

1) A reação de decomposição do iodeto de hidrogénio $\text{HI} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{I}_2$ foi a primeira reação em fase gasosa cuja cinética foi estudada sistematicamente. É uma reação de 2ª ordem.

A constante de velocidade k_2 desta reação aumenta rapidamente com a temperatura, tomando valores de $k_2 = 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ à temperatura de 558 K, $k_2 = 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 723 K e $k_2 = 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 781 K

a) Calcule a energia de ativação E_a daquela reação.

b) A pressão parcial do reagente iodeto de hidrogénio foi seguida ao longo do tempo, à temperatura de 645 K, tendo-se obtido a seguinte tabela:

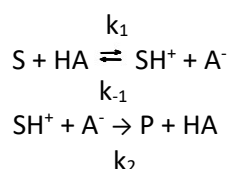
t/h	0	48	96	144
p/bar	0,100	0,093	0,087	0,082

Demonstre que a reação é realmente de 2ª ordem (escreva na sua resposta a equação da reta que obteve). Calcule o valor da constante de velocidade k_2 a esta temperatura de 645 K?

c) Demonstre que o valor da constante de velocidade k_2 que acabou de calcular [na alínea b)] é consistente com os valores de k_2 apresentados na alínea a). [Para este efeito, vai ter que calcular k_2 a 645 K, usando a equação de Arrhenius obtida na alínea a), e comparar com o valor da constante da alínea b) nas mesmas unidades, para o que poderá ser útil saber que talvez tenha que usar a constante dos gases perfeitos $R = 0,0831 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

d) Calcule a entropia de ativação da reação, a 298 K, utilizando a fórmula $\Delta S^\ddagger = R [\ln(A/B) - 2]$, em que $B = 1,732 \times 10^9 \text{ T}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ e A é o fator pré exponencial da equação de Arrhenius. Relacione o valor de entropia obtido com a estrutura e organização do complexo ativado da reação.

2) Um dos mecanismos propostos em catálise ácida homogénea é o mecanismo prototrópico, que inclui as seguintes reações:



a) Deduza uma expressão para a velocidade de formação do produto $d[\text{P}]/dt$, aplicando a aproximação do estado estacionário a um dos produtos intermediários SH^+ ou A^- .

b) Se a última reação for lenta, a energia de ativação da reação global é uma soma algébrica de energias de ativação de reações elementares. Quais são as parcelas dessa soma? Poderá a energia de ativação ser negativa?

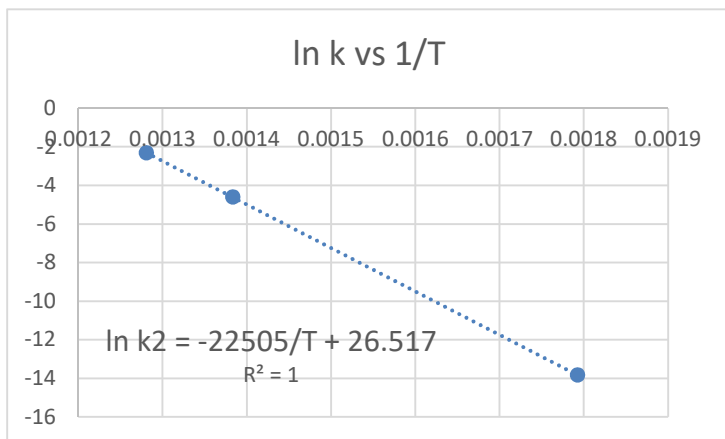
3) A forma da batata frita da Pringles aqui ao lado sugere-lhe alguma coisa que tenha que ver com Dinâmica Reacional e complexo ativado?

Se sim, escreva num máximo de 10 linhas, se não, não escreva nada.



Resolução

1 a) Representando $\ln k_2$ em função de $1/T$

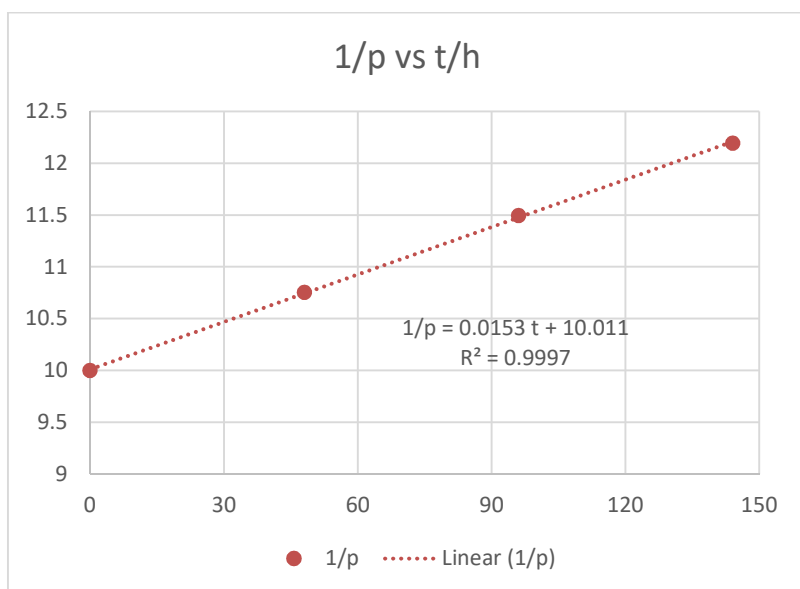


1/T	ln k ₂
0.001792115	-13.8155
0.001383126	-4.60517
0.00128041	-2.30259

$$E_a = 22505 \times 8.314 = 187.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

b) Reação de 2ª ordem – o inverso da pressão parcial do reagente deve variar linearmente com o tempo

t/h	0	48	96	144
p/bar	0.1	0.093	0.087	0.082
1/p	10	10.75269	11.49425	12.19512



$$k_2 = 0.0153 \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

c) Utilizando a equação de Arrhenius na forma apresentada em a),

$$\ln k_2 = -22505 / T + 26.517$$

substituindo T = 645 K, obtém-se k_2 (645 K) = **$2,307 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$** .

