

ATIVIDADES SOBRE LEIS DE VELOCIDADE CINÉTICA

Camilo Andrea Angelucci

META

Compreender os conceitos relacionados as leis de velocidade e seus modelos matematicos.
compreender as aplicações conjuntas dessas leis no estudo de mecanismos reacionais.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender os conceitos relacionados Leis de velocidade de uma reação química;
saber realizar cálculos e determinar modelos matemáticos simples sobre as Leis cinéticas de velocidade.

PRÉ-REQUISITOS

Ter estudado e compreendido as Aulas 1, 2 e 3.

INTRODUÇÃO

Nesta aula vamos aplicar alguns dos assuntos vistos nas aulas anteriores. Nas aulas anteriores temos estudado sobre as leis de velocidade, seus alcances e limitações. Nesta aula vamos fixa-las através de exercícios e problemas sobre esse tema. Quero deixar de antemão o pedido do uso de papel milimetrado para a resolução dos exercícios, sem ele muitos não poderão ser resolvidos.



ATIVIDADES

1. Exercício

- (a) Defina o significado do termo velocidade de reação e os fatores que afetam a velocidade de uma reação química .
- (b) Quais é a unidade geralmente usada para expressar as velocidades de reações que ocorrem em solução;
- (c) Qual a diferença entre velocidade média e velocidade instantânea.

2. Exercício

- (a) Como a velocidade de desaparecimento de ozônio relaciona-se com a velocidade de aparecimento do oxigênio na seguinte equação:



- b) Se a velocidade média de aparecimento de O_2 é $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ em determinado instante, qual é o valor da velocidade de desaparecimento de O_3 nesse mesmo instante?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

- (a) Usando os coeficientes da equação balanceada podemos escrever a velocidade da reação em função da variação da concentração dos reagentes em função do tempo:

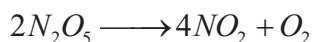
$$\text{Velocidade} = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[O_2]}{dt}$$

- (b) resolvendo a equação do item (a) para a velocidade de desaparecimento de ozônio, temos:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2}{3} \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{2}{3} (6,0 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L} \cdot \text{s}) = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L} \cdot \text{s}$$

3. Exercício

A decomposição de N_2O_5 ocorre de acordo com a seguinte equação:



Se a velocidade de decomposição de N_2O_5 em determinado instante da reação for $4,2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$, qual é a velocidade de desaparecimento de

(a) NO_2

(b) O_2

Resp: (a) $8,4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ (b) $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

4. Exercício

Para uma reação geral “ $\alpha A + \beta B \rightarrow produtos$ ” as velocidades iniciais dadas na tabela a seguir foram determinadas experimentalmente para a reação química ajustada com as quantidades iniciais indicadas:

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	Velocidade inicial (mol/Ls)
1,44	0,35	$5,37 \times 10^{-3}$
1,44	0,70	$2,15 \times 10^{-2}$
2,89	0,35	$2,69 \times 10^{-3}$

Determine a ordem de cada reagente e a constante de velocidade.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Admitindo que a lei de velocidade pode ser escrita como: $velocidade = k[A]^m[B]^n$
Vamos usar o primeiro e o segundo conjunto de dados e substituímos na forma geral de velocidade para obter duas equações:

$$5,37 \times 10^{-3} \text{ mol / L} \cdot \text{s} = k \cdot (1,44 \text{ mol / L})^m (0,35 \text{ mol / L})^n$$

$$2,15 \times 10^{-2} \text{ mol / L} \cdot \text{s} = k \cdot (1,44 \text{ mol / L})^m (0,70 \text{ mol / L})^n$$

Que dividindo a primeira pela segunda e resolvendo para obter n:

$$0,25 = (0,5)^n$$

$$n = 2$$

Usando agora o primeiro e o terceiro conjunto de dados experimentais podemos fazer uma comparação semelhante:

$$5,37 \times 10^{-3} \text{ mol / L} \cdot \text{s} = k \cdot (1,44 \text{ mol / L})^m (0,35 \text{ mol / L})^n$$

$$2,69 \times 10^{-3} \text{ mol / L} \cdot \text{s} = k \cdot (2,89 \text{ mol / L})^m (0,35 \text{ mol / L})^n$$

Resolvendo para m, temos:

$$2 = (0,5)^m$$

$$m = -1$$

De posse de dos valores de m e n substitua em qualquer conjunto de dados para obter k.

