

1) Prove que a reação  $\text{N}_2\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g})$  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 concentração do reagente acetato com o tempo são apresentados na tabela ao lado.
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  $k_2$ .

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:

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

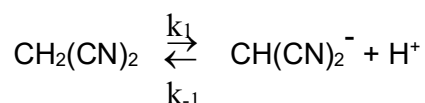
a) Calcule a energia de ativação da reação.

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 M e a temperatura 600 K.

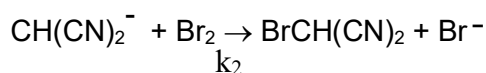
4) O mecanismo proposto para a bromação do dicianometano:



é uma sucessão dum equilíbrio e duma reação com bromo



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

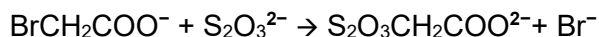


- a) Deduza a equação de velocidade de formação do dicianobromometano,  $d[\text{BrCH(CN)}_2]/dt$ , aplicando a aproximação do estado estacionário ao anião  $\text{CH(CN)}_2^-$ .
- b) Mostre que, quando a concentração de bromo é muito superior à concentração do ião  $\text{H}^+$ , é possível simplificar 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

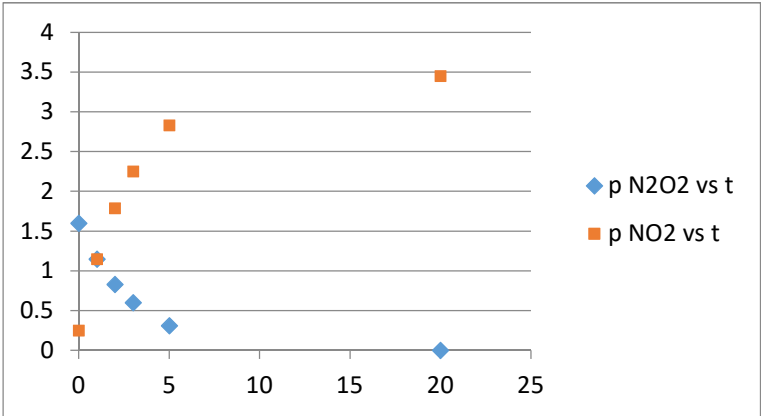
[TioS]/mM	[BrAc]/mM	$k/\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$
0.250	0.500	0.298
0.333	0.666	0.304
0.500	1.000	0.317

- 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?

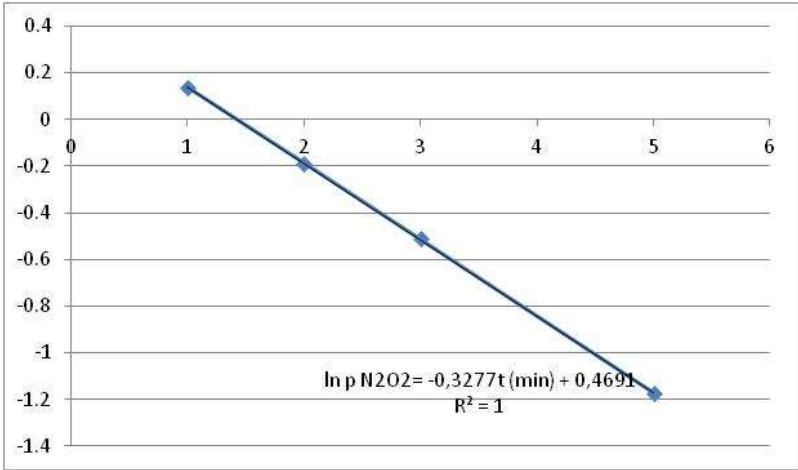
RESOLUÇÃO

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



t / min	0	1	2	3	5	20	100
$p_t$ / bar	1.85	2.3	2.62	2.85	3.14	3.45	3.45
x		0.45	0.77	1	1.29	1.6	1.6
p $\text{N}_2\text{O}_2$	1.6	1.15	0.83	0.6	0.31	0	0
p NO	0.25	1.15	1.79	2.25	2.83	3.45	3.45
ln p $\text{N}_2\text{O}_2$		0.139762	-0.18633	-0.51083	-1.17118		

