

# Enunciados de Problemas de Química Física II

## Catálise Heterogénea

**1** - A hidrogenação do etileno catalisada por superfícies metálicas segue leis cinéticas diferentes em níquel e cobre

para o Níquel 
$$v = \frac{a \cdot P_{H_2} \cdot P_{C_2H_4}}{1 + bP_{C_2H_4}}$$

para o Cobre 
$$v = \frac{a \cdot P_{H_2} \cdot P_{C_2H_4}}{(1 + bP_{C_2H_4})^2}$$

Explique detalhadamente a diferença propondo um mecanismo de reação para cada caso.

R: Ni – Rideal, H<sub>2</sub> não adsorvido; Cu – biomolecular, com H<sub>2</sub> fracamente adsorvido

**2** - Explique os seguintes fatos:

**a)** A reação de decomposição do amoníaco (NH<sub>3</sub>) numa superfície de tungsténio (W), quando a pressão inicial de NH<sub>3</sub> é razoável, passa gradualmente duma ordem inicial 0 para ordem 1, quando a maior parte do reagente já desapareceu.

**b)** A velocidade da mesma reação numa superfície de platina é dada por: 
$$v = \frac{a \cdot P_{NH_3}}{P_{H_2}}$$

(NOTA: H<sub>2</sub> é um produto da reação)

R: a) unimolecular; b) unimolecular com H<sub>2</sub> fortemente adsorvido

**3** - A reação 2NO → N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> catalisada por Pt obedece à seguinte lei de velocidade

$$dp_{NO}/dt = -k p_{NO}/p_{O_2}$$

Interprete esta lei com base na isotérmica de adsorção de Langmuir.

R: O<sub>2</sub> inibidor fortemente adsorvido



4 - Calcule a ordem e a constante de velocidade da reação de decomposição da amónia numa superfície de tungsténio com base nos seguintes resultados:

pressão inicial/Torr	65	105	150	185
$t_{1/2}/s$	290	460	670	820

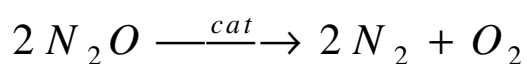
Deduzo o mecanismo de catálise heterogénea seguido nesta reação.

R: Unimolecular,  $p(\text{NH}_3)$  elevado, ordem zero

5 - A cinética da reação entre CO e  $\text{O}_2$  catalisada por platina ou quartzo segue uma cinética tal que a velocidade é diretamente proporcional a  $p_{\text{O}_2}^{1/2}$  e inversamente proporcional a  $p_{\text{CO}}$ . Proponha um mecanismo para esta reação.

R: Biomolecular, CO fortemente adsorvido

6 - A decomposição do óxido nitroso sobre metais nobres e óxidos de cálcio e alumínio dá-se segundo:



$p_{\text{N}_2\text{O}}$ (bar)	$t_{1/2}$ (s)
0.1	3460
0.5	3450
0.7	3460
1.0	3458
1.4	3450
3.4	8625
6.4	16235
13.4	34000

Foram obtidos os tempos de semi-reação para diferentes pressões parciais iniciais de óxido nitroso a 925°C.

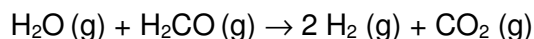
Com base nos dados experimentais apresentados, proponha um mecanismo de catálise heterogénea para esta reação.

R: unimolecular

7 - Suponha a dissociação de ozono com adsorção numa nuvem gelada  $O_3 \rightarrow 3O_{ads}$  e posterior reação de  $O_{ads}$  com  $B(g)$  segundo um mecanismo de Rideal. Supondo que  $O$  adsorve segundo uma isotérmica de Langmuir, explicita a velocidade da reação de  $O_{ads}$  com  $B(g)$  em função da pressão de  $O_3$  e da pressão de  $B$ .

$$R: v = k p_B \frac{\sqrt[3]{b p_{O_3}}}{1 + \sqrt[3]{b p_{O_3}}}$$

8 - A seguinte reação é considerada de 1ª ordem em relação ao reagente  $H_2O$  e 1ª ordem em relação ao reagente  $H_2CO$



Quando a reação se processa sobre platina, a velocidade é dada por:

$$v = k' \frac{p_{H_2O} p_{H_2CO}}{p_{H_2}^2}$$

Quando a reação se processa sobre níquel, a velocidade é dada por:

$$v = k'' \frac{p_{H_2O} p_{H_2CO}}{p_{H_2}}$$

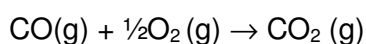
Quando a reação se processa sobre ródio, a velocidade é dada por:

$$v = k''' \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2CO}}$$

Explique **detalhadamente** a razão destas observações, deduzindo as expressões e avançando um mecanismo.

