

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

PARTE 1 – ORDEM DEFINIDA

1 - (P1 – 2001) A dissociação do Ácido-3-ceto-Pentanodióico é irreversível e a sua constante de velocidade vale $2,46 \times 10^{-5} \text{ (min)}^{-1}$ e $5,76 \times 10^{-3} \text{ (min)}^{-1}$ a temperatura de 273 K e 313K, respectivamente. Calcule o tempo necessário para uma conversão de 80% a 350 K. ($t = 5,46 \text{ min}$)

2 - (P1 – 2000) O tempo de meia vida do decaimento radioativo (primeira ordem) do ^{14}C é 5730 anos. Uma amostra arqueológica contendo madeira possui somente 72% da quantidade de ^{14}C encontrado em árvores vivas. Esta mostra é analisada. Qual a idade desta amostra? ($t = 2715 \text{ anos}$).

3 - (P1 – 2003) Um dos riscos das explosões nucleares é o da formação do ^{90}Sr que se incorpora aos ossos, em lugar do cálcio. O nuclídeo emite raios β com energia de 0,55 MeV e o tempo de meia-vida deste decaimento radioativo (reação de primeira ordem) é de 28,1 anos. Imagine que um recém-nascido incorpore $1,0 \mu\text{g}$ do nuclídeo ao nascer. Quanto do nuclídeo estará presente no seu organismo depois de: a) 21 anos e b) 70 anos, na hipótese de não haver perdas por metabolismo.

Respostas: A) $m = 0,595 \mu\text{g}$ / B) $m = 0,177 \mu\text{g}$

4 - (P1 – 1997) A 155°C , a decomposição em fase gasosa do peróxido de di-ter-butilo é uma reação de primeira ordem, dada por: $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6$

A tabela abaixo contém os resultados obtidos por Ralley e colaboradores [J. Am. Chem. Soc., 70, 88] para a pressão total (π) em função do tempo (t) obtidas em um recipiente a volume constante.

t (min)	0	3	6	9	12	15	18	21
π (atm)	169,3	189,2	207,1	224,4	240,2	255,0	269,7	282,6

Calcular a constante de velocidade da reação :

A - pelo método das médias aritméticas.

B - pelo método gráfico (ou similar).

C - Qual a conversão do reagente após 30 minutos de reação ?

D - Qual a pressão do etano após 30 minutos de reação ?

Respostas: A e B) $k = 0,0196 \text{ (min)}^{-1}$ C) $X_A = 0,443$ D) $p_R = 149,95 \text{ atm}$

5 - (P1 – 2001) A constante de velocidade da reação $A + B \Rightarrow \text{produtos}$ é de $k = 0,00346 \text{ (L/mol.s)}$ a 45°C . Sabendo-se que a velocidade desta reação dobra após um aumento de temperatura de 10°C , calcule o tempo para uma conversão de 40% da reação a 80°C , nas seguintes concentrações iniciais:

A - $C_{A0} = C_{B0} = 0,10 \text{ M}$ ($t = 202,2 \text{ s}$)

B - $C_{A0} = 0,10 \text{ M}$, $C_{B0} = 0,45 \text{ M}$ ($t = 36,2 \text{ s}$)

6 - (P1 – 2006) A reação $A + 2B \rightarrow 3R$ possui a seguinte equação de velocidade: $-r_A = 0,0125C_A C_B \text{ (mol/L.min)}$ e é realizada em fase líquida em um reator a volume constante.

A reação é realizada a partir de uma concentração inicial de A e B, de 1,0 M e 1,5M, respectivamente.

Calcule o tempo necessário para que as concentrações de A e B sejam iguais? ($t = 64,9 \text{ min}$)

7 - (P1 – 2005) DeMore e um grupo de colaboradores [Chemical Kinetics and Photochemical data for use in stratospheric modeling: Evaluation Number 11, JPL Publication 94-26 (1994)] verificaram que os átomos de cloro reagem rapidamente com o ozônio, em fase gasosa, através da seguinte reação elementar bimolecular:



Estimar a velocidade da reação:

A) a 20 km de altura ($T = 220\text{K}$), onde $[\text{Cl}] = 5 \times 10^{-17} \text{ M}$ e $[\text{O}_3] = 8 \times 10^{-9} \text{ M}$

B) a 45 km de altura ($T = 270\text{K}$), onde $[\text{Cl}] = 3 \times 10^{-15} \text{ M}$ e $[\text{O}_3] = 8 \times 10^{-11} \text{ M}$.

C) Qual a energia de ativação desta reação? ($E = 517,4 \text{ cal/mol}$)

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

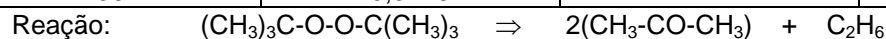
8 - (P1 – 2006) A equação da constante de velocidade da reação de dimerização do butadieno em função da temperatura é a seguinte:

$$\log k = 7,673 - \frac{5680}{T} \quad \text{onde } k \text{ é dado em } (\text{M})^{-1}(\text{s})^{-1}$$

- A – Qual a energia de ativação desta reação?
 B – Qual o tempo de meia-vida desta reação a 300°C, para $C_{A0} = 0,50 \text{ M}$?
 C – Qual a conversão a 350°C após 10 minutos de reação, para $C_{A0} = 0,50 \text{ M}$?

9 - (P1 – 1999) J.R. Raley, R.F. Rust e W.E. Vaugham estudaram a reação química de primeira ordem de decomposição do peróxido de diterbutila (*Journal of American Chemical Society*, 70,88 – 1948) e encontraram a pressão total da reação ao longo do tempo em 2 distintas temperaturas.

T = 147,2°C		T = 154,9°C	
Tempo (min)	Pressão total (atm)	Tempo (min)	Pressão total (atm)
0	0,2362	0	0,2227
2	0,2466	2	0,2409
6	0,2613	3	0,2489
10	0,2770	5	0,2646
14	0,2910	6	0,2725
18	0,3051	8	0,2877
22	0,3188	9	0,2952
26	0,3322	11	0,3100
30	0,3448	12	0,3160



Calcule:

- A – a equação de velocidade desta reação a 147,2°C.
 B - a equação de velocidade desta reação a 154,9°C.
 C – a energia de ativação desta reação. ($E_a = 37.470 \text{ cal}$)

10 - (Exame – 2001) A hidrólise do brometo de butila terciário em solução aquosa de acetona é de primeira ordem e se pode representar pela seguinte equação estequiométrica :



Dois experimentos foram realizados em temperaturas diferentes e os dados encontrados estão na tabela apresentada.

T = 25°C	
t (min)	[ter-C ₄ H ₉ Br] (M)
0	0,1040
195	0,0896
380	0,0776
600	0,0639

T = 50°C	
t (min)	[ter-C ₄ H ₉ Br] (M)
0	0,1056
18	0,0856
40	0,0645
72	0,0432

- A – Qual a equação de velocidade desta reação?
 B – Qual a energia de ativação desta reação ? ($E = 20.973 \text{ cal/mol}$)
 C – Qual a concentração de HBr formado após 3 horas de reação a 40°C ? (Dado: $C_{A0} = 0,10 \text{ M}$)

11 - (P1 – 2006) A realização de um experimento cinético em duas temperaturas diferentes permite a identificação da energia de ativação da reação estudada. Uma reação química irreversível de segunda ordem a volume constante ($A + B \rightarrow \text{produtos}$) é estudada a partir de concentrações iniciais iguais a 0,55M.

