

1) Prove que a reacção  $\text{N}_2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g})$  é de 1ª ordem em relação a  $\text{N}_2\text{O}_2$  sabendo que no instante inicial  $t=0$  já existem 0.25 bar de NO no reator. A pressão total varia da seguinte maneira em função do tempo:

t / min	1	2	3	5	20	100
$p_t$ / bar	2.30	2.62	2.85	3.14	3.45	3.45

2) Moelwyn-Hughes et al. estudaram a hidrólise<sup>1</sup> do acetato de etilo em solução

t/horas	mM	aquosa, catalisada por ácido clorídrico de concentração 0,05 M.
0	39.8	Os resultados, à temperatura de 15 °C, da evolução da
4	38.88	concentração do reagente acetato com o tempo são
15.5	35.88	apresentados na tabela ao lado.
27	33.18	
40	30.47	

a) Comprove que a reacção 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  $k_2$ .

3) A dimerização de butadieno em 3-vinil-ciclohexeno,  $2 \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}$ , tem uma constante de velocidade  $k_2$  que se pode exprimir em função da temperatura T da seguinte forma:

$$k_2 = 9,2 \times 10^6 \exp (- 11\,965 / T) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

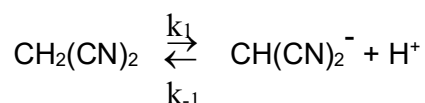
a) Calcule a energia de ativação da reacção.

b) Admitindo que a reacção é de segunda ordem, calcule a concentração de produto obtido ao fim de 2 minutos de dimerização, quando a concentração inicial de reagente for 0,5 M e a temperatura 600 K.

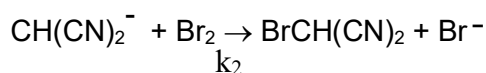
4) O mecanismo proposto para a bromação do dicianometano:



é uma sucessão dum equilíbrio e duma reacção com bromo



<sup>1</sup> Hidrólise é uma reacção com a água, que, neste caso, é o solvente

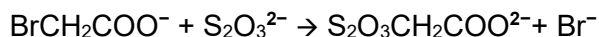


- a) Deduza a equação de velocidade de formação do dicianobromometano,  $d[\text{BrCH(CN)}_2]/dt$ , aplicando a aproximação do estado estacionário ao anião  $\text{CH(CN)}_2^-$ .
- b) Mostre que, quando a concentração de bromo é muito superior à concentração do ião  $\text{H}^+$ , é possível simplificar a equação de velocidade deduzida em a), tornando-se numa cinética de 1ª ordem onde o passo determinante da velocidade é a ionização do  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ .

5) No trabalho referido em 2), os autores apresentam resultados da constante de

T/°C	$10^6 k_1/\text{s}^{-1}$	velocidade obtida nas mesmas condições de concentração, mas a outras temperaturas.
15	1.87	
20	3.16	a) Calcule a energia de ativação da reação
30	8.52	b) Calcule a entropia de ativação da reação, utilizando a fórmula
50	50.13	$\Delta S^\ddagger = R [\ln(A/B) - 2]$ , em que $B = 1,732 \times 10^9 \text{ T}^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e A é o fator
60	114.1	pré exponencial da equação de Arrhenius. Relacione o valor obtido com a estrutura e organização do complexo ativado.

6) La Mer (JACS 1929, 51, 3341-3347) estudou a reação de 2ª ordem entre os iões de bromoacetato e tiosulfato, provenientes de sais de sódio:



Em soluções diluídas (concentrações milimolares) dos iões reagentes, obtiveram-se as constantes de velocidade indicadas na tabela

[TioS]/mM	[BrAc]/mM	$k/\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$
0.250	0.500	0.298
0.333	0.666	0.304
0.500	1.000	0.317

- a) Verifique se a lei limite de Debye-Huckel para os coeficientes de atividade de iões se aplica a esta reação no contexto da teoria do complexo ativado.
- b) Porque é que a velocidade da reação é favorecida pelo aumento da força iónica?