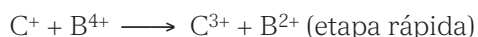
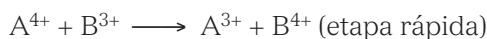
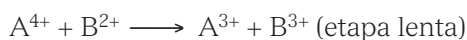


Cinética Química

1. (ITA) Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:



Com relação a este mecanismo, assinale a opção ERRADA.

A () A reação global é representada pela equação $C^+ + 2A^{4+} \rightarrow C^{3+} + 2A^{3+}$.

B () B^{2+} é catalisador.

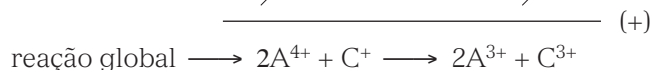
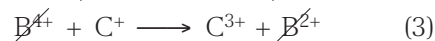
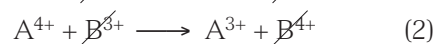
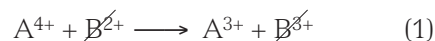
C () B^{3+} e B^{4+} são intermediários da reação.

D () A lei da velocidade é descrita pela equação $v = k [C^+][A^{4+}]$.

E () A reação é de segunda ordem.

Resolução:

a) A opção (A) está correta.



b) A opção (B) está correta

B^{2+} é reagente na etapa (1) e produto na etapa (3) e por isso não aparece na reação global. Conclusão: B^{2+} é catalisador

c) A opção (C) está correta.

B^{3+} e B^{4+} não aparecem na reação global, portanto, são intermediários da reação.

d) A opção (D) está incorreta, portanto, é a resposta da questão. A lei da velocidade da reação é dada pela etapa lenta, portanto, $v = k[A^{4+}][B^{2+}]$.

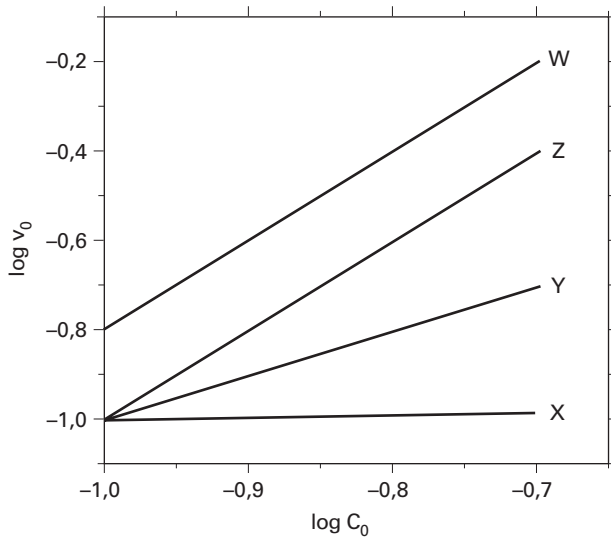
e) A opção (E) está correta.

$$v = k[A^{4+}]^1[B^{2+}]^1 \text{ (etapa lenta)}$$

Ordem da reação = 1 + 1 = 2 ou 2ª ordem.

(Resposta D)

2. (ITA/2006) Considere quatro séries de experimentos em que quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperatura constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração (C_0) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação (v_0) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura a seguir, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente. Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



A () 3

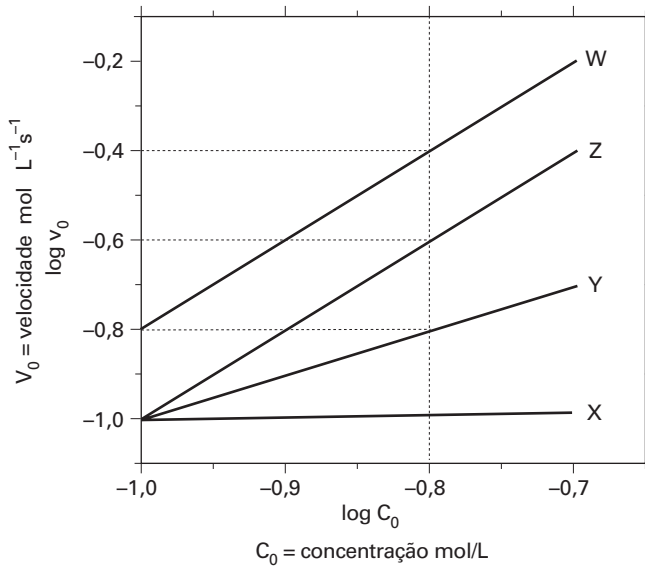
B () 4

C () 5

D () 6

E () 7

Resolução:



