Gabarito - lista 5

22.1b) $A + 3B \rightarrow C + 2D$

A taxa de consumo e formação de reagente e produtos respectivamente, são as velocidades de reação, já que essa é uma derivada.

Fórmulas de velocidade considerando a compensação do coeficiente estequiométrico ν_j

$$v = -\frac{d[R]}{dt} \cdot \frac{1}{\nu_j} \quad \text{ou} \quad v = +\frac{d[P]}{dt} \cdot \frac{1}{\nu_i}$$

Assim:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[D]}{dt} = 1{,}0 \text{ mol/L}$$

v de $[A] = -1$ mol/L s

v de $[B] = -3$ mol/L . s

v de $[C] = 1$ mol/L . s

v de $[D] = 2$ mol/L s

Exemplo 22.2

$$2I(g) + Ar(g) \rightarrow I_2(g) + Ar(g)$$

$[I]_0$ $(\cdot 10^{-5})$ mol/L	v (mol/L.s)
1,0	a) $8,7 \cdot 10^{-4}$ b) $4,35 \cdot 10^{-3}$ c) $8,69 \cdot 10$
2,0	a) $3,48 \cdot 10^{-3}$ b) $1,74 \cdot 10^{-2}$ c) $3,47 \cdot 10$
4,0	a) $1,39 \cdot 10^{-2}$ b) $6,96 \cdot 10^{-2}$ c) $1,38 \cdot 10^{-1}$
6,0	a) $3,13 \cdot 10^{-2}$ b) $1,57 \cdot 10^{-1}$ c) $3,13 \cdot 10^{-1}$

Nos valores em a, a $[Ar] = 1$ mmol/L

b $[Ar] = 5$ mmol/L

c $[Ar] = 10$ mmol/L

$$v = -K \cdot [A]^m [B]^n$$

$$v = -K [I]^m [Ar]^n$$

Mantendo Argônio constante em $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L

	$[I]$	V
1º Exp	$1 \cdot 10^{-5}$	$8,74 \cdot 10^{-4}$
2º Exp	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$

x2 x4 $\dfrac{3,48 \cdot 10^{-3}}{8,74 \cdot 10^{-3}} \approx 4$

$$2^m = 4$$

$$\boxed{m = 2}$$

Mantendo [I] constante.

Exp	[Ar]	v
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$8{,}74 \cdot 10^{-4}$
2	$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}35 \cdot 10^{-3}$

x5 x5 $\frac{4{,}35 \cdot 10^{-3}}{8{,}74 \cdot 10^{-4}} = 5$

$5^{n} = 5$ $\boxed{n = 1}$

$v = -K [I]^{m=2} \cdot [Ar]^{n=1}$

Determinando K

$v = 8{,}74 \cdot 10^{-4}$ $[I] = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L

$[Ar] = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$8{,}74 \cdot 10^{-4} = -K \, (1 \cdot 10^{-5})^{2} \cdot (1 \cdot 10^{-3})^{1}$

$8{,}74 \cdot 10^{-4} = -K \cdot 1 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-3}$

$8{,}74 \cdot 10^{-4} = -K \cdot 1 \cdot 10^{-13}$

$\frac{-8{,}74 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-13}} = K = 8{,}74 \cdot 10^{+9} \, mol^{-2} \cdot dm^{6} \cdot s^{-1}$

Problema 22.2

$$(CH_3)_3CBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C\overset{O}{\overset{\|}{}}\!-H + HBr$$

t (h)	0	3,15	6,20	10	18,30	30,80
[ ]	10,39	8,96	7,76	6,39	3,53	2,07

$m = ?$ $K = ?$ [ ] em 43,8 h = ?

