcular a sua concentração em função das outras espécies. É o caso da decomposição de ozônio em oxigênio.



A lei de velocidade considerando a etapa lenta é:

$$v = k \cdot [O_3] \cdot [O]$$

Porém, o oxigênio nascente é um intermediário, cuja concentração é extremamente difícil de calcular. Portanto, convém substituí-lo.

Para isso, podemos escrever a constante de equilíbrio da etapa rápida. Veremos no capítulo de Equilíbrio Químico que ela é dada pela razão entre as concentrações dos produtos dividida pelas concentrações dos reagentes, elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos.

$$K = \frac{[\textit{produtos}]}{[\textit{reagentes}]}$$



Sendo assim, em relação à primeira etapa, podemos escrever que a sua constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]} = \frac{[O_2] \cdot [O]}{[O_3]}$$

Com base nisso, podemos isolar a concentração do intermediário.

$$[O] = K \cdot [O_3] \cdot [O_2]^{-1}$$

Agora, podemos substituir a concentração do intermediário na lei de velocidade original da reação.

$$v = k \cdot [O_3] \cdot [O] = k \cdot [O_3] \cdot K \cdot [O_3] \cdot [O_2]^{-1}$$

Reunindo os termos semelhantes, temos:

$$v = k \cdot K \cdot [O_3]^2 \cdot [O_2]^{-1}$$

O produto das constantes k e K é também uma constante, portanto, chegamos à lei de velocidade final da reação.

$$v = k' [O_3]^2 [O_2]^{-1}$$

Dessa maneira, a reação é ordem 2 em relação ao ozônio (O_3) e de ordem -1 em relação ao oxigênio molecular (O_2). Sua ordem global é pseudo-unitária.

2.4. Catalisadores

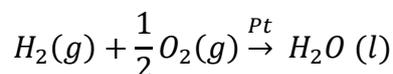
O catalisador é uma substância que acelera a reação química, **sem ser consumido durante o processo**.

Essa última condição é extremamente importante. Se uma substância é consumida na reação química, ela não pode ser considerada um catalisador, mas sim um reagente.

Alguns catalisadores são bastante caros, porém, isso não costuma ser um problema, tendo em vista que podem ser reutilizados indefinidamente. Vale ressaltar que eles são empregados na grande maioria das reações químicas, tanto naturais como artificiais, utilizam catalisadores.

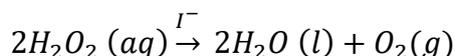
Existem dois tipos básicos de catálise:

- **Heterogênea:** quando o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes. É o caso da platina na combustão de hidrogênio.



Nessa reação, os reagentes são gasosos, mas o catalisador está na fase sólida. Por isso, a catálise é heterogênea.

- **Homogênea:** quando o catalisador está na mesma fase dos reagentes. É o caso do íon iodeto, que é o catalisador da decomposição da água oxigenada.



Nessa reação, tanto o reagente como o catalisador estão dissolvidos em fase aquosa. Por isso, a catálise é homogênea.

Como preconiza a Teoria das Colisões Moleculares, um choque é efetivo quando as moléculas reagentes:



- Se chocam em uma orientação geométrica favorável;
- Possuem uma energia mínima, conhecida como energia de ativação.

Sendo assim, um catalisador é

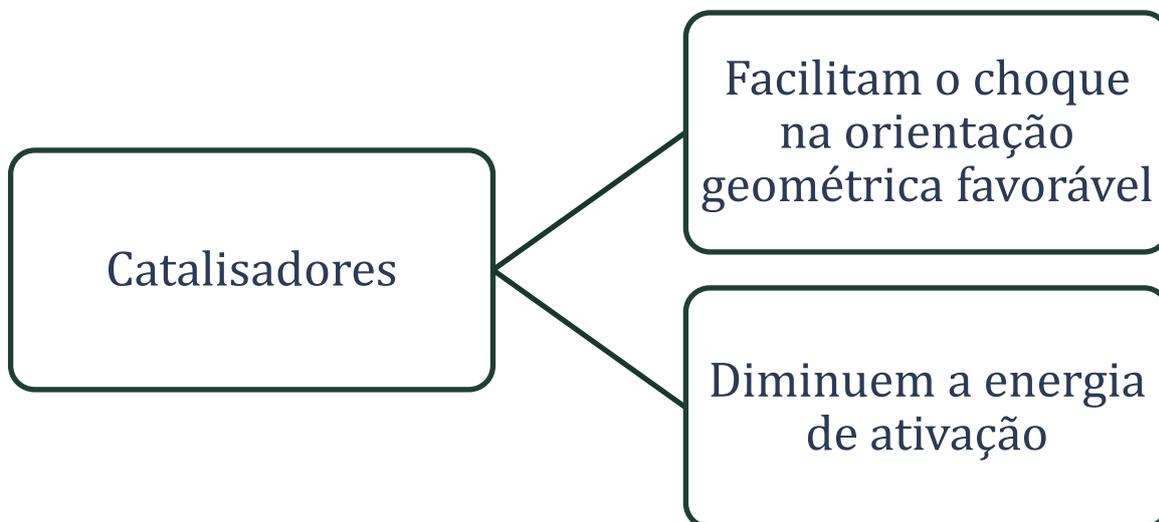


Figura 13: Modo de Ação dos Catalisadores

Um conceito fundamental que você precisa aprender sobre os catalisadores é que eles alteram apenas o **mecanismo de reação**, porém, não fazem parte da reação global. Sendo assim, os estados finais (produtos) e inicial (reagentes) não são alterados.

Por exemplo, na situação mais comum, os catalisadores diminuem a energia de ativação da reação.

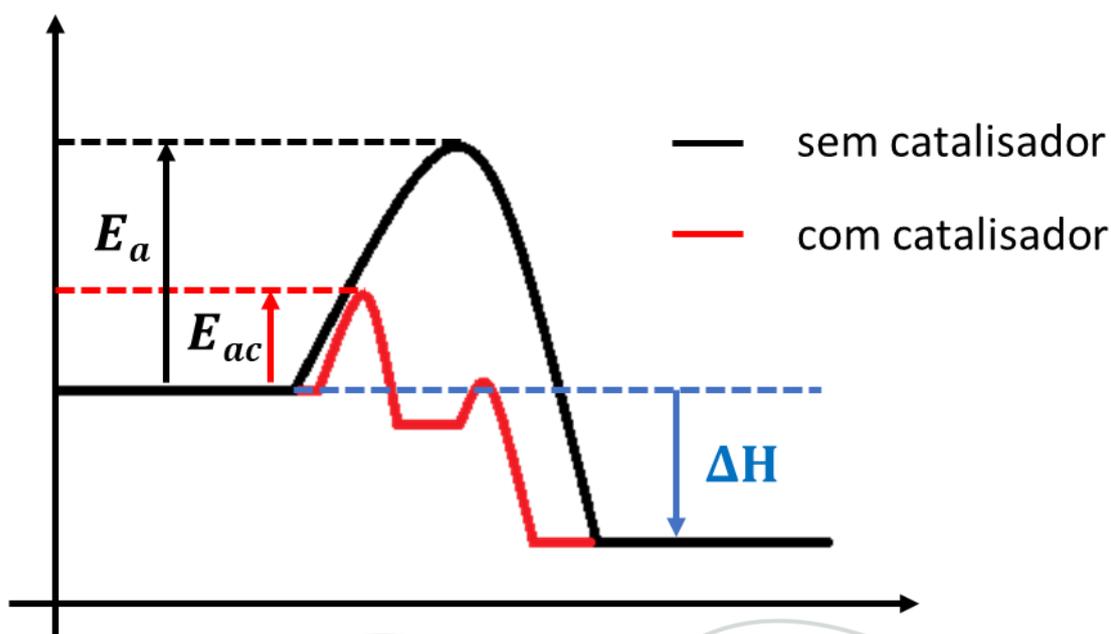


Figura 14: Diagrama de Energia pelo Caminho de Reação com e sem Catalisador



Como a entalpia e a energia livre de Gibbs são funções de estado, concluímos que a adição de um catalisador não afeta:

- ΔH , conseqüentemente, a energia liberada ou absorvida pela reação;
- ΔG , conseqüentemente, o fato de a reação ser espontânea ou não.

2.4.1. Enzimas

As enzimas são os catalisadores mais eficientes e também os mais conhecidos.

Elas são proteínas, que são macromoléculas, formadas por seqüências de aminoácidos. A estrutura das proteínas será melhor detalhada no Capítulo sobre Bioquímica.

O princípio de funcionamento das enzimas é descrito como **chave-fechadura**. Resumidamente, elas se ligam a um dos reagentes, que é denominado **substrato**.

A região da enzima que se liga ao substrato é denominada **sítio ativo**, deixando exposta o pedaço do substrato que **efetivamente reage**.

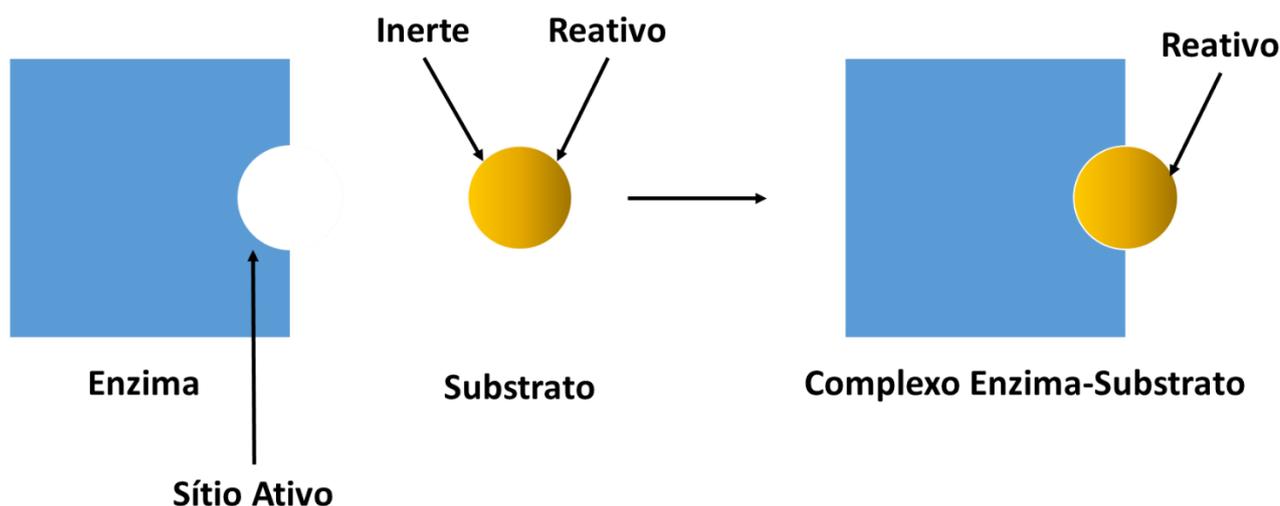


Figura 15: Formação do Complexo Enzima-Substrato

De maneira geral, as enzimas auxiliam muito, pois favorecem a orientação geométrica correta no momento do choque. Com isso, elas aumentam bastante a probabilidade de que um choque seja efetivo.

As enzimas são substâncias extremamente sensíveis e sua ação é afetada pela:

- **Varição de pH:** em geral, possuem faixas ideais de atuação, conhecidas como pH ótimo. Quando submetidas a um pH fora da sua faixa ótima de atuação, as enzimas sofrem deformação **temporária** no seu sítio ativo, o que reduz a sua eficiência.

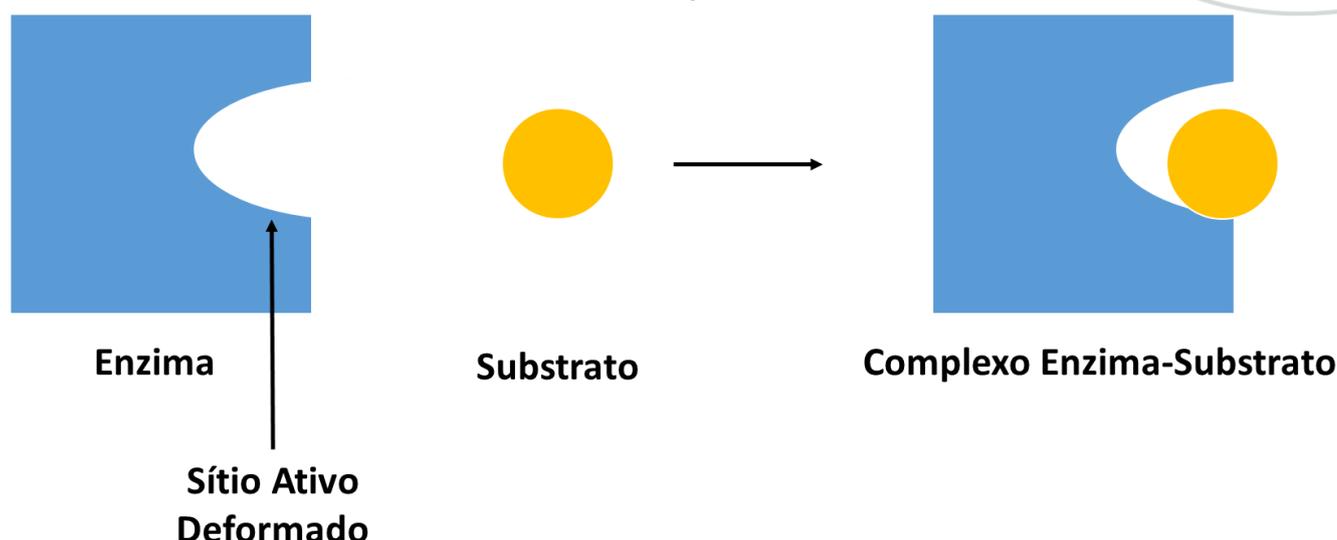


Figura 16: Sítio Ativado deformado pela Variação de pH em relação ao ótimo

Quando a enzima retorna à sua faixa de pH ótima, ela regenera o seu sítio ativo, voltando a apresentar sua atividade normal.

Se a variação de pH for muito intensa, é também possível que a enzima perca a sua atividade permanentemente.

- **Variação de Temperatura:** as enzimas possuem também uma faixa de temperatura muito estreita de atuação.

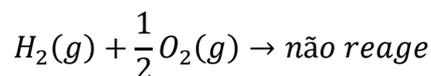
Quando aquecidas muito acima da sua temperatura ótima, elas sofrem **desnaturação**. Nesse caso, elas perdem permanentemente a sua atividade, não sendo capazes de regenerar o seu sítio ativo.

Em alguns casos, a desnaturação pode ser revertida, como no caso da ribonuclease, que catalisa a degradação do RNA em componentes menores. Porém, os casos de desnaturação irreversíveis são os mais comuns.

2.4.2. Outros Catalisadores

Vamos estudar outros dois casos importantes de catalisadores inorgânicos: a platina e o iodeto.

O gás hidrogênio (H_2) é termodinamicamente muito reativo, sendo a sua combustão bastante exotérmica. Porém, se misturados à temperatura ambiente, entre o hidrogênio e o oxigênio, não se nota nenhuma reação.



O que acontece é que, na verdade, a reação é extremamente lenta por dois motivos:

- Como as moléculas de hidrogênio são extremamente rápidas e pequenas, devido ao fato de o gás ser muito leve, na maioria dos choques, as moléculas H_2 colidem, mas não interagem com o oxigênio;
- Como a energia de ligação do oxigênio é muito alta, a energia de ativação dessa reação é sensivelmente grande.

A platina é um material poroso que tem facilidade de adsorver moléculas H_2 . Ou seja, as moléculas de hidrogênio ficam aderidas à sua superfície. Os demais elementos da família VIII-B (ou grupo 10) – o níquel



(Ni) e o paládio (Pd) – também apresentam essa propriedade e são bons catalisadores para reações do hidrogênio.

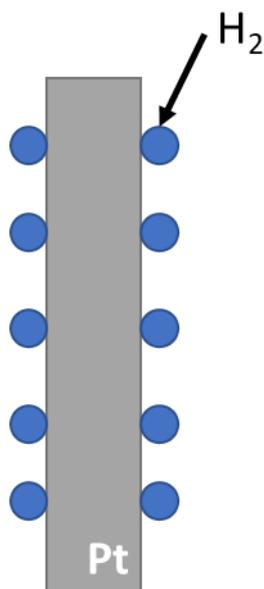


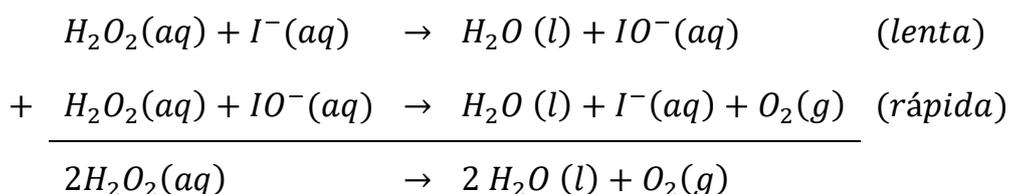
Figura 17: Platina adsorvendo o hidrogênio

Na presença de platina, as moléculas de hidrogênio ficam mais lentas e, com isso, praticamente todos os choques com moléculas de oxigênio são **efetivos**.

Além disso, vale citar que a reação é bastante exotérmica, por isso, a energia por ela liberada é suficiente para romper a energia de ativação necessária para a sua continuidade.

Com isso, a reação vai liberar mais e mais energia, tornando-se **explosiva**.

Vejamos o exemplo da decomposição do peróxido de hidrogênio, que é catalisada por íons iodeto.



A lei de velocidade da reação é obtida pela velocidade da etapa lenta.

$$v = K \cdot [H_2O_2] \cdot [I^-]$$

Como o catalisador participa da etapa lenta, ele aparece na lei de velocidade da reação.

É importante destacar que o íon iodeto não é consumido pela reação. Ele é consumido na primeira etapa, porém, é regenerado na segunda etapa. Sendo assim, na reação global, o catalisador não é perdido nem produzido.

Nesse caso, o seu efeito é claro em **reduzir a energia de ativação** da reação. Podemos desenhar o diagrama de reação direta e catalisada.

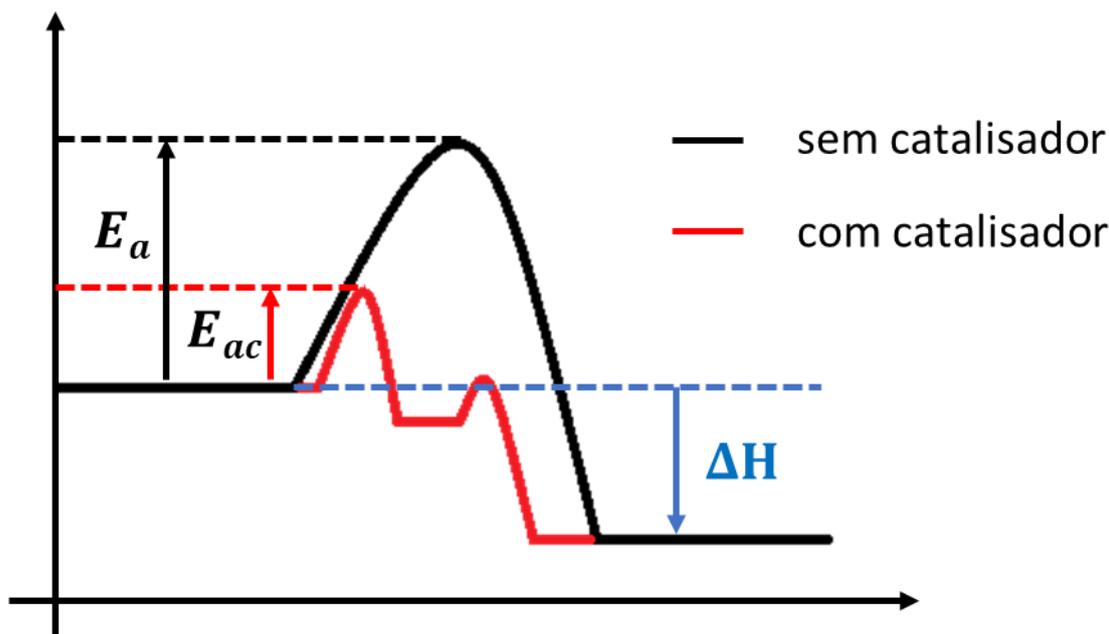


Figura 18: Diagrama de Energia pelo Caminho de Reação com e sem Catalisador

Podemos concluir, portanto, que o catalisador oferece um novo mecanismo para a reação, que acontece com menor energia de ativação.

Porém, é importante citar que o caminho de reação original ainda existe, e a reação continua acontecendo por ele normalmente.

É o que acontece, por exemplo, nos cursinhos pré-vestibular. Uma vez que lançamos o Estratégia Vestibulares, oferecemos um caminho mais rápido para a sua aprovação. O Estratégia é, portanto, um catalisador da reação – aliás, o melhor catalisador.

Porém, isso não impede que a reação aconteça pelo caminho direto, sem o uso de catalisador. Ainda existem alunos que são aprovados sem fazer cursinho online.

O que acontece é que a quantidade de produto que é formado pelo caminho catalisado é muito superior à quantidade de produto formado pelo caminho direto.

Na Química, é bastante comum que um catalisador acelere a reação em 1000 vezes ou até mais, no caso de uma enzima.

Sendo assim, a cada 1000 moléculas de produto que é formado, apenas uma é formada pelo caminho direto. Dessa maneira, em geral, desconsidera-se a existência do caminho direto. Porém, se uma questão perguntar se o mecanismo direto ainda é possível, a resposta é que sim.

2.4.3. Venenos de Catalisador e Inibidores

Outra categoria importante de participantes reacionais são os **inibidores de reação**.

Ao contrário dos catalisadores, essas substâncias **diminuem a velocidade de reação**. Para isso, elas impedem que a reação aconteça pelo mecanismo direto.

Normalmente, os inibidores se associam com alguma das moléculas reagentes, impedindo-a de reagir.



Em geral, os inibidores produzem simplesmente um impedimento estérico, bloqueando a possibilidade de choques efetivo, por dificultar um arranjo geométrico espacial favorável à reação.

Não faz sentido supor que um inibidor contribua para aumentar a energia de ativação da reação, porque, nesse caso, o mecanismo original continuaria existindo.

Uma categoria importante de inibidores são os **venenos de catalisador**.

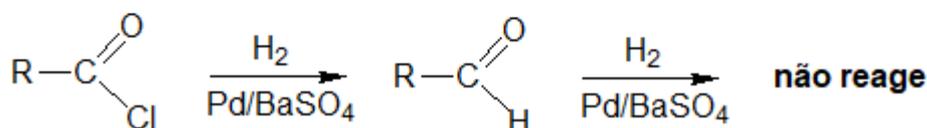
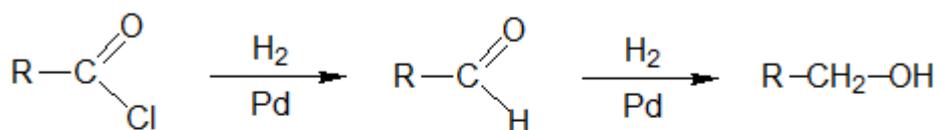
Os venenos de catalisador são espécies químicas que diminuem ou neutralizam completamente o poder catalítico.

Como a maioria das reações são catalisadas, uma forma de diminuir a velocidade de reação é impedir a ação do catalisador.

Um caso muito comum no nosso dia-a-dia são os **conservantes de alimentos**, sendo o nitrito de sódio (NaNO_2) um dos mais antigos e conhecidos. Essas substâncias inibem a ação das enzimas bacterianas que seriam responsáveis por degradar aquela matéria orgânica.

Um caso bem interessante de veneno de catalisador é estudado em Química Orgânica. Trata-se da hidrogenação catalítica de cloretos de ácido.

Essa reação, assim como muitas do hidrogênio, é catalisada por paládio (Pd). Porém, é comum utilizar **sulfato de bário** (BaSO_4) como veneno de catalisador para evitar que a reação progrida.



Na presença exclusiva de paládio, a reação de transformação do aldeído em álcool é muito rápida, portanto, seria impossível parar no intermediário. Caso se deseja produzir o aldeído, deve-se adicionar o sulfato de bário, que atua como veneno de catalisador.

Vale citar que a presença de sulfato de bário não altera a espontaneidade da reação. Ele apenas diminui a sua velocidade. Com a reação mais lenta, é possível isolar o intermediário.

2.4.4. Diferenciação de Catalisadores e Intermediários

Embora, na vida prática, sejam muito diferentes, em questões de prova, é relativamente comum os alunos confundirem intermediários e catalisadores.

Saber diferenciá-los com mais facilidade é importante, pois os catalisadores podem aparecer na lei de velocidade, mas os intermediários não.



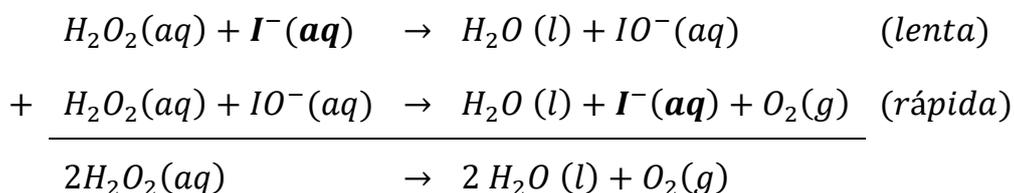
Vejamos novamente os conceitos a fim de traçar uma importante diferenciação entre essas duas categorias de participantes de reação.

- O **catalisador** é uma substância que acelera a reação, **sem ser consumido no processo**.
- O intermediário é uma substância produzindo em uma das etapas da reação, mas consumida logo a seguir.

De maneira geral, podemos, então, estabelecer o seguinte:

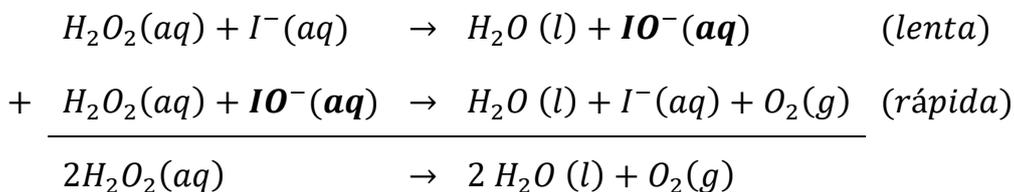
- Se uma substância é **consumida antes** de ser produzida, mas regenerada logo a seguir, ela é um **catalisador**.
- Se uma substância é **produzida antes** de ser consumida, ela é um intermediário.

Por exemplo, na decomposição da água oxigenada, temos:



Note que o íon iodeto é consumido antes de ser regenerado na reação. Esse é um indicativo de que é um catalisador.

Por outro lado, vejamos a participação do íon hipio-iodito (IO^-) na reação:



Esse íon é produzido antes de ser consumido, portanto, é um intermediário.

2.5. Equação de Arrhenius

A equação de Arrhenius visa a estudar o efeito da temperatura sobre a velocidade de reação.

A constante de velocidade é o termo que leva em conta a influência da temperatura sobre a velocidade de reação. Arrhenius mostrou que a temperatura eleva essa constante, de acordo com a seguinte equação.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$





O termo **A**, também conhecido como fator pré-exponencial é uma constante que deve ser determinada experimentalmente. Corresponderia ao maior valor possível da constante de velocidade daquela reação.

O fator pré-exponencial corresponde à frequência de **colisões em orientação geométrica favorável**, sejam elas efetivas ou não.

No fator exponencial, ou seja, $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, temos que o termo E_a corresponde à energia de ativação da reação e a constante **R** é a Constante Universal dos Gases. Esse fator indica o percentual de colisões em que as moléculas possuem a **energia de ativação**.

Podemos esquematizar essa equação.

ESCLARECENDO!



$$k = \underbrace{A}_{\text{Orientação Geométrica}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{E_a}{RT}}}_{\text{Energia de Ativação}}$$

Podemos traçar um gráfico que é frequentemente pedido em provas. Para isso, é conveniente tirar o logaritmo natural de ambos os lados da inclinação.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Podemos ver que o gráfico de **ln k x 1/T** é uma linha reta. Observe que, quanto maior a energia de ativação da reação, maior será a inclinação do gráfico.

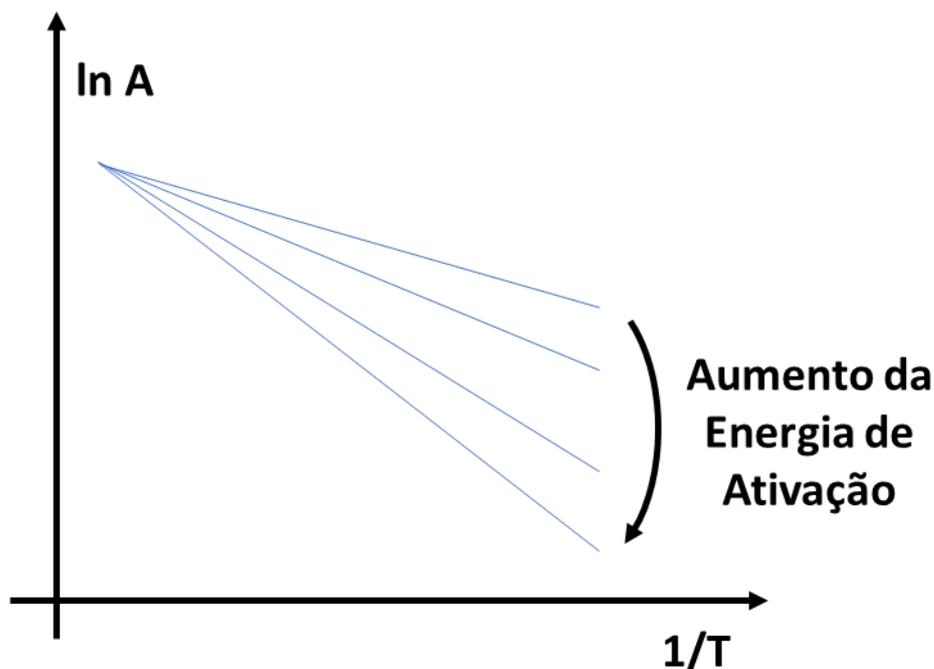


Figura 19: Curva Característica da Equação de Arrhenius

É importante registrar que a curva é decrescente, porque ela é dada em função do inverso da temperatura absoluta. Quanto maior a temperatura, menor será o termo $1/T$. Como esse termo está sendo subtraído, o aumento da temperatura provoca também aumento na constante de velocidade.



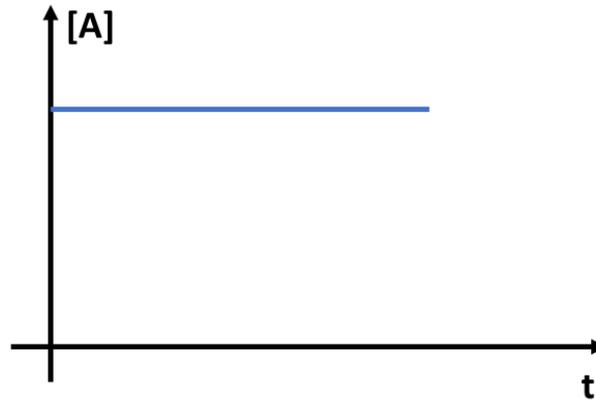
10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Esboce um gráfico de concentração para os reagentes das seguintes reações. Suponha, quando necessário, que as concentrações iniciais dos reagentes sejam iguais a 0,1 mol/L.

- $\text{FeO}(s) + \text{C}(s) \rightarrow \text{Fe}(s) + \text{CO}(g)$
- $\text{SO}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(l)$
- $\text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g)$
- $\text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \rightarrow \text{NaCl}(s)$

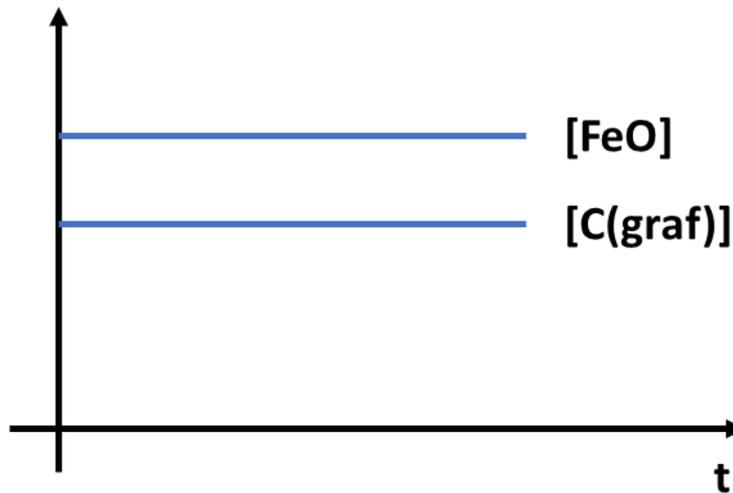
Comentários

Mais uma vez, devemos nos lembrar que a concentração de sólidos e líquidos é constante. Qualquer que seja a reação, o comportamento da concentração de um sólido ou líquido será o seguinte.



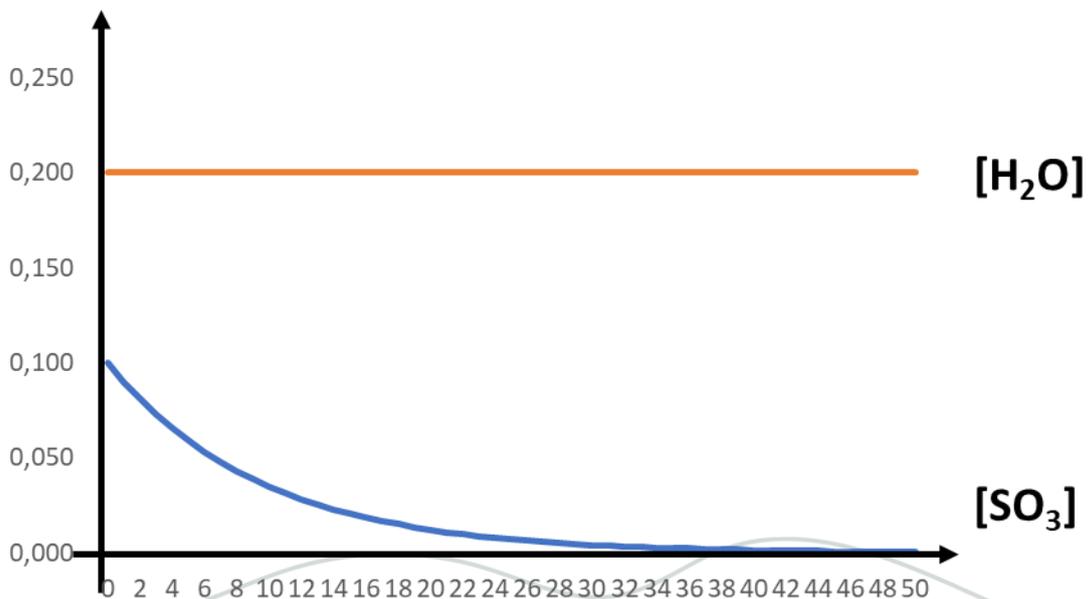
Agora, vamos analisar cada item.

- a) Essa é uma reação de ordem zero. Ambos os reagentes estão no estado sólido, portanto,



- b) Nessa reação, a velocidade fica em função apenas do único reagente no estado gasoso, que é o trióxido de enxofre (SO_3).

$$v = k[SO_3]$$

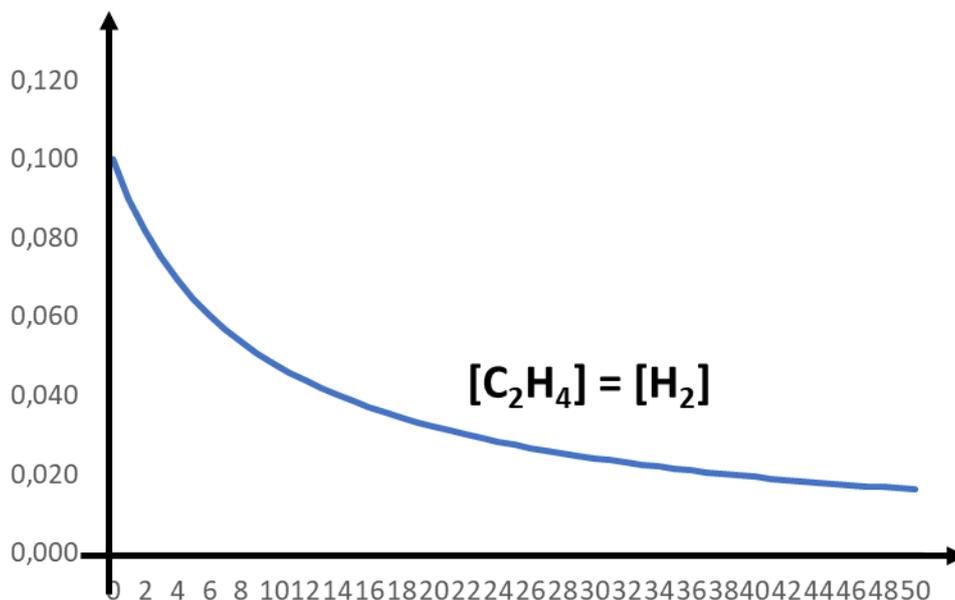




- c) A reação é de segunda ordem. Como as concentrações iniciais dos reagentes são iguais e seus coeficientes estequiométricos também, teremos que, ao longo de todo o período da reação $a[C_2H_4] = [H_2] = [X]$

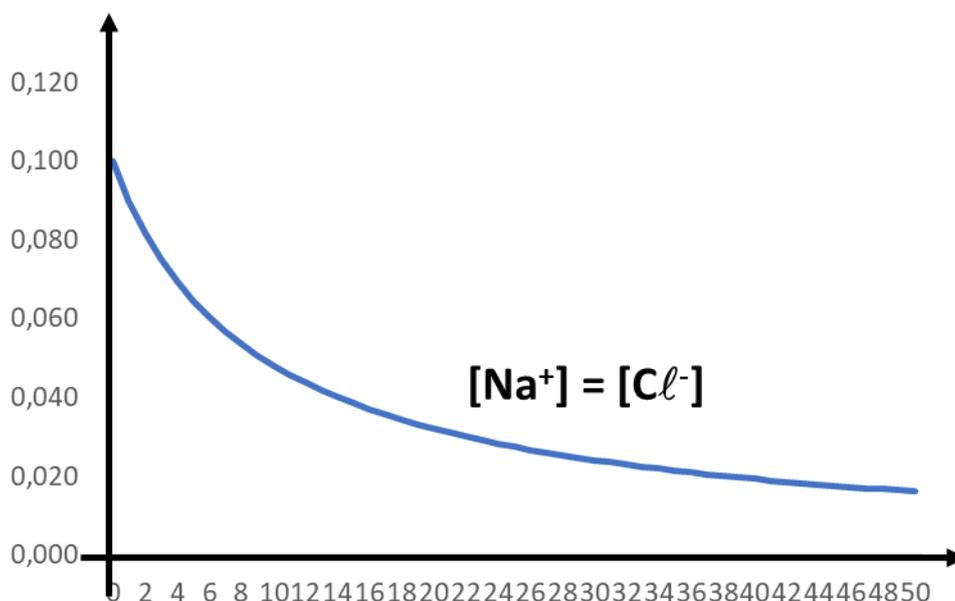
$$v = k[C_2H_4][H_2] = k[X]^2$$

Trata-se, portanto, de uma reação de segunda ordem.



- d) Podemos adotar a mesma estratégia do item anterior.

$$v = k[Na^+][Cl^-]$$



Gabarito: discursiva

11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Numa determina reação com energia de ativação 2493 kJ, tem-se que, à temperatura de 27 °C, a constante de velocidade da reação é $k = 12$. Determine a constante de velocidade da reação a 127 °C.

Dado: $e^{0,25} = 1,28$



Comentários

Considere a equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Para a temperatura de 27°C (300 K), podemos escrever:

$$\ln 12 = \ln A - \frac{2493}{8,31 \cdot 300} = \ln A - 1$$

$$A = 12e$$

De posse do valor de A, podemos calcular a constante de velocidade a 127 °C:

$$\ln k = \ln A - \frac{2493}{8,31 \cdot 400} = \ln A - \frac{3}{4}$$

$$k = Ae^{-3/4} = 12e^{0,25} = 15,4$$

Gabarito: 15,4

12. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa correta a respeito de Cinética Química:

- a) Uma lei de velocidade de reação não pode ser escrita em função da concentração de uma espécie química que não seja reagente.
- b) Os catalisadores aumentam a frequência de choques efetivos.
- c) Numa reação de primeira ordem, a velocidade de reação cresce linearmente com o tempo.
- d) Numa reação de segunda ordem, a velocidade de reação decresce linearmente com o tempo.

Comentários

Vamos analisar cada um dos itens:

- a) Uma lei de velocidade de reação pode ser escrita em função de um catalisador ou até mesmo de um produto. Afirmação errada.
- b) Essa é provavelmente a melhor definição de um catalisador: eles aumentam a frequência de choques efetivos e, conseqüentemente, a velocidade de reação. Afirmação correta.
- c) Na reação de primeira ordem, a velocidade de reação ($v = k[A]$) cresce linearmente com a concentração do reagente. No tempo, o decaimento é exponencial, como será visto mais adiante. Afirmação errada.
- d) Nas reações de segunda ordem, a velocidade de reação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente: $v = k[A]^2$.

Gabarito: B

13. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)



Dentre as afirmações a seguir, quais são as necessárias para que ocorra um choque efetivo entre duas moléculas?

- I – Elas devem colidir numa posição geométrica favorável.
 - II – Elas devem possuir uma energia mínima para que a reação se realize.
 - III – A Variação de Energia Livre de Gibbs para a reação global deve ser negativa.
- a) Apenas I e II.
 - b) Apenas I e III.
 - c) Apenas II e III.
 - d) Nenhuma das afirmativas.
 - e) Todas as afirmativas.

Comentários

Questão bastante interessante. Um choque efetivo acontece quando as duas moléculas colidem em uma orientação geométrica favorável, com uma energia mínima, denominada **energia de ativação**. Sendo assim, os itens I e II estão corretos.

É interessante que toda reação acontece nos dois sentidos, tanto no sentido espontâneo como no sentido não-espontâneo. O que acontece é que ela tende a acontecer em maior proporção no sentido espontâneo.

Porém, sempre que duas moléculas se chocam em uma orientação geométrica favorável e possuindo a energia de ativação, elas produzirão a reação química.

Gabarito: A

14. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A síntese de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio é significativamente mais lenta na presença de arsênico. Por isso, o arsênico é denominado inibidor da reação. O arsênico aumenta a energia de ativação da reação? Explique.

Comentários

Não. Se o arsênico oferecesse um novo mecanismo, no qual a energia de ativação é maior, a reação seguiria pelo seu mecanismo habitual, pois ele não deixa de existir na presença de outras substâncias, nem mesmo de um catalisador.

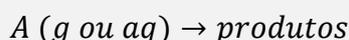
Os inibidores de reação, em geral, interagem com um dos reagentes, impedindo-o de reagir.

Gabarito: discursiva



3. Leis Integrais de Velocidade

Nessa Seção, vamos nos aprofundar sobre as Leis Integrais de Velocidade, que são aquelas que estudam a variação da concentração do reagente em função do tempo. Vamos focar nas reações de decomposição, que são aquelas que possuem um único reagente.



Nessa situação, é bem mais fácil resolver as equações diferenciais que resultam das Leis de Velocidade.

Vale ressaltar que, como indicado na equação da reação, o reagente deve estar no estado gasoso ou dissolvido, por exemplo, em solução aquosa. Se o reagente estiver no estado sólido ou líquido, a sua concentração é constante em qualquer caso.

3.1. Reações de Ordem Zero

Quando a reação é de ordem zero, a velocidade de reação é constante. É o caso mais simples de se analisar.

$$v = k$$

Esse tipo de lei de velocidade é comum em reações envolvendo apenas sólidos e líquidos. Vale lembrar que os sólidos e líquidos apresentam concentração constante, por isso, eles não aparecem nem nas leis de velocidade nem nas constantes de equilíbrio.

A velocidade é dada em função unicamente da constante de velocidade. Porém, isso não significa necessariamente que a velocidade da reação é constante.

