

SQF 0331 - LISTA 3 - CATÁLISE E FOTOQUÍMICA

1) A velocidade de reação (taxa) de uma enzima foi medida em função da concentração inicial de substrato conforme os dados abaixo. Assumindo uma cinética enzimática de Michaelis-Menten, calcule os parâmetros cinéticos deste processo (v_{max} e K_M).

[S], 10^{-4} mol/L	0,30	0,50	1,00	3,00	9,00
Taxa, (mmol/Ls)	20,8	29,0	45,0	67,6	81,0

Sabendo que a concentração de enzima $[E_0] = 1$ mmol/L, calcule o número de moléculas de produto formado por molécula de enzima por segundo "turnover number" que é o valor de k_2 . Atenção: mmol = 10^{-3} mol.

2) Em catalisadores metálicos contendo platina ou níquel, a adsorção de moléculas A tais como o hidrogênio (H_2) é dissociativa. Assim as taxas de adsorção e dessorção dependem quadraticamente da cobertura θ_A . (taxa de adsorção = $k_{ad}P_A(1-\theta_A)^2$ e que a taxa de dessorção = $k_d(\theta_A)^2$). i) Nesta condição, determine a expressão para θ_A no estado estacionário (isoterma).

ii) No caso de uma cinética de hidrogenação de um substrato S que adsorve de forma normal sobre o catalisador, qual será a expressão da velocidade de hidrogenação assumindo as mesmas aproximações usadas no caso clássico bimolecular.

3) Os seguintes dados de grau de recobrimento θ_A de equilíbrio na adsorção de H_2 sobre uma liga de níquel foram obtidos em função da pressão de hidrogênio.

θ	0.456	0.542	0.626	0.696	0.747
P(atm)	0.2	0.4	0.8	1.5	2.5

Em um estudo da reação de hidrogenação catalítica de propanal para a produção de propanol observou-se a seguinte lei de velocidade de reação (150°C)

$$v = k \frac{P_{\text{propanal}}}{\sqrt{P_{\text{Hidrogênio}}}}$$

Experimentalmente $k = 0,28 \text{ min}^{-1}\text{atm}^{1/2}$. Os experimentos indicaram que a etapa determinante do processo é a adsorção do propanol. Considerando que o produto formado dessorve completamente não ocupando sítios do catalisador, calcule a constante de velocidade de adsorção do propanal.

4) A taxa de desorção k_d é considerada um processo ativado onde a barreira de energia é comparável ao valor da entalpia de adsorção do adsorbato. Desta forma podemos definir o tempo de meia vida de residência de uma molécula adsorvida por:

$$\tau_r = \ln 2 / k_d = \tau_0 \exp \left[\frac{E_a}{RT} \right] ; \tau_0 = \ln 2 / A$$

Considerando que $1/\tau_0$ é da ordem da frequência vibracional de uma ligação de interação fraca molécula-superfície da ordem de 10^{12} Hz, e a energia de ativação é comparada a entalpia no caso de 25 kJ/mol, calcule o tempo de meia vida de residência. Qual será a temperatura na qual o tempo de vida de residência se aproxima de 1 ms?

5) Em um experimento para calcular o rendimento quântico de emissão de um novo corante fluorescente, foi utilizado o método de medidas com padrão de fluoresceína em solução aquosa ácida na qual $\Phi = 0,92$. Os dados obtidos com excitação em 470 nm foram de uma absorbância do padrão de 0,05 com intensidade de emissão integrada de 20450 contagens de fótons. Para a amostra em etanol, foi medido uma absorbância de 0,07 em 470 nm e uma intensidade integrada de 12800 contagens. Considerando os índices de refração da água e do etanol (1,333 e 1,361) calcule o rendimento quântico de fluorescência deste novo corante.

6) A seguinte tabela apresenta os valores da intensidade de fluorescência da acridina metanol na ausência e presença do supressor metil-estireno na temperatura de 20 °C.

I	1000	890	787	740	690
[Estireno] mmol/L	0	0,5	1,0	1,5	2,0

Com base nestes dados e usando a equação de Stern-Volmer e o valor do tempo de vida da acridina na ausência de supressor em metanol de 27 ns, calcule a constante de velocidade de supressão. Pode este valor ser comparado ao limite difusional em metanol? (o limite difusional para espécies reativas com raio molecular similar pode ser dado por $k_{diff} = 8000RT/3\eta \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$, viscosidade do metanol = $0,59 \times 10^{-3}$ Pa.s).

7) Explique e discuta os princípios de uma célula solar fotovoltaica em termos da sequência dos processos que ocorrem e escala de tempo até a geração de um potencial que permite realizar trabalho elétrico.