

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 05 – Reações Irreversíveis a Volume Variável

1 - Calcule a fração de conversão volumétrica (ε_A) para as condições apresentadas:

Item	Reação	Condição da Alimentação	R: (ε_A)
A	$A \rightarrow 3R$	25% molar de inertes	1,5
B	$(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$	30% em peso de inerte (N_2)	1,174
C	$4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$	fosfina pura	0,75
D		50% molar de inertes	0,375
E		40% em peso de ar como inerte	0,42
F	$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	concentração inicial de NO e de H_2 de 2,0M e 3,0M, respectivamente e com 50% em moles de inertes	-0,10
G		quantidades equimolares de reagentes e de 32,5 % em peso de gás hélio	0,0854
H		30% molar de inertes e com uma relação de concentração inicial de 2:1 entre o NO e o H_2	0,1167
I	$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$	22% em moles de inerte	0,39
J		22% em peso de N_2 como inerte	0,3724
L	$C_3H_6 + H_2 \rightarrow C_3H_8$	com 30% em peso de inerte (N_2) a partir de uma alimentação formada de 0,025M de propano e 0,80M de hidrogênio.	0,0289

2 - (P2 – 1990) - A reação em fase gasosa $A \rightarrow 2R + \frac{1}{2} S$ é de segunda ordem e irreversível. Quando introduzimos A puro a 2 atm em um reator volume constante, verifica-se que a pressão do reator aumenta 52% em 10 minutos. Se esta reação for realizada em um reator de pressão constante ($P = 2$ atm), determine o tempo necessário para que ocorra a mesma conversão do reator a volume constante e o aumento volumétrico percentual que ocorre neste período.

3 - (P2 – 2009) – Quando a reação homogênea em fase gasosa e de primeira ordem: $A \rightarrow 2,5R$ ocorre em um reator descontínuo isotérmico a 2 atm e em presença de 20% de inertes, o volume aumenta 60% em 10 minutos.

Se esta reação ocorrer em um reator a volume constante, determinar o tempo necessário para aumentar a pressão total do reator para 10 atm:

A – a partir de uma pressão inicial de A puro igual a 6 atm.

B - partindo-se de uma pressão inicial do reator de 6 atm, sendo 1/3 molar de inertes.

C - Explique a diferença de tempos obtidos nas respostas anteriores.

4 – (Exame – 1992) - Uma corrida em uma planta de "cracking" na qual A se decompõe segundo a reação de primeira ordem $A \rightarrow R + S + \frac{1}{2}T$ foi realizada utilizando um reator "ACME" de pressão constante e igual a 2atm, com 20% de gás inerte (N_2) e a maior conversão foi obtida quando o volume do reator aumentou 84% após 20 minutos de reação. Apesar dos bons resultados obtidos, foi proposta uma outra experiência: realizar a reação em um reator "HARD HEAD" que funciona a volume constante. Nessa nova experiência foram obtidos as seguintes condições de trabalho: pressão inicial de 10 atm, com 40% de inerte e a reação ocorreu em 20 minutos. Espera-se desta maneira aumentar a conversão. Qual o resultado obtido?

5 - (P2 - 1993) - Uma determinada reação química $2A \rightarrow 3R + \frac{1}{2}S$ ocorre na fase gasosa e o seu estudo cinético é conduzido através de sistemas a volume constante e sistemas a pressão constante.

Inicialmente, o reagente é introduzido em um reator de paredes rígidas. A mistura reacional é introduzida neste reator a 1 atm, 25°C e possui 40% em peso de inerte e 60% em peso do reagente. A temperatura do reator é elevada rapidamente até 400°C, temperatura na qual a reação ocorre. Após cinco horas de reação, verifica-se um aumento de 12% na pressão total do reator.

Determinar:

a) a constante de velocidade desta reação.

b) a fração convertida após uma hora de reação em um reator a pressão constante, alimentado nas mesmas condições do reator de paredes rígidas.

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 05 – Reações Irreversíveis a Volume Variável

Dados:

- A reação é irreversível e de segunda ordem.
- Peso Molecular de A = 72 gramas/mol.
- Peso Molecular do inerte = 28,94 gramas/mol.

6 - (P2 – 2004) - A reação química irreversível e de segunda ordem: $2A \rightarrow 3R + \frac{1}{2}S$ ocorre em fase gasosa e o seu estudo cinético é realizado inicialmente a volume constante, e em seguida a volume variável, conforme descrito a seguir.

O experimento a volume constante consiste na introdução da mistura reacional (40% em peso de inerte e 60% em peso do reagente) a 1 atm e 25°C em um reator de paredes rígidas. Uma vez no interior do reator, a sua temperatura é elevada rapidamente até 500°C, temperatura na qual a reação ocorre. Após seis horas de reação, verifica-se um aumento de 15% na pressão total do reator.

