

Leis de Velocidade

Gabriel Braun



2H.1 As velocidades de reação	1
2H.1a A velocidade de reação e a concentração	1
2H.1b A velocidade instantânea de reação	2
2H.1c As leis de velocidade e a ordem de reação	2
2H.1d As constantes de velocidade	4
2H.2 As leis de velocidade integradas	5
2H.2a As leis de velocidade integradas de primeira ordem	5
2H.2b A meia vida de reações de primeira ordem	6
2H.2c As leis de velocidade integradas de segunda ordem	6

2H.1 As velocidades de reação

Em uma reação rápida os produtos são formados quase instantaneamente, como acontece em uma reação de neutralização ou em uma explosão. Em uma reação lenta os produtos levam um tempo longo para se formar, como acontece na corrosão ou na decomposição de materiais orgânicos. Nos dois casos, é importante ser capaz de expressar e medir a velocidade de uma reação quantitativamente e detectar os padrões segundo os quais ela depende das condições. Uma vez definidos, esses parâmetros podem ser usados para descobrir detalhes sobre como as reações ocorrem em nível atômico e como seus rendimentos podem ser modificados.

2H.1a A velocidade de reação e a concentração

A velocidade é definida como a mudança do valor de uma propriedade dividida pelo tempo que ela leva para ocorrer. Por exemplo, a velocidade de um automóvel, isto é, a velocidade da mudança de posição, é definida como a distância percorrida dividida pelo tempo gasto. A *velocidade média* em determinado estágio do percurso é obtida dividindo-se o percurso percorrido em um intervalo de tempo pela duração deste intervalo. A *velocidade instantânea* é obtida lendo-se o velocímetro em determinado ponto do percurso.

Na química, as velocidades são expressas de modo semelhante. A **velocidade de reação**, é definida como a variação da concentração de um dos reagentes ou produtos em determinado ponto da reação dividida pelo tempo que a mudança leva para ocorrer. Como a velocidade pode mudar com o tempo, a **velocidade média da reação** em um determinado intervalo é definida como a variação da concentração molar de um reagente R, $\Delta[R]$, dividida pelo intervalo de tempo Δt :

$$v_{m,R} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad (1a)$$

Como os reagentes são consumidos em uma reação, a concentração molar de R decresce com o tempo e $\Delta[R]$ é negativo. O sinal negativo da Equação 1a torna a velocidade positiva, que é a convenção normal da cinética química. Porém, se a concentração de um produto P é monitorada, a velocidade média é expressa como

$$v_{m,P} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad (1b)$$

Nesta expressão, $\Delta[P]$ é a variação da concentração molar de P no intervalo Δt : uma quantidade positiva, porque o produto se acumula com o tempo.

Note que, quando registrar velocidades de reação, você precisará ter cuidado e especificar a que espécie tal velocidade se refere, porque as espécies são produzidas ou consumidas em velocidades relacionadas à estequiometria da reação. Por exemplo, na reação de formação do HI, duas moléculas de HI são produzidas a partir de uma molécula de H_2 e, por isso, a velocidade de consumo do H_2 é metade da velocidade de formação do HI; portanto,

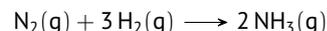
$$\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$$

Para evitar as ambiguidades associadas com as várias maneiras de registrar uma velocidade de reação, a velocidade média única de uma reação pode ser expressa sem especificar a espécie. A **velocidade média única** da reação $aA + bB \rightarrow cC + dD$ é qualquer uma das quatro quantidades iguais seguintes:

$$v_m = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (2H.1)$$

EX. 2H.1 Cálculo da velocidade média de uma reação

A velocidade média de formação de amônia segundo a reação



No intervalo de 100 s, a concentração de HI aumentou de 3,5 M para 4,0 M.

- Calcule velocidade média de formação de NH_3 .
- Calcule velocidade média de consumo de H_2 .

Etapa 1. Calcule a velocidade média de formação de NH_3 .

De $v_{m,NH_3} = \Delta[NH_3]/\Delta t$,

$$v_{m,NH_3} = \frac{(4,0 - 3,5) \text{ mM}}{100 \text{ s}} = 4 \text{ mM s}^{-1} \quad (a)$$

Etapa 2. Calcule a velocidade média de consumo de H_2 .

$$v_{m,H_2} = 2 \text{ mM s}^{-1} \times \frac{3}{2} = 6 \text{ mM s}^{-1} \quad (b)$$

PONTO PARA PENSAR

Como a velocidade única de uma reação muda se os coeficientes da equação química forem dobrados?

A velocidade média de uma reação é a variação da concentração de uma espécie dividida pelo tempo.

2H.1b A velocidade instantânea de reação

Assim como ocorre com a velocidade de um carro, em muitos casos é importante conhecer a velocidade instantânea de reação, não a média ao longo de determinado intervalo. A maior parte das reações desacelera à medida que os reagentes são consumidos. Para determinar a velocidade da reação em um determinado instante no decurso de uma reação, duas medidas de concentração muito próximas no tempo são necessárias. Quando dois pontos na curva são aproximados sucessivamente, a linha que os une se aproxima da tangente da curva, isto é, uma linha reta que toca a curva e indica a inclinação da curva nesse ponto. A inclinação da tangente da curva da concentração vs. tempo nesse momento é a velocidade naquele instante (Figura 1).

A inclinação da tangente, que varia durante a evolução da reação, é chamada de velocidade instantânea da reação no ponto de interesse. Deste ponto em diante, quando falarmos de uma velocidade de reação, estaremos nos referindo sempre à velocidade instantânea. As definições das Equações 1a e 1b podem ser facilmente adaptadas para se referirem à velocidade instantânea de uma reação. Para um reagente R,

$$v_R = -\frac{d[R]}{dt} \quad (1c)$$

Para um produto P, escreva

$$v_P = \frac{d[P]}{dt} \quad (1d)$$

Do mesmo modo, a velocidade instantânea de uma reação é definida como na Equação 2,

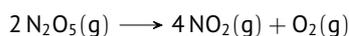
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2b)$$

Como é difícil traçar a olho nu uma tangente com exatidão, é melhor analisar os gráficos de concentração versus tempo.

A velocidade instantânea de uma reação é a inclinação da tangente traçada no gráfico de concentração versus tempo no momento de interesse.

2H.1c As leis de velocidade e a ordem de reação

As tendências das velocidades de reações são comumente identificadas pelo exame da **velocidade inicial da reação**, a velocidade instantânea no início da reação. A vantagem de usar a velocidade inicial é que a presença de produtos durante a reação pode afetar a velocidade; assim, a interpretação dos resultados pode ficar muito complicada. Para entender como as velocidades iniciais são medidas, suponha, por exemplo, que diferentes quantidades de pentóxido de dinitrogênio, N_2O_5 , sólido, são medidas em diferentes balões de mesmo volume, colocados em um banho de água, em $65^\circ C$, para vaporizar todo o sólido e, então, a espectrometria é usada para monitorar as concentrações de N_2O_5 em cada frasco à medida que se decompõe:



Cada frasco tem uma concentração inicial diferente de N_2O_5 . A velocidade inicial da reação em cada balão pode ser determinada colocando em gráfico a concentração em função do tempo para cada balão e traçando a tangente de cada curva em $t = 0$ (Figura 1).

