

CINÉTICA QUÍMICA

É a parte da química que estuda a rapidez ou taxa de variação das reações e os fatores que nela influem.

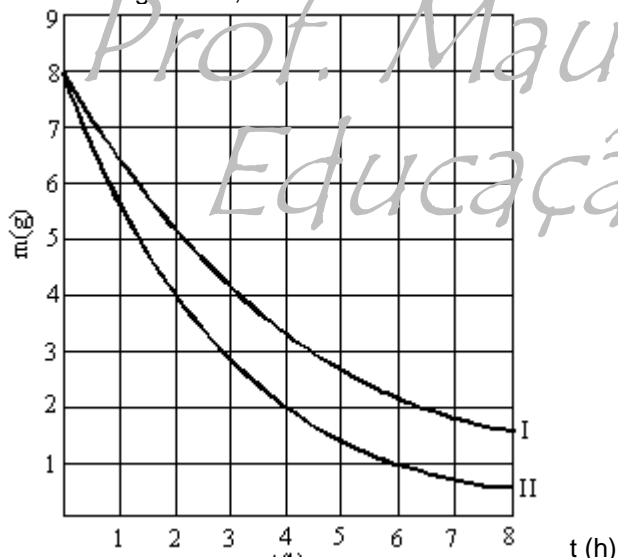
- Antigamente denominada de velocidade¹, é uma medida da rapidez com que são consumidos os reagentes e são formados os produtos da reação. A rapidez depende não só da natureza das substâncias participantes, mas também das condições em que as reações ocorrem.

Taxa Média (Tm)

$$T_m = \frac{\text{Quantidade consumida ou formada}}{\text{Intervalo de tempo}}$$

A taxa de variação média de uma reação pode ser expressa pela velocidade de consumo de um de seus reagentes ou pela velocidade de formação de um de seus produtos.

- 1.(UFC 97) O tempo de validade de um alimento em suas características organolépticas e nutricionais depende da embalagem e das condições ambientais. Um dos tipos de acondicionamento necessário para a conservação de alimentos é a folha-de-flandres, constituída de uma liga de Estanho e aço. Analise o gráfico abaixo, que representa a reação de oxidação entre a embalagem e o meio agressivo, e responda:



- a) em qual das curvas I ou II, a velocidade da reação química é mais acentuada? Justifique.
- b) considerando a área da folha-de-flandres constante, calcule a velocidade média da reação química no intervalo entre duas e quatro horas para a curva de maior corrosão.

¹ Velocidade é uma grandeza vetorial, portanto inadequada para representar a variação das reações. Apesar desse termo ainda aparecer nos livros, usaremos rapidez em todas as expressões.

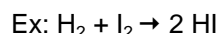
Teoria das Colisões

A reação entre duas espécies químicas é possível apenas se acontecer contato entre elas, um choque que possibilite a reação. Este é o princípio fundamental da teoria das colisões.

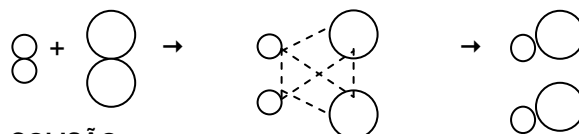
Teoria do Complexo Ativado

Complexo ativado de uma reação é uma estrutura intermediária entre os reagentes e os produtos, com ligações químicas intermediárias entre as ligações dos reagentes e as dos produtos. Nessa estrutura instável ocorre o enfraquecimento das ligações das moléculas reagentes e um fortalecimento das ligações das moléculas dos produtos. Para haver a formação do complexo ativado, duas condições são necessárias:

- I. As partículas (moléculas, íons, átomos) devem colidir numa posição geométrica favorável.



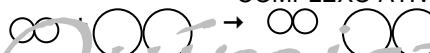
REAGENTES → COMPLEXO ATIVADO → PRODUTOS



COLISÃO EFETIVA

REAGENTES

NÃO FORMA COMPLEXO ATIVADO

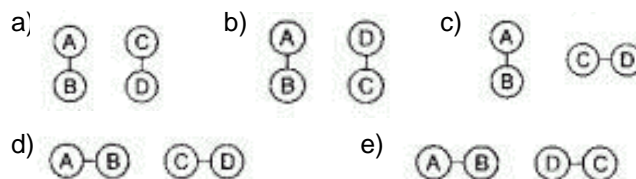


COLISÃO NÃO-EFETIVA

2. (UNIFOR 00.2) Para que a reação representada por $A-B + C-D \rightarrow A-C + B-D$ possa ocorrer:

