

# Estudo da Reacção $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ : Um Projecto Laboratorial de Química- -Física\*

JOÃO PEDRO MALHADO<sup>1</sup>, MIGUEL TAVARES<sup>1</sup>, MÁRIO N. BERBERAN E SANTOS<sup>2</sup>

## RESUMO

A reacção reversível em fase gasosa  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  é estudada no âmbito de um projecto laboratorial de Química-Física que integra aspectos termodinâmicos, cinéticos e espectroscópicos, e pode ser realizado com meios experimentais simples. O trabalho consiste na síntese do  $NO_2$  e obtenção do espectro de absorção no UV-visível da

mistura gasosa  $NO_2$ - $N_2O_4$  em função da temperatura. A análise dos resultados permite determinar os espectros de absorção dos constituintes puros, e a constante de equilíbrio da reacção em função da temperatura. Desta última dependência obtêm-se também a entalpia e a entropia da reacção, cujos valores são analisados e interpretados. Efectua-se ainda uma discussão da cinética da reacção.

## 1. Introdução

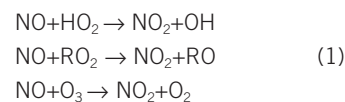
Os óxidos de azoto constituem uma numerosa e interessante família de compostos. Tal interesse advém quer das

suas propriedades físico-químicas, quer da sua relevância industrial, biológica e ambiental. No Quadro 1 apresentam-se

vários óxidos de azoto que são gases à temperatura ambiente [1].

O  $NO_2$ , caracterizado por Dulong [2], destaca-se por uma peculiaridade: dos óxidos de azoto comuns é o único corado, conferindo uma cor castanho-avermelhada aos vapores do ácido nítrico fumante, ditos rutilantes por se assemelharem a chamas.

O dióxido de azoto está presente na atmosfera em concentrações reduzidas mas significativas. A maior parte do  $NO_2$  troposférico resulta de processos de combustão a temperaturas suficientemente altas para que possa ocorrer alguma oxidação do  $N_2$ . O produto primário da oxidação é o  $NO$ , mas este converte-se completamente em  $NO_2$  a temperaturas mais baixas [3,4]. A formação do  $NO_2$  ocorre principalmente já ao ar livre, através das reacções [3,4]



**Quadro 1**  
Alguns óxidos de azoto gasosos

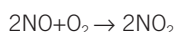
fórmula	Estrutura <sup>(a)</sup>	nome	observações	importância
$N_2O$		óxido nitroso (protóxido de azoto)	radical incolor	anestésico; contribui para o efeito de estufa; precursor do NO estratosférico
$NO$		óxido nítrico	radical incolor	neurotransmissor; reduz o ozono estratosférico
$NO_2$		dióxido de azoto	radical corado (vermelho-acastanhado)	poluente atmosférico; precursor do ozono troposférico
$N_2O_4$		tetróxido de diazoto	incolor estrutura plana	propulsante de foguetões; solvente não aquoso
$NO_3$		trióxido de azoto	radical corado (azul) muito reactivo	poluente atmosférico

<sup>(a)</sup> comprimentos de ligação em Å

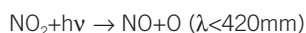
<sup>1</sup> finalista da licenciatura em Química, Instituto Superior Técnico.

<sup>2</sup> Laboratório de Química-Física e Centro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa.

\* trabalho efectuado no âmbito da disciplina de Laboratório de Química-Física.



em que  $\text{RO}_2$  é um radical alquilperóxido, por exemplo  $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ . O  $\text{NO}_2$  tem a particularidade de ser a principal fonte de ozono na troposfera, através da reacção fotoquímica [3]



sendo por essa razão central em química atmosférica, em processos que incluem o *smog* fotoquímico [3]. O  $\text{NO}_2$  intervém também nas chuvas ácidas e na diminuição do ozono estratosférico [3].

O dióxido de azoto possui um electrão desemparelhado essencialmente localizado no átomo de azoto, pelo que tem alguma propensão a dimerizar, formando o tetróxido de diazoto, incolor,



Trata-se de uma reacção bimolecular elementar sem energia de activação apreciável, como é típico na recombinação de radicais simples. Pelo facto de a ligação N-N do dímero ser relativamente fraca (com uma entalpia de apenas  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), este é instável à temperatura ambiente, e a reacção inversa, que é um processo unimolecular de dissociação, ocorre também de forma significativa à temperatura ambiente,



É pois o estudo da reacção reversível



que constitui o objecto do presente trabalho. O trabalho experimental consiste na preparação do  $\text{NO}_2$  e obtenção do espectro de absorção no UV-visível da mistura gasosa  $\text{NO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}_4$  em função da

temperatura. A análise dos resultados permite obter os espectros de absorção dos constituintes puros, e a constante de equilíbrio da reacção em função da temperatura. Desta última dependência obtêm-se também a entalpia e a entropia da reacção. Efectua-se ainda uma discussão da cinética da reacção.