Os resultados obtidos estão na tabela abaixo:

T (°C)	t (min)	X _A
10	60	32,0
25	30	67,5

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

Considerando as mesmas concentrações iniciais, calcular:

A - o tempo necessário para que ocorra uma conversão de 90% a 40°C.

B - a temperatura na qual ocorre uma conversão de 30 % em 2 horas.

Considerando $C_{A0} = 0,55M$ e $C_{B0} = 1,50M$, calcular:

C – o tempo necessário para uma conversão da reação de 32% a 10°C.

D – a conversão da reação após 30 minutos a 25°C. ($X_A = 0,982$)

12 - (P1 – 2006) A reação $A + B \Rightarrow R + S$ é uma reação bimolecular e a sua constante de velocidade é 0,00654 (L/mol.seg) a 17°C.

Em uma determinada experiência foram utilizadas concentrações iniciais de A e B iguais a 0,40 moles/litro e 0,70 moles/litro, respectivamente.

Calcular o tempo necessário para que:

a) a velocidade de consumo de A diminua até a metade de seu valor inicial.

b) a concentração de B diminua 40% em relação a sua concentração inicial. ($t = 353,3$ s)

Determine:

c) A energia de ativação da reação, sabendo-se que a velocidade da reação triplica quando realizada a 33°C.

d) A equação de velocidade em função da temperatura. ($-r_A = 8,7 \times 10^6 e^{-6093/T} C_A C_B$)

13 - (Exame – 1999) A reação irreversível de segunda ordem $A \rightarrow$ produtos, foi estudada e os resultados obtidos foram os seguintes:

t (min)	83	193	295	430
C_A (M)	0,329	0,242	0,194	0,154

a) Determine a equação de velocidade desta reação.

b) Qual a concentração do reagente A no início da reação ($t = 0$)

c) Qual o tempo de meia-vida desta reação?

Resposta: a) $-r_A = 0,00996 C_A$ (mol/L.min) b) $C_{A0} = 0,452$ M c) $t_{1/2} = 222$ min

14 - A hidrólise do nitrobenzoato de etila por hidróxido de sódio aquoso foi observada a 25°C por titulação do hidróxido em diversos tempos, conforme a tabela a seguir. A titulação foi feita com HCl 0,01N em alíquotas de 10ml do meio reacional. As concentrações iniciais do nitrobenzoato de etila e hidróxido de sódio eram de 0,01N.

tempo (min:seg)	1:35	2:20	3:42	5:34	13:25	22:44
V ácido (ml)	9,3	9,0	8,5	7,9	6,1	4,8

Determine a lei de velocidade da reação.

Resposta: $-r_A = 0,0794 C_A C_B$ (mol/L.s)

15 - (P1 – 2007) A constante de velocidade da reação entre íons H^+ e PhG^- (glicinato fenil) em moléculas de HPhG é $k = 10^{11,59}$ (L/mol.seg) a uma temperatura T.

Considerando que a estequiometria desta reação seja 1:1, calcule o tempo necessário para que ocorra 90% desta reação na temperatura T, partindo-se das seguintes condições experimentais:

A – Concentrações iguais para ambos os reagentes (0,25 M)

B – Concentração de 0,25 M para H^+ e 1,0 M para PhG^-

C – Calcule o tempo de meia-vida desta reação para cada uma das condições experimentais propostas acima? Por que eles são diferentes?

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

16 - (P1 – 2007) A reação química irreversível $A + B \rightarrow 2R + S$ ocorre em fase líquida a 20°C, a partir de concentrações iniciais de A e B de 2M e 1M, respectivamente.

Durante a reação, foram obtidos dados da concentração do produto S conforme apresentados na tabela abaixo.

t (seg)	600	1200	1800	2400	3000
C_S (M)	0,167	0,306	0,412	0,498	0,569

A - Determine a equação de velocidade.

B – Qual a concentração de R após 1 hora de reação? ($C_R = 1,254$ M)

17 - Determine uma equação matemática de conversão (X_A) do reagente em função do tempo para uma reação irreversível ($n = 1,5$) a volume constante do tipo: $A \rightarrow$ produtos. Em seguida, determine o tempo de meia vida desta reação. (a equação deve ficar em função de k e C_{A0}).

Resposta:
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,828}{k\sqrt{C_{A0}}}$$

18 - (P2 – 2003) A reação em fase gasosa: $A \rightarrow 2,7 R$ é de ordem zero. Em um reator, a volume constante, iniciando com 80% de A e 20% de inertes temos:

tempo (h)	0	1
pressão total (atm)	1	1,5

Qual será a pressão total no tempo $t = 1$, se introduzirmos A no reator:

- A uma pressão total de 10 atm, sem inertes.
- A uma pressão total de 10 atm, mas com 90% de inertes. ($\pi = 10,50$ atm)

19 - (P1 – 2003 - adaptado Fogler 5-3) A isomerização irreversível $A \rightarrow R$ foi conduzida em um reator batelada e foram obtidos os seguintes dados de concentração-tempo

t (min)	0	3	5	8	10	12	15	17,5
C_A (mol/L)	4,0	2,89	2,25	1,45	1,00	0,65	0,25	0,07

- Suspeita-se que esta reação seja de ordem 0,5. Verifique se esta suspeita é consistente com os dados experimentais obtidos.
- Se você tivesse que repetir esta experiência para determinar a cinética, o que você faria de modo diferente? Você a realizaria a temperatura igual, mais baixa ou mais alta? Registraria diferentes pontos experimentais? Explique.
- Acredita-se que o técnico cometeu um erro de diluição em uma das concentrações medidas. O que você acha?

20 - (P1 – 2006) A reação irreversível $A \rightarrow 2R + \frac{1}{2}S$ foi realizada em um reator batelada a uma dada temperatura constante.

Os seguintes dados de concentração-tempo foram obtidos:

t (min)	0	29	54	85	123	171	236	330	485
C_A (M)	1	0,872	0,775	0,682	0,585	0,488	0,395	0,297	0,205

Suspeita-se que esta reação seja de ordem 1,5.

A - Confirme esta suspeita e calcule a constante de velocidade desta reação.

B - Qual a concentração de R após 5 horas de reação? e a de S após 12 horas de reação?

C - Quais os tempos de meia-vida desta reação para as seguintes concentrações iniciais: 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 e 0,050 mol/litro? Apresente as respostas numéricas e esboce um gráfico de concentração inicial versus $t_{1/2}$. O que você conclui a partir do gráfico?

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

21- (P2 – 2004) Para uma determinada reação química irreversível a volume constante cuja estequiometria é do tipo: $\alpha A + \beta B \Rightarrow \phi R$ são conhecidas as seguintes informações:

	Início da Reação (t = 0)	Final da Reação (t = ∞)
C_A (M)	1,5	
C_B (M)		0,25
C_R (M)		4,5
X_A		100%
X_B		75%

- A- Complete a tabela acima
 B- Qual a equação estequiométrica desta reação?
 C- Qual o tempo de meia-vida desta reação se ela for uma reação de ordem zero? (Dado: Considere $k=1\text{L/mol}\cdot\text{min}$) ($t_{1/2} = 0,75$ min)
 D- Explique como é possível para a equação estequiométrica encontrada o fato desta reação ser de ordem zero.