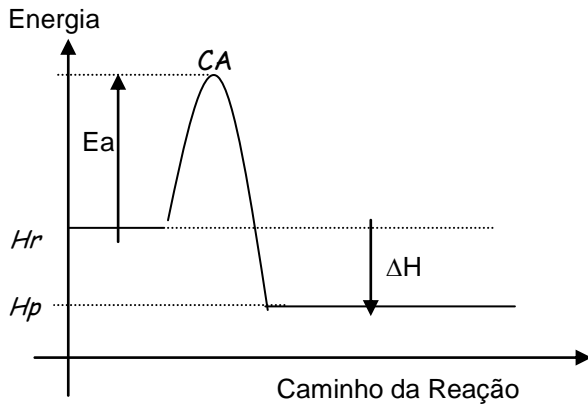
As moléculas AB devem colidir com as moléculas CD;
As moléculas que colidem devem possuir um mínimo de energia necessária à reação;
As colisões moleculares efetivas devem ocorrer com moléculas convenientemente orientadas.

Dentre as orientações abaixo, no momento da colisão, a que deve favorecer a reação em questão é:

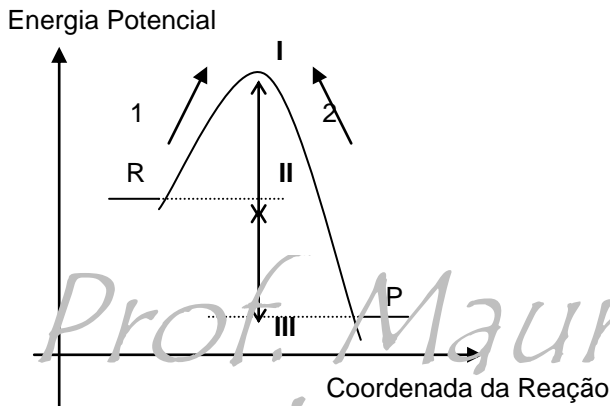


- II. A colisão entre as moléculas deve ocorrer com uma quantidade de energia, chamada energia de ativação. A energia de ativação (E_a) é igual à diferença entre o complexo ativado e os reagentes.

REAÇÃO EXOTÉRMICA



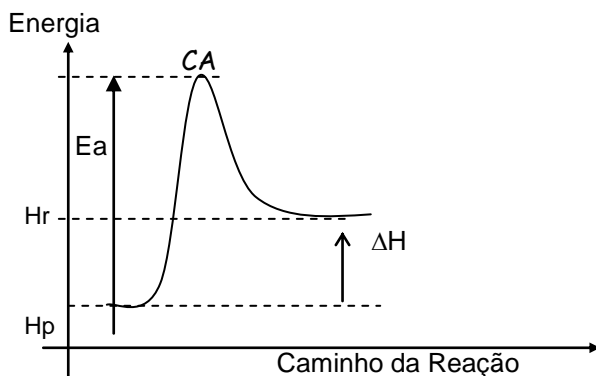
3. (UFC 97) Considere o gráfico abaixo, representando uma reação química do tipo: $R \leftrightarrow P$



Assinale a afirmativa correta:

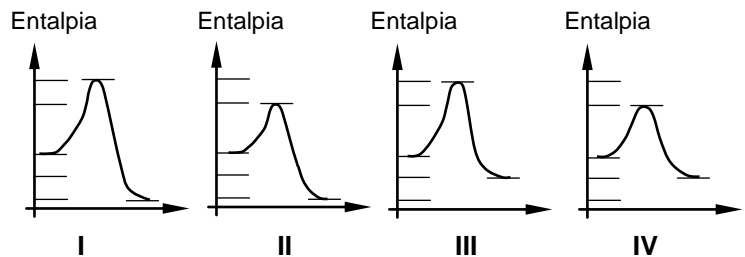
- a reação química no sentido 1 é endotérmica;
- a energia de ativação no sentido 1 é igual a I - III;
- a diferença da energia de ativação nos dois sentidos I - II;
- a reação química no sentido 2 é exotérmica;
- a energia de ativação no sentido 1 é igual a I - II;

REAÇÃO ENDOTÉRMICA



OBS: Quanto maior for a energia de ativação de uma reação, menor será a sua rapidez e vice-versa.

