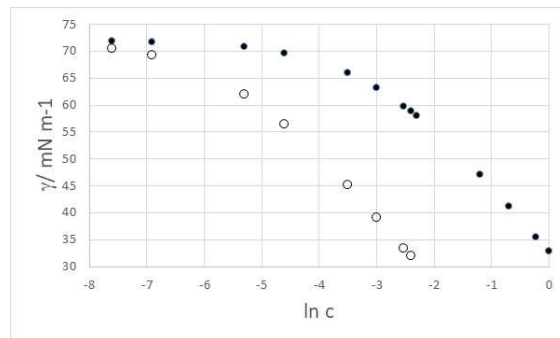
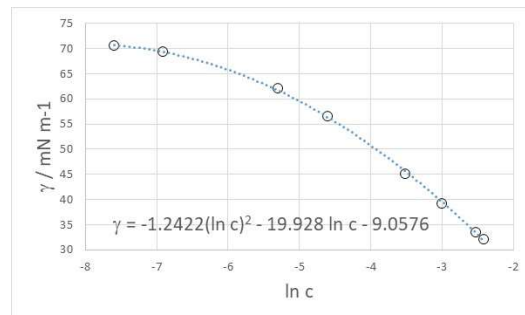


1) Mediram-se as tensões superficiais a 300 K de soluções aquosas do ácido hexanóico ($C_5H_{11}COOH$), um ácido carboxílico pouco solúvel em água ($s=0.09$ M). Os resultados estão representados no gráfico ao lado, sob a forma de tensão superficial $\gamma/mN\ m^{-1}$ em função do logaritmo da concentração $\ln(c/M)$. A equação representa o melhor ajuste aos resultados experimentais.

Calcule a área ocupada por molécula de ácido hexanóico à superfície da solução de concentração 0.09 M – a solução com maior concentração representada no gráfico.

2) O gráfico ao lado acrescenta as tensões superficiais de soluções aquosas de ácido butanóico (C_3H_7COOH) às do hexanóico (representado na pergunta anterior). O ácido butanóico tem uma cadeia hidrocarboneto mais pequena e é muito mais solúvel em água que o hexanóico. Explique porque é que a evolução da tensão superficial com a concentração é muito diferente para os dois ácidos a concentrações baixas, mas se torna semelhante (curvas quase paralelas) a concentrações mais elevadas.



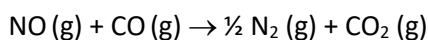
p/mbar	n/mmol
20,4	16,6
51,1	18,9
81,7	21,2
112,3	21,8
204,2	25,4
306,3	29,0
410,7	32,5

3) Na tabela apresentam-se valores de quantidades (mmol) de azoto adsorvidas numa massa de 3,258 g de silicagel a 77 K às pressões indicadas.

a) Calcule a área superficial da silicagel usada para adsorver o azoto, com base na isotérmica de Langmuir, admitindo que cada molécula de azoto ocupa a área de $16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

b) Explique porque é que a isotérmica de adsorção de Langmuir não é realmente o modelo adequado para calcular a área superficial de adsorventes a partir de valores de adsorção de azoto. Proponha um modelo (isotérmica de adsorção) alternativo.

4) A seguinte reação é uma reação bimolecular envolvendo as moléculas de NO e CO, catalisada heterogeneamente à superfície de vários metais:



Quando a reação se processa sobre tungsténio, a velocidade é dada por: $v = k' \frac{p_{NO}p_{CO}}{(p_{N_2})^2}$

Quando a reação se processa sobre níquel, a velocidade é dada por: $v = k'' \frac{p_{NO}p_{CO}}{p_{N_2}}$

Quando a reação se processa sobre ródio, a velocidade é dada por: $v = k''' \frac{p_{NO}}{p_{CO}}$

Explique **detalhadamente** a razão destas observações, deduzindo as expressões, definindo k' , k'' e k''' e avançando um mecanismo para cada caso.

Resolução

1 a) O excesso superficial do ácido hexanóico é dado por

$$\Gamma_{2,1} = - \frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2} = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c_2}$$

A derivada $d\gamma/d(\ln c)$ pode ser calculada a partir da expressão de γ em função de $(\ln c)$:

$$\text{Para a concentração de } 0.09 \text{ M, } \ln c = -2.408, \quad d\gamma/d(\ln c) = -2 \times 1.2422 \ln c - 19.928 = -13.95 \text{ mN m}^{-1} = -13.95 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}.$$

O excesso superficial $\Gamma = -13.95 \times 10^{-3} / (8.314 \times 300) = 5.59 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.

A área superficial molecular é $1/(\Gamma \times N_{Av}) = 29.7 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (por molécula)

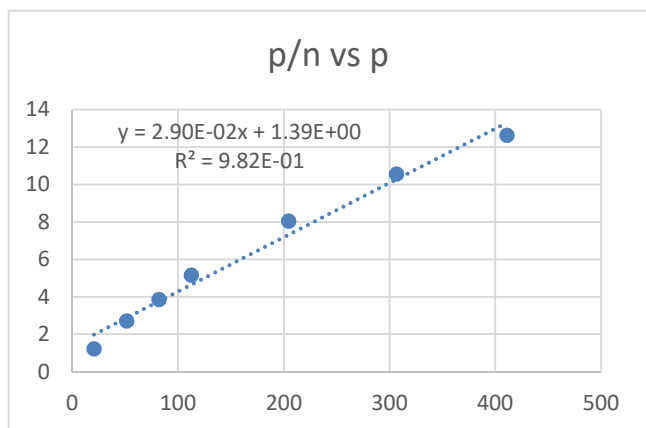
2) A muito baixas concentrações, as moléculas de ácido hexanoico migram para a superfície, enquanto as do butanoico se dissolvem em água. Assim, nestas concentrações, o ácido hexanoico tem um efeito de abaixamento da tensão superficial da solução muito maior que o butanoico. A concentrações mais altas, o ácido butanoico deixa de se dissolver em água e começa também a acumular-se à superfície.

O facto das curvas de tensão superficial em função do logaritmo da concentração serem paralelas perto da saturação significa que as derivadas $d\gamma/d \ln c$ são iguais, ou seja, que a área ocupada por molécula não depende do comprimento da cadeia hidrocarboneto. Estas cadeias estão dispostas perpendicularmente à superfície da solução.

3) A equação da isotérmica de Langmuir $\Theta = n/n_{\max} = Kp/(1+Kp)$ pode rearranjar-se para dar

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{Kn_{\max}} + \frac{1}{n_{\max}} p \quad \text{que é a equação duma reta. Representando } p/n \text{ em função de } p \text{ (ver gráfico),}$$

podemos retirar o valor de n_{\max} a partir da inclinação da reta:



$$n_{\max} = 1/0.0290 = 34.5 \text{ mmol}$$

Multiplicando pela área por molécula e por N_{Av} ,

$$34.5 \times 10^{-3} \times N_{Av} \times 16 \times 10^{-20} = 3322.5 \text{ m}^2 \text{ por } 3,258 \text{ g de sílica}$$

$$3322.5 \text{ m}^2$$

$$3.258 \text{ g}$$

$$1020 \text{ m}^2/\text{g}$$

b) A adsorção de azoto em sílica é do tipo adsorção física, que admite várias camadas de moléculas adsorvidas.

A isotérmica de Langmuir descreve melhor a adsorção química, em que as moléculas formam uma única camada fortemente ligada ao sólido (pode ver-se no gráfico que os pontos não se dispõem realmente de forma linear).

O modelo de BET é mais adequado a descrever a adsorção de azoto.