$$v = k [X]^a [Y]^b [Z]^c [W]^d$$

Para [Y], [Z] e [W] constantes:

$$v_1 = k_1 [X]^a$$

$$\log v_1 = \log k_1 + a \log [X]$$

$$\text{Gráfico } \begin{cases} \log [X] = -1 \rightarrow \log v_1 = -1 \\ \log [X] = -0,8 \rightarrow \log v_1 = -1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -1 = \log k_1 + a(-1) \quad \therefore \quad 1 = -\log k_1 + a \\ -1 = \log k_1 + a(-0,8) \quad \therefore \quad -1 = \log k_1 - 0,8a \end{cases} \quad (+)$$

$$0 = 0,2a \quad \therefore \quad \boxed{a = 0}$$

Para [X], [Z] e [W] constantes $\rightarrow v_2 = k_2 [Y]^b$

$$\log v_2 = \log [Y] \cdot b + \log k_2$$

$$\text{Gráfico} \begin{cases} \log [Y] = -0,8 \rightarrow \log v_2 = -0,8 \\ \log [Y] = -1 \rightarrow \log v_2 = -1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -0,8 = \log k_2 + b(-0,8) \therefore -0,8 = \log k_2 - 0,8b \\ -1 = \log k_2 + b(-1) \therefore -1 = \log k_2 - b \end{cases} \quad (+)$$

$$\frac{\quad}{0,2 = 0,2b \therefore \boxed{b = 1}}$$

Para [X], [Y] e [W] constantes $\rightarrow v_3 = k_3 [Z]^c$

$$\log v_3 = \log k_3 + c \cdot \log [Z]$$

$$\text{Gráfico} \begin{cases} \log [Z] = -1 \rightarrow \log v_3 = -1 \\ \log [Z] = -0,8 \rightarrow \log v_3 = -0,6 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -1 = \log k_3 + c(-1) \therefore -1 = \log k_3 + c \\ -0,6 = \log k_3 + c(-0,8) \therefore -0,6 = \log k_3 - 0,8c \end{cases} \quad (+)$$

$$\frac{\quad}{0,4 = 0,2c \therefore \boxed{c = 2}}$$

Para [X], [Y] e [Z] constantes $\rightarrow v_4 = k_4 [W]^d$

$$\log v_4 = \log k_4 + d \cdot \log [W]$$

$$\text{Gráfico} \begin{cases} \log [W] = -1 \rightarrow \log v_4 = -0,8 \\ \log [W] = -0,8 \rightarrow \log v_4 = -0,4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -0,8 = \log k_4 + d(-1,0) \therefore 0,8 = -\log k_4 + d \\ -0,4 = \log k_4 + d(-0,8) \therefore -0,4 = \log k_4 - 0,8d \end{cases} \quad (+)$$

$$\frac{\quad}{0,4 = 0,2d \therefore \boxed{d = 2}}$$

$$v = k [X]^0 [Y]^1 [Z]^2 [W]^2 \text{ ou } v = k [Y] [Z]^2 [W]^2$$

$$\text{Ordem global da reação} = 1 + 2 + 2 = 5$$

(Resposta c)

3. (IME) A decomposição térmica do SO_2Cl_2 , gasoso a 320°C , segue uma cinética idêntica à de desintegração radioativa, formando SO_2 e Cl_2 gasosos, com uma constante de velocidade $k = 2,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcule a percentagem de SO_2Cl_2 que se decompõe por aquecimento a 320°C , durante 4h 25 min. Dado: $\ln 2 = 0,693$

Resolução:

Como a cinética da reação em questão é idêntica à da desintegração radioativa, podemos escrever:

$$N_t = N_0 e^{-kt}$$

N_0 = quantidade inicial de SO_2Cl_2 .