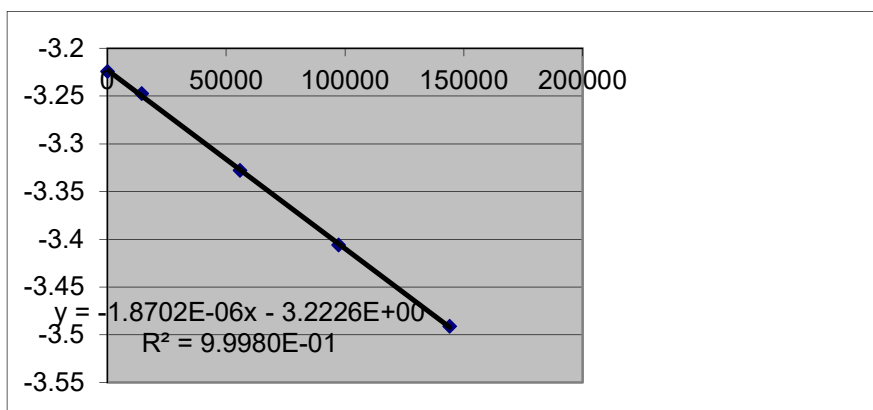


$\ln p(\text{N}_2\text{O}_2) = -0,3277 t(\text{min}) + 0,4691$

Reacção de 1ª ordem

2)

t/horas	mM	ln (mM)	t/s	ln (M)
0	39.8	3.683867	0	-3.22389
4	38.88	3.66048	14400	-3.24728
15.5	35.88	3.58018	55800	-3.32758
27	33.18	3.501947	97200	-3.40581
40	30.47	3.416743	144000	-3.49101



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

b) A reação é catalisada por ácidos. Como a concentração do ácido não varia (é catalisador),  $[\text{HCl}]$  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.

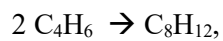
Dos gráficos da alínea a), podemos concluir que  $k_1 = k_2 \times 0,05 = 1,87 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 6,73 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

Donde  $k_2 = 3,74 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1,37 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

3)

a)  $E_a = 11965 \times R = 99,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

b)  $k_2(600 \text{ K}) = 9,2 \times 10^6 \exp(-11965 / 600) = 0,0201 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{C}_4\text{H}_6]}{dt} = k_2[\text{C}_4\text{H}_6]^2$$

$$\frac{1}{[\text{C}_4\text{H}_6]} - \frac{1}{[\text{C}_4\text{H}_6]_0} = 2k_2t$$

$$1/x = 1/0.5 + 2 \times 0.0201 \times 120 = 6.824 \rightarrow x = 0.1465 \text{ M}$$

A concentração do produto  $(x_0 - x)/2 = 0.177 \text{ M}$

4)

$$1) \quad a) \quad \frac{dP}{dt} = k_2 (CH(CN)_2^-) (Br_2)$$

$$\frac{d(CH(CN)_2^-)}{dt} = 0 = k_1 (CH_2(CN)_2 - k_{-1} (CH(CN)_2^-) (H^+) - k_2 (CH(CN)_2^-) (Br_2)$$

$$[CH(CN)_2^-] = \frac{k_1 [CH_2(CN)_2]}{k_{-1} (H^+) + k_2 (Br_2)}$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2 [CH_2(CN)_2] [Br_2]}{k_{-1} (H^+) + k_2 (Br_2)}$$

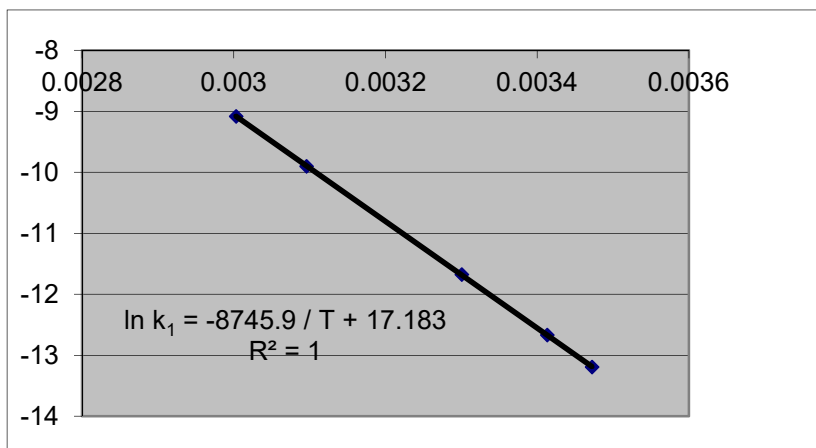
$$b) \quad (Br_2) \gg (H^+) \quad \frac{dP}{dt} \sim k_1 [CH_2(CN)_2]$$

$$k_2 (Br_2) \gg k_{-1} (H^+)$$

1º passo - 2º passo lento

5)

T/°C	10 <sup>6</sup> 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



$$E_a = 8746 \times 8,314 = 72,7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

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  $\ln A = 17,183 + \ln(20)$ .

