

# USP – Escola de Engenharia de Lorena

## Cinética Química – Série de Exercícios – 3 – Métodos Cinéticos

1 – (P2 – 2002) - A isomerização irreversível  $A \rightarrow R$  é realizada em um reator batelada e os seguintes dados experimentais foram obtidos, a partir de coletas de alíquotas do meio reacional e da análise destas alíquotas.

t (s)	0	60	120	180	240	360	600	900
$C_A$ (mol/L)	1,5	1,35	1,22	1,11	0,92	0,85	0,64	0,46

Acredita-se que esta reação é não elementar e de ordem fracionária. Sabendo-se que a partir da equação geral de velocidade é possível encontrar modelos matemáticos específicos através da sua integração, deseja-se que:

A - Deduza um modelo matemático geral para ordem n de reação a partir de:

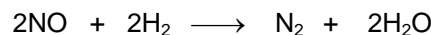
$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

B - Determine a ordem da reação e a constante específica desta reação.

C - Se você tivesse que repetir esta experiência para determinar a energia cinética desta reação, o que você faria de modo diferente? Explique a sua resposta.

D - Acredita-se que o técnico que realizou a reação tenha cometido um erro de coleta em um dos dados o que leva ao descarte deste dado no estudo da cinética desta reação. O que você acha? Dê a sua opinião e as suas conclusões a respeito, inclusive citando em qual tempo a amostra foi coletada errada e qual seria o mais provável valor correto desta amostra se ela tivesse sido coletada de maneira correta.

2 - (P2 - 1993) - A reação química entre hidrogênio e óxido de nitrogênio ocorre conforme a seguinte reação estequiométrica:



Esta reação foi estudada por C.N. Hinshelwood e T.E. Green através do acompanhamento da pressão total do reator em função do tempo. Foram desenvolvidos dois tipos de experimentos laboratoriais a 826°C, com o objetivo de determinar a equação de velocidade da reação. A primeira série de experimentos utilizou uma pressão inicial de hidrogênio constante para diferentes valores da pressão inicial do óxido de nitrogênio, conforme se verifica na tabela A. A segunda série de experimentos utilizou uma pressão inicial de óxido de nitrogênio constante para diferentes valores da pressão inicial de hidrogênio, conforme se verifica na tabela B. Em cada um dos experimentos realizados determinou-se a velocidade inicial da reação através da medida da reta tangente no tempo zero, conforme se verifica nas tabelas A e B. Determine a ordem e a equação de velocidade da reação a partir destes dados.

TABELA A -  $(p_{H_2})_o = 400$  mmHg

$(p_{NO})_o$ (mmHg)	359	300	152
$-(dP/dt)_o$	150	103	25

TABELA B -  $(p_{NO})_o = 400$  mmHg

$(p_{H_2})_o$ (mmHg)	289	205	147
$-(dP/dt)_o$	160	110	79

3 - Na decomposição do óxido nitroso verificou-se que o tempo de meia vida era inversamente proporcional a pressão inicial. A medida do tempo de meia-vida em duas temperaturas diferentes e com pressões iniciais conhecidas fornecem os seguintes valores:

T (°C)	694	757
Po (torr)	294	360
$t_{1/2}$ (s)	1510	212

Calcule:

- A constante de velocidade nas temperaturas de 694°C e 757°C.
- A energia de ativação e o fator de frequência ( $k_o$ ) desta reação.

# USP – Escola de Engenharia de Lorena

## Cinética Química – Série de Exercícios – 3 – Métodos Cinéticos

4 - (P2 – 1993) - A reação química  $M \rightarrow \text{Produtos}$ , envolvendo um monômero orgânico, foi estudada a 25°C através do acompanhamento de sua concentração em diversos tempos, como mostra a tabela a seguir:

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70
$C_A$ (M)	1,0	0,90	0,81	0,72	0,64	0,49	0,36	0,25	0,16	0,09

Determine a ordem e a constante de velocidade desta reação a partir:

- A) do método diferencial direto.
- B) do método de tempo de reação parcial.

