

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN / Dep. de Química**

FÍSICO-QUÍMICA III (Lista de Exercícios): 3º Capítulo (Catálise Homo. & Heterogênea).

**Questões Teóricas**

1. (a) Discuta as características, vantagens e limitações do mecanismo de Michaelis-Menten de ação enzimática. (b) Faça a distinção entre a inibição enzimática competitiva, não-competitiva e mista, e discuta como estes modelos podem ser detectados experimentalmente.
2. (a) Descreva as diferenças entre um degrau e um terraço. (b) Descreva como um degrau e um terraço podem ser formados por discordâncias.
3. (a) Descreva a(s) diferença(s) entre as isotermas de Langmuir e BET. (b) Descreva as características básicas dos mecanismos de Lindemann-Hinshelwood e Eley-Rideal para reações catalisadas em superfícies.

**Questões Numéricas**

4. A 25 °C, a conversão enzimática de um substrato tem a constante de Michaelis igual a 0,035 molL<sup>-1</sup>. A velocidade da reação é de 1,15x10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, quando a concentração do substrato é de 0,110 molL<sup>-1</sup>. Qual o máximo de velocidade nessa enzimólise?

[Resp.: 1,52 mmolL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]

5. Calcule a frequência das colisões moleculares, por centímetro quadrado, na superfície de um vaso contendo (a) hidrogênio ou (b) propano, a 25 °C, quando a pressão for (i) 100 Pa e (ii) 0,10 μTorr.

[Resp.: (a) 1,1x10<sup>25</sup> m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>; 1,4x10<sup>18</sup> m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>; (b) 2,4x10<sup>24</sup> m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>; 3,1x10<sup>17</sup> m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>]

6. Que pressão tem o argônio gasoso quando a taxa de colisão dos átomos sobre uma superfície circular com o diâmetro de 1,5 mm é de 4,5x10<sup>20</sup> s<sup>-1</sup>, a 425 K?

[Resp.: 1,3x10<sup>4</sup> Pa]

7. Calcule a frequência média das colisões dos átomos de He com um átomo de Cu na superfície formada pela exposição de um plano do cobre metálico. O gás está a 80 K e sob pressão de 35 Pa. Os cristais do cobre são cúbicos de face centrada, com a aresta da célula unitária medindo 361 pm.

[Resp.: 3,4x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup>]

8. Uma monocamada de moléculas de N<sub>2</sub> (área efetiva de 0,165 nm<sup>2</sup>) é adsorvida sobre a superfície de 1,00 g de catalisador de Fe e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumina) a 77 K (temperatura de ebulição normal do nitrogênio líquido). O volume do gás desorvido pelo aquecimento da amostra é de 2,86 cm<sup>3</sup>, medidos a 0 °C e 760 Torr. Qual é a área superficial do catalisador?

[Nota: a área efetiva é a área ocupada por uma molécula no substrato]

[Resp.: 12,7 m<sup>2</sup>]

9. O volume do oxigênio gasoso, medido a 0 °C e 101 kPa, adsorvido em 1,00 g de sílica, também a 0 °C, é de 0,284 cm<sup>3</sup> a 142,4 Torr e 1,430 cm<sup>3</sup> a 760 Torr. Qual o valor de V<sub>∞</sub> (admitindo que a adsorção do gás seja descrita pela isoterma de Langmuir)?

[Resp.: 20,5 cm<sup>3</sup>]

10. A entalpia de adsorção do CO sobre uma superfície é de -120 kJmol<sup>-1</sup>. Estime a vida média t<sub>1/2</sub> de uma molécula de CO sobre a superfície do substrato, a 400 K.

[Dado: assumindo quimissorção, devido à ordem de grandeza da entalpia de adsorção, considere τ<sub>0</sub> ≈ 10<sup>-14</sup> s]

[Resp.: 50 s]

11. O tempo médio de permanência de um átomo de oxigênio adsorvido em uma superfície de tungstênio é de 0,36 s a 2548 K e 3,49 s a 2362 K. Determine a energia de dessorção  $E_d$  e o fator de frequência  $A$ .

[Dado:  $\tau_0 = 1,13 \times 10^{-13}$  s]

[Resp.:  $E_d = 610$  kJmol<sup>-1</sup>,  $A = 6,15 \times 10^{12}$  s<sup>-1</sup>]

12. A adsorção de um gás é descrita pela isoterma de Langmuir, com  $K = 0,85$  kPa<sup>-1</sup> a 25 °C. Calcule a pressão em que o grau de recobrimento da superfície é (a) 0,15 e (b) 0,95.

[Resp.: (a) 0,21 kPa, (b) 22 kPa]

13. Uma certa amostra sólida adsorve 0,44 mg de CO quando a pressão do gás é de 25,0 kPa e a temperatura 300 K. A massa do gás adsorvido, quando a pressão é de 3,0 kPa e a temperatura é de 300 K, é de 0,19 mg. A adsorção é descrita pela isoterma de Langmuir. Determine, em cada pressão, o grau de recobrimento da superfície.

[Resp.: 0,83; 0,36]

14. Durante que intervalo de tempo, em média, um átomo de H ficará retido numa superfície a 298 K, se a energia de dessorção for (a) 15 kJmol<sup>-1</sup> e (b) 150 kJmol<sup>-1</sup>? Durante quanto tempo, em média, ficam adsorvidos os mesmos átomos a 1000 K? Considere  $\tau_0 = 0,10$  ps.

[Resp.: (a) 40 ps; 0,6 ps; (b) 20 Ts; 7  $\mu$ s]

15. Um sólido está em contato com um gás, a 12 kPa e 25 °C, e adsorve 2,5 mg do gás. A isoterma de adsorção é a de Langmuir. A variação de entalpia quando 1,00 mmol do gás é dessorvido é +10,2 J. Qual a pressão de equilíbrio para a adsorção de 2,5 mg do gás, a 40 °C?

[Resp.: 15 kPa]

16. O nitrogênio gasoso é adsorvido pelo carvão na razão de 0,921 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, a 490 kPa e 190 K. A 250 K, a mesma razão de adsorção só é atingida na pressão de 3,2 MPa. Qual a entalpia de adsorção do nitrogênio no carvão?

[Resp.: -13 kJmol<sup>-1</sup>]

17. Numa experiência de adsorção do oxigênio sobre o tungstênio, verifica-se que o volume dessorvido de oxigênio, em 27 min e a 1856 K, é igual ao volume dessorvido em 2,0 min e a 1978 K. Qual a energia de dessorção? Durante quanto tempo será dessorvido o mesmo volume (a) a 298 K e (b) a 3000 K?

[Resp.:  $E_d = 650$  kJmol<sup>-1</sup>; (a)  $1,1 \times 10^{97}$  min; (b)  $2,9 \times 10^{-6}$  min]