

# Aula

---

# 7

## ATIVIDADES SOBRE LEI DE ARRHENIUS E CATÁLISE

### META

Compreender os conceitos relacionado a lei de arrhenius e seus modelos matematicos.  
Compreender as aplicações catálise e seus fundamentos.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
compreender os conceitos relacionados a Lei de Arrhenius em uma reação química;  
compreender os fundamentos de catálise  
catálise Homogênea e Heterogênea.

### PRÉ-REQUISITO

Ter estudado e compreendido as Aulas 5 e 6.

### INTRODUÇÃO

Nesta aula vamos aplicar alguns dos assuntos vistos nas aulas anteriores. Nas aulas anteriores temos estudado sobre influencia da temperatura numa reação química, conhecida como Lei de Arrhenius seus alcances e limitações. Vimos também o conceito de catálise e suas peculiaridades, como a catálise homogênea e heterogênea. Nesta aula vamos fixá-las através de exercícios e problemas sobre esse tema. Quero deixar de antemão o pedido do uso de papel milimetrado para a resolução dos exercícios, sem ele muitos não poderão ser resolvidos.

## EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

## ATIVIDADES



## 1. Exercício

Como afeta a velocidade de reação os seguintes fatores:

- (a) temperatura
- (b) redução do volume do recipiente numa reação em fase gasosa
- (c) tempo
- (d) catalisador.

JUSTIFIQUE!!

## 2. Exercício

Indique se as seguintes afirmações estão corretas ou erradas e Justifique cada afirmativa:

- (a) É possível modificar a constante de velocidade de uma reação variando sua temperatura
- (b) Se uma reação avança a temperatura constante, a velocidade de primeira ordem permanece constante
- (c) Se uma reação avança a temperatura constante, a constante de velocidade de primeira ordem varia
- (d) A constante de velocidade para uma reação é independente da concentração dos reagentes.

## 3. Exercício

Para uma reação hipotética  $A+B \rightarrow C+D$ , a energia de ativação é de 32 kJ/mol, para a reação inversa ( $C+D \rightarrow A+B$ ), a energia de ativação para o processo é 58 kJ/mol? A reação de formação de C+D é endotérmica ou exotérmica? Justifique

## 4. Exercício

Quais os critérios que você utilizaria para saber se uma reação é

- (a) espontânea
- (b) rápida
- (c) endotérmica

## 5. Exercício

Calcule a constante de velocidade para a decomposição de  $N_2O_5$  a 50 °C, sabendo que a 45 °C a constante de velocidade é  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e possui energia de ativação 88 kJ/mol.

Resp: é  $k=8,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

### 6. Exercício

Calcule a energia de ativação para uma reação de primeira ordem se a constante de velocidade tem valores de  $0,38 \text{ s}^{-1}$  a  $1000\text{K}$  e  $0,87$  a  $1030\text{K}$

Resp: é  $E_{\ddagger}=2,4 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ .

### 7. Exercício

Qual é a energia de ativação para uma reação que tem que sua constante de velocidade triplica quando a temperatura se elva de  $300 \text{ K}$  a  $310 \text{ K}$ ?

Resp: é  $E_{\ddagger}=85 \text{ kJ/mol}$ .

### 8. Exercício

Justifique para cada afirmação a seguir se elas são verdadeiras ou falsas.

- (a) A concentração de um catalisador pode aparecer na Lei de velocidade
- (b) Um catalisador sempre é consumido na reação

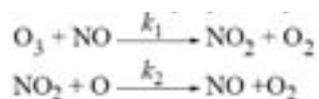
### 9. Exercício

Qual é o efeito de um catalisador sobre:

- (a) a variação de entalpia da reação
- (b) o complexo ativado
- (c) o equilíbrio químico

### 10. Exercício

O mecanismo proposto para a decomposição de ozônio mediante ao monóxido de nitrogênio é:



Qual é o papel desempenhado pelo NO neste processo? Discuta

### 11. Exercício

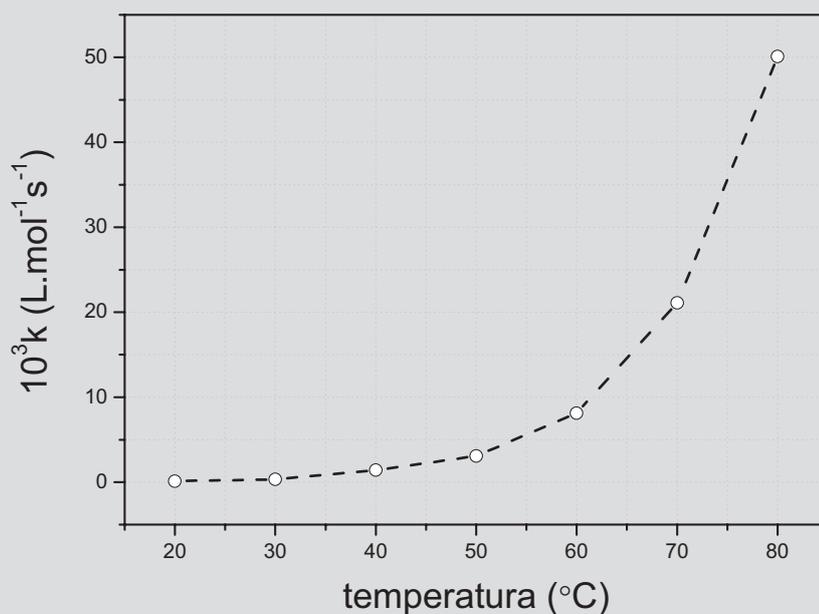
Alguns valores da constante de velocidade para a hidrólise alcalina de iodete de etila no intervalo de temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

| $10^3 k_v \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ | T ( $^\circ\text{C}$ ) |
|---|------------------------|
| 0,100   | 20                     |
| 0,335   | 30                     |
| 1,41  | 40                     |
| 3,06  | 50                     |
| 8,13  | 60                     |
| 21,1  | 70                     |
| 50,1  | 80                     |

Calcule a energia de ativação da reação.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Ao analisarmos a variação da constante de velocidade em função da temperatura veremos que ela cresce exponencialmente ao aumentar a temperatura. Veja Figura abaixo:

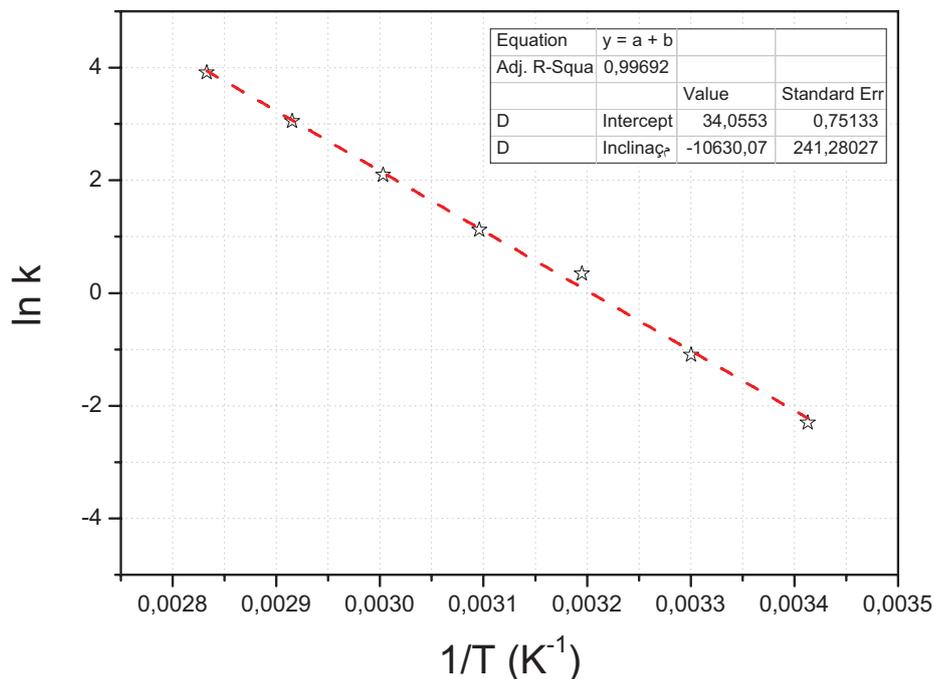


Nota-se que quando se aumenta a temperatura de 313 K a 323 K a constante de velocidade duplica aproximadamente.