22 – (P1 – 2008) A velocidade da reação química $A \rightarrow$ produtos foi estudada a temperatura ambiente e os valores da concentração do reagente (C_A) versus tempo encontrados estão na tabela abaixo. Testes preliminares forneceram indícios de que a provável ordem desta reação é 0,5.

Estude se esta suspeita é coerente e:

- A) Determine a equação de velocidade desta reação.
 B) Determine o tempo de meia vida desta reação. ($t_{1/2} = 58,6$ min)
 C) Este tempo de meia-vida encontrado, ele varia em função de quais parâmetros físicos. Explique a sua resposta.

t (min)	0	10	20	40	66	82	96	108	122
C_A (M)	1	0,9	0,81	0,64	0,45	0,348	0,27	0,21	0,15

23 - (P1 – 2009) Purês de pêssego assepticamente processado ou congelado são utilizados na elaboração de sucos e néctares de frutas e, tradicionalmente, são elaborados pela combinação de tratamento térmico e de inibidores. Entretanto, esses produtos sofrem alterações durante o processamento térmico e armazenamento, que podem ser significativas, afetando cor, sabor, aroma e valor nutricional. A adição do ácido ascórbico é comum na indústria de processamento de frutas, especialmente em sucos e purês. O ácido ascórbico não só pode restabelecer valor nutricional perdido durante processamento, como também inibir o escurecimento enzimático resultando em melhoria da cor e da palatabilidade. As polifenoloxidasas (PPO), principais enzimas responsáveis pelo escurecimento enzimático em frutas, catalisam a oxidação dos fenóis naturalmente encontrados nas frutas formando quinonas. O ácido ascórbico reverte o escurecimento por redução da quinona a fenol. É também um potente antioxidante devido a sua capacidade de transformar radicais livres de oxigênio em formas inertes, que é acompanhada da conversão do ácido ascórbico em deidroascórbico, sua forma oxidada.

Torrales e colegas [Ciências Tec. Alimentos V. 28(1): p18-23, 2008] efetuaram estudo visando a determinação da constante cinética de degradação do ácido ascórbico em diferentes temperaturas normalmente usadas durante o branqueamento, a pasteurização e a concentração de purê de pêssego, e os resultados obtidos são apresentados na tabela a seguir.

T(°C)	70	75	80	85	90
$k \times 10^4$ (min ⁻¹)	4,97	6,10	7,53	9,60	12,10

Tabela: Constante de degradação do ácido ascórbico de purês de pêssego em função da temperatura.

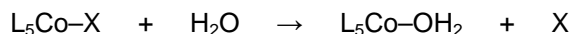
A partir dos dados apresentados, determinar:

- A) a energia de ativação para a reação de degradação do ácido ascórbico
 B) a equação de velocidade para esta reação em função da temperatura
 C) o tempo de meia-vida da reação a 60°C?
 D) o tempo necessário para que 30% de ácido ascórbico sofra degradação a 90°C? (t = 299,4 min)

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

24 - (P1 – 2009) Historicamente, compostos de cobalto têm sido usados como pigmentos de vidros e cerâmicas. Quimicamente este elemento apresenta os estados de oxidação I, II, III, IV, V e VI, tendo como mais importantes os estados II e III. Os íons Co^{2+} são muito estáveis e podem ser encontrados em vários compostos simples, tais como CoCl_2 , CoSO_4 , CoCO_3 , sendo que todos os sais hidratados apresentam coloração rósea devido ao complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Já os íons Co^{3+} são bastante oxidantes e relativamente instáveis. Praticamente todos os complexos de Co(III) possuem 6 ligantes dispostos em um arranjo octaédrico. Dentre as diversas reações que podem ser estudadas para estes complexos em água, deve-se destacar a aquação como a reação de substituição predominante de complexos octaédricos de cobalto (III):



Moura, Martins e colaboradores publicaram em 2006 na revista Química Nova (Vol. 29, N°2, p385-387) um estudo cinético da reação química de aquação do composto *trans*-diclorobis (etilenodiamina) cobalto (III) em diferentes temperaturas e os resultados obtidos são apresentados na Tabela abaixo.

T (°C)	25	35	45	55	70
$k \times 10^3 (\text{s}^{-1})$	1,44	5,14	14,84	42,08	221,44

A partir dos dados encontrados por este grupo de pesquisadores, determine:

- a energia de ativação para a reação de aquação do *trans*-diclorobis (etilenodiamina) cobalto (III).
- a equação de velocidade para esta reação em função da temperatura
- o tempo de meia-vida da reação a 60°C? ($t_{1/2} = 9$ seg)
- a conversão a ser obtida a 25°C após 1 min de reação? ($X_A = 0,083$ M)

PARTE 2 – ORDEM INDEFINIDA

25 - (P1 – 2003) No Michigan Center Hospital foi feito um estudo com 81 pacientes com insuficiência cardíaca congestiva a partir de 1971. O número N de pacientes que sobreviveram à doença depois de um determinado tempo (t) que a mesma foi diagnosticada encontra-se na tabela abaixo.

t (anos)	0	1	3	5	7	9
N	81	64	44	31	24	15

- Utilizando-se de conceitos similares aos adquiridos no curso de cinética, identifique uma equação de velocidade para o seguinte fenômeno:



- Estime o número de vivos após 15 anos (R:: 4 homens)

26 - (P1 – 2003) Os dados da tabela seguinte aplicam-se à formação da uréia a partir do cianato de amônio ($\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2$).

No estado inicial, 22,9 g de cianato de amônio estão dissolvidos em água suficiente para completar 1,0 L de solução. Determinar a ordem da reação, a constante de velocidade e a massa de cianato de amônio remanescente depois de 5 horas de reação. (Resposta: $m = 2,94\text{g}$)

t (min)	0	20	50	65	150
massa uréia (g)	0	7	12,1	13,8	17,7

27 - (P2 – 2005) A reação química $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ foi estudada na temperatura de 291,2K e as concentrações molares dos reagentes foram determinadas com o decorrer do tempo e se encontram apresentadas na tabela abaixo :

t (min)	0	178	273	531	866	1510	1918
$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] (\text{M}) \times 10^3$	9,80	8,92	8,64	7,92	7,24	6,46	6,03
$[\text{NaOH}] (\text{M}) \times 10^3$	4,86	3,98	3,70	2,97	2,30	1,51	1,09

Calcular:

A – a constante de velocidade da reação

B – o tempo de meia-vida da reação. ($t_{1/2} = 785$ min)

C – o tempo necessário (em horas) para uma conversão de 99 % da reação.

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

28 - (P2 – 1998) Uma reação do tipo $A \Rightarrow$ produtos foi estudada a 35°C e 70°C partindo-se de concentração inicial de A de 0,5 moles/litro.

T = 35°C

t (s)	1200	2400	3600	3900
C _A (M)	0,483	0,467	0,451	0,446

T = 70°C

t (s)	600	900	1200	1500
C _A (M)	0,338	0,281	0,231	0,190

Determine:

- a ordem da reação.
- a constante de velocidade da reação em cada uma das temperaturas.
- a energia de ativação da reação. ($E = 18.768$ cal/mol)
- a conversão do reagente A após 2 horas de reação a 39°C. ($X_A = 0,263$)
- o tempo de meia-vida da reação nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 70°C e esboce um gráfico com estes resultados.