Descobrindo m, considerando a água em excesso (pseudo-primeira ordem)

$$v_1 = \frac{d[\,]}{dt} = \frac{8,96 - 10,39}{3,15 - 0} = \frac{-1,43}{3,15} = -0,4539$$

$$v_2 = \frac{d[\,]}{dt} = \frac{7,76 - 10,39}{6,20} \cong -0,42$$

$v_1 \simeq v_2$ ou seja, a velocidade é consta

Como $v = \frac{d[\,]}{dt}$ ⇒ para uma derivada te

valor constante, sua função é de 1º grau que representa uma reta. Assi

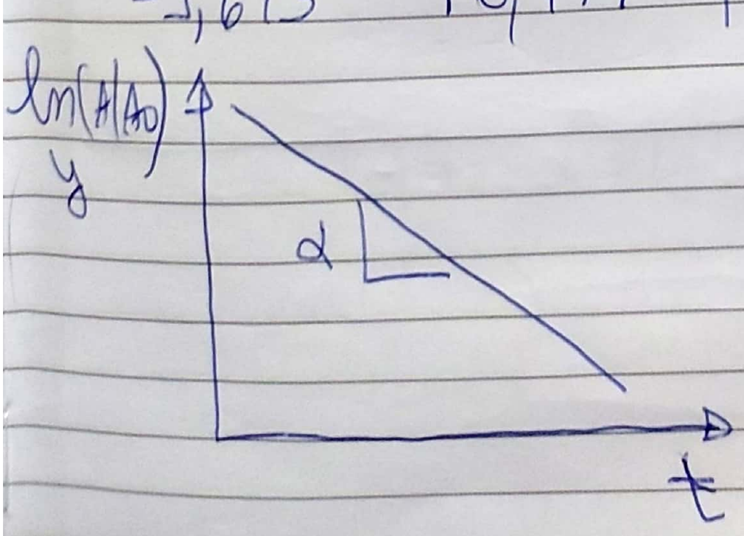
a ordem de reação é 1.

$\boxed{n=1}$ como $v = f(t)$, lei da veloc. integrada

$$\frac{d[A]}{dt} = -Kt \rightarrow \int$$

$$\overset{y}{\ln\left(\frac{[A]}{[A_0]}\right)} = \overset{\alpha\ x}{-Kt} \quad \text{linearização}$$

ln A/Ao	A/Ao	t (h)
0	1	0
-0,148	0,862	3,15
-0,292	0,747	6,20
-0,486	0,615	10
-1,080	0,340	18,30
-1,613	0,199	30,80



$\alpha = -K$

$y = ax + b$

K é o coef angular

Fazendo c/ 2 pontos

$$K = \frac{(-0,292 - (-0,148))}{6,20 - 3,15} = -0,04721\ h^{-1}$$

Utilizando os 6 pontos (ideal) pois aumentaria a precisão, deve utiliza o método dos mínimos quadrados com algum software:

$$K = -0,0542\ h^{-1}$$

Qualquer um dos métodos será aceito!

Problema 22.4

$$2N_2O_{5(g)} \longrightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

$n = ?$ $k = ?$ $t_{1/2} = ?$

Determinando n: $\nu_j = 2$

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} \cdot \frac{1}{\nu_j} = \frac{0{,}705 - 1}{1 - 0} \cdot \frac{1}{2} \cong -0{,}14$$

$$v_2 = -\left(\frac{0{,}497 - 1}{2 - 0} \cdot \frac{1}{2}\right) \cong -0{,}12$$

$v_1 \cong v_2$ $\boxed{n = 1}$ → v constante é uma reta!

Determinando k: → repare no sinal!

$$\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \Rightarrow \frac{\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)}{2 \cdot t} = k$$

$\nu_j = 2$

em 1 min: $[A] = 0{,}705$

$$\frac{\ln\left(\frac{1}{0{,}705}\right)}{2 \cdot 60\,seg} \cong \frac{5{,}83 \cdot 10^{-3}}{2} \text{ segundos} = k$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2K} = \frac{\ln 2}{\cancel{2} \cdot 5{,}83 \cdot 10^{-3} / \cancel{2}} \approx 118{,}7 \text{ segundos}$$