Como vimos anteriormente, a constante de velocidade é afetada por alguns fatores. Por exemplo:

- **Área de Contato entre os Reagentes:**

Imagine que façamos a dissolução de dois comprimidos efervescentes em água de duas formas diferentes – na primeira, o comprimido é colocado inteiro; na segunda, o comprimido é pulverizado e posto a se dissolver.

Em qual das duas situações, o comprimido vai se dissolver mais rapidamente?

Será na segunda situação, pois, nesse caso, a área de contato entre o comprimido e a água é muito maior.

Esse é um experimento que você pode fazer em casa.

- **Temperatura:**

A temperatura diz respeito ao grau de agitação das partículas. Quanto mais elevada a temperatura, maior será a constante de velocidade da reação. Esse efeito é numericamente expresso pela Equação de Arrhenius.

Se a velocidade da reação for, de fato, constante, a concentração decresce linearmente pelo tempo. Portanto, o gráfico será uma linha reta, como mostrado na Figura 20.



$$[A] = [A]_0 - kt$$

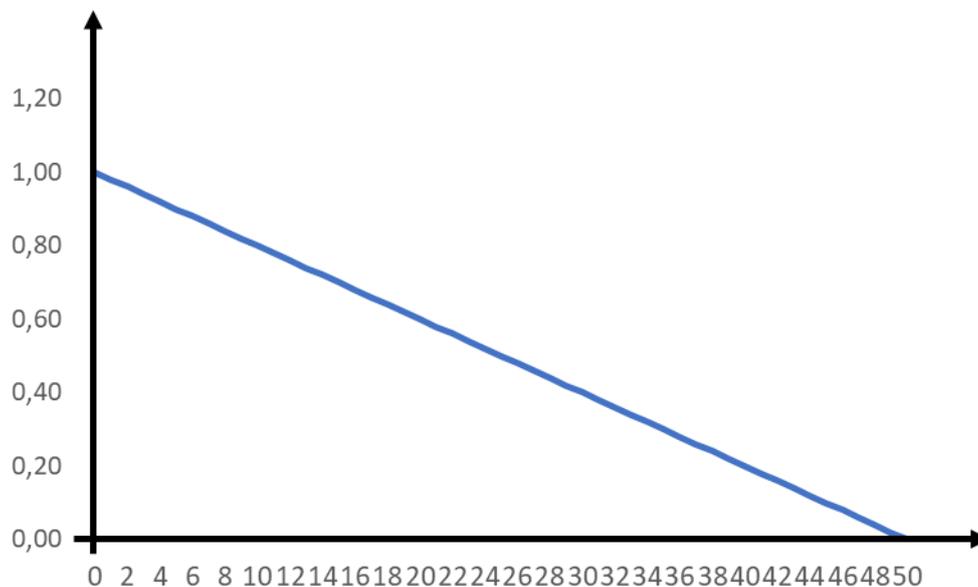


Figura 20: Gráfico de Concentração pelo Tempo em uma Reação de Ordem Zero



15. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição da amônia em hidrogênio e nitrogênio diante de ferro metálico segue uma cinética de ordem zero, com uma constante de velocidade (k) igual a $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$. Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

- a) 100
- b) 200
- c) 400
- d) 600
- e) 693

Comentários

Como a reação é de ordem zero, sua velocidade é constante. Como a pressão parcial de uma substância é diretamente proporcional à sua concentração molar, podemos aplicar as mesmas expressões vistas para a concentração para a pressão. Ou seja, temos:

$$P = P_0 - kt$$

$$P = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$



Como queremos o tempo necessário para reduzir a concentração em $1/3$, queremos que a pressão parcial do reagente se reduza em $0,2$ atm, atingindo o valor de $0,4$ atm. Portanto, podemos escrever:

$$0,4 = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$

$$0,6 - 0,4 = 10^{-3} \cdot t$$

$$0,2 = 10^{-3}t \therefore t = \frac{0,2}{10^{-3}} = 200$$

Gabarito: B

3.2. Reações de Primeira Ordem

As reações de ordem um são caracterizadas pela Lei de Velocidade:

$$v = k[A]$$

Constituem uma classificação muito comum, pois abrangem todas reações, cuja etapa lenta é unimolecular, como decomposições e processos radioativos.

Como a velocidade diminui à medida que o reagente se esgota, é de esperar que a reação seja cada vez mais lenta.

O estudo do comportamento dessas reações requer a solução da equação diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]; \quad [A](0) = [A]_0$$

Pode-se mostrar que:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

A curva de decaimento exponencial correspondente a essa reação está mostrada na Figura 21. Para construir essa curva, supusemos a concentração inicial do reagente igual a 1 mol/L e a constante de velocidade igual a $k = 0,1$.

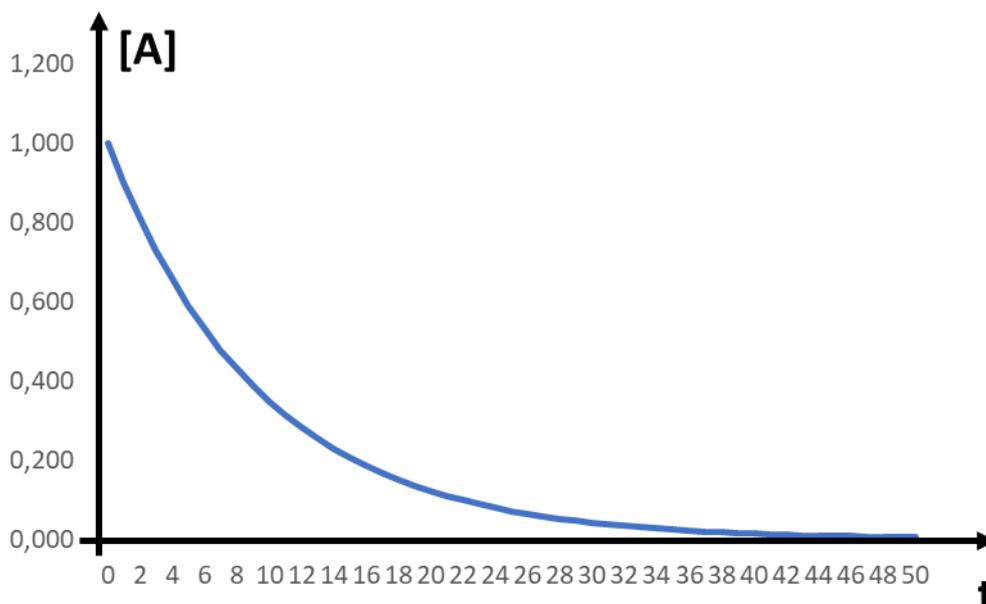


Figura 21: Curva de Concentração pelo Tempo do Reagente em uma Reação de Primeira Ordem

Também podemos traçar uma versão ligeiramente diferente para essa curva, na forma logarítmica. Note que, aplicando o logaritmo natural de ambos os lados, teremos:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Sendo assim, podemos concluir que, nas reações de primeira ordem, **o logaritmo natural da concentração do reagente decresce linearmente com o tempo**, como ilustrado a seguir.

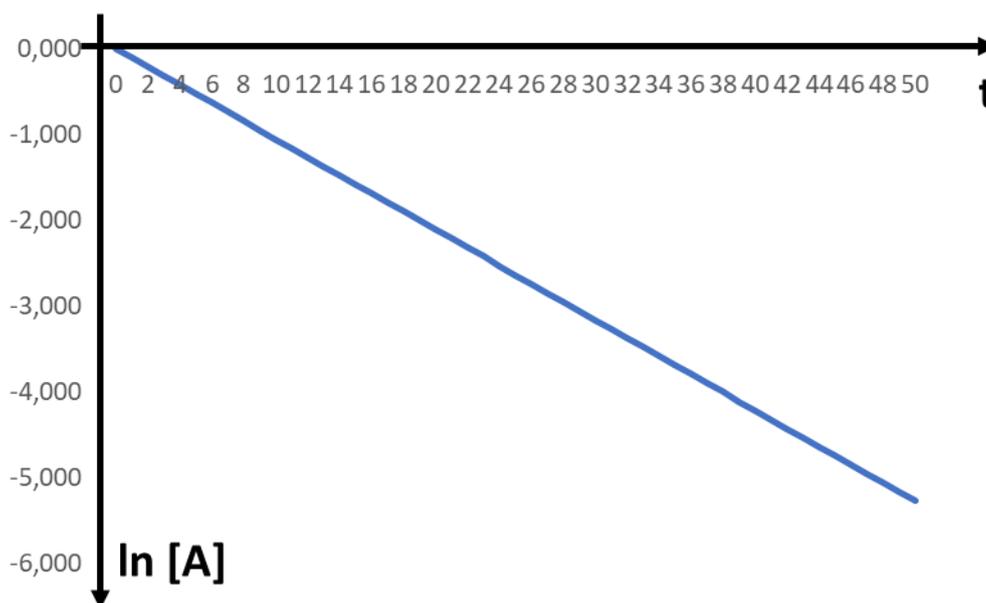


Figura 22: O Logaritmo Natural da Concentração decresce linearmente em Reações de Primeira Ordem

A demonstração dessa lei de velocidade integral será realizada mais adiante no final dessa Seção. Fizemos isso, porque ela requer o conhecimento e Cálculo Integral e Diferencial, que está fora do escopo desse curso. Porém, como sempre há alunos ávidos por conhecer as demonstrações de equações, eu resolvi incluir no final da Seção.

É importante perceber que a constante de decaimento exponencial é a própria constante de velocidade.



Além disso, podemos extrair o importante conceito de tempo de meia-vida.

Tempo de Meia-Vida: é o tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade.

No caso das reações de primeira ordem, o tempo de meia-vida é **constante** ao longo de toda a reação, isto é, não depende da concentração inicial do reagente. Devemos ter em mente essa característica, porque ela é a mais importante das reações de primeira ordem.

Demonstração:

Considere a equação de decaimento exponencial.

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

No instante $t = t_{1/2}$, teremos que $[A] = [A]_0/2$. Substituindo na equação de decaimento.

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}$$

Podemos aplicar o logaritmo natural de ambos os lados.

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2}$$

Usando a propriedade de que o logaritmo de $\frac{1}{2}$ é simétrico ao logaritmo de 2, temos:

$$-\ln(2) = -kt_{1/2}$$

$$\ln(2) = kt_{1/2}$$

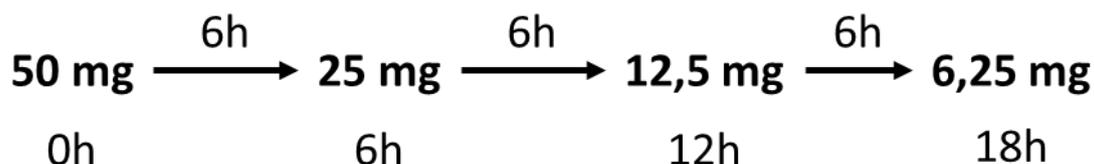
$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \approx \frac{0,693}{k}$$

Com isso, devemos memorizar a expressão para o tempo de meia-vida nas reações de primeira ordem.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Essa expressão nos mostra um entendimento muito interessante do tempo de meia-vida. Por exemplo, suponha que o tempo de meia-vida da cafeína no corpo humano seja de 6 horas.

Isso significa que, se você tomar um copo de café com 50 mg de cafeína, após 6 horas, você terá a metade dessa quantidade, ou seja, 25 mg de cafeína no seu corpo. Passadas mais 6 horas você terá metade dessa quantidade, ou seja, 12,5 mg de cafeína. E, assim, sucessivamente.



Sendo assim, se houver se passado 30 horas, podemos calcular o número de meias-vidas da cafeína que foram atingidas.



$$n = \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{30}{6} = 5$$

Como foram passadas cinco meias-vidas, podemos calcular o quanto se reduziu a concentração do reagente, dividindo a concentração inicial por 2 cinco vezes.

$$m = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^5 = 50 \cdot \left(\frac{1}{32}\right) \cong 1,56 \text{ mg}$$

Com base nisso, temos outra maneira de escrever a equação de decaimento exponencial é em função do tempo de meia-vida.

$$[A] = [A]_0 \cdot 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

3.3. Reações de Segunda Ordem

Nesse curso, estudaremos apenas as reações de segunda ordem em relação a um único reagente, que são caracterizadas pela Lei de Velocidade:

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

Precisamos, então, resolver a seguinte equação diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 ; [A](0) = [A]_0$$

Pode-se mostrar que:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

A demonstração dessa propriedade também será feita mais adiante.

Dessa maneira, nas reações de segunda ordem, é o termo $\frac{1}{[A]}$ que cresce linearmente com o tempo. Esse fato é mostrado no gráfico da Figura 23, em que supusemos uma reação de segunda ordem com $k = 0,1$.

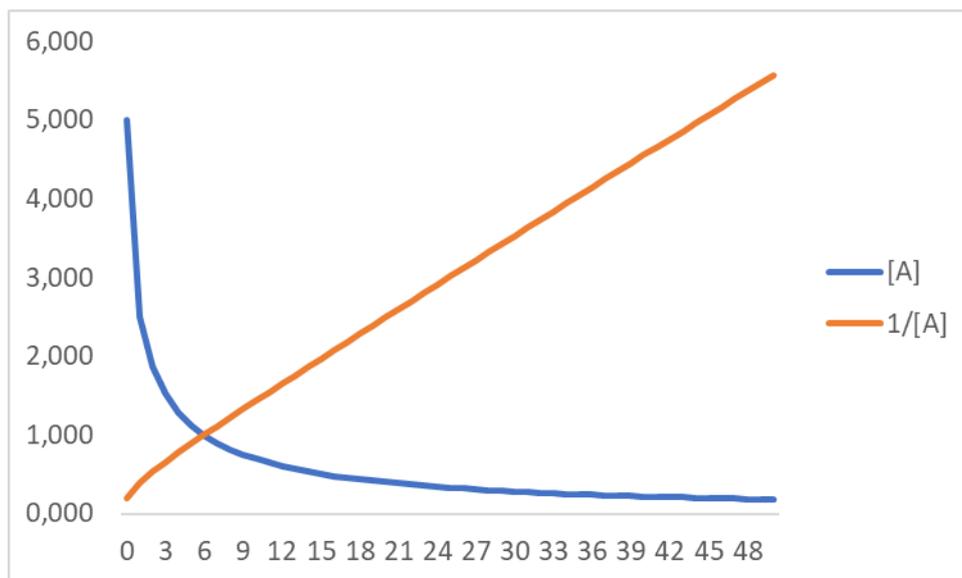


Figura 23: Gráfico de Concentração pelo Tempo em uma Reação de Segunda Ordem

Nas reações de segunda ordem, também se define o tempo de meia-vida. Porém, nesse caso, ele não é constante.

Atenção: A expressão do tempo de meia-vida $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$ só vale para reações de primeira ordem.



16. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determinada reação obedece à seguinte Lei de Velocidade: $v = k[A]^2$.

Sabendo que, no instante, inicial da reação, a concentração do reagente A era 0,1 mol/L e que a velocidade inicial registrada foi de 0,01 mol/(L.hora), determine quanto tempo será necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade e a um quarto da concentração inicial.

Comentários

Em $t = 0$:

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

$$0,01 = k \cdot (0,1)^2 \therefore k = 1$$

Portanto, a variação da concentração segue a equação:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{0,1} + 1 \cdot t$$

Sendo assim, o tempo necessário para que a concentração se reduza à metade da inicial é:

$$\frac{1}{0,05} = \frac{1}{0,1} + 1 \cdot t$$



$$20 = 10 + t \therefore t_1 = 10 \text{ h}$$

E para que a concentração se reduza a um quarto:

$$\frac{1}{0,25} = \frac{1}{0,1} + 1 \cdot t$$

$$40 = 10 + t \therefore t = 30 \text{ h}$$

Gabarito: 30h

17. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição da amônia em substâncias simples diante de uma corrente elétrica ocorre por meio da seguinte reação, cuja lei de velocidade experimental está determinada a seguir.



Nessa lei de velocidade, a unidade da constante de velocidade é h^{-2} . Em um determinado experimento, a pressão parcial inicial da amônia era igual a 0,5 atm, assinale a alternativa que apresenta a pressão parcial desse gás após 4 horas.

- a) 0,125 atm
- b) 0,2 atm
- c) 0,25 atm
- d) 0,357 atm
- e) 0,42 atm

Comentários

Vamos utilizar a expressão da lei integral da velocidade de segunda ordem.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + kt$$

Agora, vamos substituir os valores fornecidos no enunciado.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{0,5} + 0,2 \cdot 4$$

$$\frac{1}{P} = 2 + 0,8 = 2,8$$

$$\therefore P = \frac{1}{2,8} \cong 0,357 \text{ atm}$$

Gabarito: D

18. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Os navios são cobertos por chapas de alumínio metálico que se oxidam devido ao contato com a água do mar e o oxigênio atmosférico. A respeito desse fenômeno químico, pode-se afirmar que:



- a) A velocidade da reação deve ser constante, pois a concentração do magnésio não varia.
- b) A velocidade da reação deve ser constante, porque a reação é de ordem global zero.
- c) A velocidade da reação deve diminuir com o contato, porque a concentração do oxigênio atmosférico diminui com o tempo.
- d) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a concentração do magnésio diminui com o tempo.
- e) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a área de contato entre os reagentes diminui com o tempo.

Comentários

À medida que a reação acontece, o navio é coberto por ferrugem. Essa camada de ferrugem impede o contato do ferro com a água e o oxigênio do ar. Ao diminuir a área de contato, também diminui a velocidade de reação.

Gabarito: E

Um fato importante que precisamos saber em relação à ordem de reação é que, à medida que as reações avançam, e a concentração do reagente se reduz, quanto maior a ordem de reação, mais rapidamente a velocidade de decomposição se reduz.

Portanto, podemos dizer que as reações de segunda ordem tendem a ser **mais lentas** que as reações de primeira ordem, em especial, quando a concentração do reagente se reduz.

Considere três reações: uma de ordem zero, outra de primeira ordem e outra segunda ordem, cuja constante de velocidade tenha o mesmo valor numérico. Podemos traçar os gráficos de concentração dos reagentes em função do tempo.

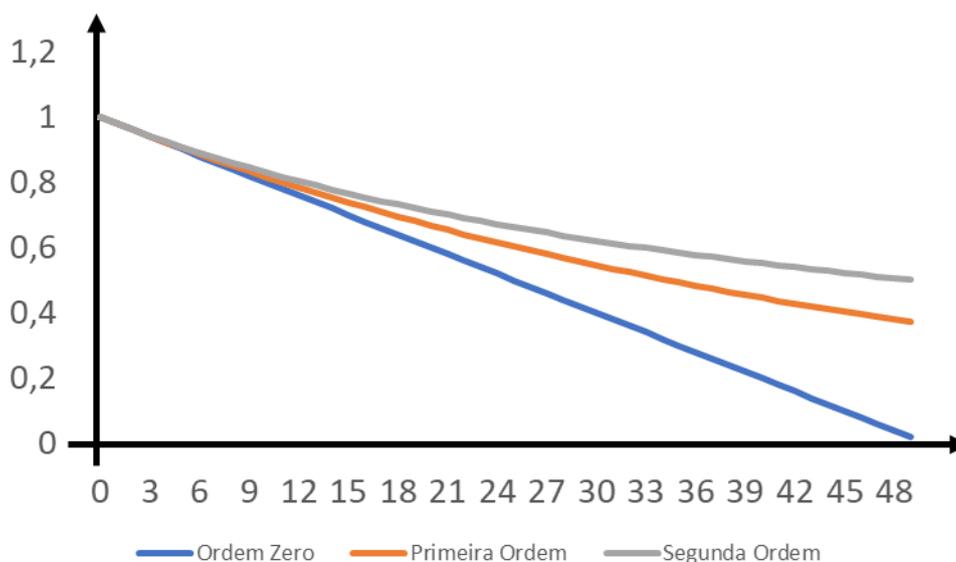


Figura 24: Gráfico de Concentração do Reagente pelo Tempo para diversas Ordens de Reação

É interessante também observar que, se a concentração inicial do reagente for muito alta, a reação de segunda ordem é inicialmente mais rápida. Basta você pensar na sua expressão.

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



Como a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração do reagente, se a concentração inicial do reagente for muito alta, a velocidade será muito alta. Por outro lado, se a concentração do reagente for muito baixa, a velocidade também será muito baixa.

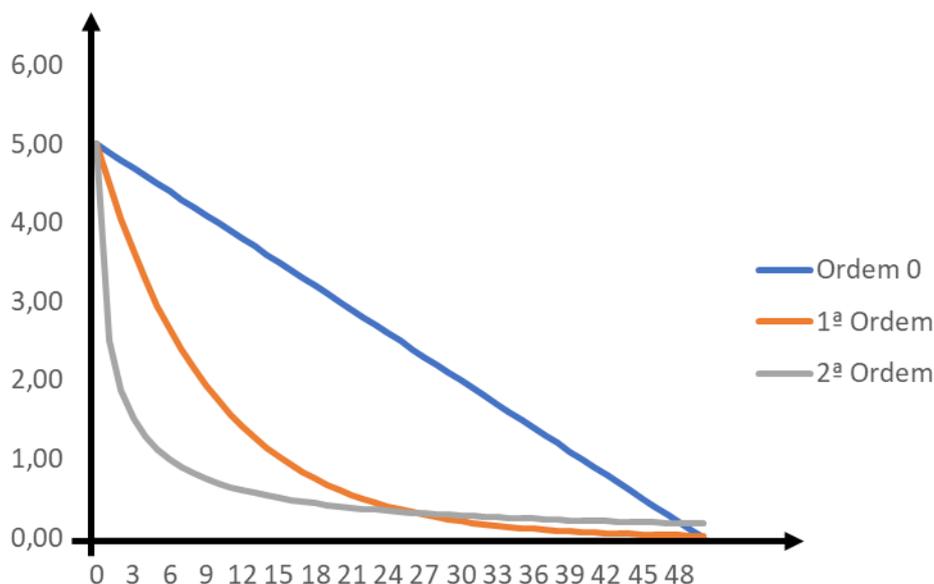


Figura 25: Comparação entre Reações de Ordem 0, 1 e 2

Ao concluir os estudos sobre as Reações de Segunda Ordem, é normal os alunos se perguntarem como ficam as reações de ordens superiores: terceira, quarta ordem.

Acontece que, na prática, é muito difícil acontecerem mecanismos de reação envolvendo a colisão de três ou mais partículas. Portanto, as reações de terceira ordem ou superior são muito mais raras.

Além disso, é muito difícil o mecanismo se manter experimentalmente de terceira ordem. É muito comum em laboratório conseguirmos fazer a determinação das curvas de primeira e segunda ordem e elas serem muito próximas do que é preconizado pela teoria.

Porém, ao tentar determinar experimentalmente a curva de concentração de uma reação de terceira ordem, frequentemente encontramos algo muito diferente na prática do que é previsto teoricamente.

3.4. Demonstração das Leis Integrais

Primeiramente, precisaremos aprender algumas ferramentas de Cálculo Integral e Diferencial. Vale ressaltar que, embora os alunos de ITA/IME tendam a dedicar muito tempo a esse assunto, eu considero desnecessário para a sua prova.

3.4.1. Operador Derivada

A derivada é um operador funcional, isto é, leva uma função a outra função. Basicamente, a derivada é a **taxa de variação instantânea** de uma função. Costuma ser notada por:

$$\frac{d}{dx}f(x)$$

O operador derivada é linear, isto é:



$$\frac{d}{dx}(f(x) + g(x)) = \frac{d}{dx}f(x) + \frac{d}{dx}g(x)$$

$$\frac{d}{dx}(cf(x)) = c \frac{d}{dx}f(x)$$

A única derivada importante para esse curso é a de funções polinomiais que seguem a regra:

$$\frac{d}{dx}(x^n) = nx^{n-1}; n \neq 1$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x}\right) = \ln|x|$$

Sendo assim, a derivada da função inversa é a função logaritmo. A derivada de outras funções polinomiais é outra função polinomial de grau menor.

Exemplo: Calcule

a) $\frac{d}{dx}(2x + 1)$

b) $\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x}\right)$

Solução:

a) $\frac{d}{dx}(2x + 1) = 2x^{1-1} + 0 = 2$

b) $\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x^2}\right) = \frac{d}{dx}(x^{-2}) = -2x^{-2-1} = -\frac{2}{x^3}$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{2}{x}\right) = 2 \ln|x|$$

Portanto:

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x^2} + \frac{2}{x}\right) = 2\left\{\ln|x| - \frac{1}{x^3}\right\}$$

A grande importância da derivada é que ela é associada à velocidade instantânea.

3.4.2. Equações Diferenciais

Para a solução de equações diferenciais, precisamos do conceito de integral. A integral, nada mais é, do que o operador inverso da derivada. Isto é:

$$\int 1dx = x + c$$

Isso é verdade por que a derivada:

$$\frac{d}{dx}(x + c) = \frac{d}{dx}(x^1) + \frac{d}{dx}(c) = 1 + 0 = 1$$

Sendo assim, a integral de um polinômio é:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c$$

A constante c é denominada *constante de integração*. Ela deve ser determinada a partir de condições iniciais do problema.

Exemplo:



$$\frac{dx}{dt} = xt; x(0) = 1$$

$$\frac{dx}{x} = t dt$$

Solução:

Integrando ambos os lados, temos:

$$\int \frac{dx}{x} = \int t dt$$

$$\ln|x| = \frac{t^2}{2} + c$$

Para $t=0$, tem-se $x(0) = 1$, portanto, $\ln x = 0$.

$$0 = c$$

Portanto, as soluções da equação diferencial é:

$$\ln|x| = \frac{t^2}{2}$$

$$\therefore |x| = e^{-t^2/2}$$

Em Cinética Química, a incógnita x geralmente será uma concentração

3.4.3. Reações de Primeira Ordem

O estudo do comportamento dessas reações requer a solução da equação diferencial:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]; [A](0) = [A]_0$$

Podemos escrever:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

Fazendo a integração de ambos os lados, temos:

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -kt + c$$

$$\ln[A] = -kt + c$$

$$[A] = C e^{-kt}$$

Para $t = 0$:

$$[A]_0 = C$$

Portanto:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

3.4.4. Reações de Segunda Ordem

O estudo do comportamento dessas reações requer a solução da equação diferencial:



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 ; [A](0) = [A]_0$$

Para isso, escreveremos:

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

$$\int A^{-2}d[A] = -kt + c$$

$$\frac{[A]^{-2+1}}{-2+1} = kt + c$$

$$-\frac{1}{[A]} = -kt + c$$

Para $t = 0$:

$$-\frac{1}{[A]_0} = c$$

Portanto:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$



4. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A)	= $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	= $9,65 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	= 22,4 L (CNTP)
Carga elementar	= $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R)	= $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitacional (g)	= $9,81 \text{ m s}^{-2}$
Constante de Planck (h)	= $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Velocidade da luz no vácuo	= $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Número de Euler (e)	= 2,72

DEFINIÇÕES

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções = 1 mol L^{-1} (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L^{-1}

MASSAS MOLARES

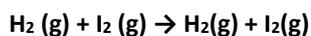
Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55



O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A tabela a seguir mostra a concentração HI através da reação:



t(h)	[HI] (mol / L)
0	0
1	0,30
2	0,53
3	0,68
4	0,78
5	0,84

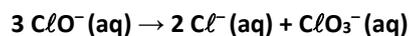
Supondo que a reação tenha ocorrido num recipiente indeformável, calcule:

- A velocidade média de produção de HI na primeira e na última hora da reação.
- A velocidade média de consumo de gás hidrogênio nas três primeiras horas de reação.
- A quantidade de iodo que restou ao fim de 3 horas, sabendo que a concentração inicial do iodo era 1 mol/L.



2. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O íon hipoclorito é um importante bactericida utilizado no tratamento de piscinas. Com o passar do tempo, ele sofre a seguinte reação de decomposição:



Considere que a velocidade de consumo do hipoclorito seja de $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, determine a velocidade média de produção do íon cloreto e a velocidade média da reação:

- a) 10^{-2} e 10^{-2}
- b) $2 \cdot 10^{-2}$ e 10^{-2}
- c) 10^{-2} e $2 \cdot 10^{-2}$
- d) $3 \cdot 10^{-2}$ e $3 \cdot 10^{-2}$
- e) $3 \cdot 10^{-2}$ e 10^{-2}

3. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O acúmulo de amônia tóxica (NH_3) é um grande problema no aquarismo. A amônia é produzida pela excreção dos peixes e invertebrados presentes no aquário.

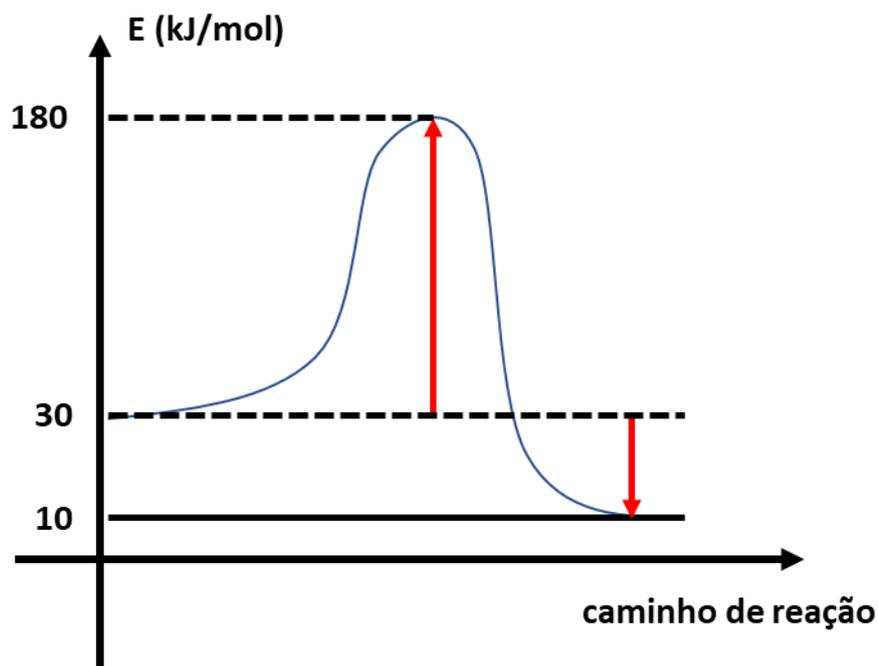
Um peixe foi embalado em um saco para transporte. Inicialmente, mediu-se a concentração de amônia no saco, registrando-se a concentração igual a $0,1 \text{ mg}/\text{L}$. Depois de 2 horas, foi feito um novo teste com uma alíquota de 10 mL da solução, em que foi registrada uma massa de $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$ de amônia.

Assinale a alternativa que indica a taxa de geração de amônia nesse intervalo de tempo:

- a) $0,04 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$
- b) $0,08 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$
- c) $0,12 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$
- d) $0,18 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$
- e) $0,24 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$

4. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere o seguinte diagrama de energia para a reação $\text{X} + \text{Y} \rightarrow 2\text{Z}$



A energia de ativação da reação é igual a:

- a) 140 kJ/mol
- b) 150 kJ/mol
- c) 160 kJ/mol
- d) 170 kJ/mol
- e) 180 kJ/mol

5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Supondo que as seguintes reações sejam elementares, determine suas leis de velocidade e suas ordens globais de reação:

- a) $\text{FeO}(s) + \text{C}(s) \rightarrow \text{Fe}(s) + \text{CO}(g)$
- b) $\text{SO}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(l)$
- c) $\text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g)$
- d) $\text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq) \rightarrow \text{NaCl}(s)$

6. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Nas reações não elementares, os expoentes da lei de velocidade podem não coincidir com os coeficientes estequiométricos de cada uma das substâncias participantes. Por esse motivo, é necessário recorrer a experimentos a fim de determinar a lei de velocidade experimental.

Durante o estudo de uma reação química balanceada $\text{A} + 2\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D} + 3\text{E}$, foram coletados os seguintes dados para as velocidades iniciais de reação em quatro experimentos com diferentes concentrações iniciais dos reagentes:



Experimento	A (mol.L ⁻¹)	B (mol.L ⁻¹)	C (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
I	0,2	0,2	0,2	2,0.10 ⁻²
II	0,4	0,2	0,2	8,0.10 ⁻²
III	0,2	0,4	0,2	4,0.10 ⁻²
IV	0,2	0,2	0,4	2,0.10 ⁻²

Com base no experimento proposto, é possível concluir que a lei de velocidade experimental da reação é:

a) $v = k[A][B][C]$

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

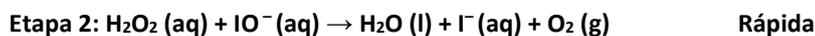
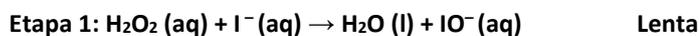
c) $v = k[A]^2[B]$

d) $v = k[A][B]$

e) $v = k[A][B]^2$

7. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere a seguinte sequência de reações associadas ao processo de decomposição do peróxido de hidrogênio é catalisada por iodeto de potássio:



Com base no experimento em estudo, a alternativa que apresenta corretamente o intermediário e a lei de velocidade da reação é:

a) I^- e $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$

b) IO^- e $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$

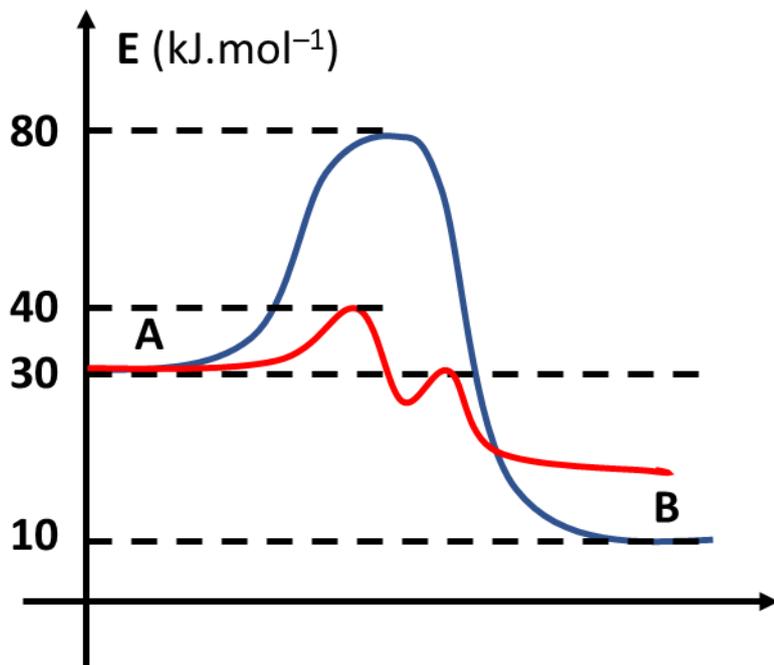
c) I^- e $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$

d) IO^- e $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$

e) IO^- e $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$

8. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Foi traçado o diagrama de energia de uma reação $\text{A} \rightarrow 2 \text{B}$ (curva azul) e um outro caminho de reação, que ocorre quando se mistura o reagente A com outra espécie química C.



Com base no experimento em estudo, são feitas as seguintes reações:

- I – A energia de ativação da reação direta $A \rightarrow B$ é igual a 80 kJ/mol.
- II – A curva em vermelho pode representar a reação $A \rightarrow B$ catalisada.
- III – A energia liberada na reação $A \rightarrow B$ é igual a 20 kJ/mol da espécie B.
- IV – A etapa lenta da reação da curva em vermelho é a primeira.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I, II e III.
- b) Apenas II e IV.
- c) Apenas I, III e IV.
- d) Apenas II, III e IV.
- e) Apenas III e IV.

9. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um comprimido efervescente é formado por uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio com o ácido cítrico. Quando dissolvido em água, eles reagem com liberação de CO_2 , que é o responsável pela efervescência característica do comprimido.

Supondo que a dissolução do comprimido seja exotérmica, analise as seguintes afirmações a respeito dos fatores que influenciam a velocidade de dissolução do comprimido:

- I – Dissolver o comprimido em água quente aumentará a velocidade de dissolução.
- II – O comprimido pulverizado se dissolverá mais rapidamente que o comprimido intacto.
- III – A adição de um catalisador provocará o aumento da velocidade de reação.



Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas I e III.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Esboce um gráfico de concentração para os reagentes das seguintes reações. Suponha, quando necessário, que as concentrações iniciais dos reagentes sejam iguais a 0,1 mol/L.

- a) $\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Fe (s)} + \text{CO (g)}$
- b) $\text{SO}_3 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (l)}$
- c) $\text{C}_2\text{H}_4 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (g)}$
- d) $\text{Na}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{NaCl (s)}$

11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Numa determina reação com energia de ativação 2493 kJ, tem-se que, à temperatura de 27 °C, a constante de velocidade da reação é $k = 12$. Determine a constante de velocidade da reação a 127 °C.

Dado: $e^{0,25} = 1,28$

12. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa correta a respeito de Cinética Química:

- a) Uma lei de velocidade de reação não pode ser escrita em função da concentração de uma espécie química que não seja reagente.
- b) Os catalisadores aumentam a frequência de choques efetivos.
- c) Numa reação de primeira ordem, a velocidade de reação cresce linearmente com o tempo.
- d) Numa reação de segunda ordem, a velocidade de reação decresce linearmente com o tempo.

13. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Dentre as afirmações a seguir, quais são as necessárias para que ocorra um choque efetivo entre duas moléculas?

- I – Elas devem colidir numa posição geométrica favorável.
- II – Elas devem possuir uma energia mínima para que a reação se realize.
- III – A Variação de Energia Livre de Gibbs para a reação global deve ser negativa.

- a) Apenas I e II.



- b) Apenas I e III.
- c) Apenas II e III.
- d) Nenhuma das afirmativas.
- e) Todas as afirmativas.

14. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A síntese de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio é significativamente mais lenta na presença de arsênico. Por isso, o arsênico é denominado inibidor da reação. O arsênico aumenta a energia de ativação da reação? Explique.

15. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição da amônia em hidrogênio e nitrogênio diante de ferro metálico segue uma cinética de ordem zero, com uma constante de velocidade (k) igual a $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$. Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

- a) 100
- b) 200
- c) 400
- d) 600
- e) 693

_Toc70292705

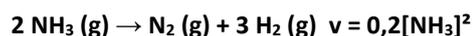
16. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determinada reação obedece à seguinte Lei de Velocidade: $v = k[A]^2$.

Sabendo que, no instante, inicial da reação, a concentração do reagente A era 0,1 mol/L e que a velocidade inicial registrada foi de 0,01 mol/(L.hora), determine quanto tempo será necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade e a um quarto da concentração inicial.

17. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição da amônia em substâncias simples diante de uma corrente elétrica ocorre por meio da seguinte reação, cuja lei de velocidade experimental está determinada a seguir.



Nessa lei de velocidade, a unidade da constante de velocidade é h^{-2} . Em um determinado experimento, a pressão parcial inicial da amônia era igual a 0,5 atm, assinale a alternativa que apresenta a pressão parcial desse gás após 4 horas.

- a) 0,125 atm
- b) 0,2 atm
- c) 0,25 atm
- d) 0,357 atm



e) 0,42 atm

18. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Os navios são cobertos por chapas de alumínio metálico que se oxidam devido ao contato com a água do mar e o oxigênio atmosférico. A respeito desse fenômeno químico, pode-se afirmar que:

- a) A velocidade da reação deve ser constante, pois a concentração do magnésio não varia.
- b) A velocidade da reação deve ser constante, porque a reação é de ordem global zero.
- c) A velocidade da reação deve diminuir com o contato, porque a concentração do oxigênio atmosférico diminui com o tempo.
- d) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a concentração do magnésio diminui com o tempo.
- e) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a área de contato entre os reagentes diminui com o tempo.

19. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Considere a reação genérica $A + 2B \rightarrow C$, cuja lei de velocidade é dada por $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$. Em um estudo cinético, foram obtidas as velocidades da reação em cinco experimentos distintos, em que as concentrações das espécies A e B variaram conforme a tabela abaixo.

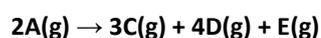
Experimento	[A] (mol·L ⁻¹)	[B] (mol·L ⁻¹)	v (mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
1	0,025	0,010	$2,5 \times 10^{-6}$
2	X	0,020	$2,0 \times 10^{-5}$
3	0,025	0,005	$1,25 \times 10^{-6}$
4	0,100	0,005	Y
5	0,050	0,010	$1,0 \times 10^{-5}$

Com base nesses experimentos, assinale a opção que apresenta os valores corretos de α , β , k, X e Y, respectivamente.

- () 1; 1; 1×10^{-2} ; $1,0 \times 10^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-6}$
- () 1; 2; 1,0; $1,0 \times 10^{-3}$ e $5,0 \times 10^{-4}$
- () 1; 2; 1,0; $5,0 \times 10^{-2}$ e $2,5 \times 10^{-4}$
- () 2; 1; 4,0; $2,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$
- () 2; 1; 0,4; $5,0 \times 10^{-2}$ e $2,0 \times 10^{-5}$

20. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Um reator químico, projetado com uma válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, contém uma mistura gasosa composta por quantidade iguais de um reagente (A) e de uma substância inerte (B), a 10°C e 2 atm. AO elevar rapidamente a temperatura do reator para 293°C, o reagente A começa a se decompor de acordo com a seguinte equação estequiométrica genérica:



Sabendo que a velocidade de consumo de A nessa temperatura é dada por $V_A = -0,25 \times (P_A)^0$ (em atm·h⁻¹), onde P_A corresponde à pressão parcial da substância A, responda:



- a) Após quanto tempo a reação a válvula de alívio é acionada?
- b) Quais as pressões parciais de cada espécie (A, B, C, D e E) presente no reator no momento do acionamento da válvula de alívio?
- c) Assumindo 100% de rendimento da reação, qual a quantidade máxima de mistura gasosa que pode ser adicionada ao reator sem que a válvula de alívio seja acionada?

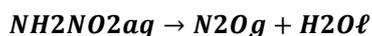
21. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Para uma reação reversível de uma etapa $2A + B \rightleftharpoons C + D$, a constante de velocidade para a reação direta, k_1 , é de $406 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante de velocidade para a reação inversa, k_{-1} , é de $244 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação para a reação direta é de $26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{direta}}$), e para a reação inversa é de $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{inversa}}$).

- a) Desenhe um diagrama de energia para essa reação, apresentando os valores de (i) ΔE , (ii) $E_{a,d}$, e para a reação inversa é de $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{inversa}}$).
- b) Discuta o efeito da elevação da temperatura na constante de velocidade direta (k_1) e inversa (k_{-1}).
- c) Calcule a constante de equilíbrio (K) e descreva o efeito de elevação de temperatura.

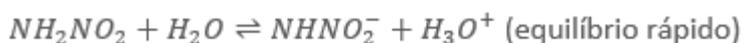
22. (IME 2020 – 2ª Fase)

Considere a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa:



Sabendo-se que a lei de velocidade, determinada experimentalmente, é dada pela expressão $v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]^2$, foram propostos três possíveis mecanismos para a reação:

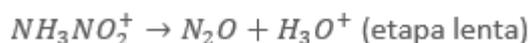
MECANISMO I:



MECANISMO II:



MECANISMO III:



Com base nas informações acima, determine se cada mecanismo proposto é compatível com a expressão da velocidade experimental, fundamentando suas respostas.

23. (ITA – 2020 – 2ª Fase)



A reação de isomerização do cis-2-buteno para formar o trans-2-buteno, que é mais estável por 4 kJ mol^{-1} , ocorre em fase gasosa em uma única etapa com energia de ativação de 264 kJ mol^{-1} . Essa reação ocorre de forma muito mais rápida quando assistida por iodo molecular em fase gasosa como catalisador. A lei de velocidade da reação catalisada é dada por:

$$\text{velocidade} = k[\text{cis-2-buteno}][\text{I}_2]^{1/2}$$

O mecanismo proposto para a reação catalisada é baseado em cinco etapas:

- I. As moléculas de iodo se dissociam para formar átomos de iodo com energia de dissociação igual a 75 kJ mol^{-1} ;
- II. Um dos átomos de iodo é adicionado a um dos átomos de carbono que tem ligação dupla, quebrando essa ligação para formar uma ligação simples C – C. O sistema molecular formado encontra-se 118 kJ mol^{-1} acima dos reagentes;
- III. 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;
- IV. 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;
- V. Os átomos de iodo se recombinam para formar o iodo molecular, liberando 75 kJ mol^{-1} de energia.