Valores maiores de velocidades iniciais de decomposição do vapor — tangentes mais inclinadas — são encontrados nos balões em que as concentrações iniciais de N_2O_5 são maiores. Esse padrão nos dados pode ser identificado colocando-se em gráfico as

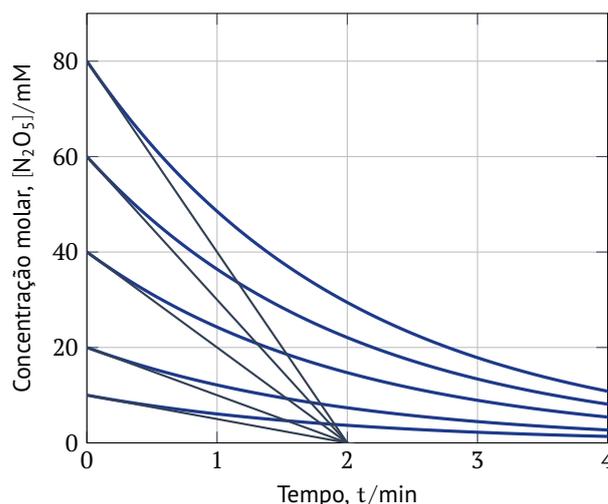


FIG. 2H.1 As curvas em azul mostram como a concentração de N_2O_5 varia com o tempo para cinco concentrações iniciais diferentes. A velocidade inicial do consumo de N_2O_5 pode ser obtida traçando-se a tangente (a linha preta) de cada curva no começo da reação.

velocidades iniciais contra a concentração e examinando o tipo de curva encontrado.

Nesse caso, a curva da velocidade inicial contra a concentração inicial de N_2O_5 é uma linha reta, o que indica que a velocidade inicial é proporcional à concentração inicial:

$$v \propto [N_2O_5]_{\text{inicial}}$$

Se introduzirmos uma constante k , podemos escrever essa proporcionalidade como uma igualdade:

$$v = k[N_2O_5]_{\text{inicial}}$$

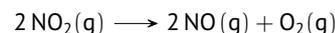
A constante k é **chamada de constante de velocidade da reação** e é característica da reação (diferentes reações têm diferentes constantes de velocidade) e da temperatura na qual a reação ocorre. O valor experimental de k nesta reação, isto é, a inclinação da reta da Figura 2, é $k = 0,5 \text{ min}^{-1}$.

A velocidade inicial é diretamente proporcional à concentração inicial. Se a velocidade da reação em um dos balões for monitorada à medida que a reação avança, veremos que, quando a concentração de N_2O_5 cai, a velocidade também cai. Mais especificamente, a velocidade em qualquer instante é proporcional à concentração do N_2O_5 que resta no balão naquele instante, com a mesma constante de proporcionalidade, k . Segue-se que, *em qualquer* estágio da reação,

$$v = k[N_2O_5]$$

Essa equação é um exemplo de **lei de velocidade**, a expressão da velocidade instantânea de reação em termos da concentração de um reagente em qualquer momento. Cada reação tem suas próprias lei e constante de velocidade, k . As leis de velocidade incluem as concentrações de produtos e de reagentes.

Outras reações têm leis de velocidade que podem depender da concentração dos reagentes de modo diferente. Medidas semelhantes para a reação



não dão uma reta quando a velocidade é lançada em um gráfico em função da concentração de NO_2 (Figura 3a). No entanto, o gráfico da velocidade em função do quadrado da concentração de NO_2 será uma linha reta (Figura 3b).

Esse resultado mostra que a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração e que, portanto, a velocidade em cada estágio da reação pode ser escrita como

$$v = k[NO]^2$$

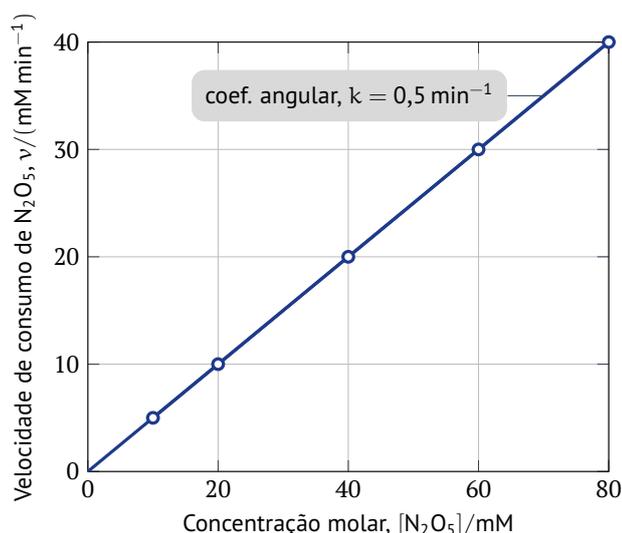


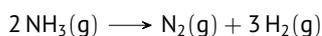
FIG. 2H.2 Este gráfico foi obtido usando-se as cinco velocidades iniciais da Figura 1 em função da concentração inicial de N₂O₅. A velocidade inicial é diretamente proporcional à concentração inicial. O valor da constante de velocidade k pode ser determinado calculando-se a inclinação da linha reta usando dois pontos.

As leis de velocidade das reações de decomposição de N₂O₅ e NO₂ são diferentes, mas ambas têm a forma

$$\text{velocidade} = \text{constante} \times [\text{concentração}]^\alpha$$

com $\alpha = 1$ para a reação do N₂O₅ e $\alpha = 2$ para a reação do NO₂. A decomposição do N₂O₅ é um exemplo de uma **reação de primeira ordem**, porque sua velocidade é proporcional à primeira potência da concentração (isto é, $\alpha = 1$). A decomposição do NO₂ é um exemplo de uma **reação de segunda ordem**, porque sua velocidade é proporcional à segunda potência da concentração (isto é, $\alpha = 2$). Se dobrarmos a concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem, a velocidade da reação dobra. Se dobrarmos a concentração de reagente em qualquer reação de segunda ordem, aumentamos a velocidade da reação por um fator de $2^2 = 4$.

A maior parte das reações é de primeira ou de segunda ordem em cada reagente, mas algumas reações têm ordens diferentes. A amônia, por exemplo, decompõe-se em nitrogênio e hidrogênio em um fio de platina quente:



Os experimentos mostram que a decomposição ocorre com velocidade constante até toda a amônia ter desaparecido (Figura 4).

A lei de velocidade é, portanto,

$$v = k$$

Isto é, a velocidade não depende da concentração da amônia, desde que um pouco dela esteja presente. Essa decomposição é um exemplo de reação de ordem zero, uma reação em que a velocidade (enquanto houver reagente) não depende da concentração.

ATENÇÃO

A lei de velocidade de uma reação é determinada experimentalmente e não pode, em geral, ser obtida a partir da equação química da reação.

Por exemplo, a decomposição de N₂O₅ e a decomposição de NO₂ têm o coeficiente estequiométrico igual a 2 para o reagente, mas uma é de primeira ordem e a outra, de segunda ordem.

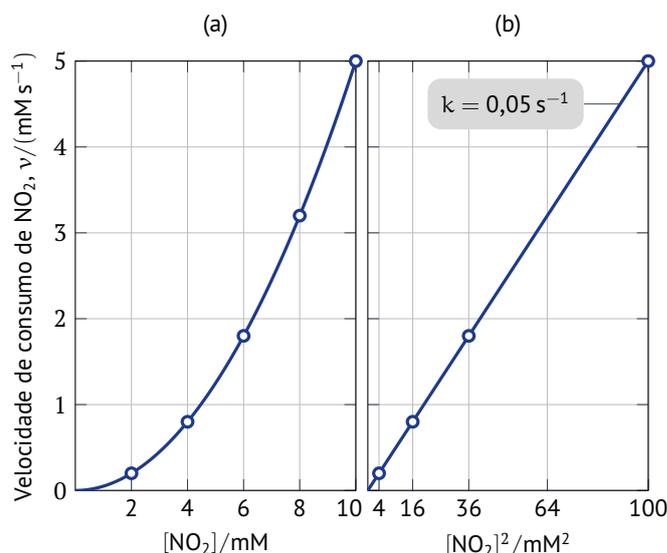


FIG. 2H.3 (a) Quando as velocidades iniciais de desaparecimento de NO₂ são lançadas em gráfico contra sua concentração, não se obtém uma reta. (b) No entanto, obtém-se uma reta quando as velocidades são lançadas em gráfico contra o quadrado da concentração, o que indica que a velocidade é diretamente proporcional ao quadrado da concentração.

