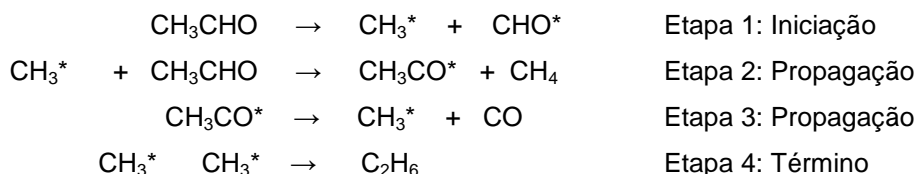


Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química: Exercícios – Capítulo 2 – Reações Não Elementares

1 - (P2 – 2011) - A reação de decomposição térmica do acetaldeído é: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$
Um mecanismo proposto para explicar esta decomposição é:



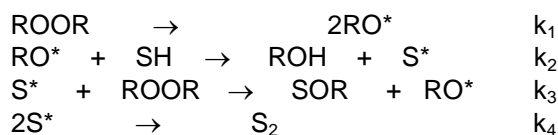
Usando a hipótese do estado estacionário, determine a equação de velocidade de formação do CH_4

Observações:

(i) - O CHO^* produzido, na primeira etapa, reage para formar pequenas quantidades de diversas substâncias. Isto conduz a diversas outras etapas não apresentadas aqui, pois não são relevantes para o estudo da velocidade desta reação.

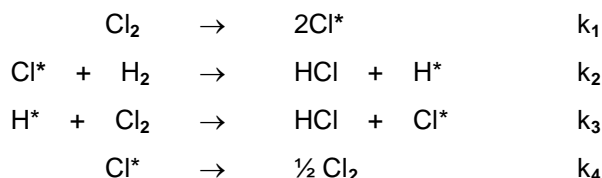
(ii) - Estudos experimentais sugerem esta é uma reação de ordem 1,5.

2 - (P2 – 2001) - Considere a seguinte sequência de reações para a decomposição de um peróxido do tipo ROOR em um solvente do tipo SH.



Demonstre que: $-\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = X[\text{ROOR}] + Y[\text{ROOR}]^{\frac{3}{2}}$ e determine as constantes X e Y.

3 – (P2 – 2006) - A reação fotoquímica entre hidrogênio e cloro para formar cloreto de hidrogênio ocorre de acordo com o seguinte mecanismo:



Deduzir a equação de velocidade de formação do cloreto de hidrogênio.

4 - (P2 – 2008) - O composto AB_2 é formado a partir de uma estequiometria muito simples: $\text{AB} + \text{B} \rightarrow \text{AB}_2$. Entretanto esta não é uma reação elementar e em função disto foi realizado um minucioso estudo em laboratório, onde após uma série de experimentos observou-se os seguintes fatos:

A - No início dos experimentos nada se pode afirmar a respeito da ordem da reação.

B - No final dos experimentos, a reação parece ser de primeira ordem em relação ao reagente AB.

C - A introdução do produto AB_2 na alimentação não afeta a velocidade da reação

Para tentar explicar o comportamento cinético desta reação foram propostos dois mecanismos :



Determine a equação de velocidade em função do produto AB_2 para cada um dos dois mecanismos e verifique se as observações apuradas são válidas para algum deles. Justifique a sua resposta.

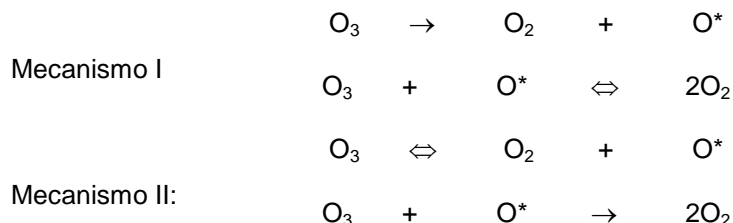
Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química: Exercícios – Capítulo 2 – Reações Não Elementares

5 - (P2 – 1999) - A decomposição térmica do ozônio, $O_3(g) \rightarrow 3/2 O_2(g)$ foi amplamente estudada e diversos mecanismos de reação foram propostos a partir das seguintes observações experimentais:

- A) no início da reação, a mesma parece ser de primeira ordem em relação ao reagente.
- B) no final da reação, os dados experimentais se ajustam a uma equação de ordem global igual a um.
- C) a introdução do produto $O_{2(g)}$ na alimentação diminui a velocidade da reação.