Para encontrarmos a energia de ativação é necessário representar os dados na forma de  $\ln k$  frente a  $1/T$ . Lembre-se da equação de Arrhenius:  $\ln k_v = \ln A - \frac{E^{\ddagger}}{RT}$ , que deve dar uma reta com inclinação  $-\frac{E^{\ddagger}}{R}$  e coeficiente linear  $A$ .

| $\ln k_v$ | $1/T$ ( $\text{K}^{-1}$ ) |
|-----------|---------------------------|
| 0,00341   | -2,30259                  |
| 0,0033    | -1,09362                  |
| 0,00319   | 0,34359                   |
| 0,0031    | 1,11841                   |
| 0,003     | 2,09556                   |
| 0,00292   | 3,04927                   |
| 0,00283   | 3,91402                   |

Calculando o ajuste linear para a curva obtida pela determinação dos dados cinéticos temos que o coeficiente angular é:  $-10630\text{K} = -\frac{E^{\ddagger}}{R}$ , que resolvendo chegamos a Energia de ativação igual a 86,5 kJ/mol. Abaixo está o gráfico com essa representação.



### 12. Exercício

A etapa inicial da reação entre amônia e o dióxido de nitrogênio responde a uma cinética de segunda ordem. Sabendo que a constante de velocidade a 600K é 0,385 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> e a 716 K é 16 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Calcule a energia de ativação e o fator de frequência.

### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como sabemos que constante de velocidade para duas temperaturas distintas (T1 e T2) torna-se possível calcular a energia de ativação. Para isso precisamos escrever a equação de Arrhenius para duas temperaturas:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT_1} \quad (1)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT_2} \quad (2)$$

Subtraindo a equação (1) da (2):

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E^\ddagger}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Substituindo os valores obtemos o valor para energia de ativação de 114,8 kJ/mol. Que pode ser utilizado para qualquer equação acima para determinar o fator pré-exponencial, resultando em  $A=3,8 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

## CATÁLISE

### 13. Exercício

Dada uma reação exotérmica do tipo  $A+B \rightarrow C+D$

- represente e comente o diagrama de energia potencial frente a coordenada de reação indicando a entalpia de reação e as energias de ativação da reação direta e inversa.
- Represente e comente o diagrama correspondente quando se atua um catalisador sobre a reação anterior.

### 14. Exercício

Defina catálise

- Homogênea
- Heterogênea

### 15. Exercício

A decomposição de Fosfina sobre Wolframio é de primeira ordem em baixas pressões e de ordem zero a pressões elevadas. Justifique suas observações.

## COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para resolver esse exercício de uma olhada em catalise heterogênea para reações de primeira ordem. Ao chegar a equação analítica final faça as considerações sugeridas e analise o gráfico obtido por essa equação.

### 16. Exercício

O HI gasoso é fortemente adsorvido sobre ouro. Nas mesmas condições de temperatura e pressão é apenas fracamente adsorvido sobre platina. Asumindo que a adsorção nessas superfícies ocorra de acordo com a isoterma de Langmuir, quais seriam as ordens para a reação de decomposição do HI nessas superfícies?

### 17. Exercício

Deduz a equação  $\log k_{cat} = \log k_{H^+} - pH$  para uma catalise ácida. Como você espera que ocorra a variação de  $\log k_{cat}$  para baixos valores de pH? Da mesma forma, deduz a equação  $\log k_{cat} = \log k_{OH^-} - pOH$  e discuta como você espera que varie  $\log k_{cat}$  para altos valores de pH?

### 18. Exercício

A equação de Michaelis-Menten pode ser escrita na forma linear:  $\frac{1}{v} = \frac{K}{v_{max}[S]} + \frac{1}{v_{max}}$ . Deduza essa equação e represente graficamente o formato dessa curva indicando o coeficiente linear angular no gráfico.

## CONCLUSÃO

Os exercícios resolvidos nesta aula mostraram as aplicações da Equação de Arrhenius e fixação de todo o conteúdo de catálise. (Aula 5 e 6).

## REFERÊNCIAS

- PILLA, L. Físico-Química I, 1 ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- BALL, D.W., Físico Química, Vol 1., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P.W., Physical Chemistry, 6 Ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P.W., Físico-Química e Fundamentos, 3 Ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.