Baseando nessas informações:

- a) Esboce em uma mesma figura os perfis de energia para a reação de isomerização do cis-2-buteno com e sem a presença de catalisador. Deixe claro, usando diferentes notações, os dois perfis e os valores das energias envolvidas;
- b) Escreva as reações químicas que ocorrem em cada etapa da reação catalisada para formar a reação global.

36. (IME 2021 – 1ª Fase)

Sabe-se que dois compostos A e B reagem em solução de acordo com a estequiometria $A + B \rightarrow C + D$, que segue uma cinética de primeira ordem tanto em relação a A quanto a B, com velocidade específica de reação $k = 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Em um recipiente, são adicionados 2 mols de cada um dos reagentes e um solvente adequado até completar 1 L de solução. Considerando que A é totalmente solúvel e B tem uma solubilidade igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtenha a taxa de reação (v em $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) em função da conversão de A, dada por $X = (2 - n_A)/2$ (onde n_A é o número de mols de A em um dado instante).



$$(A) \begin{cases} v = 0,002 (1 - X), 0 \leq X \leq 0,95; \text{ e} \\ v = 0,004 (1 - X)^2, 0,95 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

$$(B) \begin{cases} v = 0,0002 (1 - X), 0 \leq X \leq 0,05; \text{ e} \\ v = 0,002 (1 - X)^2, 0,05 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

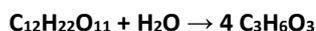
(C) $v = 0,004 (1 - X)^2$ durante todo o processo, pois a reação se dá em solução.

$$(D) \begin{cases} v = 0,0004 (1 - X)^2, 0 \leq X \leq 0,05; \text{ e} \\ v = 0,004 (1 - X)^2, 0,05 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

$$(E) \begin{cases} v = 0,0002 (1 - X), 0 \leq X \leq 0,95; \text{ e} \\ v = 0,004 (1 - X)^2, 0,95 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

24. (IME – 2019 – 1ª Fase)

É requerido que fazendas produtoras de leite bovino controlem a acidez do leite que está aguardando o processamento. Essa acidez é resultante da conversão da lactose em ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanoico) por ação de microrganismos:



Um fazendeiro decidiu fazer um experimento para determinar a taxa de geração de ácido láctico no leite armazenado: retirou uma amostra de 50 cm³ de leite, cuja concentração de ácido láctico é de 1,8 g/L, e, depois de três horas, utilizou 40 cm³ de uma solução 0,1 molar de NaOH para neutralizá-la. Conclui-se que a taxa média de produção de ácido láctico por litro de leite é:

- a) 0,25 mg/L.s
- b) 0,33 mg/L.s
- c) 0,50 mg/L.s
- d) 0,67 mg/L.s
- e) 1,00 mg/L.s

25. (ITA – 2019 – 1ª fase)

Retardantes de chama são substâncias que atenuam e/ou inibem o processo de combustão de um material. Considere os seguintes fenômenos:

I. Criação de um dissipador de calor usando um composto que se decompõe em um processo altamente exotérmico, gerando produtos voláteis não combustíveis.

II. Aumento da transferência de calor na superfície em combustão por eliminação do material fundido.



III. Envenenamento da chama pela evolução de espécies químicas que capturam os radicais H e OH que são ativos na propagação da termooxidação da chama.

IV. Limitação da transferência de calor e massa pela criação de uma camada de carbonização isolante na superfície do material sólido em combustão. Assinale a opção que apresenta corretamente o(s) fenômeno(s) que pode(m) ser atribuído(s) a ações de retardantes de chama.

- a) apenas I e II.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II, III e IV.
- d) apenas III.
- e) todas.

26. (ITA – 2019 – 1ª fase)

Computadores químicos são sistemas desenvolvidos para resolver diversos problemas de ciência e engenharia, por meio de reações químicas. Considere dois exemplos de aplicação desses computadores:

I. 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.

II. Definição das melhores rotas de deslocamento entre dois pontos de um mapa, de forma mais rápida do que qualquer sistema de navegação convencional. O computador utiliza um mapa preenchido com um líquido alcalino. O ponto de partida contém partículas de corante e o ponto de destino contém um gel misturado com ácido. Assinale a opção que apresenta os conceitos/processos que melhor descrevem o princípio de funcionamento dos computadores químicos exemplificados em I e II, respectivamente.

- a) Primeira lei da termodinâmica e solubilidade
- b) Mecanismos reacionais e variação da tensão superficial
- c) Entalpia de formação dos produtos e entalpia de neutralização
- d) Princípio de Le Chatelier e Lei de Hess
- e) Energia de ativação e reação de Cannizzaro

27. (ITA – 2018)

Dentre os processos químicos abaixo, assinale aquele que ocorre em uma única etapa elementar.

- a) Eletrólise do metanol
- b) Decomposição do peróxido de hidrogênio
- c) Fotodecomposição do ozônio
- d) Produção de água a partir de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$
- e) Produção de cloreto de sódio a partir de $\text{Na}(\text{s})$ e $\text{Cl}_2(\text{g})$

28. (ITA – 2017)

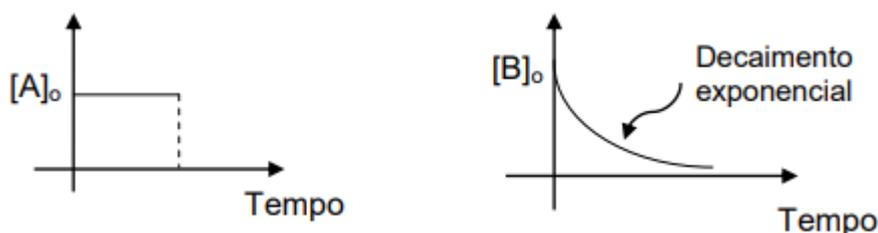


A reação química genérica $X \rightarrow Y$ tem lei de velocidade de primeira ordem em relação ao reagente X. À medida que a reação ocorre a uma temperatura constante, é ERRADO afirmar que:

- a) a constante de velocidade da reação não se altera.
- b) o tempo de meia-vida do reagente X permanece constante.
- c) a energia de ativação da reação não se altera.
- d) a velocidade da reação permanece constante.
- e) a ordem de reação não se altera.

29. (IME – 2018)

Para a reação $A + B \rightarrow C$, foram constatados experimentalmente os seguintes perfis de concentração molar (mol/L) versus tempo (h):



Observa-se ainda, experimentalmente, que a concentração do reagente B cai à metade do valor inicial em 195 h. Determine:

- a) A lei de velocidade
- b) O valor da constante de velocidade

Dado: $\ln 2 = 0,693$

30. (IME – 2017)

Um primeiro estudo da cinética da reação $SO_2(g) + O_3(g) \rightarrow SO_3(g) + O_2(g)$ foi feito a 250 K, fornecendo os dados da tabela abaixo:

$[SO_2]$, mol/L	$[O_3]$, mol/L	Taxa, mol/(L.s)
0,25	0,40	0,118
0,25	0,20	0,118
0,75	0,20	1,062

Um segundo estudo foi então realizado a 400 K, fornecendo:

$[SO_2]$, mol/L	$[O_3]$, mol/L	Taxa, mol/(L.s)
0,50	0,30	1,425

Com base nesses dados, estime a energia de ativação da referida reação.



Dado: $\ln 3 = 1,1$; $R = 0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$

31. (IME – 2016)

A Olimpíada deve ser disputada sem o fantasma da fraude química, dentro do princípio de que, tanto quanto é importante competir, vencer é prova de competência". (Jornal "O Globo", 28/05/2016) Considere que um atleta tenha consumido 64 mg de um anabolizante e que, após 4 dias, o exame antidoping tenha detectado apenas 0,25 mg deste composto. Assumindo que a degradação do anabolizante no organismo segue uma cinética de 1ª ordem, assinale a alternativa que apresenta o tempo de meia-vida da substância no organismo do atleta.

- a) 4 horas
- b) 6 horas
- c) 8 horas
- d) 12 horas
- e) 48 horas

32. (IME – 2016 – adaptada)

A Olimpíada deve ser disputada sem o fantasma da fraude química, dentro do princípio de que, tanto quanto é importante competir, vencer é prova de competência". (Jornal "O Globo", 28/05/2016) Considere que um atleta tenha consumido 1 mg de um anabolizante e que, após 4 dias, o exame antidoping tenha detectado apenas 0,0625 mg deste composto. Assumindo que a degradação do anabolizante no organismo segue uma cinética de 2ª ordem, assinale a alternativa que apresenta o tempo necessário para que a concentração da substância atinja 0,5 mg.

- a) 4 horas e 48 minutos
- b) 6 horas e 24 minutos
- c) 8 horas
- d) 12 horas
- e) 24 horas

33. (ITA – 2016)

A respeito de reações químicas descritas pela equação de Arrhenius, são feitas as seguintes proposições:

I. Para reações bimoleculares, o fator pré-exponencial na equação de Arrhenius é proporcional à frequência de colisões, efetivas ou não, entre as moléculas dos reagentes.

II. O fator exponencial na equação de Arrhenius é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.

III. Multiplicando-se o negativo da constante dos gases ($-R$) pelo coeficiente angular da reta $\ln k$ versus $1/T$ obtém-se o valor da energia de ativação da reação.

IV. O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é determinado pela intersecção da reta $\ln k$ versus $1/T$ com o eixo das abscissas.

Das proposições acima, está(ão) ERRADA(S):

- a) apenas I.



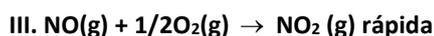
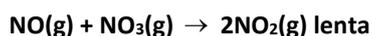
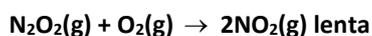
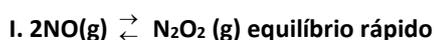
- b) apenas I e II.
- c) apenas I e IV.
- d) apenas II e III.
- e) apenas IV.

34. (ITA – 2016)

Considere a seguinte reação química e a respectiva lei de velocidade experimental:



Para esta reação, são propostos os mecanismos reacionais I, II e III com suas etapas elementares de reação:



Dos mecanismos propostos, são consistentes com a lei de velocidade observada experimentalmente

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas III.

35. (ITA – 2016)

Uma reação hipotética de decomposição de uma substância gasosa catalisada em superfície metálica tem lei de velocidade de ordem zero, com uma constante de velocidade (k) igual a $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$. Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

- a) 0,00001
- b) 200
- c) 400



d) 600

e) 693

36. (IME – 2015)

A reação de Sabatier-Sanderens consiste na hidrogenação catalítica de alcenos ou de alcinos com níquel, para a obtenção de alcanos. Considerando a reação de hidrogenação do acetileno, um engenheiro químico obteve os resultados abaixo:

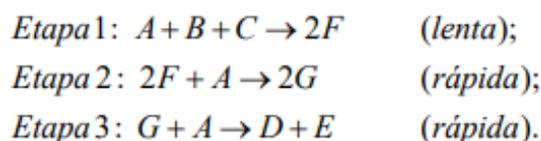
Tempo (min)	[Acetileno], mol/L	[Hidrogênio], mol/L	[Etano], mol/L
0	50	60	0
4	38	36	12
6	35	30	15
10	30	20	20

A partir dessas informações, determine:

- a velocidade média da reação no período de 4 (quatro) a 6 (seis) minutos;
- a relação entre a velocidade média de consumo do acetileno e a velocidade média de consumo do hidrogênio;
- o efeito do aumento da temperatura de reação na constante de velocidade, considerando a equação de Arrhenius.

37. (IME – 2015)

Estudos cinéticos demonstram que a reação $4A + B + C \rightarrow 2D + 2E$ ocorre em três etapas, segundo o mecanismo a seguir.



Os dados cinéticos de quatro experimentos conduzidos à mesma temperatura são apresentados na

Experimento	Velocidade inicial (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)	Concentração inicial das espécies químicas (mol·L ⁻¹)				
		A	B	C	F	G
1	90	9	3	3	2	2
2	60	9	2	3	2	1
3	120	9	3	4	1	1
4	3	3	3	3	0,5	0,5

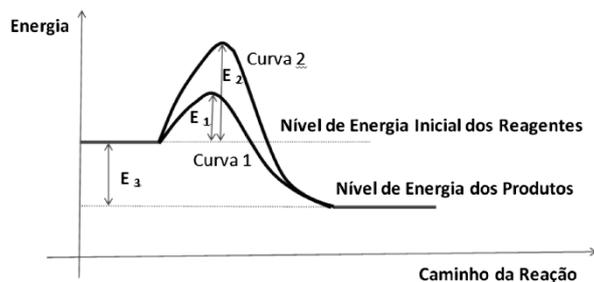
Determine:

- A equação da velocidade da reação;
- A ordem global da reação;
- O valor da constante de velocidade.

38. (IME – 2013)



O gráfico abaixo ilustra as variações de energia devido a uma reação química conduzida nas mesmas condições iniciais de temperatura, pressão, volume de reator e quantidades de reagentes em dois sistemas diferentes. Estes sistemas diferem apenas pela presença de catalisador. Com base no gráfico, é possível afirmar que:



- A curva 1 representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.
- A curva 2 representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.
- A curva 1 representa a reação catalisada com energia de ativação dada por $E_1 + E_3$.
- A curva 2 representa a reação não catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por $E_2 + E_3$.
- A curva 1 representa a reação catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por E_1 .

39. (ITA – 2015)

Considere uma reação química hipotética representada pela equação $X \rightarrow \text{produtos}$. São feitas as seguintes proposições relativas a essa reação:

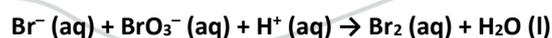
- Se o gráfico de $[X]$ em função do tempo for uma curva linear, a lei de velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.
- Se o gráfico de $1/[X]$ em função do tempo for uma curva linear, a velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.
- Se o gráfico da velocidade da reação em função de $[X]$ for uma curva linear, a ordem de reação será 1.
- Se o gráfico da velocidade de reação em função de $[X]^2$ for uma curva linear, a ordem de reação será 2.

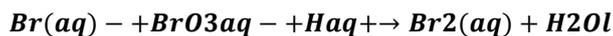
Das proposições acima, está(ão) CORRETA(S):

- Apenas I.
- Apenas I e II.
- Apenas I, III e IV.
- Apenas III.
- Todas.

40. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Os íons brometo e bromato, em meio aquoso e ácido, se desproporcionam liberando gás bromo. Esse processo pode ser representado pela seguinte equação química não-balanceada:





a) Sabendo que a velocidade de desaparecimento do íon bromato é igual a $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, calcule a velocidade de aparecimento do bromo, Br_2 .

b) É provável que essa reação ocorra em uma única etapa?

c) Sabendo que o desproporcionamento de íons brometo e bromato formando bromo molecular também ocorre em meio neutro ou ácido, porém é bem mais lenta, pode-se dizer que o íon H^+ atua como catalisador?

41. (ITA – 2014 – adaptada)

Considere a reação química genérica $A \rightarrow B + C$. A concentração do reagente $[A]$ foi acompanhada ao longo do tempo, conforme apresentada na tabela que também registra os logaritmos neperianos (\ln) desses valores e os respectivos recíprocos ($1/[A]$).

t (s)	$[A]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\ln [A]$	$1/[A]$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Determine a expressão da lei de velocidade para essa reação.

42. (ITA – 2014)

Velocidades iniciais (v_i) de decomposição de peróxido de hidrogênio foram determinadas em três experimentos (A, B e C), conduzidos na presença de $\text{I}^- (\text{aq})$ sob as mesmas condições, mas com diferentes concentrações iniciais de peróxido ($[\text{H}_2\text{O}_2]_i$), de acordo com os dados abaixo:

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2]_i$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v_i ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
A	0,750	2,745
B	0,500	1,830
C	0,250	0,915

Com base nestes dados, para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio:

a) Escreva a equação estequiométrica que representa a reação.

b) Indique a ordem desta reação.

c) Escreva a lei de velocidade da reação.

d) Determine o valor numérico da constante de velocidade, k .

e) Indique a função do de $\text{I}^- (\text{aq})$ na reação.

43. (IME – 2012)

Um grupo de alunos desenvolveu um estudo sobre três reações irreversíveis de ordens zero, um e dois. Contudo, ao se reunirem para confeccionar o relatório, não identificaram a correspondência entre as colunas da tabela abaixo e as respectivas ordens de reação.



t(s)	C1 (mol/L)	C2 (mol/L)	C3 (mol/L)
200	0,8000	0,8333	0,8186
210	0,7900	0,8264	0,8105
220	0,7800	0,8196	0,8024
230	0,7700	0,8130	0,7945
240	0,7600	0,8064	0,7866

Considere que o modelo $\frac{\Delta C}{\Delta t} = -kC^n$ descreva adequadamente as velocidades das reações estudadas. Considere ainda que as magnitudes das constantes de velocidade específica de todas as reações são idênticas à da reação de segunda ordem, que é $1,0 \times 10^{-3}$ L/mol.s. Assim, pode-se afirmar que C1, C2 e C3 referem-se, respectivamente, a reações de ordem

- a) 1, 2 e 0.
- b) 0, 1 e 2.
- c) 0, 2 e 1.
- d) 2, 0 e 1.
- e) 2, 1 e 0.

44. (IME – 2011)

Em sistemas envolvendo reações paralelas, um importante parâmetro é a seletividade (se), definida como a razão entre as taxas de geração dos produtos de interesse (I) e dos secundários (S).

Considere o caso em que a taxa de produção de I é dada por $K_I C_r^\xi$ e a de S por $K_S C_r^\gamma$, onde:

- C_r é a concentração do reagente;
- K_I e K_S são as velocidades específicas de reação para I e S, respectivamente;
- ξ e γ são dois números inteiros e positivos.

Para uma temperatura constante, pode-se afirmar que a seletividade:

- a) permanece constante independentemente de C_r .
- b) permanece constante quaisquer que sejam os valores de ξ e γ .
- c) é maior no início da reação quando $\xi = \gamma$
- d) é menor no fim da reação quando $\xi < \gamma$.
- e) é maior no início da reação quando $\xi > \gamma$.

45. (ITA – 2012)

Considere que a reação hipotética representada pela equação química $X + Y \rightarrow Z$ ocorra em três condições diferentes (a, b e c), na mesma temperatura, pressão e composição total (número de moléculas de X+Y), a saber:

- a – O número de moléculas de X é igual ao número de moléculas de Y.



b – O número de moléculas de X é 1/3 do número de moléculas de Y.

c – O número de moléculas de Y é 1/3 do número de moléculas de X.

Baseando nestas informações, considere que sejam feitas as seguintes afirmações:

I – Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X].[Y]^2$, então $v_c < v_a < v_b$.

II – Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X].[Y]$, então $v_b = v_c < v_a$.

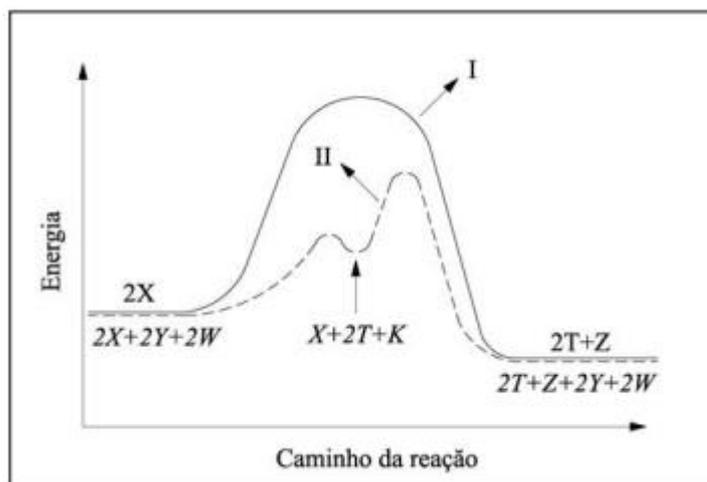
III – Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X]$, então $t_{1/2(c)} > t_{1/2(b)} > t_{1/2(a)}$, em que $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

- a) I.
- b) I e II.
- c) II.
- d) II e III.
- e) III.

46. (ITA – 2011)

A figura mostra o perfil reacional da decomposição de um composto X por dois caminhos reacionais diferentes, I e II. Baseado nas informações apresentadas nessa figura, assinale a opção ERRADA.



Qual dos caminhos reacionais envolve mais de uma etapa? E qual deve ser a etapa lenta nesse caminho?

- a) O caminho reacional II envolve duas etapas.
- b) A quantidade de energia liberada pelo caminho reacional I é igual à do caminho reacional II.
- c) O composto K é um intermediário no processo reacional pelo caminho.
- d) O caminho reacional mostra que a decomposição de X é de primeira ordem.
- e) O caminho reacional refere-se à reação catalisada.

47. (ITA – 2011)



A reação química hipotética representada pela seguinte equação: $2AB_2C \rightleftharpoons 2AB_2 + C_2$ foi acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações das espécies AB_2C , AB_2 e C_2 em função do tempo. A partir destas informações experimentais, foram determinadas a constante de velocidade (k) e a lei de velocidade da reação.

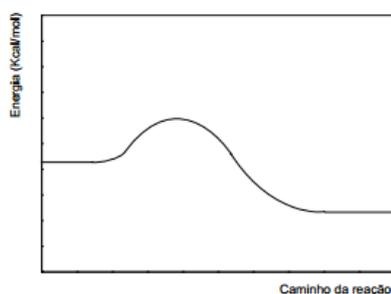
Com base nessa lei de velocidade, o mecanismo abaixo foi proposto e aceito:

Mecanismo: $AB_2C \xrightarrow{k_1} AB_2 + C$ lenta $AB_2C + C \xrightarrow{k_2} AB_2 + C_2$ rápida

Explique como foi possível determinar a constante de velocidade (k) a partir das medidas de concentração do reagente e dos produtos ao longo do tempo.

48. (ITA – 2008)

A reação de combustão $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$ é lenta e pode ser representada pela figura abaixo:



Esta mesma reação pode ser catalisada pelo $NO_2(g)$ em duas etapas, sendo que a primeira é bem mais lenta que a segunda. Numa mesma figura, esboce o perfil da curva da reação não-catalisada e da reação catalisada pelo $NO_2(g)$.

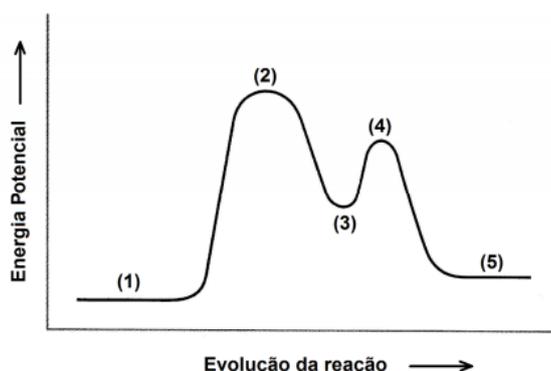
49. (IME – 2014)

Considere a reação catalisada descrita pelo mecanismo a seguir.

Primeira Etapa: $A + BC \rightarrow AC + B$

Segunda Etapa: $AC + D \rightarrow A + CD$

O perfil energético dessa reação segue a representação do gráfico abaixo.



Diante das informações apresentadas, é correto afirmar que:

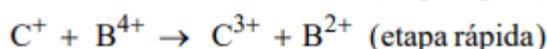
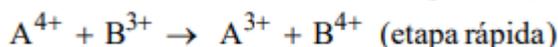
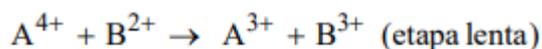
- Os intermediários de reação são representados por (2) e (3) e equivalem, respectivamente, aos compostos BC e AC.
- Os reagentes, representados por (1), são os compostos A e D.



- c) O complexo ativado representado por (4) tem a estrutura A---C---D.
- d) O produto, representado por (5), é único e equivale ao composto CD.
- e) A presença do catalisador A torna a reação exotérmica.

50. (ITA – 2010)

Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:



Com relação a este mecanismo, assinale a opção ERRADA.

- a) A reação global é representada pela equação $C^+ + 2A^{4+} \rightarrow C^{3+} + 2A^{3+}$
- b) B^{2+} é catalisador.
- c) B^{3+} e B^{4+} são intermediários da reação.
- d) A lei de velocidade é descrita pela equação $v = k[C^+][A^{4+}]$
- e) A reação é de segunda ordem.

51. (ITA – 2010)

Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA sobre uma reação genérica de ordem zero em relação ao reagente X.

- a) A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.
- b) A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.
- c) A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.
- d) O gráfico do logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.
- e) O gráfico da concentração de X versus tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

52. (ITA – 2009)

Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um reagente X. A primeira (I) é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50s. A segunda (II) é de segunda ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual à metade da primeira reação.

Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Em um gráfico de concentração de X (mol.L^{-1}) versus tempo (de 0 até 200s), em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de primeira ordem e, com II, a que representa a reação de segunda ordem.

53. (ITA – 2009)

Assinale a afirmação CORRETA a respeito de catalisadores:



- a) A presença dos catalisadores torna a reação mais exotérmica.
- b) A presença dos catalisadores exclui o mecanismo direto.
- c) A velocidade da reação independe da concentração do catalisador.
- d) A constante de velocidade da reação catalisada varia menos com a temperatura que a da reação não-catalisada.
- e) O catalisador deve estar necessariamente na mesma fase dos reagentes da reação.

54. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A fim de estudar a cinética da reação $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ foram realizados três experimentos. Os dados de velocidade inicial da reação foram anotados na tabela abaixo:

Determine:

- a) A lei de velocidade da reação acima;
- b) A constante de velocidade;
- c) A velocidade de formação de C quando as concentrações de A e B forem ambas 0,49M.

55. (ITA – 2011)

A velocidade de uma reação química é dada pela seguinte equação $v = \frac{\beta C}{1 + \alpha C}$ em que β e α são constantes e C, a concentração do reagente. Calcule o valor do produto αC quando a velocidade da reação atinge 90% do seu valor limite, o que ocorre quando $\alpha C \gg 1$.

56. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A reação de decomposição da amônia na presença de um filamento de tungstênio é de ordem zero. Por outro lado, essa mesma decomposição é de ordem dois na ausência desse metal. Com base nessa informação, responda os seguintes questionamentos:

- a) Sabendo que a constante de velocidade na presença de tungstênio é $k = 2,5 \cdot 10^{-3}$, determine o tempo de meia-vida da reação, sabendo que a concentração inicial de amônia é $[\text{NH}_3]_0 = 0,5 \text{ mol/L}$.
- b) Na ausência de tungstênio, a reação apresenta a mesma constante de velocidade. Calcule o tempo de meia vida para a mesma concentração inicial.
- c) Qual a função do tungstênio na reação?

57. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A decomposição do N_2O_5 ocorre com uma constante de velocidade igual a $4,87 \cdot 10^{-3}$ a 57°C e $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 27°C . Calcule a energia de ativação da reação.

Dados: $\ln(4,87) = 1,6$; $\ln(3,38) = 1,2$; $\ln(10) = 2,3$; $R = 0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$.

58. (ITA – 2008)

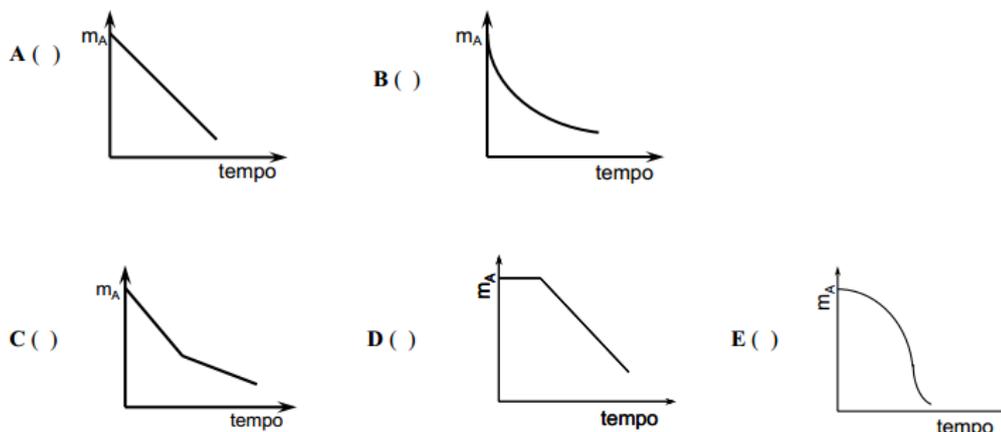
O processo físico de transformação do milho em pipoca pode ser um exemplo de reação química. Se for assim entendido, qual é a ordem dessa reação, considerando um rendimento do processo de 100%?



- a) Zero
- b) Um
- c) Dois
- d) Três
- e) Pseudozero

59. (ITA – 2008)

A reação hipotética $A(s) + B(aq) \rightarrow C(g) + D(g)$ é autocatalisada por $C(g)$. Considerando que essa reação ocorre em sistema fechado, volume constante e sob atmosfera inerte, assinale a opção que representa a curva que melhor representa a variação da massa de $A(s)$, m_A , em função do tempo, desde o início da reação até imediatamente antes do equilíbrio ser estabelecido dentro do sistema.



60. (ITA – 2007)

Um recipiente fechado contendo a espécie química A é mantido a volume (V) e temperatura (T) constantes. Considere que essa espécie se decompõe de acordo com a equação:



A tabela abaixo mostra a variação da pressão total (P_t) do sistema em função do tempo (t):

$t(s)$	0	55	200	380	495	640	820
$P_t(\text{mmHg})$	55	60	70	80	85	90	95

Considere sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. A reação química obedece à lei de velocidade de ordem zero.
- II. O tempo de meia-vida da espécie A independe da sua pressão parcial.
- III. Em um instante qualquer, a pressão parcial de A , P_A , pode ser calculada pela equação: $P_A = 2P_0 - P_t$, em que P_0 é a pressão do sistema no instante inicial.
- IV. No tempo de 640 s, a pressão P_i é igual a 45 mmHg, em que P_i é a soma das pressões parciais de B e C .

Então, das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S):

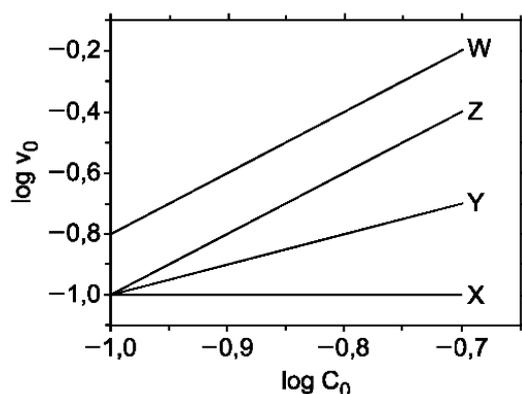


- a) apenas I e II.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II e III.
- d) apenas II e IV.
- e) apenas IV.

61. (ITA – 2006)

Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperatura constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração (C_0) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação (v_0) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente.

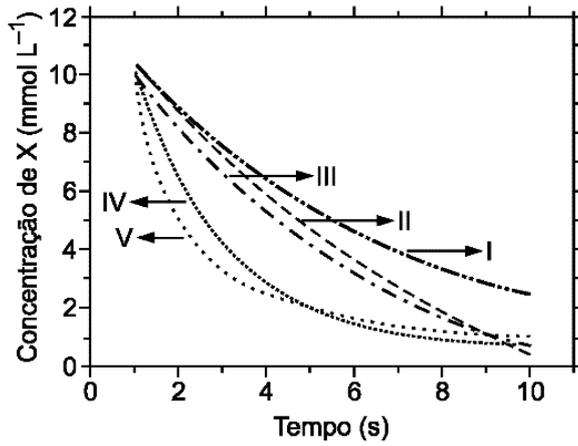
Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



- a) 3
- b) 4
- c) 5
- d) 6
- e) 7

62. (ITA – 2006)

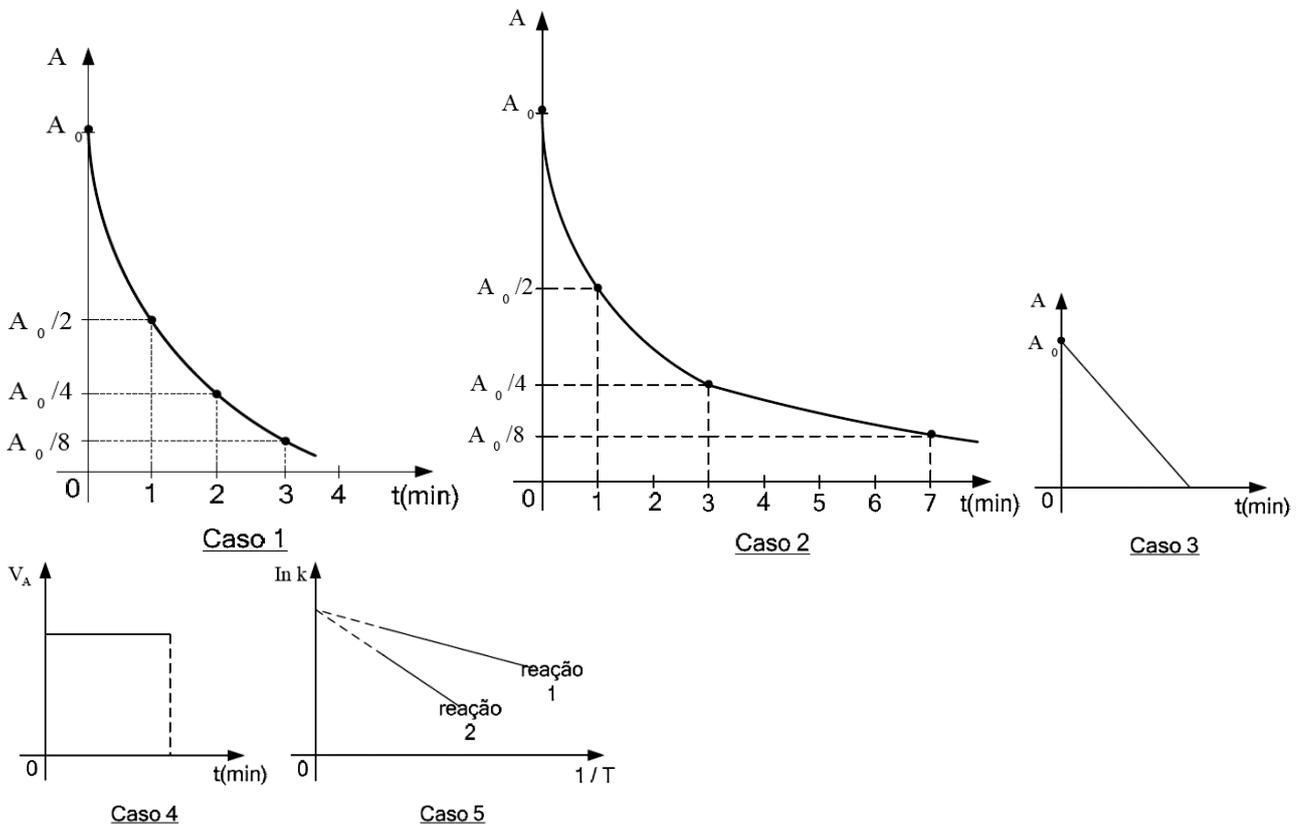
A figura apresenta cinco curvas (I, II, III, IV e V) da concentração de uma espécie X em função do tempo. Considerando uma reação química hipotética representada pela equação $X(g) \rightarrow Y(g)$, assinale a opção CORRETA que indica a curva correspondente a uma reação química que obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X.



- a) Curva I
- b) Curva II
- c) Curva III
- d) Curva IV
- e) Curva V

63. (IME – 2008)

Para a reação genérica $aA \rightarrow bB + cC$, analise os cinco casos abaixo:



Considere que $[A]_0$ = concentração molar inicial de A; V_A = velocidade de reação; K_i = constante de velocidade no *i*-ésimo caso; E_a = energia de ativação; e T = temperatura absoluta. A partir das informações contidas nos gráficos, assinale a alternativa correta.



	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
a)	$V_A = K_1[A]$	$V_A = K_2[A]$	$V_A = K_3$	$V_A = K_4$	$E_a(\text{reação 1}) < E_a(\text{reação 2})$
b)	$V_A = K_1[A]^2$	$V_A = K_2[A]$	$V_A = K_3[A]$	$V_A = K_4[A]$	$E_a(\text{reação 1}) > E_a(\text{reação 2})$
c)	$V_A = K_1[A]$	$V_A = K_2[A]^2$	$V_A = K_3$	$V_A = K_4$	$E_a(\text{reação 1}) < E_a(\text{reação 2})$
d)	$V_A = K_1[A]^2$	$V_A = K_2[A]^2$	$V_A = K_3[A]$	$V_A = K_4[A]$	$E_a(\text{reação 1}) < E_a(\text{reação 2})$
e)	$V_A = K_1[A]$	$V_A = K_2[A]^2$	$V_A = K_3$	$V_A = K_4$	$E_a(\text{reação 1}) > E_a(\text{reação 2})$

64. (IME – 2006)

Para a reação $A + B \rightarrow C$ foram realizados três experimentos, conforme a tabela abaixo:

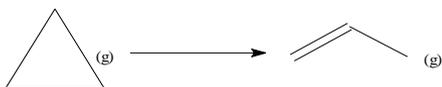
Experimento	[A] mol/L	[B] mol/L	Velocidade da reação mol/(L . min)
I	0,10	0,10	$2,0 \times 10^{-3}$
II	0,20	0,20	$8,0 \times 10^{-3}$
III	0,10	0,20	$4,0 \times 10^{-3}$

Determine:

- a lei da velocidade da reação acima;
- a constante de velocidade;
- a velocidade de formação de C quando as concentrações de A e B forem ambas 0,50 M.

65. (IME – 2005)

O propeno pode ser obtido através da reação de isomerização do ciclopropano, conforme apresentado na reação abaixo:



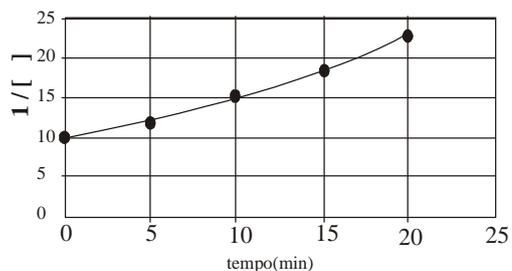
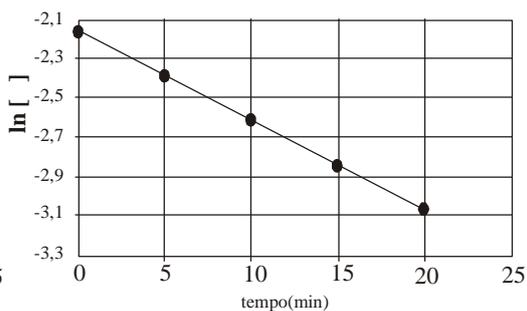
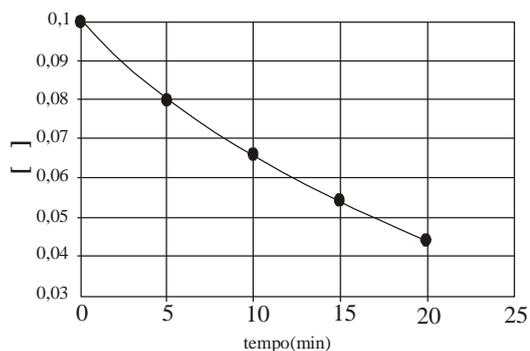
O estudo teórico da cinética, considerando diferentes ordens para esta reação, fornece as seguintes equações:

$$[\Delta] = 0,100 - kt, \text{ se a reação for de ordem zero}$$

$$\ln\left(\frac{[\Delta]}{0,100}\right) = -kt, \text{ se a reação for de primeira ordem}$$

$$\frac{1}{[\Delta]} - \frac{1}{0,100} = kt, \text{ se a reação for de segunda ordem}$$

onde k é a constante de velocidade. Seguindo este estudo, foram obtidos dados experimentais da concentração de ciclopropano $[\Delta]$ ao longo do tempo t, apresentados nos gráficos abaixo em três formas diferentes. Considerando as informações mencionadas, determine a expressão da velocidade de reação para a isomerização do ciclopropano.

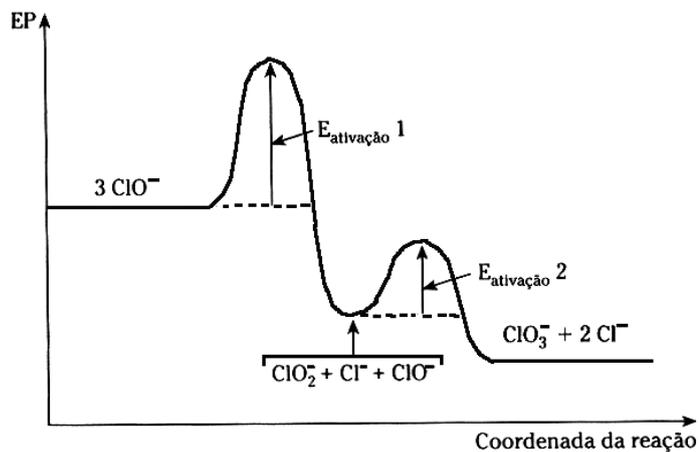


66. (IME)

A reação $3 \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$ pode ser representada pelo seguinte diagrama de energia potencial (EP) pela coordenada da reação

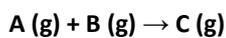
Pede-se:

- propor um mecanismo para a reação, composto por reações elementares;
- a expressão da velocidade de reação global. Justifique a resposta.



67. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Foram coletados os dados de velocidades iniciais da seguinte reação:





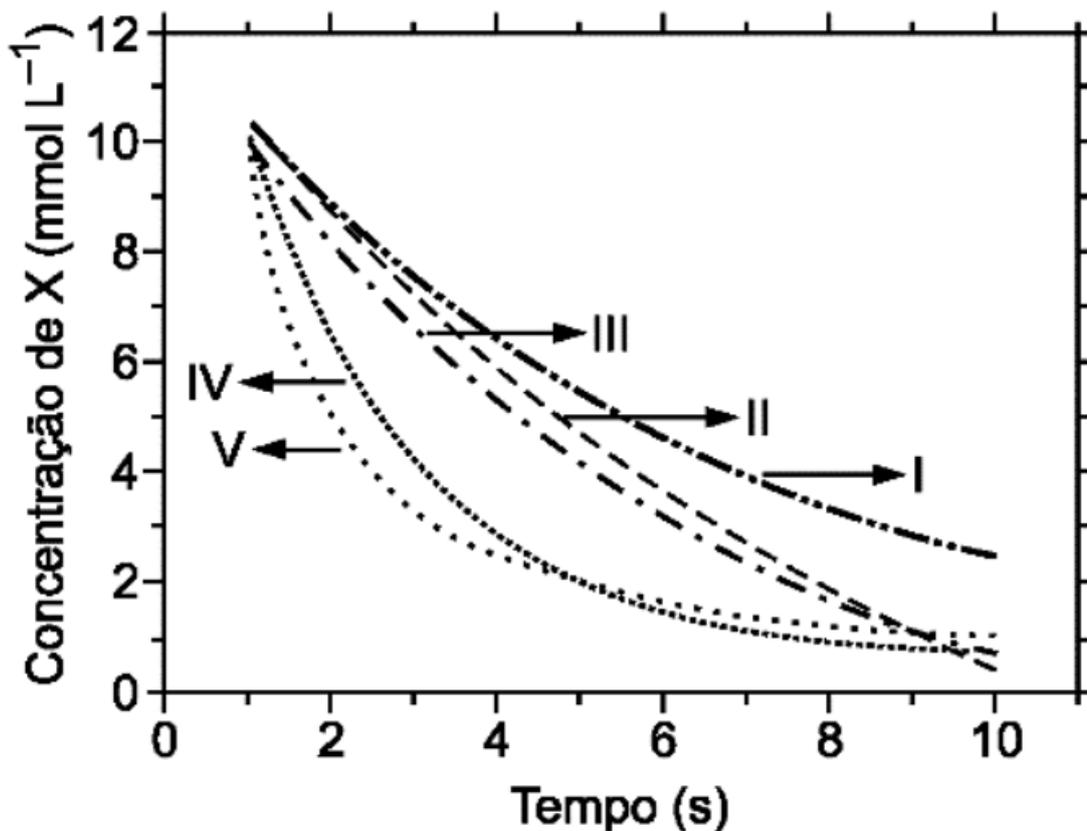
Experimento	[A]	[B]	V_i
I	0,2	0,4	0,400
II	0,1	0,4	0,200
III	0,2	0,1	0,200

Com base nisso, pode-se afirmar que o valor numérico da sua constante de velocidade é:

- a) 2,50
- b) 3,15
- c) 4,40
- d) 3,75
- e) 6,25

68. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A figura a seguir mostra vários gráficos de velocidade de reação.



