

1) Moelwyn-Hughes et al. estudaram a hidrólise¹ do acetato de etilo em solução aquosa, catalisada por ácido clorídrico de concentração 0,05 M. Os resultados, à temperatura de 15 °C,

da evolução da concentração do reagente acetato com o tempo são apresentados na tabela ao lado.

t/horas	mM
0	39.8
4	38.88
15.5	35.88
27	33.18
40	30.47

a) Comprove que a reação é de pseudo-primeira ordem e calcule a constante de velocidade k_1 .

b) Explique porque é que se utiliza o termo “pseudo” neste caso e calcule a constante de velocidade k_2 , justificando os cálculos.

2) No mesmo trabalho referido em 1, os autores apresentam resultados da constante de velocidade obtida nas mesmas condições de concentração, mas a outras temperaturas.

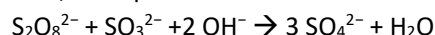
T/°C	$10^6 k_1/s^{-1}$
20	3.16
30	8.52
50	50.13
60	114.1

a) Calcule a energia de ativação da reação

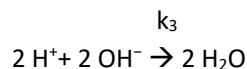
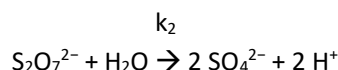
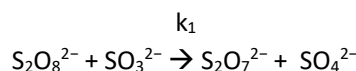
b) Calcule a entropia de ativação da reação, utilizando a fórmula

$\Delta S^\ddagger = R [\ln(A/B) - 2]$, em que $B = 1,732 \times 10^9 T^2 M^{-1} s^{-1}$ e A é o fator pré exponencial da equação de Arrhenius. Relacione o valor obtido com a estrutura e organização do complexo ativado.

3) Em meio alcalino, o ião persulfato oxida o ião sulfito, produzindo sulfato, segundo a reação:



O mecanismo proposto processa-se através dum intermediário muito reativo $S_2O_7^{2-}$



Deduza a equação de velocidade da reação, utilizando o método do estado estacionário. Diga se há algum passo controlador da velocidade da reação e porquê.

4) a) Explique quais os principais problemas que se encontram quando se estudam reações rápidas.

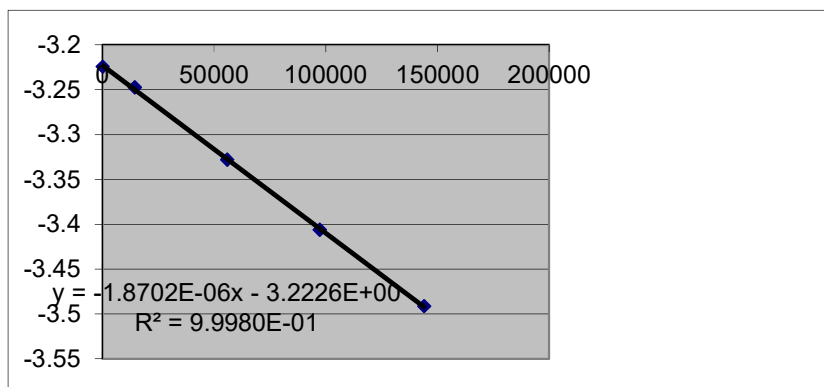
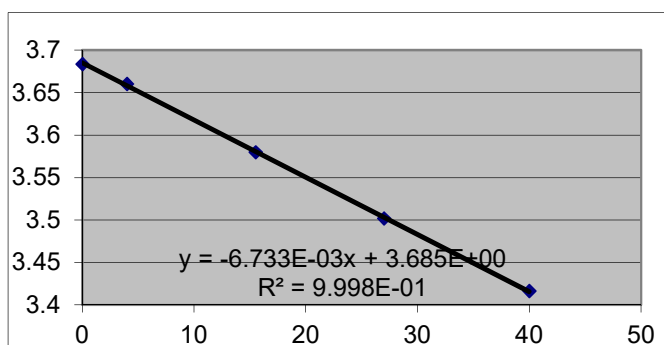
b) Para ultrapassar um destes problemas, podem utilizar-se, em alguns casos, métodos de relaxação. Explique em que casos podem eles ser adotados, e como se procede.

