

CEEP – Química – Prof Paulo Ribeiro de Oliveira – www.geocities.com/guri.geoProblemas de Cinética

01. (FÁCIL) A decomposição do pentóxido de dinitrogênio resulta em dióxido de nitrogênio e gás oxigênio, necessitando de 103,4 KJ/mol de energia de ativação. Com base nestas informações, faça o que se pede...

- Desenvolva a equação e a balanceie.
- Desenvolva a Lei de Velocidade para esta reação.
- Esboce num gráfico de Energia *versus* caminho de reação a situação reacional.

02. (MÉDIA) Explique como os reagentes podem chegar a formar o complexo ativado e deste chegar a formar os produtos.

03. (DIFÍCIL) A decomposição térmica de certa nitrila resultou na síntese da tabela abaixo:

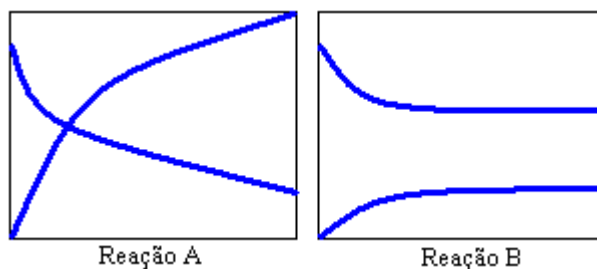
t (10 ³ seg)	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00
[nitrila] (mol/L)	1,10	0,86	0,67	0,52	0,41	0,32	0,25

O estudo da cinética desta reação nos diz que é uma reação de 1ª ordem cuja constante é 1,2.10⁻⁴/seg, donde se tira que $\ln[\text{nitrila}] = \ln[\text{nitrila}]_0 - kt$. Responda:

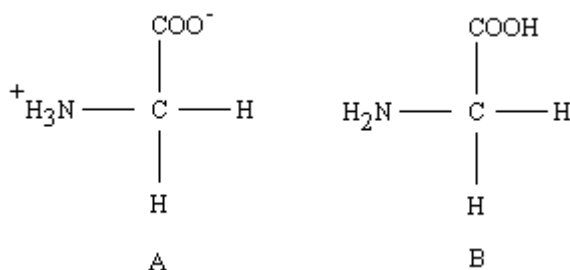
- Quanto tempo se passará até que a [nitrila] caia pela metade?
- Explique por que a velocidade média da reação diminui com o passar do tempo.

Problemas de Equilíbrio

04. (FACIL) Qual das duas reações abaixo possui maior valor de K. Justifique sua resposta com base na Lei de Guldberg-Waage.



05. (MÉDIA) A glicina é um aminoácido cujo pKa $\alpha\text{-COO}^-$ é de 2,35 e o pKa para o $\alpha\text{-NH}_3^+$ é de 9,78. De posse das possíveis estruturas da glicina, qual das duas possibilidades se mantém por mais tempo? Justifique a sua resposta.



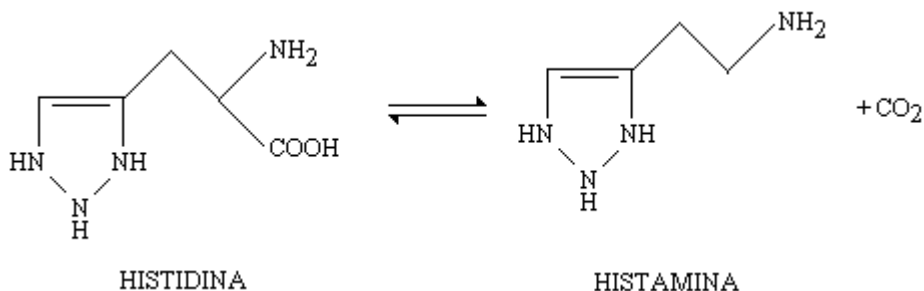
06. (DIFÍCIL) Usando a Lei de Guldberg-Waage e a Equação de Clapeyron, prove que $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ para um gás.

Problemas Gerais

07. (FACIL) Os dados da tabela seguinte aplicam-se à reação, $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HBr}$. Determine a velocidade média entre os tempos $t = 3,15\text{h}$ e $t = 30,80\text{h}$.

t (h)	0	3,15	6,20	10,00	18,30	30,80
$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ (10^{-2} mol/L)	10,39	8,96	7,76	6,39	3,53	2,07

08. (FACIL) Nas condições de reação de descarboxilação de $0,82$ mol/L de histidina por meio de uma enzima descarboxilase, foi detectado um resto de $0,05$ mol/L desta enzima e geração de $0,77$ mol/L de CO_2 .