Podem representar a decomposição de um reagente X, respectivamente, por reações de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem:

- a) I, II e III.



- b) I, II e IV.
- c) II, III e IV.
- d) II, IV e V.
- e) II, V e IV.

69. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No processo de fabricação de queijo sem lactose, a lactose ($C_6H_{12}O_6$) presente é decomposta por meio de um processo de primeira ordem. No início da fabricação, a quantidade de lactose encontrada em um pedaço de queijo era igual a 10g. Depois de 2,6 horas, registrou-se que a peça continha 3 g de lactose. Determine o tempo necessário para que a quantidade de lactose seja reduzida a 0,1 g.

Dado: $\log 2 = 0,30$; $\log 3 = 0,48$.

- a) 5 horas
- b) 6 horas
- c) 8 horas
- d) 9 horas
- e) 10 horas

70. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O nível de ácido hipocloroso em uma piscina deve ser mantido entre 0,5 ppm e 2 ppm.

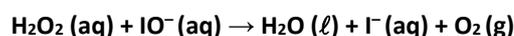
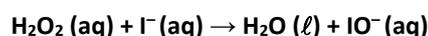
Uma piscina recebeu a adição de 2 ppm de ácido hipocloroso, que se decompõe por meio de uma reação de segunda ordem, cujo tempo de meia-vida inicial é igual a 4 dias.

Assinale a alternativa que indica o tempo que levará a piscina para atingir o nível mínimo de ácido hipocloroso.

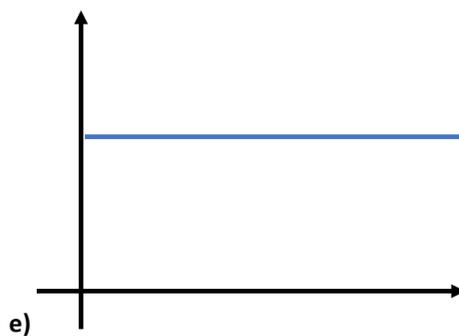
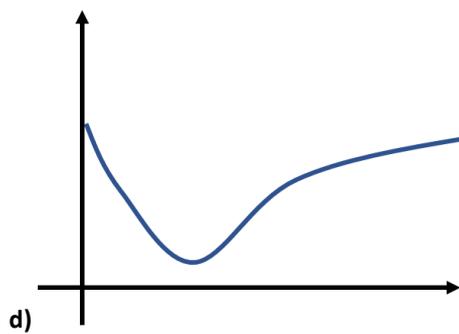
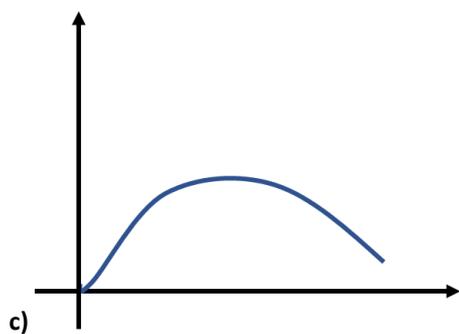
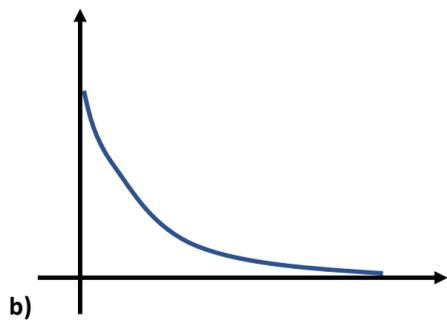
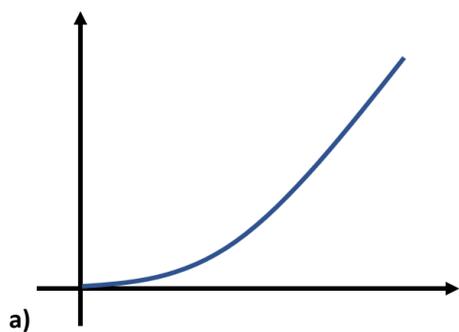
- a) 8 dias
- b) 12 dias
- c) 16 dias
- d) 24 dias
- e) 32 dias

71. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é catalisada por iodeto de potássio, de acordo com o seguinte mecanismo:



Assinale a alternativa que indica o gráfico que melhor representa a concentração do IO^- :



72. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)



Uma reação genérica $A \rightarrow B$ de primeira ordem possui, inicialmente, uma concentração de A igual a 0,8 mol/L e, após 20 minutos, possui uma concentração de 0,6 mol/L. Dessa forma, assinale a alternativa que corresponde ao valor do tempo que terá passado quando a concentração de A for 0,4 mol/L:

Considere: $\log 23 = 1,58$

- a) 1 hora e 3 min
- b) 48 minutos
- c) 40 minutos
- d) 35 minutos
- e) 24 minutos

73. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição de amônia por aquecimento segue uma cinética de segunda ordem. Sabendo-se que o tempo necessário para que a pressão parcial da amônia se reduziu de 2 atm para 1 atm em 2 horas, determine o tempo necessário para que a pressão parcial da amônia atinja 0,25 atm, contados a partir do início da reação.

- a) 4 horas
- b) 7 horas
- c) 8 horas
- d) 12 horas
- e) 14 horas

74. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere a seguinte reação: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g})$. A respeito dessa reação, sabe-se que:

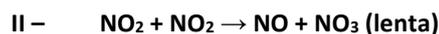
Sentido da Reação	Energia de Ativação (sem I^-)	Energia de Ativação (com I^-)
$2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g})$	$E_a/2$	$E_a/8$
$2 \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	E_a	?

- a) Desenhe o gráfico da energia potencial versus coordenada da reação direta, tanto na presença como na ausência de I^- . Qual o papel de I^- na reação?
- b) Qual o sentido exotérmico da reação?
- c) Determine a energia de ativação faltante na tabela.

75. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Experimentalmente, determinou-se que a lei de velocidade para a reação $\text{NO}_2 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$ é $v = k[\text{NO}_2]^2$. A fim de justificar essa lei de velocidade, foram propostos os seguintes mecanismos:

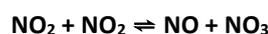




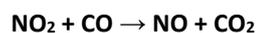
Determine as leis de velocidade associadas aos mecanismos acima e determine qual (is) deles é (são) consistente (s) com a lei de velocidade experimental.

76. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere o seguinte mecanismo reacional:



Reação Global:



A lei de velocidade para a reação é:

a) $v = k[\text{NO}_3][\text{CO}]$

b) $v = k[\text{CO}]$

c) $v = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$

d) $v = k[\text{NO}_2][\text{CO}][\text{NO}]^{-1}$

e) $v = k[\text{NO}_2]^2[\text{CO}][\text{NO}]^{-1}$

77. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma regra prática é que a velocidade de uma reação dobra aproximadamente para cada aumento de 10 ° C na temperatura. Qual é a energia de ativação de uma reação cuja velocidade dobra exatamente entre 25,0 ° C e 35,0 ° C?

a) 52,6 KJ mol⁻¹

b) 153 KJ mol⁻¹

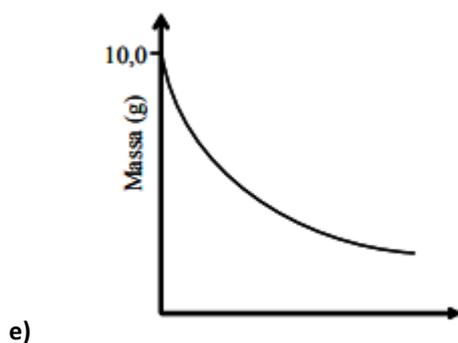
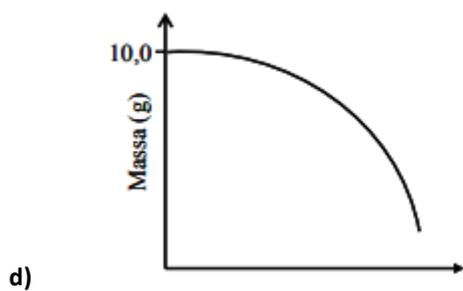
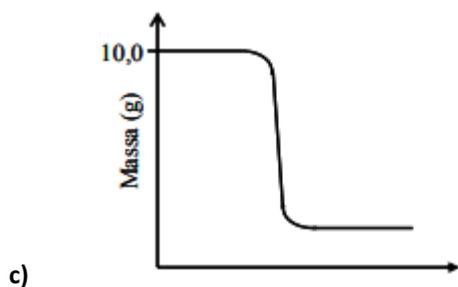
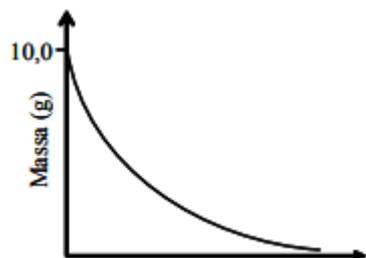
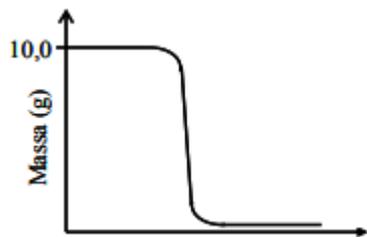
c) 504 KJ mol⁻¹

d) 523 KJ mol⁻¹

e) 374 kJ mol⁻¹

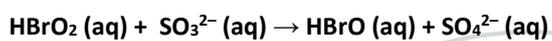
78. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação SO_2 (g) + NO (g) \rightarrow SO_3 (g) + NO_2 (g) é autocatalisada pelo produto NO_2 (g). Considere uma situação inicial, em que havia 10 g de SO_2 e 10 g de NO. Assinale a alternativa que indica corretamente o gráfico que ilustra a massa de SO_2 em função do avanço da reação.



79. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O sulfito de potássio pode ser oxidado a sulfato na presença de ácido brômico, de acordo com o seguinte mecanismo:





A respeito desse mecanismo, são feitas as seguintes afirmações:

I – A oxidação completa de 100 mL de uma solução 6 g/L de íons sulfito requer 100 mL de uma solução aquosa 100 mL de uma solução 6,4 g/L de íons bromato.

II – A lei de velocidade da reação inversa é $v = k[\text{Br}^-][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]$

III – Os íons H^+ funcionam como catalisadores da reação e aceleram tanto a reação direta como a reação inversa.

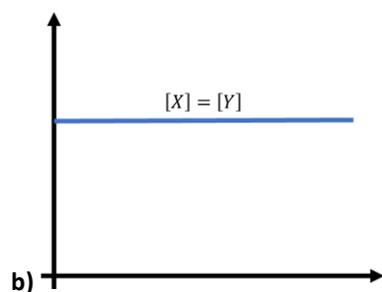
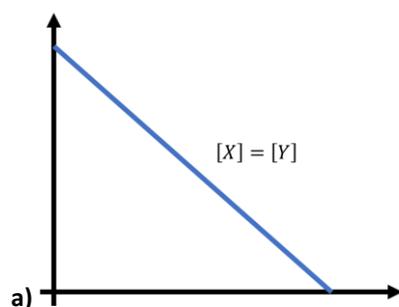
IV – A ordem de força dos ácidos do bromo é $\text{HBr} < \text{HBrO} < \text{HBrO}_2 < \text{HBrO}_3$.

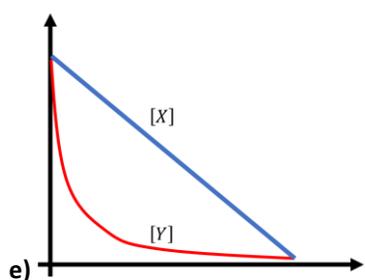
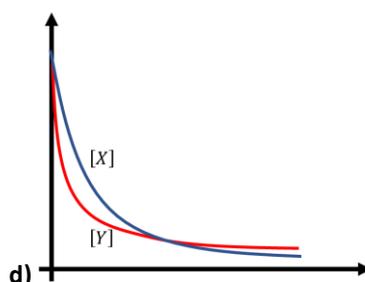
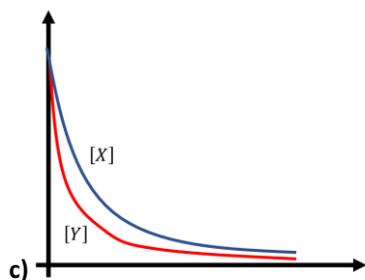
Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I, II e III.
- c) Apenas I, III e IV.
- d) Apenas II e I.
- e) I, II, III e IV.

80. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A substância X sofre decomposição por meio de uma reação de primeira ordem, enquanto a substância Y sofre decomposição por meio de uma reação de segunda ordem. Sabendo que ambas as substâncias possuem concentrações iniciais a 1 mol.L^{-1} e que o tempo necessário para que a concentração de Y atinja $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ é igual à metade do tempo necessário para que a concentração de X atinja esse valor, assinale a alternativa que indica o gráfico que melhor representa a variação das concentrações dessas duas concentrações.





81. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um químico estudou o processo de transformação de 1 kg de milho em pipoca de dois fabricantes diferentes. Ele concluiu que a transformação do milho do fabricante A seguia uma cinética de primeira ordem, enquanto o milho do fabricante B se decompunha por uma cinética de segunda ordem.

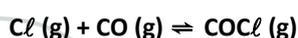
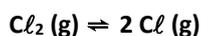
Nesse estudo, a reação de primeira ordem significa que a velocidade de transformação é proporcional à massa de milho ainda presente. E segunda ordem significa que a velocidade é proporcional ao quadrado da massa de milho.

Sabendo que, inicialmente, a velocidade de transformação do milho B tinha o dobro da velocidade de transformação do milho A e que o tempo de meia vida do milho do fabricante A é constante e igual a 30 segundos, responda aos seguintes itens:

- trace em um mesmo gráfico os esboços para a quantidade de pipoca em função do tempo para ambos.
- determine o tempo necessário para que 93,75% dos grãos do milho A tenham sido convertidos em pipoca.
- faça a mesma conta para os grãos do milho B.

82. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O fosgênio (COCl_2) é um importante reagente para a produção de policarbonato. Esse gás pode ser formado por meio da reação direta entre o monóxido de carbono e o cloro, que segue o mecanismo:



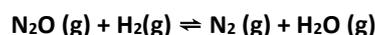
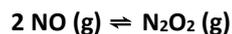


A respeito desse gás, responda às seguintes afirmações:

- Determine a lei de velocidade da reação de formação do fosgênio.
- Escreva a equação da reação de produção do policarbonato a partir do fosgênio.

83. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere a seguinte reação que acontece em três etapas:

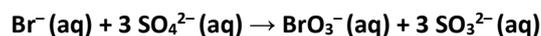


Considerando que a etapa lenta da reação inversa é a terceira etapa, julgue os seguintes itens:

- Escreva a reação global.
- Determine a lei de velocidade da reação direta.
- Determine a lei de velocidade da reação inversa.
- Determine a expressão da constante de equilíbrio da reação.

84. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os íons brometo podem ser oxidados pelo sulfato em meio ácido por meio da seguinte reação:

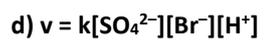


Em laboratório, foram feitos diversos experimentos a fim de determinar a lei de velocidade experimental. As velocidades iniciais de reação obtidas foram tabeladas a seguir:

Experimento	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{Br}^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}^+]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
I	0,100	0,100	10 ⁻⁴	4.10 ⁻³
II	0,200	0,100	10 ⁻⁴	8.10 ⁻³
III	0,200	0,200	10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻²
IV	0,200	0,200	2.10 ⁻⁴	3.2.10 ⁻³

Com base nesses experimentos, é possível afirmar que a lei de velocidade da reação é:

- $v = k[\text{SO}_4^{2-}][\text{Br}^-]$
- $v = k[\text{SO}_4^{2-}]^3[\text{Br}^-]$
- $v = k[\text{SO}_4^{2-}][\text{Br}^-]^3$





5. Gabarito

1. a) 0,3 mol/(L.h); 0,06 mol/(L.h); b) 0,113 mol/(L.h); c) 0,66 mol/L
2. B
3. C
4. B
5. discursiva
6. C
7. E
8. C
9. E
10. discursiva
11. 15,4
12. B
13. A
14. discursiva
15. B
16. 30h
17. D
18. E
19. E
20. a) 6h; b) $P_A = 0,5 \text{ atm}$; c) 1,7 atm
21. discursiva
22. mecanismo I
23. discursiva
24. E
25. C
26. C
27. B
28. C
29. D
30. a) $v = k[B]$; $k = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$
31. 6,094 kJ/mol
32. D
33. B
34. E
35. B
36. B
37. discursiva
38. a) $v = k[A][B][C]$; b) 3; c) $1,11 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
39. E
40. C
41. discursiva
42. $v = 3,6 \cdot 10^{-3} [A]$
43. discursiva
44. C
45. E
46. B
47. D
48. D
49. discursiva
50. C
51. D
52. B
53. B
54. D
55. B
56. 1,11
57. discursiva
58. 137,1 kJ/mol
59. B
60. E
61. C



62. C

63. E

64. C

65. a) $V = k [A] \cdot [B]$; b) $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; c)
 $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

66. $v = 0,04 \cdot [\Delta]^1$

67. discursiva

68. B

69. D

70. E

71. B

72. C

73. B

74. E

75. discursiva

76. somente II

77. E

78. A

79. A

80. B

81. D

82. discursiva

83. a) $v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$; b) discursiva

84. discursiva

85. D

86. A

87. C

88. B

89. D

90. C

91. D

92. B

93. D

94. E

95. E

96. D

97. B

98. E

99. D

100. E

101. A

102. C



6. Lista de Questões Comentadas

19. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Considere a reação genérica $A + 2B \rightarrow C$, cuja lei de velocidade é dada por $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$. Em um estudo cinético, foram obtidas as velocidades da reação em cinco experimentos distintos, em que as concentrações das espécies A e B variaram conforme a tabela abaixo.

Experimento	[A] (mol·L ⁻¹)	[B] (mol·L ⁻¹)	v (mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
1	0,025	0,010	$2,5 \times 10^{-6}$
2	X	0,020	$2,0 \times 10^{-5}$
3	0,025	0,005	$1,25 \times 10^{-6}$
4	0,100	0,005	Y
5	0,050	0,010	$1,0 \times 10^{-5}$

Com base nesses experimentos, assinale a opção que apresenta os valores corretos de α , β , k, X e Y, respectivamente.

- () 1; 1; 1×10^{-2} ; $1,0 \times 10^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-6}$
 () 1; 2; 1,0; $1,0 \times 10^{-3}$ e $5,0 \times 10^{-4}$
 () 1; 2; 1,0; $5,0 \times 10^{-2}$ e $2,5 \times 10^{-4}$
 () 2; 1; 4,0; $2,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3}$
 () 2; 1; 0,4; $5,0 \times 10^{-2}$ e $2,0 \times 10^{-5}$

Comentários

Questão clássica de cinética química. Na resolução, basta comparar os experimentos em que apenas uma das concentrações variam e ver o que acontece com a velocidade de reação. Dessa forma, temos:

- Comparando o experimento 1 com o experimento 3:
 - Aqui, perceba que [A] se mantém constante. Ainda, [B] se reduz à metade e isso implica a redução da velocidade também à metade. Logo, a velocidade acompanha exatamente as alterações em [B]. Portanto, $\beta = 1$.
- Comparando o experimento 1 com o experimento 5:
 - Nesse ponto, note que [B] se mantém constante, enquanto [A] dobra de valor. Na velocidade, percebe-se a multiplicação por 4 do valor percebido no experimento 1, o que indica que a velocidade varia com o quadrado de [A]. Assim, $\alpha = 2$.

Dessa forma, chegamos à lei de velocidade para a reação:

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

Agora, basta usar qualquer experimento com todos os valores para acharmos o valor de k. Utilizando o experimento 5, vem:

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

$$1 \cdot 10^{-5} = k \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot (10^{-2})$$



$$10^{-5} = k \cdot 25 \cdot 10^{-6}$$

$$k = \frac{10^{-5}}{25 \cdot 10^{-6}} = \frac{10}{25}$$

$$k = 0,4 \frac{L^2}{mol^2 \cdot min}$$

Aqui, é válido ressaltar que a constante de velocidade não é adimensional, diferentemente da constante de equilíbrio. Agora, utilizando o experimento 2, vem:

$$2 \cdot 10^{-5} = 0,4 \cdot X^2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$$

$$2 \cdot 10^{-5} = 8 \cdot 10^{-3} \cdot X^2$$

$$X^2 = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{8 \cdot 10^{-3}} = 25 \cdot 10^{-4}$$

$$X = \sqrt{25 \cdot 10^{-4}}$$

$$X = 5 \cdot 10^{-2} mol/L$$

Por fim, utilizando o experimento 4, calculamos Y:

$$Y = 0,4 \cdot (10^{-1})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$$

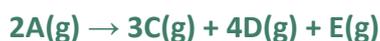
$$Y = 0,4 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-3}$$

$$Y = 2 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L \cdot min}$$

Gabarito: E

20. (ITA 2021 – 2ª Fase)

Um reator químico, projetado com uma válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, contém uma mistura gasosa composta por quantidade iguais de um reagente (A) e de uma substância inerte (B), a 10°C e 2 atm. AO elevar rapidamente a temperatura do reator para 293°C, o reagente A começa a se decompor de acordo com a seguinte equação estequiométrica genérica:



Sabendo que a velocidade de consumo de A nessa temperatura é dada por $V_A = -0,25 \times (P_A)^0$ (em $atm \cdot h^{-1}$), onde P_A corresponde à pressão parcial da substância A, responda:

- Após quanto tempo a reação a válvula de alívio é acionada?
- Quais as pressões parciais de cada espécie (A, B, C, D e E) presente no reator no momento do acionamento da válvula de alívio?
- Assumindo 100% de rendimento da reação, qual a quantidade máxima de mistura gasosa que pode ser adicionada ao reator sem que a válvula de alívio seja acionada?

Comentários

- No princípio, tínhamos a pressão total do recipiente igual a 2 atm, em uma temperatura de 10°C.

Nesse contexto, temos:

$$P_A + P_B = 2$$

Como os gases estão em iguais quantidades, podemos afirmar:



$$P_A = P_B$$

$$P_A + P_A = 2$$

$$2P_A = 2$$

$$P_A = 1 \text{ atm}$$

Rapidamente, a temperatura é elevada à 293°C. Assim, da lei de Charles, temos:

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_{A_0}}{T_{A_0}}$$

$$\frac{1}{10 + 273} = \frac{P_{A_0}}{293 + 273}$$

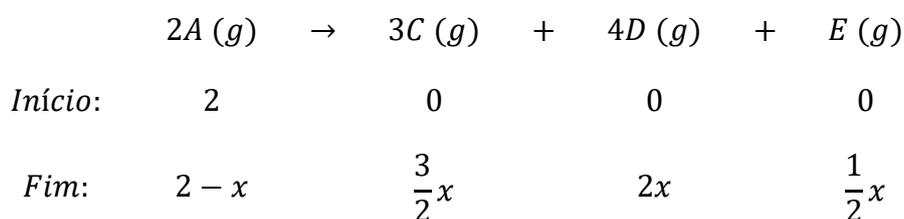
$$\frac{1}{283} = \frac{P_{A_0}}{566}$$

$$P_{A_0} = \frac{566}{283} = 2 \text{ atm}$$

Essa é a pressão parcial de A antes da reação química começar a acontecer. Ainda, lembre-se que a proporção da mistura gasosa não se altera, ou seja, A:B permanece 1:1 na nova temperatura. Então:

$$P_{A_0} = P_{B_0} = 2 \text{ atm}$$

Ao chegar em 293°C, a reação se inicia. Então, vamos escrever o andamento da reação em função da pressão parcial dos gases, seguindo a proporção estequiométrica. Desse modo, temos:



Como a válvula é acionada quando o sistema atinge 8,5 atm, vem:

$$P_{A_f} + P_B + P_C + P_D + P_E = 8,5$$

Aqui, lembre-se que B é inerte. Logo, P_B se mantém inalterada. Assim, temos:

$$2 - x + 2 + \frac{3}{2}x + 2x + \frac{1}{2}x = 8,5$$

$$-x + 4x = 8,5 - 4$$

$$3x = 4,5$$

$$x = \frac{4,5}{3} = 1,5 \text{ atm}$$

Logo, no momento do acionamento do alívio, temos:

$$P_{A_f} = 2 - x = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ atm}$$

Da lei de velocidade à 293°C, vem:

$$V_A = -0,25 \cdot (P_A)^0 = -0,25 \cdot 1 = -0,25$$

Então, temos que a velocidade é de ordem zero em relação à A. Daí, vem:



$$\frac{P_{A_{final}} - P_{A_{inicial}}}{\Delta t} = V_A$$

$$\frac{0,5 - 2}{\Delta t} = -0,25$$

$$-\frac{1,5}{\Delta t} = -0,25$$

$$\Delta t = \frac{1,5}{0,25} = 6$$

$$\Delta t = 6 \text{ horas}$$

b) Ora, basta calcularmos as pressões que colocamos em função de x. Daí, podemos escrever:

$$P_A = 2 - x = 2 - 1,5 = 0,5 \text{ atm}$$

$$P_B = 2 \text{ atm}$$

$$P_C = \frac{3}{2}x = \frac{3}{2} \cdot 1,5 = 2,25 \text{ atm}$$

$$P_D = 2x = 2 \cdot 1,5 = 3 \text{ atm}$$

$$P_E = \frac{1}{2}x = \frac{1}{2} \cdot 1,5 = 0,75 \text{ atm}$$

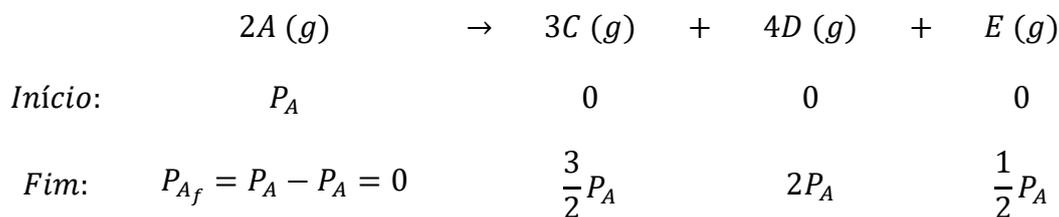
c) Considerando 100% da reação química, temos que não haverá A na situação limite, ou seja, quando a válvula de alívio estiver na iminência de abrir, o que ocorre à 8,5 atm. Nesse caso, temos:

$$P_{A_f} = 0 \text{ (após a reação)}$$

Contudo, antes da reação, tínhamos A e B na mesma proporção. Logo, consideramos, naquele momento:

$$P_A = P_B$$

Agora, o quadro reacional fica:



Então, temos:

$$P_{A_f} + P_B + P_C + P_D + P_E \leq 8,5$$

$$0 + P_A + \frac{3}{2}P_A + 2P_A + \frac{1}{2}P_A \leq 8,5$$

$$5P_A \leq 8,5$$

$$P_A \leq \frac{8,5}{5}$$

$$P_A \leq 1,7 \text{ atm}$$



Logo, ao chegar em 293°C, teremos uma mistura gasosa de pressão P, tal que:

$$P_A + P_B = P$$

Aqui, lembre-se que $P_A = P_B$. Daí, vem:

$$P_A + P_A = P$$

$$P = 2P_A = 2 \cdot 1,7$$

$$P = 3,4 \text{ atm}$$

Contudo, a mistura gasosa é colocada no reator à 10°C. Então, concluímos:

$$\frac{P_{mistura}}{T_0} = \frac{P}{T_f}$$

$$\frac{P_{mistura}}{10 + 273} = \frac{3,4}{293 + 273}$$

$$\frac{P_{mistura}}{283} = \frac{3,4}{566}$$

$$P_{mistura} = \frac{283}{566} \cdot 3,4 = \frac{3,4}{2}$$

$$P_{mistura} = 1,7 \text{ atm}$$

Assim, devemos colocar uma mistura gasosa de 1,7 atm a 10°C para que não haja acionamento da válvula de alívio após a reação.

Gabarito: a) 6h; b) $P_A = 0,5 \text{ atm}$; c) 1,7 atm

21. (ITA 2021 – 1ª Fase)

Para uma reação reversível de uma etapa $2A + B \rightleftharpoons C + D$, a constante de velocidade para a reação direta, k_1 , é de $406 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante de velocidade para a reação inversa, k_{-1} , é de $244 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação para a reação direta é de $26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{direta}}$), e para a reação inversa é de $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{inversa}}$).

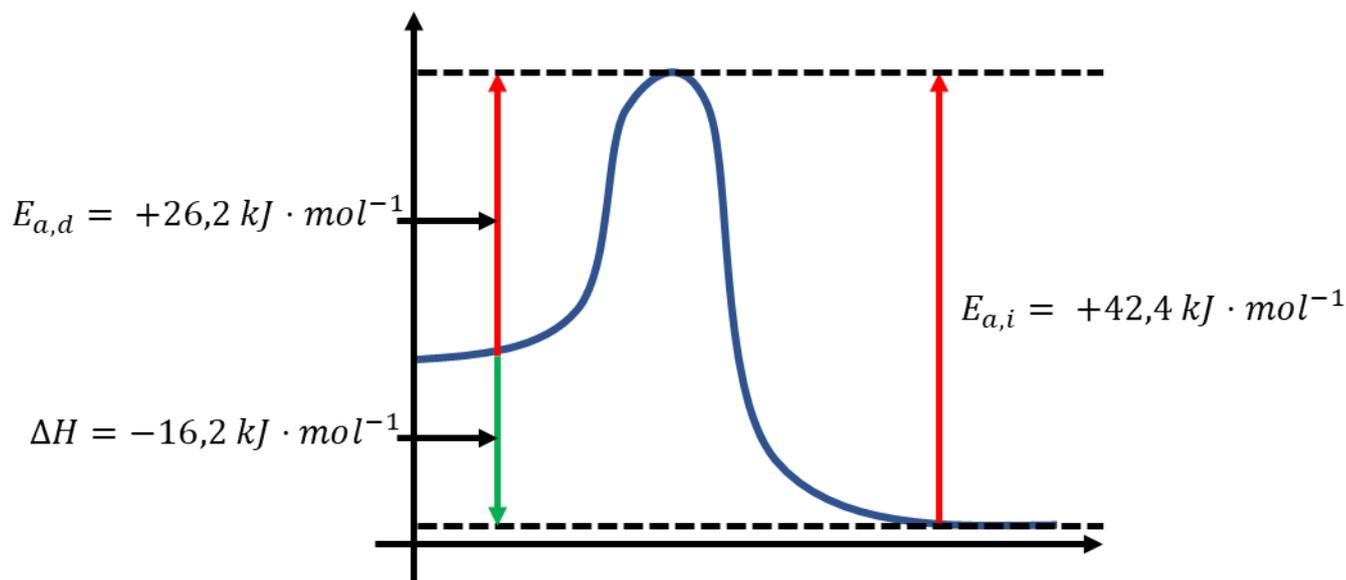
a) Desenhe um diagrama de energia para essa reação, apresentando os valores de (i) ΔE , (ii) $E_{a,d}$, e para a reação inversa é de $42,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($E_{a, \text{inversa}}$).

b) Discuta o efeito da elevação da temperatura na constante de velocidade direta (k_1) e inversa (k_{-1}).

c) Calcule a constante de equilíbrio (K) e descreva o efeito de elevação de temperatura.

Comentários:

a) Devemos levar em consideração que o mecanismo da reação inversa passa pelo mesmo complexo ativado da reação direta.



Assim, podemos concluir que a reação direta é exotérmica, cuja variação de entalpia pode ser calculada como:

$$\Delta H = 26,2 - 42,4 = -16,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) A elevação da temperatura tem o efeito de aumentar tanto a velocidade da reação direta como da reação inversa.

c) A constante de equilíbrio é dada pela razão entre as constantes de velocidade.

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{406}{244} \cong 1,664$$

Gabarito: discursiva

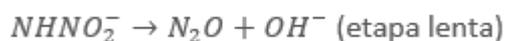
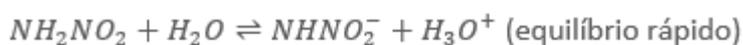
22. (IME 2020 – 2ª Fase)

Considere a reação de decomposição da nitramida em solução aquosa:



Sabendo-se que a lei de velocidade, determinada experimentalmente, é dada pela expressão $v = \frac{k[\text{NH}_2\text{NO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, foram propostos três possíveis mecanismos para a reação:

MECANISMO I:

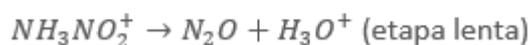




MECANISMO II:



MECANISMO III:



Com base nas informações acima, determine se cada mecanismo proposto é compatível com a expressão da velocidade experimental, fundamentando suas respostas.

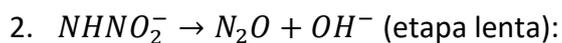
Comentários:

Inicialmente, devemos lembrar que a etapa lenta determina a velocidade da reação. Para cada mecanismo, temos:

- Mecanismo I:



$$K_{eq} = \frac{[NHNO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[NH_2NO_2]} \Rightarrow [NHNO_2^-] = \frac{K_{eq} \cdot [H_3O^+]}{[NH_2NO_2]} \text{ (eq. 1)}$$



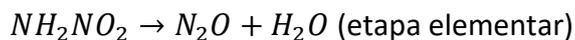
$$v = k_1[NHNO_2^-]$$

De acordo com a equação 1, temos:

$$v = k_1 \frac{K_{eq} \cdot [H_3O^+]}{[NH_2NO_2]}$$

$$v = K \cdot \frac{[NH_2NO_2]}{[H_2O^+]}$$

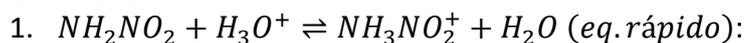
- Mecanismo II:



$$v = k \cdot [NH_2NO_2]$$

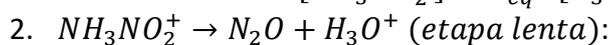
Ou seja, esse mecanismo não serve.

- Mecanismo III:



$$K_{eq} = \frac{[NH_3NO_2^+]}{[H_3O^+][NH_2NO_2]}$$

$$[NH_3NO_2^+] = K_{eq} \cdot [H_3O^+][NH_2NO_2] \text{ (eq. 1)}$$



$$v = k_1[NH_3NO_2^+]$$

Substituindo (1), vem:

$$v = \underbrace{k_1 \cdot K_{eq}}_K \cdot [H_3O^+] \cdot [NH_2NO_2]$$

Ou seja, esse mecanismo não serve.



Gabarito: mecanismo I

23. (ITA – 2020 – 2ª Fase)

A reação de isomerização do cis-2-buteno para formar o trans-2-buteno, que é mais estável por 4 kJ mol^{-1} , ocorre em fase gasosa em uma única etapa com energia de ativação de 264 kJ mol^{-1} . Essa reação ocorre de forma muito mais rápida quando assistida por iodo molecular em fase gasosa como catalisador. A lei de velocidade da reação catalisada é dada por:

$$\text{velocidade} = k[\text{cis} - 2 - \text{buteno}][\text{I}_2]^{1/2}$$

O mecanismo proposto para a reação catalisada é baseado em cinco etapas:

I. As moléculas de iodo se dissociam para formar átomos de iodo com energia de dissociação igual a 75 kJ mol^{-1} ;

II. Um dos átomos de iodo é adicionado a um dos átomos de carbono que tem ligação dupla, quebrando essa ligação para formar uma ligação simples C – C. O sistema molecular formado encontra-se 118 kJ mol^{-1} acima dos reagentes;

III. 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;

IV. 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;

V. Os átomos de iodo se recombinam para formar o iodo molecular, liberando 75 kJ mol^{-1} de energia.

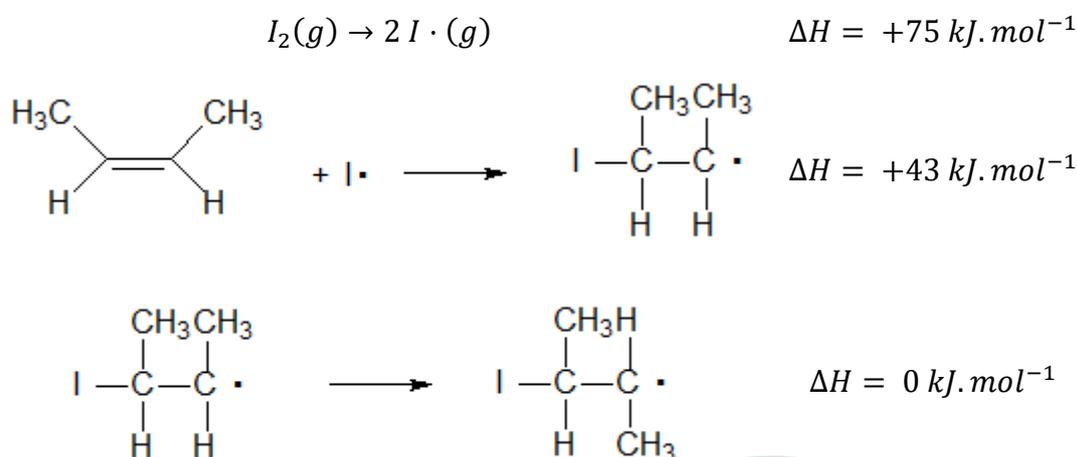
Baseando nessas informações:

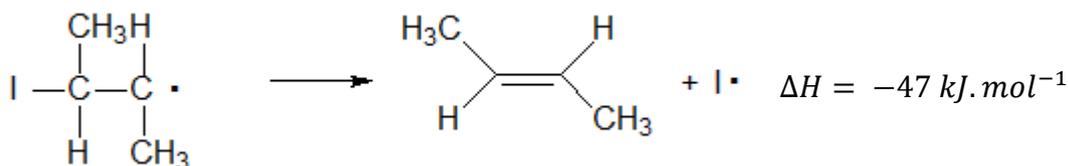
a) Esboce em uma mesma figura os perfis de energia para a reação de isomerização do cis-2-buteno com e sem a presença de catalisador. Deixe claro, usando diferentes notações, os dois perfis e os valores das energias envolvidas;

b) Escreva as reações químicas que ocorrem em cada etapa da reação catalisada para formar a reação global.

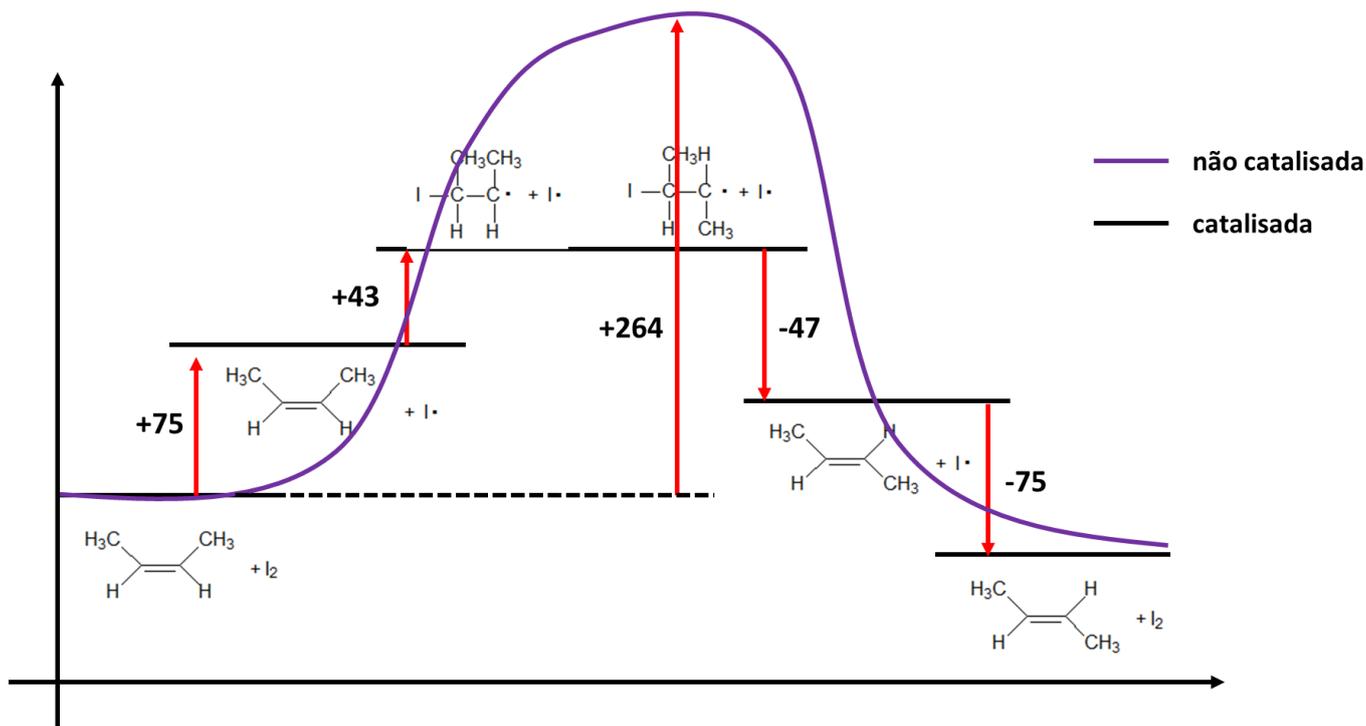
Comentários:

Vamos começar pelo item B.





Com base nessas reações, podemos traçar o perfil energético da reação catalisada. A reação não catalisada terá uma etapa única com energia de ativação igual a 264 kJ mol⁻¹.



