

Aula 21 de abril de 2023

Problemas
Propriedades de superfícies

1) A tensão superficial da água é de 72 mN m^{-1} a 298K. Calcule a elevação capilar num tubo de 0,5 mm de diâmetro para um ângulo de contacto de 30° . [$\rho_{\text{H}_2\text{O}}=1.0 \text{ g.cm}^{-3}$]

2) Medidas de tensão superficial de soluções aquosas do tensioativo CTAB16, a 20°C , deram os seguintes resultados:

$C \times 10^4 / \text{M}$	1	2	5	10	50	100
$\gamma / \text{mN m}^{-1}$	68	60	48	39	36	36

a) Utilizando a isotérmica de adsorção de Gibbs, calcule a área ocupada por molécula de CTAB16 à superfície da solução

b) Calcule a concentração micelar crítica.

3) A tabela seguinte dá o volume de azoto (a 0°C e 1 bar) adsorvido por grama de carvão ativado a diferentes pressões:

p/mbar	5.17	17.08	30.18	44.75	73.99
V/cm ³ g ⁻¹	0.987	3.04	5.08	7.04	10.31

- Construa um gráfico de forma a verificar a aplicabilidade da isotérmica de Langmuir a estes resultados experimentais
- Determine a área superficial por grama de carvão, admitindo que a área ocupada por molécula de azoto é 16 Å².

4) Mediu-se a adsorção de metano em carvão ativado, a 20 ° C, obtendo-se os seguintes resultados:

n ads/mol g-1	p/bar
4.20E-04	0.133
6.38E-04	0.267
8.01E-04	0.400
9.25E-04	0.533

Utilizando a isotérmica de adsorção de Langmuir, calcule a fração de área ocupada pelo metano, θ_{CH_4} , à pressão de 0.4 bar.

5) Proponha mecanismos baseados na isotérmica de adsorção de Langmuir para as seguintes reações catalisadas heterogeneamente:

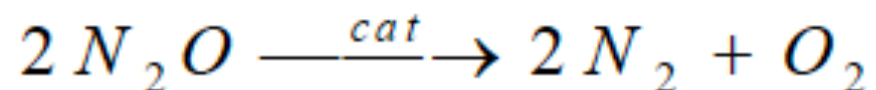
a) A decomposição de NO em N₂ e O₂ catalisada numa superfície de Pt obedece à lei de velocidade

$$\frac{d p_{\text{NO}}}{d t} = - k \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{O}_2}}$$

b) A cinética da reacção entre NO e CO sobre Rh(100) para dar N₂ e CO₂ é dada por

$$\frac{d p_{\text{CO}_2}}{d t} = k \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

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



Foram obtidos os tempos de semi-reação da tabela ao lado 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.

p_{N_2O} (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

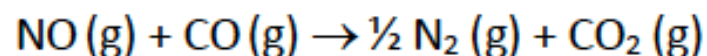
p/mbar	n/mmol
20,4	16,6
51,1	18,9
81,7	21,2
112,3	21,8
204,2	25,4
306,3	29,0
410,7	32,5

7) 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.

8) 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: $v = k' \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{CO}}}{(p_{\text{N}_2})^2}$

Quando a reação se processa sobre níquel, a velocidade é dada por: $v = k'' \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{N}_2}}$

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

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