



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
P2 - Cinética Química – EBQ6 – 25/11/2008

Uma determinada reação em fase líquida do tipo $A \rightarrow \text{produtos}$ tem a sua velocidade estudada a 25°C a partir de dados experimentais concentração do reagente em diversos tempos como mostrado na tabela abaixo:

t (min)	0	20	40	70	100	120
C_A (M)	0,378	0,339	0,295	0,246	0,204	0,178

Sabendo que a energia de ativação é 12.000 cal, determine:

- A - A equação de velocidade desta reação a 25°C.
- B - A constante de velocidade a 45°C
- C - A equação de velocidade desta reação em função da temperatura
- D - A conversão da reação em 5 minutos a 45°C
- E - A concentração molar de A após 10 horas de reação a 25°C

A – EQUAÇÃO DE VELOCIDADE DA REAÇÃO

O passo inicial é testar os modelos matemáticos mais prováveis: primeira e segunda ordem para os dados coletados.

Ordem	Equação de Velocidade	Modelo Matemático
1	$-r_A = kC_A$	$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt$
2	$-r_A = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = kt$

Teste para ordem um (1)

t (min)	0	20	40	70	100	120
C_A (M)	0,378	0,339	0,295	0,246	0,204	0,178
$-\ln(C_A/C_{A_0})$	0	0,109	0,248	0,430	0,616	0,753
$k \times 10^5 (n = 1)$	-	545	620	614	616	627

Teste para ordem dois (2)

t (min)	0	20	40	70	100	120
C_A (M)	0,378	0,339	0,295	0,246	0,204	0,178
$1/C_A - 1/C_{A_0}$	0	0,304	0,744	1,419	2,257	2,972
$k \times 10^4 (n = 2)$	-	152	186	203	226	248

CONCLUSÃO: Analisando-se as respostas obtidas, percebe-se que a constante de velocidade aumenta sempre para ordem dois, enquanto permanece constante para ordem um nos tempos entre 40 e 110 min.

RESPOSTA: Despreza-se o tempo 20 minutos para ordem um, devido a provável erro experimental e calcula-se a média dos demais valores de constante de velocidade para os tempos de 40 a 120 minutos.

Portanto: $k = 0,00619(\text{min})^{-1} \Rightarrow -r_A = 0,00619C_A (m/\text{min})$



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
P2 - Cinética Química – EBQ6 – 25/11/2008

B – CONSTANTE DE VELOCIDADE A 45°C

Conhecido o valor de k a 25°C, aplica-se a lei de Arrhenius em seu formato simplificado para duas constantes de velocidade em apenas duas temperaturas diferentes.

Tem-se então que:
$$\ln \frac{k_{45}}{0,00619} = \frac{12000}{1,99} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{318} \right] \Rightarrow k_{45} = 0,0221(\text{min})^{-1}$$

C – EQUAÇÃO DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Uma equação de velocidade de primeira ordem é do tipo:

$$(-r_A) = kC_A$$

Quando apresentada em função da Lei de Arrhenius, é do tipo:

$$(-r_A) = k_0 e^{-E_a/RT} C_A$$

Portanto, utilizando os dados a 25°C, tem-se que:

$$k_0 = 0,00619 e^{12000/1,99 \times 298}$$

E que: $k_0 = 3,8 \times 10^6 (\text{min})^{-1}$ e equação de velocidade então é: $-r_A = 3,8 \times 10^6 e^{-6030/T} C_A (M / \text{min})$

D – CONVERSÃO DA REAÇÃO EM 5 MINUTOS A 45°C

$$-\ln(1 - X_A) = 0,0221 \times 5 \Rightarrow X_A = 0,105$$

E – CONCENTRAÇÃO MOLAR DE A APÓS 10 HORAS DE REAÇÃO A 25°C

$$-\ln \frac{C_A}{0378} = 0,00619 \times 600 \Rightarrow C_A = 0,00922M$$