Gabarito: discursiva

24. (IME 2011 – 1ª Fase)

Sabe-se que dois compostos A e B reagem em solução de acordo com a estequiometria $A + B \rightarrow C + D$, que segue uma cinética de primeira ordem tanto em relação a A quanto a B, com velocidade específica de reação $k = 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Em um recipiente, são adicionados 2 mols de cada um dos reagentes e um solvente adequado até completar 1 L de solução. Considerando que A é totalmente solúvel e B tem uma solubilidade igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtenha a taxa de reação (v em $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) em função da conversão de A, dada por $X = (2 - n_A)/2$ (onde n_A é o número de mols de A em um dado instante).



$$(A) \begin{cases} v = 0,002 (1 - X), 0 \leq X \leq 0,95; e \\ v = 0,004 (1 - X)^2, 0,95 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

$$(B) \begin{cases} v = 0,0002 (1 - X), 0 \leq X \leq 0,05; e \\ v = 0,002 (1 - X)^2, 0,05 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

(C) $v = 0,004 (1 - X)^2$ durante todo o processo, pois a reação se dá em solução.

$$(D) \begin{cases} v = 0,0004 (1 - X)^2, 0 \leq X \leq 0,05; e \\ v = 0,004 (1 - X)^2, 0,05 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

$$(E) \begin{cases} v = 0,0002 (1 - X), 0 \leq X \leq 0,95; e \\ v = 0,004 (1 - X)^2, 0,95 \leq X \leq 1. \end{cases}$$

Comentários

Pelas informações do enunciado, a reação é de primeira ordem em relação a ambos os reagentes, portanto, podemos escrever:

$$v = k[A][B]$$

Como o número de mols inicial de A e B é igual e eles reagem na proporção 1:1, o número de mols total das duas espécies químicas é sempre igual. Dessa forma, podemos escrever:

$$n_A = n_B$$

Porém, a espécie B não se dissolve completamente. No início da reação até o momento em que $n_B = 0,1$, teremos que a concentração da espécie B será constante e igual a 0,1 mol/L.

$$n_B \geq 0,1$$

Nessa situação, o valor de X é:

$$X = \frac{2 - n_A}{2} \leq \frac{2 - 0,1}{2} = 0,95$$

Nessa situação, teremos:

$$v = k[A][B] = 10^{-3} \cdot n_A \cdot 0,1 = 0,0001 \cdot n_A$$

Agora, vamos escrever a relação entre n_A e X:

$$\begin{aligned} X &= \frac{2 - n_A}{2} \therefore 2X = 2 - n_A \\ \therefore n_A &= 2 - 2X = 2 \cdot (1 - X) \end{aligned}$$

Substituindo na expressão, temos:

$$v = 0,0001 \cdot n_A = 0,0001 \cdot 2 \cdot (1 - X) = 0,0002 \cdot (1 - X) \text{ para } X \leq 0,95$$

A partir desse momento, o composto B passa a estar completamente dissolvido. Dessa forma, podemos escrever:



$$v = k[A][B] = 10^{-3} \cdot n_A \cdot n_B = 10^{-3} \cdot n_A^2 = 10^{-3} \cdot [2 \cdot (1 - X)]^2$$

$$v = 10^{-3} \cdot 4 \cdot (1 - X)^2 = 0,004 \cdot (1 - X)^2 \text{ para } X > 0,95$$

Gabarito: E

25. (IME – 2019 – 1ª Fase)

É requerido que fazendas produtoras de leite bovino controlem a acidez do leite que está aguardando o processamento. Essa acidez é resultante da conversão da lactose em ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico) por ação de microrganismos:



Um fazendeiro decidiu fazer um experimento para determinar a taxa de geração de ácido láctico no leite armazenado: retirou uma amostra de 50 cm³ de leite, cuja concentração de ácido láctico é de 1,8 g/L, e, depois de três horas, utilizou 40 cm³ de uma solução 0,1 molar de NaOH para neutralizá-la. Concluiu-se que a taxa média de produção de ácido láctico por litro de leite é:

- a) 0,25 mg/L.s
- b) 0,33 mg/L.s
- c) 0,50 mg/L.s
- d) 0,67 mg/L.s
- e) 1,00 mg/L.s

Comentários

Ao final do processo, note que o fazendeiro fez uma titulação do ácido láctico com NaOH. Sendo assim, podemos calcular o número de mols de ácido láctico presentes na amostra de 50 cm³. Para isso, devemos nos lembrar que 1 cm³ = 10⁻³ L.

$$n_{C_3H_6O_3} = n_{NaOH}$$

$$n_{C_3H_6O_3} = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Agora, devemos calcular a massa do ácido presente na amostra multiplicando o número de mols pela massa molar.

$$M_{C_3H_6O_3} = 3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 3 \cdot 16 = 36 + 6 + 48 = 90 \text{ g/mol}$$

$$m_{C_3H_6O_3} = n_{C_3H_6O_3} \cdot M_{C_3H_6O_3} = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 90 = 360 \cdot 10^{-3} = 0,36 \text{ g}$$

Podemos agora obter a concentração comum da amostra, que é a mesma da solução inteira:

$$C = \frac{m_{C_3H_6O_3}}{V} = \frac{0,36}{0,050} = 7,2 \text{ g/L}$$

A concentração inicial era de 1,8 g/L e aumentou depois de 3 horas para 7,2 g/L. Portanto, podemos calcular a taxa média de produção do ácido láctico como:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{7,2 - 1,8}{3} = \frac{5,4}{3}$$

Devemos converter também 1 hora em segundos. Para isso, usamos que 1 h = 3600 s.



$$v = \frac{5,4}{3.3600} \text{ g/(L.s)}$$

Para facilitar, vamos colocar um zero no numerador e no denominador.

$$v = \frac{54}{3.36000} = \frac{54}{3.36} \cdot 10^{-3} = \frac{18}{36} \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3} = 0,5 \text{ mg/(L.s)}$$

Gabarito: C

26. (ITA – 2019 – 1ª fase)

Retardantes de chama são substâncias que atenuam e/ou inibem o processo de combustão de um material. Considere os seguintes fenômenos:

I. Criação de um dissipador de calor usando um composto que se decompõe em um processo altamente exotérmico, gerando produtos voláteis não combustíveis.

II. Aumento da transferência de calor na superfície em combustão por eliminação do material fundido.

III. Envenenamento da chama pela evolução de espécies químicas que capturam os radicais H e OH que são ativos na propagação da termooxidação da chama.

IV. Limitação da transferência de calor e massa pela criação de uma camada de carbonização isolante na superfície do material sólido em combustão. Assinale a opção que apresenta corretamente o(s) fenômeno(s) que pode(m) ser atribuído(s) a ações de retardantes de chama.

- a) apenas I e II.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II, III e IV.
- d) apenas III.
- e) todas.

Comentários

A chama é uma reação de combustão, e, como tal, requer **um combustível** e **um comburente**, que geralmente é o oxigênio do ar. Além disso, as reações de combustão possuem elevada energia de ativação, portanto, requerem contínuo suprimento de calor para que aconteçam.

Os modos de evitar ou retardar uma combustão são neutralizando uma das espécies, impedindo que elas entrem em contato ou ainda eliminando o calor gerado pela combustão para impedir que esse calor continue fornecendo a energia de ativação necessária para a reação.

Analisemos os itens.

I – Se a decomposição for exotérmica, isso contribuirá para fornecer calor ao sistema, portanto, contribuirá para aumentar o incêndio. O único erro da afirmação é esse. Todo o restante dela está correto, pois a produção de compostos voláteis não combustíveis seria muito útil para evitar a continuação da reação de combustão. Item errado.

II – A dissipação de calor contribui para retirar o calor do local em que está acontecendo a combustão, o que contribuirá para diminuir o poder de propagação da chama. Item certo.



III – O envenenamento da chama retiraria importantes radicais que fazem parte do mecanismo da reação de combustão. É uma forma, portanto, de impedir que a reação prossiga, pois prejudica o contato entre os reagentes. Item certo.

IV – A camada de carbonização cria uma superfície sobre o material combustível que impede que ele entre em contato com o oxigênio do ar, portanto, impede a reação. Item certo.

Gabarito: C

27. (ITA – 2019 – 1ª fase)

Computadores químicos são sistemas desenvolvidos para resolver diversos problemas de ciência e engenharia, por meio de reações químicas. Considere dois exemplos de aplicação desses computadores:

I. 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.

II. Definição das melhores rotas de deslocamento entre dois pontos de um mapa, de forma mais rápida do que qualquer sistema de navegação convencional. O computador utiliza um mapa preenchido com um líquido alcalino. O ponto de partida contém partículas de corante e o ponto de destino contém um gel misturado com ácido. Assinale a opção que apresenta os conceitos/processos que melhor descrevem o princípio de funcionamento dos computadores químicos exemplificados em I e II, respectivamente.

- a) Primeira lei da termodinâmica e solubilidade
- b) Mecanismos reacionais e variação da tensão superficial
- c) Entalpia de formação dos produtos e entalpia de neutralização
- d) Princípio de Le Chatelier e Lei de Hess
- e) Energia de ativação e reação de Cannizzaro

Comentários

I – O cálculo da energia dos intermediários de uma reação química é fundamental para determinar o seu mecanismo, incluindo tanto os intermediários em si como também a energia de ativação da reação. Por esse item, o aluno ficaria em dúvida entre as letras “b” e “e”.

II – O efeito Marangoni é a transferência de matéria através da diferença de **tensão superficial** entre dois meios. Essa diferença aparece devido à diferença de pH entre o líquido alcalino e o gel que contém o ácido. Pelo efeito Marangoni, as partículas de corante seguem o caminho definido por essa diferença de tensão superficial.

Vale ressaltar que o efeito Marangoni jamais havia sido cobrado pelo ITA. Trata-se daquelas questões bem surpreendentes.

Gabarito: B

28. (ITA – 2018)



Dentre os processos químicos abaixo, assinale aquele que ocorre em uma única etapa elementar.

- a) Eletrólise do metanol
- b) Decomposição do peróxido de hidrogênio
- c) Fotodecomposição do ozônio
- d) Produção de água a partir de $H_2(g)$ e $O_2(g)$
- e) Produção de cloreto de sódio a partir de $Na(s)$ e $Cl_2(g)$

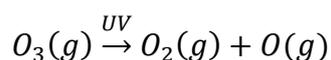
Comentários

Trata-se de uma questão, no mínimo, estranha, pois requer que os alunos conheçam mecanismos de reação.

A eletrólise é feita em dois polos separados, portanto, sempre acontece em várias etapas.

A decomposição do peróxido de hidrogênio também ocorre em múltiplas etapas, assim como qualquer reação de combustão, o que inclui a formação do cloreto de sódio.

Já a fotodecomposição do ozônio pode ser considerada elementar, se considerada a etapa de quebra da molécula.



A formação de oxigênio envolve outras etapas, porém, em nenhuma delas, é necessária a presença de luz. Portanto, somente nessa etapa, é que se tem exatamente a fotodecomposição.

Gabarito: C

29. (ITA – 2017)

A reação química genérica $X \rightarrow Y$ tem lei de velocidade de primeira ordem em relação ao reagente X. À medida que a reação ocorre a uma temperatura constante, é ERRADO afirmar que:

- a) a constante de velocidade da reação não se altera.
- b) o tempo de meia-vida do reagente X permanece constante.
- c) a energia de ativação da reação não se altera.
- d) a velocidade da reação permanece constante.
- e) a ordem de reação não se altera.

Comentários

Em uma reação de primeira ordem, tem-se que a velocidade de reação é dada por:

$$v = k[X]$$

- a) A constante de velocidade não se altera com a redução da concentração do reagente. Afirmação correta.
- b) Nas reações de primeira ordem, de fato, o tempo de meia-vida é constante. Afirmação correta.

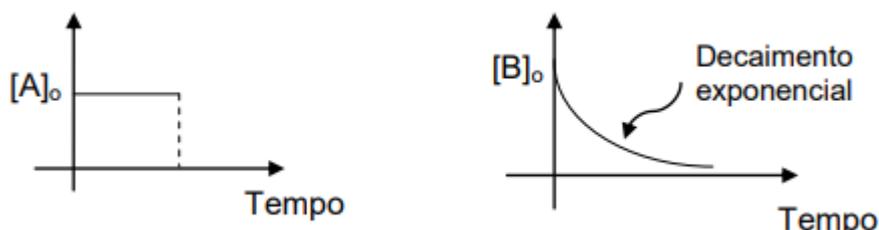


- c) De fato, se o mecanismo da reação se mantém, a energia de ativação da reação permanece constante. Afirmação correta.
- d) Como a velocidade é proporcional à concentração do reagente, ela se reduz à medida que ele é consumido. Afirmação errada.
- e) A lei de velocidade permanece a mesma durante toda a reação. Afirmação correta.

Gabarito: D

30. (IME – 2018)

Para a reação $A + B \rightarrow C$, foram constatados experimentalmente os seguintes perfis de concentração-molar (mol/L) versus tempo (h):



Observa-se ainda, experimentalmente, que a concentração do reagente B cai à metade do valor inicial em 195 h. Determine:

- a) A lei de velocidade
- b) O valor da constante de velocidade

Dado: $\ln 2 = 0,693$

Comentários

Questão bastante interessante. Como a concentração do reagente A é constante, ele é uma fase sólida ou líquida. Portanto, a velocidade de reação depende exclusivamente do reagente B.

Como a concentração do reagente B sofre decaimento exponencial, conclui-se que a reação é de primeira ordem.

$$v = k[A]$$

A constante de velocidade das reações de primeira ordem pode ser calculada em função do tempo de meia-vida.

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{195} = 0,00355 \cong 3,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$$

Gabarito: a) $v = k[B]$; $k = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$

31. (IME – 2017)

Um primeiro estudo da cinética da reação $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_3 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ foi feito a 250 K, fornecendo os dados da tabela abaixo:



[SO ₂], mol/L	[O ₃], mol/L	Taxa, mol/(L.s)
0,25	0,40	0,118
0,25	0,20	0,118
0,75	0,20	1,062

Um segundo estudo foi então realizado a 400 K, fornecendo:

[SO ₂], mol/L	[O ₃], mol/L	Taxa, mol/(L.s)
0,50	0,30	1,425

Com base nesses dados, estime a energia de ativação da referida reação.

Dado: $\ln 3 = 1,1$; $R = 0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$

Comentários

Primeiramente, vamos determinar a lei de velocidade utilizando o experimento a 250 K. Vamos melhorar um pouco a tabela fornecida.

Experimento	[SO ₂], mol/L	[O ₃], mol/L	Taxa, mol/(L.s)
I	0,25	0,40	0,118
II	0,25	0,20	0,118
III	0,75	0,20	1,062

Entre os experimentos I e II, notamos que a concentração de ozônio variou. Portanto, podemos usar o fato de que a razão entre as velocidades é igual à razão entre as concentrações do ozônio elevada à sua ordem de reação.

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[O_3]_{II}}{[O_3]_I} \right)^\beta$$

$$\frac{0,118}{0,118} = \left(\frac{0,20}{0,40} \right)^\beta$$

$$1 = 2^\beta \therefore \beta = 0$$

Logo, a reação é de ordem zero em relação ao ozônio. Podemos fazer o mesmo para o dióxido de enxofre (SO₂) comparando os experimentos II e III.

$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = \left(\frac{[SO_2]_{III}}{[SO_2]_{II}} \right)^\alpha$$

$$\frac{1,062}{0,118} = \left(\frac{0,75}{0,25} \right)^\alpha$$

$$9 = 3^\alpha \therefore \alpha = 2$$

Logo, a reação é de segunda ordem em reação ao dióxido de enxofre (SO₂). Portanto, podemos escrever a lei de velocidade:



$$v = k[SO_2]^2$$

Podemos calcular a constante de velocidade de reação na temperatura de 250 K aplicando a lei de velocidade de reação e qualquer um dos experimentos nessa temperatura.

$$\begin{aligned} v_I &= k_{250} \cdot [SO_2]_I^2 \\ 0,118 &= k_{250} \cdot (0,25)^2 \\ \therefore k_{250} &= \frac{0,118}{(0,25)^2} \end{aligned}$$

Podemos usar que $4 = 1/0,25$ para facilitar.

$$k_{250} = 0,118 \cdot 4^2 = 1,888$$

Podemos fazer o mesmo procedimento na temperatura de 400 K para calcular a constante de velocidade nessa temperatura.

$$\begin{aligned} v_{400} &= k_{400} \cdot [SO_2]^2 \\ 1,425 &= k_{400} \cdot (0,50)^2 \\ \therefore k_{400} &= \frac{1,425}{(0,50)^2} = 1,425 \cdot 2^2 = 5,7 \end{aligned}$$

A Equação de Arrhenius descreve o comportamento da constante de velocidade de uma reação em diversas temperaturas. Podemos escrever que:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Podemos converter essa equação na forma logarítmica.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Para facilitar as contas, vamos definir:

$$k = \frac{E_a}{R}$$

Vamos aplicar a Equação de Arrhenius na forma logarítmica para as duas temperaturas estudadas.

$$\begin{aligned} \ln(k_{400}) &= \ln(A) - \frac{k}{400} \\ \ln(k_{250}) &= \ln(A) - \frac{k}{250} \end{aligned}$$

Podemos subtrair as duas equações.

$$\begin{aligned} \ln(k_{400}) - \ln(k_{250}) &= \frac{k}{250} - \frac{k}{400} \\ \ln\left(\frac{k_{400}}{k_{250}}\right) &= \frac{k}{50} \cdot \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{8}\right) \\ \ln\left(\frac{5,7}{1,888}\right) &= \frac{k}{25} \cdot \left(\frac{8-5}{40}\right) \\ \ln(9) &= \frac{k}{25} \cdot \frac{3}{40} \\ 2 \ln(3) &= \frac{3k}{25 \cdot 40} \end{aligned}$$



$$\therefore k = \frac{25.40.2. \ln(3)}{3} = \frac{25.40.2.1,1}{3} = \frac{2200}{3}$$

Transformando de volta a constante definida para calcular a energia de ativação da reação, temos:

$$\frac{2200}{3} = \frac{E_a}{R} \therefore E_a = \frac{2200}{3} \cdot R$$

Para calcular a energia de ativação em J/mol, devemos utilizar o valor de $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$:

$$E_a = \frac{2200}{3} \cdot 8,31 = 6094 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cong 6,094 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: 6,094 kJ/mol

32. (IME – 2016)

A Olimpíada deve ser disputada sem o fantasma da fraude química, dentro do princípio de que, tanto quanto é importante competir, vencer é prova de competência”. (Jornal “O Globo”, 28/05/2016) Considere que um atleta tenha consumido 64 mg de um anabolizante e que, após 4 dias, o exame antidoping tenha detectado apenas 0,25 mg deste composto. Assumindo que a degradação do anabolizante no organismo segue uma cinética de 1ª ordem, assinale a alternativa que apresenta o tempo de meia-vida da substância no organismo do atleta.

- a) 4 horas
- b) 6 horas
- c) 8 horas
- d) 12 horas
- e) 48 horas

Comentários

Considerando uma cinética de primeira ordem, temos que a massa do reagente decai exponencialmente. Podemos utilizar já a equação de decaimento em função do tempo de meia-vida.

$$m = m_0 \cdot 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

Substituindo os dados fornecidos no enunciado. Vale lembrar que o tempo fornecido para a redução na quantidade de reagente observada foi de 4 dias ($t = 4$).

$$0,25 = 64 \cdot 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

$$\frac{0,25}{64} = 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

$$\frac{1}{256} = 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

$$\frac{1}{2^8} = 2^{-\frac{t}{t_{1/2}}}$$

Com isso, podemos calcular o tempo de meia-vida.



$$\therefore \frac{t}{t_{1/2}} = 8 \therefore t_{1/2} = \frac{t}{8} = \frac{4}{8} = 0,5 \text{ dia} = 12 \text{ horas}$$

Gabarito: D

33. (IME – 2016 – adaptada)

A Olimpíada deve ser disputada sem o fantasma da fraude química, dentro do princípio de que, tanto quanto é importante competir, vencer é prova de competência”. (Jornal “O Globo”, 28/05/2016) Considere que um atleta tenha consumido 1 mg de um anabolizante e que, após 4 dias, o exame antidoping tenha detectado apenas 0,0625 mg deste composto. Assumindo que a degradação do anabolizante no organismo segue uma cinética de 2ª ordem, assinale a alternativa que apresenta o tempo necessário para que a concentração da substância atinja 0,5 mg.

- a) 4 horas e 48 minutos
- b) 6 horas e 24 minutos
- c) 8 horas
- d) 12 horas
- e) 24 horas

Comentários

Considerando uma cinética de segunda ordem, temos que o inverso da massa do reagente cresce linearmente com o tempo.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Usando que, após 4 dias, a massa do reagente passou de 1 mg para 0,0625 mg, temos que:

$$\frac{1}{0,0625} = \frac{1}{1} + kt$$

$$16 = 1 + k \cdot 4$$

$$16 - 1 = 4k$$

$$15 = 4k \therefore k = \frac{15}{4}$$

Com isso, podemos calcular o tempo de meia-vida inicial, ou seja, o tempo para levar a concentração do reagente a 0,5 mg.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{0,5} = \frac{1}{1} + kt$$

$$2 = 1 + \frac{15}{4} \cdot t$$

$$\therefore \frac{15}{4} t = 2 - 1 = 1$$



$$\therefore t = \frac{4}{15} \text{ dias}$$

Multiplicando por 24 horas, temos:

$$t = \frac{4}{15} \cdot 24 = 6,4h = 6h + 0,4h$$

Convertendo para minutos, temos:

$$t = 6h + 0,4 \cdot 60 \text{ min} = 6h + 24 \text{ min}$$

Gabarito: B

34. (ITA – 2016)

A respeito de reações químicas descritas pela equação de Arrhenius, são feitas as seguintes proposições:

I. Para reações bimoleculares, o fator pré-exponencial na equação de Arrhenius é proporcional à frequência de colisões, efetivas ou não, entre as moléculas dos reagentes.

II. O fator exponencial na equação de Arrhenius é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.

III. Multiplicando-se o negativo da constante dos gases ($-R$) pelo coeficiente angular da reta $\ln k$ versus $1/T$ obtém-se o valor da energia de ativação da reação.

IV. O fator pré-exponencial da equação de Arrhenius é determinado pela intersecção da reta $\ln k$ versus $1/T$ com o eixo das abscissas.

Das proposições acima, está(ão) ERRADA(S):

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas I e IV.
- d) apenas II e III.
- e) apenas IV.

Comentários

Questão bem profunda. A Equação de Arrhenius expressa a constante de velocidade em função da temperatura.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

O termo **A** é também conhecido como fator pré-exponencial.

I – O fator pré-exponencial (**A**), de fato, se relaciona com a frequência de colisões na posição geométrica favorável entre as moléculas reagentes.



II – O fator exponencial $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ se relaciona com a fração de moléculas com energia suficiente para reagir.

III – A equação de Arrhenius pode ser transformada na sua versão logarítmica.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

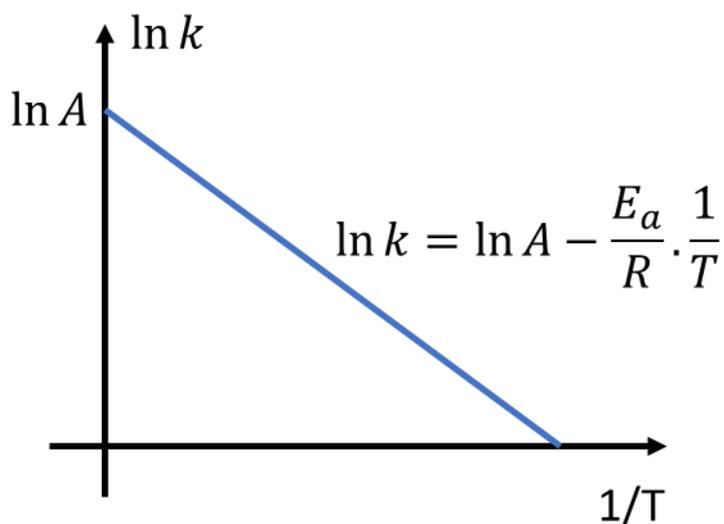
O coeficiente angular da reta é o termo que acompanha $1/T$.

$$m = -\frac{E_a}{R}$$

Ao multiplicar esse coeficiente por $(-R)$, teremos exatamente a energia de ativação.

$$m \cdot (-R) = -\frac{E_a}{R} \cdot (-R) = E_a$$

IV – É possível identificar o logaritmo neperiano de A pela intersecção da reta com o eixo das ordenadas. Afirmação errada.



Portanto, somente a IV está errada.

Gabarito: E

35. (ITA – 2016)

Considere a seguinte reação química e a respectiva lei de velocidade experimental:



Para esta reação, são propostos os mecanismos reacionais I, II e III com suas etapas elementares de reação:

I. $2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ equilíbrio rápido

$\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ lenta

II. $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_3(\text{g})$ equilíbrio rápido

$\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ lenta



Dos mecanismos propostos, são consistentes com a lei de velocidade observada experimentalmente

- a) apenas I.
- b) apenas I e II.
- c) apenas II.
- d) apenas II e III.
- e) apenas III.

Comentários

Questão bastante interessante. Vamos derivar as leis de velocidade de reação correspondentes aos mecanismos fornecidos e ver quais deles são compatíveis com a lei de velocidade fornecida no enunciado.

I – A lei de velocidade da etapa lenta é:

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2]$$

Nesse caso, a lei de velocidade ficou em função de um intermediário (N_2O_2). Portanto, devemos substituir a sua concentração utilizando a constante de equilíbrio correspondente ao equilíbrio rápido.

$$K = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = K \cdot [\text{NO}]^2$$

Substituindo essa expressão na lei de velocidade, temos:

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2] = k \cdot K \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k' \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Portanto, o mecanismo I é consistente com a lei de velocidade fornecida.

II – Mais uma vez, tomemos a lei de velocidade da etapa lenta.

$$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{NO}_3]$$

Novamente, a lei de velocidade ficou em função de um intermediário (NO_3), portanto, devemos substituir sua concentração utilizando o equilíbrio rápido fornecido no enunciado.

$$K = \frac{[\text{Produtos}]}{[\text{Reagentes}]} = \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]} \therefore [\text{NO}_3] = K \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_2]$$

Substituindo essa expressão na lei de velocidade, temos:

$$v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{NO}_3] = k \cdot [\text{NO}] \cdot K[\text{NO}][\text{O}_2] = k'[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$



Portanto, o mecanismo II é consistente com a lei de velocidade fornecida.

III – Tome a lei de velocidade da etapa lenta.

$$v = k[N_2O_4]$$

Como a lei de velocidade ficou expressa em função de um intermediário, devemos substituir a sua concentração com o auxílio dos equilíbrios envolvidos. Olhando para a terceira reação do mecanismo, temos:

$$K_3 = \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} = \frac{[N_2O_4]}{[NO] \cdot [NO_3]} \therefore [N_2O_4] = K_3[NO][NO_3]$$

O composto NO_3 é também um intermediário, portanto, precisamos substituir a sua concentração. Olhando para a segunda reação do mecanismo, temos:

$$K_2 = \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} = \frac{[NO_3]}{[NO] \cdot [O_2]^{1/2}} \therefore [NO_3] = K_2[NO][O_2]^{1/2}$$

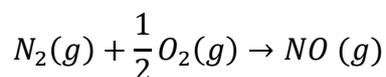
Agora, basta fazer as substituições na lei de velocidade.

$$v = k[N_2O_4] = k \cdot K_3[NO][NO_3] = k \cdot K_3[NO] \cdot K_2[NO][O_2]^{1/2} = k'[NO]^2[O_2]^{1/2}$$

Logo, o mecanismo III não é consistente com a lei de velocidade apresentada no enunciado. Somente os mecanismos I e II.

Vale dizer também que o mecanismo III nem mesmo é um mecanismo de reação, porque envolve reações com meia molécula. Em termos práticos, não existe meia molécula, portanto, o choque e, conseqüentemente, a etapa reacional não podem acontecer com $\frac{1}{2} O_2$.

De fato, é comum escrever reações globais com coeficientes fracionários, por exemplo:



Isso é feito, porque as reações globais tratam apenas a **proporção estequiométrica** entre os reagentes e produtos.

Porém, as etapas de reação não podem envolver coeficientes fracionários, porque elas tratam propriamente a colisão que acontece durante o mecanismo da reação.

Gabarito: B

36. (ITA – 2016)

Uma reação hipotética de decomposição de uma substância gasosa catalisada em superfície metálica tem lei de velocidade de ordem zero, com uma constante de velocidade (k) igual a $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$. Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

- a) 0,00001
- b) 200
- c) 400
- d) 600



e) 693

Comentários

Como a reação é de ordem zero, a sua velocidade é constante. Como a pressão parcial de uma substância é diretamente proporcional à sua concentração molar, podemos aplicar as mesmas expressões vistas para a concentração para a pressão. Ou seja, temos:

$$P = P_0 - kt$$

$$P = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$

Como queremos o tempo necessário para que 1/3 do reagente se decomponha, queremos que a pressão parcial do reagente se reduza em 0,2 atm, atingindo o valor final 0,4 atm. Portanto, podemos escrever:

$$0,4 = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$

$$0,6 - 0,4 = 10^{-3} \cdot t$$

$$0,2 = 10^{-3} t \therefore t = \frac{0,2}{10^{-3}} = 200$$

Gabarito: B

37. (IME – 2015)

A reação de Sabatier-Sanderens consiste na hidrogenação catalítica de alcenos ou de alcinos com níquel, para a obtenção de alcanos. Considerando a reação de hidrogenação do acetileno, um engenheiro químico obteve os resultados abaixo:

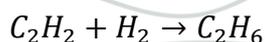
Tempo (min)	[Acetileno], mol/L	[Hidrogênio], mol/L	[Etano], mol/L
0	50	60	0
4	38	36	12
6	35	30	15
10	30	20	20

A partir dessas informações, determine:

- a velocidade média da reação no período de 4 (quatro) a 6 (seis) minutos;
- a relação entre a velocidade média de consumo do acetileno e a velocidade média de consumo do hidrogênio;
- o efeito do aumento da temperatura de reação na constante de velocidade, considerando a equação de Arrhenius.

Comentários

Primeiramente, devemos escrever a equação relacionada à reação. Acetileno é o nome vulgar do etino (C_2H_2):





Balancedo a equação, temos:



A velocidade média da reação pode ser obtida, por exemplo, a partir da variação de concentração do produto, que é o etano.

$$v_{C_2H_6} = \frac{\Delta[C_2H_6]}{\Delta t} = \frac{15 - 12}{6 - 4} = \frac{3}{2} = 1,5 \text{ mol}/(L \cdot h)$$

Para calcular a velocidade média de reação, devemos dividir pelo respectivo coeficiente estequiométrico.

$$v_{m\acute{e}dia} = \frac{v_{C_2H_6}}{1} = \frac{1,5}{1} = 1,5 \text{ mol}/(L \cdot h)$$

A relação entre a velocidade média de consumo do acetileno e a velocidade média de consumo do hidrogênio é dada pelos coeficientes estequiométricos:

$$\frac{v_{C_2H_6}}{1} = \frac{v_{H_2}}{2}$$

O efeito de aumento da temperatura de reação na constante de velocidade é expresso pela Equação de Arrhenius.

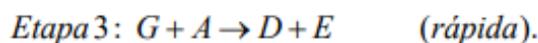
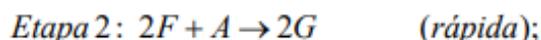
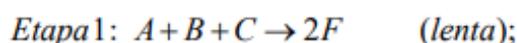
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Admite-se que o fator de frequência (A) e a energia de ativação (E_a) são praticamente constantes com a temperatura.

Gabarito: discursiva

38. (IME – 2015)

Estudos cinéticos demonstram que a reação $4A + B + C \rightarrow 2D + 2E$ ocorre em três etapas, segundo o mecanismo a seguir.



Os dados cinéticos de quatro experimentos conduzidos à mesma temperatura são apresentados na

Experimento	Velocidade inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Concentração inicial das espécies químicas ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)				
		A	B	C	F	G
1	90	9	3	3	2	2
2	60	9	2	3	2	1
3	120	9	3	4	1	1
4	3	3	3	3	0,5	0,5

Determine:

- A equação da velocidade da reação;
- A ordem global da reação;



c) O valor da constante de velocidade.

Comentários

A lei de velocidade da reação é determinada pela etapa lenta, portanto:

$$v = k[A][B][C]$$

Sendo assim, a ordem global da reação é 3.

O valor da constante de velocidade pode ser obtido a partir de qualquer um dos experimentos:

$$1 \quad k = \frac{90}{9 \cdot 3 \cdot 3} = 1,11$$

$$2 \quad k = \frac{60}{9 \cdot 2 \cdot 3} = 1,11$$

$$3 \quad k = \frac{120}{9 \cdot 3 \cdot 4} = 1,11$$

$$4 \quad k = \frac{3}{3 \cdot 3 \cdot 3} = 0,11$$

Como o experimento 4 resultou um valor bem diferente dos demais, podemos desprezá-lo. Sendo assim:

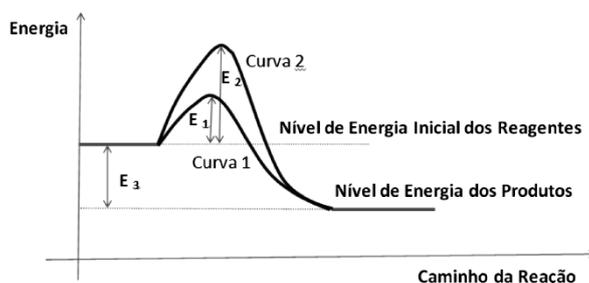
$$k = 1,11 \text{ mol}^{-2} \text{L}^2 \text{s}^{-1}$$

Comentário: Acredito que houve um erro no enunciado e que o valor correto da velocidade no experimento 4 era 30. No entanto, esse tipo de situação pode acontecer numa prova, e o aluno deve estar atento e saber resolver.

Gabarito: a) $v = k[A][B][C]$; b) 3; c) $1,11 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

39. (IME – 2013)

O gráfico abaixo ilustra as variações de energia devido a uma reação química conduzida nas mesmas condições iniciais de temperatura, pressão, volume de reator e quantidades de reagentes em dois sistemas diferentes. Estes sistemas diferem apenas pela presença de catalisador. Com base no gráfico, é possível afirmar que:



a) A curva 1 representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.



- b) A curva 2 representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.
- c) A curva 1 representa a reação catalisada com energia de ativação dada por $E_1 + E_3$.
- d) A curva 2 representa a reação não catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por $E_2 + E_3$.
- e) A curva 1 representa a reação catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por E_1 .

Comentários

A curva 2 apresenta energia de ativação maior, portanto é a reação não catalisada. A energia de ativação da reação catalisada é E_1 , enquanto que a da não catalisada é E_2 .

Além disso, o gráfico mostra que a variação de energia entre produtos e reagentes independe do mecanismo da reação. De fato, a Lei de Hess estabelece que a liberação de energia da reação depende apenas dos estados final e inicial – isto é, dos produtos e dos reagentes.

A reação é exotérmica, porque o nível de energia dos produtos é menor que o dos reagentes. Sendo assim, vamos avaliar as afirmativas:

- a) A reação ocorre com liberação de calor, não absorção. Afirmativa errada.
- b) Analogamente, a reação ocorre com liberação de calor, não absorção. Afirmativa errada.
- c) A energia de ativação é somente E_1 , pois corresponde a diferença de energia entre o complexo ativado e os produtos. Afirmativa errada.
- d) A energia de ativação na curva 2 é somente E_2 . Afirmativa errada.
- e) Perfeita. Como vimos, a curva 1 representa a reação catalisada, que é exotérmica, e a energia de ativação é igual a E_1 , que é a diferença de energia entre o complexo ativado e os produtos.

Gabarito: E

40. (ITA – 2015)

Considere uma reação química hipotética representada pela equação $X \rightarrow \text{produtos}$. São feitas as seguintes proposições relativas a essa reação:

I – Se o gráfico de $[X]$ em função do tempo for uma curva linear, a lei de velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.

II – Se o gráfico de $1/[X]$ em função do tempo for uma curva linear, a velocidade da reação dependerá somente da constante de velocidade.

III – Se o gráfico da velocidade da reação em função de $[X]$ for uma curva linear, a ordem de reação será 1.

IV – Se o gráfico da velocidade de reação em função de $[X]^2$ for uma curva linear, a ordem de reação será 2.

Das proposições acima, está(ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas I, III e IV.
- d) Apenas III.



e) Todas.

Comentários

Vamos analisar as proposições individualmente:

I – Para as reações de ordem zero, caracterizadas pela lei de velocidade $v = k$, temos que a concentração do reagente segue o comportamento:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Sendo assim, nas reações ordem zero, de fato, a concentração do reagente segue uma curva linear.

II – Nas reações de segunda ordem, caracterizadas pela lei de velocidade $v = k[A]^2$, temos que o inverso da concentração do reagente segue um curva linear.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Portanto, trata-se de uma reação de segunda ordem, não de ordem zero. Afirmação errada.

III – O enunciado fala de um sistema em que $v = k[A]$. De fato, trata-se de uma reação de primeira ordem. Afirmação correta.

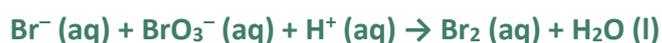
IV – O enunciado trata um sistema em que $v = k[A]^2$. De fato, é uma reação de segunda ordem. Afirmação correta.

Portanto, as afirmações I, III e IV estão corretas.

Gabarito: C

41. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Os íons brometo e bromato, em meio aquoso e ácido, se desproporcionam liberando gás bromo. Esse processo pode ser representado pela seguinte equação química não-balanceada:



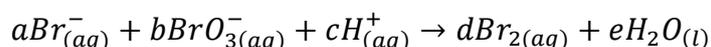
a) Sabendo que a velocidade de desaparecimento do íon bromato é igual a $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, calcule a velocidade de aparecimento do bromo, Br_2 .

b) É provável que essa reação ocorra em uma única etapa?

c) Sabendo que o desproporcionamento de íons brometo e bromato formando bromo molecular também ocorre em meio neutro ou ácido, porém é bem mais lenta, pode-se dizer que o íon H^+ atua como catalisador?

Comentários

O primeiro passo é balancear a equação. Para isso, escrever a equação com coeficientes incógnitas.



Nela, o brometo se oxida de -1 a 0, enquanto que o bromato se reduz de +5 a 0. Portanto:

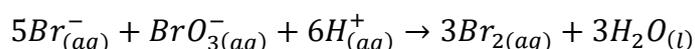
$$1a = 5b \therefore a = 5, b = 1$$



Agora, basta aplica a Lei da Conservação das Massas:

Fator a ser balanceado	Contas
Br:	$a + b = 2d \therefore d = 3$
O:	$3b = e \therefore e = 3$
H:	$c = 2e \therefore c = 6$
Carga	$-a - b + c = 0$ $-1 - 5 + 6 = 0 \text{ ok}$

Portanto, a Equação Balanceada é:



Dessa forma:

$$\frac{v_{\text{Br}_2}}{v_{\text{BrO}_3^-}} = \frac{3}{1} \therefore v_{\text{Br}_2} = 3,5,6 \cdot 10^{-6} = 16,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\therefore v_{\text{Br}_2} = 1,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Essa reação não deve acontecer em uma única etapa, porque essa etapa única envolveria o choque de um número muito grande de íons, o que tornaria a reação extremamente lenta.

H^+ não pode ser um catalisador, porque é consumido durante a reação. Sendo assim, essa espécie é um reagente.

Gabarito: discursiva

42. (ITA – 2014 – adaptada)

Considere a reação química genérica $A \rightarrow B + C$. A concentração do reagente [A] foi acompanhada ao longo do tempo, conforme apresentada na tabela que também registra os logaritmos neperianos (ln) desses valores e os respectivos recíprocos ($1/[A]$).

t (s)	[A] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	ln [A]	$1/[A]$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Determine a expressão da lei de velocidade para essa reação.

Comentários

Essa é uma das melhores questões do ITA sobre o assunto de Cinética Química.



Primeiramente, devemos encontrar a ordem de reação. Sabemos que as leis integrais de velocidade são dadas por:

Ordem	Lei de Velocidade	Lei Integral
0	$v = k$	$[A] = [A]_0 - kt$
1	$v = k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Sendo assim, devemos primeiramente identificar qual das colunas varia linearmente com o tempo. Como o tempo é mostrado em passos de 100 unidades, a variação linear é aquela o mais constante possível.

t (s)	[A] (mol · L ⁻¹)	ln [A]	1/[A] (L · mol ⁻¹)
0	0,90	-0,11	1,11
100	0,63	-0,46	1,59
200	0,43	-0,84	2,33
300	0,30	-1,20	3,33
400	0,21	-1,56	4,76
500	0,14	-1,97	7,14
600	0,10	-2,30	10,00

Sendo assim, notamos que o logaritmo natural de [A] é o que varia de forma mais próxima da linear. Portanto, a reação é de primeira ordem.

$$v = k[A]$$

A constante de velocidade pode ser obtida como o coeficiente de inclinação da curva, que é obtido pela razão:

$$k = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

Na razão acima, o valor de **y** é o **ln [A]**. Em uma linha reta perfeita, as variações são sempre iguais. Nesse caso, encontramos variações ligeiramente diferentes, por isso, precisamos tomar um valor representativo. Podemos tomar, por exemplo, o valor de moda que é o valor mais frequente – no caso, é igual a 0,36.

$$k = \frac{0,36}{100} = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

Dessa forma, a lei de velocidade de reação é:

$$v = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot [A]$$

Gabarito: $v = 3,6 \cdot 10^{-3} [A]$

43. (ITA – 2014)

Velocidades iniciais (v_i) de decomposição de peróxido de hidrogênio foram determinadas em três experimentos (A, B e C), conduzidos na presença de I^- (aq) sob as mesmas condições, mas com diferentes concentrações iniciais de peróxido ($[H_2O_2]_i$), de acordo com os dados abaixo:



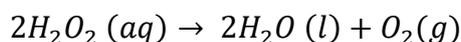
Experimento	$[H_2O_2]_i$ (mol · L ⁻¹)	v_i (10 ⁻³ mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
A	0,750	2,745
B	0,500	1,830
C	0,250	0,915

Com base nestes dados, para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio:

- Escreva a equação estequiométrica que representa a reação.
- Indique a ordem desta reação.
- Escreva a lei de velocidade da reação.
- Determine o valor numérico da constante de velocidade, k .
- Indique a função do de I^- (aq) na reação.

Comentários

O peróxido de hidrogênio se decompõe liberando água e oxigênio.



Para determinar a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio, devemos tomar a razão entre velocidades de reação em dois experimentos diferentes, por exemplo, entre os experimentos B e C.

$$\frac{v_C}{v_B} = \left(\frac{[H_2O_2]_C}{[H_2O_2]_B} \right)^\alpha$$

$$\frac{1,830}{0,915} = \left(\frac{0,500}{0,250} \right)^\alpha$$

$$2 = (2)^\alpha \therefore \alpha = 1$$

Sendo assim, a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio é igual a 1. Logo, a lei de velocidade é:

$$v = k[H_2O_2]$$

Para determinar a lei de velocidade de reação, podemos tomar qualquer um dos experimentos. Por exemplo, no experimento B:

$$v_B = k \cdot [H_2O_2]_B$$

Substituindo os valores fornecidos no enunciado, temos:

$$1,830 = k \cdot 0,500$$

$$\therefore k = \frac{1,830}{0,500} = 3,66$$

Portanto, a lei de velocidade da reação é:

$$v = 3,66 \cdot [H_2O_2]$$

O íon iodeto (I^-) é o catalisador da reação, já que acelera a reação, sem ser consumido nela.

Gabarito: discursiva



Um grupo de alunos desenvolveu um estudo sobre três reações irreversíveis de ordens zero, um e dois. Contudo, ao se reunirem para confeccionar o relatório, não identificaram a correspondência entre as colunas da tabela abaixo e as respectivas ordens de reação.

t(s)	C1 (mol/L)	C2 (mol/L)	C3 (mol/L)
200	0,8000	0,8333	0,8186
210	0,7900	0,8264	0,8105
220	0,7800	0,8196	0,8024
230	0,7700	0,8130	0,7945
240	0,7600	0,8064	0,7866

Considere que o modelo $\frac{\Delta C}{\Delta t} = -kC^n$ descreva adequadamente as velocidades das reações estudadas.

Considere ainda que as magnitudes das constantes de velocidade específica de todas as reações são idênticas à da reação de segunda ordem, que é $1,0 \times 10^{-3}$ L/mol.s. Assim, pode-se afirmar que C1, C2 e C3 referem-se, respectivamente, a reações de ordem

- a) 1, 2 e 0.
- b) 0, 1 e 2.
- c) 0, 2 e 1.
- d) 2, 0 e 1.
- e) 2, 1 e 0.

Comentários

Vamos calcular as velocidades iniciais em cada uma das reações:

$$v_1 = \frac{\Delta C_1}{\Delta t} = \frac{0,79 - 0,80}{210 - 200} = -\frac{0,01}{10} = -10^{-3}$$

Substituindo na expressão pedida:

$$\begin{aligned} v_1 &= -kC^n \\ -10^{-3} &= -10^{-3} \cdot (0,800)^n \\ \therefore (0,800)^n &= 1 \therefore n = 0 \end{aligned}$$

Portanto, a primeira reação é de ordem zero.

Para a segunda reação, podemos escrever:

$$v_2 = \frac{\Delta C_2}{\Delta t} = \frac{0,8264 - 0,8333}{210 - 200} = -\frac{0,0069}{10} = -0,69 \cdot 10^{-3}$$

Substituindo na expressão fornecida no enunciado:

$$\begin{aligned} v_2 &= -kC^n \\ -0,69 \cdot 10^{-3} &= -10^{-3} \cdot (0,833)^n \end{aligned}$$



$$\therefore 0,69 = (0,833)^n$$

Podemos testar $n = 2$ e teremos:

$$(0,833)^2 = 0,694$$

Portanto, temos que $n \cong 2$, logo, a reação é de segunda ordem.

Por fim, fazendo o mesmo procedimento para a terceira reação, temos:

$$v_3 = \frac{\Delta C_3}{\Delta t} = \frac{0,8105 - 0,8186}{210 - 200} = -\frac{0,0081}{10} = -0,81 \cdot 10^{-3}$$

$$v_3 = -kC_3^n$$

$$-0,81 \cdot 10^{-3} = -10^{-3} \cdot (0,8186)^n$$

$$\therefore (0,8186)^n = 0,81 \therefore n \cong 1$$

Sendo assim, a terceira reação é de primeira ordem.

