

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN / Dep. de Química

FÍSICO-QUÍMICA III (Lista de Exercícios): 1º Capítulo (Veloc. das Reações Químicas).

Questões Teóricas

1. Descreva as principais características, incluindo as vantagens e desvantagens, dos seguintes métodos experimentais para a determinação da lei de velocidade de uma reação: método do isolamento, método das velocidades iniciais e método do ajuste das expressões da lei da velocidade integrada aos dados experimentais.
2. (a) Faça a distinção entre ordem de reação e molecularidade. (b) Discuta a validade da seguinte sentença: "a etapa determinante da velocidade da reação é a etapa mais lenta em um mecanismo de reação".
3. (a) Faça a distinção entre uma aproximação de pré-equilíbrio e uma aproximação de estado permanente. (b) Defina os termos na expressão: $\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT$. Explique a sua generalidade.
4. (a) Faça a distinção entre efeito cinético isotópico primário e secundário. Discuta como o efeito cinético isotópico, em geral, proporciona indicações sobre o mecanismo de uma reação. (b) Discuta as limitações da generalidade da expressão: $k = k_a k_b [A] / (k_b + k_a' [A])$ para a constante de velocidade efetiva de uma reação unimolecular $A \rightarrow P$, com o seguinte mecanismo: $A + A \rightleftharpoons A^* + A$ (k_a, k_a'), $A^* \rightarrow P$ (k_b). [Lindemann-Hinshelwood]

Sugira um procedimento experimental que possa validar ou descartar este mecanismo.

Questões Numéricas

5. A velocidade da reação $A + 3B \rightarrow C + 2D$ é $1,0 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dê as velocidades de formação e de consumo dos participantes do sistema reacional.
[Resp.: $v_A = 1,0 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$; $v_B = 3,0 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$; $v_C = 1,0 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$; $v_D = 2,0 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$.]
6. A velocidade de consumo de B na reação $A + 3B \rightarrow C + 2D$ é $1,0 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dê (a) a velocidade da reação e (b) as velocidades de formação e de consumo dos participantes do sistema reacional.
[Resp.: (a) $v = 0,33 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$; (b) $v_A = 0,33 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$; $v_C = 0,33 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$; $v_D = 0,66 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$.]
7. (a) A lei de velocidade da reação do exercício 5 tem a forma: $v = k[A][B]^2$. Qual a unidade de k ? (b) Dê a lei de velocidade em termos das velocidades de formação ou de consumo de A e C.
[Resp.: (a) $k: \text{L}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$; (b) $d[A]/dt = -k[A][B]^2$; $d[C]/dt = +k[A][B]^2$]
8. A cinética da reação mencionada no exercício 6 é da forma: $d[C]/dt = k[A][B][C]^{-1}$. (a) Expresse a lei de velocidade em termos da velocidade da reação. (b) Quais as unidades de k , em cada caso?
[Resp.: (a) $v = k[A][B][C]^{-1}$; (b) $k: \text{s}^{-1}$;]
9. A 400 K, a velocidade de decomposição de um composto gasoso, inicialmente sob a pressão de 12,6 kPa, é de $9,71 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ quando 10,0 % reagiram, e $7,67 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ quando 20,0 % reagiram. Determine a ordem da reação.
[Resp.: 2]
10. A 400 K, a meia-vida da decomposição de amostra de um composto gasoso, inicialmente a 55,5 kPa, foi de 340 s. Quando a pressão era de 28,9 kPa, a meia-vida foi de 178 s. Determine a ordem da reação.
[Resp.: 0]