29 - (P1 – 2005) Dvorko e Shilov [Kinetics and Catalysis, 4(212), 1964] estudaram a reação de adição do HI no ciclohexeno em uma solução de benzeno através do acompanhamento da concentração do HI ao longo do tempo e os dados encontrados estão na tabela abaixo.

A concentração inicial do HI foi de 0,106 M e do ciclohexeno foi de 0,123 moles/litro.

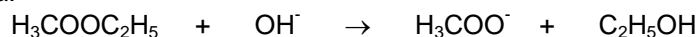


t (s)	150	480	870	1.500	2.280
C _{HI} (M)	0,099	0,087	0,076	0,062	0,050

Determinar:

- A equação de velocidade da reação.
- O tempo de meia vida da reação. ($t_{1/2} = 34,6$ min)
- Se as concentrações iniciais dos dois reagentes forem iguais (0,106 M), qual o tempo de meia-vida? . ($t_{1/2} = 42,85$ min)

30 - (P2 – 2006) A reação química de hidrólise alcalina do acetato de etila possui a seguinte equação estequiométrica:



Esta reação foi realizada experimentalmente a temperatura constante a partir das concentrações iniciais do acetato de etila e do alcali de 0,0121M e 0,0258M, respectivamente.

A concentração do alcali foi acompanhada ao longo do tempo e os resultados obtidos encontram-se na tabela abaixo:

t (seg)	224	377	629	816	∞
C _{OH-} (M)	0,0226	0,0210	0,0192	0,0182	0,0137

Determine:

- A equação de velocidade desta reação nas unidades: mol, litro e minuto.
- O tempo de meia-vida desta reação.
- A concentração molar dos produtos formados após uma hora de reação. ($C_R = C_S = 0,0117M$)

31 - (P1 – 2001) A reação química $A \rightarrow$ produtos é realizada em dois experimentos distintos :

(i) – No primeiro, uma solução com concentração inicial de 0,1 mol A/litro decompõe-se 10% em 10 minutos a temperatura de 10°C.

(ii) – No segundo, uma solução com concentração inicial for igual a 0,2 mol A/litro se decompõe 20% na temperatura de 20°C? Em quanto tempo? ($t = 8,94$ min)

Dado: O tempo de meia-vida desta reação é constante e a energia de ativação é 14.200 cal/mol.

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

32 - (P1 – 2010) A reação de saponificação do acetato de metila foi estudada a 25°C, a partir de concentrações molares iniciais iguais dos dois reagentes.:



O estudo foi feito através do acompanhamento da concentração do alcali em diversos tempos, conforme apresentado na tabela a seguir.

t (min)	0	3	5	7	10	15	25
[NaOH] (mol/L)	0,010	0,00740	0,00634	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Determine:

- A equação de velocidade desta reação a 25°C.
- O tempo de meia-vida da reação. ($t_{1/2} = 8,55$ min)
- Se a concentração inicial do acetato de metila for dobrada, qual o tempo de meia vida desta reação?
- Por que o tempo de meia vida é diferente (itens B e C)?

33 - (P1 – 2001) A reação química $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$ é realizada na presença de uma grande quantidade de álcool em excesso. Esta reação química é estudada a temperatura ambiente a partir de dois experimentos diferentes.

Experimento I – Após 4 minutos de reação verifica-se que ocorreu uma conversão de 25% na reação, mas perde-se o controle da reação daí em diante por descuido do laboratorista com $C_{A0} = 0,00424\text{M}$.

Experimento II – A concentração do bromo é acompanhada em função do tempo e os dados encontrados estão na tabela a seguir.

t	0	4	6	10	16
C_A (M)	0,00424	0,00314	0,00279	0,00224	0,00178

- Qual a equação de velocidade desta reação ?
- Ambos os experimentos confirmam a equação de velocidade encontrada. Explique a sua resposta.
- Qual a concentração de HBr formado após meia hora de reação. ($C_{\text{HBr}} = 0,00608\text{M}$)

34 - (P2 – 2002) O radical ClO decai rapidamente de acordo com a reação $2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$. Obtiveram-se os seguintes dados numa experiência de decomposição.

$t/(10^{-3}\text{ s})$	0,12	0,62	0,96	1,6	3,2	4,0	5,75
$[\text{ClO}]/(10^{-6}\text{M})$	8,49	8,09	7,10	5,79	5,20	4,77	3,95

- Calcule a equação de velocidade desta reação.
- Calcule a concentração do ClO no tempo zero ($C_{A0} = 8,71 \times 10^{-6}\text{ M}$)

35 - (P1 – 2011) A reação química $\text{A} + \text{B} \Rightarrow \text{produtos}$ foi estudada a temperatura ambiente. A Tabela abaixo apresenta dados da variação da concentração do reagente A ao longo de tempo, a partir de concentrações iniciais de A e de B de 0,02 M.

t (min)	20	30	40	60	75	90	105	120	135
$\Delta C_A \times 10^5$ (M)	876	1066	1288	1392	1476	1538	1565	1625	1663

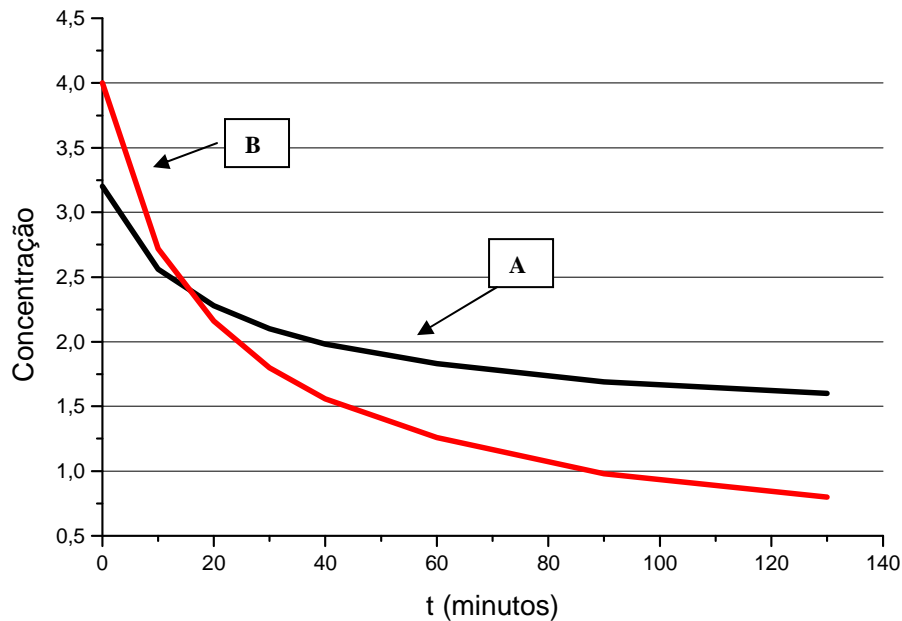
- Calcule a constante de velocidade desta reação.
- Qual o tempo de meia-vida da reação? ($t_{1/2} = 25,4$ min)
- Realizando a reação química a partir de $C_{A0} = 0,02\text{ M}$ e $C_{B0} = 0,03\text{ M}$, qual o tempo de meia-vida reação? Por que ele é diferente? ($t_{1/2} = 14,6$ min)

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

36 - (P1 – 2003) A reação $A + 2B \rightarrow$ produtos ocorre à fase líquida na temperatura ambiente. Um grupo de pesquisadores estuda esta reação química a partir do acompanhamento das concentrações molares de ambos os reagentes a partir do uso de equipamentos instrumentais e plota os gráficos a seguir. A partir deste gráfico, determine a equação de velocidade desta reação.

