

QF IIA

Resolução de Problemas

Semana 5

22 a 26 de maio 2017

Problema 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° .
[$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \text{ g.cm}^{-3}$]
- Aplica-se a equação de Young-Laplace

$$P_i - P_e = \frac{2\gamma}{r}$$

O raio de curvatura $r = a / \cos \theta$, em que a é o raio interno do tubo capilar

$\Delta p = \rho g h$ - a diferença de pressão através do menisco curvo iguala a pressão exercida pela coluna de líquido de altura h que subiu pelo capilar.

$$\begin{aligned} h &= 2\gamma \cos \theta / (\rho g a) = \\ &= 2 \times 72 \times 10^{-3} \times (0.866) / \\ &= (1.0 \times 10^3 \times 9.8 \times 0.25 \times 10^{-3}) = \\ &= 0.051 \text{ m} = 5,1 \text{ cm} \end{aligned}$$

Problema 2

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

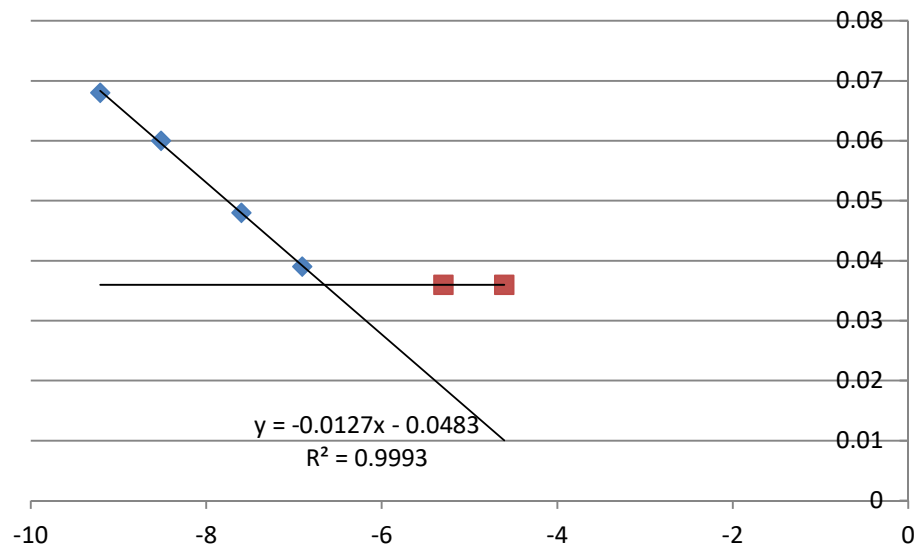
$C \times 10^4 / \text{M}$	1	2	5	10	50	100
$\gamma / \text{mN m}^{-1}$	68	60	48	39	36	36

- Utilizando a isotérmica de adsorção de Gibbs, calcule a área ocupada por molécula de CTAB16 à superfície da solução
- Calcule a concentração micelar crítica.

Problema 2

$C \times 10^4$	C	$\ln C$	γ (mN m ⁻¹)	γ (N m ⁻¹)
1	1.00E-04	-9.21034	68	0.068
2	2.00E-04	-8.51719	60	0.06
5	5.00E-04	-7.6009	48	0.048
10	1.00E-03	-6.90776	39	0.039
50	5.00E-03	-5.29832	36	0.036
100	1.00E-02	-4.60517	36	0.036

- Representando γ vs. $\ln C$



Os 4 primeiros pontos seguem a isotérmica de adsorção de Gibbs, os dois últimos já estão no domínio da formação de micelas $C > CMC$

- A isotérmica de Gibbs $\Gamma = (-1/RT) d\gamma/d\ln C$ só se aplica no ramo descendente, isto é, só aos primeiros 4 pontos.
- Do declive da reta, $d\gamma/d\ln C = -0.0127$, e $\Gamma = 5,2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.
- Multiplicando pelo n° de Avogadro, temos o n° de moléculas por m^2 . Invertendo este n° , obtemos a área por molécula, $32 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

- CMC obtém-se igualando a expressão de variação linear da tensão superficial ao valor estabilizado a altas concentrações (0.036)
- $-0,0127 \ln (\text{CMC}) - 0.0483 = 0.036$
 $\text{CMC} = 0,0013 \text{ M}$