Muitas reações têm leis de velocidade que dependem das concentrações de mais de um reagente. Um exemplo é a reação redox entre íons persulfato e iodeto:



A lei de velocidade dessa reação é

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

A reação é chamada de reação de primeira ordem com respeito a S₂O₈²⁻ e de primeira ordem em I⁻. Dobrando a concentração do íon S₂O₈²⁻ ou a concentração do íon I⁻, a velocidade da reação dobra. Dobrando ambas as concentrações, a velocidade de reação quadruplica. A ordem total dessa reação é a soma das duas ordens, ou 2. Em geral, se

$$v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b \dots$$

então a **ordem total** é a soma dos expoentes $a + b + \dots$

As leis de velocidade das reações são expressões empíricas estabelecidas experimentalmente, e não devemos nos surpreender se elas não forem números positivos inteiros. Por exemplo, as ordens podem ser números negativos. Como $[\text{A}]^{-1} = 1/[\text{A}]$, uma ordem negativa significa que a concentração aparece no denominador da lei de velocidade. O aumento da concentração desta espécie, normalmente um produto, desacelera a reação, porque ela participa da reação inversa. Um exemplo é a decomposição do ozônio, O₃, na estratosfera:



A lei de velocidade dessa reação, determinada experimentalmente, é

$$v = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

ATENÇÃO

Note que uma lei de velocidade pode depender das concentrações dos produtos e dos reagentes.

Esta lei diz que a reação é mais lenta nas regiões da alta atmosfera em que as moléculas de O₂ são abundantes do que nas

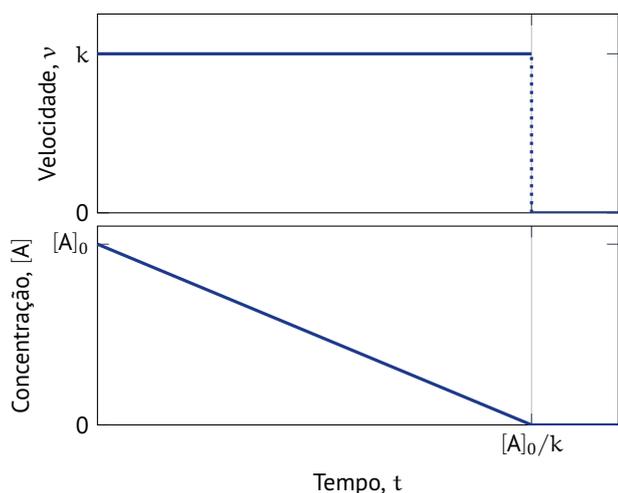
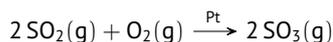


FIG. 2H.4 (a) A concentração do reagente em uma reação de ordem zero cai em velocidade constante até que o reagente se esgote. (b) A velocidade de uma reação de ordem zero independe da concentração do reagente e permanece constante até que todo o reagente tenha sido consumido, quando então cai abruptamente até zero.

regiões em que elas são mais escassas. Algumas reações podem ter ordens fracionárias. Por exemplo, a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre na presença de platina,



tem a seguinte lei de velocidade

$$v = k \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3]^{1/2}} = k[\text{SO}_2][\text{SO}_3]^{-1/2}$$

e uma ordem total igual a $1 - 1/2 = 1/2$. A presença de $[\text{SO}_3]$ no denominador significa que a reação sofre desaceleração quando a concentração de produto aumenta. Mais uma vez, a lei de velocidade dá uma pista sobre como a reação ocorre. Todas as reações consideradas neste tópico são homogêneas e, para reações de ordem zero, a velocidade depende da concentração de um ou mais reagentes. Para aumentar a velocidade, a concentração de um reagente pode ser aumentada. Do mesmo modo, a velocidade de uma reação heterogênea pode aumentar se a área superficial de um reagente também aumentar.

EX. 2H.2 Determinação das ordens de reação pelo método das velocidades iniciais

Foram conduzidos quatro experimentos para descobrir como a velocidade inicial de consumo de íons BrO_3^- na reação



varia quando as concentrações dos reagentes variam.

Expt.	$[\text{BrO}_3^-]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$[\text{Br}^-]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$v/\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$
1	0,10	0,10	0,10	1,2
2	0,20	0,10	0,10	2,4
3	0,10	0,30	0,10	3,6
4	0,20	0,10	0,15	5,4

a. **Determine** a lei de velocidade da reação.

b. **Calcule** a ordem global da reação.

c. **Calcule** a constante cinética.

Etapa 1. Escreva a lei de velocidade.

$$v = k[\text{BrO}_3^-]^a[\text{Br}^-]^b[\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

Etapa 2. Ordem em BrO_3^- . Compare os experimentos 1 e 2.

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{0,20}{0,10}\right)^a = \frac{2,4}{1,2}$$

Logo, $a = 1$ e a reação é de primeira ordem em BrO_3^- .

Etapa 3. Ordem em Br^- . Compare os experimentos 1 e 3.

$$\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{0,30}{0,10}\right)^b = \frac{3,6}{1,2}$$

Logo, $b = 1$ e a reação é de primeira ordem em Br^- .

Etapa 4. Ordem em H_3O^+ . Compare os experimentos 2 e 4.

$$\frac{v_4}{v_2} = \left(\frac{0,15}{0,10}\right)^c = \frac{5,5}{2,4}$$

Logo, $c = 2$ e a reação é de segunda ordem em H_3O^+ . A lei de velocidade é

$$v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (\text{a})$$

A ordem total é $1 + 1 + 2 = 4$ (b).

Etapa 5. Calcule a constante de velocidade.

De $k = v/([\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2)$, para o experimento 4:

$$k = \frac{5,4 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}}{(0,20 \text{ M}) \times (0,10 \text{ M}) \times (0,15 \text{ M})^2} = 18 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{c})$$

2H.1d As constantes de velocidade

As unidades da constante de velocidade dependem da ordem total da reação e garantem que $k \times (\text{concentração})^a$ tenha as mesmas unidades da velocidade, concentração/tempo. Assim, quando a concentração está expressa em mols por litro e a velocidade, em M s^{-1} , as unidades de k são:

Ordem total	0	1	2
Unidades de k	M s^{-1}	s^{-1}	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

Para um gás ideal, $PV = nRT$ indica que $n/V = P/RT$, de modo que n/V , seja proporcional à pressão. Como n/V é concentração (em M), a concentração é proporcional à pressão e, portanto, esta pode ser usada como medida da concentração. Se as concentrações dos reagentes são expressas como pressões parciais em atmosferas e a velocidade em atm s^{-1} , as unidades de k são:

Ordem total	0	1	2
Unidades de k	atm s^{-1}	s^{-1}	$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$

2H.2 As leis de velocidade integradas

Em muitos casos, é útil saber como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo. Por exemplo, quanto tempo leva para um poluente se decompor? Que quantidade do combustível alternativo metanol pode ser produzida em uma hora a partir do carvão? Quanto de penicilina sobrar em uma formulação após 6 meses? Essas questões podem ser respondidas com o auxílio de fórmulas derivadas das leis de velocidade das reações medidas experimentalmente. Uma lei de velocidade integrada dá a concentração de reagentes ou produtos em qualquer instante após o início da reação. Encontrar a lei de velocidade integrada a partir da lei de velocidade é muito semelhante a calcular a distância que um carro viajou, conhecendo a velocidade em cada momento do percurso.

A lei de velocidade integrada de uma reação de ordem zero é muito fácil de obter. Como a velocidade é constante, a diferença das concentrações de um reagente entre o valor inicial, $[A]_0$, e o instante de interesse é proporcional ao tempo da reação, e

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (3)$$

O gráfico de concentração contra o tempo é uma linha reta de inclinação $-k$. A reação termina quando $t = [A]_0/k$, porque nesse ponto todo o reagente foi consumido ($[A] = 0$).