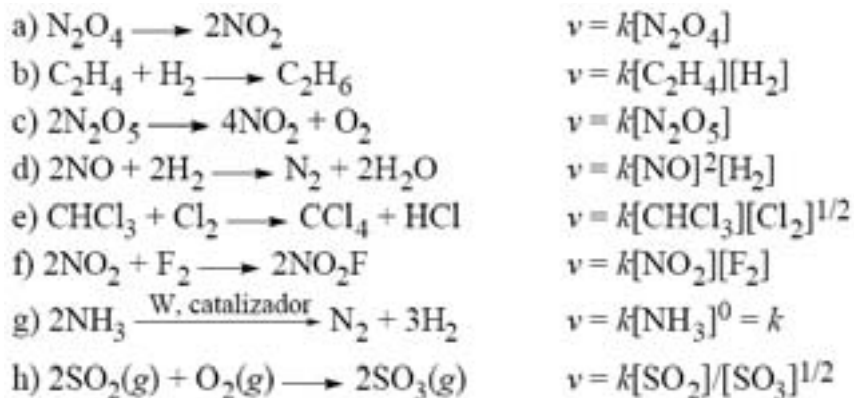
$$5,37 \times 10^{-3} \text{ mol / L} \cdot \text{s} = k \cdot (1,44 \text{ mol / L})^{-1} (0,35 \text{ mol / L})^2$$

$$k = 1,59 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

A ordem em relação a A é -1, em relação a B é 2 e a constante de velocidade é $1,59 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

5. Exercício

Para cada uma das seguintes reações, de a ordem global e a ordem com respeito a cada uma das substâncias. Escreva também as unidades da constante de velocidade para cada caso.



LEIS DE VELOCIDADE INTEGRADAS

6. Exercício

Os seguintes dados foram obtidos para a decomposição na fase gasosa de dióxido de nitrogênio a 300 °C : $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Tempo (s)	$[\text{NO}_2](\text{mol/L})$
0	0,01
50	0,00787
100	0,00649
200	0,00481
300	0,00380

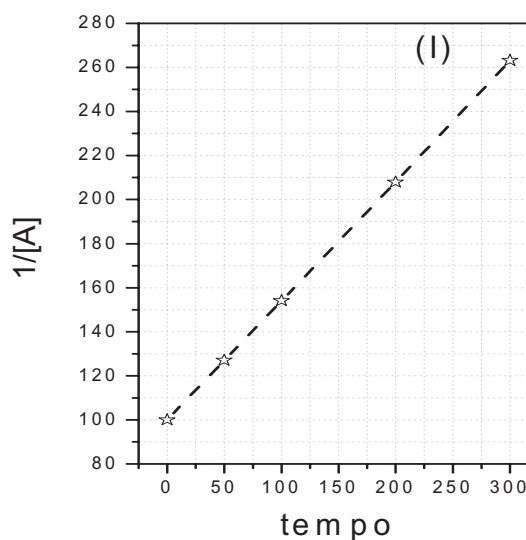
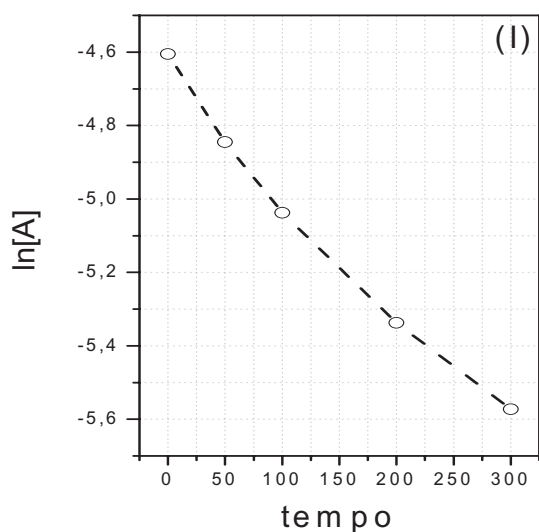
Qual é a ordem da reação?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para testar se a reação é de primeira ou segunda ordem, devemos colocar em um gráfico $\ln[\text{NO}_2]$ e $1/[\text{NO}_2]$ contra o tempo. Um ou outro deve ser linear, indicando se a reação é de primeira ou segunda ordem. Para traçarmos o gráfico de $\ln[\text{NO}_2]$ e $1/[\text{NO}_2]$ é necessário prepara a tabela com os dados fornecidos:

Cinética Química

Tempo (s)	[NO ₂](mol/L)	ln[NO ₂]	1/[NO ₂]
0	0,01	-4,60517	100
50	0,00787	-4,8447	127,0
100	0,00649	-5,03749	154,08
200	0,00481	-5,33706	207,9
300	0,00380	-4,60517	100



Como vemos, apenas o gráfico II de $1/[NO_2]$ frente ao tempo é linear, portanto a reação obedece a lei de segunda ordem: . Podemos determinar a constante de velocidade dessa reação a partir do coeficiente angular da reta: $k=0,543 \text{ mol/Ls}$

7. Exercício

Para a decomposição de glicose em solução aquosa obteve os seguintes resultados:

Tempo (min)	[Glicose](mmol/L)
0	56,0
45	55,3
120	54,2
240	52,5
480	49,0

Demonstre que a reação é de primeira ordem e calcule a constante de velocidade para o processo e o tempo de meia-vida para a decomposição de glicose.

Resp: $k=2,72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

8. Exercício

Foi obtido os seguintes dados cinéticos para a reação de tiosulfato de sódio e iodeto de metila a 25 °C, estando expressa as concentrações em unidades arbitrárias.

Tempo (min)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	$[\text{CH}_3\text{I}]$
0	35,35	18,25
4,75	30,5	13,4
10	27	9,9
20	23,2	6,1
35	20,3	3,2
55	18,6	1,5
∞	17,1	0

Demonstre que a reação é de segunda ordem.

9. Exercício

Quando se variou a concentração de A numa reação do tipo $A \rightarrow B$ desde 0,51 mol/L até 1,03 mol/L, a vida média variou de 150 segundos a 75 segundos. Qual é a ordem da reação e qual é o valor da constante de velocidade?

Resp: $k=1,31 \times 10^{-2} \text{ mol/Ls}$ e a ordem da reação é 2.

10. Exercício

Um exemplo de reação de primeira ordem é a isomerização de isocianeto de hidrogênio para cianeto de hidrogênio: $\text{HNC(g)} \rightarrow \text{HCN(g)}$

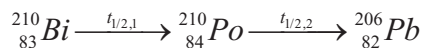
Se a constante de velocidade em uma dada temperatura é $4,403 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, que massa de HNC permanece depois de 1,5h, se uma amostra de 1g de HNC estava presente no começo da reação?

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Sabendo que a reação de isomerização é de primeira ordem podemos utilizar a equação $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t$ diretamente, que substituindo os valores $k= 4,403 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $[A]_0=1\text{g}$ e que $t=1,5\text{h}$, chega-se ao valor de $[A]=0,0927$. Ou seja, pouco mais de 9% do material original permanece como HNC que não reagiu.

11. Exercício

Cinéticas de reações consecutivas são facilmente aplicáveis a processos de decaimento nuclear, nos quais um isótopo-mãe produz isótopo-filho radioativo que também decai. Um exemplo disso é:



Que são as duas últimas etapas da série de decaimento radioativo que começa no ${}_{92}^{238}\text{U}$ e termina no isótopo não radioativo de chumbo. As meias vidas $t_{1/2,1}$ e $t_{1/2,2}$ são 5,01 dias e 138,4 dias, respectivamente. Comente sobre as quantidades relativas de Bi, Po e Pb ao longo do tempo.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

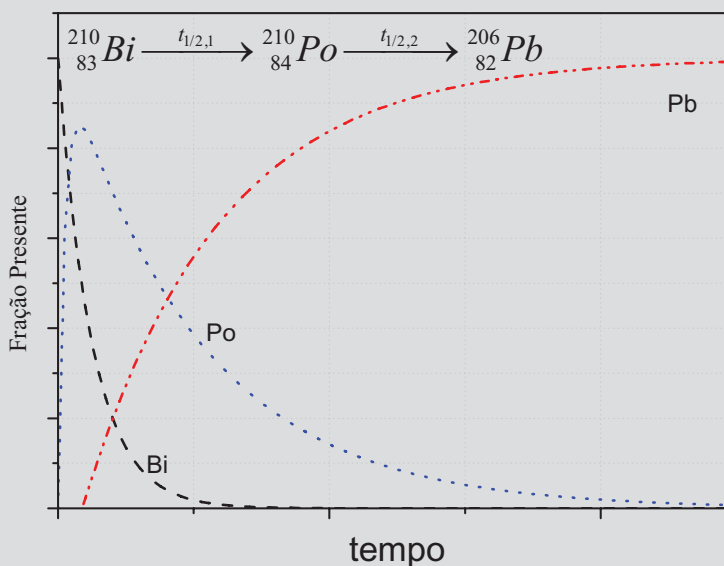
A equação de meia-vida para uma reação de primeira ordem pode ser utilizado para se ter a relação entre $t_{1/2}$ e constante de velocidade: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$