Foram propostos dois mecanismos para tentar explicar as observações experimentais:



Determine:

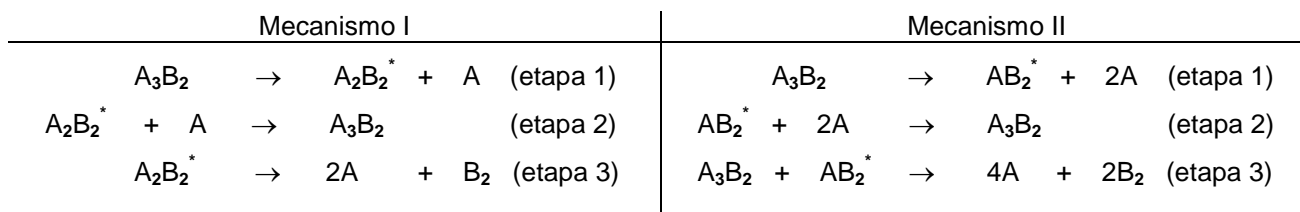
- a) a equação de velocidade para o mecanismo I em função da concentração do O_3 .
- b) a equação de velocidade para o mecanismo II em função da concentração do O_3 .
- c) analisando as equações de velocidade encontradas para cada mecanismo, verifique se as observações experimentais se ajustam a alguns dos mecanismos.

6 - (P2 – 2009) - O composto A_3B_2 decompõe-se conforme a seguinte estequiometria: $A_3B_2 \rightarrow 3A + B_2$. Esta é uma reação não elementar e a busca da sua equação de velocidade foi feita através de duas etapas distintas.

Etapla I – Experimental – A reação foi realizada várias vezes e foi possível observar o seguinte:

- A – No início da reação, ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente.
- B – No final da reação, ela parece ser de segunda ordem em relação ao reagente.
- C – A introdução do produto B_2 na alimentação não afeta a velocidade da reação.
- D – A introdução do produto A na alimentação diminui a velocidade da reação.

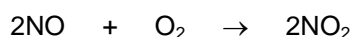
Etapla II – Teórica – Dois mecanismos de velocidade foram propostos com o objetivo de verificar se algum deles poderia explicar as observações experimentais verificadas.



A - Determine a equação de velocidade desta reação em função do reagente A_3B_2 para os dois mecanismos.

B - Verifique se as observações experimentais são válidas para alguns dos mecanismos. Explique a sua resposta.

7- (P2 – 2007) - O composto NO se decompõe segundo a estequiometria:



Esta reação foi submetida a uma série de testes em laboratório e as seguintes observações experimentais foram verificadas para a velocidade de consumo do reagente NO:

No início da reação:

- A - ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente NO e
- B - a velocidade é independente da concentração do O_2 .

No final da reação:

- C - ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente O_2 e
- D - a velocidade é diretamente proporcional à concentração do NO_2

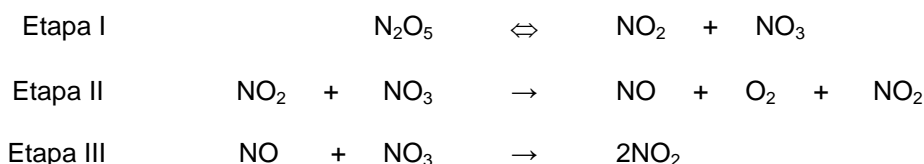
Escola de Engenharia de Lorena - USP
Cinética Química: Exercícios – Capítulo 2 – Reações Não Elementares

Dois prováveis mecanismos foram propostos para tentar explicar a velocidade desta reação.

Mecanismo I	Mecanismo II
$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^* \text{ (etapa 1)}$	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}^* \text{ (etapa 1)}$
$\text{N}_2\text{O}_2^* \rightarrow 2\text{NO} \text{ (etapa 2)}$	$\text{NO}_2 + \text{O}^* \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 \text{ (etapa 2)}$
$\text{N}_2\text{O}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 \text{ (etapa 3)}$	$\text{NO} + \text{O}^* \rightarrow \text{NO}_2 \text{ (etapa 3)}$

Determine a equação de velocidade de cada um dos mecanismos e verifique se todas as observações experimentais são válidas para algum dos mecanismos. Qual a sua conclusão?