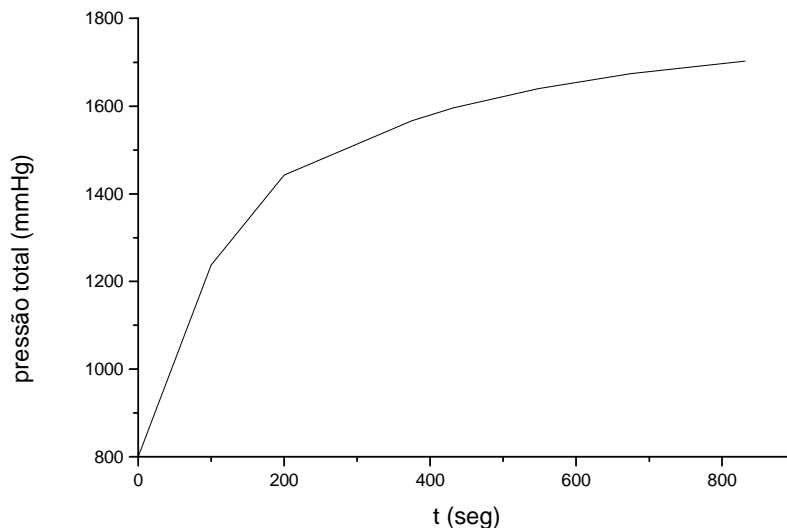
Resposta: $-r_A = 0,00427C_A C_B^2$ (M/min)



37 - (P1 – 2003) A reação irreversível $A \rightarrow 3R + S$ ocorre em fase gasosa a 250°C .

A alimentação a ser introduzida no reator contém 44,1% molar do reagente A e o restante em inertes.

A pressão total do reator foi acompanhada em vários tempos. Os resultados observados estão demonstrados no gráfico a seguir.



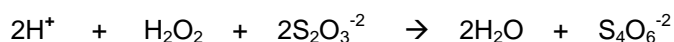
Determine:

- A equação de velocidade desta reação nas unidades mmHg e seg.
- A constante de velocidade nas unidades mol, litro e minutos.
- O tempo necessário para que metade do reagente A se transforme em produto ($t = 151$ s)

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

38 - (P1 – 2005) H_2O_2 reage com $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em meio fracamente ácido segundo a reação:



Partindo-se de concentrações iniciais do peróxido e de tiosulfato iguais a 0,0368M e 0,0204M, respectivamente, os dados obtidos para a concentração do tiosulfato ao longo do tempo estão apresentados na tabela a seguir:

t (min)	16	36	43	52
$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times 10^3$ (M)	10,3	5,18	4,16	3,13

Determinar:

- a equação de velocidade desta reação.
- a concentração do peróxido após 2 horas de reação. ($C_A = 0,0268\text{M}$)
- o tempo de meia vida da reação se as concentrações iniciais utilizadas forem iguais (0,0204M).

39 – (P1 – 2011) Determinada reação química entre dois reagentes é realizada a 25°C . A concentração ao longo do tempo para o reagente A está dado na tabela abaixo:

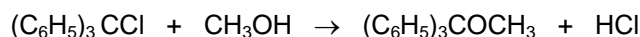
t (min)	0	5	10	17	30	50	70	90	120
C_A (M)	0,0762	0,07	0,066	0,06	0,053	0,045	0,041	0,038	0,034

A concentração do reagente B no início da reação foi de 0,051 M. Após 2 horas apenas traços residuais de B foram detectados no meio reacional.

Determinar:

- a equação de velocidade desta reação.
- o tempo de meia-vida da reação. ($t_{1/2} = 36,3$ min)
- a energia de ativação, sabendo-se que a velocidade da reação aumenta 2,5 vezes após um aumento de 12°C . ($E = 14037$ cal/mol)

40 - (P1 – 2007) A reação química entre cloreto de trifenilmetila e metanol ocorre em solução de benzeno seco, possuindo a seguinte equação estequiométrica.



Piridina foi adicionada ao meio reacional para remover o HCl (hidrocloro de piridina é insolúvel em benzeno e precipita), evitando-se assim que a reação reversa ocorra.

A reação foi feita a partir das seguintes concentrações iniciais:

- cloreto de trifenilmetila = 0,106M
- metanol = 0,054M

Os resultados experimentais obtidos a 298K estão resumidos na tabela abaixo:

t (min)	0	168	418	1440	2890
x (mol/L)	0	0,0091	0,0181	0,0334	0,0404

onde x é a variação de concentração de cloreto de trinilmetila ou de metanol ocorrida no tempo t.

A - Qual a equação de velocidade desta reação?

B – Qual o tempo de meia-vida desta reação? ($t_{1/2} = 874$ min)

41 – (P1 – 2009) A reação $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow$ produtos, ocorre em fase líquida e foi estudada a temperatura ambiente, a partir de concentrações iniciais de A e B, iguais a 1,2 e 3,0 mols/litro, respectivamente.

Esta é uma reação rápida e a conversão do reagente limitante foi acompanhada durante 5 minutos e os resultados apurados encontram-se na tabela abaixo:

t (s)	0	12	25	48	60	125	180	300
Conversão Limitante (%)	0	20,6	34,7	52,9	59,0	77,8	85,0	92,7

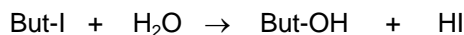
A – Determine a equação de velocidade desta reação.

B – Calcule a concentração do reagente B no tempo de meia da reação. ($C_B = 1,8$ M)

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

42 - (P1 – 2009) A hidrólise do iodeto de terc-butila foi estudada a temperatura ambiente através da medida da condutividade elétrica em função do tempo, cujos resultados foram:



t (min)	0	2	4	6	8	10	17	22	28	∞
Condutividade (αS)	5,5	13	20	26	31	36	46	51	56	65

- A) Determine a equação de velocidade desta reação.
 B) Explique as hipóteses teóricas consideradas para o cálculo da equação de velocidade.

43 - (P1 – 2005) A altas temperaturas etilamina decompõe-se, através de uma reação irreversível, em amônia e etileno, conforme a seguinte reação estequiométrica: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$.

Taylor estudou esta reação, a partir de etilamina pura, a 500°C e a uma pressão inicial de 55mmHg. Os resultados obtidos por ele estão na tabela abaixo:

t (min)	2	4	8	10	20	30	40
$\Delta\pi$ (mmHg)	9	17	29	34	47	52	53,5

Determinar:

- A) a equação de velocidade desta reação.
 B) o tempo de meia-vida da reação.
 C) a pressão total o reator no tempo de meia-vida da reação. ($\pi = 82,5$ mmHg)

44 - (P2 – 2010) A reação química entre acroleína (A) e ciclopentadieno (C), conhecida como reação de Diels-Alder, forma um único produto: o endometileno-2,5-tetra hidrobenzaldrído (R).

Visando estudar a cinética desta reação, três experimentos foram realizados a 166°C, cada um deles com pressões iniciais dos reagentes diferente.