5 - (Exame – 1999) - A reação  $A \Rightarrow \text{produtos}$  foi estudada e os valores encontrados de sua concentração em função do tempo estão apresentados na tabela abaixo.

t (min)	0	20	40	70	100	200	300
$C_A$ (M)	0,38	0,34	0,30	0,25	0,21	0,12	0,06

Monte o gráfico de concentração versus tempo e em seguida determine a equação de velocidade desta reação utilizando:

- A - o método do tempo de meia-vida.
- B - o método do tempo de vida parcial.

6 - (Exame – 1999) - A reação  $A \Rightarrow \text{produtos}$  foi estudada e os valores encontrados de sua concentração em função do tempo estão apresentados na tabela abaixo:

t (min)	0	20	80	107	140
$C_A$ (M)	0,119	0,108	0,081	0,071	0,058

Monte o gráfico de concentração versus tempo e em seguida determine a equação de velocidade desta reação utilizando o método diferencial direto.

7 - (P2 – 2005) - A reação  $A \rightarrow 2,5R$  teve a sua concentração acompanhada ao longo tempo, conforme a tabela abaixo.

t (seg)	$C_A$ (M)
0	1,000
5	0,839
10	0,731
15	0,652
20	0,591
30	0,503
40	0,442
80	0,310
120	0,246
150	0,215
200	0,181

A) Calcule a ordem da reação a partir do método dos tempos de vida parcial, utilizando-se  $t_{1/2}$ ,  $t_{1/4}$ ,  $t_{1/3}$ , e  $t_{3/4}$ .

B) Deduza um modelo matemático para a ordem encontrada e calcule a constante de velocidade desta reação.

C) Qual a concentração de R após 10 minutos de reação? ( $C_R = 2,30M$ )

# USP – Escola de Engenharia de Lorena

## Cinética Química – Série de Exercícios – 4 – Outros Métodos

---

8 – (P1 – 2011) - A reação  $A \Rightarrow$  produtos foi estudada e os valores encontrados de sua concentração em função do tempo estão apresentados na tabela abaixo.

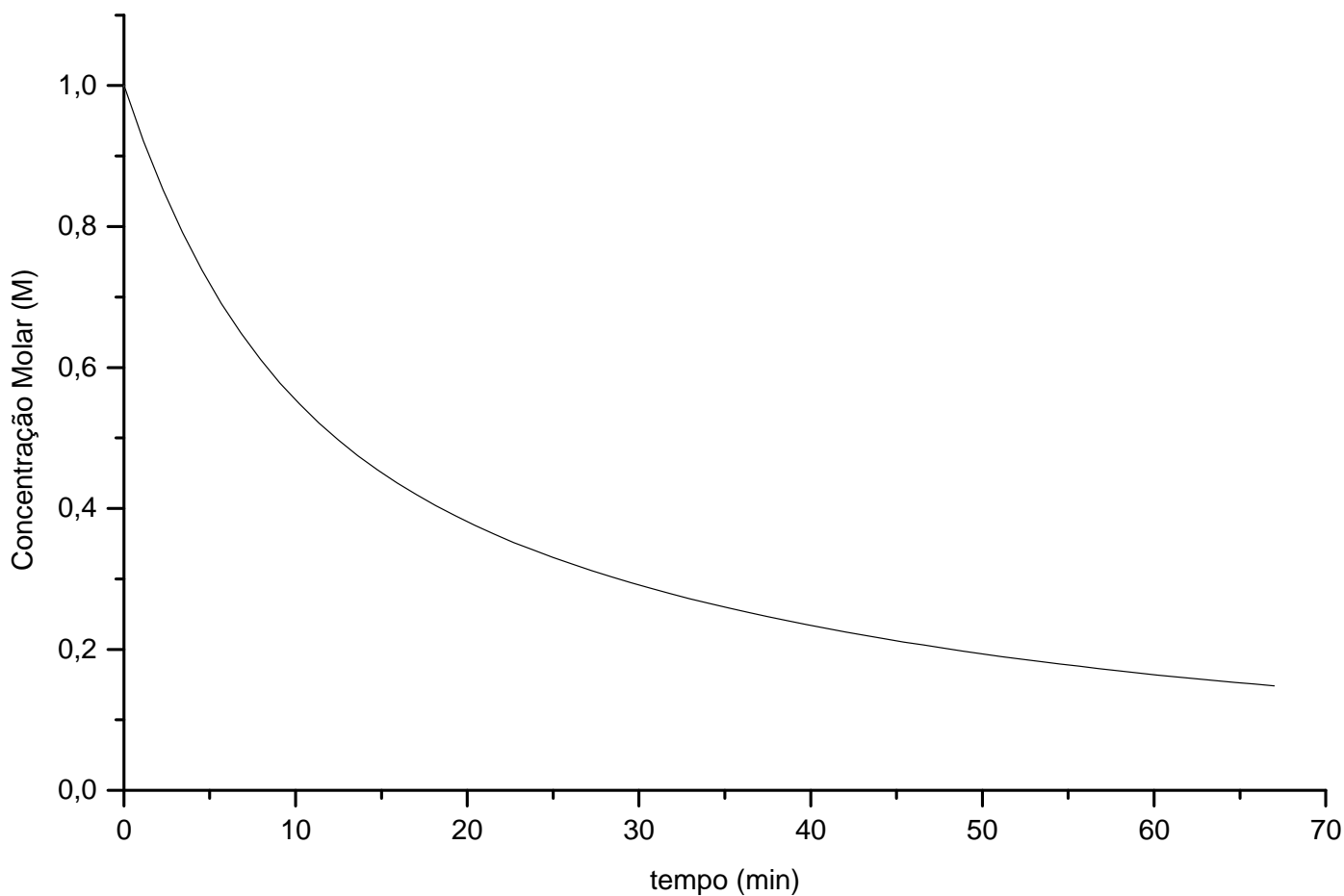
t (min)	0	5	10	15	30	60	100	150	200
$C_A$ (M)	1	0,87	0,77	0,7	0,555	0,41	0,31	0,25	0,21

