

LISTA DE EXERCÍCIOS I

1) Para uma reação $A + B \rightarrow$ produtos, determinou-se a variação da concentração de A (em temperatura constante). A concentração inicial de B foi de 2.5 M. Determine a constante de velocidade de segunda ordem. Resposta: $k_2 = 0.0092 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$

$10^4 \times [A], \text{ M}$	10.0	7.94	6.31	5.01	3.98
t (min)	0	10	20	30	40

2) Para uma reação do tipo $A + B \rightarrow$ produtos, na condição inicial, $A_0 = B_0 = 0.224 \text{ M}$, determinou-se os seguintes valores da concentração de A com o tempo.

[A], M	0.212	0.183	0.149	0.122	0.084
t (min)	10	40	90	150	300

Determine o valor da constante de velocidade e o tempo de meia vida para esta reação. Resposta: $k_2 = 0.0248 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$

3) Para a reação $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$, foram coletados a 10°C os seguintes dados relativos à variação da concentração de NO_2 com o tempo. A condição inicial foi a de igual pressão de NO_2 e O_3 . A partir dos dados, determine a ordem de reação e calcule a constante de velocidade. Resposta $k = 4.5 \times 10^5 \text{ ur}$

t (s)	0	0.1	0.2	0.4	1.0	2.0
$[\text{NO}_2], \text{ M}$	5.0×10^{-5}	2.17×10^{-5}	1.10×10^{-5}	5.60×10^{-6}	2.3×10^{-6}	1.1×10^{-6}

4) PH_3 é introduzido em um frasco a 600°C contendo gás inerte. O PH_3 decompõe-se em P_4 (gás) e H_2 , e a reação é considerada completa. A pressão total em função do tempo variou da seguinte forma

Tempo (s)	0	60	120	∞
P (mm Hg)	262.40	272.90	275.53	276.40

Encontre a ordem de reação e calcule a constante de velocidade. Resposta: $k = 0.0232 \text{ s}^{-1}$

5) A hidrólise de iodeto de terbutila segue a cinética



Esta reação foi acompanhada por medida de condutividade fornecendo os seguintes dados:

t (min)	0	2	4	6	8	10	17	22	∞
$10^6 \text{ cond}/\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	5.5	13	20	26	31	36	46	51.5	65

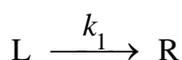
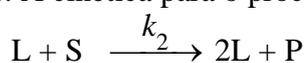
Determine a ordem de reação e calcule a constante de velocidade para este processo.

Resposta: $k = 0.0815 \text{ min}^{-1}$

6) Um certo composto orgânico em solução forma radicais livres quando um pulso de laser incide sobre uma amostra. Supondo a existência de recombinação radicalar $A + A \rightarrow A_2$, calcule, a partir dos dados de absorbância do radical em função do tempo, a constante de velocidade do processo e o tempo de meia vida do radical. $ABS = \epsilon_\lambda l [A]$
 $\epsilon_\lambda = 5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $l = 10 \text{ cm}$. Resposta: $k_2 = 1.8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

t (ms)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
ABS(x100)	1.660	1.323	1.100	0.877	0.767	0.656	0.601	0.546

7) Na preparação de iogurte temos uma população de lactobacilos que age sobre o substrato (Leite). A cinética para o processo pode ser representada por:



onde L = lactobacilos

S = substrato

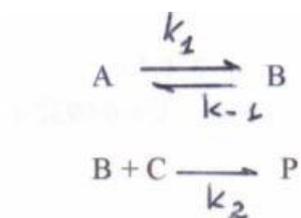
P = produtos

R = resíduo

(i) encontre a concentração de lactobacilos com o tempo supondo que a concentração de substrato permanece constante (adicionado constantemente).

(ii) Em um experimento em que a concentração de substrato não foi constante, um bioquímico observou o seguinte comportamento da variação da concentração de lactobacilos com o tempo. Indique no gráfico a região que poderia ser usada para estimar o valor de k_1 . Estime numericamente esta constante.

8) Dado o seguinte mecanismo:



condições iniciais: $A(0) = A_0$; $B(0) = 0$; $C(0) = C_0 \gg A_0$; $P(0) = 0$.

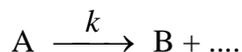
(a) Descreva as equações de velocidade para o mecanismo

(b) Tomando as condições iniciais e a hipótese de estado estacionário, obtenha a expressão integrada para A(t).

(c) Faça um gráfico se possível linearizando [A] versus tempo.