N_t = quantidade de SO_2Cl_2 depois do tempo t.

k = constante de velocidade de reação

$$t = t_{1/2} \rightarrow N_t = \frac{N_0}{2}$$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-kt_{1/2}} \therefore 2 = e^{kt_{1/2}} \therefore \ln 2 = kt_{1/2} \therefore 0,693 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{2,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 31500\text{s}$$

$$t = 4\text{h}25\text{min} = 15900\text{s}$$

$$\frac{N_0}{N_t} = 2^n \quad n = \text{número de meias vidas}$$

$$n = \frac{15900 \text{ s}}{31500 \text{ s}} = 0,5 = \frac{1}{2}$$

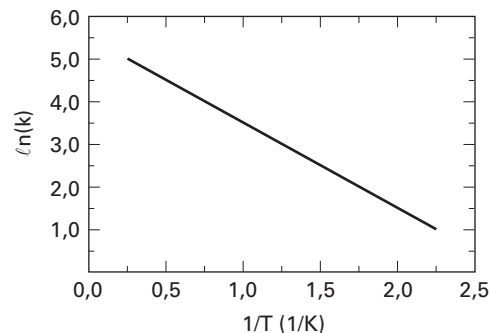
$$\frac{N_0}{N_t} = 2^{1/2} = \sqrt{2} = 1,414$$

$$N_0 = 100 \rightarrow N_t = \frac{100}{1,414} = 70,7 \therefore 70,7\%$$

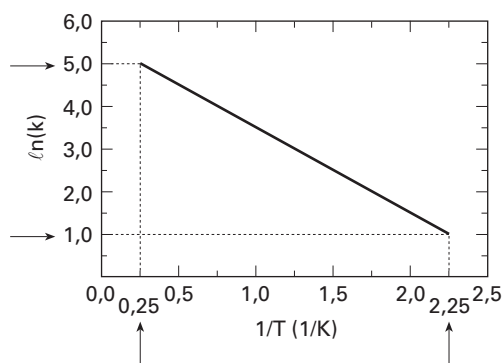
Depois de 4h25min, 70,7 % de SO_2Cl_2 se decompõe. (Resposta)

4. (ITA) A equação de Arrhenius $k = A e^{-E_a/RT}$ mostra a relação de dependência da constante de velocidade (k) de uma reação química com a temperatura (T), em Kelvin (K), a constante universal dos gases (R), o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (E_a). A curva a seguir mostra a variação da constante de velocidade com o inverso da temperatura absoluta, para uma dada reação química que obedece à equação acima. A partir da análise deste gráfico, assinale a opção que apresenta o valor da razão E_a/R para essa reação.

- 0,42
- 0,50
- 2,0
- 2,4
- 5,5



Resolução:



$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A + \ln(e^{-E_a/RT})$$

$$\boxed{\ln k} = \ln A + \boxed{-\frac{E_a}{R}} \cdot \boxed{\frac{1}{T}}$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 f(x) Coeficiente angular da reta x

Para cálculo do coeficiente angular, vamos considerar os pontos com as seguintes coordenadas:

- $f(x) = 5,0$ e $x = 0,25$
- $f(x) = 1,0$ e $x = 2,25$

Assim,

$$\frac{-E_a}{R} = \text{coeficiente angular} = \frac{1,0 - 5,0}{2,25 - 0,25} \therefore \frac{E_a}{R} = 2,0$$

(Resposta c)

5. (IME) Para a reação hipotética $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, tem-se os seguintes dados:

A (MOL L ⁻¹)	B (MOL L ⁻¹)	v(MOL L ⁻¹ H ⁻¹)
10,00	10,00	100,0

Considerando a mesma reação, verificou-se também a seguinte correlação:

A (MOL L ⁻¹)	B (MOL L ⁻¹)	v(MOL L ⁻¹ H ⁻¹)
10α	β	$\alpha^\beta \alpha^\alpha$

onde α e β são, respectivamente, as ordens da reação em relação a A e a B

Sabendo que $\alpha/\beta = 10,0$, determine:

- a constante de velocidade k ;
- os valores numéricos das ordens parciais e global da reação.