Problema 22.16

Equação de Arrhenius

$$K = A \cdot e^{-Ea/RT}$$

$A = ?$ $\quad Ea = ?$

linearizando

$$\ln K = \ln A + \left(\frac{-Ea}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

K	T	lnK	1/T
$1{,}44 \cdot 10^{7}$	300,3	0,364643	0,00333
$3{,}03 \cdot 10^{7}$	341,2	1,108563	0,002931
$6{,}9 \cdot 10^{7}$	392,2	1,931521	0,00255

com os 2 primeiros pontos

$$\alpha = \frac{-Ea}{R} = \frac{\Delta(\ln K)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{1{,}108563 - 0{,}364643}{0{,}002931 - 0{,}00333}$$

$\alpha \simeq -1863{,}66$

$$Ea = R \cdot \alpha \simeq \boxed{+15{,}5 \text{ KJ/mol}}$$

Utilizando os 3 primeiros pontos e fazendo o gráfico no excel:

$y = -2006,9x + 7,029$

$E_a = R \cdot \alpha = 8,314 \cdot (+2006,9) \simeq 16,685$ kJ/mol

$\boxed{E_a = 16,7 \text{ kJ/mol}}$

$A = \dfrac{K}{e^{-E_a/RT}} \simeq \dfrac{1,44 \cdot 10^{7}}{e^{-16685/8,314 \cdot 300,3}} \simeq 1,16 \cdot 10^{+10}$ mol/L.s

Problema 22.30

tempo de meia vida de 1ª ordem

$t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{K} \rightarrow K = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}} = \dfrac{\ln 2}{28,1} = 2,47 \cdot 10^{-2}$ anos^{-1}

$\hookrightarrow$ em anos

$[^{90}Sr] = [^{90}Sr]_0 \cdot e^{-Kt} \rightarrow m = m_0 \cdot e^{-Kt}$

$\Leftarrow A = A_0 e^{-Kt} \rightarrow$ 1ª ordem

$\downarrow$ massa

$m_0 = 1 \cdot 10^{-6}$ g

a) 18 anos: $m = 1 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-2,47 \cdot 10^{-2} \cdot 18 \text{ anos}}$

$m = 0,642 \cdot 10^{-6}$ g

b) 70 anos: $m = 1 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-2,47 \cdot 10^{-2} \cdot 70}$

$$m = 0,177 \cdot 10^{-6} g$$

23.6 b)

Eq. de Michaelis-Menten

$$v = \frac{v_{máx}}{\left(1 + \frac{K_m}{[S_0]}\right)}$$

$$v + v \cdot \frac{K_m}{[S_0]} = v_{máx}$$

$$2,45 \cdot 10^{-4} + 2,45 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{4,2 \cdot 10^{-2}}{0,89} = v_{máx}$$

$$v_{máx} = 2,45 \cdot 10^{-4} + 1,1562 \cdot 10^{-5}$$

$$v_{max} = 2,565 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.s}$$

Problema 23.24

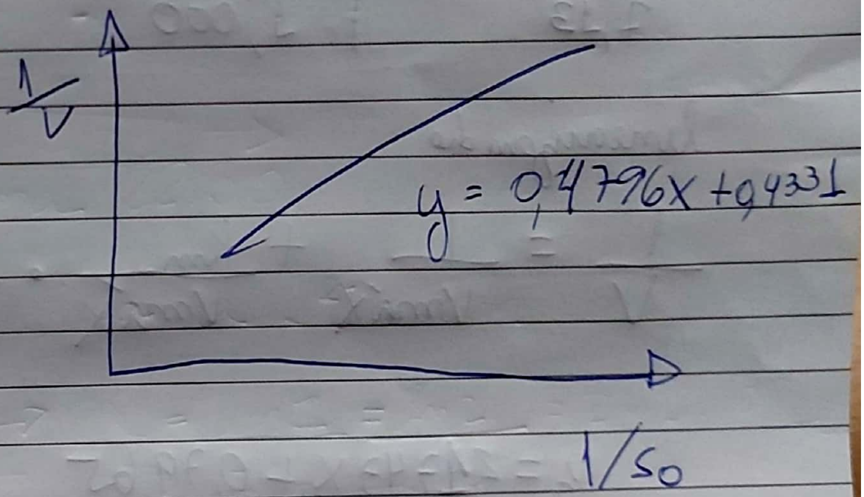
$$v = \frac{v_{máx}}{1 + \frac{K_m}{[S_0]}}$$