Gabarito: C

45. (IME – 2011)

Em sistemas envolvendo reações paralelas, um importante parâmetro é a seletividade (*se*), definida como a razão entre as taxas de geração dos produtos de interesse (I) e dos secundários (S).

Considere o caso em que a taxa de produção de I é dada por $K_I C_r^\xi$ e a de S por $K_S C_r^\gamma$, onde:

- C_r é a concentração do reagente;
- K_I e K_S são as velocidades específicas de reação para I e S, respectivamente;
- ξ e γ são dois números inteiros e positivos.

Para uma temperatura constante, pode-se afirmar que a seletividade:

- permanece constante independentemente de C_r .
- permanece constante quaisquer que sejam os valores de ξ e γ .
- é maior no início da reação quando $\xi = \gamma$
- é menor no fim da reação quando $\xi < \gamma$.
- é maior no início da reação quando $\xi > \gamma$.

Comentários

Eis uma questão teórica um pouco complexa, bem no estilo do IME. Vamos calcular a seletividade.

$$Se = \frac{v_I}{v_S} = \frac{k_I \cdot C_r^\xi}{k_S \cdot C_r^\gamma} = k' \cdot \frac{C_r^\xi}{C_r^\gamma} = k' \cdot C_r^{\xi-\gamma}$$

Se $\xi = \gamma$, teremos que as reações dos produtos de interesse e dos produtos secundários possuem a mesma ordem.



$$Se = k' \cdot \frac{C^{\xi}}{C^{\gamma}} = k'$$

Portanto, a seletividade permanecerá constante ao longo de toda a reação. Logo, a letra D está errada.

Voltemos à expressão original da seletividade.

$$Se = k' \cdot C^{\xi-\gamma}$$

Se $\xi > \gamma$, temos que o expoente da concentração na expressão da seletividade é positivo. Sendo assim, à medida que a concentração do reagente diminui, diminui também a seletividade da reação. Logo, as letras A e B estão erradas. A letra E, por sua vez, está certa.

Se $\xi < \gamma$, temos que o expoente da concentração na expressão da seletividade é negativo. Sendo assim, à medida que a concentração do reagente diminui, a seletividade da reação aumenta. Portanto, a letra D está errada.

Gabarito: E

46. (ITA – 2012)

Considere que a reação hipotética representada pela equação química $X + Y \rightarrow Z$ ocorra em três condições diferentes (a, b e c), na mesma temperatura, pressão e composição total (número de moléculas de X+Y), a saber:

- a – O número de moléculas de X é igual ao número de moléculas de Y.
- b – O número de moléculas de X é 1/3 do número de moléculas de Y.
- c – O número de moléculas de Y é 1/3 do número de moléculas de X.

Baseando nestas informações, considere que sejam feitas as seguintes afirmações:

- I – Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X].[Y]^2$, então $v_c < v_a < v_b$.
- II – Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X].[Y]$, então $v_b = v_c < v_a$.
- III – Se a lei de velocidade da reação for $v = k[X]$, então $t_{1/2(c)} > t_{1/2(b)} > t_{1/2(a)}$, em que $t_{1/2}$ = tempo de meia-vida.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

- a) I.
- b) I e II.
- c) II.
- d) II e III.
- e) III.

Comentários



Vamos identificar, primeiramente, nas três situações apresentadas como **a)**, **b)** e **c)**, a quantidade de moléculas de X e Y presentes.

Seja **n** o número total de moléculas X + Y.

Na situação A, tem-se:

$$n_X = n_Y \therefore n_X = n_Y = \frac{n}{2}$$

Na situação B, tem-se que:

$$n_X = \frac{n_Y}{3} \therefore n_X = \frac{n}{4}, n_Y = \frac{3n}{4}$$

Por fim, na situação C, tem-se que:

$$n_Y = \frac{n_X}{3} \therefore n_X = \frac{3n}{4}, n_Y = \frac{n}{4}$$

Sendo assim, temos as seguintes composições das misturas:

Situação	n_X	n_Y
a	$\frac{n}{2}$	$\frac{n}{2}$
b	$\frac{n}{4}$	$\frac{3n}{4}$
c	$\frac{3n}{4}$	$\frac{n}{4}$

Façamos as contas referentes a cada uma das afirmações.

I – Vejamos com base na lei de velocidade $v = k[X][Y]^2$

$$v_a = k \cdot \left(\frac{n}{2}\right) \cdot \left(\frac{n}{2}\right)^2 = k \cdot \frac{n^3}{8} = k \cdot \frac{8n^3}{64}$$

$$v_b = k \cdot \left(\frac{n}{4}\right) \cdot \left(\frac{3n}{4}\right)^2 = k \cdot \frac{9n^3}{64}$$

$$v_c = k \cdot \left(\frac{3n}{4}\right) \cdot \left(\frac{n}{4}\right)^2 = k \cdot \frac{3n^3}{64}$$

Sendo assim, temos:

$$v_c < v_a < v_b$$

Afirmção correta.

II – Vejamos com base na lei de velocidade $v = k[X] \cdot [Y]$

$$v_a = k \cdot \left(\frac{n}{2}\right) \cdot \left(\frac{n}{2}\right) = k \cdot \frac{n^2}{4}$$

$$v_b = k \cdot \left(\frac{n}{4}\right) \cdot \left(\frac{3n}{4}\right) = k \cdot \frac{3n^2}{16}$$

$$v_c = k \cdot \left(\frac{3n}{4}\right) \cdot \left(\frac{n}{4}\right) = k \cdot \frac{3n^2}{16}$$



Portanto, podemos ver que:

$$v_b = v_c < v_a$$

Exatamente como dito no enunciado, portanto, a afirmação está correta.

III – Em uma reação de primeira ordem, o tempo de meia-vida independe da concentração inicial do reagente.

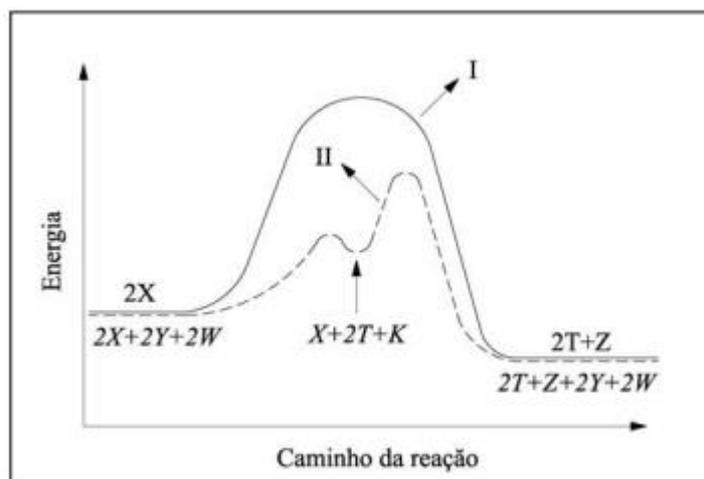
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Sendo assim, o tempo de meia-vida nos três casos é igual. Afirmação errada.

Gabarito: B

47. (ITA – 2011)

A figura mostra o perfil reacional da decomposição de um composto X por dois caminhos reacionais diferentes, I e II. Baseado nas informações apresentadas nessa figura, assinale a opção ERRADA.



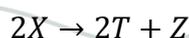
Qual dos caminhos reacionais envolve mais de uma etapa? E qual deve ser a etapa lenta nesse caminho?

- a) O caminho reacional II envolve duas etapas.
- b) A quantidade de energia liberada pelo caminho reacional I é igual à do caminho reacional II.
- c) O composto K é um intermediário no processo reacional pelo caminho.
- d) O caminho reacional mostra que a decomposição de X é de primeira ordem.
- e) O caminho reacional refere-se à reação catalisada.

Comentários

A figura mostra dois caminhos para a decomposição do composto X.

No caminho reacional I, a decomposição apresenta uma única etapa:





Como a reação é elementar pelo mecanismo I, podemos concluir que a lei de velocidade referente a ele pode ser obtida pela concentração dos reagentes elevada aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$v = k[X]^2$$

Sendo assim, a reação é de segunda ordem, logo a opção D está errada.

Por outro lado, no caminho reacional II, a reação apresenta duas etapas, em que K é um intermediário, porque é formado na primeira etapa, mas decomposto na segunda. Já os compostos Y e W são catalisadores do processo, visto que são consumidos na primeira etapa, mas regenerados logo a seguir. Sendo assim, as letras A, C e E estão corretas.

A etapa lenta do caminho reacional II deve ser a segunda, pois apresenta maior energia de ativação.

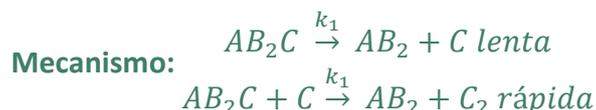
Por fim, a energia liberada no processo independe do caminho, depende apenas dos estados inicial e final. Portanto, em ambos os caminhos, a energia liberada é a mesma. Logo, a opção B está correta.

Gabarito: D

48. (ITA – 2011)

A reação química hipotética representada pela seguinte equação: $2AB_2C \xrightarrow{k} 2AB_2 + C_2$ foi acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações das espécies $[AB_2C]$, $[AB_2]$ e $[C_2]$ em função do tempo. A partir destas informações experimentais, foram determinadas a constante de velocidade (k) e a lei de velocidade da reação.

Com base nessa lei de velocidade, o mecanismo abaixo foi proposto e aceito:



Explique como foi possível determinar a constante de velocidade (k) a partir das medidas de concentração do reagente e dos produtos ao longo do tempo.

Comentários

A velocidade da reação é dada pela etapa lenta do mecanismo, portanto trata-se de uma reação de primeira ordem:

$$v = k[AB_2C]$$

Nesse tipo de reação, a concentração do reagente decresce exponencialmente. Ou ainda, o logaritmo neperiano do reagente decresce linearmente.

$$\ln[AB_2C] = \ln[AB_2C]_0 - kt$$

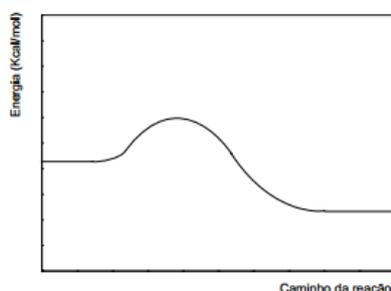
Sendo assim, a constante de velocidade pode ser obtida como a tangente do ângulo de inclinação da reta $\ln[AB_2C] \times t$.

Gabarito: D



49. (ITA – 2008)

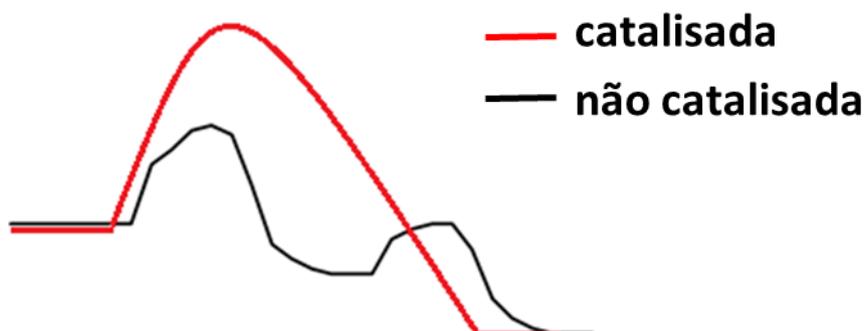
A reação de combustão $2\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3 (\text{g})$ é lenta e pode ser representada pela figura abaixo:



Esta mesma reação pode ser catalisada pelo $\text{NO}_2 (\text{g})$ em duas etapas, sendo que a primeira é bem mais lenta que a segunda. Numa mesma figura, esboce o perfil da curva da reação não-catalisada e da reação catalisada pelo $\text{NO}_2 (\text{g})$.

Comentários

O caminho da reação catalisada deve ter dois picos, sendo o primeiro com energia de ativação maior que o segundo.



A energia de ativação da primeira etapa é menor que a energia de ativação da reação não-catalisada.

Gabarito: discursiva

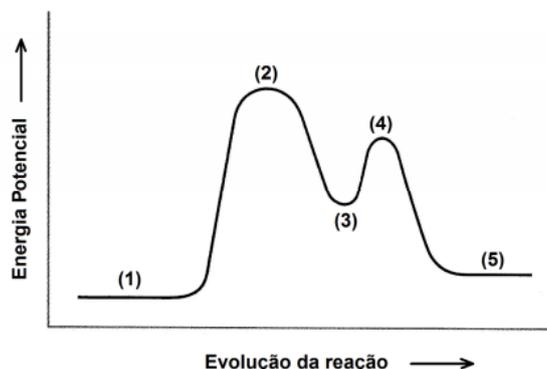
50. (IME – 2014)

Considere a reação catalisada descrita pelo mecanismo a seguir.

Primeira Etapa: $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$

Segunda Etapa: $\text{AC} + \text{D} \rightarrow \text{A} + \text{CD}$

O perfil energético dessa reação segue a representação do gráfico abaixo.

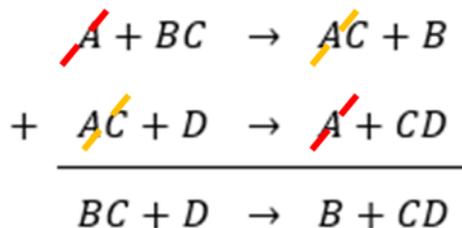


Diante das informações apresentadas, é correto afirmar que:

- a) Os intermediários de reação são representados por (2) e (3) e equivalem, respectivamente, aos compostos BC e AC.
- b) Os reagentes, representados por (1), são os compostos A e D.
- c) O complexo ativado representado por (4) tem a estrutura A---C---D.
- d) O produto, representado por (5), é único e equivale ao composto CD.
- e) A presença do catalisador A torna a reação exotérmica.

Comentários

Analisemos as etapas de reação fornecidas e montemos a reação global.



O composto **A** é consumido antes de regenerado, portanto, é o catalisador da reação. Logo, a letra B está errada.

O composto **AC** é produzido na primeira etapa e depois consumido, portanto, é o único intermediário da reação. O composto **BC** é um reagente, portanto, a letra A está errada.

Além do produto **CD**, também é liberado o produto **B**, portanto, a letra D está errada.

De fato, o complexo ativado representado por (4) é o da segunda reação.

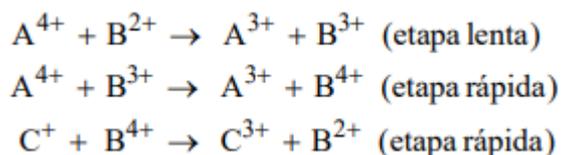


A sua estrutura é, de fato, A---C---D.

Gabarito: C

51. (ITA – 2010)

Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:

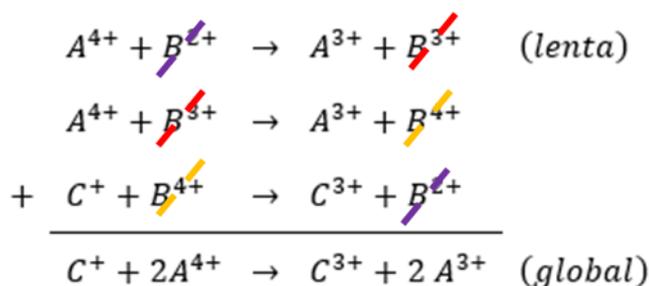


Com relação a este mecanismo, assinale a opção ERRADA.

- a) A reação global é representada pela equação $C^+ + 2A^{4+} \rightarrow C^{3+} + 2A^{3+}$
- b) B^{2+} é catalisador.
- c) B^{3+} e B^{4+} são intermediários da reação.
- d) A lei de velocidade é descrita pela equação $v = k[C^+][A^{4+}]$
- e) A reação é de segunda ordem.

Comentários

Primeiramente, vamos obter a reação global eliminando os catalisadores e intermediários da reação.



Portanto, a letra A está correta.

O íon B^{2+} é o catalisador da reação, porque é consumido na primeira etapa e regenerado nas posteriores. Por sua vez, os íons B^{3+} e B^{4+} são intermediários, porque são produzidos durante o transcurso da reação e consumidos nas posteriores. Logo, os itens B e C estão corretos.

A lei de velocidade da reação é dada em função da etapa lenta.

$$v = k[A^{4+}].[B^{2+}]$$

Como o íon B^{2+} é um catalisador, a lei de velocidade pode ser deixada em função dele. Sendo assim, a lei de velocidade de reação é a anterior, que é de segunda ordem. Portanto, a letra D está errada, mas a letra E está correta.

Gabarito: D

52. (ITA – 2010)

Assinale a opção que apresenta a afirmação CORRETA sobre uma reação genérica de ordem zero em relação ao reagente X.

- a) A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.
- b) A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.
- c) A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.



- d) O gráfico do logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.
- e) O gráfico da concentração de X versus tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

Comentários

Nas reações de ordem zero, a velocidade de reação é independente da concentração de X, portanto, é constante durante toda a reação.

$$v = k$$

Portanto, as letras A e C estão erradas, mas a letra B está correta.

As letras D e E se referem a reações de primeira ordem, não de ordem zero. Portanto, estão erradas.

Gabarito: B

53. (ITA – 2009)

Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um reagente X. A primeira (I) é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50s. A segunda (II) é de segunda ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual à metade da primeira reação.

Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Em um gráfico de concentração de X (mol.L^{-1}) versus tempo (de 0 até 200s), em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de primeira ordem e, com II, a que representa a reação de segunda ordem.

Comentários

Nas reações de ordem zero, a velocidade de reação é independente da concentração de X, portanto, é constante durante toda a reação.

$$v = k$$

Portanto, as letras A e C estão erradas, mas a letra B está correta.

As letras D e E se referem a reações de primeira ordem, não de ordem zero. Portanto, estão erradas.

Gabarito: B

54. (ITA – 2009)

Assinale a afirmação CORRETA a respeito de catalisadores:

- a) A presença dos catalisadores torna a reação mais exotérmica.
- b) A presença dos catalisadores exclui o mecanismo direto.
- c) A velocidade da reação independe da concentração do catalisador.
- d) A constante de velocidade da reação catalisada varia menos com a temperatura que a da reação não-catalisada.
- e) O catalisador deve estar necessariamente na mesma fase dos reagentes da reação.



Comentários

Questão teórica bem interessante. Analisemos os itens:

- Os catalisadores alteram somente o mecanismo da reação, não exercendo impacto sobre os estado final e inicial. Portanto, eles não alteram a energia liberada, que é uma grandeza intensiva. Afirmação errada.
- Os catalisadores não excluem o mecanismo direto, apenas oferecem uma rota sintética alternativa mais rápida. Afirmação errada.
- Quando o catalisador é um gás ou uma substância dissolvida, a sua concentração pode entrar na lei de velocidade. Afirmação errada.
- A Equação de Arrhenius estabelece que, quanto maior a energia de ativação da reação, maior será a variação da constante de velocidade em função da temperatura.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Como, em geral, o catalisador diminui a energia de ativação da reação, temos que a sua presença também diminui o impacto da temperatura sobre a constante de velocidade. Afirmação correta.

- É bastante possível que a catálise seja heterogênea, como no caso da platina, que é sólida, e catalisa a combustão do hidrogênio, que acontece no estado gasoso. Afirmação errada.

Gabarito: D

55. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A fim de estudar a cinética da reação $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ foram realizados três experimentos. Os dados de velocidade inicial da reação foram anotados na tabela abaixo:

	[A](mol/L)	[B](mol/L)	Velocidade da Reação
I	0,10	0,04	$2,0 \cdot 10^{-3}$
II	0,20	0,16	$8,0 \cdot 10^{-3}$
III	0,10	0,16	$4,0 \cdot 10^{-3}$

Determine:

- A lei de velocidade da reação acima;
- A constante de velocidade;
- A velocidade de formação de C quando as concentrações de A e B forem ambas 0,49M.

Comentários

- Entre os experimentos II e III, somente a concentração do reagente A variou. Portanto, podemos escrever que a razão entre as velocidades de reação é igual à razão entre as concentrações do reagente A elevadas à sua ordem de reação.



$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = \left(\frac{[A]_{III}}{[A]_{II}} \right)^\alpha$$

$$\frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{8,0 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,10}{0,20} \right)^\alpha$$

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

Portanto, a ordem de reação em relação ao reagente A é igual a 1.

Entre os experimentos I e III, somente a concentração do reagente B variou. Portanto, aplicando o mesmo princípio, temos:

$$\frac{v_{III}}{v_I} = \left(\frac{[B]_{III}}{[B]_I} \right)^\beta$$

$$\frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,16}{0,04} \right)^\beta$$

$$2 = 4^\beta \therefore \beta = \frac{1}{2}$$

Portanto, a ordem de reação em relação a B é igual a $\frac{1}{2}$. Sendo assim, a lei de velocidade da reação é:

$$v = k[A][B]^{1/2}$$

b) Podemos obter a constante de velocidade da reação substituindo em qualquer um dos experimentos, por exemplo, no experimento I.

$$2,0 \cdot 10^{-3} = k \cdot (0,10) \cdot (0,04)^{\frac{1}{2}}$$

$$2,0 \cdot 10^{-3} = k \cdot 0,1 \cdot 0,2$$

$$\therefore k = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,1$$

c) Para calcular a velocidade de reação nesse caso, basta substituir na expressão da lei de velocidade.

$$v = k[A][B]^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore v = 0,1 \cdot (0,49) \cdot (0,49)^{\frac{1}{2}}$$

$$v = 0,1 \cdot 0,49 \cdot 0,7 = 3,43 \cdot 10^{-2}$$

Gabarito: B

56. (ITA – 2011)

A velocidade de uma reação química é dada pela seguinte equação $v = \frac{\beta C}{1 + \alpha C}$ em que β e α são constantes e C, a concentração do reagente. Calcule o valor do produto αC quando a velocidade da reação atinge 90% do seu valor limite, o que ocorre quando $\alpha C \gg 1$.



Comentários

Podemos escrever a velocidade de reação de outra forma para ficar mais fácil de ver o efeito da concentração.

$$v = \frac{\beta C}{1 + \alpha C} = \frac{\beta}{\frac{1}{C} + \alpha}$$

Observe que, quanto maior a concentração, menor será o denominador da fração, portanto, maior será a velocidade de reação.

O maior valor possível de velocidade é obtido para $C \rightarrow \infty$, nesse caso, tem-se $\frac{1}{C} \rightarrow 0$

$$v_{lim} = \frac{\beta}{\alpha}$$

Quando a velocidade é igual a 90% do valor limite, temos que:

$$v = \frac{\beta}{1 + \alpha C} = 0,90 \cdot \frac{\beta}{\alpha}$$

Utilizando a aproximação fornecida pelo enunciado $\alpha C \gg 1 \leftrightarrow 1 + \alpha C \cong \alpha C$

$$\frac{\beta}{\alpha C} = 0,90 \cdot \frac{\beta}{\alpha}$$

Podemos simplificar dos dois lados e chegamos a:

$$\frac{1}{C} = 0,90 \therefore C = \frac{1}{0,90} \cong 1,11$$

Gabarito: 1,11

57. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A reação de decomposição da amônia na presença de um filamento de tungstênio é de ordem zero. Por outro lado, essa mesma decomposição é de ordem dois na ausência desse metal. Com base nessa informação, responda os seguintes questionamentos:

- Sabendo que a constante de velocidade na presença de tungstênio é $k = 2,5 \cdot 10^{-3}$, determine o tempo de meia-vida da reação, sabendo que a concentração inicial de amônia é $[\text{NH}_3]_0 = 0,5 \text{ mol/L}$.
- Na ausência de tungstênio, a reação apresenta a mesma constante de velocidade. Calcule o tempo de meia vida para a mesma concentração inicial.
- Qual a função do tungstênio na reação?

Comentários

O tempo de meia-vida é o tempo necessário para levar a concentração do reagente à metade, no caso, para 0,25 mol/L.

- Na presença de tungstênio, como a reação é de ordem zero, tem-se que a velocidade de reação é igual à própria constante de velocidade.



$$v = k = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Nas reações de ordem zero, a concentração do reagente decresce linearmente. Portanto, podemos escrever:

$$\begin{aligned} [NH_3] &= [NH_3]_0 - kt \\ 0,25 &= 0,50 - 2,5 \cdot 10^{-3}t \\ t &= \frac{0,25}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 100s \end{aligned}$$

- b) Na ausência de tungstênio, a reação é de ordem dois, portanto, o inverso da concentração do reagente cresce linearmente com o tempo.

$$\begin{aligned} \frac{1}{[NH_3]} &= \frac{1}{[NH_3]_0} + kt \\ \frac{1}{0,25} &= \frac{1}{0,5} + kt \\ 4 &= 2 + 2,5 \cdot 10^{-3}t \quad \therefore t = \frac{2}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 8000s \end{aligned}$$

- c) O tungstênio é um catalisador, pois oferece à reação um novo caminho de reação mais rápido.

Gabarito: discursiva

58. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A decomposição do N_2O_5 ocorre com uma constante de velocidade igual a $4,87 \cdot 10^{-3}$ a $57^\circ C$ e $3,38 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ a $27^\circ C$. Calcule a energia de ativação da reação.

Dados: $\ln(4,87) = 1,6$; $\ln(3,38) = 1,2$; $\ln(10) = 2,3$; $R = 0,082 \text{ atm.L}/(\text{mol.K}) = 8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$.

Comentários

Nessa questão, devemos utilizar a Equação de Arrhenius.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

A fim de facilitar as nossas contas, façamos:

$$k = \frac{E_a}{R}$$

Para as temperaturas de $T_1 = 27^\circ C$ (300 K) e $T_2 = 57^\circ C$ (330 K), podemos escrever:

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{k}{T_2}$$

$$\ln(k_1) = \ln(A) - \frac{k}{T_1}$$

Podemos subtrair as duas equações, de modo a eliminar o termo $\ln(A)$, que é desconhecido.

$$\ln(k_2) - \ln(k_1) = k \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = k \cdot \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{330}\right)$$

$$\ln\left(\frac{4,87 \cdot 10^{-3}}{3,38 \cdot 10^{-5}}\right) = \frac{k}{30} \cdot \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{11}\right)$$

$$\ln\left(\frac{4,87 \cdot 10^2}{3,38}\right) = \frac{k}{30} \cdot \left(\frac{11 - 10}{110}\right)$$

Utilizando as propriedades do logaritmo natural.

$$\ln(4,87) + 2 \cdot \ln(10) - \ln(3,38) = \frac{k}{30 \cdot 110}$$

$$1,6 + 2 \cdot 2,3 - 1,2 = \frac{k}{3300}$$

$$5 = \frac{k}{3300} \therefore k = 5 \cdot 3300 = 16,5 \cdot 10^3$$

Agora, podemos utilizar a definição que demos para **k**.

$$\frac{E_a}{R} = 16,5 \cdot 10^3$$

Vale ressaltar

$$E_a = 16,5 \cdot 10^3 \cdot R = 16,5 \cdot 10^3 \cdot 8,31 = 137,1 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = 137,1 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: 137,1 kJ/mol

59. (ITA – 2008)

O processo físico de transformação do milho em pipoca pode ser um exemplo de reação química. Se for assim entendido, qual é a ordem dessa reação, considerando um rendimento do processo de 100%?

- a) Zero
- b) Um
- c) Dois
- d) Três
- e) Pseudozero

Comentários

Basta imaginar o processo de fazer pipoca em casa. No início, os grãos estouram bem rapidamente. Porém, à medida que a reação prossegue e o número de grãos de milho diminui, a velocidade de estouro também diminui.

Dessa maneira, concluímos que a velocidade de reação é diretamente proporcional ao número de grãos de milho presentes no meio reacional.

$$v = kn$$

Trata-se, portanto, de uma reação de primeira ordem.



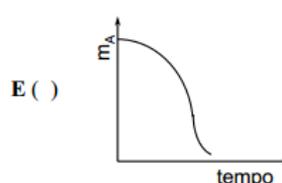
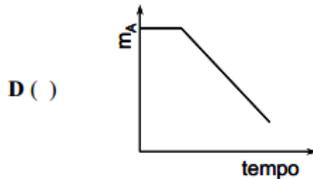
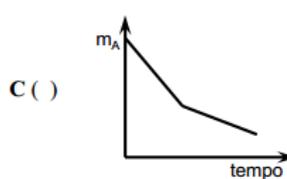
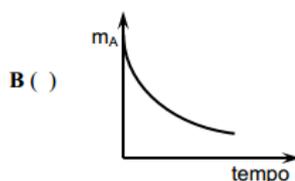
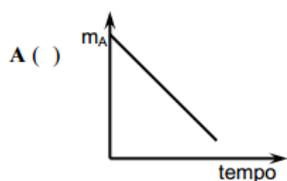
Alguns alunos sempre perguntam por que não considerar a reação de segunda ou terceira ordem, já que, nessas ordens de reação, também ocorre queda da velocidade de reação à medida que a quantidade de grãos de milho se reduz.

A resposta para isso é que devemos considerar o mais simples.

Gabarito: B

60. (ITA – 2008)

A reação hipotética $A(s) + B(aq) \rightarrow C(g) + D(g)$ é autocatalisada por $C(g)$. Considerando que essa reação ocorre em sistema fechado, volume constante e sob atmosfera inerte, assinale a opção que representa a curva que melhor representa a variação da massa de $A(s)$, m_A , em função do tempo, desde o início da reação até imediatamente antes do equilíbrio ser estabelecido dentro do sistema.



Comentários

No início, a reação é lenta. Porém, à medida que a reação avança, é formado o catalisador, que acelera bastante essa reação.

O único item que traz esse perfil de velocidades é a letra E.

Gabarito: E

61. (ITA – 2007)

Um recipiente fechado contendo a espécie química A é mantido a volume (V) e temperatura (T) constantes. Considere que essa espécie se decomponha de acordo com a equação:



A tabela abaixo mostra a variação da pressão total (P_t) do sistema em função do tempo (t):



t(s)	0	55	200	380	495	640	820
P_t (mmHg)	55	60	70	80	85	90	95

Considere sejam feitas as seguintes afirmações:

- I. A reação química obedece à lei de velocidade de ordem zero.
- II. O tempo de meia-vida da espécie A independe da sua pressão parcial.
- III. Em um instante qualquer, a pressão parcial de A, P_A , pode ser calculada pela equação: $P_A = 2P_0 - P_t$, em que P_0 é a pressão do sistema no instante inicial.
- IV. No tempo de 640 s, a pressão P_i é igual a 45 mmHg, em que P_i é a soma das pressões parciais de B e C.

Então, das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S):

- a) apenas I e II.
- b) apenas I e IV.
- c) apenas II e III.
- d) apenas II e IV.
- e) apenas IV.

Comentários

A questão não foi muito clara. Trata-se de uma reação elementar que, portanto, é de primeira ordem.

$$v = k[A]$$

Com base nisso, vamos analisar os itens.

- I – O item A está errado, pois a reação é de ordem zero.
- II – Correto. Nas reações de primeira ordem, o tempo de meia-vida é constante.
- III – Vamos montar a tabela estequiométrica.

	$A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$		
início	55	0	0
reage	x	x	x
final	$55 - x$	x	x

A pressão total é dada pela soma das pressões parciais de todas as espécies envolvidas no sistema reacional.

$$P_t = P_A + P_B + P_C = (55 - x) + x + x = 55 + x$$



$$\therefore x = P_t - 55$$

Sendo assim, podemos obter a pressão do reagente A:

$$P_A = 55 - x = 55 - (P_t - 55) = 55 + 55 - P_t = 110 - P_t$$

Como $P_0 = 55$, temos:

$$P_A = 2P_0 - P_t$$

IV – Em $t = 640$ s, podemos calcular o valor de x

$$x = P_t - 55 = 85 - 55 = 30$$

Sendo assim, as pressões parciais dos produtos B e C são:

$$P_B = P_C = x = 30$$

$$\therefore P_i = P_B + P_C = 30 + 30 = 60$$

Afirmção errada.

Portanto, somente os itens II e III estão corretos.

Podemos, ainda, explorar um pouco mais a questão e determinar as pressões parciais de cada participante em cada instante.

t(s)	P_A	P_B	P_C
0	55	0	0
55	50	5	5
200	40	15	15
380	30	20	20
495	35	20	20
640	25	30	30
820	20	35	35

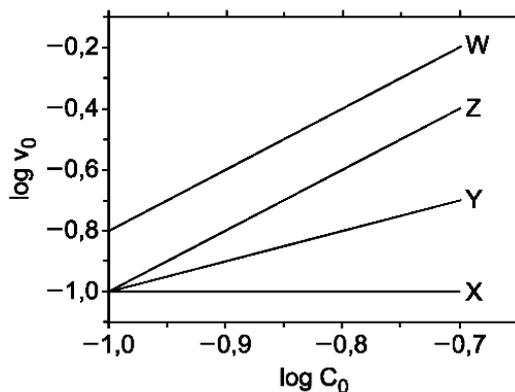
Podemos obter o tempo de meia-vida da reação, como sendo o tempo necessário para diminuir a pressão parcial do reagente A de 40 mmHg para a metade (20 mmHg).

Gabarito: C

62. (ITA – 2006)

Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperatura constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração (C_0) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação (v_0) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente.

Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



- a) 3
- b) 4
- c) 5
- d) 6
- e) 7

Comentários

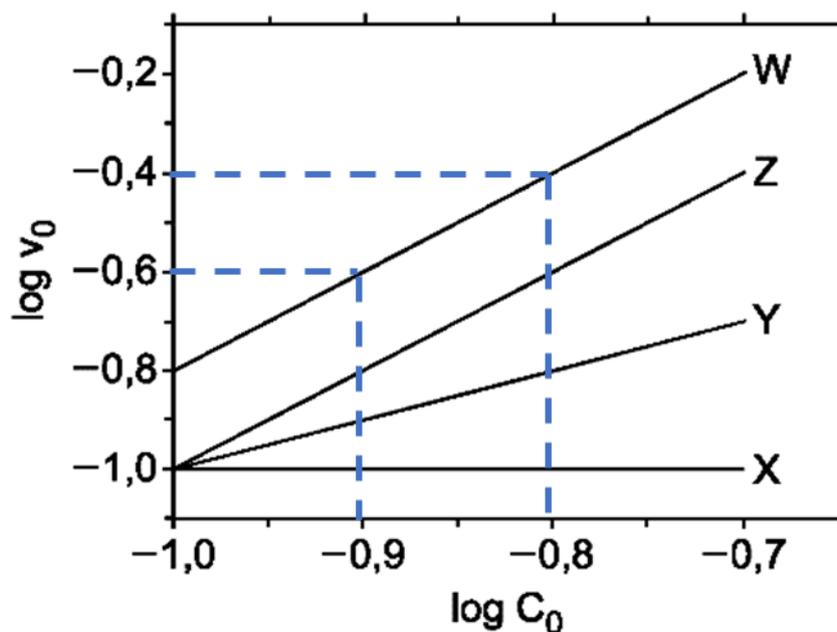
Questão bem interessante. Sabemos que a velocidade de reação se relaciona com a ordem pela seguinte expressão.

$$v = k \cdot C^n$$

No entanto, o enunciado forneceu os logaritmos.

$$\log v = \log k + n_W \cdot \log C$$

Portanto, o que devemos obter é o coeficiente de inclinação da reta $\log v \times \log C$.

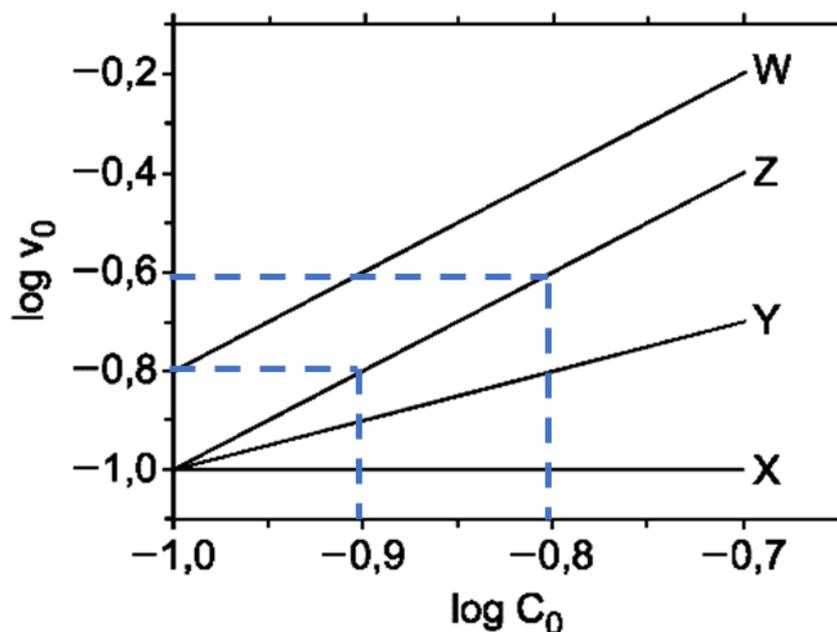


$$n_w = \frac{\Delta(\log v)}{\Delta(\log C)} = \frac{-0,4 - (-0,6)}{-0,9 - (-0,8)} = \frac{0,2}{0,1} = 2$$

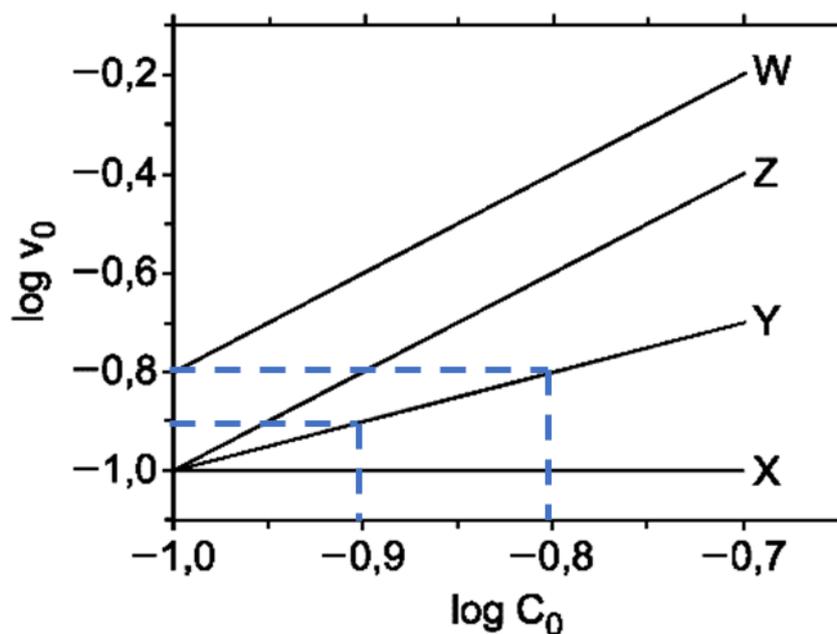
Portanto, a reação é de segunda ordem em relação ao reagente W.



Façamos o mesmo procedimento para os demais reagentes.



$$n_Z = \frac{\Delta(\log v)}{\Delta(\log C)} = \frac{-0,6 - (-0,8)}{-0,9 - (-0,8)} = \frac{0,2}{0,1} = 2$$



$$n_Y = \frac{-0,9 - (-0,8)}{-0,9 - (-0,8)} = \frac{0,1}{0,1} = 1$$

Como a velocidade de reação não varia em relação reagente X, temos é de ordem zero em relação a ele. Portanto, a ordem global de reação é:

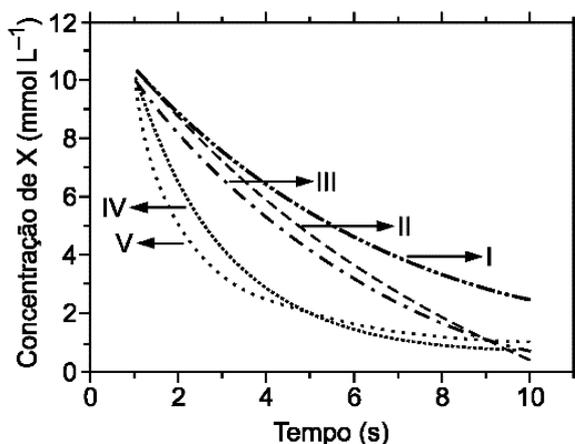
$$n = n_X + n_Y + n_Z + n_W = 0 + 1 + 2 + 2 = 5$$

Gabarito: C

63. (ITA – 2006)



A figura apresenta cinco curvas (I, II, III, IV e V) da concentração de uma espécie X em função do tempo. Considerando uma reação química hipotética representada pela equação $X(g) \rightarrow Y(g)$, assinale a opção CORRETA que indica a curva correspondente a uma reação química que obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X.



- a) Curva I
- b) Curva II
- c) Curva III
- d) Curva IV
- e) Curva V

Comentários

Como a concentração inicial do reagente é maior que 1, no caso, 10 mol/L, a velocidade inicial de reação será muito elevada, pois a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração do reagente.

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

Por isso, inicialmente, há um consumo acentuado do reagente, como ilustrado nas curvas IV e V.

Porém, à medida que o reagente vai ficando mais escasso, a velocidade de reação cai muito, de modo que a reação fica bem mais lenta, exatamente como ilustrado na curva V.

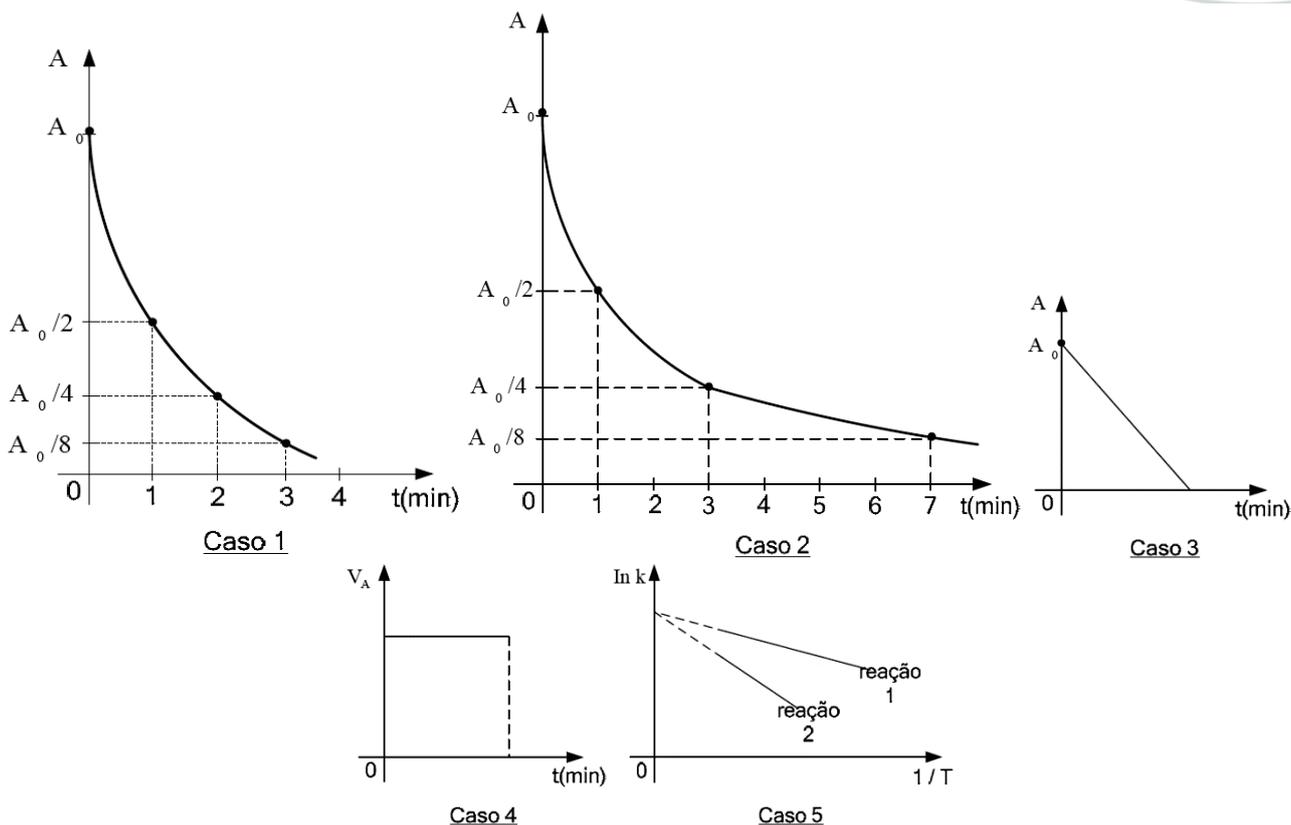
A curva IV é uma boa representação de uma reação de primeira ordem.