Resolução:

$$\alpha/\beta = 10,0 \therefore \alpha = 10\beta$$

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$\alpha/\beta = 10,0 \therefore v = k [A]^{10\beta} [B]^\beta$$

$$v_I = 100 = k(10)^{10\beta} \cdot (10)^\beta = k(10)^{11\beta} \therefore k = \frac{10^2}{(10)^{11\beta}} \quad (\text{Resposta a})$$

$$v_{II} = \alpha^\alpha \alpha^\beta = k(100\beta)^{10\beta} \beta^\beta$$

$$(10\beta)^\beta (10\beta)^{10\beta} = \frac{10^2}{(10)^{11\beta}} \cdot (10^{2\beta})^{10\beta} \cdot \beta^\beta$$

$$(10\beta)^{11\beta} = \frac{10^2}{(10)^{11\beta}} \cdot (10^{20\beta} \cdot \beta^{10\beta} \cdot \beta^\beta)$$

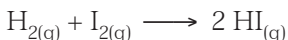
$$(10\beta)^{11\beta} = \frac{10^2}{(10)^{11\beta}} \cdot 10^{20\beta} \cdot \beta^{11\beta}$$

$$(10)^{11\beta} \cancel{\beta^{11\beta}} = \frac{10^2}{(10)^{11\beta}} \cdot 10^{20\beta} \cdot \cancel{\beta^{11\beta}}$$

$$10^{22\beta} = 10^{2\beta} \cdot 10^{20\beta}$$

$$10^{2\beta} = 10^2 \therefore \beta = 1 \text{ e } \alpha = 10 \therefore \text{ordens parciais 1 e 10 e ordem global} = 11 \quad (\text{Resposta b})$$

6. (IME) Considere a reação



Os valores das constantes de velocidade dessa reação nas temperaturas de 400°C e 500°C foram determinados experimentalmente e os valores encontrados foram:

$$400^\circ\text{C} \rightarrow k_1 = 0,0234 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$500^\circ\text{C} \rightarrow k_2 = 0,750 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dado a equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \text{ onde}$$

k = constante de velocidade de reação na temperatura absoluta T

A = constante (que não varia com T)

E_a = energia de ativação da reação

T = temperatura absoluta

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Calcule o valor da energia de ativação da reação em questão. Dado: $\log 32 = 1,5$

Resolução:

$$\textcircled{1} \quad 0,0234 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = A e^{-\left(\frac{E_a}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 673 \text{ K}}\right)}$$

$$\textcircled{2} \quad 0,750 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = A e^{-\left(\frac{E_a}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 773 \text{ K}}\right)}$$

$$\textcircled{2} \div \textcircled{1}$$

$$\frac{0,750}{0,0234} = e^{-\frac{E_a}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(+ \frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right)}$$

$$\ln \frac{0,750}{0,0234} = -\frac{E_a}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(+ \frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right)$$

$$\ln 32 = -\frac{E_a}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} (-0,0002)$$

$$2,303 \log 32 = + \frac{E_a \times 2 \times 10^{-4}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

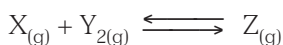
$$\log 32 = + \frac{E_a \times 2 \times 10^{-4}}{2,303 \times 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\log 32 = \log 2^5 = 5 \log 2 = 5 \times 0,3 = 1,5$$

$$1,5 = \frac{E_a \times 2 \times 10^{-4}}{2,303 \times 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$E_a = 1,44 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 144 \text{ kJ/mol}$$

7. (IME) A um reator isotérmico com capacidade de 100 L são adicionadas 10 mols do gás X e 15 mols do gás Y, ocorrendo formação do gás Z segundo a reação elementar:



A tabela abaixo apresenta dados cinéticos da reação, onde ω representa a diferença entre as velocidades das reações direta e inversa. Determine a concentração máxima de Z que pode ser obtida.