Com base nestas informações, responda:

- Qual o valor da constante de equilíbrio?
- Qual o rendimento desta reação? (Grau de equilíbrio da reação)
- Após a reação é possível cristalizar quantos gramas de histamina?

OBS: No meio reacional celular, as substâncias estão em meio aquoso, porém, a lei de Guldberg-Waage vale como se as substâncias fossem gasosas.

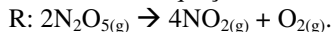
09. (MEDIA) o óxido de dinitrogênio se decompõe em nitrogênio e oxigênio. Os estudos desta reação mostram que a constante de equilíbrio gira em torno de 5. Quais são as massas dos compostos no equilíbrio, se inicialmente se tinha $0,5$ M de óxido de dinitrogênio em vaso aberto? (**CUIDADO** COM O TERMO 'VASO ABERTO')

10. (DIFICIL) Barrilha, carbonato de sódio impuro, é um insumo básico da indústria química. Uma amostra de barrilha de 10g foi totalmente dissolvida com 800 mL de HCl $0,2\text{M}$ numa reação que demorou 195 segundos. O excesso de HCl foi neutralizado com 250mL de NaOH $0,1\text{M}$. Com base nestas informações, responda:

- Qual é a velocidade média da reação, em mol/seg?
- Qual a porcentagem de pureza da amostra de carbonato de sódio?

01.

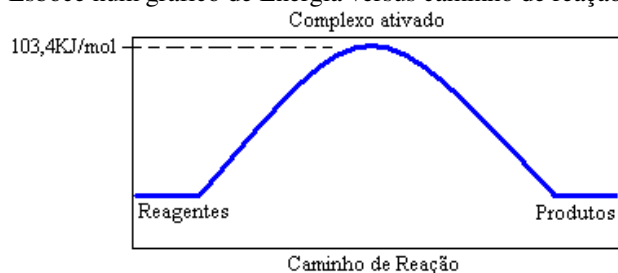
Desenvolva a equação e a balanceie.



Desenvolva a Lei de Velocidade para esta reação.

$$R: v = k[N_2O_5]^2$$

Esboce num gráfico de Energia versus caminho de reação a situação reacional.



02.

R: Os reagentes devem estar colidindo uns com os outros, gerando energia mínima e um número de colisões efetivas capazes de alcançar o complexo ativado. Como esta espécie é instável, haverá quebra de ligações com abaixamento do nível de energia. O problema não dá uma equação termoquímica de modo que não se pode dizer se a reação é endo ou exotérmica.

03.

Quanto tempo se passará até que a [nitrila] caia pela metade?

$$R: \ln 0,55 = \ln 1,10 - 1,2 \times 10^{-4} \cdot t$$

$$-5,98 \times 10^{-1} = 9,53 \times 10^{-2} - 1,2 \times 10^{-4} \cdot t$$

$$t = 5\,776 \text{ seg}$$

Explique por que a velocidade média da reação diminui com o passar do tempo.

É um fator estatístico: quanto menos reagentes, menos colisões efetivas e a velocidade diminui com o passar do tempo.

04.

R: Reação A. Quanto maior o K, maiores são as chances de uma boa quantidade de produto ser formado, logo segundo a lei de Guldberg-Waage: $K = \frac{[\text{PRODUTO}]}{[\text{REAGENTE}]}$ a $[\text{PRODUTO}]$ será maior que $[\text{REAGENTE}]$ resultando em grandes valores de K.

05.

R: Conformação A. O baixo valor de pKa para COO^- indica que a Gly está na maior parte do tempo dissociada e o alto valor de pKa para NO_3^+ indica que esta estrutura fica na maior parte do tempo associada.

06.

R: A equação de clapeyron é $pV = nRT$ e a Lei da ação das Massas é:

$K_c = \frac{[\text{PRODUTO}]}{[\text{REAGENTE}]}$, ora, numa condição onde $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ pode ser escrita em termos de pressão dos gases em reação, teremos:

$$K_p = \frac{pC^c pD^d}{pA^a pB^b},$$

como

$$p = \frac{nRT}{V},$$

substituindo temos...

$$Kp = \frac{\left(\frac{n_C RT}{V}\right)^c \left(\frac{n_D RT}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A RT}{V}\right)^a \left(\frac{n_B RT}{V}\right)^b}$$

colocando em evidência RT e as potências, temos:

$$Kp = \frac{\left(\frac{n_C}{V}\right)^c \left(\frac{n_D}{V}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a \left(\frac{n_B}{V}\right)^b} RT^{(c+d)-(a+b)}$$

que reduz a

$$Kp = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{\Delta n}$$

como as concentrações são equivalentes a Kc, temos:

$$Kp = Kc RT^{\Delta n}$$

07.

$$v = \frac{\Delta[(CH_3)_3CBr]}{\Delta t}$$

$$v = \frac{2,07 \times 10^{-2} - 8,96 \times 10^{-2}}{30,80 - 3,15}$$

$$v = 2,49 \times 10^{-3} \frac{mol/L}{hora}$$

08.

