



INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DO AMBIENTE

QUÍMICA-FÍSICA I

FICHA DE EXERCÍCIOS

DE

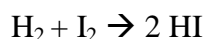
DINÂMICA MOLECULAR

(2005/2006)

Valentim M B Nunes

Tomar (2005)

1. Utilizar as colisões em fase gasosa para calcular o valor teórico da constante de velocidade, a 500 K, da reacção bimolecular:



Dados: $\pi d_{\text{AB}}^2 = 0.38 \text{ nm}^2$; $\mu_{\text{AB}} = 3.32 \times 10^{-27} \text{ kg}$; $E_a = 183 \text{ kJ/mol}$

2. Recorrendo à teoria das colisões faça uma estimativa do factor de eficiência, ou estereoquímico, P , para a reacção a 628 K:



sabendo que o factor pré-exponencial de Arrhenius é $1.24 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Dados:

Secção recta eficaz de colisão para o H_2 : $\sigma(\text{H}_2) = 0.27 \text{ nm}^2$

Secção recta eficaz de colisão para a molécula de C_2H_4 : $\sigma(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.64 \text{ nm}^2$

$M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g/mol}$; $M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28.05 \text{ g/mol}$

Constante de Boltzmann, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

3. Use a teoria do Complexo Activado para calcular a constante de velocidade da reacção: $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{DH} + \text{H}$, a 450 K. Comparar com o valor experimental ($k = 9 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)

Dados:

Energia de activação clássica: $E_0 = 9.61 \text{ kcal/mol}$

$M(\text{H}) = 1.008 \text{ g/mol}$; $M(\text{D}) = 2.015 \text{ g/mol}$

Molécula de H_2 :

Distância internuclear de equilíbrio: $d(\text{H-H}) = 0.741 \text{ \AA}$

Vibração de extensão: $\nu = 4400 \text{ cm}^{-1}$

Complexo activado: DH_2 (linear)

Distâncias internucleares: $d^\ddagger(\text{H}\dots\text{H}) = d^\ddagger(\text{H}\dots\text{D}) = 0.930 \text{ \AA}$

Números de onda correspondentes às vibrações:

Extensão simétrica: $\nu = 1764 \text{ cm}^{-1}$

Deformação (duplamente degenerada) : $\nu = 870 \text{ cm}^{-1}$

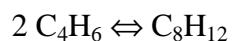
4. Calcule a entropia de activação, a entalpia de activação e a energia de Gibbs de activação para a reacção de hidrogenação do etileno a 355 °C (de 2ª ordem global).

Dados:

Factor pré-exponencial de Arrhenius: $A = 1.24 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Energia de activação experimental: $E_a = 180 \text{ kJ/mol}$

5. A dimerização de butadieno em 3-vinil-ciclohexeno



tem uma constante de velocidade, de 440 K a 660 K, dada por:

$$k_2 = 9.2 \times 10^9 \exp(-11965/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Calcular a entropia de activação da reacção. Comentar o valor obtido.

6. Comentar o valor de ΔS^\ddagger calculado em 4. sabendo que seria $-73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ o valor de ΔS^\ddagger que se obteria se a constante de velocidade fosse não a experimental mas o valor dado pela teoria das colisões.