2H.2a As leis de velocidade integradas de primeira ordem

O objetivo desta seção é encontrar a lei de velocidade integrada para uma reação de primeira ordem na forma de uma expressão para a concentração de um reagente A no instante t, sabendo que a concentração molar inicial de A é $[A]_0$.

DEM. 2H.1 A lei de velocidade de primeira ordem

Para determinar a concentração de um reagente A em uma reação de primeira ordem em qualquer instante após o começo da reação, escreva a lei de velocidade para o consumo de A, na forma

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

Rearranjando, a equação torna-se

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

Em seguida, integre ambos os lados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o instante de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt = -kt$$

Resolvendo a integral:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0}$$

Portanto,

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Agora tome os antilogaritmos (naturais) de ambos os lados e obtenha:

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

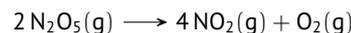
A equação obtida,

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad (4)$$

É a lei de velocidade integrada de uma reação de primeira ordem. Esse comportamento é chamado de **decaimento exponencial**, porque a concentração de A é uma função exponencial do tempo. A variação de concentração é inicialmente rápida e torna-se mais lenta à medida que o reagente é consumido.

EX. 2H.3 Cálculo da concentração usando a lei de velocidade integrada de primeira ordem

A 65 °C, a constante de velocidade da reação de primeira ordem



é $k = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Em um experimento a concentração inicial de N_2O_5 é 40 mM.

- Calcule a concentração de N_2O_5 que permanece após 100 min.
- Calcule o tempo necessário para que a concentração de N_2O_5 caia para 1 mM.

Etapa 1. Use a lei integrada de primeira ordem para calcular a concentração a partir da concentração inicial e do tempo.

$$\text{De } [A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 40 \text{ mM} \times e^{-5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times 600 \text{ s}} = 2 \text{ mM}$$

Etapa 2. Use a lei integrada de primeira ordem para calcular o tempo a partir das concentrações inicial e final.

$$\text{De } \ln([A]_t/[A]_0) = -kt$$

$$\text{Rearranjando em } t = \frac{1}{k} \ln([A]_t/[A]_0),$$

$$t = \frac{1}{5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \ln \left(\frac{40 \text{ mM}}{1 \text{ mM}} \right) = 738 \text{ s}$$

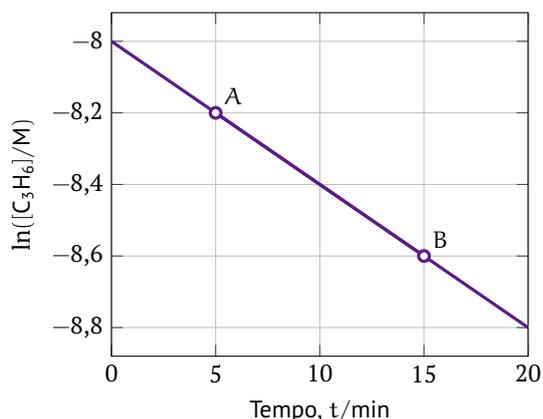
Uma aplicação importante da lei de velocidade integrada é a confirmação de que uma reação é efetivamente de primeira ordem e a obtenção da constante de velocidade sem precisar traçar tangentes a curvas. A Equação 1 pode se escrita na forma da equação de uma reta

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

Portanto, para um processo de primeira ordem, um gráfico de $\ln[A]_t$ em função de t deve ser uma reta de coeficiente angular $-k$ e coeficiente linear igual a $\ln[A]_0$.

EX. 2H.4 Cálculo da constante de velocidade de primeira ordem

Muitos compostos orgânicos podem sofrer isomerização. O isopropano, por exemplo, se converte em propeno quando aquecido a 500 °C.



Calcule a constante de velocidade dessa reação.

Etapa 1. Calcule o coeficiente angular da reta usando dois pontos no gráfico.

Tomando os pontos A e B:

$$\text{coef. angular} = \frac{-8,2 - (-8,6)}{15\text{h} - 5\text{h}} = -0,04\text{ min}^{-1}$$

Portanto, como $k = -\text{coef. angular}$, $k = 0,04\text{ min}^{-1}$.

Em uma reação de primeira ordem, a concentração do reagente decresce exponencialmente com o tempo. O gráfico do logaritmo da concentração em função do tempo é uma reta de coeficiente angular $-k$.

2H.2b A meia vida de reações de primeira ordem

A **meia-vida**, $t_{1/2}$, de um reagente é o tempo necessário para que sua concentração caia à metade do valor inicial. O conhecimento das meias-vidas de poluentes como os clorofluorocarbonetos é importante para avaliar seu impacto ambiental. Se suas meias-vidas são curtas, eles podem não sobreviver o suficiente para atingir a estratosfera, onde poderiam destruir o ozônio. As meias-vidas são também importantes no planejamento de sistemas de armazenamento de materiais radioativos, porque o decaimento dos núcleos radioativos é um processo de primeira ordem.

Você já sabe que quanto maior for o valor de k , mais rápido é o desaparecimento de um reagente. Assim, você deve deduzir uma relação para uma reação de primeira ordem que mostre que, quanto maior for a constante de velocidade, menor será a meia-vida de uma substância.

Para determinar a relação entre a velocidade de reação e a meia-vida de um reagente, faça $t = t_{1/2}$ e $[A]_t = \frac{1}{2}[A]_0$ na Equação 4 e então resolva para $t_{1/2}$. A expressão resultante,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$

Como antecipamos, quanto maior for o valor da constante de velocidade k , menor será a meia-vida da reação. Note que a meia-vida de uma reação de primeira ordem só depende da constante de velocidade, e não da concentração. Portanto, ela tem o mesmo valor em todos os estágios da reação: qualquer que seja a concentração do reagente em um dado momento, o mesmo tempo ($t_{1/2}$) é necessário para que aquela concentração caia à metade.

Substituindo a Equação 4 na Equação 5.

$$[A]_t = [A]_0 2^{-t/t_{1/2}} \quad (6)$$

EX. 2H.5 Cálculo da concentração de reagente restante em reações de primeira ordem usando a meia-vida

Um paciente foi envenenado com vapor de mercúrio derramado. O nível de mercúrio determinado em sua urina, que é proporcional à concentração no organismo, foi de $1,6\text{ mg L}^{-1}$. O mercúrio(II) é eliminado do organismo por um processo de primeira ordem e tem meia-vida de 6 dias

Calcule a concentração de mercúrio na urina do paciente após 30 dias.

Etapa 1. Use a lei integrada de primeira ordem em função do tempo de meia vida.

De $[A]_t = [A]_0 2^{-t/t_{1/2}}$.

$$[\text{Hg}]_t = 1,6\text{ mg L}^{-1} \times 2^{-30\text{d}/6\text{d}} = 0,05\text{ mg L}^{-1}$$

2H.2c As leis de velocidade integradas de segunda ordem

Como nas reações de primeira ordem, é importante saber prever como a concentração de um reagente ou produto varia com o tempo em reações de segunda ordem. Para fazer essas previsões, você precisa obter a forma integrada da lei de velocidade

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

DEM. 2H.2 A lei de velocidade de segunda ordem

Para obter a lei de velocidade integrada de uma reação de segunda ordem, verificamos que a lei de velocidade é uma equação diferencial e a escrevemos como

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Rearranjando, a equação torna-se

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

Para integrar essa equação, use os mesmos limites usados no caso da primeira ordem:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt = -kt$$

Resolvendo a integral:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t}$$

Portanto,

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

A equação obtida,

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (7)$$

É a lei de velocidade integrada de uma reação de segunda ordem.

EX. 2H.6 Cálculo da concentração usando a lei de velocidade integrada de segunda ordem

A 65 °C, a constante de velocidade da reação de segunda ordem



é $k = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Em um experimento a concentração inicial de N_2O_5 é 40 mM.

