

LISTA 2 DE EXERCÍCIOS - SQF 0331

- 1) Para a reação $\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5$ em fase gasosa, foram determinados os seguintes valores da constante de velocidade em função da temperatura:

T(K)	400	450	500	600	700
k (M ⁻¹ s ⁻¹)	2,65x10 ³	1,75x10 ⁴	7,9x10 ⁴	2,7x10 ⁵	7,6x10 ⁶

Calcule a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

LISTA II

1) Eq. de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Grafico $\ln k \times 1/T$

Resultado:

$$\ln A = 24,95 \text{ (parâmetro linear)}$$

$$A = 6,8 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$-E_a/R = -6,872 \quad ; \quad R = 1,987 \text{ cal grau}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ ou } 8,314 \text{ J grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = 13,6 \text{ Kcal/mol}$$

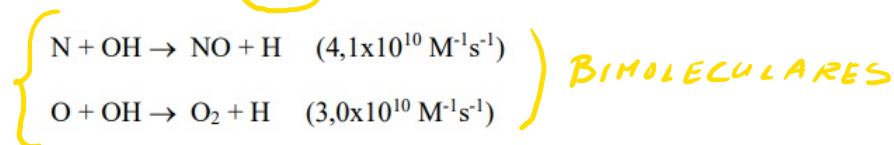


AJUSTE LINEAR

$$\text{tg } \theta = - \frac{E_a}{R}$$

$$E_1 \approx \frac{3}{2} RT$$

2) As constantes de velocidade de reação para as seguintes reações em fase gasosa foram medidas a 320 K.



Compare os valores de k observados com os calculados pela teoria de colisões de esferas rígidas assumindo um raio de 1,5 Å para N, 1,4 Å para O e 1,5 Å para OH.

$$E_T = \frac{3}{2} RT$$

$$E_T = 954 \text{ cal/mol}$$

QUA É A BARREIRA DE ENERGIA

$$\left(\frac{k_{\text{OBS}}}{k_{\text{ER}}} \right) = \exp(-E_a/RT) = \exp(-E_a/RT) \quad (E_a \sim E_0)$$

CALCULAR E_a

$$\frac{4,1 \times 10^{10}}{1,59 \times 10^{11}} = 0,26$$

BAIXO

$$-\frac{E_a}{RT} = \ln 0,26 = -1,35$$

$$E_a = 860 \text{ cal/mol} \quad \checkmark$$

TEORIA DAS COLISÕES DE ESFERAS RÍGIDAS ($R = \sigma_{AB} \langle L \rangle$)

$$2) k_2 = \left(8\pi RT \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right) \right)^{1/2} d_{AB}^2 \quad (\text{molécula}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1})$$

$$d_{AB} = R_A + R_B \quad (\text{cm})$$

μ

$$\times \frac{\bar{N}}{1000} \quad (\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}) \quad N = 6,02 \times 10^{23}$$

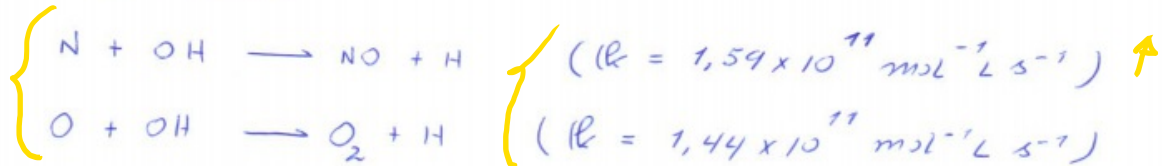
$$M_A; M_B \quad (\text{g/mol}) \rightarrow$$

$$(R = 8.3 \times 10^7 \text{ ergs} \cdot \text{grau}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$T = 320 \text{ K}$$

$$\begin{cases} R: \text{joule} \\ d_{AB} (\text{m}) \end{cases} \quad \text{kg/mol}$$

Resposta:



3) Para a reação $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ocorrendo a 700 K foi obtido um valor experimental para a constante de velocidade de $6,4 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A secção de choque dos reagentes é avaliada como um diâmetro de 2 Å. Usando a teoria de colisões com barreira de energia, estime a energia cinética mínima para colisões efetivas.

3) Reação



$$T = 700 \text{ K}$$

$$k = \underbrace{Z_{AB}} e^{-E_0/RT}$$

$$d_{AB} = 2 \text{ Å} = 2 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \checkmark$$

$$k_{\text{exp}} = 6,4 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \checkmark$$

$$Z_{AB} = \left(8\pi RT \left(\frac{1}{M_{\text{H}_2}} + \frac{1}{M_{\text{I}_2}} \right) \right)^{1/2} \cdot d_{AB}^2 \times \left(\frac{N}{1000} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = 8,3 \times 10^{-7} \text{ erg grau}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \checkmark \\ M_{\text{H}_2} = 2 \text{ g/mol} \\ M_{\text{I}_2} = 253,8 \text{ g/mol} \end{array} \right.$$

$$Z_{AB} = 2,07 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} \quad \checkmark$$

$$\text{Assim: } \left(\frac{k}{Z_{AB}} \right) = 3,09 \times 10^{-13} = e^{-E_0/RT}$$

$$\frac{-E_a}{RT} = -28,8 \Rightarrow \boxed{E_0 = 40,06 \text{ Kcal/mol}}$$

VALOR ACTU

$$R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$$

$$40.060 \text{ cal/mol}$$

4) Para a reação, $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$, a teoria do estado de transição fornece uma constante de velocidade com a seguinte dependência em temperatura (T).