linearizando:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{máx}} + \left(\frac{K_m}{V_{máx}}\right) \cdot \left(\frac{1}{S_0}\right)$$

$$y = b + a \cdot x$$

$\frac{1}{V}$	$\frac{1}{S_0}$
1,23	1,67
1,03	1,25
0,769	0,714
0,680	0,500
0,592	0,333



$a = 0,4796$ $\qquad$ $b = 0,4331$

$$0,4331 = \frac{1}{V_{máx}} \rightarrow V_{máx} = 2,31\ \mu mol/L\,s$$

$$K_{máx} = a \cdot V_{máx} = 0,4796 \cdot 2,31\ \mu mol/L = 1,11\ \frac{\mu mol}{L}$$

$$K_{cat} = \frac{V_{máx}}{E_0} = \frac{2,31\ \mu mol/L \cdot s}{0,020\ \mu mol/L} = 115\ seg^{-1}$$

$$\varepsilon = \frac{K_{cat}}{K_m} = \frac{115}{1{,}11 \cdot 10^{-6}} = 104 \cdot 10^{+6} \frac{dm^3}{mol \cdot s}$$

Problema 23.27

Enzima sem inibidor:

substrato

$[GBGP] \cdot 10^{-2}$	v (unidade relativa)
1,25	0,398
3,84	0,669
5,81	0,859
7,13	1,000

linearizando

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{máx}} + \frac{K_m}{V_{máx}} \cdot \left(\frac{1}{S_0}\right)$$

$$y = 2{,}1747x + 0{,}7965$$

$$\frac{1}{V_{máx}} = 0{,}7965 \qquad V_{máx} = 1{,}255 \cdot 10^{-2} \ mol/L$$

$$\frac{K_m}{V_{máx}} = 2{,}1747$$

$$K_m = 2{,}1747 \cdot 1{,}255 \cdot 10^{-2} = 0{,}027$$

c/ Inibidor fenilbutirato

$[GBGP] \cdot 10^{-2}$	v	$1/S_0$	$1/V$
1,25	0,172	0,8	5,81
2,5	0,301	0,4	3,32
4,0	0,344	0,25	2,91
5,5	0,548	0,18	1,82

$y = 6{,}0086x + 1{,}0158$

$\frac{K_m}{V_{máx}} = 6{,}0086$

$a = 6{,}0086 \quad b = 1{,}0158$

$\frac{1}{V_{máx}} = 1{,}0158 \quad V_{máx} = 0{,}984 \cdot 10^{-2}$

$K_m = 6{,}0086 \cdot 0{,}984 \cdot 10^{-2} = 0{,}0591$

c/ Inibidor Benzoato

$[GBGB] \cdot 10^{-2}$	v	$1/S_0$	$1/V$
1,75	0,183	0,57	5,46
2,5	0,201	0,4	4,98
5	0,231	0,2	4,33
10	0,246	0,1	4,07

$y = 3{,}0099 + 3{,}7517$

$\frac{1}{V_{máx}} = 3{,}7517 \quad V_{máx} = 0{,}2665 \cdot 10^{-2}$

$\frac{K_m}{V_{máx}} = 3{,}0099 \quad K_m = 3{,}0099 \cdot 0{,}2665 \cdot 10^{-2}$

$K_m = 0{,}0088$

O fenilbutirato é um inibidor competitivo pois Km aumenta.

O benzoato é um inibidor não competitivo pois Vmáx diminui.