## 2. Parte Experimental

O estudo do equilíbrio em fase gasosa  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  está descrito em vários manuais de laboratório de Química-Física [5-7]. Para os meios habitualmente disponíveis num laboratório de ensino, são possíveis duas técnicas: medições de pressão, em conjunto com pesagens [5-7], e espectrofotometria [8]. O primeiro método tem a desvantagem de necessitar de pesagens extremamente precisas, e de exigir volumes relativamente grandes, para além de uma montagem de vácuo. O método espectrofotométrico, tal como foi desenvolvido [8], continua a utilizar uma linha de vácuo, e é efectuado a um único comprimento de onda, sendo objectivo único do trabalho o estudo termodinâmico do equilíbrio. Acresce ainda o facto de as restrições de segurança hoje em vigor, e a tendência para a utilização de pequenas quantidades de reagentes, tornarem muito difícil, senão impraticável, a aplicação dos métodos descritos nos citados manuais. No presente artigo é apresentada uma nova metodologia, simultaneamente mais simples e mais precisa, e que permite obter também os espectros de absorção do monómero e do dímero. Ao contrário das técnicas da literatura, em que se recorre a cilindros de gases, dadas as quantidades envolvidas, na presente técnica os óxidos de azoto são preparados em pequena quantidade a partir de reagentes comuns.

### Síntese do $\text{NO}_2$

O  $\text{NO}_2$  (gás muito venenoso! Letal acima de 200 ppmv [9]) é obtido por reacção ao ar, num copo ou num balão colocados numa *hotte* com boa extracção, de ácido nítrico com cobre em palhetas [1]. O  $\text{NO}$  formado é imediatamente convertido em  $\text{NO}_2$ , por reacção com o oxigé-

nio atmosférico [1]. Aspira-se parte dos vapores rutilantes com uma seringa ou uma pipeta de Pasteur, e seguidamente introduzem-se estes numa célula de absorção para espectrofotometria, em quartzo (1 cm de percurso óptico), com torneira de vácuo, que se fecha em seguida. A concentração de óxidos de azoto é ajustada para que se tenha, à temperatura ambiente, uma absorvência da mistura não excedendo cerca de 0.4, a 410 nm. A mistura contida na célula é assim constituída pelos óxidos de azoto (ca.  $10^{-3} \text{ M}$ ) e por ar (ca.  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), estando à pressão de aproximadamente 1 bar à temperatura ambiente. Na ausência de radiação significativa, a presença de  $\text{O}_2$  e de  $\text{N}_2$  não afecta o equilíbrio, mas apenas a cinética do mesmo (v. adiante a Discussão).

### Obtenção dos espectros de absorção

Após traçar a linha de base, com duas células idênticas vazias (e portanto antes da introdução dos óxidos numa delas), os espectros de absorção da mistura (220 nm-800 nm) são registados em função da temperatura (por exemplo de  $5^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$ , com leituras de 10 em 10 graus), e posteriormente convertidos em formato ASCII, para tratamento em folha de cálculo (e.g. EXCEL). Ao varrimento ascendente de temperaturas deve seguir-se outro, descendente, para confirmar a estanquicidade da célula. A pressão no interior desta aumenta com a temperatura, pelo que deverá ter-se cuidado com um aquecimento descontrolado, que poderá provocar a explosão da célula. Na ausência de líquidos voláteis, como água (a evitar totalmente), o aumento de pressão ao passar-se da temperatura ambiente para  $75^\circ\text{C}$  é inferior a 20%. No presente estudo foi utilizado um espectrofotómetro UV-vis-NIR Shimadzu 3101PC, equipado com acessório de termostatização de células, tendo sido seleccionadas larguras de fenda de 0.2 nm, e a aquisição efectuada de 0.5 nm em 0.5 nm. A temperatura foi controlada com um banho de termostatização, e medida com um termopar.

### 3. Resultados e Discussão

#### Equilíbrio monómero-dímero

Ao equilíbrio  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  corresponde uma constante de equilíbrio  $K_p$  expressa em termos das pressões parciais (dadas as baixas pressões, são desprezáveis os desvios à idealidade),

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_M}{p_0}\right)^2}{\left(\frac{p_D}{p_0}\right)} \quad (6)$$

em que M é o monómero ( $\text{NO}_2$ ) e D é o dímero ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), e  $p_0$  é a pressão do estado padrão (1 bar).

Definindo a fracção molar de  $\text{NO}_2$  presente na forma de monómero,  $x$ ,

$$x = \frac{[M]}{[M]_{\infty}} \quad (7)$$

em que  $[M]_{\infty}$  é a concentração analítica de  $\text{NO}_2$ ,

$$[M]_{\infty} = [M] + 2[D], \quad (8)$$

obtém-se das relações anteriores

$$x = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{8[M]_{\infty}}{K_p c_0}}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{8[M]_{\infty}}{K_c}}} \quad (9)$$

sendo  $c_0$  a concentração padrão, correspondente à pressão de 1 bar (e portanto função da temperatura), e  $K_c$  a constante de equilíbrio em termos das concentrações. Uma vez que a reacção é endotérmica, o equilíbrio desloca-se no sentido dos produtos com um aumento de temperatura, a pressão constante. A volume constante, situação experimental no presente trabalho, é válida a mesma conclusão.