Problema 3

- 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

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

Rearranjando a isotérmica de Langmuir

$$1/n = 1/n_{\max} + 1/(Kn_{\max} p)$$

Representação de $1/n$ vs. $1/p$ deve ser linear

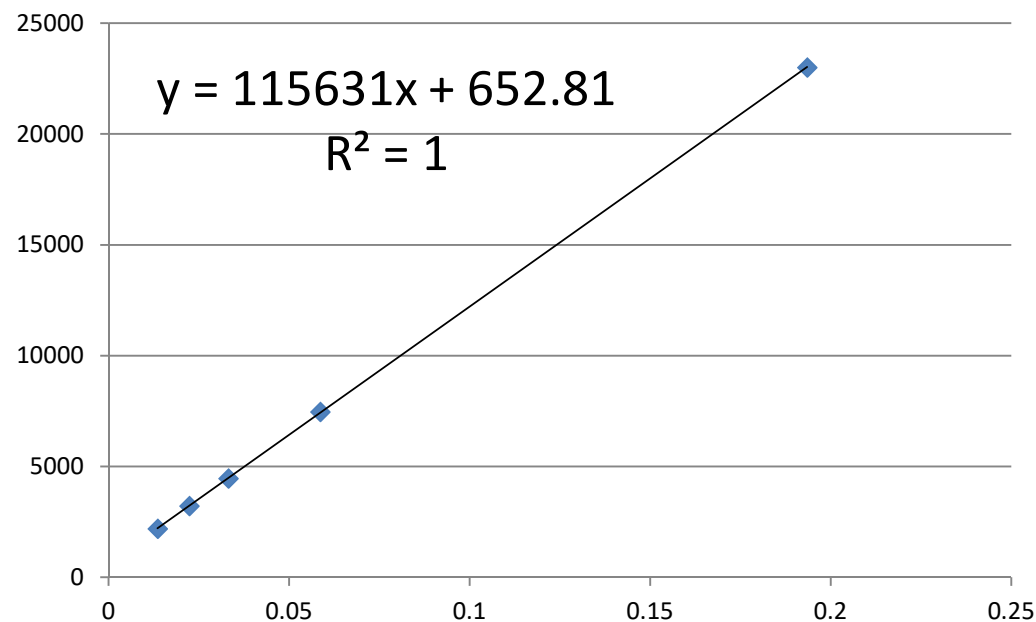
(calculam-se \underline{n} a partir de \underline{V} de gás a 273 K e 1 bar)

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
n/mol	4.35E-05	0.000134	0.000224	0.00031	0.000454
1/p	0.193424	0.058548	0.033135	0.022346	0.013515
1/n	23008.81	7470.293	4470.412	3225.808	2202.686

a) A representação é linear – isotérmica de Langmuir ajusta-se aos dados experimentais

b) $n_{\max} = 1/\text{ordenada na origem} = 0.00153 \text{ mol}$

Área = $0.00153 \times N_{\text{Av}} \times 16 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} = 147,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$