Admitimos  $T = 25 \text{ °C} = 298 \text{ K}$

$\ln(20)$	$\ln A$	$A$
2.995732	20.17873	5.8011E+08
$B^* T_2$		1.5381E+14
$\Delta S^\ddagger$		<b>-120.5</b> J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

6)

Na teoria do complexo ativado

$$k_2 = 1,732 \times 10^9 \times T^2 \text{ K}^\ddagger \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

Quando aplicada a uma reação bimolecular em solução de iões, temos que ter em conta os coeficientes de atividade

$$K^{0\ddagger} = \frac{a_{C^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} \frac{\gamma_{C^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} = K^\ddagger \frac{\gamma_{C^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}$$

Lei limite de Debye-Huckel (iões em solução muito diluída)

$$\log_{10} \gamma_i = -0,5 \cdot (I)^{1/2} \cdot Z_i^2$$

$$\log_{10} k_2 = \log_{10} k_2^0 - \log_{10} \gamma_{C^\ddagger} + \log_{10} \gamma_A + \log_{10} \gamma_B = \log_{10} k_2^0 + 0,5 (I)^{1/2} (Z_{C^\ddagger}^2 - Z_A^2 - Z_B^2)$$

Como  $Z_{C^\ddagger} = Z_A + Z_B$ , e  $Z_{\text{BrAc}} = -1$  e  $Z_{\text{TioS}} = -2$

$$\log_{10} k_2 = \log_{10} k_2^0 + 2 (I)^{1/2}$$

( $k_2^0$  constante de velocidade a diluição infinita,  $\gamma_i = 1$ )

No cálculo da força iónica, temos que ter em consideração que os iões negativos reagentes vão ter como contra ião positivo o sódio ( $\text{Na}^+$ ), cuja concentração também entra nos cálculos.

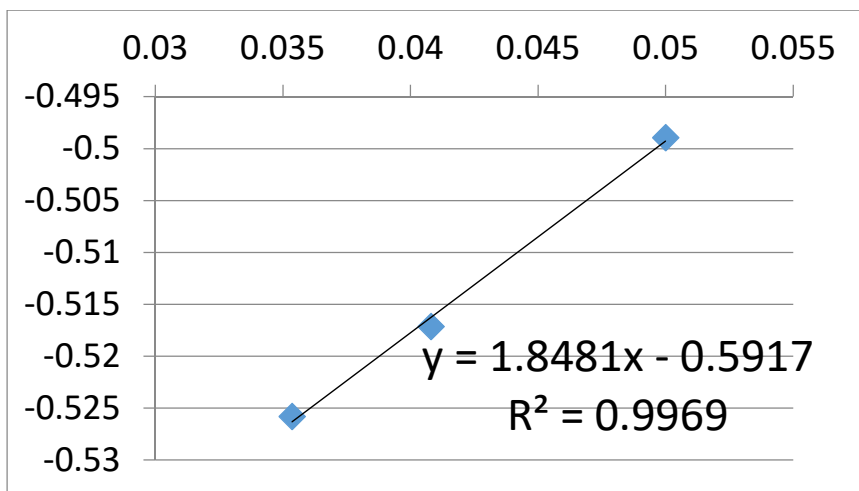
$$[\text{Na}^+] = 2x[\text{TioS}] + [\text{BrAc}]$$

$$I = \frac{1}{2} \times \sum (m_i Z_i^2)$$

em que os  $m_i$  são molalidades (=M em soluções diluídas) e  $Z_i$  as cargas iónicas)

$$I = \frac{1}{2} ([\text{TioS}] \times 6 + [\text{BrAc}] \times 2)$$

[TioS]/mM	[BrAc]/mM	k	log10 k	SQRT I	I
0.250	0.500	0.298	-0.525784	0.035355	0.00125
0.333	0.666	0.304	-0.517126	0.040804	0.001665
0.500	1.000	0.317	-0.498941	0.05	0.0025



Representando  $\log_{10}(k_2)$  em função de  $\sqrt{I}$ , o declive é  $\sim 2$