

LEIA ANTES DE INICIAR AS ATIVIDADES

As atividades aqui propostas para auxiliar na compreensão dos assuntos discutidos em classe (Cinética Química e Termodinâmica) são traduções/adaptações feitas do texto de R.S. Moog e J.J. Farrell

Chemistry – A Guided Inquiry, 5th Ed., Wiley, NY, 2011.

Observações importantes:

- ✓ Este material não constitui uma apostila, resumo ou guia de estudo de um dado tópico, portanto, não substitui o livro texto adotado pelo professor.
- ✓ As atividades são organizadas no sentido de mimetizar o método científico. Dessa forma as atividades são estruturadas de tal forma que inicialmente uma dada informação é apresentada ao leitor seguida de uma série de questionamentos (para você pensar) que te ajudarão a trabalhar a informação no sentido de desenvolver um dado conhecimento (formação).
- ✓ Procure trabalhar essas atividades em grupo! Pessoas distintas podem tem compreensões distintas sobre determinada questão. A discussão, nesse caso, é essencial pois é na troca de ideias é que os conceitos vão sendo assimilados. É essencial que quando o grupo não chegar a um consenso (dúvidas...) este deve procurar o instrutor para dar uma direção (e não dar a resposta “certa”). Observe que quando um membro não recebe uma resposta satisfatória de seus colegas do grupo, pode ser que a pergunta tenha sido mal formulada. E no processo eficiente de estudar, o saber se fazer perguntas é essencial.

VELOCIDADES DE REAÇÕES QUÍMICAS (I)

INFORMAÇÃO

A velocidade de uma reação química está relacionada à rapidez com que um reagente é consumido, isto é, a taxa de consumo, ou alternativamente, à rapidez com que um produto é produzido (taxa de produção). Por convenção, velocidades de reação, taxas de consumo de reagentes ou taxas de produção de produtos são sempre reportadas como números positivos. Portanto, pode-se escrever:

$$\text{taxa de consumo de reagente} = - \frac{(\text{variação na quantidade de mols de reagente})}{(\text{variação de tempo})} = - \frac{\Delta n_{\text{reagente}}}{\Delta t} \quad (1)$$

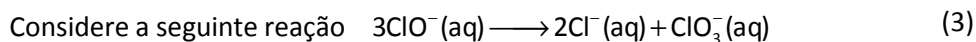
A taxa de reação, como dada pela equação (1) é uma propriedade extensiva. Para torná-la uma propriedade intensiva, para reações em solução, normaliza-se a taxa da reação por unidade de volume. Assim:

$$\text{taxa de consumo de reagente} = - \frac{(\text{variação na quant. de mols de reag.})}{(\text{volume})(\text{variação de tempo})} = - \frac{\Delta n_{\text{reagente}}}{V\Delta t} = - \frac{\Delta[\text{reagente}]}{\Delta t} \quad (2)$$

Para você pensar:

1. O que representam os símbolos Δ e $[\text{reagente}]$ na equação (2)?
2. Se o tempo for medido em segundos, qual é a unidade para a taxa de consumo do reagente?
3. Por que há um sinal negativo na equação (2)?
4. Escreva uma expressão análoga à equação (2) para a taxa de produção de produto.

UM DADO: A velocidade de uma Reação Química.



Que foi realizada em solução aquosa com um volume de 2,00 L. A Tabela 1 mostra alguns dados relacionados à experiência.

Tabela 1. Dados experimentais para a equação (3) num balão de 2,00 L.

Tempo / s	Mols de ClO^-	Mols de Cl^-	Mols de ClO_3^-
0	2,40	0	0
$1,00 \times 10^2$	1,80		

Para você pensar:

5. Complete a Tabela 1.
6. Baseado nos dados da Tabela 1, determine:
 - (a) a taxa de consumo de ClO^-
 - (b) a taxa de produção de Cl^-
 - (c) a taxa de produção do ClO_3^-

INFORMAÇÃO

Como você percebeu, o valor da taxa de consumo do reagente ou de produção do produto varia conforme a estequiometria da reação. Contudo, a **velocidade** de uma reação deve ser uma grandeza que independa da sua estequiometria. Como a Lei de Proust (Leis das Proporções Definidas) deve ser sempre obedecida, para a reação da equação (3) pode-se escrever:

$$\frac{n_{\text{ClO}^-}}{3} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{2} = \frac{n_{\text{ClO}_3^-}}{1} \quad (4)$$

Para você pensar:

7. Em função da informação dada e da equação (4), obtenha a expressão que relaciona a velocidade da reação com as diferentes taxas de consumo, do ClO^- , ou de produção, do Cl^- ou do ClO_3^- .
8. Para uma reação química genérica $aA + bB \rightarrow rR + sS$, escreva as relações entre a velocidade da reação e as diferentes taxas de consumo de reagentes e de produção de produtos.