#### Absorção: aspectos qualitativos

A simples observação da cor da célula fechada, em função da temperatura, é

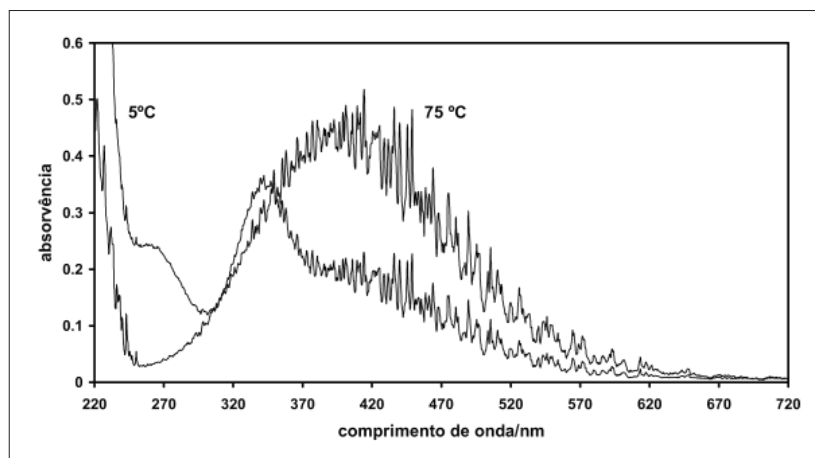


figura 1 Espectros de absorção da mistura  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ , para as duas temperaturas extremas do estudo experimental: 5 °C e 75 °C.

indicadora do deslocamento do equilíbrio com a temperatura. À temperatura ambiente, a cor é pálida, mas o aquecimento da célula com um secador de cabelo, por exemplo, torna a cor muito mais carregada.

Na figura 1 apresentam-se os espectros de absorção da mistura, para as duas temperaturas extremas do estudo experimental: 5 °C e 75 °C.

Confirma-se assim que a intensificação de cor da mistura se deve a um aumento da absorção na região visível (>380 nm) do espectro. Verifica-se que os espectros se cruzam em dois pontos, ou melhor, dois intervalos muito estreitos de comprimentos de onda: 310-312 nm e 349-351 nm. Estes pontos podem designar-se por pontos isobésticos e correspondem a comprimentos de onda em que os coeficientes de absorção do monómero e do dímero verificam a relação  $\sigma_M(\lambda) = \sigma_D(\lambda)/2$  [10]. A estrutura serrilhada dos espectros obtidos não é devida a ruído, mas sim a inúmeras transições vibrónicas no espectro do  $\text{NO}_2$  [11-13]. O espectro do dímero, pelo contrário, não apresenta estrutura fina [11-13].

#### Absorção: métodos de análise dos espectros

A absorvência da mistura é, para uma certa temperatura,

$$A(\lambda) = a_M(\lambda)[M] + a_D(\lambda)[D] \quad (10)$$

em que

$$\begin{aligned} a_M(\lambda) &= \epsilon_M(\lambda)l \\ a_D(\lambda) &= \epsilon_D(\lambda)l \end{aligned} \quad (11)$$

sendo  $l$  o percurso óptico e  $\epsilon_M$  e  $\epsilon_D$  os coeficientes de absorção molar do monómero e do dímero, respectivamente. Como

$$\begin{aligned} [M] &= x[M]_{\infty} \\ [D] &= \frac{1-x}{2}[M]_{\infty} \end{aligned} \quad (12)$$

fica

$$A(\lambda) = \left[ a_M(\lambda) - \frac{a_D(\lambda)}{2} \right] [M]_{\infty} x + \frac{a_D(\lambda)}{2} [M]_{\infty} \quad (13)$$

ou ainda

$$A(\lambda) = \left[ A_M^0(\lambda) - \frac{A_D^0(\lambda)}{2} \right] x + \frac{A_D^0(\lambda)}{2} \quad (14)$$

em que  $A_M^0(\lambda)$  e  $A_D^0(\lambda)$  são as absorvências correspondentes aos monómero e dímero puros, com a concentração  $[M]_{\infty}$ . Acima de 400 nm, a absorção do dímero é desprezável [11-14], pelo que a equação anterior se reduz a

$$A(\lambda) = A_M^0(\lambda)x \quad (15)$$

Medindo o espectro da mistura a duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), e admitindo que a dependência do espectro de absorção com a temperatura é desprezável (esta hipótese é justificada pela existência dos pontos isobésticos), obtém-se o quociente

$$\beta = \frac{x_1}{x_2} = \frac{A_1(\lambda)}{A_2(\lambda)} \quad (16)$$

O conhecimento deste parâmetro permite por sua vez calcular  $A_D^0(\lambda)$ , uma vez que

$$\beta A_2(\lambda) - A_1(\lambda) = \frac{A_D^0(\lambda)}{2} (\beta - 1) \quad (17)$$

pelo que

$$A_D^0(\lambda) = \frac{2}{\beta - 1} [\beta A_2(\lambda) - A_1(\lambda)] \quad (18)$$

É assim possível determinar o espectro do dímero a partir de dois espectros da mistura, obtidos a duas temperaturas diferentes, mas com concentração analítica constante.