A reação de segunda ordem é mais lenta que a de primeira ordem, quando as concentrações dos reagentes são muito baixas.

Gabarito: E

64. (IME – 2008)

Para a reação genérica $aA \rightarrow bB + cC$, analise os cinco casos abaixo:



Considere que $[A]_0$ = concentração molar inicial de A; V_A = velocidade de reação; K_i = constante de velocidade no i -ésimo caso; E_a = energia de ativação; e T = temperatura absoluta. A partir das informações contidas nos gráficos, assinale a alternativa correta.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
a)	$V_A = K_1[A]$	$V_A = K_2[A]$	$V_A = K_3$	$V_A = K_4$	$E_a(\text{reação 1}) < E_a(\text{reação 2})$
b)	$V_A = K_1[A]^2$	$V_A = K_2[A]$	$V_A = K_3[A]$	$V_A = K_4[A]$	$E_a(\text{reação 1}) > E_a(\text{reação 2})$
c)	$V_A = K_1[A]$	$V_A = K_2[A]^2$	$V_A = K_3$	$V_A = K_4$	$E_a(\text{reação 1}) < E_a(\text{reação 2})$
d)	$V_A = K_1[A]^2$	$V_A = K_2[A]^2$	$V_A = K_3[A]$	$V_A = K_4[A]$	$E_a(\text{reação 1}) < E_a(\text{reação 2})$
e)	$V_A = K_1[A]$	$V_A = K_2[A]^2$	$V_A = K_3$	$V_A = K_4$	$E_a(\text{reação 1}) > E_a(\text{reação 2})$

Comentários

No caso 1, podemos observar que o tempo de meia-vida é constante e igual a 1 minuto. Observe que, a cada 1 minuto, a concentração do reagente se reduz à metade. Portanto, trata-se de uma reação de primeira ordem.

$$V_A = K_1[A]$$

No caso 2, o tempo de meia-vida vai ficando cada vez maior à medida que a concentração do reagente diminui, portanto, se trata de uma reação de segunda ordem.

$$V_A = K_2[A]^2$$

No caso 3, notamos que a velocidade de reação é constante, pois a concentração decresce linearmente com o tempo. Portanto, trata-se de uma reação de ordem zero.

$$V_A = K_3$$



No caso 4, o mesmo acontece. A velocidade de reação é constante, portanto, trata-se de uma reação de ordem zero.

$$V_A = K_4$$

Por fim, no caso 5, devemos nos lembrar que, quanto maior a energia de ativação, maior será a variação da velocidade de reação em função da temperatura. Portanto, E_a (reação 1) < E_a (reação 2).

Gabarito: C

65. (IME – 2006)

Para a reação $A + B \rightarrow C$ foram realizados três experimentos, conforme a tabela abaixo:

Experimento	[A] mol/L	[B] mol/L	Velocidade da reação mol/(L . min)
I	0,10	0,10	$2,0 \times 10^{-3}$
II	0,20	0,20	$8,0 \times 10^{-3}$
III	0,10	0,20	$4,0 \times 10^{-3}$

Determine:

- a lei da velocidade da reação acima;
- a constante de velocidade;
- a velocidade de formação de C quando as concentrações de A e B forem ambas 0,50 M.

Comentários

Entre os experimentos I e III, somente a concentração do reagente B varia. Portanto, podemos utilizar a ideia de que a razão entre as velocidades de reação é igual à razão entre as concentrações molares do reagente B elevadas às suas respectivas ordens de reação.

$$\left(\frac{v_{III}}{v_I}\right) = \left(\frac{[B]_{III}}{[B]_I}\right)^\beta$$

$$\frac{4,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,20}{0,10}\right)^\beta$$

$$2 = 2^\beta \therefore \beta = 1$$

Entre os experimentos II e III, somente a concentração do reagente A varia. Portanto, utilizando novamente o mesmo princípio, temos:

$$\left(\frac{v_{III}}{v_{II}}\right) = \left(\frac{[A]_{III}}{[A]_{II}}\right)^\alpha$$

$$\frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{4,0 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,20}{0,10}\right)^\alpha$$

$$2 = 2^\alpha \therefore \alpha = 1$$

Sendo assim, podemos escrever a lei de velocidade de reação como o produto da constante de velocidade pelas concentrações dos reagentes elevadas às suas respectivas ordens de reação calculadas.



$$v = k[A] \cdot [B]$$

A constante de velocidade pode ser obtida substituindo-se a lei de velocidade encontrada pelos dados de qualquer um dos experimentos. Por exemplo, no experimento I:

$$v_I = k[A]_I \cdot [B]_I$$

$$2,0 \cdot 10^{-3} = k \cdot (0,1) \cdot (0,1)$$

$$\therefore k = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{(0,1) \cdot (0,1)} = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Basta utilizar novamente a lei de velocidade para calcular a velocidade de reação na situação pedida.

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] = 2,0 \cdot 10^{-1} \cdot (0,5) \cdot (0,5) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Por fim, devemos nos lembrar da proporção entre as velocidades referentes a cada um dos participantes. A velocidade de reação é igual à velocidade referente a qualquer participante dividida por seu coeficiente estequiométrico.

$$\frac{v_C}{1} = v \therefore v_C = v = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Gabarito: a) $V = k [A] \cdot [B]$; b) $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; c) $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

66. (IME – 2005)

O propeno pode ser obtido através da reação de isomerização do ciclopropano, conforme apresentado na reação abaixo:



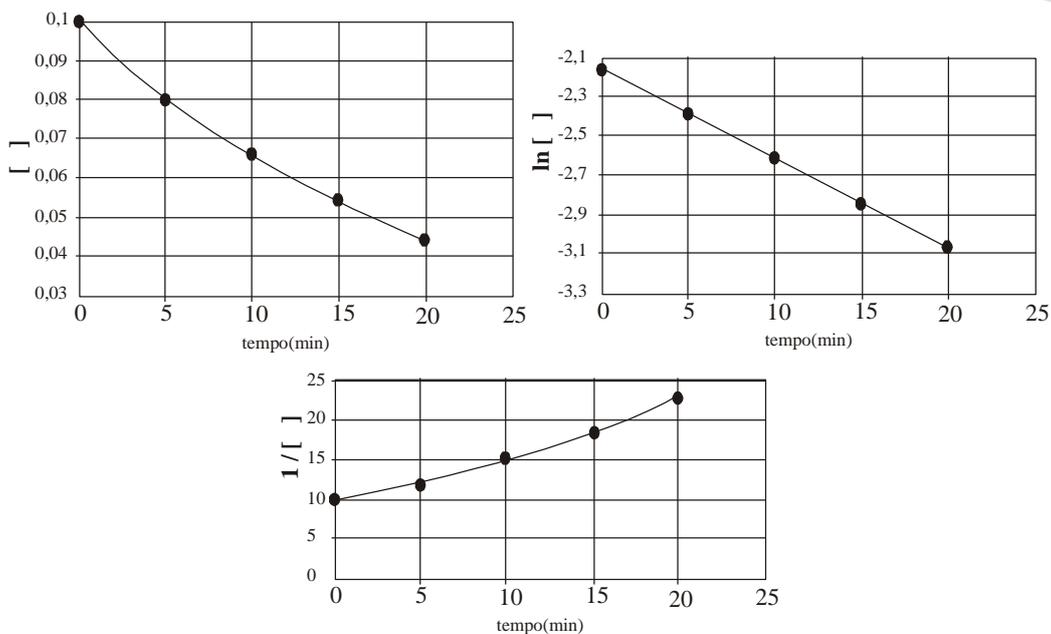
O estudo teórico da cinética, considerando diferentes ordens para esta reação, fornece as seguintes equações:

$$[\Delta] = 0,100 - kt, \text{ se a reação for de ordem zero}$$

$$\ln \left(\frac{[\Delta]}{0,100} \right) = -kt, \text{ se a reação for de primeira ordem}$$

$$\frac{1}{[\Delta]} - \frac{1}{0,100} = kt, \text{ se a reação for de segunda ordem}$$

onde k é a constante de velocidade. Seguindo este estudo, foram obtidos dados experimentais da concentração de ciclopropano $[\Delta]$ ao longo do tempo t , apresentados nos gráficos abaixo em três formas diferentes. Considerando as informações mencionadas, determine a expressão da velocidade de reação para a isomerização do ciclopropano.



Comentários

Devemos nos lembrar que:

- Nas reações de ordem zero, a concentração do reagente decresce linearmente com o tempo;
- Nas reações de primeira ordem, o logaritmo natural da concentração do reagente decresce linearmente com o tempo;
- Nas reações de segunda ordem, o inverso da concentração do reagente cresce linearmente com o tempo.

Sendo assim, a reação tratada é de primeira ordem. Podemos calcular a constante de velocidade pela inclinação do gráfico.

$$k = \frac{\Delta(\ln[\Delta])}{\Delta t} = \frac{-2,4 - (-2,6)}{10 - 5} = \frac{0,2}{5} = 0,04$$

Portanto, a lei de velocidade da reação é:

$$v = 0,04 \cdot [\Delta]^1$$

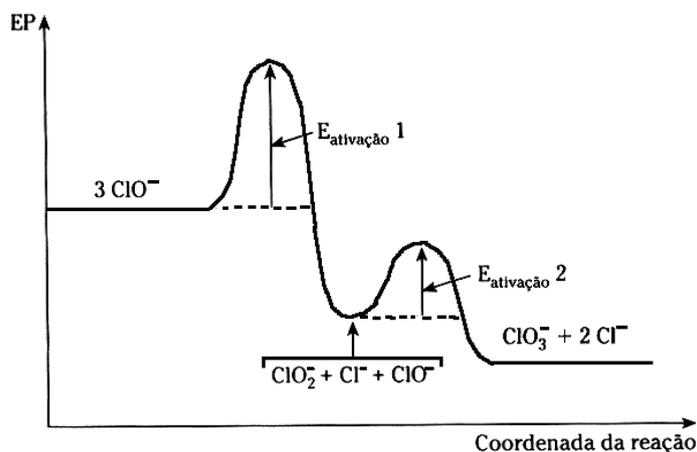
Gabarito: $v = 0,04 \cdot [\Delta]^1$

67. (IME)

A reação $3 \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$ pode ser representada pelo seguinte diagrama de energia potencial (EP) pela coordenada da reação

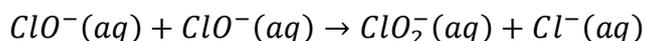
Pede-se:

- propor um mecanismo para a reação, composto por reações elementares;
- a expressão da velocidade de reação global. Justifique a resposta.

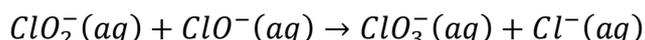


Comentários

Uma reação elementar provavelmente envolve, no máximo, duas espécies químicas. Portanto, em vez de imaginar o choque de três moléculas de hipoclorito, podemos imaginar o choque de apenas duas.



Na etapa posterior, o intermediário formado colide com outro íon hipoclorito.



Pelas informações do enunciado, a primeira etapa é a etapa lenta, portanto, a velocidade de reação deve ser dada em função dela. Como a etapa é elementar, a velocidade de reação é proporcional à concentração dos reagentes elevadas ao seu respectivo coeficiente estequiométrico.

$$v = k[\text{ClO}^-]^2$$

Gabarito: discursiva

68. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Foram coletados os dados de velocidades iniciais da seguinte reação:



Experimento	[A]	[B]	V_i
I	0,2	0,4	0,400
II	0,1	0,4	0,200
III	0,2	0,1	0,200

Com base nisso, pode-se afirmar que o valor numérico da sua constante de velocidade é:

- a) 2,50
- b) 3,15
- c) 4,40
- d) 3,75



e) 6,25

Comentários

Vamos definir que a lei de velocidade é dada em função dos reagentes elevados às suas respectivas ordens de reação.

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Entre o experimento I e o experimento II, notamos que a concentração de B permaneceu constante, porém, a concentração de A variou. Com base nisso, podemos calcular a ordem de reação do reagente A.

$$\frac{v_I}{v_{II}} = \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^a$$

$$\frac{0,4}{0,2} = (2)^a$$

$$2 = (2)^a$$

$$\therefore a = 1$$

Entre o experimento I e o experimento III, notamos que a concentração de A permaneceu constante, porém, a concentração de B variou. Com base nisso, podemos calcular a ordem de reação do reagente B.

$$\frac{v_I}{v_{III}} = \left(\frac{0,4}{0,1}\right)^b$$

$$\frac{0,4}{0,2} = (4)^b$$

$$2 = (4)^b$$

$$\therefore b = \frac{1}{2}$$

Vamos substituir as ordens de reação na expressão da lei de velocidade da reação I.

$$v_I = k[A][B]^{1/2}$$

Substituindo os valores fornecidos no enunciado, temos:

$$0,4 = k \cdot (0,2) \cdot (0,4)^{1/2}$$

Podemos calcular o valor aproximado da raiz de 0,4.

$$(0,4)^{1/2} = \frac{\sqrt{4}}{\sqrt{10}} = \frac{2}{\sqrt{10}} = \frac{2\sqrt{10}}{10} \cong \frac{2,316}{10} = 0,2316$$

Agora, podemos calcular o valor de k.

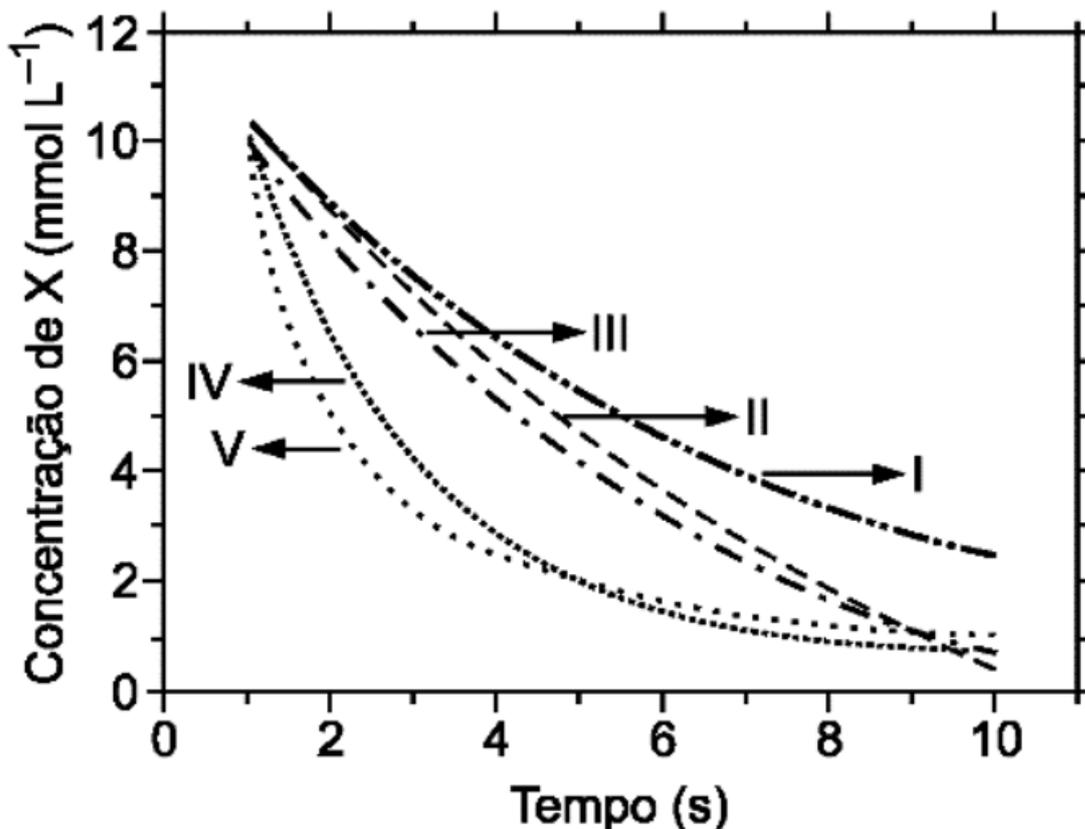
$$0,4 \cong k \cdot (0,2) \cdot (0,2316)$$

$$\therefore k = \frac{0,4}{0,2 \cdot 0,2316} \cong 8,63$$

Gabarito: B

69. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A figura a seguir mostra vários gráficos de velocidade de reação.



Podem representar a decomposição de um reagente X, respectivamente, por reações de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem:

- a) I, II e III.
- b) I, II e IV.
- c) II, III e IV.
- d) II, IV e V.
- e) II, V e IV.

Comentários

Na reação de ordem zero, a concentração do reagente decresce linearmente com o tempo. Essa situação é vista na linha II.

Inicialmente, como a concentração $[X] = 10 \text{ mol/L}$ é elevada, a reação de segunda ordem é mais rápida que a de primeira ordem.

Porém, à medida que a concentração do reagente diminui, a reação de segunda ordem diminui sua velocidade mais rapidamente. Portanto, à medida que a reação prossegue, a reação de segunda ordem vai ficando muito mais lenta.

Em algum momento, a reação de segunda ordem ficará mais lenta que a reação de primeira ordem, de modo que a quantidade de mols do reagente na reação de segunda ordem supera o da primeira. É o que vemos no gráfico V.

Portanto, o gráfico IV corresponde à reação de primeira ordem e o gráfico V corresponde à reação de segunda ordem.



Gabarito: D

70. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

No processo de fabricação de queijo sem lactose, a lactose ($C_6H_{12}O_6$) presente é decomposta por meio de um processo de primeira ordem. No início da fabricação, a quantidade de lactose encontrada em um pedaço de queijo era igual a 10g. Depois de 2,6 horas, registrou-se que a peça continha 3 g de lactose. Determine o tempo necessário para que a quantidade de lactose seja reduzida a 0,1 g.

Dado: $\log 2 = 0,30$; $\log 3 = 0,48$.

- a) 5 horas
- b) 6 horas
- c) 8 horas
- d) 9 horas
- e) 10 horas

Comentários:

Lembrando que a massa do reagente decai exponencialmente, segundo a equação, em que n representa o número de meias-vidas que passaram.

$$m_{reagente} = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

Dessa forma, a massa do produto será:

$$\begin{aligned} 3 &= 10 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n \\ \frac{3}{10} &= \left(\frac{1}{2}\right)^n \\ \therefore 2^n &= \frac{10}{3} \end{aligned}$$

Vamos calcular o n usando técnicas de logaritmo.

$$n = \log_2(10/3) = \frac{\log\left(\frac{10}{3}\right)}{\log(2)} = \frac{1 - 0,48}{0,30} = \frac{0,52}{0,30} = \frac{52}{30}$$

Com base nisso, podemos calcular o tempo de meia-vida:

$$\begin{aligned} n &= \frac{t}{t_{1/2}} = \frac{2,6}{t_{1/2}} \\ \therefore t_{1/2} &= \frac{2,6}{n} = \frac{2,6 \cdot 30}{52} = \frac{30}{20} = \frac{3}{2} = 1,5 \text{ h} \end{aligned}$$

Agora, vamos determinar o momento em que a quantidade de lactose atinge o valor desejado.

$$0,1 = 10 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n$$



$$\therefore \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{0,1}{10} = \frac{1}{100}$$

$$\therefore 2^n = 100$$

Portanto, o número de tempos de meia-vida necessários de transcorrer é:

$$n = \frac{\log 100}{\log 2} = \frac{2}{0,30}$$

Dessa forma, o tempo transcorrida é:

$$t = n \cdot t_{1/2} = \frac{2}{0,30} \cdot 1,5 = 2,5 = 10 \text{ h}$$

Gabarito: E

71. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O nível de ácido hipocloroso em uma piscina deve ser mantido entre 0,5 ppm e 2 ppm.

Uma piscina recebeu a adição de 2 ppm de ácido hipocloroso, que se decompõe por meio de uma reação de segunda ordem, cujo tempo de meia-vida inicial é igual a 4 dias.

Assinale a alternativa que indica o tempo que levará a piscina para atingir o nível mínimo de ácido hipocloroso.

- a) 8 dias
- b) 12 dias
- c) 16 dias
- d) 24 dias
- e) 32 dias

Comentários

O decaimento radioativo apresenta cinética de 2ª ordem e é regido pela equação:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_0} + kt$$

Do enunciado, temos que o tempo de meia-vida inicial é igual a 4 dias. Isso significa que, para $t = 4$, teremos $m = 1$ ppm.

$$\frac{1}{1} = \frac{1}{2} + k \cdot 4$$

$$1 = 0,5 + k \cdot 4$$

$$\therefore 4k = 1 - 0,5 = 0,5$$

$$\therefore k = \frac{0,5}{4} = \frac{1}{8}$$

Agora, vamos determinar o tempo necessário para que $m = 0,5$ ppm.

$$\frac{1}{0,5} = \frac{1}{2} + kt$$



$$2 = 0,5 + \frac{1}{8}t$$

$$\therefore \frac{1}{8}t = 2 - 0,5 = 1,5$$

$$\therefore t = 1,5 \cdot 8 = 12$$

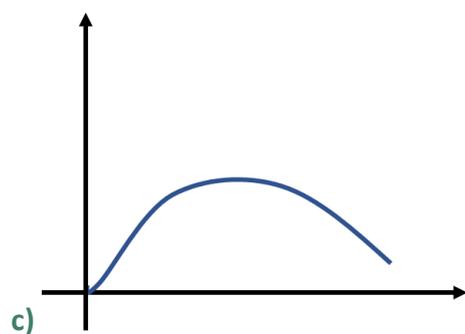
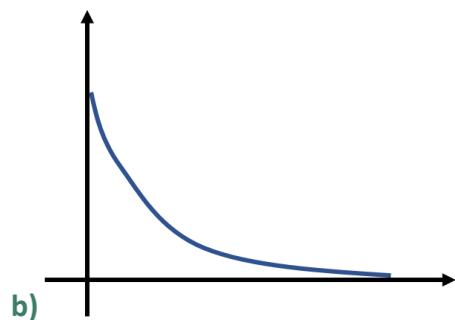
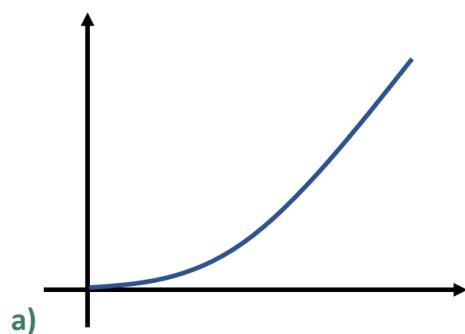
Gabarito: B

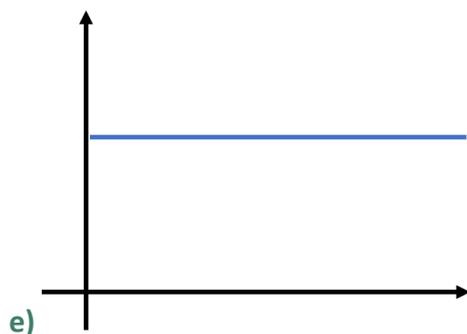
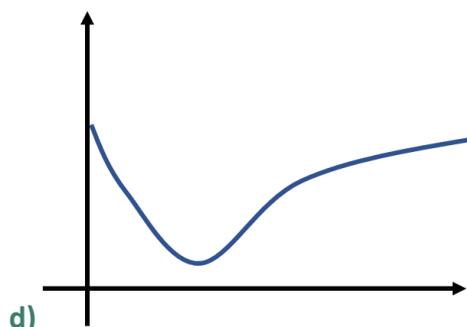
72. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é catalisada por iodeto de potássio, de acordo com o seguinte mecanismo:



Assinale a alternativa que indica o gráfico que melhor representa a concentração do IO^- :





Comentários

O intermediário é formado no início da reação e logo depois consumido, como mostrado pelo gráfico da letra C. Vejamos os erros das demais:

- a) Corresponde a um produto.
- b) Corresponde a um reagente.
- d) Corresponde a um catalisador.
- e) Só pode ser uma espécie sólida ou líquida, mas o íon citado é uma espécie dissolvida.

Gabarito: C

73. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma reação genérica $A \rightarrow B$ de primeira ordem possui, inicialmente, uma concentração de A igual a 0,8 mol/L e, após 20 minutos, possui uma concentração de 0,6 mol/L. Dessa forma, assinale a alternativa que corresponde ao valor do tempo que terá passado quando a concentração de A for 0,4 mol/L:

Considere: $\log_2 3 = 1,58$

- a) 1 hora e 3 min
- b) 48 minutos
- c) 40 minutos
- d) 35 minutos
- e) 24 minutos

Comentários:



Como estamos trabalhando com uma reação de primeira ordem, sabemos da lei da velocidade integradas:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Com isso, para o primeiro caso:

$$\ln 0,6 = \ln 0,8 - k \cdot 20$$

$$\Rightarrow 20k = \ln \frac{4}{3}$$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{20} \cdot \ln \frac{4}{3}$$

Do segundo caso:

$$\ln 0,4 = \ln 0,8 - kt$$

$$\Rightarrow kt = \ln 2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{20} \cdot \ln \frac{4}{3} \cdot t = \ln 2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{20} \cdot \frac{\log_2 \frac{4}{3}}{\log_2 e} \cdot t = \frac{\log_2 2}{\log_2 e}$$

$$\Rightarrow t = \frac{20}{\frac{\log_2 \frac{4}{3}}{\log_2 e}} = \frac{20}{\log_2 4 - \log_2 3}$$

$$\Rightarrow t = \frac{20}{2 - 1,58}$$

$$\Rightarrow t = 5,59 \text{ min}$$

Gabarito: B

74. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição de amônia por aquecimento segue uma cinética de segunda ordem. Sabendo-se que o tempo necessário para que a pressão parcial da amônia se reduziu de 2 atm para 1 atm em 2 horas, determine o tempo necessário para que a pressão parcial da amônia atinja 0,25 atm, contados a partir do início da reação.

- a) 4 horas
- b) 7 horas
- c) 8 horas
- d) 12 horas
- e) 14 horas

Comentários:

Vamos escrever a equação do comportamento da pressão em função do tempo para uma reação de segunda ordem:



$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + k \cdot t$$

De acordo com as informações do enunciado, a pressão foi reduzida de 2 atm para 1 atm em 2 horas. Dessa forma, podemos calcular a constante de velocidade.

$$\frac{1}{1} = \frac{1}{2} + k \cdot 2$$

$$1 = 0,5 + 2k$$

$$1 - 0,5 = 2k$$

$$0,5 = 2k$$

$$\therefore k = \frac{0,5}{2} = 0,25$$

Agora, vamos utilizar a constante de velocidade recém calculada para obter o tempo necessário para atingir $P = 0,25$ atm.

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + k \cdot t$$

$$\frac{1}{0,25} = \frac{1}{2} + k \cdot t$$

$$4 = 0,5 + 0,25 \cdot t$$

$$3,5 = 0,25 \cdot t$$

$$\therefore t = \frac{3,5}{0,25} = 14 \text{ h}$$

Gabarito: E

75. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere a seguinte reação: $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g})$. A respeito dessa reação, sabe-se que:

Sentido da Reação	Energia de Ativação (sem I^-)	Energia de Ativação (com I^-)
$2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g})$	$E_a/2$	$E_a/8$
$2 \text{H}_2\text{O} (\ell) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	E_a	?

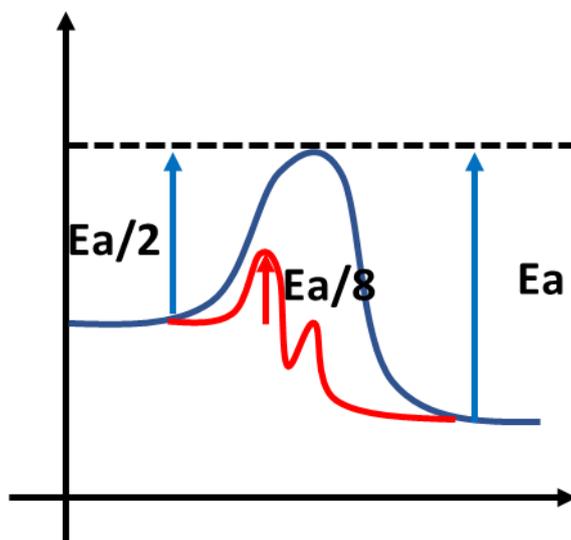
- Desenhe o gráfico da energia potencial versus coordenada da reação direta, tanto na presença como na ausência de I^- . Qual o papel de I^- na reação?
- Qual o sentido exotérmico da reação?
- Determine a energia de ativação faltante na tabela.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.



a) Em azul, desenhamos o gráfico pedido para a reação sem I^- e, em vermelho, para a reação com I^- .



Como o íon iodeto abaixa a energia de ativação da reação, ele é o catalisador.

a) Como mostrado no gráfico, a entalpia dos produtos é menor que a entalpia dos reagentes. Portanto, a reação é exotérmica no sentido direto.

b) Um fato importante é que o catalisador abaixa a energia de ativação em ambos os sentidos exatamente na mesma quantidade. Dessa forma, sendo x a energia de ativação faltante na tabela, podemos escrever:

$$E_a - x = \frac{E_a}{2} - \frac{E_a}{8}$$

$$E_a - x = \frac{4E_a - E_a}{8} = \frac{3E_a}{8}$$

$$\therefore x = E_a - \frac{3E_a}{8} = \frac{5E_a}{8}$$

Gabarito: discursiva

76. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Experimentalmente, determinou-se que a lei de velocidade para a reação $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ é $v = k[NO_2]^2$. A fim de justificar essa lei de velocidade, foram propostos os seguintes mecanismos:



Determine as leis de velocidade associadas aos mecanismos acima e determine qual (is) deles é (são) consistente (s) com a lei de velocidade experimental.



Comentários:

I – O primeiro mecanismo é uma reação elementar, portanto, a sua lei de velocidade pode ser obtido diretamente pelos coeficientes estequiométricos dos reagentes.

$$v = k[NO_2][CO]$$

II – No segundo mecanismo, a lei de velocidade deve ser obtida a partir da etapa lenta.

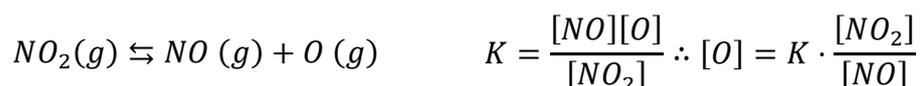
$$v = k[NO_2]^2$$

Portanto, esse mecanismo é consistente com a lei de velocidade experimental.

III – Façamos o mesmo procedimento de determinar a lei de velocidade para o mecanismo a partir da etapa lenta.

$$v = k[CO][O]$$

No entanto, não podemos deixar a lei de velocidade em função de um intermediário. Portanto, devemos substituir a concentração desse intermediário utilizando a primeira etapa, que é um equilíbrio rápido.



Por fim, podemos substituir a concentração do intermediário na lei de velocidade obtida no passo anterior.

$$v = k[CO][O] = k[CO]K \cdot \frac{[NO_2]}{[NO]} = k' \cdot [CO][NO_2][NO]^{-1}$$

Dessa forma, esse mecanismo não é consistente com a lei de velocidade experimental. Somente o mecanismo II é consistente com a lei de velocidade experimental conhecida.

Gabarito: somente II

77. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere o seguinte mecanismo reacional:



Reação Global:



A lei de velocidade para a reação é:

a) $v = k[NO_3][CO]$

b) $v = k[CO]$

c) $v = k[NO_2][CO]$

d) $v = k[NO_2][CO][NO]^{-1}$

e) $v = k[NO_2]^2[CO][NO]^{-1}$



Comentários

A lei de velocidade é expressa em função da etapa lenta.

$$v = k[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

Porém, não devemos deixar a lei de velocidade expressa em função de um intermediário da reação, porque a concentração desse tipo de substância é geralmente muito difícil de medir.

No entanto, essa concentração pode ser obtida a partir da constante de equilíbrio.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_3][\text{NO}]}{[\text{NO}_2]^2} \therefore [\text{NO}_3] = K_c[\text{NO}_2]^2[\text{NO}]^{-1}$$

Agora, basta substituir a concentração de NO_3 na lei de velocidade inicialmente obtida.

$$v = k[\text{NO}_3][\text{CO}] = kK_c[\text{NO}_2]^2[\text{NO}]^{-1}[\text{CO}]$$

O produto de duas constantes é igual a uma nova constante. Portanto, podemos criar uma nova constante de velocidade $k' = kK_c$. Logo, a lei de velocidade da reação pode ser assim expressa.

$$v = k'[\text{NO}_2]^2[\text{NO}]^{-1}[\text{CO}]$$

Gabarito: E

78. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Uma regra prática é que a velocidade de uma reação dobra aproximadamente para cada aumento de 10°C na temperatura. Qual é a energia de ativação de uma reação cuja velocidade dobra exatamente entre $25,0^\circ \text{C}$ e $35,0^\circ \text{C}$?

- a) $52,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) 153 kJ mol^{-1}
- c) 504 kJ mol^{-1}
- d) 523 kJ mol^{-1}
- e) 374 kJ mol^{-1}

Comentários:

Para fazer uma comparação entre a reação realizada à diferentes temperaturas, os parâmetros reacionais devem ser iguais (concentração molar dos reagentes ou pressão parcial) em ambos os casos, pois apenas a temperatura deve ser alterada.

Portanto, o único termo da lei de velocidade que irá mudar é a constante de velocidade.

Da lei de Arrhenius, temos:

$$K = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$$

$$\text{Para } T = 25^\circ\text{C} (298 \text{ K}), K_1 = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot 298}}$$

$$\text{Para } T = 35^\circ\text{C} (308 \text{ K}), K_2 = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot 308}}$$

Como a velocidade da reação dobra, $K_2 = 2K_1$.



Logo,

$$\frac{K_2}{K_1} = 2 = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)}$$

Aplicando o logaritmo neperiano em ambos os lados da igualdade,

$$\ln 2 = 0,69 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{10}{298 \cdot 308} \right)$$

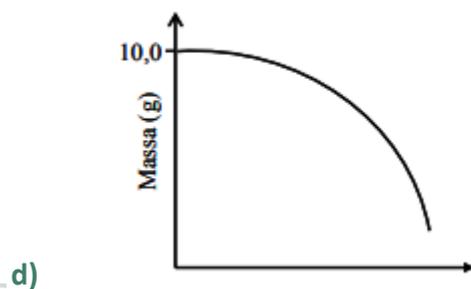
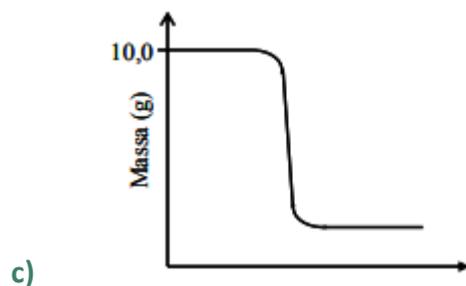
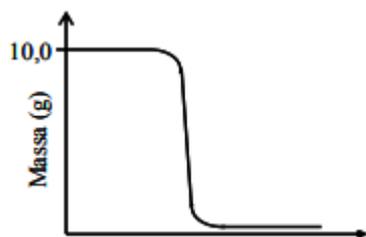
Para $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

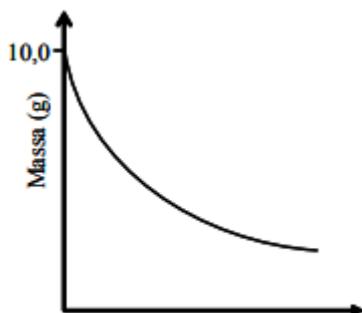
$$E_a = \frac{0,69 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 308}{10} = 52653 \text{ J/mol} \cong 52,6 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: A

79. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A reação $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$ é autocatalisada pelo produto $\text{NO}_2(\text{g})$. Considere uma situação inicial, em que havia 10 g de SO_2 e 10 g de NO . Assinale a alternativa que indica corretamente o gráfico que ilustra a massa de SO_2 em função do avanço da reação.





e)

Comentários

Inicialmente, vamos calcular a quantidade em mols de SO_2 e de NO :

$$M(SO_2) = M(S) + 2 \cdot M(O) = 32 + 2 \cdot 16 = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(NO) = M(N) + M(O) = 14 + 16 = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Logo, sendo o número de mols de uma substância obtido pela divisão de sua massa pela sua massa molar ($n = \frac{m}{M}$), temos:

$$n(SO_2) = \frac{10}{64} = 0,156 \text{ mol}$$

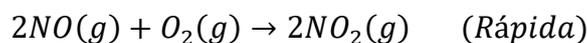
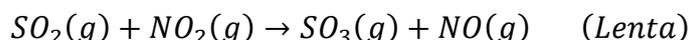
$$n(NO) = \frac{10}{30} = 0,33 \text{ mol}$$

Portanto, na reação em questão, o SO_2 é o reagente limitante. Como o NO está em excesso, todo o SO_2 tende a ser consumido até o fim da reação ($m_{SO_2} \rightarrow 0$). Portanto, podemos descartar as afirmativas C, D e E.

Como a reação é autocatalisada, à medida que ocorre formação de NO_2 , a velocidade de consumo de SO_2 aumenta e, portanto, a massa de SO_2 diminui rapidamente alguns instantes após o início da reação. O gráfico que ilustra perfeitamente esse comportamento da reação é o gráfico da alternativa A, que é a alternativa correta.

OBS:

A reação, apresentada em questão na sua forma global, ocorre em duas etapas, listadas a seguir:



Gabarito: A

80. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O sulfito de potássio pode ser oxidado a sulfato na presença de ácido brômico, de acordo com o seguinte mecanismo:



A respeito desse mecanismo, são feitas as seguintes afirmações:



I – A oxidação completa de 100 mL de uma solução 6 g/L de íons sulfito requer 100 mL de uma solução aquosa 100 mL de uma solução 6,4 g/L de íons bromato.

II – A lei de velocidade da reação inversa é $v = k[Br^-][SO_4^{2-}][H^+]$

III – Os íons H^+ funcionam como catalisadores da reação e aceleram tanto a reação direta como a reação inversa.

IV – A ordem de força dos ácidos do bromo é $HBr < HBrO < HBrO_2 < HBrO_3$.

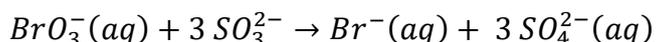
Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I, II e III.
- c) Apenas I, III e IV.
- d) Apenas II e I.
- e) I, II, III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Para isso, precisamos obter a reação global, que pode ser obtida somando-se todas as etapas.



Com base na reação global, podemos

$$\frac{n_{BrO_3^-}}{1} = \frac{n_{SO_3^{2-}}}{3} \therefore n_{BrO_3^-} = \frac{n_{SO_3^{2-}}}{3}$$

O número de mols de cada um dos íons pode ser calculado como o produto da concentração da solução pelo volume utilizado.

$$[BrO_3^-] \cdot V_{BrO_3^-} = \frac{[SO_3^{2-}] \cdot V_{SO_3^{2-}}}{3}$$

Vejam se essa equação está balanceada com os dados fornecidos pelo enunciado:

$$[BrO_3^-] \cdot V_{BrO_3^-} = \frac{[SO_3^{2-}] \cdot V_{SO_3^{2-}}}{3}$$

Para isso, precisamos converter as concentrações de g/L para mol/L. Para isso, precisamos das massas molares dos íons:

$$M_{BrO_3^-} = 1.80 + 3.16 = 128 \text{ g/mol}$$

$$M_{SO_3^{2-}} = 1.32 + 3.16 = 80 \text{ g/mol}$$

Com isso, podemos calcular as concentrações molares das soluções aquosas fornecidas na afirmativa.

$$[BrO_3^-] = \frac{C}{M} = \frac{6,4}{128} = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{C}{M} = \frac{6}{80} = 0,075 \text{ mol/L}$$

Por fim, vamos verificar se o produto de concentrações está balanceado:



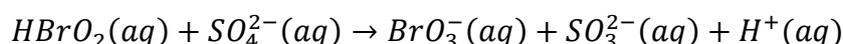
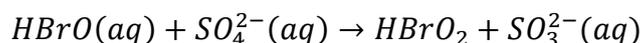
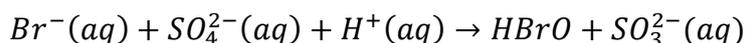
$$[BrO_3^-] \cdot V_{BrO_3^-} = \frac{[SO_3^{2-}] \cdot V_{SO_3^{2-}}}{3}$$

$$0,05 \cdot 100 = \frac{0,075 \cdot 100}{3}$$

$$5 = \frac{15}{3} \text{ (ok)}$$

Logo, a afirmação está correta.

II – Primeiramente, vamos escrever as etapas da reação inversa. Para isso, devemos observar que o mecanismo da reação segue exatamente o mesmo mecanismo, porém, invertido.



A etapa lenta certamente é a etapa trimolecular, tendo em vista que é muito mais difícil o choque de três participantes do que o choque direto de dois participantes. Assim, a lei de velocidade de reação deve ser expressa em função da primeira etapa.

$$v = k[Br^-][SO_4^{2-}][H^+]$$

Afirmação correta.

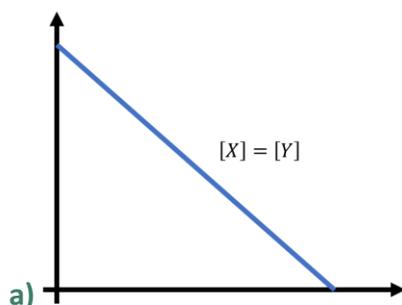
III – É interessante essa afirmação. Realmente, os íons H^+ são catalisadores da reação, porque eles são consumidos na primeira etapa, mas regenerados logo adiante. E, como qualquer catalisador, eles aceleram tanto a reação direta como a inversa. Afirmação correta.

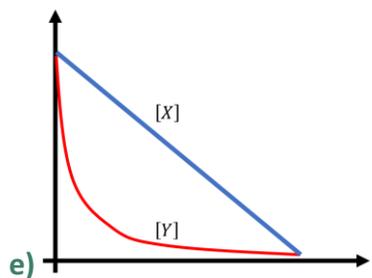
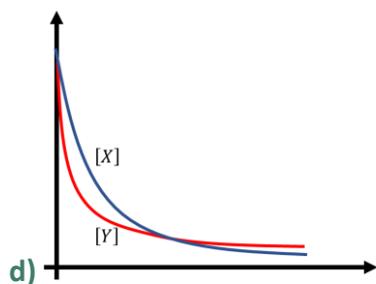
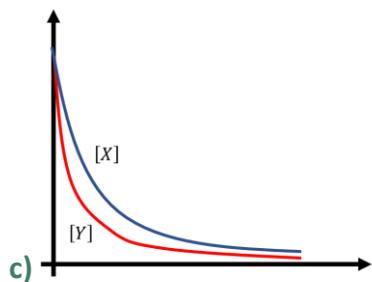
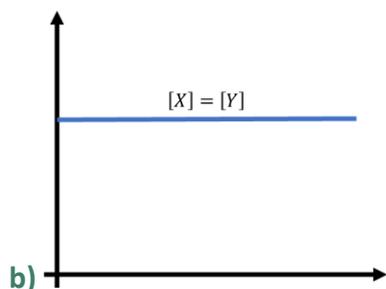
IV – Na verdade, o HBr pode ser considerado um ácido forte, sendo até mesmo mais forte que o $HBrO_3$. É exatamente por isso que o $HBrO$ e o $HBrO_2$ aparecem como moléculas, enquanto o HBr e o $HBrO_3$ aparecem completamente dissociados no mecanismo. Afirmação incorreta.

Gabarito: B

81. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A substância X sofre decomposição por meio de uma reação de primeira ordem, enquanto a substância Y sofre decomposição por meio de uma reação de segunda ordem. Sabendo que ambas as substâncias possuem concentrações iniciais a 1 mol.L^{-1} e que o tempo necessário para que a concentração de Y atinja $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ é igual à metade do tempo necessário para que a concentração de X atinja esse valor, assinale a alternativa que indica o gráfico que melhor representa a variação das concentrações dessas duas concentrações.





