

# QF A – Exercícios Cinética

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

28 de março de 2023

## Conteúdo

Questão 1	. . . . .	2	Questão 4	. . . . .	5
Questão 2	. . . . .	3	Questão 5	. . . . .	6
Questão 3	. . . . .	4	Questão 6	. . . . .	7

# Questão 1

Prove que a reação  $\text{N}_2\text{O}_{2(\text{g})} \longrightarrow 2 \text{NO}_{(\text{g})}$  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

RS 1

	$\text{N}_2\text{O}_{2(\text{g})}$	$\rightarrow$	$2 \text{NO}_{2(\text{g})}$
$t = 0$	$p_0$		0.25
$t$	$p_0 - x$		$0.25 + 2x$
$t = \infty$	0		3.45

$$p(t) = p_0 - x(t) + 0.25 + 2x(t)$$
$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(t) = p_0 - p_0 + 0.25 + 2p_0 = 3.45 \implies$$
$$\implies x(t) = p(t) - p_0 + 0.25 = p(t) - (3.45 - 0.25)/2 + 0.25 = p(t) - 1.85$$

T/min	0	1	2	3	5	20	100
$p_t$ / bar	2.10	2.30	2.62	2.85	3.14	3.45	3.45
x	0.00	0.45	0.77	1.00	1.29	1.6	1.6
$p_{\text{N}_2\text{O}_{2(\text{g})}}$		1.15	0.83	0.6	0.31	0	0
$p_{\text{NO}_{(\text{g})}}$	0.25	1.15	1.79	2.25	2.83	3.45	3.45
$\ln p_{\text{N}_2\text{O}_{2(\text{g})}}$		0.1398	-0.1863	-0.5108	-1.1712		

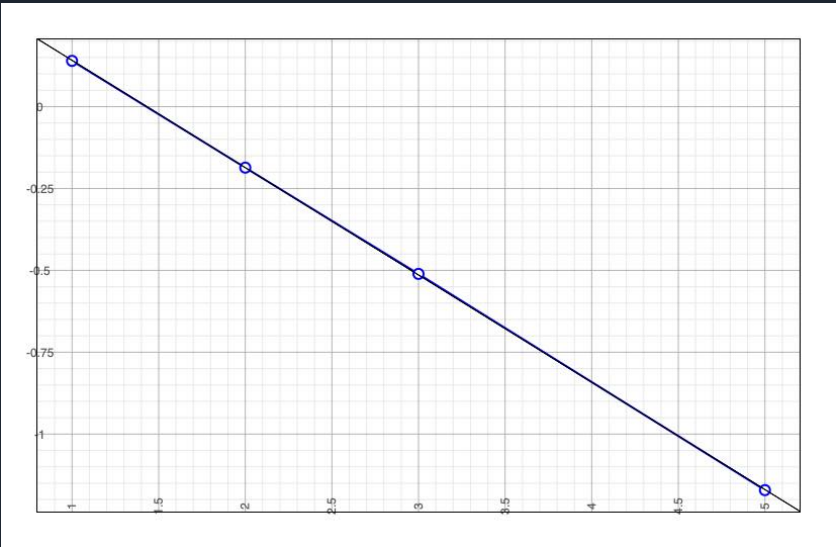


Figura 1:  $\ln p_{\text{N}_2\text{O}_{2(\text{g})}} = -0.3277 + 0.4691 t$

Primeira ordem por ser uma reta.

## Questão 2

Moelwyn-Hughes et al. estudaram a hidrólise<sup>1</sup> do acetato de etilo em solução aquosa, catalisada por ácido clorídrico de concentração  $0.05\text{ mol dm}^{-3}$ . Os resultados, à temperatura de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ , da evolução da concentração do reagente acetato com o tempo são apresentados na tabela ao lado.

t/h	mM
0	39.80
4	38.88
15.5	35.88
27	33.18
40	30.47

Q2 a.

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

t/s	M	ln M
0	3.980 E −3	−3.22
14400	3.888 E −3	−3.25
55800	3.588 E −3	−3.33
97200	3.318 E −3	−3.41
144000	3.047 E −3	−3.49