A - Calcule a equação de velocidade desta reação a partir do método diferencial (utilize pelo menos 8 pontos para que a precisão do método seja significativamente mais apurada).

B – Teste a ordem encontrada a partir do método integral (utilize os valores da tabela acima, calcule a constante de velocidade ponto a ponto e extraia a sua média aritmética).

C – O método integral confirma o resultado encontrado pelo método diferencial?

9 – (P2 – 2011) - – A reação  $A \Rightarrow$  produtos foi estudada e a evolução da concentração do reagente com o tempo foi plotada num gráfico conforme a figura abaixo:



A - Calcule a equação de velocidade desta reação a partir do método do tempo de vidas parciais.

B – Utilizando o método integral, teste a ordem encontrada no item A.

C – O método integral confirma o resultado encontrado pelo método do tempo de meia vida?

# USP – Escola de Engenharia de Lorena

## Cinética Química – Série de Exercícios – 4 – Outros Métodos

---

10 – (P2 – 2009) - A velocidade da reação química  $A \rightarrow$  produtos foi estudada e os valores da variação da concentração de  $C_A$  versus tempo encontram-se na tabela abaixo.

t (min)	0	29	54	85	123	171	236	330	485
$C_A$ (M)	1	0,870	0,775	0,680	0,585	0,490	0,395	0,300	0,205

Construa o gráfico de concentração versus tempo e em seguida, calcule a ordem e a constante de velocidade da reação através dos seguintes métodos:

- A) Diferencial
- B) Tempo de vidas parciais

A partir dos resultados encontrados, suponha a ordem correta e confirme a sua suposição através do método integral.

Por fim, considerando os diferentes métodos usados, qual é a equação de velocidade desta reação?

---

### RESPOSTAS

- 1)  $-r_A \cong 1,48C_A^{1,5}$
- 2)  $n = 2$  (NO) e  $n = 1$  (H<sub>2</sub>)
- 3) A)  $k_{694} = 0,136(M)^{-1}(s)^{-1}$  e  $k_{757} = 0,841 (M)^{-1}(s)^{-1}$
- 4)  $n = 0,50$  e  $k = 0,0193 (mol/L)^{0,5}(min)^{-1}$
- 5)  $-r_A \cong 0,0070 C_A^{1,2}$
- 6)  $-r_A \cong 0,0039 C_A^{0,90}$
- 7) c)  $C_R = 2,30 M$