Usando essa equação e utilizando as duas meia-vidas diferentes pode se calcular as constantes de velocidade para cada etapa.

$$k_1 = 1,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 5,79 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

Que se analisarmos pelas equações apresentadas para reações consecutivas teremos que de modo que se pode esperar um acúmulo momentâneo de polônio. Então, a medida que o tempo passa, a quantidade de polônio decresce, enquanto decai para o isótopo de chumbo. A figura Abaixo mostra um gráfico do que acontece com o Bi.



Este gráfico mostra as concentrações de Bi, Po e Pb ao longo do tempo.

12. Exercício

Acompanhou-se a variação da pressão parcial de azometano com o tempo, a 600 K, na sua respectiva decomposição. Os resultados obtidos figuram na tabela seguinte:

Confirme que a decomposição é de primeira ordem e determine a constante de velocidade.

Tempo (s)	Pressão (Pa)	$\ln \frac{p}{p_0}$
0	10,9	
1000	7,63	
2000	5,32	
3000	3,71	
4000	2,59	

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para confirmar se a reação é ou não de primeira ordem, faz-se o gráfico de $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ contra o tempo e represente os dados em um gráfico que deve ser uma reta. Assim ao determinar o coeficiente angular se obtém o valor da constante de velocidade da decomposição.

Resp: $k = 2,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

14. Exercício

A reação $2A \rightarrow B$ é de segunda ordem, com $k = 3,5 \times 10^{-4} \text{ L/mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Calcule o tempo necessário de A passar de 0,26 mol/L para 0,011 mol/L.

15. Exercício

Defina

- (a) reação elementar
- (b) molecularidade
- (c) etapa determinante de velocidade
- (d) intermediário de reação.

16. Exercício

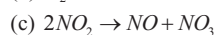
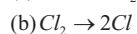
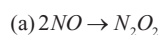
(a) É a mesma coisa se dissermos que a reação elementar $A + B \rightarrow C$ que $2A + 2B \rightarrow 2C$? que? E se acaso forem reações globais? Discuta.

17. Exercício

Qual a diferença entre ordem e molecularidade de uma reação química?
Quando podem coincidir?

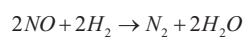
18. Exercício

Escreva uma lei de velocidade para cada uma das seguintes reações elementares, e classifique-as como unimoleculares, bimoleculares e trimoleculares:

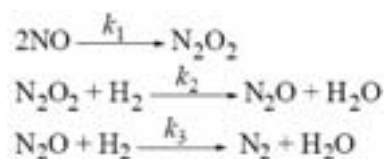


19. Exercício

Para a reação:



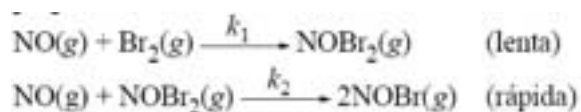
Propôs-se o seguinte mecanismo:



A expressão de velocidade observada é $v = k[NO]^2$. Se o mecanismo anterior é correto, qual é a etapa determinante da reação? Justifique.

20. Exercício

Deduza a Lei de velocidade para a reação entre monóxido de nitrogênio e bromo para o seguinte mecanismo proposto:



CONCLUSÃO

Os exercícios resolvidos nesta aula mostraram as aplicações das Leis de velocidades de reações simples e também compostas, como aquelas estudadas na Aula 1, 2 e 3.

PRÓXIMA AULA

Estudo da Influencia da Temperatura na velocidade de reações químicas.

REFERÊNCIAS

PILLA, L. Físico-Química I, 1 ed. ,Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.

BALL, D.W., Físico Química, Vol 1., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

ATKINS, P.W., Physical Chemistry, 6 Ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.

ATKINS, P.W., Físico-Química e Fundamentos, 3 Ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.