O experimento a volume variável consiste na introdução da mistura reacional em um reator a pressão constante, alimentado nas mesmas condições do reator de paredes rígidas. Qual a conversão de A neste reator após uma hora de reação.

Dados: Pesos Moleculares: (A = 60 gramas/mol e Inerte = 28 gramas/mol)

7- (P2 – 2001) - A reação $A \Rightarrow 3R + S$ é irreversível e de segunda ordem e a temperaturas superiores a 120°C ocorre em fase gasosa. Dois experimentos foram conduzidos com esta reação e as suas informações técnicas se encontram apresentadas na tabela abaixo:

Experimento	I	II
Temperatura da reação	200°C	250°C
Volume do reator	constante	variável
pressão do reator (atm)	variável	constante
pressão inicial do reator (atm)	1	1,5
% em peso do reagente A na alimentação	80	95
% em peso de inerte na alimentação	20	5

Peso Molecular do reagente A: 84 g/mol

Peso Molecular do Inerte: 28 g/mol

A energia de Ativação desta reação é de 9.500 cal/mol.

No experimento I após 20 minutos de reação a pressão total do reator aumentou 50%. Qual será a conversão a ser obtida no experimento II após 20 minutos

8 – (P2 – 2006) - A reação $A \rightarrow \frac{1}{2}R + 3S$ é irreversível e de segunda ordem. Seu estudo cinético foi desenvolvido inicialmente a volume constante e num segundo experimento a volume variável. As condições utilizadas em cada uma dos experimentos estão apresentadas a seguir:

Experimento 1 Volume Constante	Experimento 2 Volume Variável
O reagente A é preparado para a reação e mantido a temperatura ambiente (25°C). A alimentação a ser introduzida no reator possui 14,76% em peso de inerte. A pressão inicial do reagente a temperatura ambiente é de 0,852 atm. A mistura (reagente + inerte) é introduzida no reator A Temperatura do reator é de 700°C. Neste reator, após 4 minutos de reação, a pressão total aumenta 70 %	O reagente A é introduzido puro neste reator de volume variável Este reator é mantido a 700°C e a pressão atmosférica (p = 1 atm).

A - Determine a constante de velocidade desta reação.

B - Determine a conversão após 4 minutos no reator à pressão constante.

C - Determine a concentração do produto S formado após os 4 minutos de reação no reator à pressão constante.

Dados: Peso Molecular A = 120 g/mol ; Peso Molecular I = 28 g/mol

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 05 – Reações Irreversíveis a Volume Variável

9 - (P2 - 1988) A decomposição em fase gasosa de uma substância A ($A \rightarrow R + S$) ocorre a uma temperatura de 125°C e foi estudada a partir do acompanhamento da alteração do volume do meio reacional que consiste em um cilindro vertical com um embolo submetido a pressão atmosférica. O meio reacional possui no início da reação 80% em peso do reagente A (peso molecular = 30 g/mol) e 20% em peso do gás hélio como inerte (peso molecular = 4 g/mol). A tabela a seguir apresenta a variação volumétrica percentual em função do tempo.

t (min)	13,3	53,2	130	320	1.330
ΔV %	3,478	10,434	17,39	24,34	31,30

Determine:

- A equação de velocidade desta reação.
- O tempo necessário para que a conversão da reação seja de 60%.
- A conversão do reagente A após 8 horas de reação.

10 - (P2 – 2007) A reação química $A \rightarrow 3R$ ocorre em um reator de paredes móveis a partir de uma mistura de 80 % molar de A e o restante de inertes. A pressão do reator é mantida em 2,5 atm.

A cinética da reação é estudada a partir do acompanhamento do volume total do reator conforme se verifica na tabela abaixo:

t (min)	1	2	3	4	5	6
ΔV (%)	13	27	44	62	82	105

A - Calcule a equação de velocidade desta reação.

B – Quais os tempos de $\frac{1}{4}$. e de $\frac{1}{2}$ desta reação?

B - Qual o tempo aproximadamente para que a reação seja considerada encerrada?

11 - (P2 – 1997) - A reação homogênea em fase gasosa: $A + B \rightarrow R + \frac{1}{2}S$ com 20% molar de inerte na alimentação, ocorre a 150°C e a pressão constante de 1 atm em um reator com um embolo. Partindo-se de uma concentração inicial de 0,005 Molar para ambos os reagentes, realizou-se em diferentes tempos medidas da variação volume deste reator e os dados encontrados encontram-se na tabela apresentada a seguir :

t (s)	0	90	200	500	1.100	2.900
V/V_0	1	0,98	0,96	0,92	0,88	0,84

Calcular a equação de velocidade desta reação.