Para obter em seguida o espectro do monómero puro, usa-se de novo a equação 14,

$$A_M^0(\lambda) = \frac{1}{x} \left[ A(\lambda) - \frac{1-x}{2} A_D^0(\lambda) \right] \quad (19)$$

No entanto, este espectro é agora função do parâmetro  $x$ , desconhecido. Contudo, para uma temperatura suficientemente elevada, tem-se  $x=1$ . Por outro lado, se o espectro do monómero puro for conhecido por outra via, pode impôr-se a coincidência de  $A_M^0(\lambda)$  com este, o que permite obter a concentração analítica  $[M]_\infty$  e o parâmetro  $x$ , simultaneamente. A equação 14 pode depois ser usada para obter o parâmetro  $x$  a outras temperaturas,

$$x = \frac{A(\lambda) - \frac{A_D^0(\lambda)}{2}}{A_M^0(\lambda) - \frac{A_D^0(\lambda)}{2}} \quad (20)$$

Foi este o procedimento seguido.

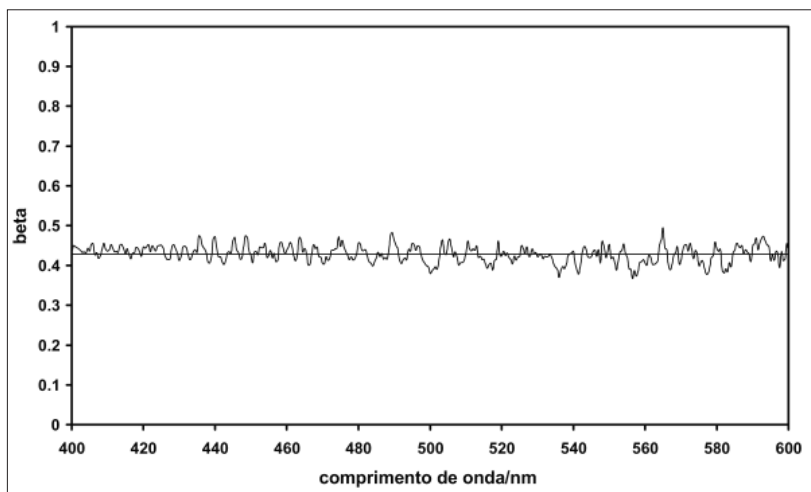


figura 2 Parâmetro  $\beta$  (equação 16). O valor médio é  $\beta=0.429 \pm 0.002$ .

Note-se que é também em princípio possível obter o espectro do monómero a 25°C medindo uma amostra muito diluída. São no entanto necessários maiores percursos ópticos, dados os baixos valores de absorvência, e o efeito de possíveis impurezas é maior.

#### Espectros de absorção: resultados

O método descrito foi aplicado aos dois espectros correspondentes às temperaturas extremas (fig. 2). O parâmetro  $\beta$  (equação 16) foi calculado para comprimentos de onda entre 400 nm e 600 nm. Como se vê na figura 2, é constante, dentro do erro experimental, confirmando que o dímero não absorve de forma significativa acima dos 400 nm. O

valor médio obtido (com 400 pontos) foi  $\beta=0.429 \pm 0.002$ .

Usou-se depois a equação 18 para obter o espectro do dímero puro, com concentração  $[M]_\infty$ ,  $A_D^0(\lambda)$ . Usando agora a equação 14, e dando valores a  $x$ , verifica-se que o  $x$  correspondente a 75 °C deve ser superior a 0.94, de contrário obter-se-iam absorvências negativas a alguns comprimentos de onda (na região dos 260 nm). O valor exacto de  $x$  é obtido por comparação do espectro calculado  $A_M^0(\lambda, x)$ , com o espectro publicado na forma digital [15]. Verifica-se que para  $x=0.96$  se obtém uma concordância excelente entre os dois espectros. Da constante de normalização cor-