$$k(T) = CT^n \exp[-E_0 / RT]$$

onde $n = 7/2$ e $C = \text{constante}$. A partir da definição de energia de ativação, encontre a relação entre E_a e E_0 . ✓

$$k_{TST} = \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp[-E_0 / RT] \quad \begin{cases} E_0 = n E_a \\ R = \bar{N} k \end{cases}$$

$$Q_i = q_t \cdot q_r \cdot q_v$$

$$k(T) = c T^n \exp[-E_0/RT] \quad n = 7/2$$

$$E_a = -R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)}$$

TEÓRICO

$$1/T = x$$

EXP

$$\ln k = \ln c + n \ln T - E_0/RT$$

$$\ln k = \ln c - n \ln(1/T) - E_0/RT$$

$$\frac{E_0}{R} \cdot x$$

$$\frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} = 0 - n T - \frac{E_0}{R}$$

$$E_a = nRT + E_0$$

$$E_a = \frac{7}{2} RT + E_0$$

TEM DEPENDÊNCIA

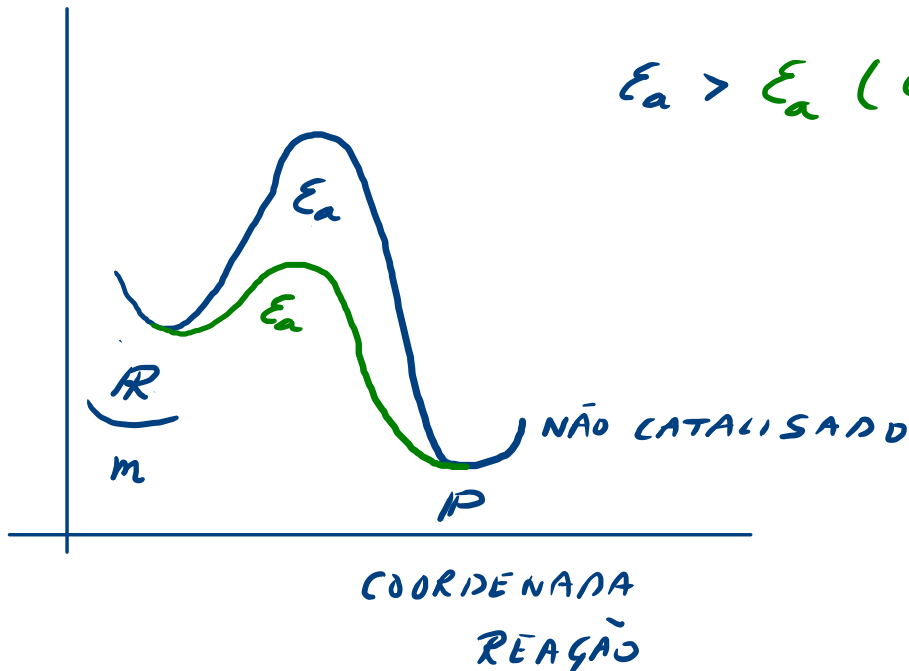
c/T

TEÓRICO



- 5) Uma certa reação pode ser conduzida por um processo catalítico. Seja k a constante pelo processo não catalisado e k' a constante pelo caminho catalisado. Se a entropia de ativação da reação não catalisada é 10 cal/grau maior do que a do caminho catalisado, e a energia de ativação cai 5 kcal/mol no processo catalisado, qual será a razão entre as constantes k e k' ?

$$E_a > E_a (\text{CATALISADO})$$



$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left[-\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + m \right] \exp \left[-E_a / RT \right] \quad \checkmark$$

$$\begin{cases} \Delta S^\ddagger = \Delta S^{\ddagger'} + 10 \text{ cal/grau} \\ E_a = E_a' + 5000 \text{ cal/mol} \end{cases}$$

m: molecularidade

$$\left(\frac{k}{k'} \right) = e^{\frac{\Delta S^\ddagger - \Delta S^{\ddagger'}}{R}} \cdot e^{-(E_a - E_a') / RT} \quad \uparrow$$

Supondo $T = 300 \text{ K}$ $R = 1,987 \text{ cal grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\checkmark$

$$\left(\frac{k}{k'} \right) = e^{10/1,987} \cdot e^{-5000/1,987 \cdot 300}$$

$$\boxed{\left(\frac{k}{k'} \right) \approx 3,5 \times 10^{-2}}$$

$k' \equiv \text{catalizado}$

30 X MAIOR