3. (UECE 00.1) Analise as curvas mostradas a seguir. Nelas, encontram-se descritos graficamente alguns padrões idealizados de variação da entalpia no decorrer de reações químicas, abrangendo quatro diferentes possibilidades. Escolha a alternativa na qual se encontra enunciada uma previsão correta para a velocidade de reação e a energia liberada esperadas tendo em vista os valores registrados na curva descrita.



- Curva I: traduz uma maior velocidade de reação associada a uma menor energia liberada
- Curva II: traduz uma maior velocidade de reação associada a uma maior energia liberada
- Curva III: traduz uma menor velocidade de reação associada a uma maior energia liberada
- Curva IV: traduz uma menor velocidade de reação associada a uma menor energia liberada

FATORES QUE MODIFICAM A VELOCIDADE DE UMA REAÇÃO QUÍMICA

a) Temperatura

Aumento da temperatura \Rightarrow Aumento da E_c média das moléculas \Rightarrow Aumento do nº de moléculas com energia $>$ que a $E_a \Rightarrow$ Aumento do nº. de colisões efetivas \Rightarrow Aumento na velocidade da reação

b) Concentração dos reagentes

Aumento na concentração dos reagentes \Rightarrow Aumento do nº de moléculas de reagentes por unidade de volume \Rightarrow Aumento do nº de colisões \Rightarrow Aumento na velocidade da reação.

c) Superfície de contato

Quanto maior for a superfície de contato dos reagentes, maior será a velocidade da reação.

4. (UNIFOR 97.2) Sejam V_1 , V_2 e V_3 as velocidades de reação entre cobre e ácido nítrico, nas relações abaixo:

- Cobre em pó e solução com 0,3 mol/L de ácido.
- Cobre em raspas e solução com 0,2 mol/L de ácido.
- Cobre em lâminas e solução com 0,1 mol/L de ácido.

É correto afirmar que:

- $V_3 = V_2 > V_1$
- $V_3 = V_1 > V_2$
- $V_2 > V_3 > V_1$
- $V_1 > V_2 > V_3$
- $V_1 = V_2 = V_3$

d) Pressões parciais

A velocidade de uma reação em um sistema gasoso, à temperatura constante, é diretamente proporcional ao produto das pressões parciais dos reagentes elevadas a expoentes determinados experimentalmente.

Lei de rapidez de uma reação

A rapidez de uma reação química em um instante qualquer em uma dada temperatura é diretamente proporcional ao produto das concentrações dos reagentes elevadas a expoentes determinados experimentalmente.

$$V = K [A]^X [B]^Y$$

↙ Constante de rapidez

5. (UECE 90.1) Os dados da tabela abaixo referem-se a decomposição do aldeído acético $XCH_3CHO(g) \rightarrow$ Produtos, onde X é o coeficiente do aldeído acético.

[CH ₃ CHO] Mols/litro	Velocidade da reação (v) (mols/litro) segundo ⁻¹
0,1	0,2
0,2	0,8
0,3	1,8
0,6	7,2

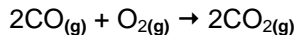
A equação da velocidade desta reação é:

- $v = k[CH_3CHO]^3$
- $v = k[CH_3CHO]^4$
- $v = k[CH_3CHO]^2$
- $v = k[CH_3CHO]^4$

Ordem de uma Reação

É a influência de cada reagente para a velocidade da reação, representada pelo respectivo expoente, ou para a ordem global da reação, a soma dos expoentes aos quais estão elevados os valores das concentrações dos reagentes na equação da velocidade.

6. (UFC 97) A Química Ambiental procura, entre outras coisas, adotar formas de atenuar a emissão de substâncias gasosas que depreciam a qualidade do ar. A reação entre os gases monóxido de carbono e oxigênio para produzir dióxido de carbono, de acordo com a equação abaixo, tem grande importância para o estudo ecológico.



Considerando a reação simples, assinale a alternativa correta:

- A velocidade de formação de dióxido de carbono independe da concentração dos reagentes.
- A velocidade de formação de dióxido de carbono independe da temperatura do ambiente.
- A reação química como mostrada acima não está ajustada em sua estequiometria.
- A reação é de terceira ordem em relação ao monóxido de carbono.