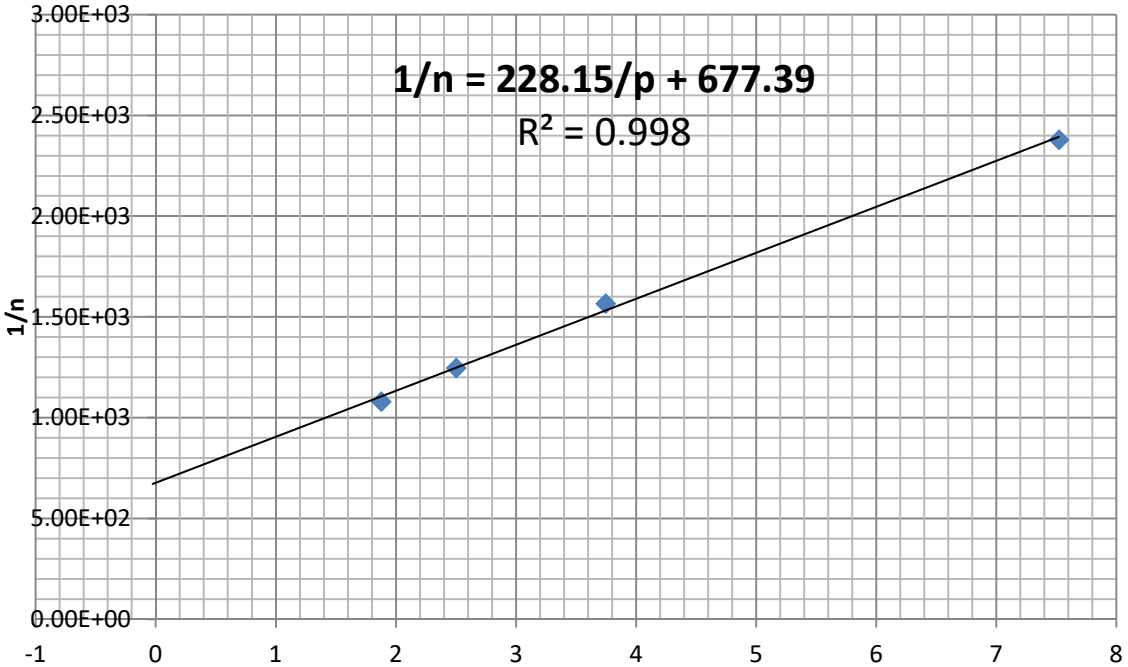
Problema 4

- 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.

n	p	1/p	1/n
4.20E-04	0.133	7.518797	2.38E+03
6.38E-04	0.267	3.745318	1.57E+03
8.01E-04	0.4	2.5	1.25E+03
9.25E-04	0.533	1.876173	1.08E+03



	^{1/p} n max		
	1/677.39	0.001476	mol
		θ=	
8.01E-04/n max		0.54	

Problema 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

$$\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = -k \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{O}_2}}$$

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

$$\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} = k \frac{p_{\text{NO}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$

a) Adsorção de dois ou mais gases

- Inibição pelo produto – o produto da reação adsorve-se fortemente à superfície do catalisador, competindo com o reagente. Quando há dois gases a competir por área de adsorção, a fração ocupada é dada por

$$\theta_r = \frac{K_r p_r}{1 + K_r p_r + K_p p_p}$$

Se a adsorção do produto for muito forte, $K_p \gg K_r$
e, à medida que p_p aumenta, $K_p p_p$ torna-se $\gg 1 + K_r p_r$

$$v \propto k \frac{K_r p_r}{K_p p_p}$$

b) Reação entre dois gases + inibição pelo produto

- Numa reação bimolecular (dois reagents) com catálise heterogénea, há dois mecanismos possíveis:
- Um gás B reage com uma substância adsorvida A

$$v = k\theta_A p_B = \frac{kK_A p_A p_B}{1 + K_A p_A}$$

A e B reagem depois de adsorvidos

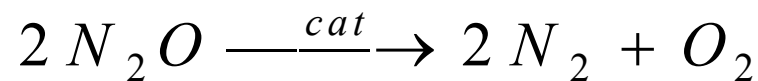
$$v = k\theta_A \theta_B = \frac{kK_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

- A inibição pelo produto CO_2 acrescenta a parcela $K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2}$ a cada um dos denominadores.

Como não aparece o quadrado (expoente 2), o mecanismo deve ser o primeiro, com adsorção de CO_2 >> adsorção do reagent adsorvido (que pode ser NO ou CO , não temos informação que permita decidir entre eles)

Problema 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 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.

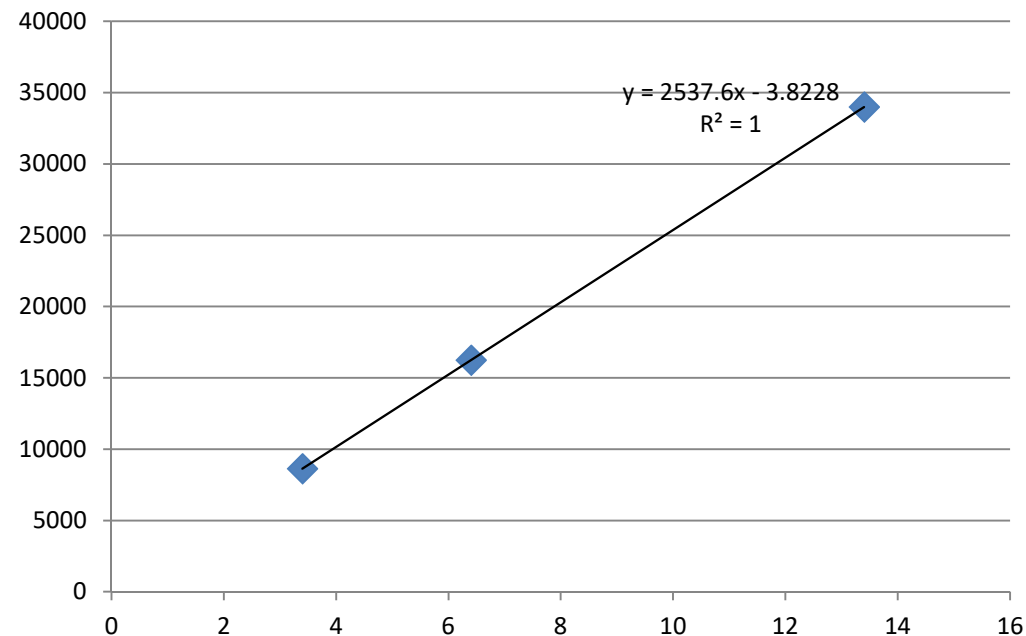
p_{N_2O} (bar)	t_x (s)
0.1	3460
0.5	3450
0.7	3460
1.0	3458
1.4	3450
3.4	8625
6.4	16235
13.4	34000