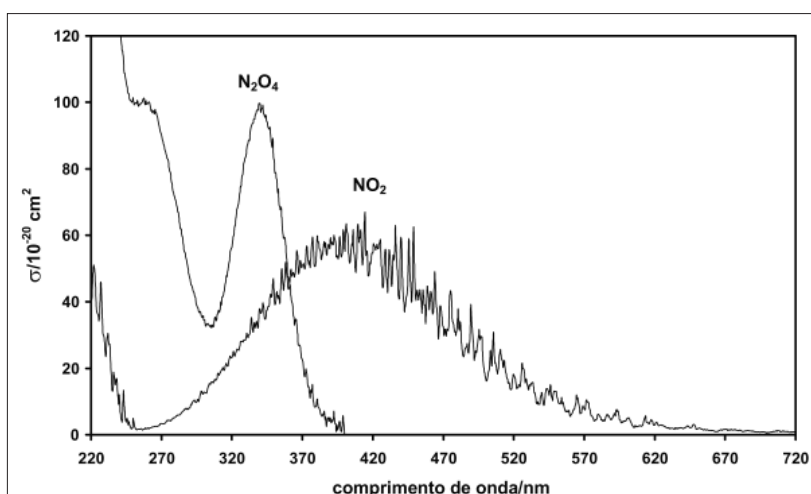


figura 3 Espectros obtidos para o  $\text{NO}_2$  e para o  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

respondente a esse  $x$  calcula-se então a concentração  $[M]_{\infty}$ , que tinha no nosso caso o valor  $[M]_{\infty}=3.1 \times 10^{-3}$  M. Dividindo  $A_D^0(\lambda)$  por esse valor, obtêm-se os coeficientes de absorção do dímero. Mais uma vez, a comparação do espectro do dímero com o espectro publicado sob a forma digital [15] apresenta uma boa concordância, com a particularidade de o espectro calculado apresentar menor ruído e uma ausência de descontinuidades. Os espectros obtidos para o monômero e para o dímero são apresentados na figura 3. Note-se que os valores dos coeficientes de absorção do monômero, e dada a estrutura fina do seu espectro, podem ser afectados pela largura de fenda utilizada.

### Cálculo das grandezas termodinâmicas

Uma vez obtidos os espectros  $A_M^0(\lambda)$  e  $A_D^0(\lambda)$ , a fracção molar de  $\text{NO}_2$  presente na forma monomérica,  $x$ , é calculada pela equação 20 para cada temperatura. O intervalo de comprimentos de onda onde a variação espectral é mais pronunciada, 220-280 nm, fornece valores de  $x$  praticamente independentes do comprimento de onda. A média desses valores (120 pontos para cada temperatura) permite calcular valores de  $x$  bastante precisos, que se representam na figura 4.

A partir dos valores de  $x$ , calculam-se as constantes de equilíbrio  $K_p$  usando a equação 9, resolvida em ordem a  $K_p$ . Os resultados são apresentados no Quadro 2.

A representação de  $\ln K_p$  em função de  $1/T$  (representação de van't Hoff), figura 5, é linear, obtendo-se do declive a entalpia da reacção,  $\Delta_r H^0$ , e da ordenada na origem a entropia da reacção,  $\Delta_r S^0$ , sendo portanto estes valores aproximadamente constantes no intervalo de temperaturas experimental.

Os valores determinados foram  $\Delta_r H^0=55 \pm 3$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta_r S^0=169 \pm 8$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, em boa concordância com os valores publicados para a temperatura de 298 K [1,16]  $\Delta_r H^0=57.2$  kJ mol<sup>-1</sup> e  $\Delta_r S^0=176$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. A entalpia medida é a entalpia de dissociação da ligação azoto-azoto no dímero,  $DH^0(\text{N-N})$ . O seu valor é notavelmente pequeno. Este re-

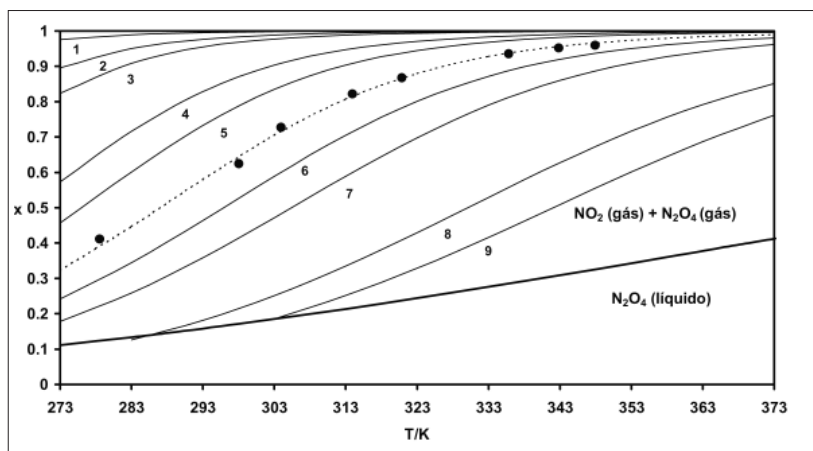


figura 4 Fracção molar de  $\text{NO}_2$  presente na forma monomérica em função da temperatura e da concentração analítica. Pontos experimentais (●) e curvas calculadas pela equação 9.  $[M]_{\infty}=10^{-5}$  M (1),  $5 \times 10^{-5}$  M (2),  $10^{-4}$  M (3),  $5 \times 10^{-4}$  M (4),  $10^{-3}$  M (5),  $5 \times 10^{-3}$  M (6),  $10^{-2}$  M (7),  $5 \times 10^{-2}$  M (8), 0.1 M (9). Mostra-se também a linha de equilíbrio líquido-vapor, abaixo da qual se tem liquefacção da mistura gasosa. O líquido é constituído por dímero na sua quase totalidade (>99.9%).