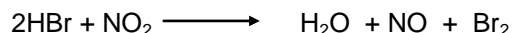
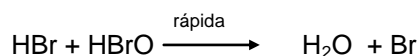
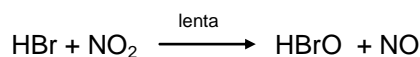
e) A reação é de terceira ordem em relação aos reagentes.

Reação elementar

É quando a ordem da reação é igual à molecularidade, que corresponde ao número de moléculas que reagem. Isto acontece apenas quando a reação se processa em uma única etapa. Quando a reação é elementar, a equação da velocidade pode ser escrita diretamente pelos coeficientes da equação química.

7. (UECE 97.1) Assinale a alternativa correta:

- reação não-elementar é a que ocorre por meio de duas ou mais etapas elementares.
- $2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ é um exemplo de reação elementar porque ocorre por meio de três colisões entre duas moléculas de NO e uma de H₂.
- No processo:



a expressão da velocidade da reação global é dada por: $V = [HBr][HBrO]$

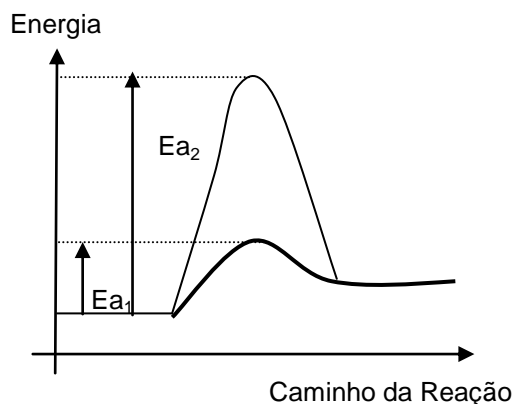
d) se a velocidade de uma reação é dada por $V = K [NO_2][CO]$ sua provável reação será:



Catalisador

“Substância que abaixa a energia de ativação de uma reação, aumentando a rapidez, sem sofrer alteração qualitativa nem quantitativa no fim da reação”.

Representando no gráfico de energia:



$Ea_1 \rightarrow$ energia de ativação com catalisador.

$Ea_2 \rightarrow$ energia de ativação sem catalisador.

8. (UFC 92) A partir do corrente ano, a Autolatina e a Fiat lançam no mercado veículos (Santana e Tempra) equipados com “conversores químicos” – corpos de cerâmica especial ou de metal impregnados com solução de óxidos de Pt, Pd e Rh (catalisadores) que têm a função de transformar alguns gases poluentes

em substâncias não-poluentes, todavia, promovem também a oxidação do SO_2 a SO_3 .

Marque a(s) alternativa(s) correta(s):

01. Os automóveis “emissionados” (equipados com conversores), poluem a atmosfera com H_2SO_4 em decorrência da reação do SO_2 liberado com os vapores d’água.
02. Os catalisadores utilizados nos “conversores químicos” participam como reagentes na troca de gases tóxicos como hidrocarbonetos e CO por H_2O e CO_2 .
04. Instalado no tubo de descarga gasosa dos veículos, o “conversor químico” retém as moléculas poluidoras e deixa passar as não-poluentes, assim, o número de átomos no final do processo é menor do que no seu início.
08. O “conversor” deve ser substituído periodicamente, porque o catalisador com o qual está impregnado, Pt, Pd ou Rh, é consumido durante a reação.
16. Os fatores que permitem a ampla utilização da platina como catalisador são: sua abundância na natureza, seu baixo custo, e o fato de ser um metal pouco nobre.

PREPARAÇÃO PARA EXAMES

1. (UECE 96.2) Seja a reação: $X + Y \rightarrow Z$. A variação na concentração de X em função do tempo é:

X(mol/L)	1,0	0,7	0,4	0,3
Tempo (s)	0	120	300	540

A velocidade média da reação no intervalo de 2 a 5 minutos é:

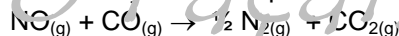
- a) 0,3 mol/L.min.
 - b) 0,1 mol/L.min.
 - c) 0,5 mol/L.min.
 - d) 1,0 mol/L.min.
2. (UECE 98.1) Assinale a alternativa correta.
- a) A proposta do mecanismo de uma reação química deve ser compatível com a lei de velocidade determinada teoricamente.
 - b) A velocidade de uma reação química pode ser aumentada pela adição de um catalisador que interage com os reagentes para aumentar a energia de ativação.
 - c) A lei de velocidade de uma reação química normalmente dá a relação entre a velocidade da reação, as concentrações dos reagentes envolvidos e a constante de velocidade K.
 - d) Quando um catalisador é adicionado em uma reação química ele aparece na equação estequiométrica total da reação.
3. (UFC 00) A legislação brasileira atual obriga todos os veículos a serem equipados com um catalisador no sistema de exaustão dos gases provenientes da combustão da gasolina, para a eliminação de poluentes. Os catalisadores são espécies que aumentam a velocidade de uma reação química,

promovendo um mecanismo alternativo de reação sem, entretanto, participarem da reação propriamente dita.