11. A constante de velocidade da reação de primeira ordem relativa a decomposição de um composto A na reação: $2A \rightarrow P$ é $k = 2,78 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Qual a meia vida de A? (b) Qual a pressão a 10 h e 50 h depois do início da reação, sendo de 32,1 kPa a pressão no instante inicial?
[Resp.: (a) $1,25 \times 10^6 \text{ s}$; 31,5 kPa e 29,0 kPa]
12. Uma reação de segunda ordem do tipo: $A + 2B \rightarrow P$ foi conduzida numa solução que, inicialmente, era 0,075 M em A e 0,030 M em B. Depois de 1,0 h, a concentração de A caiu para 0,045 M. (a) Calcule a constante de velocidade da reação. (b) Quais as meias-vidas de cada reagente?
[Resp.: (a) $3,5 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; (b) A: 2,4 h; B: 0,44 h]
13. (a) Se a lei de velocidade for expressa em concentrações dadas em moléculas por metro cúbico ou em pressões dadas em newtons por metro quadrado, quais as unidades da constante de velocidade se a reação for de segunda ordem? (b) E se for de terceira ordem?
[Resp.: (a) $\text{m}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$; $\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$; (b) $\text{m}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$; $\text{Pa}^{-2} \text{s}^{-1}$]
14. Considere a reação de segunda ordem: $A + 2B \rightarrow C + D$. A constante de velocidade da reação é de $0,21 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Qual a concentração de C (a) 10 s e (b) 10 min depois de os reagentes se misturarem? As concentrações iniciais eram: $[A] = 0,025 \text{ M}$, $[B] = 0,150 \text{ M}$.
[Resp.: (a) $6,5 \times 10^{-3} \text{ M}$; (b) 0,025 M]
15. A reação: $2A \rightarrow P$ é de terceira ordem, com $k = 3,50 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Calcule o tempo necessário para a concentração de A passar de 0,077 M para 0,021 M.
[Resp.: $1,5 \times 10^6 \text{ s}$]
16. A constante de velocidade da decomposição de certo composto é de $1,70 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a $24 \text{ }^\circ\text{C}$, e $2,01 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Estime os parâmetros de Arrhenius da reação.
[Resp.: $E_a = 9,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 0,94 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
17. Determine a ordem de grandeza do efeito isotópico nas velocidades relativas do deslocamento de (a) ^1H e ^3H , e (b) ^{16}O e ^{18}O . A elevação da temperatura aumenta a diferença? Utilize os valores $k_f(\text{C-H}) = 450 \text{ Nm}^{-1}$ e $k_f(\text{C-O}) = 1750 \text{ Nm}^{-1}$.
[Resp.: (a) $k_T/k_H = 0,06$; (b) $k_{18}/k_{16} = 0,89$]
18. Numa reação de ordem n , deduza a expressão do intervalo de tempo necessário para a concentração de um reagente cair a um terço do seu valor inicial.
[Resp.: $\{(3^{n-1} - 1)/k(n-1)\}[A]_0^{(1-n)}$]
19. Numa reação em fase gasosa, que obedece ao modelo de Lindemann-Hinshelwood, a constante de velocidade efetiva é de $1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, quando a pressão é de 1,09 kPa, e vale $2,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, sob pressão de 25,0 Pa. Calcule a constante de velocidade da etapa de ativação no mecanismo da reação.
[Resp.: $9,9 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
20. Um sistema reacional, no qual se passa a reação: $A \rightleftharpoons B + C$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, é submetido a um salto de temperatura. O tempo de relaxação que se mede é de $3,0 \text{ } \mu\text{s}$. A constante de equilíbrio da reação é $2,0 \times 10^{-16}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e as concentrações de B e de C, no equilíbrio, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, são ambas iguais a $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$. Calcule a constante de velocidade da reação de primeira ordem direta e a da reação de segunda ordem inversa.
[Resp.: $k_f = 1,7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $k_r = 8,3 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

Sugestão: Procure um artigo de pesquisa recente, em que, no mínimo, uma das técnicas seguintes foi usada no estudo da cinética de uma reação química: fotólise de flash, escoamento interrompido, escoamento com extinção química, extinção por congelamento, métodos do salto de temperatura ou salto de pressão.