Para cada um dos experimentos, após decorrido um determinado tempo, foi medido o decréscimo ($\Delta\pi$) da pressão total do meio reacional.

Experimento	P_{A_0} (atm)	P_{C_0} (atm)	t (seg)	$\Delta\pi$ (atm)
I	0,2345	0,2961	186	0,0143
II	0,1876	0,2521	218	0,0116
III	0,1489	0,2155	398	0,0138

Determine:

- A – a equação de velocidade desta reação. ($k = 0,00118 \text{ atm}^{-1}\text{s}^{-1}$)
 B – o tempo de meia-vida em cada um dos experimentos. São iguais ou diferentes? Por que?

45 - (P2 – 2004) A 500°C e em fase gasosa, o ciclopropano isomeriza-se em propeno. Acompanhou-se o avanço da conversão com diversas pressões iniciais mediante processo de cromatografia em fase gasosa. Os resultados foram os seguintes:

π_0 (torr)	200	200	400	400	600	600
t (s)	100	200	100	200	100	200
p (torr)	186	173	373	347	559	520

Nesta tabela, π_0 é a pressão inicial da reação e p a pressão do ciclopropano depois do intervalo de tempo mencionado.

Determinar:

- A) a ordem da reação e a constante de velocidade
 B) o tempo de meia vida desta reação? ($t_{1/2} = 970$ seg).

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

46 - (Exame – 2002) A reação $2A \rightarrow 2R + S + T$ ocorre em fase gasosa a 200°C . A alimentação a ser introduzida no reator continha 50% de inertes e 50% da substância A. Foram realizadas várias medidas da pressão total do reator em vários tempos, e os resultados obtidos estão na tabela abaixo. Determine a ordem e a constante de velocidade da reação.

t (seg)	0	120	250	500	1000	1500	2500	∞
π (mm Hg)	800	836,6	872,52	931,88	1020,27	1079,52	1145,87	1200

Resposta: $n = 1$ (irreversível); $k = 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

47 - (P2 – 2009) A reação gasosa $A \rightarrow 3R + S$ foi estudada a 250°C .

A alimentação introduzida no reator continha 44,1% molar do reagente A e o restante em inertes.

A pressão total do reator foi acompanhada ao longo do tempo e os dados apurados estão na tabela abaixo. Após um longo período de tempo observou-se que não existia mais reagente no meio reacional.

t (seg)	0	100	200	375	432	548	675	831
π (mmHg)	800	1238	1443	1567	1596	1640	1674	1703

Determine:

A – A equação de velocidade da reação nas unidades mmHg e seg.

B – A equação de velocidade da reação nas unidades mol, litro e minutos.

C – Sabendo-se que na região de temperatura na qual a reação foi realizada, a sua velocidade dobre a cada aumento de $8,7^{\circ}\text{C}$, determine a energia de ativação da reação.

48 - (P2 – 2007) Num pequeno reator equipado com um medidor sensível de pressão é realizada a reação gasosa $2A \rightarrow R$ a partir de uma alimentação do reagente A puro a 1 atm de pressão.

Inicialmente, o reagente é alimentado no reator a 25°C , temperatura esta suficientemente baixa para que a reação química ocorra somente em quantidades desprezíveis.

Em seguida, rapidamente a temperatura é elevada a 100°C , temperatura esta na qual a reação ocorre e então a evolução da pressão total do reator em função do tempo é acompanhada e os valores observados são os seguintes:

t (seg)	1	2	3	4	5	7	10	15	20
π (atm)	1,14	1,04	0,982	0,940	0,905	0,870	0,800	0,754	0,728

A - Determinar a equação de velocidade desta reação.

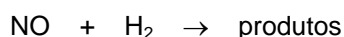
B – Calcular o tempo de meia-vida desta reação. ($t_{1/2} = 3,94 \text{ s}$)

Sabendo-se que a velocidade desta reação triplica a cada intervalo de 10°C , determinar:

C – a energia de ativação da reação

D – a equação de velocidade em função da temperatura.

49 - (P1 – 2008) A reação de hidrogenação do NO foi estudada em reator a volume constante, a partir de quantidades equimolares de ambos os reagentes.



Foram realizados 5 experimentos, cada um deles com uma pressão inicial diferente, para os quais se obteve o tempo de meia vida da reação conforme os dados experimentais na tabela abaixo.

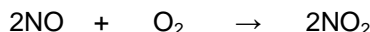
Experimento	I	II	III	IV	V
π_0 (mmHg)	0,263	0,315	0,368	0,421	0,473
$t_{1/2}$ (s)	270	190	140	105	85

Calcule a equação de velocidade desta reação.

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

50 - (P1 – 2009) Bodenstein estudou a oxidação do NO em NO₂ em um reator fechado a volume constante e verificou que esta é uma reação de ordem global 3 (2 em relação ao NO e 1 em relação ao O₂). A equação estequiométrica desta reação é a seguinte:



As pressões iniciais de NO e O₂ utilizadas foram de 121,6 e 105 mmBr, respectivamente.

No estudo realizado foi acompanhada a pressão global (π) do sistema ao longo do tempo com a ajuda de um manômetro contendo bromonaftaleno, e os resultados obtidos foram os seguintes:

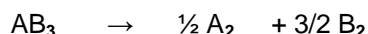
t (min)	1,16	2,16	4,16	6,16	9,16	11,16	21,16	28,16	38,16
π (mmBr)	212,5	203,6	194,2	189,1	184,2	182,2	176,6	174,4	172,5

Determine a constante de velocidade desta reação nas unidades: mol, litro e minutos. (considere T = 30°C)

Dado: Densidade do bromonaftaleno = 1,49 g/mL

Densidade do mercúrio = 13,60 g/MI

51- (P1 – 2011) Uma substância gasosa se decompõe termicamente de acordo com a equação:



A pressão parcial de AB₃ a 200oC, em diferentes tempos de reação, está indicada na tabela abaixo, quando se parte de AB₃ puro:

t (h)	0	5	15	35
Pressão de AB ₃ (mmHg)	660	330	165	82,5

Considerando que a decomposição é irreversível:

A- Determine a equação de velocidade desta reação.

B- Qual a pressão parcial de B₂ no tempo de meia-vida da reação?

C- Qual a pressão total do reator após 20 horas de reação? ($\pi = 1188$ mmHg)

52 - (P1 – 2011) A reação de hidrólise do ácido monocloro acético forma dois novos ácidos.



Esta reação foi estudada a temperatura ambiente através da titulação de um alcali forte, a partir de alíquotas de mesmo volume retirada do meio reacional e submetidas a titulação de uma solução alcalina. O volume do hidróxido consumido nas diferentes titulações é dado na tabela abaixo.

t (min)	0	600	780	2070
V _{Alcali} (mL)	12,9	15,8	16,4	20,5

A - Determine a equação de velocidade desta reação.

B - Qual o tempo no qual a concentração dos três ácidos presentes estará na mesma quantidade? (t = 1650 min)

53 - (P2 – 2007) A reação $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{R} + \text{S}$ possui a seguinte equação de velocidade a 25°C:

$$-r_A = 0,005C_A C_B^2$$

Esta reação é realizada experimentalmente a partir de quatro experimentos diferentes:

Experimento	C _{Ao} (M)	C _{Bo} (M)
A	1,0	1,0
B	1,0	2,0
C	1,0	4,0
D	1,0	6,0

A - Calcular o tempo de meia-vida desta reação para cada um dos experimentos.