Comentários

A reação de primeira ordem segue um decaimento exponencial.

Já as reações de segunda ordem podem até começar mais rápidas, porém, rapidamente vão ficando bem mais lentas que as reações de primeira ordem, porque a velocidade de reação cai com o quadrado da concentração do reagente. Portanto, chegará um momento em que a redução da concentração de Y ficará tão lenta que será ultrapassada pela concentração de X.

A única figura em que essa situação é adequadamente representada é a letra D.

Gabarito: D

82. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um químico estudou o processo de transformação de 1 kg de milho em pipoca de dois fabricantes diferentes. Ele concluiu que a transformação do milho do fabricante A seguia uma cinética de primeira ordem, enquanto o milho do fabricante B se decompunha por uma cinética de segunda ordem.



Nesse estudo, a reação de primeira ordem significa que a velocidade de transformação é proporcional à massa de milho ainda presente. E segunda ordem significa que a velocidade é proporcional ao quadrado da massa de milho.

Sabendo que, inicialmente, a velocidade de transformação do milho B tinha o dobro da velocidade de transformação do milho A e que o tempo de meia vida do milho do fabricante A é constante e igual a 30 segundos, responda aos seguintes itens:

- trace em um mesmo gráfico os esboços para a quantidade de pipoca em função do tempo para ambos.
- determine o tempo necessário para que 93,75% dos grãos do milho A tenham sido convertidos em pipoca.
- faça a mesma conta para os grãos do milho B.

Comentários

Vamos escrever as leis de velocidade de reação.

$$v_A = k_A \cdot m$$

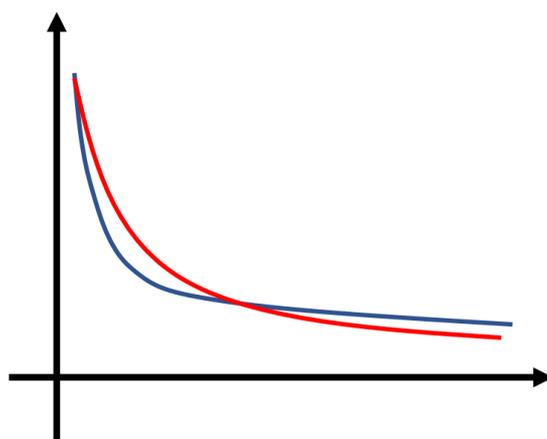
$$v_B = k_B \cdot m^2$$

De acordo com as informações do enunciado, no início da transformação, quando $m = 1$ kg, temos que a velocidade do processo B é igual ao dobro da velocidade do processo A.

$$v_A = k \cdot m$$

$$v_B = 2k \cdot m^2$$

Devemos nos lembrar que, embora a reação de segunda ordem comece mais rápida, essa velocidade vai também cair mais rapidamente à medida que a massa de milho diminui. Portanto, ela vai se tornando mais lenta que a de primeira ordem. Desenhemos em vermelho o gráfico de decomposição do milho A e em azul o gráfico do milho B.



Nessa situação, a massa restante de milho será:

$$m = 1 - 0,9375 = 0,0625 = \frac{1}{16}$$

Podemos calcular o número de meias-vidas que se passaram pela Equação do Tempo de meia vida para a cinética de Primeira Ordem:

$$m = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n$$



$$\frac{1}{16} \cdot m_0 = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

$$\therefore \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{1}{16} \therefore n = 4$$

Como se passaram 4 meias vidas, o tempo necessário é igual a $4 \cdot 30 = 120$ segundos.

Gabarito: discursiva

83. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O fosgênio (COCl_2) é um importante reagente para a produção de policarbonato. Esse gás pode ser formado por meio da reação direta entre o monóxido de carbono e o cloro, que segue o mecanismo:



A respeito desse gás, responda às seguintes afirmações:

- Determine a lei de velocidade da reação de formação do fosgênio.
- Escreva a equação da reação de produção do policarbonato a partir do fosgênio.

Comentários

a) A lei de velocidade da reação é dada pela etapa lenta.

$$v = k[\text{Cl}_2][\text{COCl}]$$

Como não podemos deixar a lei de velocidade da reação em função de um intermediário, como os radicais COCl , devemos utilizar um dos equilíbrios rápidos envolvidos no mecanismo para substituir a concentração desse intermediário. Olhemos para a segunda etapa:

$$K_2 = \frac{[\text{COCl}]}{[\text{Cl}][\text{CO}]} \therefore [\text{COCl}] = K_2[\text{CO}][\text{Cl}]$$

Vamos substituir na primeira expressão da lei de velocidade.

$$v = k[\text{Cl}_2][\text{COCl}] = k[\text{Cl}_2]K_2[\text{Cl}][\text{CO}] = kK_2[\text{Cl}_2][\text{CO}][\text{Cl}]$$

Observe que caímos no mesmo problema, pois os átomos de cloro são também intermediários da reação. Para substituí-los, podemos utilizar o primeiro equilíbrio rápido.

$$K_1 = \frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]} \therefore [\text{Cl}]^2 = K_1[\text{Cl}_2]$$

$$\therefore [\text{Cl}] = K_1^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

Substituindo na expressão da lei de velocidade, temos:

$$v = kK_2[\text{Cl}_2][\text{CO}][\text{Cl}] = kK_2[\text{Cl}_2][\text{CO}]K_1^{1/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}$$

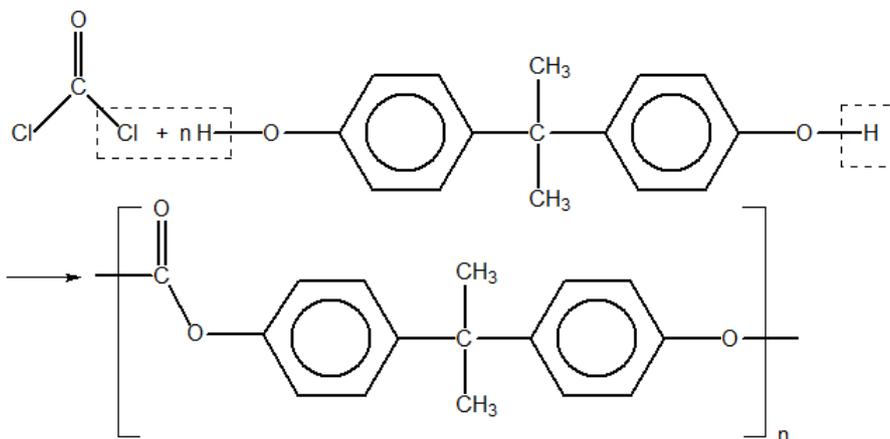
$$v = kK_2K_1^{1/2}[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]$$

Por fim, observe que o produto de três constantes é igual a uma nova constante. Portanto, podemos trocar por k' .



$$v = kK_2K_1^{1/2}[Cl_2]^{3/2}[CO] = k'[Cl_2]^{3/2}[CO]$$

b) O policarbonato é formado pela reação do fosgênio com o bisfenol A (para-isopropileno-difenol).



Gabarito: a) $v = k[CO][Cl_2]^{3/2}$; b) discursiva

84. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Considere a seguinte reação que acontece em três etapas:

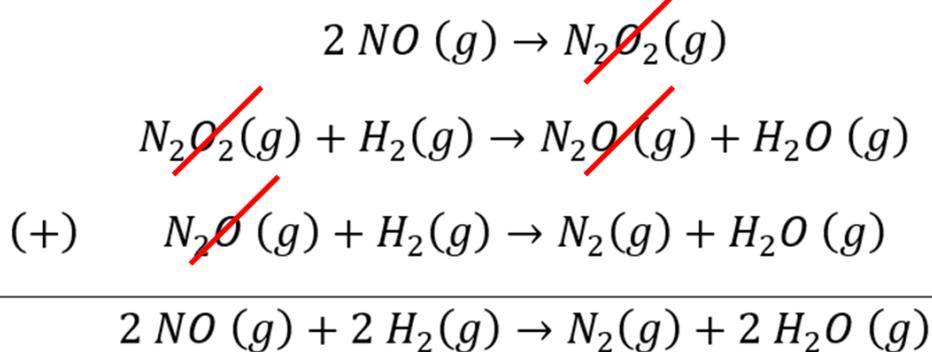


Considerando que a etapa lenta da reação inversa é a terceira etapa, julgue os seguintes itens:

- Escreva a reação global.
- Determine a lei de velocidade da reação direta.
- Determine a lei de velocidade da reação inversa.
- Determine a expressão da constante de equilíbrio da reação.

Comentários

a) A equação global pode ser escrita somando todas as etapas.

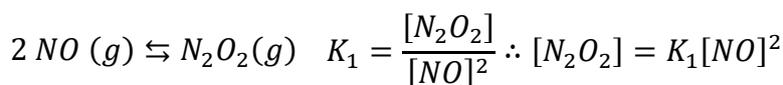


b) A lei de velocidade da reação direta é dada pela etapa lenta.

$$v = k[N_2O_2] \cdot [H_2]$$



Note, porém, que a lei de velocidade foi dada em função do intermediário, o que não é permitido. Portanto, devemos utilizar alguma das outras etapas para substituir a concentração desse intermediário. Podemos, por exemplo, olhar para a primeira etapa, em que podemos dizer:



Agora, basta substituir a expressão que acabamos de deduzir na equação original.

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2] = k \cdot K_1[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$$

Como o produto de duas constantes é também constante, podemos substituir o produto $k \cdot K_1$ por uma nova constante k' .

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

c) Supondo que a etapa lenta é a terceira, teríamos:

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}][\text{N}_2]$$

d) A expressão da constante de equilíbrio é igual à razão entre as concentrações dos produtos e a concentração dos reagentes. Não podemos cair na falácia de igualar as duas expressões de constante de velocidade.

$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}$$

Gabarito: discursiva

85. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os íons brometo podem ser oxidados pelo sulfato em meio ácido por meio da seguinte reação:



Em laboratório, foram feitos diversos experimentos a fim de determinar a lei de velocidade experimental. As velocidades iniciais de reação obtidas foram tabeladas a seguir:

Experimento	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{Br}^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}^+]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
I	0,100	0,100	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-3}$
II	0,200	0,100	10^{-4}	$8 \cdot 10^{-3}$
III	0,200	0,200	10^{-4}	$1,6 \cdot 10^{-2}$
IV	0,200	0,200	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$

Com base nesses experimentos, é possível afirmar que a lei de velocidade da reação é:

a) $v = k[\text{SO}_4^{2-}][\text{Br}^-]$

b) $v = k[\text{SO}_4^{2-}]^3[\text{Br}^-]$

c) $v = k[\text{SO}_4^{2-}][\text{Br}^-]^3$

d) $v = k[\text{SO}_4^{2-}][\text{Br}^-][\text{H}^+]$

e) $v = k[\text{SO}_4^{2-}]^3[\text{H}^+]$



Comentários

A forma mais simples de obter a lei de velocidade experimental de uma reação consiste em comparar dois experimentos, entre os quais somente a concentração de um reagente varie.

Entre os experimentos I e II, somente a concentração de sulfato varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[SO_4^{2-}]_{II}}{[SO_4^{2-}]_I} \right)^a$$

$$\frac{8 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^a$$

$$2 = 2^a \therefore a = 1$$

Entre os experimentos II e III, somente a concentração de brometo varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = \left(\frac{[Br^-]_{III}}{[Br^-]_{II}} \right)^b$$

$$\frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^b$$

$$2 = 2^b \therefore b = 1$$

Por fim, entre os experimentos III e IV, somente a concentração de H^+ varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{IV}}{v_{III}} = \left(\frac{[H^+]_{IV}}{[H^+]_{III}} \right)^c$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-2}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-4}} \right)^c$$

$$2 = 2^c \therefore c = 1$$

Portanto, todas as ordens de reação são iguais a 1. Logo, podemos escrever:

$$v = k[SO_4^{2-}]^a[Br^-]^b[H^+]^c = k[SO_4^{2-}][Br^-][H^+]$$

Gabarito: D

Questões ESPCEX

86. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em um laboratório de Química de uma escola militar, alunos estudaram a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) diante de iodeto de potássio (KI). Foram realizados três experimentos com diferentes concentrações iniciais do reagente, para os quais foram registradas as seguintes velocidades iniciais de decomposição.



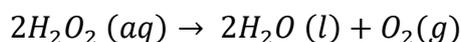
Experimento	$[H_2O_2]_i$ (mol · L ⁻¹)	v_i (10 ⁻³ mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
A	0,750	2,745
B	0,500	1,830
C	0,250	0,915

Assinale a alternativa que indica a lei de velocidade para a reação.

- a) $3,66 \cdot [H_2O_2]$
- b) $3,66 \cdot [H_2O_2]^2$
- c) $7,32 \cdot [H_2O_2]$
- d) $7,32 \cdot [H_2O_2]^2$
- e) $14,64 \cdot [H_2O_2]^2$

Comentários

O peróxido de hidrogênio se decompõe liberando água e oxigênio.



Para determinar a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio, devemos tomar a razão entre velocidades de reação em dois experimentos diferentes, por exemplo, entre os experimentos B e C.

$$\frac{v_C}{v_B} = \left(\frac{[H_2O_2]_C}{[H_2O_2]_B} \right)^\alpha$$

$$\frac{1,830}{0,915} = \left(\frac{0,500}{0,250} \right)^\alpha$$

$$2 = (2)^\alpha \therefore \alpha = 1$$

Assim, a ordem de reação em relação ao peróxido de hidrogênio é igual a 1. Logo, a lei de velocidade é:

$$v = k[H_2O_2]$$

Para determinar a lei de velocidade de reação, podemos tomar qualquer um dos experimentos. Por exemplo, no experimento B:

$$v_B = k \cdot [H_2O_2]_B$$

Substituindo os valores fornecidos no enunciado, temos:

$$1,830 = k \cdot 0,500$$

$$\therefore k = \frac{1,830}{0,500} = 3,66$$

Portanto, a lei de velocidade da reação é:

$$v = 3,66 \cdot [H_2O_2]$$

Gabarito: A

87. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O estudo da velocidade das reações é muito importante para a indústria química. E uma das reações mais processadas em larga escala é a Síntese de Haber – Bosch.



Experimento	[N ₂ (g)]	[H ₂ (g)]	V _i (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
I	0,200	0,100	0,400
II	0,100	0,100	0,100
III	0,100	0,200	0,200

Com base na tabela, a lei de velocidade da reação é:

- a) $v = k[N_2][H_2]$
- b) $v = k[N_2][H_2]^{1/2}$
- c) $v = k[N_2]^2[H_2]$
- d) $v = k[N_2][H_2]^2$
- e) $v = k[N_2][H_2]^3$

Comentários

Vamos definir que a lei de velocidade é dada em função dos reagentes elevados às suas respectivas ordens de reação.

$$v = k[N_2]^a[H_2]^b$$

Entre o experimento I e o experimento II, notamos que a concentração de B permaneceu constante, porém, a concentração de A variou. Com base nisso, podemos calcular a ordem de reação do reagente N₂.

$$\begin{aligned} \frac{v_I}{v_{II}} &= \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^a \\ \frac{0,4}{0,2} &= (2)^a \\ 4 &= (2)^a \\ \therefore a &= 2 \end{aligned}$$

Entre o experimento I e o experimento III, notamos que a concentração de A permaneceu constante, porém, a concentração de B variou. Com base nisso, podemos calcular a ordem de reação do reagente H₂.

$$\begin{aligned} \frac{v_{III}}{v_{II}} &= \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^b \\ \frac{0,4}{0,2} &= (2)^b \\ 2 &= (2)^b \\ \therefore b &= 1 \end{aligned}$$

Vamos substituir as ordens de reação na expressão da lei de velocidade da reação I.



$$v_l = k[N_2]^2[H_2]$$

Gabarito: C

88. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A decomposição da amônia em hidrogênio e nitrogênio diante de ferro metálico segue uma cinética de ordem zero, com uma constante de velocidade (k) igual a $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$. Sabendo que a pressão inicial do reagente é igual a 0,6 atm, assinale a opção que apresenta o tempo necessário, em segundos, para que um terço do reagente se decomponha.

- a) 100
- b) 200
- c) 400
- d) 600
- e) 693

Comentários

Como a reação é de ordem zero, sua velocidade é constante. Como a pressão parcial de uma substância é diretamente proporcional à sua concentração molar, podemos aplicar as mesmas expressões vistas para a concentração para a pressão. Ou seja, temos:

$$P = P_0 - kt$$

$$P = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$

Como queremos o tempo necessário para reduzir a concentração em 1/3, queremos que a pressão parcial do reagente se reduza em 0,2 atm, atingindo o valor de 0,4 atm. Portanto, podemos escrever:

$$0,4 = 0,6 - 10^{-3} \cdot t$$

$$0,6 - 0,4 = 10^{-3} \cdot t$$

$$0,2 = 10^{-3} t \therefore t = \frac{0,2}{10^{-3}} = 200$$

Gabarito: B

89. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A nitramida (NH_2NO_2) é um composto muito utilizado pelos engenheiros químicos do exército para a fabricação de medicamentos e explosivos. Um tenente estudava a decomposição desse composto em solução aquosa:



A fim de estudar a lei de velocidade de reação, foram feitos diversos experimentos variando a concentração de NH_2NO_2 e a concentração de íons H^+ presentes no meio reacional.



Experimento	[NH ₂ NO ₂]	[H ⁺]	Velocidade inicial (v ₀)
I	0,01 mol/L	10 ⁻⁸ mol/L	10 ⁻⁵ mol/(L.s)
II	0,04 mol/L	10 ⁻⁸ mol/L	4.10 ⁻⁵ mol/(L.s)
III	0,04 mol/L	2.10 ⁻⁸ mol/L	2.10 ⁻⁵ mol/(L.s)

Com base nesses dados, a lei de velocidade experimental para a decomposição da nitramida é:

- a) $v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]$
- b) $v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]^2$
- c) $v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2][\text{H}^+]$
- d) $v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2][\text{H}^+]^{-1}$
- e) $v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]^2[\text{H}^+]$

Comentários

Primeiramente, vamos supor que a lei de velocidade é dada em função exclusiva da nitramida e dos íons H⁺.

$$v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]^a[\text{H}_2]^b$$

A ordem de reação da nitramida pode ser obtida investigando-se dois experimentos, entre os quais somente a concentração desse reagente variou. É o que acontece entre os experimentos I e II.

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[\text{NH}_2\text{NO}_2]_{II}}{[\text{NH}_2\text{NO}_2]_I} \right)^a$$

$$\frac{4 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{0,04}{0,01} \right)^a$$

$$4 = 4^a \therefore a = 1$$

Agora, façamos a conta para a ordem de reação em relação ao hidrogênio.

$$\frac{v_{III}}{v_I} = \left(\frac{[\text{H}_2]_{III}}{[\text{H}_2]_I} \right)^b$$

$$\frac{2 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{2 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-8}} \right)^b$$

$$\frac{1}{2} = 2^b \therefore b = -1$$

Dessa forma, a lei de velocidade é:

$$v = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]^1[\text{H}_2]^{-1}$$



Gabarito: D

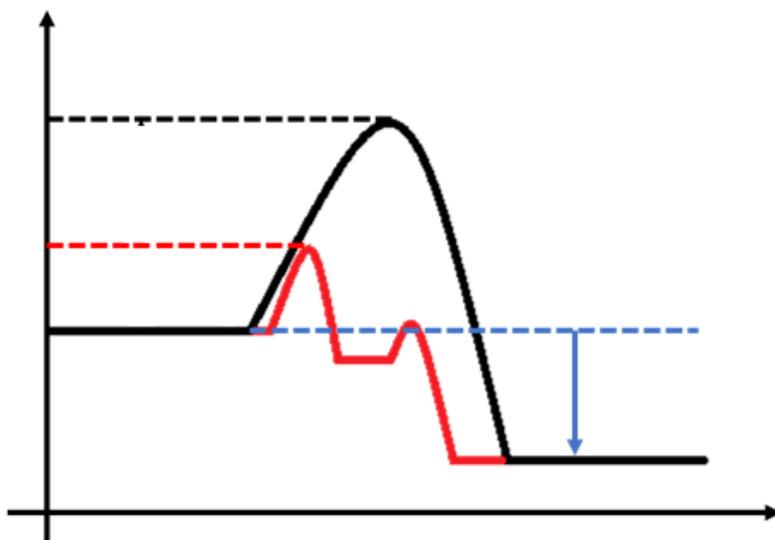
90. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O ácido sulfúrico é um dos compostos inorgânicos mais utilizados na indústria. Por muito tempo, inclusive, se utilizou a produção desse composto como uma medida do desenvolvimento de um país.

Uma das etapas mais importantes na síntese desse ácido é a oxidação do SO_2 diante do ar atmosférico, que é expressa a seguir.



Essa reação é catalisada por $\text{NO}_2 (\text{g})$ e o perfil da reação é expresso a seguir:



A respeito dessa reação, são feitas as seguintes afirmações:

I – A reação é exotérmica.

II – A curva vermelha corresponde à reação não catalisada, enquanto a curva preta corresponde à reação catalisada.

III – O calor liberado pela reação aumenta na presença do catalisador.

IV – A etapa lenta da reação catalisada é a primeira.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I, III e IV.
- c) Apenas I e IV.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II, III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Como a entalpia dos produtos é menor que a entalpia dos reagentes, a reação é exotérmica. Afirmação correta.



II – Na curva vermelha, a energia de ativação é menor, o que indica realmente o uso de um catalisador. Afirmação incorreta.

III – A adição de catalisador não afeta a variação de entalpia, apenas modifica o caminho da reação, mas não modifica os estados final e inicial. Afirmação incorreta.

IV – A etapa lenta é a etapa que tem maior energia de ativação. No gráfico, vemos que a primeira etapa tem energia de ativação bem superior à segunda. Afirmação correta.

Gabarito: C

91. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em um experimento prático, alunos de uma escola militar realizaram a dissolução de um comprimido efervescente inteiro em água à temperatura ambiente (25 °C). A fim de aumentar a velocidade de dissolução, foram propostas algumas modificações no experimento:

I – Reduzir a temperatura da água que é utilizada para dissolver o comprimido.

II – Macerar o comprimido, transformando-o em um pó.

III – Adicionar uma enzima que atua como catalisadora nessa dissolução.

IV – Aumentar o volume de água no copo.

Sabendo que a reação é exotérmica, assinale as propostas que realmente contribuiriam para aumentar a velocidade da dissolução do comprimido:

a) Apenas I e II.

b) Apenas II e IV.

c) Apenas I e IV.

d) Apenas II e III.

e) Apenas III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – Quanto mais fria for a água, mais lenta será a dissolução, independentemente de a reação ser exotérmica ou endotérmica. Portanto, é necessário fazer o contrário: aquecer a água. Afirmação incorreta.

II – Macerar o comprimido aumentará a área de contato entre os reagentes. Logo, aumenta a velocidade de dissolução. Afirmação correta.

III – O uso de catalisador aumenta a velocidade de reação. Afirmação correta.

IV – O volume de água é irrelevante, pois aumentar o volume de água não tem o efeito de aumentar a área de contato entre os reagentes. Afirmação incorreta.

Gabarito: D



92. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A água oxigenada se decompõe diante de iodeto de potássio pelo seguinte mecanismo, cuja etapa lenta é a primeira.



A respeito dessa reação, são feitas as seguintes afirmações:

I – O iodeto (I^-) é o catalisador da reação.

II – A lei de velocidade da reação é $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$

III – A equação global da reação é dada por $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

IV – Trata-se de uma reação de oxirredução.

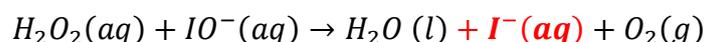
Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I e II.
- b) Apenas I, III e IV.
- c) Apenas II e IV.
- d) Apenas III e IV.
- e) Apenas II, III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – O catalisador deve ser formado em uma etapa e regenerado nas etapas posteriores.



É exatamente o que acontece com o íon iodeto (I^-). Afirmação correta.

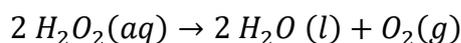
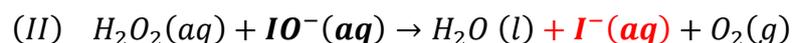
II – A lei de velocidade da reação é dada pela etapa lenta, que conta com dois participantes: H_2O_2 e I^- . Portanto, a lei de velocidade da reação deve incluir os dois participantes.

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

Afirmação incorreta.

III – Para obter a reação global, devemos somar as duas etapas eliminando o catalisador e os intermediários.





Portanto, a reação global é realmente a descrita no enunciado. Afirmação correta.

Afirmação correta.

IV – O oxigênio tem nox -1 no peróxido de hidrogênio e apresenta nox -2 na água e nox 0 no oxigênio molecular. Portanto, o oxigênio sofre oxidação e redução. Trata-se de uma redução de oxirredução, mais especificamente, um desproporcionamento. Afirmação correta.

Gabarito: B

93. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Durante o processo de fabricação de uma cerveja, um militar percebeu que o pH do meio influenciava o modo como a cadeia carbônica das cervejas era quebrada.

Em pH bastante ácido (em torno 5), a enzima alfa-amilase provocava a quebra do amido em cadeias maiores de açúcares, produzindo uma cerveja mais encorpada, conhecida como IPA.

Em pH mais próximo do neutro (cerca de 6,5), a enzima beta-amilase provocava a quebra do amido em cadeias menores de açúcares, produzindo uma cerveja menos encorpada, conhecida como Pilsen.

A respeito dessa situação, são feitas as seguintes afirmações:

I – A presença das enzimas torna espontâneas reações que não seriam possíveis na ausência delas.

II – As enzimas são catalisadores bastante específicos, normalmente servindo para um único tipo de reação.

III – Quando submetidos fora da sua faixa de pH ideal, as enzimas sofrem desnaturação.

IV – As enzimas podem contribuir para diminuir a energia de ativação da reação, mas não afetam a variação de entalpia global da reação.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I e III.

b) Apenas I, II e IV

c) Apenas I, III e IV.

d) Apenas II, III e IV.

e) Apenas II e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – As enzimas são catalisadores e, como tais, não afetam a espontaneidade das reações. Afirmação incorreta.

II – É isso mesmo. As enzimas são catalisadores são bastante específico, porque funcionam pelo mecanismo de encaixe com o substrato. Afirmação correta.



III – É isso mesmo. As enzimas sofrem desnaturação quando submetidas a uma faixa de pH e temperatura fora do ideal. A desnaturação pelo pH incorreto é reversível, já a desnaturação pela temperatura é irreversível. Afirmação correta.

IV – Esse é um dos efeitos do catalisador: eles abaixam a energia de ativação da reação.

Gabarito: D

94. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O estudo da velocidade das reações é muito importante para as indústrias químicas, pois conhecê-la permite a proposição de mecanismos para uma maior produção. A tabela abaixo apresenta os resultados experimentos obtidos para um estudo cinético de uma reação química genérica.

Experimento	[A]	[B]	[C]	Velocidade
1	0,10	0,10	0,10	0,10
2	0,20	0,10	0,10	0,20
3	0,10	0,20	0,10	0,40
4	0,10	0,10	0,20	0,20

Dessa forma, a Lei de Velocidade da Reação é:

a) $v = k[A][B][C]$

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

c) $v = k[A][B]^2[C]^2$

d) $v = k[A]^2[B][C]$

e) $v = k[A][B]^2[C]$

Comentários:

Vamos comparar os resultados obtidos nos experimentos.

Do experimento 1 para o experimento 2, as concentrações de B e C foram mantidas constantes, e a concentração de A foi duplicada. Note que a velocidade também foi duplicada, portanto a dependência da velocidade com a concentração de A é linear. O expoente de [A] na equação da velocidade é igual a 1.

Do experimento 1 para o experimento 3, as concentrações de A e C foram mantidas constantes, e a concentração de B foi duplicada. A velocidade da reação quadruplicou. Portanto, o expoente de [B] na equação da velocidade é igual a 2, e a velocidade de reação tem uma dependência quadrática com a concentração de B.

Do experimento 1 para o experimento 4, a variação é análoga à primeira comparação, e por isso o expoente de [C] na equação da velocidade de reação vale 1. As concentrações de A e B foram mantidas constantes.

Portanto, temos a seguinte lei de velocidade para a reação:

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



Gabarito: E

95. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A camada de ozônio constitui um importante filtro para a radiação ultra-violeta proveniente do sol, sendo essencial para a vida na Terra.

Um pesquisador desejava estudar a reação de decomposição do ozônio em oxigênio, expressa pela seguinte equação:



A fim de estudar a decomposição de ozônio em oxigênio, foram feitos diversos experimentos em que se mediu a velocidade inicial da reação.

Experimento	[O ₃ (g)]	[O ₂ (g)]	velocidade inicial
I	0,04	0,04	0,2
II	0,04	0,02	0,4
III	0,02	0,04	0,05

Com base nos experimentos estudados, a lei de velocidade experimental determinada para a reação é:

- a) $v = k[\text{O}_3][\text{O}_2]$
- b) $v = k[\text{O}_3]^2$
- c) $v = k[\text{O}_3][\text{O}_2]^{-1}$
- d) $v = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]$
- e) $v = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$

Comentários

Seja a equação da velocidade da reação descrita por

$$v = k. [\text{O}_3]^a. [\text{O}_2]^b$$

A técnica mais simples de determinar as ordens de reação é tomar dois experimentos em que somente a concentração de um dos reagentes variou e dividir. A razão entre as velocidades será igual à razão entre as concentrações dos reagentes elevada à ordem de reação.

Entre os experimentos I e II, somente a concentração do O₂ variou. Dividindo a segunda equação pela primeira, temos:

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[\text{O}_2]_{II}}{[\text{O}_2]_I} \right)^b$$

$$\frac{0,4}{0,2} = \left(\frac{0,02}{0,04} \right)^b$$



$$2 = \left(\frac{1}{2}\right)^b \rightarrow b = -1$$

Chama a atenção o fato de que a concentração do oxigênio diminui, enquanto a velocidade de reação aumentou. É por isso que a ordem de reação deu negativa.

De modo análogo, comparando os experimentos I e III, temos:

Do experimento III para o experimento I, a concentração de O_2 permanece constante e a concentração de O_3 é duplicada. A velocidade é quadriplicada. Temos então:

$$[2]^a = 4 \rightarrow a = 2$$

Portanto, a lei de velocidade é dada pelo produto das concentrações dos reagentes elevados às suas respectivas ordens de reação, que foram calculadas.

$$v = k \cdot [O_3]^2 \cdot [O_2]^{-1}$$

Gabarito: E

96. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Os íons brometo podem ser oxidados pelo sulfato em meio ácido por meio da seguinte reação:



Em laboratório, foram feitos diversos experimentos a fim de determinar a lei de velocidade experimental. As velocidades iniciais de reação obtidas foram tabeladas a seguir:

Experimento	$[SO_4^{2-}]$ (mol.L ⁻¹)	$[Br^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[H^+]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
I	0,100	0,100	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-3}$
II	0,200	0,100	10^{-4}	$8 \cdot 10^{-3}$
III	0,200	0,200	10^{-4}	$1,6 \cdot 10^{-2}$
IV	0,200	0,200	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Com base nesses experimentos, é possível afirmar que a lei de velocidade da reação é:

- a) $v = k[SO_4^{2-}][Br^-]$
- b) $v = k[SO_4^{2-}]^3[Br^-]$
- c) $v = k[SO_4^{2-}][Br^-]^3$
- d) $v = k[SO_4^{2-}][Br^-][H^+]$
- e) $v = k[SO_4^{2-}]^3[H^+]$

Comentários

A forma mais simples de obter a lei de velocidade experimental de uma reação consiste em comparar dois experimentos, entre os quais somente a concentração de um reagente varie.

Entre os experimentos I e II, somente a concentração de sulfato varia. Dessa forma, temos:



$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[SO_4^{2-}]_{II}}{[SO_4^{2-}]_I} \right)^a$$

$$\frac{8 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^a$$

$$2 = 2^a \therefore a = 1$$

Entre os experimentos II e III, somente a concentração de brometo varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = \left(\frac{[Br^-]_{III}}{[Br^-]_{II}} \right)^b$$

$$\frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^b$$

$$2 = 2^b \therefore b = 1$$

Por fim, entre os experimentos III e IV, somente a concentração de H⁺ varia. Dessa forma, temos:

$$\frac{v_{IV}}{v_{III}} = \left(\frac{[H^+]_{IV}}{[H^+]_{III}} \right)^c$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-2}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-4}} \right)^c$$

$$2 = 2^c \therefore c = 1$$

Portanto, todas as ordens de reação são iguais a 1. Logo, podemos escrever:

$$v = k[SO_4^{2-}]^a[Br^-]^b[H^+]^c = k[SO_4^{2-}][Br^-][H^+]$$

Gabarito: D

97. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Deseja-se determinar a lei de velocidade para uma reação genérica $A + B \rightarrow C$. Para isso, foram registrados dados cinéticos para a velocidade da reação em função da concentração iniciais de cada um dos reagentes.

Experimento	[A] (mol.L ⁻¹)	[B] (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
I	0,020	0,010	4.10 ⁻³
II	0,020	0,020	8.10 ⁻³
III	0,040	0,020	3,2.10 ⁻²

Com base nesses experimentos, pode-se afirmar que a lei de velocidade da reação é:

a) $v = k[A][B]$

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

c) $v = k[A][B]^2$

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

e) $v = k[B]^2$



Comentários

A lei de velocidade da reação é expressa em função das concentrações dos reagentes elevadas às suas respectivas ordens de reação.

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

A forma mais simples de obter a ordem de reação consiste em comparar dois experimentos, entre os quais somente a concentração de um dos reagentes varie. Por exemplo, entre os experimentos I e II, somente a concentração do reagente B varia.

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[B]_{II}}{[B]_I} \right)^\beta$$

$$\frac{8 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,020}{0,010} \right)^\beta$$

$$2 = 2^\beta \therefore \beta = 1$$

Agora, façamos os mesmos entre os experimentos II e III, entre os quais somente a concentração do reagente A varia.

$$\frac{v_{III}}{v_{II}} = \left(\frac{[A]_{III}}{[A]_{II}} \right)^\alpha$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,040}{0,020} \right)^\alpha$$

$$4 = 2^\alpha \therefore \alpha = 2$$

Dessa forma, expressão da lei de velocidade de reação é:

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^1$$

Gabarito: B

98. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Um comprimido efervescente é formado por uma mistura de carbonato e bicarbonato de sódio com o ácido cítrico. Quando dissolvido em água, eles reagem com liberação de CO₂, que é o responsável pela efervescência característica do comprimido.

Supondo que a dissolução do comprimido seja exotérmica, analise as seguintes afirmações a respeito dos fatores que influenciam a velocidade de dissolução do comprimido:

- I – Dissolver o comprimido em água quente aumentará a velocidade de dissolução.
- II – O comprimido pulverizado se dissolverá mais rapidamente que o comprimido intacto.
- III – A adição de um catalisador provocará o aumento da velocidade de reação.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas I e III.



d) Apenas II e III.

e) I, II e III.

Comentários

Realmente, são três fatores que influenciam a velocidade de reação positivamente:

- Quanto maior a temperatura do meio reacional, maior será a velocidade de dissolução do comprimido;
- Quanto maior a área de contato entre os reagentes, maior será a velocidade de dissolução;
- A adição de catalisador realmente aumenta a velocidade da reação.

Logo, todas as afirmações estão corretas.

Gabarito: E

99. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

O carro a hidrogênio funciona com um cilindro de hidrogênio, que é queimado com a produção de água, de acordo com a seguinte reação:



Essa reação não acontece à temperatura ambiente quando os dois gases são misturados sem nenhum estímulo. Porém, ela se torna muito rápida e até explosiva diante de platina metálica ou de uma pequena faísca elétrica.

A respeito dessa situação, são feitas as seguintes afirmações:

I – A platina funciona como o catalisador da reação.

II – A faísca elétrica provê a entalpia de combustão necessária para que a reação aconteça.

III – A presença da platina transforma uma reação inicialmente não espontânea em espontânea.

IV – A platina não altera a variação de entalpia da reação.

Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S):

a) Apenas I, II e IV.

b) Apenas II e III.

c) Apenas II, III e IV.

d) Apenas I e IV.

e) I, II, III e IV.

Comentários

Vamos analisar as afirmações.

I – De fato, a platina é adicionada ao meio reacional, não participa da reação, mas aumenta a sua velocidade. Portanto, a platina é o catalisador da reação. Afirmação correta.



II – Na verdade, a fásca provê a energia de ativação, que é a barreira de energia necessária para que a reação aconteça. Afirmação incorreta.

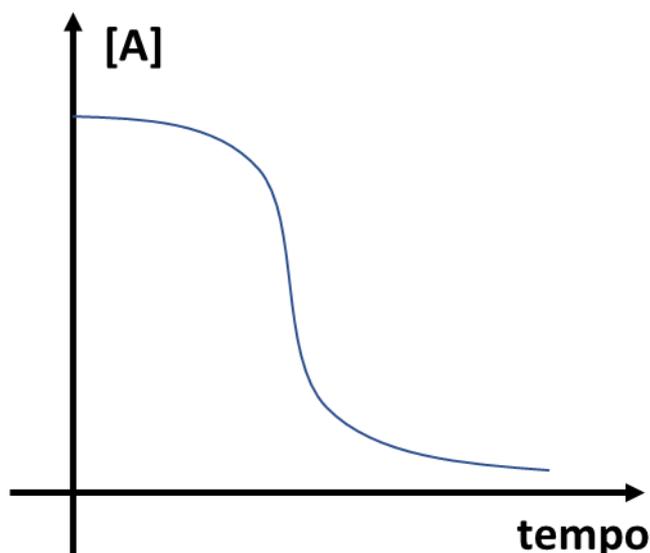
III – O catalisador não afeta a espontaneidade da reação. Afirmação incorreta.

IV – Exatamente. O catalisador não altera a variação de entalpia da reação. Afirmação correta.

Gabarito: D

100. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

Em uma aula prática realizada por alunos de uma escola militar, foi estudada uma reação $A \rightarrow B + C$ e foi observado o seguinte comportamento da concentração do reagente em função do tempo.



Uma explicação possível para a reação que originou esse gráfico é que esse perfil reacional corresponde a uma reação:

- a) de primeira ordem.
- b) de segunda ordem.
- c) de ordem zero.
- d) que ocorre na presença de um inibidor.
- e) autocatalisada por um de seus produtos.

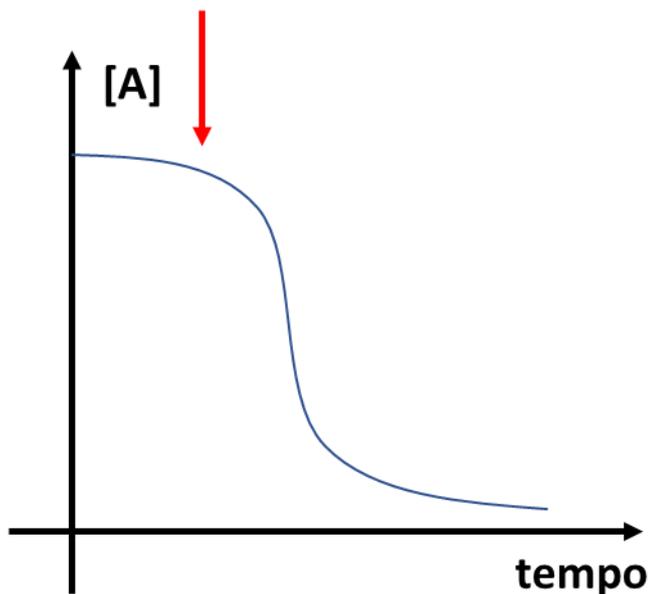
Comentários

Questão muito interessante. Note que, no início, a reação é lenta. Porém, logo após o seu início, ela começa a acelerar e ganhar vigor. Esse é um indicativo de que houve a adição de um catalisador.

A letra E é bastante interessante. Se um dos produtos for o catalisador, realmente é de se esperar esse efeito. Com a formação do produto, que atuará como catalisador, a reação ganhará velocidade e se esgotará rapidamente.



formação do catalisador



As demais alternativas realmente não são possíveis. A reação de ordem zero tem velocidade constante, enquanto as reações de primeira e segunda ordem têm velocidade decrescente. O inibidor não faria esse efeito. O seu efeito seria contínuo, retardando a velocidade de reação o tempo inteiro.

Gabarito: E

101. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A determinação de leis de velocidade experimentais é um importante procedimento para o estudo de uma reação química e das condições apropriadas para realizá-la. Foi feito um estudo cinético a respeito da Síntese de Haber-Bosch:



Experimento	[N ₂]	[H ₂]	[NH ₃]	v
I	0,1	0,1	0,1	0,4
II	0,2	0,1	0,1	1,6
III	0,1	0,2	0,1	0,8
IV	0,1	0,1	0,2	0,4

Com base no experimento em estudo, a lei de velocidade da reação é:

- a) $v = k[\text{N}_2]^2[\text{H}_2]$
- b) $v = k[\text{N}_2][\text{H}_2]$
- c) $v = k[\text{N}_2][\text{H}_2][\text{NH}_3]$
- d) $v = k[\text{N}_2]^2[\text{H}_2][\text{NH}_3]$
- e) $v = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^2$

Comentários



A forma mais simples para determinar uma lei de velocidade de reação é comparando dois experimentos em que somente um dos reagentes tenha a sua concentração variada.

Assim, comparamos as velocidades de reação nos experimentos I e II, pois somente a concentração de N_2 varia. Ao compará-los, conseguimos obter a ordem de reação em relação a N_2 .

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[N_2]_{II}}{[N_2]_I} \right)^a$$

$$\frac{1,6}{0,4} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^a$$

$$4 = 2^a \therefore a = 2$$

Vejamos agora o que acontece quando comparamos os experimentos I e III, em que somente a concentração de H_2 varia.

$$\frac{v_{III}}{v_I} = \left(\frac{[H_2]_{III}}{[H_2]_I} \right)^b$$

$$\frac{0,8}{0,4} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^b$$

$$2 = 2^b \therefore b = 1$$

Vejamos, por fim, o que acontece quando comparamos os experimentos I e IV, em que somente a concentração de NH_3 varia.

$$\frac{v_{IV}}{v_I} = \left(\frac{[NH_3]_{IV}}{[NH_3]_I} \right)^c$$

$$\frac{0,4}{0,4} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^c$$

$$1 = 2^c \therefore c = 0$$

Agora, basta montar a lei de velocidade da reação com as ordens calculadas.

$$v = k[N_2]^2[H_2]^1[NH_3]^0$$

Gabarito: A

102. (Estratégia Militares – TFC – Inédita)

A determinação de leis de velocidade experimentais é um importante procedimento para o estudo de uma reação química e das condições apropriadas para realizá-la. Foi feito um estudo cinético a respeito da reação entre o hidrogênio e o bromo no estado gasoso na presença de luz ultra-violeta:



Experimento	$[H_2]$	$[Br_2]$	v
I	0,1	0,1	$5 \cdot 10^{-3}$
II	0,2	0,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$
III	0,1	0,9	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Com base no experimento em estudo, a lei de velocidade da reação é:



- a) $v = k[H_2][Br_2]$
- b) $v = k[H_2]^2[Br_2]$
- c) $v = k[H_2][Br_2]^{1/2}$
- d) $v = k[H_2][Br_2]^2$
- e) $v = k[H_2]^{1/2}[Br_2]$

Comentários

A técnica é bem semelhante à da questão anterior. Comparemos as velocidades dos experimentos I e II, em que somente a concentração de H_2 varia.

$$\frac{v_{II}}{v_I} = \left(\frac{[H_2]_{II}}{[H_2]_I} \right)^a$$

$$\frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^a$$

$$2 = 2^a \therefore a = 1$$

Vejamos agora o que acontece quando comparamos os experimentos I e III, em que somente a concentração de Br_2 varia.

$$\frac{v_{III}}{v_I} = \left(\frac{[Br_2]_{III}}{[Br_2]_I} \right)^b$$

$$\frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,9}{0,1} \right)^b$$

$$3 = 9^b \therefore b = 1/2$$

Agora, basta montar a lei de velocidade da reação com as ordens calculadas. Não há nenhum problema com ordens de reação fracionárias.

$$v = k[H_2]^1[Br_2]^{1/2}$$

Gabarito: C