Exercícios:

1. Discuta se as afirmativas abaixo estão corretas ou não.
 - a) A velocidade de uma reação é igual à velocidade com que cada produto é formado.
 - b) Se PCl_5 se decompõe de acordo com a reação $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, a velocidade de consumo de PCl_5 é duas vezes a de formação de PCl_3 .
2. Para a reação $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, observou-se ser a velocidade de consumo de H_2 igual a $3,50 \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, em certas condições. Determine a velocidade de produção da amônia e a velocidade da reação.

VELOCIDADES DE REAÇÕES QUÍMICAS (II)

PARA DISCUTIR 1: A Velocidade de uma Reação Varia com o Tempo

Definimos na atividade anterior que a velocidade de uma reação do tipo $1 A \rightarrow r R$ é definida por

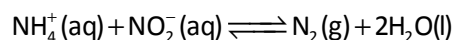
$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (1)$$

que é a chamada de velocidade média. Uma melhor forma de conceituar a velocidade da reação é através da sua **velocidade instantânea**, geralmente escrita na forma

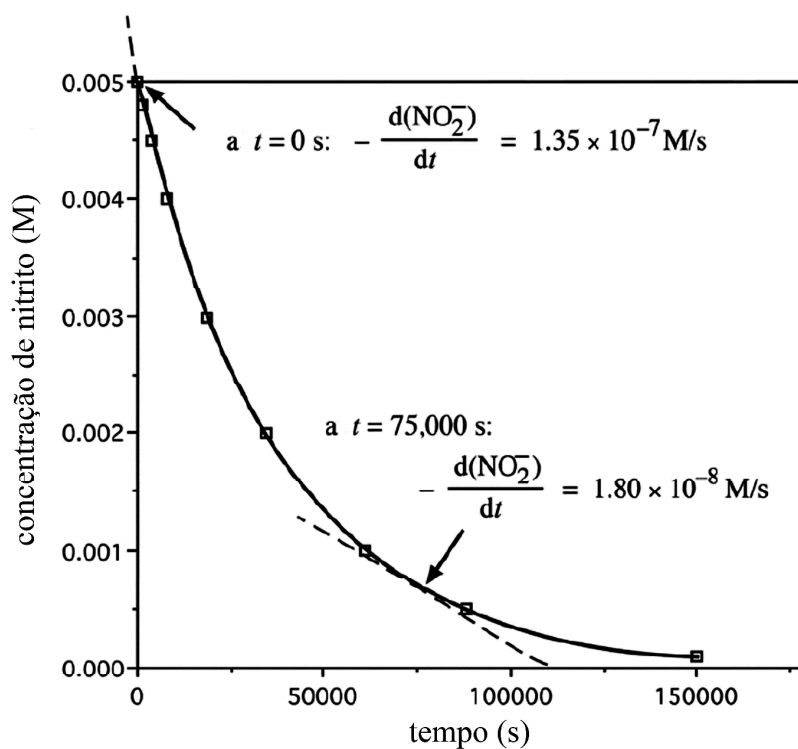
$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2)$$

O valor da velocidade instantânea da reação, num instante t é o coeficiente angular da curva que dá a variação da concentração do reagente com o tempo de reação.

UMA FIGURA. Gráfico da variação da concentração do nitrito com o tempo para a reação do íon amônio com o íon nitrito.



$$[\text{NO}_2^-]_0 = 0,00500 \text{ molL}^{-1} \quad [\text{NH}_4^+]_0 = 0,100 \text{ molL}^{-1}$$



Para você pensar:

1. Qual é a velocidade da reação a $t = 0$ s (velocidade inicial)?
2. Qual é a velocidade da reação a $t = 75000$ s?
3. Como varia a velocidade da reação à medida que $[\text{NO}_2^-]$ decresce?
4. Estime o valor da velocidade da reação a $t = 175000$ s. Explique seu raciocínio.

UM DADO: O Efeito da Concentração na Velocidade da Reação

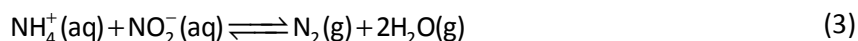


Tabela 1. Velocidade iniciais para vários experimentos a 25 °C

Experimento	$[\text{NH}_4^+]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{NO}_2^-]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$V_0 / 10^{-7} \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	0,100	0,0050	1,35
2	0,100	0,010	2,70
3	0,200	0,010	5,40

Para você pensar:

5. Para os três experimentos da Tabela 1:
 - a) Qual experimento tem a velocidade inicial maior?
 - b) Qual experimento tem a velocidade inicial menor?
 - c) Discuta porque as velocidades iniciais são diferentes nos três experimentos.
6. Compare somente os experimentos 1 e 2:
 - a) Determine a razão de concentrações $[\text{NH}_4^+]_{02} / [\text{NH}_4^+]_{01}$.
 - b) Determine a razão de concentrações $[\text{NO}_2^-]_{02} / [\text{NO}_2^-]_{01}$.
 - c) As velocidades iniciais dos 2 experimentos são iguais? Se negativo, determine a razão de velocidades iniciais v_{02}/v_{01} .
 - d) Baseado nas suas respostas aos itens (a) a (c) o que você pode dizer a respeito da dependência da velocidade inicial da reação com relação à concentração inicial de NH_4^+ ? Justifique.
 - e) Baseado nas suas respostas aos itens (a) a (c) o que você pode dizer a respeito da dependência da velocidade inicial da reação com relação à concentração inicial de NO_2^- ? Justifique.
 - f) Baseado nas suas respostas aos itens (a) a (c) a velocidade da reação deve ser proporcional a $[\text{NO}_2^-]$ elevado a alguma potência? Se positivo, você pode determiná-la?

