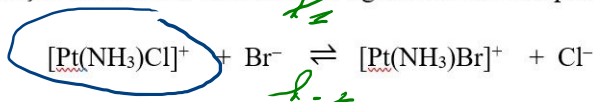


Exercício:

No estudo da reação envolvendo uma troca de ligante em um complexo de platina,



por espectrofotometria, os seguintes dados de absorvância em 285 nm em função do tempo foram obtidos à 25 °C.

t (s)	0	600	1200	1800	3600	18000 (∞)
Abs	0.450	0.550	0.632	0.688	0.784	0.843

Assumindo uma condição de pseudo-ordem, calcule k_1 e k_{-1} .

(conc. iniciais em mol/L):

$$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}]^+(0) = 0.001 \quad ; \quad [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}]^+(0) = 0 \quad ; \quad [\text{Cl}^-](0) = 0,20 \quad ; \quad [\text{Br}^-](0) = 0,05.$$

Obs: A absorvidade molar do $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}]^+$ à 285 nm é $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Os experimentos foram realizados em uma cela com percurso ótico de 5 cm. $\text{Abs} = \epsilon_\lambda \ell [\text{C}]$.

RESOLUÇÃO:

SISTEMA REVERSÍVEL

$P \equiv A_{65}$

$$\ln \left(\frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} \right) = (k_1' + k_{-1}') t$$

$$k_1' = k_1 [B_{12}^-]_{10} \quad ; \quad k_{-1}' = k_{-1} [A^-]_{(0)} \quad \text{pseudo-1}^a \text{ ORDEM}$$

$$P_0 - P_\infty = 0,450 - 0,843 = -0,393 \quad ; \quad F = \frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty}$$

$\ln F$	t
0	0
0,2936	600
0,6220	1200
0,9301	1800
1,8960	3600

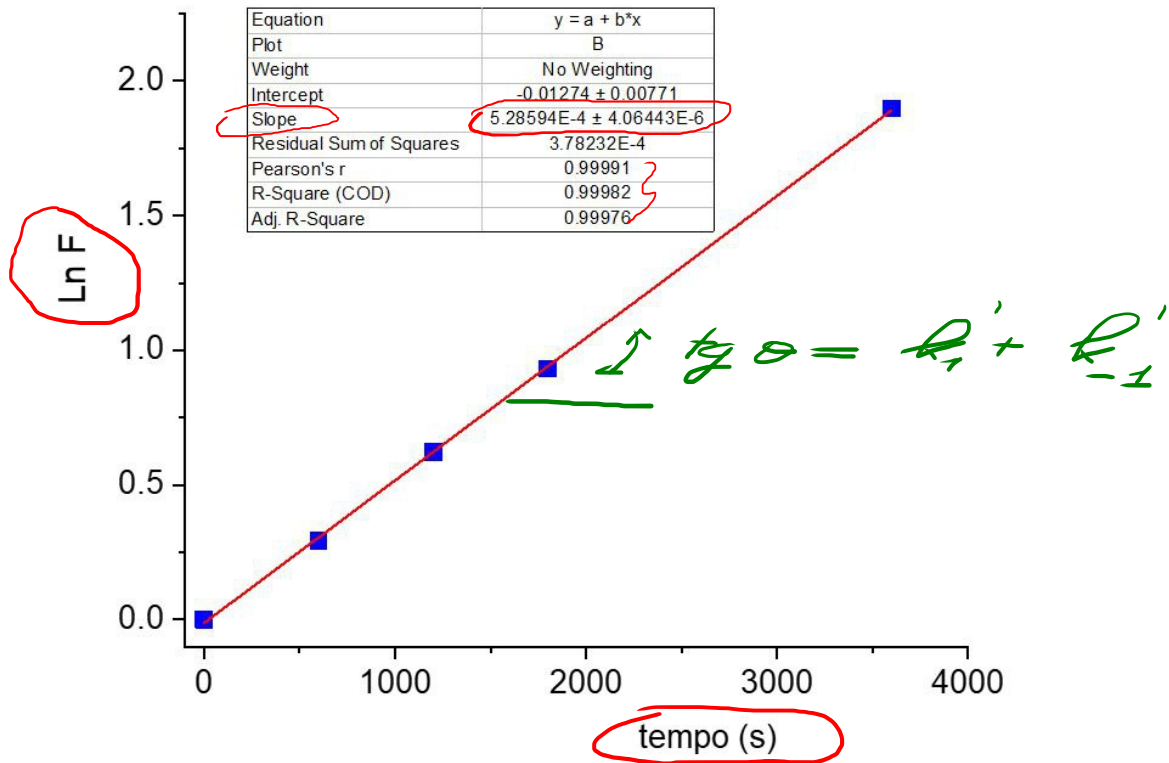
GRÁFICAMENTE

$$(k_1' + k_{-1}') = 5,286 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

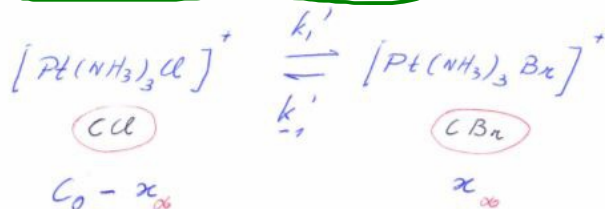
CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO ($t \rightarrow \infty$) $K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[Pt(NH_3)_3Br]^+ [Cl^-]}{[Pt(NH_3)_3Cl]^+ [Br^-]} \quad \text{ou}$$

$$\frac{k_1'}{k_{-1}'} = \frac{k_1 [Br^-]}{k_{-1} [Cl^-]} = \frac{[Pt(NH_3)_3Br]^+_{\infty}}{[Pt(NH_3)_3Cl]^+_{\infty}} = \frac{x_{\infty}}{1 - x_{\infty}}$$



ESTEQUIOMETRIA



$$t_{\infty} \rightarrow \text{Abs} = 0.843 = \epsilon_{\text{Cl}} [\text{Cl}] l + \epsilon_{\text{Br}} [\text{Br}] l$$

$$\epsilon_{\text{Br}} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{Cl}} = \frac{\text{Abs}(0)}{l [\text{Cl}](0)} = \frac{0.450}{5 \times 10^{-3}} = 90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Abs} = 240 \cdot 5 \cdot [\text{Br}] + 90 \cdot 5 \cdot [\text{Cl}]$$

$$\text{Abs}(\infty) = 0.843 = 240 \cdot 5x + 90 \cdot 5(10^{-3} - x)$$

$$x_{\infty} = 5,24 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

CONCLUSÃO PARCIAL

$$\underline{k_1' + k_{-1}'} = 5,286 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\underline{k_1'/k_{-1}'} = 1,101$$

CINÉTICA

Eq.

então: $1,101 k_{-1}' + k_{-1}' = 5,286 \times 10^{-4}$

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{-1}' = 2,516 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = k_{-1}' [\text{Ce}^{IV}] = k_{-1}' \times 0,2 \\ k_1' = 2,770 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = k_1' [\text{Br}^-] = k_1' \times 0,05 \end{array} \right.$$

CONCLUSÃO FINAL

$$\underline{k_{-1}} = 1,258 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$\underline{k_1} = 5,54 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

2ª ORDEM

✓

PERGUNTA:

Qual o valor de K_{eq} e ΔG° ?

$$\frac{k_2}{k_{-1}} = K_{eq} = \frac{5,54}{1,26} = \underline{4,39}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -3,7 \text{ kJ/mol} \\ T = 298 \\ R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array} \right.$$