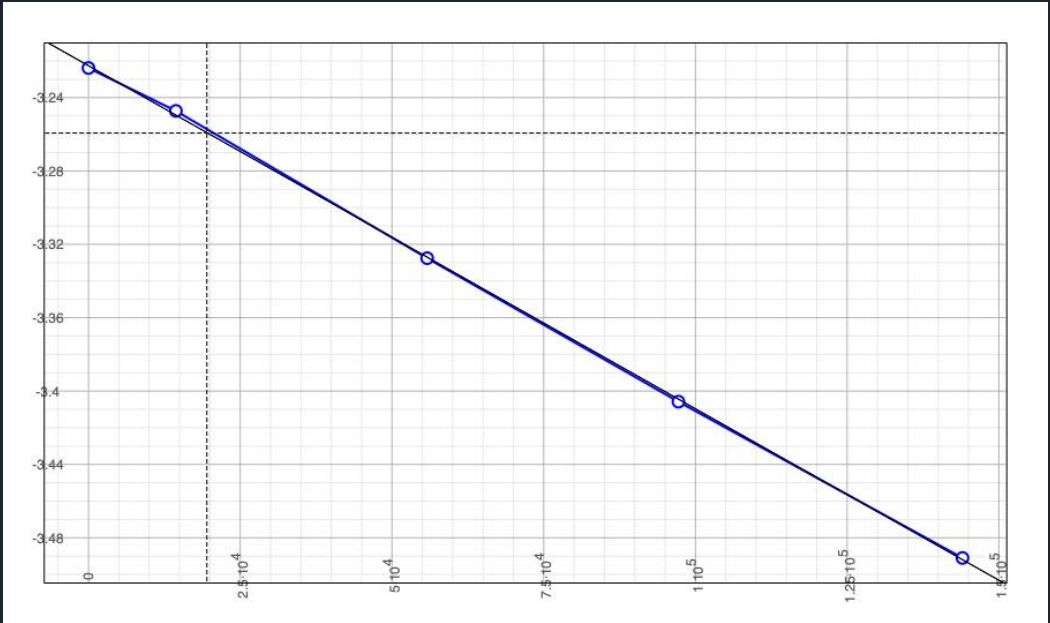


Figura 2:  $\ln M = -1.8702\text{ E }-6 + -3.2226\text{ }t$

A linearidade mostra que é de primeira ordem,  $k_1 = -1.8702\text{ E }-2$

Q2 b.

Explique porque é que se utiliza o termo “pseudo” neste caso e calcule a constante de velocidade  $k_2$ .

$$k_1 = k'_1/[\text{HCl}] = \frac{1.8702\text{ E }-6}{0.05} = 37.40\text{ E }-6$$

## Questão 3

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

$$k_2 = 9.2 * 10^6 \exp(-11965/T) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Q3 a.

Calcule a energia de ativação da reação.

$$E_a = 11965 * R = 99.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Q3 b.

Admitindo que a reação é de segunda ordem, calcule a concentração de produto obtido ao fim de 2 minutos de dimerização, quando a concentração inicial de reagente for  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  e a temperatura 600 K.

t	$2 \text{ C}_4\text{H}_8$	$\rightleftharpoons$	$\text{C}_8\text{H}_{12}$
0	$x_0$		0
t	$x_0 - 2 x_t$		$x_t$

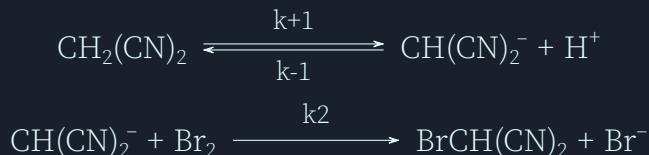
$$\begin{aligned}
 v &= -\frac{1}{2} \frac{d[\text{C}_4\text{H}_8]}{dt} = k_2 [\text{C}_4\text{H}_8]^2 \implies \\
 &\implies -0.5 \int_{x_0}^{x_0-2x_t} [\text{C}_4\text{H}_8]^{-2} d[\text{C}_4\text{H}_8] = 0.5 \Delta[\text{C}_4\text{H}_8]^{-1} \Big|_{x_0}^{x_0-2x_t} = \\
 &= k_2 \int_0^t dt = k_2 t \implies \\
 &\implies x_t = x_0/2 - (2k_2 t + (x_0)^{-1})^{-1}/2 = \\
 &= 0.25 - (2(9.2 * 10^6 \exp(-11965/600))(2 * 60) + (0.5)^{-1})^{-1}/2 \cong \\
 &\cong 176.73 \text{ E-3}
 \end{aligned}$$

## Questão 4

O mecanismo proposto para a bromação do dicianometano:

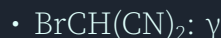
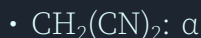


é uma sucessão dum equilíbrio e duma reação com bromo



Q4 a.

Deduza a equação de velocidade de formação do dicianobromometano,  $d[\text{BrCH}(\text{CN})_2]/dt$ , aplicando a aproximação do estado estacionário ao anião  $\text{CH}(\text{CN})_2^-$ .