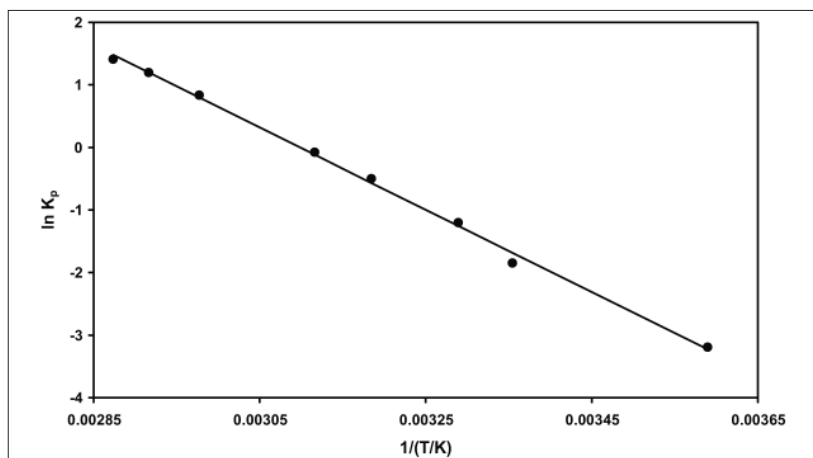


figura 5 Representação de van't Hoff para a constante de equilíbrio da reacção  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$

sultado é compatível com o comprimento excepcionalmente longo da ligação N-N: 1.77 Å [17]. Na hidrazina, por exemplo, cuja ligação N-N também é simples, o comprimento é de 1.45 Å, e a entalpia respectiva de 275 kJ mol<sup>-1</sup> [18]. As entropias do  $\text{NO}_2$  e do  $\text{N}_2\text{O}_4$ , e

portanto também a entropia da reacção, podem ser calculadas pela Termodinâmica Estatística [19]. Utilizando os dados estruturais e espectroscópicos disponíveis na literatura (ângulos e comprimentos de ligação [1,17], frequências de vibração [20,21]), e recorrendo aos

Quadro 2

Fracções de  $\text{NO}_2$  monomérico e constante de equilíbrio em função da temperatura

t/°C	5.4	24.9	30.8	40.8	47.7	62.7	69.7	74.8
x	0.41	0.62	0.73	0.82	0.87	0.94	0.95	0.96
$K_p$	0.041	0.16	0.30	0.61	0.92	2.3	3.3	4.1

**Quadro 3**

Entropias espectroscópicas do NO<sub>2</sub> e do N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e entropia da reacção N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ⇌ 2NO<sub>2</sub> (298 K, 1 bar)

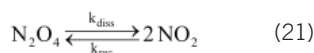
entropia/ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	Δ <sub>r</sub> S <sup>0</sup>
translacional	165.2	156.6	148.0
rotacional	97.9	76.5	55.2
vibracional	41.6	1.2	-39.3
electrónica	0	5.8	11.5
total	304.7	240.1	175.4
tabelada	304.4	240.0	175.6

modelos do gás perfeito (entropia translacional), rotor rígido clássico (entropia rotacional), e oscilador harmónico (entropia vibracional [22]), calcularam-se as várias contribuições para as entropias, como se indica no Quadro 3. A concordância com os valores tabelados para as entropias do NO<sub>2</sub>, do N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e da reacção [1,16], é muito satisfatória.

Conhecendo a dependência de K<sub>p</sub> com a temperatura, e usando a equação 9, é possível calcular a fracção monomérica x em função de T e de [M]<sub>∞</sub>, como se mostra na figura 4. Esta representação permite determinar as condições de temperatura e concentração analítica em que o monómero ou o dímero são as espécies dominantes. Deve notar-se que para concentrações analíticas muito elevadas, pode ocorrer condensação (veja-se a figura 4), sendo a temperatura de ebulição normal de 21 °C [1].

### Cinética da reacção

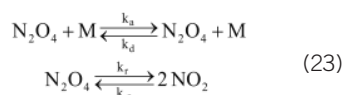
Com o estudo do equilíbrio de dimerização surge naturalmente o desejo de conhecer a velocidade das reacções respectivas. Infelizmente, estas são demasiado rápidas para poderem ser convenientemente estudadas com meios experimentais simples. O equilíbrio é atingido em milisegundos, ou menos. No entanto, é apropriado discutir aqui a cinética da reacção nos seus aspectos gerais, precisamente para compreender a sua velocidade elevada. A reacção pode escrever-se



tendo-se

$$K_c = \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{rec}}} \quad (22)$$

A reacção directa, sendo uma reacção unimolecular em fase gasosa, deve ser decomposta num mecanismo de Lindemann (descrição semi-quantitativa), pelo que o seu mecanismo pormenorizado será



em que N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>\*</sup> é a molécula enérgica (activada), isto é, com energia suficiente para se dissociar, e M é um terceiro corpo (N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> para a reacção em ar).