Com relação às ações dos catalisadores, é correto afirmar que os mesmos diminuem:

- a) a energia de ativação da reação.
- b) a energia cinética média das moléculas dos reagentes.
- c) as interações intermoleculares entre reagentes, facilitando a conversão em produtos.
- d) a estabilidade dos produtos, fazendo com que estes se convertam em intermediários de reação.
- e) o conteúdo energético dos produtos, tornando-os menos estáveis e deslocando o sentido da reação química.

4. (UFC 96.1) O óxido nítrico (NO) e monóxido de carbono (CO) são duas das mais nocivas substâncias poluentes originadas de indústrias químicas e dos sistemas de exaustão de veículos automotores. Um método eficiente para reduzir suas concentrações consiste no uso do catalisador de Monel (uma liga de níquel – cobre), o qual viabiliza cineticamente a reação de transformação desses poluentes em N_2 e CO_2 .

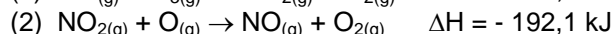
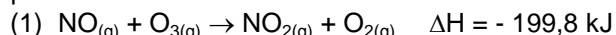


Marque as alternativas corretas:

01. Os catalisadores não afetam as velocidades das reações químicas.
02. O catalisador de Monel atua na reação diminuindo sua energia de ativação.
04. A reação ocorre mais lentamente sem o uso do catalisador.
08. O uso de catalisadores afeta as energias relativas dos reagentes e produtos, alterando as variações de entalpia e energia livre das reações.

Soma: _____

5. (UFC 96.2) O óxido nítrico (NO), produzido pelo sistema de exaustão de jatos supersônicos, atua na destruição da camada de ozônio através de um mecanismo de duas etapas, abaixo representadas:



Assinale as alternativas corretas:

01. A relação total pode ser representada pela equação: $\text{O}_{3(g)} + \text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{O}_{2(g)}$.
02. No processo total, o NO é um catalisador da reação.
04. Sendo $v = k [\text{O}_3] [\text{O}]$ a expressão de velocidade para o processo total, a reação é dita de primeira ordem com relação ao ozônio.
08. Ambas as reações correspondentes às etapas do processo são endotérmicas.
16. A reação total fornecerá 391,9 KJ por mol de oxigênio formado.

7. (UNIFOR 00.1) Um prego de ferro foi colocado em uma solução aquosa ácida e aconteceu a reação representada pela equação: $\text{Fe}_{(s)} + 2 \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$

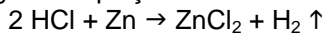
Para formar essa reação mais rápida, pode-se repetir o experimento fazendo o seguinte:

- I. aquecer a solução de ácido
- II. usar solução de ácido mais diluída
- III. triturar o prego

A rapidez SOMENTE é aumentada quando se realiza:

- a) I e III
- b) I e II
- c) III
- d) II
- e) I

8. (UECE 01.1) Em uma série de experimentos controlados, um pesquisador fez reagir porções de 3,27g de zinco metálico com diferentes volumes de soluções de ácido clorídrico de diferentes títulos, conforme a seguinte equação:

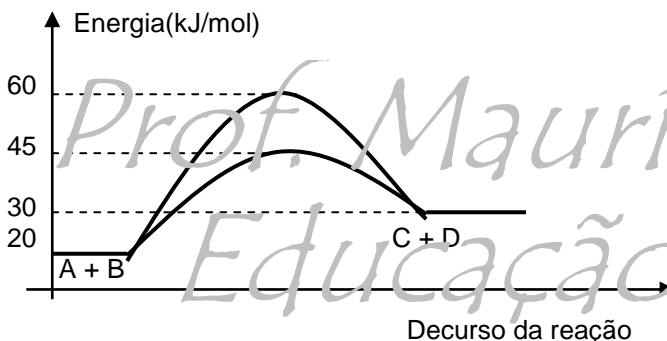


Se, nos vários experimentos efetuados, forem mantidos constantes a massa e o estado de agregação do zinco e também a temperatura e a pressão sob as quais estes experimentos são realizados, assinale a opção que descreve as condições sob as quais pode ser observada a maior velocidade de reação.