R: Sobre Pt os 2 gases são adsorvidos com inibição forte de  $H_2$ ; sobre Ni um gás adsorvido e outro não, com inibição forte de  $H_2$ ; sobre Rh os 2 gases adsorvidos,  $H_2CO$  fortemente adsorvido

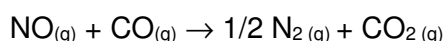
9 - A reação do CO com  $O_2$  sobre platina é dada por  $v = \frac{a p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO}}$



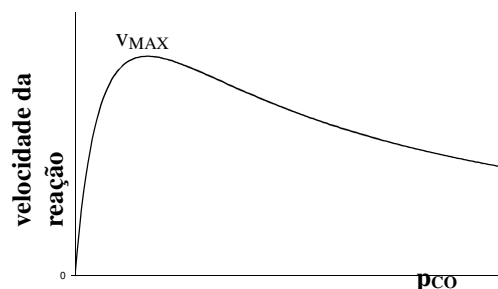
em que **a** é uma constante. Proponha uma explicação detalhada para esta lei, deduzindo as expressões e avançando um mecanismo.

R: biomolecular, CO fortemente adsorvido, O<sub>2</sub> adsorvido com dissociação

### 10 - A reação do NO com o CO



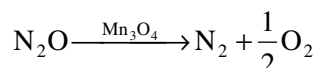
feita sobre ródio (100) apresenta uma variação da velocidade com a pressão de CO como se mostra na figura junta.



Explique o andamento da curva propondo um mecanismo.

R: Bimolecular

### 11 - A decomposição do N<sub>2</sub>O sobre Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



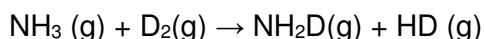
é dada por

$$v = \frac{ap_{\text{N}_2\text{O}}}{1 + bp_{\text{N}_2\text{O}} + cp_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

em que a, b e c são constantes. Proponha uma explicação para esta lei.

R: unimolecular, O<sub>2</sub> como inibidor adsorvido com dissociação

### 12 - Observou-se que esta reação sobre um catalisador de ferro



onde D representa o deutério, segue a lei

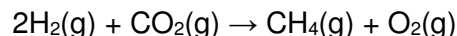
$$v = \frac{k' p_{\text{D}_2}^{1/2} p_{\text{NH}_3}}{(1 + k'' p_{\text{NH}_3})^2}$$

**12.1.** Relembre-se do que é o Deutério e represente a sua configuração eletrónica.

**12.2.** Proponha um mecanismo de catálise heterogénea e dê significado a k' e k''.

R: bimolecular, D<sub>2</sub> adsorvido fracamente com dissociação

**13** - Na reação entre H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> sobre platina



observa-se que para pressões parciais de H<sub>2</sub> baixas, o t<sub>1/2</sub> da reação não depende de p<sub>H2</sub>. Para pressões parciais de H<sub>2</sub> mais elevadas, observa-se que a velocidade diminui à medida que p<sub>H2</sub> aumenta.

Proponha um mecanismo de catálise heterogénea para esta reação.

R: bimolecular, H<sub>2</sub> adsorvido fortemente, CO<sub>2</sub> fracamente adsorvido

**14** - Explique **detalhadamente** as seguintes frases, deduzindo a expressão e avançando um mecanismo:

**14.1.** A decomposição de NO em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> catalisada por Pt obedece à lei de velocidade

$$\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = -k \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{O}_2}}$$

**14.2.** A cinética da reação entre NO e CO sobre Rh(100) para dar N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> é dada por

$$\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} = k \frac{p_{\text{NO}}p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

R: 1. Unimolecular, NO adsorvido e N<sub>2</sub> não adsorvido e O<sub>2</sub> fortemente adsorvido sem dissociação; 2. Um dos reagentes adsorvido e CO<sub>2</sub> fortemente adsorvido.

**15** - Deduza o mecanismo de catálise heterogénea que conduz à seguinte equação de velocidade para a reação entre o ozono e o etileno sobre uma superfície metálica:

$$v = \frac{a \cdot P_{\text{O}_3}^{1/3} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + bP_{\text{O}_3}^{1/3}}$$

Atribua significados a “**a**” e a “**b**”.

R: O<sub>3</sub> adsorvido com dissociação, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> não adsorvido



16 - A reação de oxidação do CO pelo O<sub>2</sub> sobre uma superfície de platina para dar origem a CO<sub>2</sub> pode ser descrita segundo dois mecanismos:

$$v = \frac{k b_{\text{CO}} b_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{(1 + b_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2} + b_{\text{CO}} p_{\text{CO}})^2}$$

$$v = \frac{k b_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{1 + b_{\text{O}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Langmuir-Hinshelwood

ou

Langmuir-Rideal

Explique detalhadamente estas equações e represente para cada uma delas a variação da velocidade com a pressão de CO, para uma dada pressão fixa de O<sub>2</sub>.

R: L-H O<sub>2</sub> adsorvido com dissociação e CO adsorvido; L-R O<sub>2</sub> adsorvido com dissociação e CO não adsorvido

17 - A reação do NO com o CO feita sobre ródio (100) apresenta uma variação da velocidade com a pressão de CO como se mostra na tabela junta.

P <sub>CO</sub> / bar	v / M s <sup>-1</sup>
0	0
1	0,57
5	2,434
10	4,402
20	2,201
50	1,684

Explique os valores da tabela propondo um mecanismo para a reação.

R: bimolecular