Calcule a concentração de N_2O_5 que permanece após 100 min.

Etapa 1. Use a lei integrada de segunda ordem.

De $1/[A]_t = 1/[A]_0 + kt$

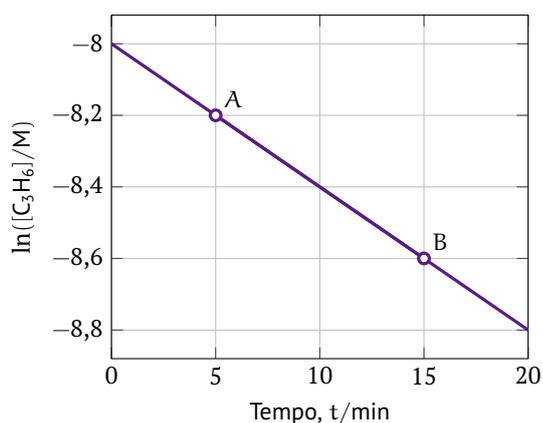
$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = 40 \text{ mM} \times e^{-5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \times 600 \text{ s}} = 2 \text{ mM} \quad (\text{a})$$

A Equação 7 mostra que, para uma reação de segunda ordem, um gráfico de $1/[A]_t$ em função de t deve ser uma reta de coeficiente angular k e coeficiente linear igual a $1/[A]_0$.

Portanto, para determinar se uma reação é de segunda ordem em um reagente, lance em gráfico o inverso da concentração em função do tempo para ver se o resultado é uma reta. Se for reta, então a reação é de segunda ordem e a inclinação da reta é igual a k .

EX. 2H.7 Cálculo da constante de velocidade de segunda ordem

Muitos compostos orgânicos podem sofrer isomerização. O isopropano, por exemplo, se converte em propeno quando aquecido a 500 °C.



Calcule a constante de velocidade dessa reação.

Etapa 1. Calcule o coeficiente angular da reta usando dois pontos no gráfico.

Tomando os pontos A e B:

$$\text{coef. angular} = \frac{-8,2 - (-8,6)}{15 \text{ h} - 5 \text{ h}} = -0,04 \text{ min}^{-1}$$

Portanto, como $k = \text{coef. angular}$, $k = 0,04 \text{ min}^{-1}$.

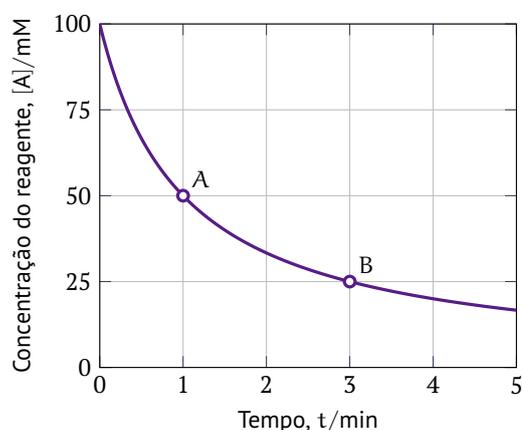
A meia-vida de um reagente em uma reação de segunda ordem é obtida fazendo-se $t = t_{1/2}$ e $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ na Equação 7 e então resolvendo para $t_{1/2}$. A expressão resultante,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (8)$$

mostra que a meia-vida de um reagente em uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração do reagente. A meia-vida aumenta com o avanço da reação e a redução da concentração dos reagentes. Devido a essa variação, a meia-vida não é muito útil para descrever reações com cinética de segunda ordem.

EX. 2H.8 Determinação da ordem da reação pelo método das meias-vidas consecutivas

A decomposição do composto A foi estudada.



Calcule a ordem da reação de decomposição de A.

Etapa 1. Identifique as meias-vidas do decaimento de A.

A concentração de A cai a metade do valor inicial em $t = 1 \text{ s}$ (ponto A) e a um quarto do valor inicial em $t = 3 \text{ s}$ (ponto B). Assim, a primeira meia-vida de A é $t_{1/2} = 1 \text{ s}$ e a segunda meia-vida é $t_{1/2} = 2 \text{ s}$.

Etapa 2. Calcule a ordem da reação de decomposição de A.

De $t_{1/2}/t_{1/2} = 2^{a-1}$.

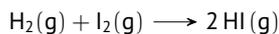
$$2^{a-1} = \frac{4 \text{ s}}{2 \text{ s}} = 2$$

Logo, $a = 2$. A reação de decomposição de A é de segunda ordem.

Uma reação de segunda ordem mantém concentrações baixas de reagente em tempos longos de reação. A meia-vida de uma reação de segunda ordem é inversamente proporcional à concentração do reagente.

Nível I

2H.01 A reação de formação do iodeto de hidrogênio:



foi conduzida em temperatura elevada. A concentração de HI aumentou de $4,2 \text{ mmol L}^{-1}$ para $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em 200 s.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da velocidade média de consumo do iodo.

- A** $3,4 \text{ umol L}^{-1} \text{ s}^{-2}$ **B** $4,5 \text{ umol L}^{-1} \text{ s}^{-2}$
C $6 \text{ umol L}^{-1} \text{ s}^{-2}$ **D** $8 \text{ umol L}^{-1} \text{ s}^{-2}$
E $11 \text{ umol L}^{-1} \text{ s}^{-2}$

2H.02 A reação de Sabatier-Sanderens consiste na hidrogenação catalítica de alcenos ou de alcinos com níquel, para a obtenção de alcanos.

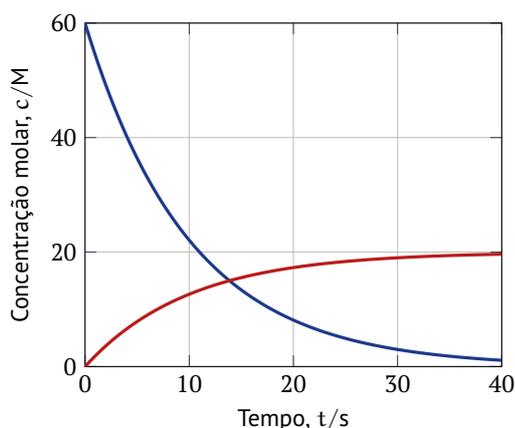
Considere os resultados obtidos na reação de hidrogenação do acetileno, C_2H_2 , formando etano, C_2H_6

t/min	0	4	6	10
$[\text{C}_2\text{H}_2]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	50	38	35	30

Assinale a alternativa que mais se aproxima da velocidade média de consumo do hidrogênio no período de 4 min a 6 min.

- A** $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **B** $1,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
C $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ **D** $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$
E $3,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

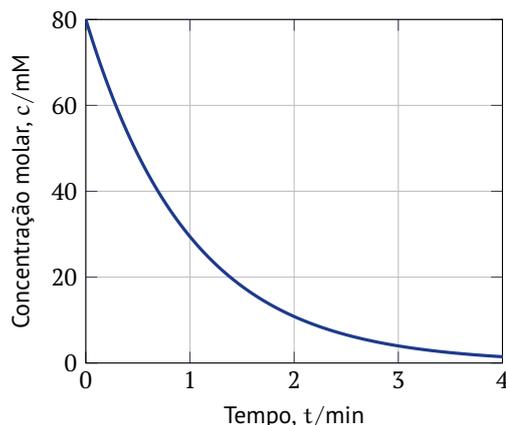
2H.03 As concentrações do reagente A e do produto B, formado pela decomposição de A, foram monitoradas ao longo do tempo.



Assinale a alternativa com a equação química balanceada para a reação de decomposição.

- A** $3\text{A} \longrightarrow \text{B}$ **B** $2\text{A} \longrightarrow \text{B}$ **C** $\text{A} \longrightarrow \text{B}$
D $\text{A} \longrightarrow 2\text{B}$ **E** $\text{A} \longrightarrow 3\text{B}$

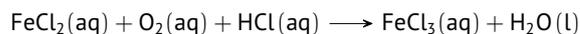
2H.04 A concentração de um reagente foi monitorada ao longo do tempo.



