

# Aula 11 TP

Thursday, 17 December 2020

10:13

1. Para a reação  $2 \text{ICl(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{HCl(g)}$  obtiveram-se os seguintes dados cinéticos:

Experiência	$[\text{ICl}]_0 / \text{mmol.l}^{-1}$	$[\text{H}_2]_0 / \text{mmol.l}^{-1}$	$V_0 / \text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	1,4	1,5	$3,7 \times 10^{-7}$
2	3,0	1,5	$3,7 \times 10^{-7}$
3	3,0	4,5	$33,2 \times 10^{-7}$
4	4,7	2,7	?

- Determine a lei de velocidade da reação. ( $v = 0,164 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} [\text{H}_2]^2$ )
- Calcule a constante de velocidade da reação. ( $0,164 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ )
- A partir dos dados experimentais estime a velocidade inicial para a experiência 4. ( $12,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

$$1. v = k [\text{ICl}]^\alpha [\text{H}_2]^\beta$$

Em 1 e 2 só varia  $[\text{ICl}]$  logo

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k (1,4 \times 10^{-3})^\alpha (1,5 \times 10^{-3})^\beta}{k (3,0 \times 10^{-3})^\alpha (1,5 \times 10^{-3})^\beta}$$

$$\Rightarrow 1 = (0,467)^\alpha$$

$$\Rightarrow \ln 0,467 = \ln 1 \quad \rightarrow \alpha = 0$$

Em 2 e 3 só varia  $\text{H}_2$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{k (3,0 \times 10^{-3})^\alpha (1,5 \times 10^{-3})^\beta}{k (3,0 \times 10^{-3})^\alpha (4,5 \times 10^{-3})^\beta} \Rightarrow$$

$$\frac{3,7 \times 10^{-7}}{33,2 \times 10^{-7}} = (0,333)^\beta \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0,111 = (0,333)^\beta \Rightarrow$$

$$\ln 0,111 = \beta \ln 0,333 \Rightarrow \beta = 1,999$$

$$\approx \beta = 2 //$$

b. Calcule-se  $k$  a partir dos dados de cada experiência

$$\text{Experiência ①} \quad k = \frac{3,7 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(1,4 \times 10^{-3})^0 \times (1,5 \times 10^{-3})^2 \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}} \Rightarrow k = 0,1644 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$$

$$\text{Experiência ②} \quad k = \frac{3,7 \times 10^{-7}}{(1,5 \times 10^{-3})^2 \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}} \Rightarrow k = 0,1644 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$$

$$\text{Experiência ③} \quad k = \frac{33,2 \times 10^{-7}}{(4,5 \times 10^{-3})^2} \Rightarrow k = 0,1639 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$$

$$\bar{k} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} \Rightarrow \bar{k} = 0,164 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1} //$$

$$v = 0,164 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1} \cdot [\text{H}_2]^2$$

$$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = \underbrace{\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}_{\text{unidades da constante cinética}} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$$

unidades da constante cinética

$$\begin{aligned} \text{Ex. } v_{\text{exp.4}} &= 0,164 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1} \times (2,7 \times 10^{-3})^2 \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \\ &= 1,196 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$N_{\text{exp} \textcircled{4}} = 12,0 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

5. Para uma dada reacção do tipo  $A \Rightarrow \text{Produtos}$  registou-se, a 42 °C, a seguinte evolução:

[A] / M	t / h
0.500	0
0.469	1
0.440	2
0.340	6

a. Determine a lei de velocidade da reacção. ( $k(42^\circ\text{C}) = 0,064 \text{ h}^{-1}$ )

b. Sabendo que a energia de activação da reacção é de  $87 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule a velocidade da reacção a 50 °C, para uma concentração de A de 0,457 M. ( $0,067 \text{ Mh}^{-1}$ )

Ordem 0  $[A] = [A]_0 - k t$

$$v = k [A]^0 \Leftrightarrow v = k$$

Ordem 1  $\ln [A] = \ln [A]_0 - k t \Leftrightarrow \ln ([A]/[A]_0) = -k t$

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

Ordem 2  $1/[A] = 1/[A]_0 + k t$

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

5. a. Se a reacção for cinética de ordem 1 representando  $\ln [A]$  vs  $t$  ter-se-á uma recta.

$$\ln [A] = -0,0643 (t/h) - 0,6928$$

$$\text{c.c.} = 1 //$$

logo tem-se uma recta  $\ln [A]$  vs  $t(h)$

A Reacção tem cinética de 1ª ordem. e  $k = 0,064 \text{ h}^{-1}$

(Atenção: este problema dá rectas relativas boas (coeficientes de correlação com vários 9's) quando se representa  $\frac{1}{[A]}$  vs  $t$  e  $[A]$  vs  $t$ ; no entanto a melhor recta é obtida para a cinética de ordem 1).

B.  $k = A \exp(-E_a/RT)$



$$\ln k = \ln A + \ln (\exp (-E_a/RT))$$

$$\ln k = \ln A - (E_a/R) (1/T)$$

$$\underbrace{\ln k}_y = \underbrace{\ln A}_b - \underbrace{(E_a/R)}_m \underbrace{(1/T)}_x$$

$$m = -E_a/R$$

$$b = \ln A$$

$$\ln k(1) = \ln A - (E_a/R) (1/T_1)$$

$$\ln k(2) = \ln A - (E_a/R) (1/T_2)$$

$$\ln (k(1)/k(2)) = -(E_a/R) (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\ln \frac{k(50^\circ\text{C})}{k(42^\circ\text{C})} = - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{(50+273)} - \frac{1}{(42+273)} \right) \quad \Leftarrow$$

$$\Rightarrow \ln \left( \frac{k(50^\circ\text{C})}{0,064 \text{ h}^{-1}} \right) = - \frac{87 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{315} \right) \quad \Leftarrow$$

$$\Rightarrow k(50^\circ\text{C}) = 0,146 \text{ h}^{-1}$$

$$v = 0,146 [\text{A}] \quad \rightarrow \quad v(50^\circ\text{C}) = 0,146 \text{ h}^{-1} \times 0,457 \text{ M}$$

$$v = 0,067 \text{ M h}^{-1} //$$

3. A velocidade de uma dada reação aumenta de um factor de 1000 na presença de um catalisador a 25°C. A energia de ativação pelo mecanismo reacional na ausência de catalisador é 98 kJ.mol<sup>-1</sup>. Qual será a nova energia de ativação na presença de catalisador, mantendo todos os outros fatores constantes? (80,9 kJ mol<sup>-1</sup>)



$$N_{cat} = 1000 N_{\bar{n}cat}$$

Como todas as outras condições são idênticas

$$k_{cat} = 1000 k_{\bar{n}cat}$$

$$A_{cat} e^{\left(\frac{-E_{a,cat}}{RT}\right)} = 1000 A_{\bar{n}cat} e^{\left(\frac{-E_{a,\bar{n}cat}}{RT}\right)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{e^{\left(\frac{+E_{a,cat}}{RT}\right)}}{e^{\left(\frac{-98 \times 10^3}{RT}\right)}} = 1000 \quad \Leftrightarrow e^{\left(\frac{-E_{a,cat} + 98 \times 10^3}{RT}\right)} = 1000$$

$$\Leftrightarrow -E_{a,cat} + 98 \times 10^3 = \ln 1000 \times RT \quad \Leftrightarrow E_{a,cat} = 80,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$