- (d) Obtenha a expressão para tempo de meia vida em relação ao reagente A.
 (e) Expresse P em função de t e das constantes cinéticas de velocidade, e construa uma curva teórica (simulada) para P(t).

9) Considere a seguinte reação autocatalítica de segunda ordem

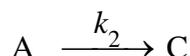
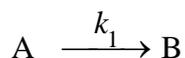


com velocidade de

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad ; [A](0) = A_0 \quad ; [B](0) = B_0$$

Discuta esta cinética de reação autocatalítica. Determine a forma integrada da lei de velocidade em termos de B, e por simulação ponto a ponto construa a função $B(t) = B(t, k, A_0, B_0)$.

10) Uma espécie química A apresenta o seguinte processo de decomposição completo.

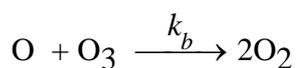
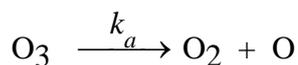


A concentração de A foi monitorada no tempo e obtiveram-se os seguintes dados:

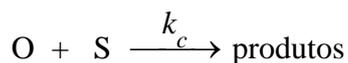
t (min)	0	0.2	0.4	0.8	1.2	1.6
[A]x100, M	1.000	0.869	0.756	0.571	0.432	0.326

A concentração final da espécie C foi determinada como sendo 2.86 milimolar. Determine k_1 e k_2 . Resposta: $k_1 = 0.5 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.2 \text{ min}^{-1}$.

11) O ozônio decompõe-se gerando oxigênio. O mecanismo proposto é dado por:



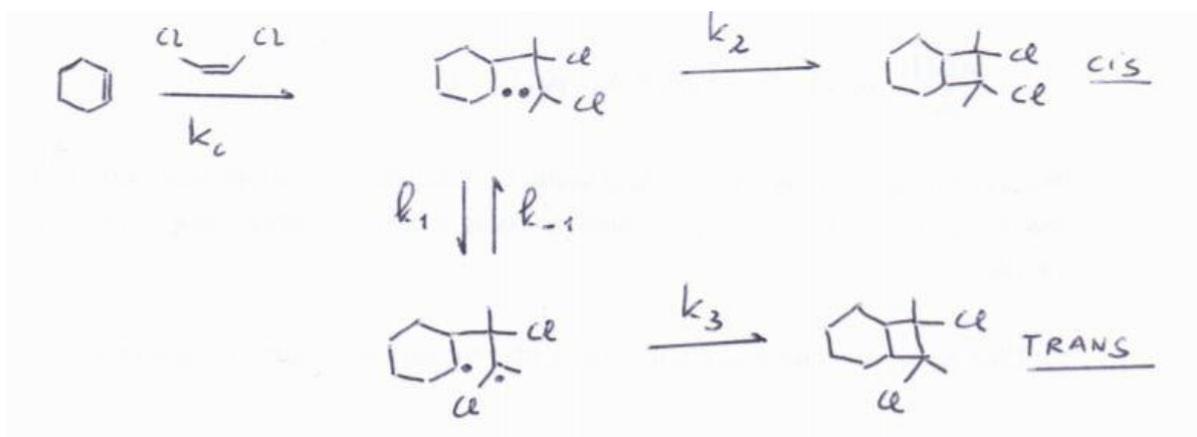
Qual será a equação de velocidade para a decomposição do ozônio na condição de estado estacionário? Suponha a existência da seguinte reação adicional de consumo da espécie O,



onde S é um substrato que sofre oxidação. Na condição de que $[S] \gg [O_3]$ e $k_b \cong k_c$, qual será a lei de velocidade para o ozônio?

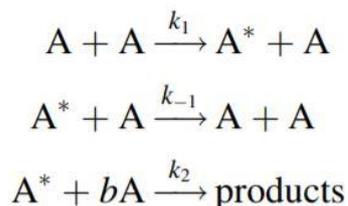
12) Para a reação consecutiva $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, calcule analiticamente o valor máximo de B que é formado durante o transcurso da reação ($[B]_{\max}$).

13) A reação de ciclo-adição,



resulta em uma mistura de isômeros cis e trans segundo o mecanismo acima. Considerando a hipótese de estado estacionário para os biradicais intermediários, encontre a expressão para a razão de concentrações de produtos cis e trans em termos das constantes de velocidades do mecanismo. (obs: No início da reação, somente os reagentes estão presentes).

14) Discuta os resultados do seguinte mecanismo de reação para a equação de velocidade para A no estado estacionário para A^* ,



considerando as situações onde $b=0$ e $b=1$. Para $b=0$, este mecanismo é chamado de mecanismo de Lindemann para reações unimoleculares.