Tempo (min)	X (mol)	ω ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
0	10	0,450
10	8	0,212

Resolução:



$$t = 0 \text{ min} \quad 0,10 \text{ mol/L} \quad 0,15 \text{ mol/L} \quad 0 \text{ mol/L}$$

$$t = 10 \text{ min} \quad 0,08 \text{ mol/L} \quad 0,13 \text{ mol/L} \quad 0,02 \text{ mol/L}$$

$$t = 0 \text{ min} \quad v_d = k_1 [X][Y] = k_1 (0,10)(0,15) = 0,015 k_1$$

$$v_i = 0$$

$$v_d - v_i = 0,015 k_1 = 0,450 \quad \therefore \boxed{k_1 = 30}$$

$$t = 10 \text{ min} \quad v_d = k_1 (0,08)(0,13) = 0,0104k_1 \cong 0,01k_1 = 0,01 \times 30 = 0,3$$

$$v_i = k_2 (0,02) = 0,02k_2$$

$$v_d - v_i = 0,3 - 0,02k_2 = 0,212 \therefore 0,02k_2 = 0,088 \therefore k_2 = 4,4$$

$$K_{\text{eq.}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{30}{4,4} = 6,8$$

$$K_{\text{eq.}} = \frac{[Z]}{[X][Y]} \therefore 6,8 = \frac{x}{(0,10 - x)(0,15 - x)} \therefore x^2 - 0,4x + 0,015 = 0$$

Resolvendo: $x_1 = 0,36$ e $x_2 = 0,04$

[Z] no equilíbrio não pode ser maior que [X] inicial, portanto, [Z] não pode ser igual a 0,36. Conclusão: [Z] = 0,04 mol/L.

A concentração máxima de Z no equilíbrio é 0,04 mol/L. (Resposta)

8. Seja uma reação genérica $X \longrightarrow Y$.

$$\begin{array}{l} 1^\circ \text{ Experimento} \\ (25^\circ\text{C}) \end{array} \quad \begin{array}{l} [X]_{\text{inicial}} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ v_{\text{inicial}} = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 2^\circ \text{ Experimento} \\ (25^\circ\text{C}) \end{array} \quad \begin{array}{l} [X]_{\text{inicial}} = 4,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ v_{\text{inicial}} = 2,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{array}$$

Determine a ordem da reação ($\log 2 = 0,3$)

Resolução:

$$1) 0,3 = k(1)^a$$

$$2) 2,4 = k(4)^a$$

$$(2) \div (1) \Rightarrow 8 = 4^a$$

$$a \log 4 = \log 8$$

$$a \log 2^2 = \log 2^3$$

$$(2 \times 0,3) a = 3 \times 0,3 \therefore a = \frac{3}{2}$$

9. Foram obtidos experimentalmente os resultados abaixo na medida da velocidade da reação

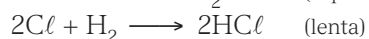
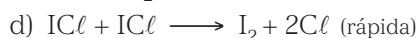
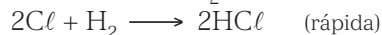
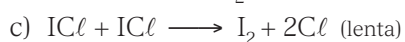
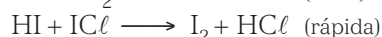
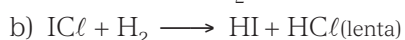
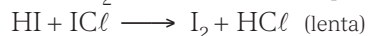
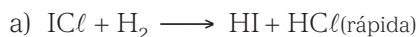


com diferentes concentrações dos reagentes, na mesma temperatura.

	[ICl] inicial	[H ₂] inicial	v inicial
1)	0,5 M	0,5 M	0,1 M · s ⁻¹
2)	0,1 M	0,5 M	0,02 M · s ⁻¹
3)	0,2 M	0,2 M	0,016 M · s ⁻¹

M = molaridade = mol · L⁻¹

Qual dos mecanismos seguintes está de acordo com os resultados experimentais?