Assinale a alternativa com o instante de tempo em que a velocidade de reação é máxima.

- A** 0 s **B** 1 s **C** 2 s **D** 3 s **E** 4 s

2H.05 Deseja-se estudar a cinética da reação de oxidação do cloreto de ferro(II) em solução aquosa ácida.



Para essa reação:

- Quando a concentração de Fe^{2+} é duplicada, a velocidade da reação aumenta 8 vezes.
- Quando as concentrações de Fe^{2+} e oxigênio são duplicadas, a velocidade da reação aumenta 16 vezes.
- Quando a concentração de todos os reagentes é duplicada, a velocidade da reação aumenta 32 vezes.

Assinale a alternativa com a ordem global da reação.

- A** 2 **B** 3 **C** 4 **D** 5 **E** 6

2H.06 Deseja-se estudar a cinética da reação de combustão do óxido nítrico:



Para essa reação:

- Quando a concentração de NO é duplicada, a velocidade da reação aumenta 4 vezes.
- Quando as concentrações de NO e oxigênio são duplicadas, a velocidade da reação aumenta 8 vezes.

Um reator foi carregado com quantidades iguais de NO e O_2 .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração da taxa inicial de reação após o consumo de 50% do NO.

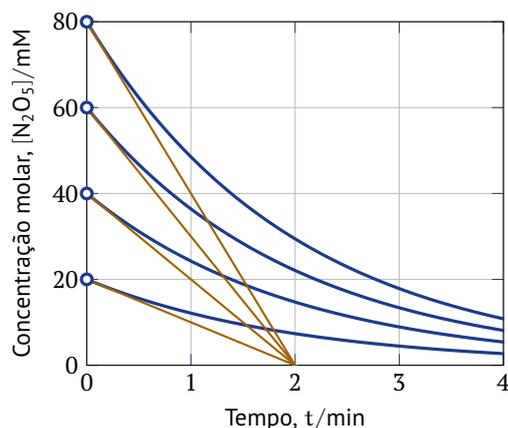
- A** 13% **B** 19% **C** 28% **D** 40% **E** 59%

2H.07 Deseja-se estudar a cinética da reação de decomposição do pentóxido de dinitrogênio:



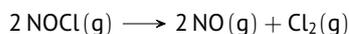
Diferentes quantidades de N_2O_5 , sólido, são adicionadas em diferentes balões de mesmo volume, colocados em um banho de água em 65°C para vaporizar todo o sólido e, então, a espectrometria foi usada para monitorar as concentrações de N_2O_5 em cada frasco à medida que esse se decompôs.

As tangentes de cada curva foram traçadas em $t = 0$.



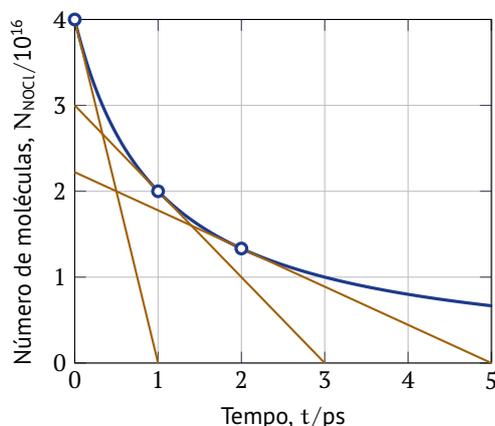
- Determine a ordem da reação em relação ao N_2O_5 .
- Determine a constante de velocidade da reação.

2H.08 Deseja-se estudar a cinética da reação de decomposição do cloreto de nitrosila:



Uma pequena quantidade de NOCl foi introduzida em uma câmara de 1 cm^3 e um laser, que produz um pulso curto de duração muito precisa, foi usado para iniciar a reação. A espectrometria foi usada para monitorar as concentrações de NOCl na câmara à medida que esse se decompôs.

As tangentes à curva foram traçadas em $t = 0$, $t = 1 \text{ ps}$ e $t = 2 \text{ ps}$.



- Determine a ordem da reação em relação ao NOCl .
- Determine a constante de velocidade da reação.
- Determine a constante de velocidade da reação em termos da concentração expressa em mol L^{-1} .

2H.09 Deseja-se estudar a cinética da reação:

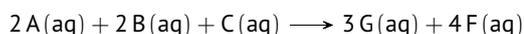


Foram conduzidos quatro experimentos para descobrir como a taxa inicial de formação de N_2 varia quando as concentrações dos reagentes variam.

Expt.	$P_{\text{NO}}/\text{Torr}$	$P_{\text{H}_2}/\text{Torr}$	$v_{\text{N}_2}/\frac{\text{Torr}}{\text{s}}$
1	400	300	1,60
2	400	150	0,80
3	300	400	1,20
4	150	400	

- Determine a lei de velocidade da reação.
- Determine a constante de velocidade da reação.
- Determine a taxa inicial de consumo de NO no expt. 4.

2H.10 Deseja-se estudar a cinética da reação:



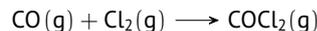
Foram conduzidos cinco experimentos para descobrir como a taxa inicial de formação de G varia quando as concentrações dos reagentes variam.

Expt.	$[\text{A}]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$[\text{B}]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$[\text{C}]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$v_{\text{G}}/\frac{\text{M}}{\text{s}}$
1	10	100	700	0,002
2	20	100	300	0,004
3	20	200	200	0,016
4	10	100	400	0,002
5	50	300	500	

- Determine a lei de velocidade da reação.
- Determine a constante de velocidade da reação.
- Determine a taxa inicial de consumo de A no expt. 5.

2H.11 O fosgênio, COCl_2 , é um gás altamente tóxico usado na síntese de muitos compostos orgânicos.

Deseja-se estudar a cinética da reação de síntese do fosgênio:



Foram conduzidos quatro experimentos para descobrir como a taxa inicial de formação de COCl_2 varia quando as concentrações dos reagentes variam.

Expt.	$[\text{CO}]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$[\text{Cl}_2]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$v_{\text{COCl}_2}/\frac{\text{mM}}{\text{s}}$
1	0,12	0,20	0,121
2	0,24	0,20	0,242
3	0,24	0,40	0,682

- Determine a lei de velocidade da reação.
- Determine a constante de velocidade da reação.

2H.12 Deseja-se estudar a cinética da reação:



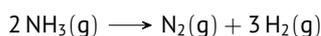
Foram conduzidos quatro experimentos para descobrir como a taxa inicial de consumo de íons I^- varia quando as concentrações dos reagentes variam.

Expt.	$[\text{I}^-]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$[\text{OCl}^-]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$[\text{OH}^-]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$v_{\text{I}^-}/\frac{\text{mM}}{\text{s}}$
1	13	12	100	9,4
2	26	12	100	18,8
3	13	6	100	4,7
4	13	12	200	4,7

a. **Determine** a lei de velocidade da reação.

b. **Determine** a constante de velocidade da reação.

2H.13 A amônia gasosa sofre decomposição em superfície de tungstênio em 800°C conforme a reação:



A constante de velocidade dessa reação é $k_r = 4 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ (para a velocidade de decomposição de NH_3).

Um reator de 1 m^3 foi carregado com 100 mol de amônia e aquecido até 800°C .

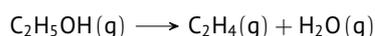
Considere as proposições:

- A reação segue uma cinética de ordem zero.
- A taxa inicial de formação de H_2 é $0,2 \text{ mM s}^{-1}$.
- O tempo necessário para que a concentração de amônia caia pela metade é 12,5 s.
- Após 5 s do início da decomposição, a concentração de N_2 no reator é 10 mM.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

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

2H.14 O etanol gasoso sofre decomposição em superfície de alumina, Al_2O_3 , em 600 K conforme a reação de ordem zero:



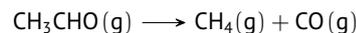
A constante de velocidade dessa reação é $k_r = 1,5 \text{ Torr s}^{-1}$.