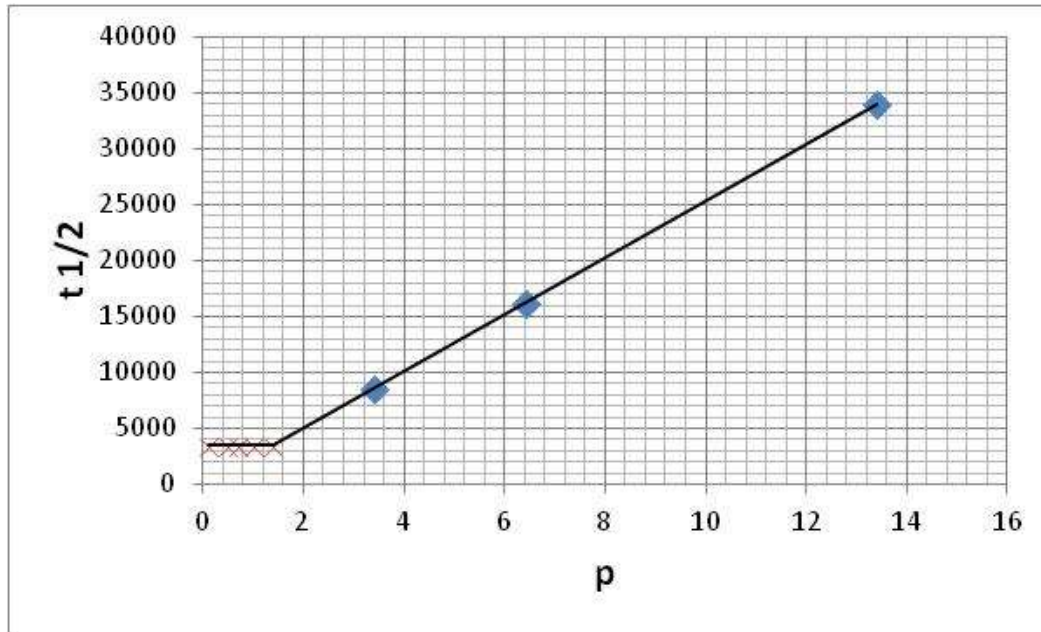
- Às pressões iniciais mais baixas ($<1,5$ bar), $t_{1/2}$ é constante – reação de 1ª ordem.
- Às pressões mais altas, $t_{1/2}$ varia com a pressão inicial – reação de ordem 2 ou 0 (??).
- Ordem 0 $\rightarrow p(\text{N}_2\text{O}) = p(\text{N}_2\text{O})_0 - k t$
 qd. $p(\text{N}_2\text{O}) = p(\text{N}_2\text{O})_0 / 2$, $t = t_{1/2}$ e

$$t_{1/2} = p(\text{N}_2\text{O})_0 / (2k)$$

Se o tempo de semi-reação for diretamente proporcional à pressão parcial inicial do reagente, a reação é de ordem 0.

- O gráfico demonstra essa proporcionalidade – ordem 0 a pressões altas.
- Ordem 1 a baixas pressões e 0 a altas – catálise heterogénea segundo o mecanismo de Langmuir ou unimolecular (ver Aula 17)





$$v = k \frac{K_{N_2O} p_{N_2O}}{1 + K_{N_2O} p_{N_2O}}$$

- $t_{1/2}$ não varia com p a baixa pressão – 1ª ordem,
varia linearmente a alta pressão – ordem 0