8 - (P2 – 2010) - A reação de decomposição do pentóxido de nitrogênio ($2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$) é uma reação não elementar e sabe-se que ela ocorre através de um mecanismo com várias etapas. Um dos mecanismos propostos, no qual se considera o NO e NO₃ como intermediários ativos, é:

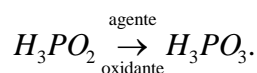


A) Demonstre que este mecanismo conduz a uma equação de velocidade de primeira ordem do tipo: $-\text{r}_{\text{N}_2\text{O}_5} = k^*[\text{N}_2\text{O}_5]$ e determine k^* .

B) Considerando-se que a etapa II é a etapa lenta desta reação, e, portanto a etapa determinante da velocidade da reação, determine a equação de velocidade para esta situação, desconsiderando a etapa III.

C) Quais as possíveis conclusões ao se comparar as equações de velocidade obtidas no item A (onde se considera a etapa III) e no item B (onde não se considera a etapa III)?

9 – (Levenspiel) - Sob influência de agentes oxidantes, o ácido hipofosforoso se transforma em ácido fosforoso.



A cinética dessa transformação tem as seguintes características:

- nas baixas concentrações de agente oxidante:

$$\text{H}_3\text{PO}_3 = k [\text{agenteoxidante}] [\text{H}_3\text{PO}_2]$$

- nas altas concentrações de agente oxidante:

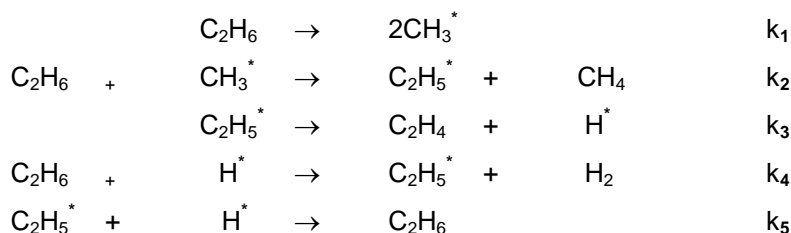
$$\text{r}_{\text{H}_3\text{PO}_3} = k [\text{H}^+][\text{H}_3\text{PO}_2]$$

Para explicar essa cinética, postulou-se que, em presença do cátion hidrogênio, como catalisador normal, o H₃PO₂ transforma-se numa forma ativa de natureza desconhecida. Esse intermediário reage, em seguida, com o agente oxidante, dando H₃PO₃.

Demonstrar que tais hipóteses realmente explicam a cinética observada.

Escola de Engenharia de Lorena - USP
Cinética Química: Exercícios – Capítulo 2 – Reações Não Elementares

10 – (P2 – 2005) - A reação de decomposição do etano ($C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$) teve a sua cinética estudada por F Rice e K. F. Herzfeld em 1934, quando então propuseram o seguinte mecanismo para a reação:

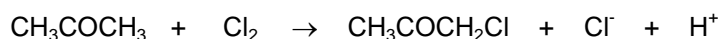


A - Demonstre que a equação de velocidade é a seguinte:

$$-\frac{d(C_2H_6)}{dt} = k'(C_2H_6)$$

B – Qual o valor da constante de velocidade k' em função das constantes de velocidade de cada etapa da reação (k_1 a k_5).

11 – (P2 – 1999) - A cloração da acetona ocorre com a seguinte estequiometria:



Operando em meio ácido diluído em água, constata-se um efeito acelerador dos íons H^+ sobre a velocidade de reação.

Um primeiro estudo da reação é realizado e consiste na realização de três séries de experiências, representadas por A, B e C, onde em cada uma delas fez-se variar as concentrações iniciais dos reagentes, expressas em mol/L. Isto permitiu a obtenção dos valores das relações entre as velocidades iniciais (v_0) de reação. Os resultados encontrados estão apresentados na tabela a seguir :

	$[Cl_2]_0$	$[H_2]_0$	$[acetona]_0$	v_{01}/v_{02}
A	0,111	0,020	1) 0,300	1,98
			2) 0,148	
B	1) 0,138	0,010	0,300	1,02
	2) 0,276			
C	0,305	1) 0,005	0,260	0,50
		2) 0,010		