12 - (Exame – 1994) - A reação química $A \rightarrow R + 2S$ é irreversível e ocorre em um reator a pressão constante. Uma mistura composta de 60% em peso do reagente A mais 40% em peso de N_2 (inerte) é introduzida no reator a 25°C e 1 atm. de pressão. A reação teve a variação de seu volume acompanhada e os dados encontrados estão na tabela abaixo.

t (min)	0	3	10	25
V/V_0	1,00	1,154	1,338	1,503

Dado: Peso Molecular de A = 60 gramas/mol

Determine a equação de velocidade desta reação.

13 - (P2 – 2001) - A reação química $A \Rightarrow 2R$ ocorre em um reator de paredes móveis a partir de uma mistura de 40 % molar de A e o restante de inertes. Esta reação ocorre a pressão atmosférica.

A cinética da reação foi estudada a partir do acompanhamento do volume total do reator conforme se verifica na tabela abaixo:

t (min)	0	1	2	3	6	11	18
V (mL)	400	423	440	460	495	530	550

A) Calcule a equação de velocidade desta reação.

B) Qual o $t_{1/2}$ desta reação?

C) Qual o volume final a ser atingido no final da reação?

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 05 – Reações Irreversíveis a Volume Variável

14 - (P2 – 2008) Um reator com embolo é utilizado para a reação em fase gasosa de uma substância A que se decompõe irreversivelmente em uma reação de segunda ordem.

A estequiometria da reação é: $2A \rightarrow \frac{1}{2}R + S$

A alimentação é composta de uma mistura do reagente A com uma substância inerte (25% em peso). O Peso Molecular de A é de 60 gramas/mol e do inerte é de 28,94 gramas/mol.

A mistura reacional é introduzida no reator a 25°C e pressão atmosférica, condições estas suficientemente brandas para que não ocorra reação química. A temperatura do reator é elevada rapidamente até 500°C e a pressão é mantida constante pelo deslocamento do embolo que ajusta a pressão interna do reator a pressão atmosférica externa. Sabendo-se que o comprimento do tubo é uma razão proporcional a conversão da reação, foi possível após o término da reação, determinar a conversão da reação ao longo do tempo, conforme dados apresentados na tabela abaixo:

t (min)	0	5	10	15	30	60	120	∞
X _A (%)	0	14	25	33	50	67	81	100

Determinar:

A - a constante de velocidade da reação a 500°C;

B – a pressão do inerte ao final da reação;

C – o volume ocupado pela mistura no tubo ao final da reação, sabendo-se que a mistura ocupava um volume de 100 mL quando da sua introdução no tubo a pressão atmosférica e 25°C.

15 – (P2 - 2005) – A decomposição em fase gasosa de uma substância A₂ ocorre de acordo com a seguinte equação estequiométrica: $A_2 \rightarrow 2A$.

Esta reação foi estudada em um sistema a pressão constante e os dados encontrados estão na Tabela 1. A análise matemática destes dados mostra que $\ln(C_{A_2})$ não é uma função linear de tempo.

Tabela 1 – Reação realizada a Pressão Constante

C _{A₂} (mol/L)	1	0,67	0,47	0,37	0,24	0,16	0,10
t (min)	0	5	10	15	20	30	40

A mesma reação quando realizada em sistema a volume constante conduziu aos dados apresentados na Tabela 2, onde se verifica que neste caso, $\ln(C_{A_2})$ é uma função linear do tempo, revelando que esta é uma reação de primeira ordem.

Tabela 2 – Reação realizada a Volume Constante

C _{A₂} (mol/L)	1	0,79	0,62	0,50	0,42	0,26	0,15
t (min)	0	5	10	15	20	30	40

Análise matematicamente os dados apresentados e:

A) Apresente uma explicação objetiva para o fato verificado de, em uma situação os dados revelarem que existe uma relação linear entre $\ln(C_{A_2})$ e o tempo da reação, e na outra situação, não existir esta relação linear.

B) Calcule a constante de velocidade desta reação.

16 - Para a reação de ordem zero $A \rightarrow rR$ que se dá a volume constante, em presença de 20% de inertes, a pressão aumenta de 1 para 1,3 atm em 2 minutos. Para a mesma reação, num reator descontínuo à pressão constante, qual a variação volumétrica percentual durante 4 minutos, com alimentação a 3 atm contendo 40% de inertes.

17 - (P2 – 2009) A reação em fase gasosa: $2A \rightarrow R + 2S$ é elementar.

Num experimento realizado em um reator descontínuo a volume constante foi introduzido A puro a 1 atm de pressão e verificou-se que a pressão aumentou 40% em relação a pressão inicial a em 3 minutos.

Se a mesma reação for realizada em um reator descontínuo a pressão atmosférica constante, mas a partir de uma alimentação contendo 50% molar de inerte, determinar:

A - o tempo necessário para que ocorra a mesma conversão.

B - o aumento volumétrico percentual que ocorre neste período