Resolução:

$$v = k[\text{ICl}]^x [\text{H}_2]^y$$

$$1) 0,1 = k(0,5)^x (0,5)^y$$

$$2) 0,02 = k(0,1)^x (0,5)^y$$

$$1 \div 2 \Rightarrow \frac{0,1}{0,02} = \left(\frac{0,5}{0,1}\right)^x \therefore 5 = 5^x \therefore x = 1$$

$$3) 0,016 = k(0,2)^x (0,2)^y$$

$$1 \div 3 \Rightarrow \frac{0,1}{0,016} = \left(\frac{0,5}{0,2}\right)^1 \left(\frac{0,5}{0,2}\right)^y$$

$$\frac{100}{16} = 2,5 (2,5)^y$$

$$\frac{100}{40} = (2,5)^y \therefore 2,5 = 2,5^y \therefore y = 1$$

$$v = k[\text{ICl}] [\text{H}_2]$$

Somente o mecanismo da alternativa (B) está de acordo com essa equação de velocidade. (Resposta)

10. (ITA) O cloreto de sulfurila, SO_2Cl_2 , no estado gasoso, decompõe-se nos gases cloro e dióxido de enxofre em uma reação química de primeira ordem (análogo ao decaimento radioativo). Quantas horas demorará para que ocorra a decomposição de 87,5% de SO_2Cl_2 a 320°C ?

Dados: constante de velocidade da reação de decomposição (a 320°C) = $2,20 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$; $\ln 0,5 = -0,693$.

- 1,58
- 8,75
- 11,1
- 26,3
- 52,5

Resolução:

Quando 87,5% do SO_2Cl_2 sofrerem decomposição, restarão 12,5%. Terá transcorrido um intervalo de tempo de três meias-vidas ($t_{1/2}$)

$$100\% \xrightarrow{t_{1/2}} 50\% \xrightarrow{t_{1/2}} 25\% \xrightarrow{t_{1/2}} 12,5\%$$

Cálculo de $t_{1/2}$ da reação a partir dos valores de k (constante de velocidade da reação) e $\ln 0,5 = -0,693$.

A questão não forneceu o dado $\ln 2 = 0,693$

Vamos então calcular o valor de $\ln 2$ utilizando o dado $\ln 0,5 = -0,693$

$$\ln 0,5 = \ln \frac{1}{2} = \ln 1 - \ln 2 = 0 - 0,693$$

$$\boxed{\ln 2 = 0,693}$$

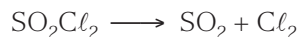
Demonstração da relação:

$$t_{1/2} \cdot k = 0,693$$

Constante de velocidade da reação (dado na questão):

$$k = 2,20 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$$

A unidade de k é s^{-1} , portanto, a reação é de ordem = 1 ou 1ª ordem.



$$v = k [\text{SO}_2\text{Cl}_2]^1$$

Equação da reação de 1ª ordem:

$$N_t = N_0 e^{-kt}$$

$$\text{Decorrido } 1 t_{1/2} \Rightarrow N_t = \frac{N_0}{2}$$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-kt_{1/2}}$$

$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

$$0,693 = kt_{1/2}$$

$$k = 2,20 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \quad (\text{dado da questão})$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{2,20 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}} = 0,315 \times 10^5 \text{s} = \frac{0,315 \times 10^5 \text{s}}{3600 \text{s/h}} = \frac{31500}{3600} \text{h} = 8,75 \text{h}$$

Decorrido 8,75h, 50 % de SOCl_2 é decomposto.

Como foram decorridas 3 meias-vidas foram decorridos $3 \times 8,75 \text{h} = 26,25 \text{h}$ (Resposta D)

11. (IME – adaptado) Em 1889, o químico sueco Svante Arrhenius demonstrou que, para uma reação com energia de ativação constante E_a , a variação da velocidade específica k com a temperatura é expressa pela equação:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

onde A é o fator de frequência, R é a constante universal dos gases, e é a base dos logaritmos neperianos e T é a temperatura absoluta.

Uma certa reação obedece uma lei de velocidade onde os valores de k são $0,00001$ e $0,00010 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a $312,50$ e $357,14 \text{K}$, respectivamente. Usando estas informações, calcule:

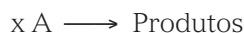
- a ordem da reação;
- a energia da ativação;
- a temperatura na qual a reação é dez vezes mais lenta que a $312,50 \text{K}$.