$$\frac{d[\gamma]}{dt} = k_2 [\beta][\text{Br}_2^-];$$

$$\frac{d[\beta]}{dt} = 0 = k_{+1} [\alpha] - k_{-1} [\beta][\text{H}^+] - k_2 [\beta][\text{Br}_2] =$$

$$= k_{+1} [\alpha] - [\beta] (k_{-1} [\text{H}^+] + k_2 [\text{Br}_2]) \implies [\beta] = \frac{k_{+1} [\alpha]}{k_{-1} [\text{H}^+] + k_2 [\text{Br}_2]}$$

$$\wedge \frac{d[\gamma]}{dt} = k_2 \frac{k_{+1} [\alpha]}{k_{-1} [\text{H}^+] + k_2 [\text{Br}_2]} [\text{Br}_2^-] = \frac{k_2 k_{+1} [\alpha] [\text{Br}_2^-]}{k_{-1} [\text{H}^+] + k_2 [\text{Br}_2]}$$

Q4 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  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ .

$$\lim_{[\text{Br}_2] \gg [\text{H}^+]} \frac{d[\gamma]}{dt} = \lim_{[\text{Br}_2] \gg [\text{H}^+]} \frac{k_2 k_{+1} [\alpha] [\text{Br}_2^-]}{k_{-1} [\text{H}^+] + k_2 [\text{Br}_2]} = \frac{k_2 k_{+1} [\alpha] [\text{Br}_2^-]}{k_2 [\text{Br}_2]} = k_{+1} [\alpha]$$

## Questão 5

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

T/°C	$k_1 * 10^6 \text{ s}^{-1}$
15	1.87
20	3.16
30	8.52
50	50.13
60	114.10

Q5 a.

Calcule a energia de ativação da reação

$T^{-1} \text{ K}$	$\ln k_1 \text{ s}^{-1}$
3.47 E-3	-13.19
3.41 E-3	-12.66
3.30 E-3	-11.67
3.09 E-3	-9.90
3.00 E-3	-9.08

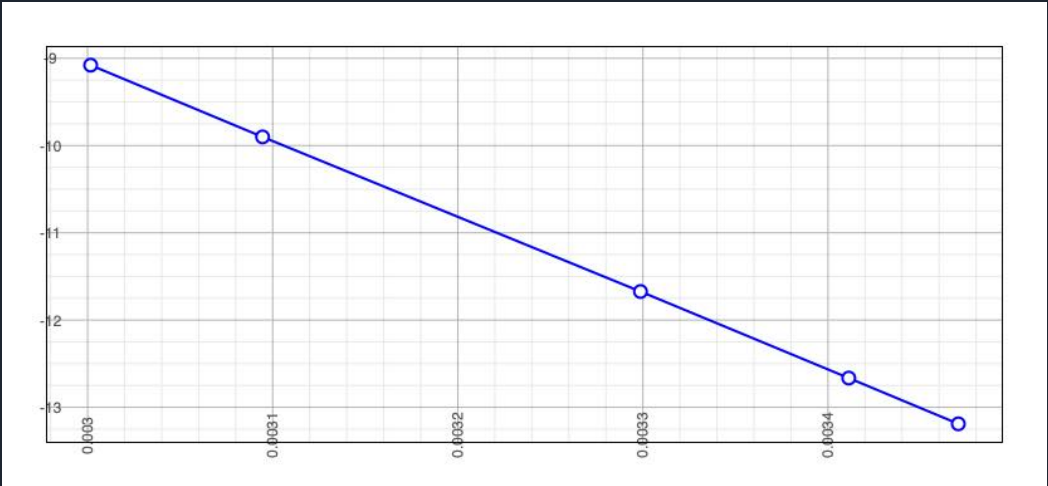


Figura 3:  $\ln k_1 = -8754.3577 T^{-1} + 17.1967$

$$E_a = 8754.3577 * 8.31 = 72.79 \text{ E}3$$

Q5 b.

Calcule a entropia de ativação da reação, utilizando a fórmula  $\Delta S = R[\ln (A/B) - 2]$ , em que  $B = 1.732 \text{ E}9 T^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e A é o fator pré exponencial da equação de Arrhenius. Relacione o valor obtido com a estrutura e organização do complexo ativado.

$$\Delta S = R \left( \ln \frac{A}{B} - 2 \right) = R \left( \frac{A}{1.732 * 10^9 * T^2} - 2 \right);$$

$$\ln k_1 = \ln (0.05 k'_1) = \ln k'_1 + \ln 0.05 = -8754.3577 T^{-1} + 17.1967 \implies \\ \implies A = \exp (17.1967 - \ln 0.05) = \exp 17.1967/0.05;$$

$$\Delta S = R \left( \ln \frac{\exp 17.1967/0.05}{1.732 * 10^9 * T^2} - 2 \right) \\ = 8.31 \left( \ln \frac{\exp 17.1967/0.05}{1.732 * 10^9 * (298.15)^2} - 2 \right) \cong -120.35$$

## Questão 6

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



Em soluções diluídas (concentrações milimolares) dos íons 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

Q6 a.

Verifique se a lei limite de Debye-Huckel para os coeficientes de atividade de íons se aplica a esta reação no contexto da teoria do complexo ativado.

Q6 b.

Porque é que a velocidade da reação é favorecida pelo aumento da força iônica?