Qual o valor da constante de equilíbrio?

R:

	Histidina	Histamina	CO ₂
INÍCIO	0,82 M	0	0
REAÇÃO	0,77 M	0,77 M	0,77 M
EQUILÍBRIO	0,05 M	0,77 M	0,77 M

$$Kc = \frac{[Hista\ min\ a][CO_2]}{[Histidina]}$$

$$Kc = \frac{0,77 \cdot 0,77}{0,05}$$

$$Kc = 1,18 \times 10^1$$

Qual o rendimento desta reação? (Grau de equilíbrio da reação)

$$R: \% \alpha = \frac{[Hista\ min\ a]_{reagiu}}{[Hista\ min\ a]_{inicial}} \times 100$$

$$\% \alpha = \frac{0,77}{0,82} \times 100$$

$$\% \alpha = 93,9\%$$

Após a reação é possível cristalizar quantos gramas de histamina?

$$R: PM_{\text{histamina}} = 101 \text{ g}; 101 \times 0,77 \text{ mol/L} = 77 \text{ g/L}$$

OBS: No meio reacional celular, as substâncias estão em meio aquoso, porém, a lei de Guldberg-Waage vale como se as substâncias fossem gasosas.

09.

	$2N_2O$	$2N_2$	O_2
INICIO	0,5 M	0	0
REAÇÃO	-2x M	2x	1x
EQUILÍBRIO	0,5 - 2x	2x	1x

$K_c = \frac{[N_2]^2 [O_2]}{[N_2O]^2}$, como se fala em vaso aberto a reação se processa liberando para o meio estes gases, que já

estão em grande concentração no ambiente. Sendo assim as concentrações dos produtos são constantes e

pode-se dizer que:
$$\frac{K_c}{[N_2]^2 [O_2]} = \frac{1}{[N_2O]^2},$$

donde

$$K'c = \frac{K_c}{[N_2]^2 [O_2]},$$

então...

$$K'c = 5 = \frac{1}{[N_2O]^2} = \frac{1}{(0,5 - 2x)^2},$$

cujas raízes são: $X' = 2,64 \times 10^{-2}$ e $X'' = 4,74 \times 10^{-1}$.

Donde X'' não pode ser o valor que se deseja.

Então as massas dos compostos são:

$$N_2O \rightarrow (0,5 - 2 \cdot 2,64 \times 10^{-2}) \cdot 44 \text{ g} \rightarrow 19,7 \text{ g}$$

$$N_2 \rightarrow (2 \cdot 2,64 \times 10^{-2}) \cdot 28 \text{ g} \rightarrow 0,053 \text{ g}$$

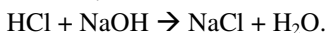
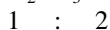
$$O_2 \rightarrow 2,64 \times 10^{-2} \cdot 32 \text{ g} \rightarrow 0,854 \text{ g}$$

10.

R: Antes de resolver temos de preparar os cálculos:

a) Como $0,068 \text{ mol} / 195 \text{ seg} = 3,49 \times 10^{-4} \text{ mol/seg}$ é a velocidade média da reação.

b) $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$.



$$n_{\text{soda}} = M \cdot V = 0,1 \cdot 0,25 = 0,025 \text{ mol de Soda.}$$

Como a proporção entre NaOH e HCl é 1:1, temos um excesso de 0,025 mol de HCl na solução.

$$n_{\text{HCl antes da reação}} = M \cdot V = 0,2 \cdot 0,8 = 0,160 \text{ mol de HCl antes da reação.}$$

$$n_{\text{HCl que reagiu}} = 0,160 - 0,025 = 0,135 \text{ mol}$$

Como a relação entre carbonato e ácido é 1:2, a quantidade de carbonato que reagiu foi de $0,135 \div 2 = 0,068 \text{ mol de carbonato.}$

$$106 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ mol de carbonato}$$

$$x \rightarrow 0,068 \text{ mol}$$

$$x = 7,2 \text{ g, logo a pureza é de } 7,2/10 \cdot 100 = 72\% \text{ de pureza}$$