Um reator foi carregado com 450 Torr de etanol em 600 K .

Assinale a alternativa que mais se aproxima do tempo necessário para que todo o etanol sofra decomposição.

- A** 1,6 min **B** 2,1 min **C** 2,8 min
D 3,7 min **E** 5 min

2H.15 Na fermentação da cerveja, o etanal, que tem o cheiro de maçã verde, é um intermediário na formação do etanol. O etanal se decompõe conforme a reação:



A constante de velocidade dessa reação é $k_r = 1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ em uma temperatura elevada.

Um reator foi carregado com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanal e aquecido.

Considere as proposições:

- A reação segue uma cinética de primeira ordem.
- A taxa inicial de decomposição do CH_3CHO é $0,15 \text{ mM s}^{-1}$.
- O logaritmo da concentração de CH_3CHO diminui linearmente com o tempo.
- Após 40 min do início da decomposição, a concentração de CH_3CHO no reator é $2,7 \text{ mmol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

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

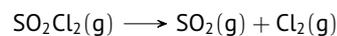
2H.16 Os bloqueadores beta são fármacos usados no controle da hipertensão. É importante que os médicos saibam em quanto tempo um bloqueador beta é eliminado do organismo.

Um paciente recebeu 20 mg de um bloqueador beta que é eliminado em um processo de primeira ordem com constante de velocidade $k_r = 7,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ na temperatura normal do corpo, 37°C .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa do fármaco permanece no organismo 5 h após a administração.

- A** 1,3 mg **B** 1,6 mg **C** 2 mg
D 2,5 mg **E** 3,2 mg

2H.17 O cloreto de sulfúria sofre decomposição conforme a reação de primeira ordem:



A constante de velocidade dessa reação é $k_r = 3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do tempo necessário para que a concentração de SO_2Cl_2 seja reduzida até 10% de sua concentração inicial.

- A** 6,4 h **B** 9,1 h **C** 13 h **D** 18 h **E** 26 h

2H.18 O RDX é um explosivo amplamente empregado em aplicações militares. Em solução aquosa, sob condições controladas, o RDX sofre decomposição conforme a reação de primeira ordem:



Em um experimento, 100 mL de uma solução de RDX em água com a concentração inicial de 2 mol L^{-1} foi aquecida e os gases liberados foram coletados em um balão rígido de 500 mL em 300 K .

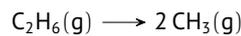
A taxa de decomposição foi monitorada pela medida da pressão parcial do gás CO coletado.

A pressão parcial do CO subiu de zero a 200 kPa em 16 min.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante de velocidade da reação (para a velocidade de decomposição do RDX).

- A** $1,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ **B** $3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ **C** $7,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
D $1,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ **E** $2,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

2H.19 O etano forma radicais metila em 700 °C, conforme a reação de primeira ordem:



A constante de velocidade dessa reação é $k_r = 2 \text{ h}^{-1}$ (para a velocidade de decomposição do C_2H_6).

Considere as proposições:

1. A concentração de etano diminui exponencialmente com o tempo.
2. A velocidade inicial de consumo de etano permanece constante durante a reação.
3. O tempo de meia-vida do etano é cerca de 20,8 min.
4. O tempo de meia-vida do etano independe de sua concentração inicial.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

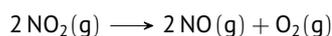
- A** 1 e 3 **B** 1 e 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

2H.20 Em 1972, trigo contaminado com metil-mercúrio foi liberado para consumo humano no Iraque, resultando em 459 mortes. A meia-vida do metil-mercúrio no organismo é de 70 dias.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do tempo após a ingestão necessário para que a quantidade de metil-mercúrio caia a 10% do valor inicial

- A** 138 d **B** 230 d **C** 385 d
D 643 d **E** 1080 d

2H.21 O dióxido de nitrogênio sofre decomposição em 570 K conforme a reação:



A constante de velocidade dessa reação é $k_r = 0,54 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (para a velocidade de decomposição do NO_2).

Um reator foi carregado com $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de dióxido de nitrogênio e aquecido até 570 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do tempo necessário para que a concentração de NO_2 seja reduzida até $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

- A** 4,2 s **B** 6 s **C** 8,5 s **D** 12 s **E** 17 s

2H.22 O butadieno sofre dimerização em temperaturas elevadas conforme a reação de Diels-Alder, de segunda ordem:



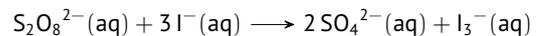
Quando a concentração inicial de butadieno é $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o tempo necessário para 80% de dimerização é 11,4 s

Assinale a alternativa que mais se aproxima do tempo de meia-vida do C_4H_6 em um reator com concentração inicial $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

- A** 2 s **B** 2,8 s **C** 3,8 s **D** 5,2 s **E** 7,1 s

Nível II

2H.23 A reação do relógio de iodeto é um exemplo comum em química. Como parte do experimento, o íon I_3^- é gerado na reação:



A reação é de primeira ordem em relação ao $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e em relação ao iodeto.

Em um experimento, foi preparada uma solução com concentração inicial 200 mmol L^{-1} de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de I^- . Após 346 ms, metade dos íons iodeto foram consumidos.

- Determine** a constante de velocidade da reação (para o consumo de iodeto).
- Determine** a taxa de consumo do íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ quando 80% do iodeto foi consumido.

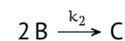
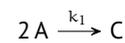
2H.24 O ácido pirúvico é um intermediário na fermentação de grãos. Durante a fermentação, a enzima piruvato decarboxilase faz o piruvato eliminar dióxido de carbono. A reação é de primeira ordem em relação ao íon piruvato à enzima,

Em um experimento, 200 mL de uma solução de piruvato em água com a concentração inicial de 3 mmol L^{-1} foram selados em um balão rígido de 500 mL em 300 K. A concentração de enzima permaneceu constante em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A eliminação de CO_2 na reação foi seguida pela medida da pressão parcial desse gás.

A pressão parcial de CO_2 subiu de zero a 400 Pa em 500 s.

- Determine** a meia-vida do piruvato nesse experimento.
- Determine** a constante de velocidade da reação.

2H.25 Dois isômeros A e B se decompõem com cinética de segunda ordem formando o composto C:



Sendo $k_1 = 0,25 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Em um experimento, uma solução é preparada com 10 mmol L^{-1} de A e 25 mmol L^{-1} de B. Após três minutos, a concentração de C é $3,7 \text{ mmol L}^{-1}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do valor da constante cinética k_2 .

- A** $0,11 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ **B** $0,22 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
C $2,20 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ **D** $0,44 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
E $4,40 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

2H.26 Considere a reação química:



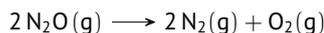
A lei de velocidade para essa reação em 293 °C é:

$$-v_A = (0,25 \text{ h}^{-1})P_A$$

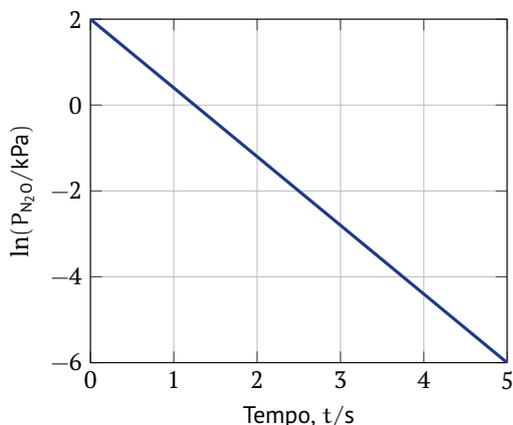
Um reator químico, projetado com uma válvula de alívio de pressão que é acionada a 8,5 atm, contém uma mistura gasosa composta por quantidades iguais do reagente A e de uma substância inerte B, a 10 °C e 2 atm. Ao elevar rapidamente a temperatura do reator para 293 °C, o reagente A começa a se decompor.