7. Comparando somente os experimentos 2 e 3:

- As concentrações iniciais de NH_4^+ são as mesmas? Se negativo, qual é a razão de concentrações $[\text{NH}_4^+]_{03} / [\text{NH}_4^+]_{04}$?
- As concentrações iniciais de NO_2^- são as mesmas? Se negativo, qual é a razão de concentrações $[\text{NO}_2^-]_{03} / [\text{NO}_2^-]_{04}$?
- As velocidades iniciais dos 2 experimentos são iguais? Se negativo, determine a razão de velocidades iniciais v_{03}/v_{04} .
- Baseado nas suas respostas aos itens (a) a (c) o que você pode dizer a respeito da dependência da velocidade inicial da reação com relação à concentração inicial de NH_4^+ ? Justifique.
- Baseado nas suas respostas aos itens (a) a (c) o que você pode dizer a respeito da dependência da velocidade inicial da reação com relação à concentração inicial de NO_2^- ? Justifique.
- Baseado nas suas respostas aos itens (a) a (c) a velocidade da reação deve ser proporcional a $[\text{NH}_4^+]$ elevado a alguma potência? Se positivo, você pode determiná-la?

UM DADO: A lei de velocidade

Geralmente nota-se ser a velocidade de uma reação proporcional à concentração de um reagente elevado a uma potência (muitas vezes, mas não necessariamente, um número inteiro como 0, 1 ou 2). Assim, se

$$v = k[A]^x \quad \text{então}$$

pode-se obter a seguinte relação:

$$\frac{v_{02}}{v_{01}} = \left(\frac{k[A]_{02}}{k[A]_{01}} \right)^x$$

onde v_{0i} é a velocidade inicial do experimento i e $[A]_{0i}$ é a concentração inicial do reagente no experimento i .

A relação entre a velocidade da reação e as concentrações dos reagentes é chamado de **lei cinética** ou **lei de velocidade**. Portanto para a reação entre os íons amônio e nitrito a lei cinética é da forma

$$v = k[\text{NH}_4^+]^x [\text{NO}_2^-]^y$$

onde $k(T)$ é a constante de proporcionalidade chamada de **constante de velocidade** ou **velocidade específica** e x é a ordem da reação com relação ao NH_4^+ e y é a ordem da reação com relação ao NO_2^- ; e $(x + y)$ é a ordem global da reação.

Para você pensar

8. Baseado na sua resposta ao item (7), determine a ordem da reação com relação ao NH_4^+ .
9. Baseado na sua resposta ao item (6), determine a ordem da reação com relação ao NO_2^- .
10. (a) Baseado na sua resposta aos itens (8) e (9), calcule o valor da constante de velocidade da reação usando:
- (i) os dados do experimento 1
 - (ii) os dados do experimento 2
 - (iii) os dados do experimento 3
- (b) Compare as suas respostas ao item (a) e explique porque os valores relativos são razoáveis.

Tabela 2. Leis de velocidade experimentais para diversas reações químicas

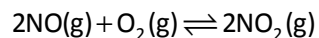
Reação	Lei Cinética experimental
$\text{CH}_3\text{Br}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$	$v = k[\text{CH}_3\text{Br}]$
$2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$	$v = k[\text{HI}]^2$
$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$v = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$
$\text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 5\text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	$v = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

Para você pensar

11. A partir da análise da Tabela 2, o que se pode afirmar acerca da relação entre ordem de reação e estequiometria da reação?
12. Comente sobre a conveniência ou não dos métodos abaixo para se determinar a ordem de uma reação.
- a) Examinar os coeficientes estequiométricos da reação e admitir que a ordem da reação com relação a um dado reagente é o seu coeficiente estequiométrico correspondente.
 - b) Realizar experimentos e determinar a ordem da reação com relação a um componente a partir da análise de como a velocidade da reação varia quando a concentração muda.

Problema a ser entregue por grupos de 2 alunos (entregar na aula do dia 16/10).

Os dados tabelados abaixo foram obtidos para a reação:



Você já sabe que a lei cinética deve ser: $v_0 = k[\text{NO}]^x[\text{O}_2]^y$. Empregando **método gráfico**, determine a constante de velocidade e a ordem da reação. (Dica:- É só linearizar a equação acima sabendo que ...)

$[\text{NO}]_0 / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$[\text{O}_2]_0 / 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$v_0 / 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
5,38	5,38	1,91
8,07	5,38	4,30
13,45	5,38	11,94
8,07	6,99	5,59
8,07	9,69	7,75