Um segundo estudo da reação foi teórico, tendo sido proposto um mecanismo de reação que pudesse explicar a equação de velocidade calculada a partir dos resultados experimentais no estudo anterior. O mecanismo proposto foi:

Etapa inicial:	$ \begin{array}{c} CH_3-C-CH_3 \\ \\ O \end{array} + H_3O^+ \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \begin{array}{c} CH_3-C-CH_3 \\ \\ OH^+ \end{array} + H_2O $ <p style="text-align: center;">[íon complexo]</p>
Etapa intermediária	$ \begin{array}{c} CH_3-C-CH_3 \\ \\ OH^+ \end{array} + H_2O \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \begin{array}{c} CH_3-C=CH_2 \\ \\ OH \end{array} + H_3O^+ $ <p style="text-align: center;">[íon complexo] [enol]</p>
Etapa Final	$ \begin{array}{c} CH_3-C=CH_2 \\ \\ OH \end{array} + Cl_2 \xrightarrow{k_5} \begin{array}{c} CH_3-C-CH_2Cl \\ \\ O \end{array} + H^+ + Cl^- $

Escola de Engenharia de Lorena - USP
Cinética Química: Exercícios – Capítulo 2 – Reações Não Elementares

A reação foi feita algumas outras vezes e as seguintes observações foram feitas:

- ◆ a concentração de cloro é muito superior a do íon H^+ ;
- ◆ o estabelecimento do equilíbrio na etapa inicial é quase instantâneo;
- ◆ um enol reage muito mais rapidamente com um halogênio do que com um íon H_3O^+ .

Determinar:

- a) as ordens parciais em relação aos três reagentes iniciais: cloro, acetona e íon H^+ ;
- b) a equação de velocidade do produto $[CH_3COCH_2Cl]$ em função do mecanismo proposto;
- c) o mecanismo proposto justifica as ordens parciais no início da reação?

o que se pode deduzir no que concerne à velocidade da primeira etapa em relação à velocidade das duas outras etapas?

RESPOSTAS

$$1) r_{CH_4} = \frac{(k_1)^{1/2} \times k_2}{(k_4)^{1/2}} \times [CH_3CHO]^{3/2} \quad X = k_1 \quad Y = \left(\frac{2 \times k_1}{k_4}\right)^{1/2} \times k_3$$

$$2) r_{HCl} = \frac{4 \times k_1 \times k_2}{k_4} \times [H_2] \times [Cl_2]$$

	Mecanismo I	Mecanismo II
3	$r_{AB2} = \frac{k_1 \times k_3 \times [AB] \times [B]}{k_2 + k_3}$	$r_{AB2} = \frac{k_1 \times k_3 \times [AB] \times [B]}{k_2 + k_3 \times [B]}$

	Mecanismo I	Mecanismo II
4	$r_{O_3} = -2 \times k_1 \times [O_3]$	$r_{O_3} = \frac{-2 \times k_1 \times k_3 \times [O_3]^2}{k_2 \times [O_2] + k_3 \times [O_3]}$

	Mecanismo I	Mecanismo II
5	$r_{A_3B_2} = -\frac{k_1 \times k_3 \times [A_3B_2]}{k_2 \times [A] + k_3}$	$r_{A_3B_2} = -\frac{2 \times k_1 \times k_3 \times [A_3B_2]^2}{k_2 \times [A] + k_3 \times [A_3B_2]}$

	Mecanismo I	Mecanismo II
6	$r_{NO} = \frac{-2 \times k_1 \times k_3 \times [O_2] \times [NO]}{k_2 + k_3 \times [O_2]}$	$r_{NO} = \frac{-2 \times k_1 \times k_3 \times [O_2] \times [NO]^2}{k_2 \times [NO_2] + k_3 \times [NO]}$

$$8) r_{N_2O_5} = -\left(\frac{k_1 \times k_3}{k_2 + k_3}\right) \times [N_2O_5]$$

$$11) a) v = k \times [acetona] \times [H^+] \quad b) v_p = \frac{\left(\frac{k_1 \times k_3}{k_2 + k_3}\right) \times [A] \times [B] \times [C]}{[B] - \frac{k_3 \times k_4}{(k_2 + k_3) \times k_3} \times [C]}$$