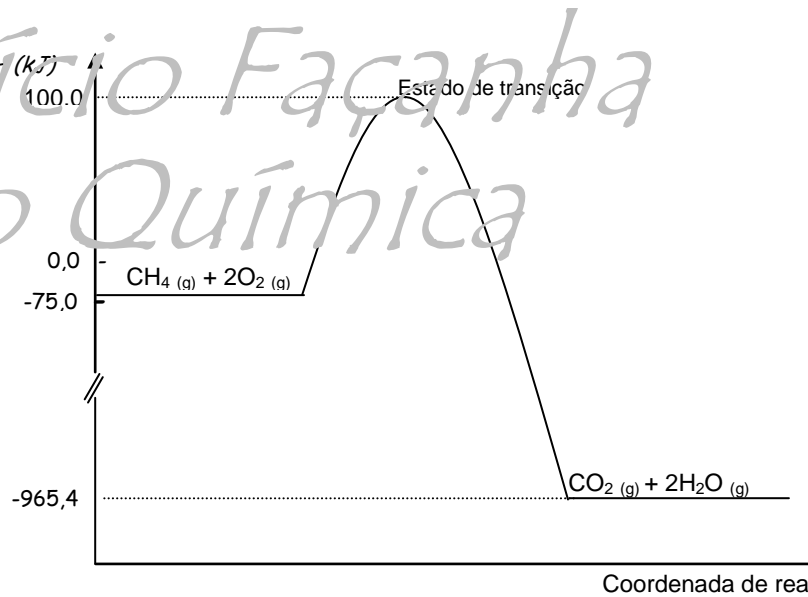
- a) Experimento I: 2000mL de solução contendo 1,825g HCl/L + Zn
- b) Experimento II: 1000mL de solução contendo 3,65g HCl/L + Zn
- c) Experimento III: 500mL de solução contendo 7,30g HCl/L + Zn
- d) Experimento IV: 250mL de solução contendo 14,60g HCl/L + Zn

9. (UECE 98.2) O gráfico referente à reação $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ mostra seu andamento sem e com catalisador. Através dele podemos afirmar que:

- a) a energia de ativação sem catalisador é 30kJ.
- b) com presença do catalisador a energia do complexo ativado diminuiu de 15kJ.
- c) a energia absorvida pela reação é 25kJ.
- d) com presença do catalisador a energia absorvida pela reação diminuiu de 15kJ.



10. (UFC 01) Os constantes aumentos dos preços dos combustíveis convencionais dos veículos automotores têm motivado a utilização do gás natural (CH_4) como combustível alternativo. Analise o gráfico abaixo, que ilustra as variações de entalpia para a combustão do metano.



Assinale a alternativa correta.

- a) A entalpia de combustão do metano, $\Delta H_c = -890,4$ kJ/mol, equivale ao valor da somatória das entalpias de formação de um mol de $\text{CO}_2(g)$ e 2 mols de $\text{H}_2\text{O}(g)$.
- b) A energia calorífica consumida para a ativação da reação, 175 kJ/mol, é consideravelmente menor do que a energia liberada na combustão do metano, $\Delta H = -890,4$ kJ/mol.
- c) A reação de combustão do CH_4 bem exemplifica um processo exotérmico, com liberação de 965,4 kJ, quando um mol deste gás é consumido para produzir 3 mols de produtos gasosos.
- d) A formação do estado de transição envolve uma variação de entalpia de 100kJ/mol, e o calor de combustão do CH_4 corresponde ao valor, $\Delta H = -965,4$ kJ/mol.
- e) O cálculo termodinâmico, rigorosamente correto, do calor de combustão do CH_4 envolve todas as etapas representadas no gráfico, isto é: $\Delta H = (-75 + 100 - 965,4) = -940,4$ kJ/mol.

GABARITO: 1. B, 2. C, 3. A, 4. 06, 5. 07, 6. 07, 7. A, 8. D, 9. B, 10. E.