¹ Hidrólise é uma reação com a água, que, neste caso, é o solvente

Teste 2 QFIIA 16 maio 2015

1a)

t/horas	mM	t/s	ln (M)
0	39.8	0	-3.22389
4	38.88	14400	-3.24728
15.5	35.88	55800	-3.32758
27	33.18	97200	-3.40581
40	30.47	144000	-3.49101



A linearidade dos gráficos $\ln(\text{concentração de reagente}) = f(t)$ demonstra que a reação é de 1ª ordem em relação ao acetato de etilo.

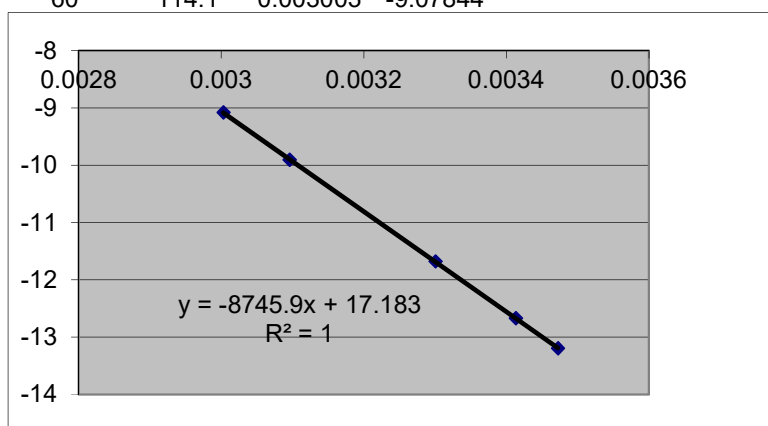
b) A reação é catalisada por ácidos. Como a concentração dum ácido não varia, [HCl] vai manter-se constante e igual a 0,05 M ao longo da reação. Como o enunciado da pergunta indica que a constante de velocidade da reação é k_2 , podemos admitir que a ordem global é 2 e, sendo 1 em relação ao acetato de etilo, será também 1 em relação ao ácido.

Dos gráficos da alínea a), podemos concluir que $k_1 = k_2 \times 0,05 = 1,87 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 6,73 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.
 Onde $k_2 = 3,74 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 1,37 \times 10^{-1} \text{ h}^{-1}$.

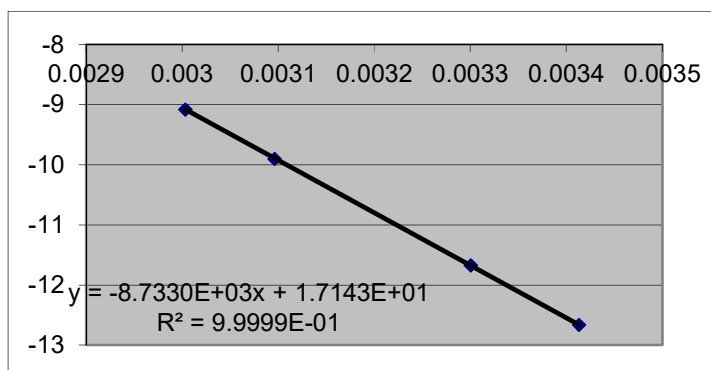
2)a)

T/°C	10^6 k	1/T	ln k
15	1.87	0.003472	-13.1896
20	3.16	0.003413	-12.6649
30	8.52	0.0033	-11.6731

50	50.13	0.003096	-9.90089
60	114.1	0.003003	-9.07844



Ou



$$E_a = 8733 \times 8,314 = 72,6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

b) O gráfico representa $\ln(k_1)$, a constante aparente de 1ª ordem. Se representássemos $k_2 = k_1/0,05 = 20 k_1$, o declive da reta não seria afetado, mas a ordenada na origem seria $\ln A = 17,143 + \ln(20)$.

$\ln(20)$	LN A	A
2.995732	20.13873	5.5737E+08
	B* T2	1.5381E+14
	DELTA S	-1.2079E+02 J K-1 mol-1
	17.143	27868288.85
		-1.7524E+01
		-1.4569E+02