Dado: $R = 2,0000 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$

Resolução:

- a) Cálculo da ordem da reação

Como foi dada a unidade de k podemos determinar a ordem da reação. Como a ordem da reação é um número inteiro e pequeno o melhor é determinar a ordem por tentativa.



$$v = [A]^n \quad n = \text{ordem da reação}$$

- Supondo reação de ordem zero ($n = 0$)

$$v = k[A]^0 \quad \therefore v = k \quad \therefore \text{unidade de } v = \text{unidade de } k = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

A unidade de k é $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (dado do exercício).

Conclusão: $n \neq 0 \quad \therefore$ a reação não é de ordem zero.

- Supondo reação de 1ª ordem ($n = 1$)

$$v = k[A]^1$$

unidade de $v = \text{unidade de } k \times \text{unidade de } [A]$

$$\text{A unidade de } k = \frac{\text{unidade de } v}{\text{unidade de } [A]} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}, = \text{s}^{-1}$$

Conclusão: $n \neq 1 \quad \therefore$ a reação não é de 1ª ordem.

- Supondo reação de 2ª ordem (n = 2)

$$v = k[A]^2$$

$$\text{A unidade de } k = \frac{\text{unidade de } v}{(\text{unidade de } [A])^2} = \frac{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}, = \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Conclusão: a reação é de 2ª ordem. (Resposta a)

- b) Cálculo da energia de ativação da reação

$$T_1 = 312,50 \text{ K} \quad k_1 = 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T_2 = 357,14 \text{ K} \quad k_2 = 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = A e^{-(E_a/RT)}$$

$$\textcircled{1} k_1 = A e^{-(E_a/2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \times 312,50\text{K})}$$

$$\textcircled{2} k_2 = A e^{-(E_a/2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \times 357,14\text{K})}$$

$$\textcircled{2} \div \textcircled{1} \Rightarrow$$

$$\frac{10^{-4}}{10^{-5}} = e^{-(E_a/2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \times 357,14\text{K}) - (-E_a/2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \times 312,50\text{K})}$$

$$10 = e^{-(E_a/714,28 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}) + (E_a/625 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$\ln 10 = \frac{-E_a}{714,25 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{E_a}{625 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\ln 10 = \frac{-0,0014E_a}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{0,0016E_a}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{0,0002E_a}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\ln 10 = 2,303 \log 10 = 2,303 \times 1$$

$$2,303 = \frac{0,0002E_a}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$E_a = \frac{2,303 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,0002} = 1,15 \times 10^4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (Resposta b)}$$

- c) Cálculo da temperatura na qual a velocidade da reação é 10 vezes menor que a 312,50 K

$$V = k[A]^2$$

Como $[A]^2$ é constante nas duas temperaturas:

$$\frac{v_1}{v'_1} = \frac{k_1}{k'_1}$$

v_1 = velocidade da reação à 312,50K

v'_1 = velocidade da reação à T'K

k_1 = velocidade da reação à 312,50K = $10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

k'_1 = velocidade da velocidade à T'K

$$v'_1 = \frac{v_1}{10} \therefore k'_1 = \frac{k_1}{10} = \frac{10^{-5}}{10} = 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\textcircled{1} 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = A e^{-\left(\frac{1,15 \times 10^4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \times 312,50\text{K}}\right)}$$

$$\textcircled{1} 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = A e^{-18,4}$$

$$\textcircled{2} 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = A e^{-\left(\frac{1,15 \times 10^4 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \cancel{\text{K}^{-1}} \times T'\text{K}}\right)}$$

$$\textcircled{2} \quad 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} = A e^{-\frac{0,575 \times 10^4}{T}}$$

$$\textcircled{1} \div \textcircled{2} \Rightarrow \frac{10^{-5}}{10^{-6}} = e^{-18,4 - \left(-\frac{0,575 \times 10^4}{T}\right)}$$

$$\ln 10 = -18,4 - \left(-\frac{0,575 \times 10^4}{T}\right)$$

$$2,303 = -18,4 + \frac{5750}{T}$$

$$2,3 + 18,4 = \frac{5750}{T}$$

$$T = \frac{5750}{20,7} = 278 \quad \therefore \quad 278\text{K} \quad (\text{Resposta c})$$