Calculando agora k com base no gráfico da alínea b) $\frac{1}{p_{HI}} = \left(\frac{1}{p_{HI}}\right)_0 + kt$

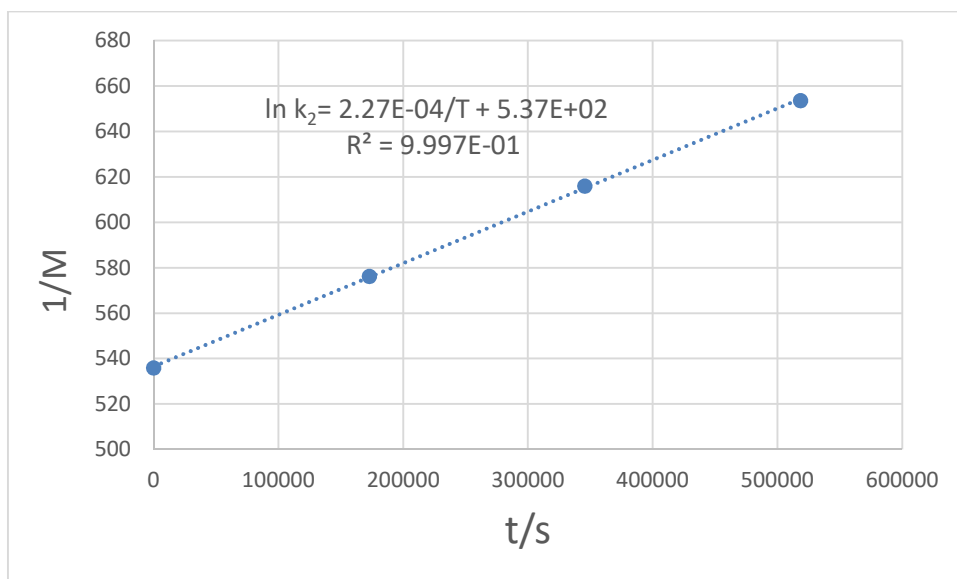
$$\rightarrow k = 1,5264 \times 10^{-2} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1} = 1,5264 \times 10^{-2} \times 53.625 / 3600 = \mathbf{2,27 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}}$$

(Para transformar unidades

h^{-1} para s^{-1} , dividimos por 3600; bar^{-1} para $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, utilizamos a equação dos gases perfeitos na forma $(V/n) = RTx(1/p)$, em que $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [$1 \text{ J} = 1 \text{ Pa m}^3 = 10^{-2} \text{ bar dm}^3$] e $T = 645 \text{ K}$, logo multiplicamos por $0,08314 \times 645 = 53,625$)

Podemos também representar a tabela acima em unidades t/s e $[\text{HI}] / \text{mol dm}^{-3}$, com o mesmo resultado:

M/mol dm ⁻³	0.001866	0.001735	0.001623	0.00153
t/s	0	172800	345600	518400
1/M	535.995	576.3387	616.0862	653.6524



d)

	1.73E+09	
T/K	298	
B*T^2	1.54E+14	
LN	32.66673	-8.14973
(ln A - ln B - 2)*R	$\Delta S_{\text{ativ}} =$	-67.7243 J K⁻¹ mol⁻¹

Em geral, numa reação bimolecular, a formação dum complexo ativado a partir de duas moléculas reagentes resulta em entropias de ativação negativas. Quanto mais negativa a entropia de ativação, mais “ordenados” têm que ser os complexos ativados que conduzem aos produtos, e maior o nº de choques não efetivos, por não terem a ordem adequada.

O valor de $-67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ é um valor intermédio (foram dados exemplos nas aulas de valores de $\Delta S^\ddagger = -150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), pelo que podemos considerar o complexo ativado de duas moléculas de HI como moderadamente ordenado.

2) a) Aplicação da hipótese do estado estacionário a A^- :

$$\frac{d[A^-]}{dt} = k_1[S][HA] - k_{-1}[A^-][SH^+] - k_2[A^-][SH^+] = 0$$

Por outro lado, a velocidade de formação de produto é dada por

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^-][SH^+] = k_2 \frac{k_1[S][HA]}{k_{-1} + k_2}$$

b) Se a reação final é lenta, a sua constante de velocidade é pequena $k_2 \ll k_{-1}$:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[HA][S] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [HA][S]$$

O logaritmo da constante de velocidade global k:

$$\ln k = \ln k_2 + \ln k_1 - \ln k_{-1}$$

A Energia de ativação da reação é então a soma algébrica das energias de ativação de três reações elementares:

$$E_a = E_{a2} + E_{a1} - E_{a-1}$$

Como todas as energias de ativação de reações elementares têm que ser positivas, energia de ativação global seria negativa se $E_{a-1} > E_{a2} + E_{a1}$.

3) A batata Pringles tem uma forma com semelhanças às das superfícies de energia potencial calculadas para reações entre um átomo e uma molécula diatómica. Apresenta um “ponto de sela” (tal como a sela dum cavalo), em que a passagem de reagentes a produtos se pode dar através duma “passagem entre dois montes”, que é simultaneamente um ponto de máxima energia na direção da trajetória da reação e um mínimo de energia potencial, se realizarmos um corte perpendicular a esta trajetória.