A aplicação da aproximação de estado estacionário a N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>\*</sup> conduz a

$$\begin{aligned} k_{\text{diss}} &= \frac{k_{\text{a}} k_{\text{f}} [\text{M}]}{k_{\text{r}} + k_{\text{d}} [\text{M}]} \\ k_{\text{rec}} &= \frac{k_{\text{d}} k_{\text{r}} [\text{M}]}{k_{\text{r}} + k_{\text{d}} [\text{M}]} \end{aligned} \quad (24)$$

As constantes de velocidade são pois função da pressão total, mesmo quando K<sub>p</sub> e K<sub>c</sub> são independentes da pressão. No limite das altas pressões ([M] → ∞, na prática dezenas de bar),

$$\begin{aligned} k_{\text{diss}}^{\infty} &= \frac{k_{\text{a}} k_{\text{f}}}{k_{\text{d}}} \\ k_{\text{rec}}^{\infty} &= k_{\text{r}} \end{aligned} \quad (25)$$

Estas constantes foram medidas experimentalmente (255-273 K) [23], sendo dadas por

$$\begin{aligned} k_{\text{diss}}^{\infty} / \text{s}^{-1} &= 2.8 \times 10^{13} \text{T}^{-1.3} \exp\left(-\frac{6790}{\text{T}}\right) \\ k_{\text{rec}}^{\infty} / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} &= 2.2 \times 10^3 \text{T}^{2.3} \end{aligned} \quad (26)$$

pelo que a 298 K têm os valores estimados

$$\begin{aligned} k_{\text{diss}}^{\infty} &= 5.9 \times 10^6 \text{s}^{-1} \\ k_{\text{rec}}^{\infty} &= 1.1 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (27)$$

em boa concordância com valores experimentais obtidos a esta temperatura [24]. O factor pré-exponencial da constante de dissociação tem, a 298 K, o elevado valor 4.6 × 10<sup>16</sup> s<sup>-1</sup>, típico de um estado de transição lasso. Note-se que a energia de activação da reacção de dissociação (56.5 kJ mol<sup>-1</sup>) corresponde à energia de ligação do dímero, dado que a reacção inversa, recombinação de dois radicais, é essencialmente não activada.

Os valores calculados para 298 K permitem estimar o tempo de relaxação da reacção no limite das altas pressões. Para o mecanismo da equação 21, o tempo de relaxação é dado por

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{diss}} + 4k_{\text{rec}} [\text{NO}_2]} = \frac{1}{k_{\text{rec}} K_c + 4 [\text{NO}_2]} \quad (28)$$

pelo que se obtém um tempo de relaxação da ordem dos 100 ns para uma concentração de NO<sub>2</sub> de 10<sup>-3</sup> M. Mesmo para concentrações de terceiro corpo mais baixas, os tempos de relaxação não ultrapassam os ms, pelo que o equilíbrio é restabelecido muito rapidamente após qualquer perturbação.

## 4. Conclusões

A metodologia descrita permite integrar o estudo de aspectos termodinâmicos, cinéticos e espectroscópicos da reacção reversível em fase gasosa N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ⇌ 2NO<sub>2</sub>, sendo apenas necessários meios experimentais simples, e quantidades mínimas de reagentes. A análise dos resultados permite obter os espectros de



absorção dos constituintes puros, e a constante de equilíbrio da reacção em função da temperatura. Desta última dependência obtêm-se também a entalpia e a entropia da reacção, que se analisam. Faz-se ainda uma discussão da cinética da reacção. Outros aspectos que poderão ser aprofundados num projecto sobre este tópico são a natureza da ligação química no monómero e no dímero, as transições electrónicas correspondentes aos espectros obtidos, e a fotodissociação do monómero e do dímero.

#### Agradecimentos

Aos Professores Manuel E. Minas da Piedade (IST) e José A. Martinho Simões (FCUL) por esclarecimentos sobre a entalpia de dissociação da hidrazina.

