

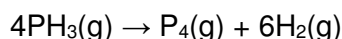


2º teste de Química Física 2, 2020/04/29, 17:00 H

Teste não-presencial para a Licenciatura de Química Aplicada

Seja o seu nº de aluno **abcde** (5 algarismos). **$Y=a+b+c+d+e$** . Por exemplo, para o nº de aluno 56432, $Y=20$, $(d+e)=5$, $(d-e)=1$, $d \cdot e=6$, $(b+d)=9$, etc, etc.

1. A decomposição da fosfina foi seguida através de medidas de pressão, a $Y^\circ\text{C}$.



P/bar	Y/150	Y/100
t/min	0	80

Sabendo que a reação é de 1ª ordem em relação à fosfina, calcule a constante cinética a esta temperatura. Não se esqueça de indicar o resultado em unidades de min^{-1} . Insira só o valor numérico.

2. As soluções aquosas do ião azul de bromofenol (ABF^{2-}) perdem a cor quando este ião reage com OH^- à temperatura $Y^\circ\text{C}$.

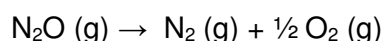
Preparou-se uma solução-mãe de ABF^{2-} (sal de sódio) **$Y \times 10^{-5} \text{ M}$** e uma solução-mãe de NaOH **$Y \times 10^{-3} \text{ M}$** . Estudou-se a reação de descoloração do ABF^{2-} para várias concentrações do eletrólito NaCl , a partir de uma solução-mãe de NaCl 1 M, e calcularam-se as constantes cinéticas.

	1	2	3
$V_{\text{ABF}^{2-}}/\text{cm}^3$	10	10	10
$V_{\text{NaOH}}/\text{cm}^3$	5	5	5
$V_{\text{NaCl}}/\text{cm}^3$	5	15	35
$V_{\text{H}_2\text{O}}/\text{cm}^3$	30	20	0
$k/\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,005	0,015	0,057

Nesta tabela estão representados os volumes usados de cada uma das soluções-mãe.

Sabendo que a constante A da equação de Bronsted-Bjerrum é aproximadamente 0,5 a essa temperatura, calcule o produto das cargas dos iões presentes no Complexo Ativado (aproxime a 1 casa decimal).

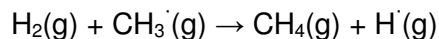
3. A reação de decomposição do óxido nitroso



foi estudada medindo a pressão total do sistema ao longo do tempo.

Calcular ΔS^\ddagger previsto pela Teoria do Complexo Ativado, a **$35 \times Y \text{ K}$** , sabendo que as constantes cinéticas a **$30 \times Y \text{ K}$** e a **$40 \times Y \text{ K}$** são $2 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $3 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respetivamente. Não se esqueça de indicar o resultado em unidades de $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Insira só o valor numérico.

4. Sabendo que o fator pré-exponencial obtido experimentalmente para a reação bimolecular



é de $(\mathbf{d+e+5}) \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e que os diâmetros das espécies reativas são $d(\text{CH}_3^\cdot)=350 \text{ pm}$ e $d(\text{H}_2)=251 \text{ pm}$, calcule, de acordo com a Teoria das Colisões, a 298 K, a seção de reação para este sistema. Não se esqueça de indicar o resultado em unidades de m^2 . Insira só o valor numérico.

5. Para uma dada reação do tipo $\mathbf{A + B \Rightarrow C + D}$ registaram-se, a $\mathbf{Y}^\circ\mathbf{C}$, os seguintes valores:

$v_0 / \text{M s}^{-1}$	$[\mathbf{A}]_0 / \text{M}$	$[\mathbf{B}]_0 / \text{M}$
0,0063	0,21	0,70
0,0041	0,15	0,90
0,0125	0,21	1,39
0,0208	0,38	0,70

A lei de velocidade da reação pode ser descrita como $\mathbf{v=k (A)^a (B)^b}$

Os valores de **a**, **b**, **k**, são, respetivamente (com as unidades de k coerentes com as unidades que aparecem na tabela)

- a) 1, 2, 0,204
- b) 2, 2, 0,204
- c) 2, 1, 0,204
- d) 1, 1, 0,402
- e) 1, 2, 0,402
- f) 2, 1, 0,402
- g) 1, 1, 0,004
- h) 2, 2, 0,402
- i) 2, 1, 0,004
- j) 1, 2, 0,004
- k) 2, 2, 0,004
- l) 1, 1, 0,204



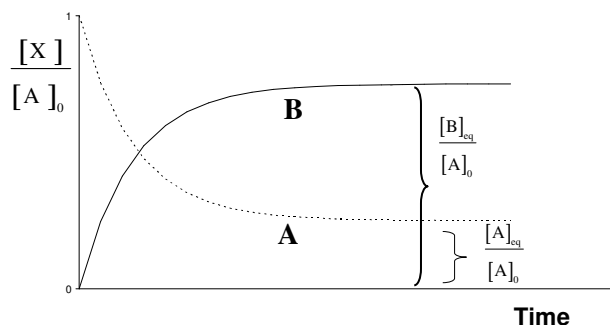
6. A isomerização $A \leftrightarrow B$ é de 1ª ordem quer no sentido direto quer no sentido inverso e ambas as reações se dão num único passo elementar.

A 25°C o patamar da figura abaixo para a concentração de A normalizada ($[A]/[A]_0$) a tempos longos situa-se nos **0,02xY**. A constante cinética no sentido direto (k_1) é **$Y \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$**

Quanto tempo tem de se esperar a esta temperatura para que a concentração do B seja igual à do A?

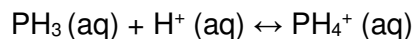
$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{k_{-1} + k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k_1 - k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t}}{k_1 + k_{-1}}$$



Não se esqueça de indicar o resultado em segundos. Insira só o valor numérico.

7. Seja a reação



Esta reação foi estudada usando técnicas de saltos de temperatura induzidos por laser, analisando a relaxação do sistema. Os tempos de relaxação são dados por

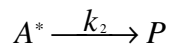
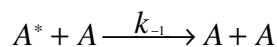
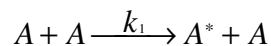
$$\tau = \frac{1}{k_{-1} + k_1([A] + [B])}$$

e foram medidos para várias concentrações de equilíbrio, a 25°C.

$[\text{H}^+] \times 10^3 / \text{M}$	$[\text{PH}_3] \times 10^3 / \text{M}$	τ / ns
5	2	(d+e+5)
1	1	(d+e+15)

Calcule a razão das constantes cinéticas direta e inversa, k_1/k_{-1} . Não se esqueça de indicar o resultado em unidades de M^{-1} . Insira só o valor numérico.

8. Num mecanismo de Lindemann para reações unimoleculares



a espécie A^* representa uma molécula ativada, com energia mais elevada. Utilizando a aproximação do estado estacionário à molécula excitada, A^* , chegue à equação de velocidade de formação do produto P .

Se o seu nº Y estiver entre **7 e 19**, diga o que acontece quando $[A]$ é elevada

Se o seu nº Y estiver entre **20 e 22**, diga o que acontece quando $[A]$ é baixa

Se o seu nº Y estiver entre **23 e 26**, diga o que acontece quando k_{-1} é muito pequeno

Se o seu nº Y estiver entre **27 e 35**, diga o que acontece quando k_2 é muito pequeno

(A) elevada e k_2 pequeno dá $v = (k_1 k_2 / k_{-1}) (A)$

(A) baixa e k_{-1} pequeno dá $v = k_1 (A)^2$