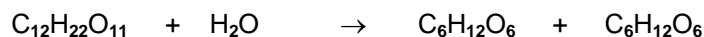
B – Analise os diferentes valores de tempo de meia vida encontrados e explique o porquê isto ocorre.

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

C – Se mais 4 experimentos forem realizados, utilizando uma concentração inicial para A de 2,0 M e como concentrações iniciais de B as concentrações utilizadas nos experimentos A a D, o que ocorre com a constante de velocidade desta reação? Explique a sua resposta.

54 - (P1 – 2007) Na presença de íons H⁺, a reação de hidrólise da sacarose forma glucose e frutose.



Esta reação é monitorada em um polarímetro onde a atividade ótica das substâncias químicas presentes é detectada, sendo observado que a sacarose possui um desvio ótico para a direita (dextrorrotatória), enquanto a mistura de glucose e frutose possuem um desvio ótico para a esquerda (levorrotatória). Em ambos os casos, o ângulo de rotação é proporcional à concentração das substâncias que participam da reação.

Esta reação foi realizada na presença de HCL 0,5N com uma grande quantidade de água em excesso, o que sugere que se trata de uma reação de pseudo primeira ordem.

A tabela abaixo apresenta os dados do ângulo (α) de rotação medido no polarímetro ao longo do tempo.

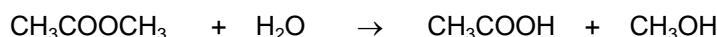
t (min)	0	48	176	318	∞
α (graus)	25,16	18,03	5,46	-1,60	-8,38

A – Calcular a constante de velocidade desta reação.

B – Qual a porcentagem de sacarose presente após 5 horas de reação? (22,25%)

C – Qual o ângulo de rotação após 5 horas de reação?

55 - (P1 – 2009) A hidrólise do acetato de metila foi estudada a partir de dois experimentos distintos.



Um primeiro experimento foi realizado em uma solução aquosa diluída a temperatura ambiente, a partir de uma concentração de 0,7013M do ester e na presença de HCl 0,1M como catalisador. Os resultados obtidos estão na tabela 1, onde x significa o número de mols de ester decomposto por litro até um determinado tempo t.

Tabela 1 – Reação de hidrólise do acetato de metila em meio aquoso

t (min)	200	280	445	620	1515	1705
x	0,08455	0,1171	0,1727	0,2311	0,4299	0,4588

Um segundo experimento foi realizado usando acetona como solvente, a partir de uma concentração de 2,511M para o ester e de 0,993M para a H₂O. Os resultados obtidos estão na tabela 2, onde x significa o número de mols de ester decomposto por litro até um determinado tempo t..

Tabela 2 – Reação de hidrólise do acetato de metila tendo como solvente acetona

t (min)	60	120	180	240
x	0,1379	0,2611	0,3589	0,4177

Considere que ambos os experimentos conduzem a uma reação irreversível.

Determine a equação de velocidade da reação de hidrólise: A) em solução aquosa e B) tendo como solvente a acetona.

C) Por que as equações de velocidade encontradas são diferentes? Explique sua resposta.

56 - (P1 – 2010) A reação química: $N_2O_5 + NO \rightarrow 3NO_2$ foi estudada a 25°C por Smith e Daniels que publicaram seus resultados em 1947. Na busca da equação de velocidade desta reação, eles realizaram dois experimentos distintos:

Experimento I – Utilizando pressões iniciais de N₂O₅ e NO de 1 mmHg e 100 mmHg, respectivamente, eles obtiveram uma linha reta em um gráfico de [ln pN₂O₅] em função do tempo e encontraram que o tempo de meia-vida desta reação é de 2 horas.

Experimento II – Utilizando pressões iniciais de N₂O₅ e NO de 50 mmHg para ambos os reagentes, eles acompanharam a evolução da pressão total ao longo do tempo. Os dados obtidos encontram na Tabela 1.

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

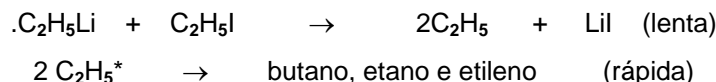
Tabela 1 – Pressão total ao longo do tempo para reação $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3\text{NO}_2$ a partir de pressões iniciais de 50 mmHg para cada um dos reagentes.

t (horas)	1	2	3	4	5
π (mmHg)	115	125	132,5	137,5	141,5

A - Qual a equação de velocidade encontrada por eles para esta reação química, com as ordens parciais de cada um dos reagentes devidamente explicitadas?

B - Por que as ordens parciais são diferentes?

57 - (P1 – 2003) Dyashkovkii e Shilov [Kinetics and Catalysis, 4(808), 1963] estudaram a cinética da reação entre etil lítio e iodeto de etila em solução



Esta reação foi estudada a 20°C, a partir de concentrações iniciais de etil lítio e iodeto de etila de 2M e 1M, respectivamente. A concentração obtida para o iodeto de lítio encontra-se na tabela abaixo

Tabela 1

t (seg)	600	1.200	1.800	2.400	3.000
C_{LiI} (M)	0,167	0,306	0,412	0,498	0,569

A - Baseado nos dados da Tabela 1, qual a ordem desta reação? Qual a constante de velocidade a 20°C?

Outros experimentos foram conduzidos em temperaturas diferentes daquela do experimento inicial, a partir de uma relação de concentração iniciais 10:1 do iodeto de etila para o etil lítio. Estes experimentos foram realizados a 22°C e 60°C e em ambas as temperaturas a concentração inicial do etil lítio foi de 0,5 mol/L. Os dados obtidos encontram-se nas Tabelas 2 e 3 a seguir.

Tabela 2

22°C	t (seg)	1.200	2.400	3.600	3.900
	C_{LiI} (M)	0,0169	0,0327	0,0495	0,0536

Tabela 3

60°C	t (seg)	600	900	1.200	1.500
	C_{LiI} (M)	0,162	0,219	0,269	0,310

B – Baseado nos dados das Tabelas 2 e 3, qual a ordem da reação?

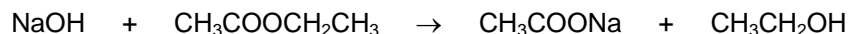
C – Calcule a energia de ativação desta reação a partir dos dados das Tabelas 2 e 3.

D – Que conclusões de uma forma geral podem ser obtidas a partir dos dados existentes e das respostas obtidas? É possível aplicar a consideração de pseudo-ordem em algum momento neste caso?

Resposta: A) $k=1,65 \times 10^{-4}$ (L/mol.s)

C) $E=16.100$ cal/mol

58 - (P1 – 2008) A reação química de saponificação do acetato de etila foi estudada por Potts e Amis a 0°C e os detalhes deste estudo, bem como suas conclusões foram publicados no *Journal of Chemical Society*, v71, p2122 em 1949.



O método utilizado por estes pesquisadores consistiu na mistura em um reator batelada de três soluções distintas: 300mL de água, 100mL de acetato de etila 0,05M e 100 mL de NaOH 0,10M. Após a mistura, o meio reacional foi vigorosamente agitado, e com passar do tempo alíquotas de 50 mL foram rapidamente retirados do meio reacional, e em seguida adicionadas em um becker contendo 50 mL de uma solução de HCl 0,020M.