#### Referências

- [1] (a) K. Jones, *The Chemistry of Nitrogen*, Pergamon Press, Oxford, 1975. (b) N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [2] Químico-físico francês (1785-1838), mais conhecido pela regra de Dulong e Petit (uma parte dos dados experimentais apresentados por Dulong e Petit para fundamentar a sua "lei" foi recentemente posta em causa, veja-se C.J. Giunta, *Bull. Hist. Chem.* **27** (2002) (62). Em 1812 descobriu o NCl<sub>3</sub>, muito explosivo, e cujo estudo lhe custou a perda de um olho e de dois dedos da mão direita. Posteriormente, entre outros trabalhos, caracterizou vários óxidos de azoto e estabeleceu o comportamento do vapor de água a pressões elevadas. Faleceu relativamente novo, deixando a família em má situação financeira, por gastar grande parte das suas remunerações na compra de reagentes e equipamento de laboratório.
- [3] B.J. Finlayson-Pitts, J.N. Pitts Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, New York, 2000.
- [4] S.R. Turns, *An Introduction to Combustion*, McGraw-Hill, New York, 1996.
- [5] F. Daniels, J.W. Williams, P. Bender, R.A. Alberty, C.D. Cornwell, J.E. Harriman, *Experimental Physical Chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1970.
- [6] R.J. Sime, *Physical Chemistry – Methods, Techniques, and Experiments*, Saunders, Philadelphia, 1990.
- [7] A.M. Halpern, *Experimental Physical Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, 1997.
- [8] F.S. Wettack, *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 556.
- [9] O limiar olfactivo é felizmente inferior, 0.1 ppmv. Considerando a equação  $8\text{HNO}_3 + \text{O}_2 + 3\text{Cu} \rightarrow 2\text{NO}_2 + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , e admitindo um excesso de ácido e de oxigénio, a quantidade de NO<sub>2</sub> produzido é determinada pela massa de cobre utilizado. Para atingir um nível de 100 ppmv ( $4 \times 10^{-6}$  M) de NO<sub>2</sub> numa sala pequena ( $5 \times 5 \times 3 \text{ m}^3$ ) são necessários 19 g (0.3 mol) de cobre. A perigosidade do NO<sub>2</sub> provém quer da sua reacção com a água presente nas vias respiratórias, gerando-se os ácidos nitroso e nítrico, quer de reacções de oxidação de compostos biológicos em que se produz o ião nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). A massa de cobre utilizada no trabalho foi de aproximadamente 2 g.
- [10] Em química atmosférica, é habitual usar os coeficientes de absorção moleculares  $\sigma$ , definidos pela escrita da lei de Beer-Lambert na forma  $I = I_0 \exp(-\sigma NI)$ , em que  $I_0$  é a intensidade incidente,  $I$  é a intensidade transmitida,  $\sigma$  é o coeficiente de absorção molecular (expresso em cm<sup>2</sup>/molécula),  $N$  é o número de moléculas por cm<sup>3</sup>, e  $l$  é o percurso óptico (em cm). Daqui resulta a relação  $\epsilon / (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}) = 2.62 \times 10^{20} (\sigma / \text{cm}^2)$ .
- [11] T.C. Hall, F.E. Blacet, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 1745.
- [12] W. Schneider, G.K. Moortgat, G.S. Tyndall, J.P. Burrows, *J. Photochem. Photobiol.* **A40** (1987) 195.
- [13] M.H. Harwood, R.L. Jones, *J. Geophys. Res.* **99** (1994) 22955.
- [14] Note-se que esta hipótese é justificada *a posteriori* pela constância de  $\beta$  com o comprimento de onda (v. fig. 2).
- [15] A. Nölle, F. Pätzold, S. Pätzold, R. Meller, G.K. Moortgat, E.P. Röth, R. Ruhnke, H. Keller-Rudek, *UV/vis Spectra of Atmospheric Constituents*, ATMOS, DFD, 1998.
- [16] H. K. Roscoe, A.K. Hind, *J. Atmos. Chem.* **16** (1993) 257.
- [17] Q. Shen, K. Hedberg, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 6470.
- [18] D.R. Lide ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79<sup>th</sup> Ed., CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [19] B.J. McClelland, *Statistical Thermodynamics*, Chapman and Hall, London, 1982.
- [20] F. Mélen, F. Pokorni, M. Herman, *Chem. Phys. Lett.* **194** (1992) 181.
- [21] J. Koput, J.W.G. Seibert, B.P. Winniewisser, *Chem. Phys. Lett.* **204** (1993) 183.
- [22] Para o modo normal de vibração de mais baixa frequência do N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ca. 60-80 cm<sup>-1</sup>), modo torcional, utilizou-se o modelo do rotor linear parcialmente impedido.
- [23] B. Markwalder, P. Gozel, H. Bergh, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 5472.
- [24] P. Borrell, C.J. Cobos, K. Luther, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4377.

O espírito científico, feito de sentido crítico e de respeito pela complexidade do real, é hoje mais necessário do que nunca: tempera o simplismo dos decisores e dos media, cujo funcionamento, anti-intelectual, se reduz a pequenas frases e a slogans vazios.

P. Laszlo, *Terre & eau, air & feu*, Le Pommier, 2000.

O cientista possui um conhecimento especializado da sua ciência, mas quando trata de assuntos fora da sua área está tão sujeito a errar como qualquer outra pessoa. A sua preparação e estudos poderão ajudá-lo a ultrapassar motivações irracionais, mas a ideia de que o cientista objectivo e frio está sempre acima do público é falaciosa. Tal deve ser reconhecido tanto pelo público como pelos cientistas. Os cientistas não são os sacerdotes de uma religião mágica.

Emilio Segrè (1905-1989)