- Determine o tempo até que a válvula de alívio seja acionada.
- Determine a composição do reator no momento de acionamento da válvula.
- Determine a quantidade máxima de mistura gasosa que pode ser adicionada ao reator sem que a válvula de alívio seja acionada.

2H.27 Deseja-se estudar a cinética da reação de decomposição do óxido nítrico em 1000 K

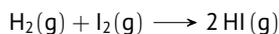


Em um experimento, um reator foi carregado com 100 kPa de N₂O e a pressão parcial desse gás foi monitorada ao longo do tempo.



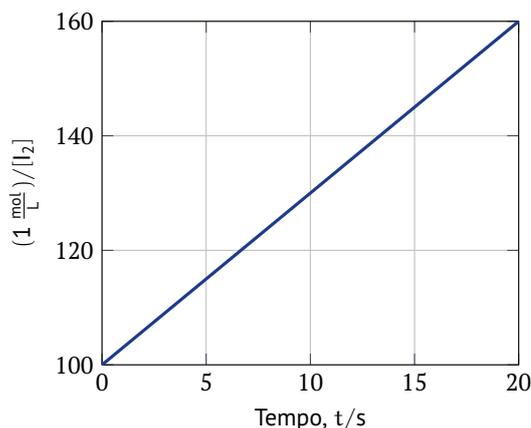
- Determine a ordem da reação.
- Determine a constante de velocidade da reação (para a decomposição do N₂O).
- Determine a taxa inicial de formação de O₂ quando a pressão parcial de N₂O é 30 atm.

2H.28 Deseja-se estudar a cinética da reação de formação do iodeto de hidrogênio em 800 K



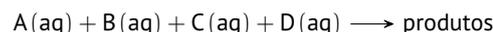
A reação é de primeira ordem em relação ao gás hidrogênio.

Em um experimento, quantidades iguais dos gases H₂ e I₂ foram misturados e a concentração de I₂ foi monitorada ao longo do tempo por espectroscopia.

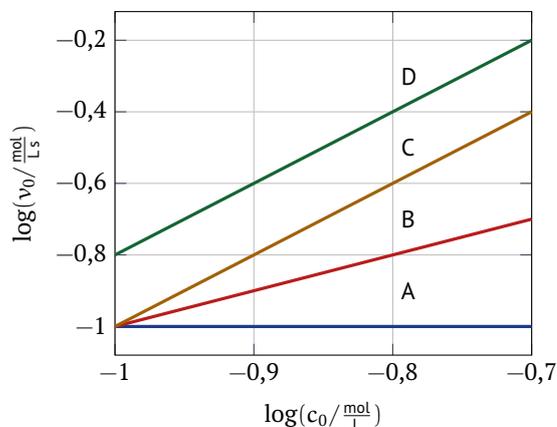


- Determine a ordem da reação em relação ao I₂.
- Determine a constante cinética da reação (para a formação do HI).
- Determine a taxa inicial de formação de HI quando a concentração de H₂ é 2 mol L⁻¹ e a de I₂ é 3 mol L⁻¹.

2H.29 Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas reagem entre si, à pressão e temperatura constantes:



Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração, c₀, da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação, v₀, em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados a seguir.



Assinale a alternativa com a ordem total da reação.

- A** 3 **B** 4 **C** 5 **D** 6 **E** 7

2H.30 Considere a reação química:



Um reator contém 20 atm de uma mistura gasosa contendo 80% da substância A e 20% do inerte I em volume. Os resultados a seguir foram obtidos no estudo da cinética dessa reação:

t/min	0,89	2,08	3,75	6,25	10,42
P/atm	21	22	23	24	25
v/ _{atm} / _{min}	1,96	1,44	1,00	0,64	0,36

- a. **Determine** a ordem da reação.
- b. **Determine** a constante de velocidade da reação.
- c. **Determine** a composição do reator em 10,42 min.

2H.31 Considere os resultados obtidos no estudo cinético da decomposição da substância A.

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

Determine a constante de velocidade da reação

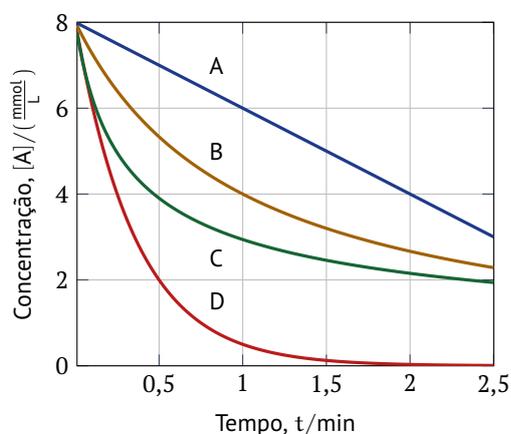
2H.32 Considere os resultados obtidos no estudo cinético da decomposição de três substâncias, A, B e C

t/s	200	210	220	230	240
$[A]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,8000	0,7900	0,7800	0,7700	0,7600
$[B]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,8333	0,8264	0,8196	0,8130	0,8064
$[C]/\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,8186	0,8105	0,8024	0,7945	0,7866

Assinale a alternativa com a ordem da cinética de decomposição de A, B e C, respectivamente.

- 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.

2H.33 Considere os resultados obtidos no estudo cinético da decomposição de quatro substâncias, A, B, C e D.



Assinale a alternativa com a substância que sofre decaimento com cinética de terceira ordem.

- A** A
- B** B
- C** C
- D** D
- E** N

Gabarito: Nível I

- 2H.01 **B** 2H.02 **E** 2H.03 **A** 2H.04 **A** 2H.05 **D** 2H.06 **B**
- 2H.13 **D** 2H.14 **E** 2H.15 **E** 2H.16 **C** 2H.17 **C** 2H.18 **C**
- 2H.19 **D** 2H.20 **B** 2H.21 **D** 2H.22 **E**

- 2H.07 a. Reação de ordem 1.
b. $k_r = 5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (para a decomposição de N_2O_5).
- 2H.08 a. Reação de ordem 2.
b. $k_r = 2,5 \times 10^{-29} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (para a decomposição de NOCl).
c. $k_r = 1,5 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 2H.09 a. $v_{\text{N}_2} = k_r P_{\text{NO}}^2 P_{\text{H}_2}$
b. $k_r = 3,3 \times 10^{-8} \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$
c. $0,6 \text{ Torr s}^{-1}$
- 2H.10 a. $v_G = k_r [A][B]^2$
b. $k_r = 20 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
c. 60 mM s^{-1}
- 2H.11 a. $v_{\text{COCl}_2} = k_r [\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$
b. $k_r = 11 \text{ M}^{-3/2} \text{ s}^{-1}$
c. $0,6 \text{ Torr s}^{-1}$
- 2H.12 a. $v_{\text{I}^-} = k_r \frac{[\text{I}^-][\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}$
b. $k_r = 60 \text{ s}^{-1}$

Gabarito: Nível II

- 2H.25 **C** 2H.29 **C** 2H.32 **C** 2H.33 **C**

- 2H.23 a. $10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
b. $0,2 \text{ mM s}^{-1}$
- 2H.24 a. 68 min
b. $3,4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 2H.26 a. 6 h
b. $P_A = 0,5 \text{ atm}, P_B = 2 \text{ atm}, P_C = 2,25 \text{ atm}, P_D = 0,75 \text{ atm}, P_E = 0,75 \text{ atm}$
c. 1,7 atm
- 2H.30 a. Segunda ordem
b. $0,01 \text{ min atm}^{-1}$
c. $P_A = 6 \text{ atm}, P_B = 14 \text{ atm}, P_C = 4 \text{ atm}$
- 2H.31 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$