Em cada uma das alíquotas, a quantidade de HCl residual que permanece em cada um dos becker foi em seguida titulado com NaOH 0,020M. A tabela abaixo apresenta o volume de NaOH gasto nesta titulação.

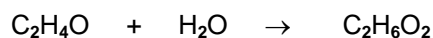
tempo (min)	0	15	30	45	60	75	∞
V_{NaOH} (mL)	0	7,35	11,20	13,95	15,95	17,55	24,00

Determine a equação de velocidade desta reação.

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

59 - (P1 – 2002) A velocidade de hidratação do óxido de etileno (A) para etileno glicol em solução aquosa diluída pode ser determinada dilatometricamente, ou seja, por acompanhamento das pequenas mudanças de volume em um sistema reagente por observação de altura da coluna de líquido (L) em um tubo capilar anexado a um reator.



Bronsted *et al* em 1929 realizaram esta reação química a 20°C usando HClO_4 0,00757 M como catalisador e os resultados obtidos foram os seguintes:

t(min)	0	60	120	240	300	360	1830
L(cm)	18,48	17,62	16,89	15,70	15,22	14,80	12,29

Após cerca de trinta horas a reação é considerada como encerrada. Sabendo-se que a concentração inicial de óxido de etileno usado neste experimento foi de 0,12 mols/L:

A – Calcule a equação de velocidade desta reação.

B – Explique as considerações que são feitas para justificar a ordem de reação encontrada e o modelo matemático utilizado.

Resposta: $-r_A = 0,00259C_A$

60 - (P1 – 2004) A dehidrocloração catalítica do tetracloreto de carbono foi estudada por Shvets, Lebedev e Averyanov [Kinetics and Catalysis, 10(28), 1969].



A reação é de primeira ordem em relação ao tetracloreto de carbono e a constante de velocidade possui o seguinte valor:

$$k = 10^{12} e^{-21940/T} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad \text{onde T é expresso em graus Kelvin.}$$

Ao longo da reação ocorrem reações laterais que formam pequenas quantidades de outros produtos, dentre eles o gás cloro, que atua como veneno no meio reacional a concentrações acima de 150×10^{-6} moles de Cl_2 por litro.

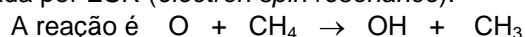
Diversos estudos foram conduzidos para esta reação e a razão molar entre o gás Cloro (Cl_2) e o ácido clorídrico (HCl) no meio reacional em função da temperatura foram obtidos e se encontram na tabela abaixo :

T (°C)	razão molar (Cl/HCl)
408	$1,7 \times 10^{-4}$
440	$3,2 \times 10^{-4}$
455	$4,0 \times 10^{-4}$

Na fase de testes, foi instalada uma planta piloto que consiste em um reator batelada operando a 450°C e a 30 atm de pressão.

Qual o tempo máximo admissível para que não ocorra o envenenamento catalítico? ($t = 24,33$ s)

61 - (P2 – 2003) A reação química elementar entre átomos de oxigênio e metano foi estudada em um sistema de fluxo contínuo no qual a concentração relativa de átomos de oxigênio foi acompanhada e detectada por ESR (*electron spin resonance*).



O reator utilizado tem um diâmetro de 25 mm e a reação ocorre a pressão e temperatura constante (pressão = 10 mmHg ; T = 25°C)

A corrente de alimentação que é introduzida neste reator contém um fluxo de metano de 1,25 mL/min misturado com uma corrente de gás hélio de 60mL/min. Esta corrente de gás hélio contém uma baixíssima concentração de átomos de oxigênio, de tal maneira que a concentração de átomos de oxigênio seja muito menor do que a concentração moléculas de metano. Estas vazões fluem ao longo do comprimento do detector de ESR.. Este fluxo de metano e hélio foram medidos, nesta corrente de alimentação, a 755 mmHg e 22,5°C. Utilizando-se destas condições os seguintes dados foram obtidos:

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

Concentração Relativa de átomos de Oxigênio	1	0,79	0,60	0,47	0,37	0,28	0,22
Distância (cm)	0	2	4	6	8	10	12

a) Demonstre que o desaparecimento dos átomos de oxigênio possuem um comportamento de primeira ordem. Explique as considerações que foram feitas para explicar este fenômeno.

b) Calcule a constante de primeira ordem do desaparecimento dos átomos de oxigênio (em unidade de tempo).

c) Calcule a constante de velocidade de segunda ordem desta reação. (em unidade de tempo).

Respostas: A) $k = 0,1248 \text{ (cm)}^{-1}$ B) $k = 118,57 \text{ (min)}^{-1}$ C) $k = 1,08 \times 10^7 \text{ (L/mol.s)}$

62 - (P2 – 2006) A reação de hidratação do isobuteno em solução de ácido perclórico a 25°C possui a seguinte equação estequiométrica:



Esta reação foi acompanhada medindo-se a variação de volume pelo método dilatométrico, utilizando-se o método de Guggenheim.

Durante a reação ocorreu uma contração de volume, que foi acompanhada pela leitura do nível de líquido de um capilar com uma escala calibrada, conectado a um volume muito maior de mistura reagente. Partindo-se de concentrações iniciais iguais a 0,3974M e 0,00483M para o ácido perclórico e o isobuteno, respectivamente, foram realizadas leituras (L) no dilatômetro em unidades arbitrárias, as quais foram arranjadas em pares tomados após intervalos fixos de 2 horas (L'), conforme dados apresentados na tabela abaixo.

tempo (min)	0	10	20	30	40	50	60	70
Leitura em t (L)	18,84	17,91	17,19	16,56	16,00	15,53	15,13	14,76
Leitura em t+2h (L')	13,50	13,35	13,19	13,05	12,94	12,84	12,75	12,69

O método Guggenheim permite determinar a cinética de primeira ordem de reações químicas através da evolução de um parâmetro físico relacionado à reação (neste caso, a leitura em unidades arbitrárias do dilatômetro) durante o progresso da reação ao longo dos tempos t_1 , t_2 , t_3 , e etc... e dos respectivos incrementos de tempos $t_1+\Delta$, $t_2+\Delta$, $t_3+\Delta$, e etc...., desde que o incremento Δ possua um valor fixo. É o que foi feito na reação, onde este incremento Δ foi de 2 horas.

Este método é útil, pois a diferença entre a leitura em cada tempo t e o respectivo t+ Δ possui uma relação com a concentração do reagente em unidades arbitrárias que permanece no meio reacional, desde que um fator constante seja acrescentado ao modelo matemático para estudos de cinéticas de reações irreversíveis de primeira ordem.

A partir destas informações, calcule a constante de velocidade desta reação química, considerando-a como sendo uma reação de pseudo-primeira ordem, uma vez que as concentrações da água e do ácido mantêm-se aproximadamente constantes.

RESPOSTAS

47) $k = 1,99 \times 10^{-7} \text{ mmHg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

49) $-r_A = 0,319 P_A^3 \text{ (mmHg/s)}$

50) $k = 1,373 \times 10^{-5} \text{ mmHg}^{-2} \text{ s}^{-1} = 4,08 \times 10^5 \text{ (L}^2/\text{mol}^2 \text{ min)}$

56) $-r_A = 0,3151 p_A^1 p_B^0$