

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 06 – Reações Reversíveis a Volume Constante

1 – (P2 – 2003) - Esboce os seguintes gráficos: 1) Concentração versus tempo e 2) Conversão versus tempo para uma reação reversível com:

- A) Baixa conversão no equilíbrio;
- B) Elevada conversão no equilíbrio.

2 – (P2 – 2003) - A reação de esterificação do etanol pelo ácido acético é de primeira ordem e a concentração inicial de ácido acético de 0,07 mol/L. Calcular a concentração de ácido que reagiu até atingir o equilíbrio químico, sabendo-se : que a reação se processa com excesso de álcool.

Dados: Reação Química: $C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
Constantes de Velocidades: $k_1 = 0,00185 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,00176 \text{ min}^{-1}$

3 – (P2 – 2003) - A reação reversível em fase líquida: $A + B \leftrightarrow R$ ocorre a 20°C a partir de concentrações iniciais iguais: $C_{A0} = C_{B0} = 0,08 \text{ M}$.

As constantes de velocidade desta reação são as seguintes: $k_1 = 0,035 \text{ L/mol.s}$ e $k_2 = 0,012 \text{ s}^{-1}$
Calcular a conversão de A e a concentração de R no equilíbrio químico.

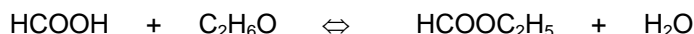
4 – (P2 – 2009) – A esterificação do etanol com ácido fórmico em solução aquosa a 40°C é uma reação bimolecular reversível cuja constante de equilíbrio nesta temperatura é de 1,20.



Sabendo-se que a constante de velocidade da reação direta é de 9,25 (L/mol.min) e utilizando concentrações iniciais de 0,352 mol/L para ambos os reagentes, calcular:

- A – a conversão no equilíbrio químico
- B – a concentração do formiato de etila no equilíbrio
- C – o tempo necessário para que atinja metade da conversão de equilíbrio a 40°C. (considere esta reação como sendo reversível de segunda ordem em ambos os sentidos).

5 - (P2 – 1999) - Formiato de etila é formado a 303 K através da seguinte reação de primeira ordem:



Os resultados experimentais obtidos foram os seguintes :

t (min)	0	1.700	10.000	14.000	20.000	40.000	∞
$C_A \times 10^2$ (M)	29,44	28,59	24,77	23,05	21,28	16,80	11,32

onde C_A é a concentração do ácido fórmico na reação. A constante de equilíbrio desta reação a 303 K é 1,60. Determine a equação de velocidade desta reação.

6) – (Exame 2001) - A isomerização cis-trans do 1,2 dimetil ciclopropano a 453°C é uma reação reversível de primeira ordem. A composição percentual da mistura é apresentada na tabela abaixo em função do tempo:

t (s)	0	45	90	225	270	350	495	585	675	∞
% de isômero trans	0	10,8	18,9	37,7	41,8	49,3	56,5	60,1	62,7	70,0

A – Calcule as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.

B – Se a velocidade da reação direta dobra e a velocidade da reação inversa triplica após um aumento de 32°C, qual a energia de ativação das reações direta e inversa?

7) - (Exame – 2001) - H. Taylor e R.H. Crist estudaram a cinética da reação de decomposição do iodeto de hidrogênio e obtiveram os seguintes resultados:



Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 06 – Reações Reversíveis a Volume Constante

t (min)	0	21	50	100	220	∞
$C_{\text{ácido}}(\text{M})$	18,23	15,84	13,25	10,25	6,67	4,96

Considerando que a reação inversa é uma reação de pseudo-reação de primeira ordem, determine:
 A) a equação de velocidade desta reação;
 B) o tempo necessário para uma conversão de 20%.

12 – (P2 – 2010) - A hidrólise do 1-cloro-1-metil ciclo-undecano foi estudada a 25°C, a partir de uma concentração inicial do reagente de 0,5 mol/litro e do produto de 0,0035 mol/litro. A concentração do ácido formado (R), obtida por titulação, ao longo do tempo, foi:

t (horas)	0	1	3	5	9	12	∞
C_R (mol/l)	0,0035	0,0295	0,0715	0,1055	0,1505	0,1725	0,2197

Sabendo-se que a reação direta, pode ser considerada para fins de estudo cinético, como sendo de pseudo ordem, determine:

- A) a equação de velocidade desta reação
 B) a constante de equilíbrio da reação.

13 – (P2 – 2007) - A reação $A + B \rightarrow R + S$ foi estudada a 15°C e concluiu-se que é reversível. Nesta temperatura, partindo-se de concentrações iniciais dos reagentes iguais a 1,2 M, obteve-se o valor das constantes de velocidade direta e inversa desta reação:

$$k_1 = 3,5 \times 10^{-4} \text{ (L/mol.min)} \quad \text{e} \quad k_2 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ (L/mol.min)}$$

A reação foi então realizada a 25°C, com as mesmas concentrações iniciais dos reagentes do experimento anterior. Os dados obtidos nesta nova temperatura para concentração do produto R foram:

tempo (h)	0	3	5	9	14	33	∞
C_R (M)	0	0,12	0,24	0,37	0,49	0,72	0,90

- A – Existe neste estudo cinético a 25°C alguma amostra que pode ser desconsiderada? Por que?
 B - Calcular as constantes de velocidade direta e inversa a 25°C (L/mol.h).
 C - Qual a energia de ativação da reação direta e da reação inversa?
 D - Qual a equação de velocidade desta reação em função da temperatura?

14 – (P2 – 2001) - A decomposição de iodeto de hidrogênio ocorre em uma reação química reversível de segunda ordem e foi estudada a volume constante por Kistiakowsky [J. of Amer. Chem. Soc. (50), 2315, 1928].



Kistiakowsky realizou 7 experimentos a partir de concentrações iniciais diferentes em cada um deles, mas mantendo sempre a temperatura constante em 321,4°C. Os dados obtidos e publicados no Journal encontram-se na tabela abaixo.

A conversão no equilíbrio para esta reação foi apurada na literatura a partir da equação de Bodenstein e é a seguinte:

$$X_{\text{Ae}} = 0,1376 + 7,221 \times 10^{-5} T + 2,576 \times 10^{-7} T^2 \quad \text{com T em } ^\circ\text{C}$$

Experimento	I	II	III	IV	V	VI	VII
$[\text{HI}]_0$ (M)	0,103	0,113	0,191	0,312	0,346	0,408	0,423
t (s)	81000	57600	61300	19200	17400	17700	18000
%[HI] decomposto	2,94	2,67	4,50	2,31	2,34	2,64	2,59

A – Demonstre ser esta uma reação reversível de segunda ordem e calcule a sua constante de velocidade direta e inversa.

B – Qual a conversão que ocorre nesta reação a 321,4°C partindo-se de uma concentração inicial de 0,20 M após 1 hora de reação ?

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 06 – Reações Reversíveis a Volume Constante

15 – (P2 – 1999) - A reação química $A \rightleftharpoons R + S$ é reversível e seus estudos cinéticos permitiram o cálculo estimado de suas constantes de velocidade :

$$k_1 = 3,25 \times 10^8 e^{-14302/T} \quad (\text{min})^{-1} \quad k_2 = 4,77 \times 10^8 e^{-15311/T} \quad (\text{L/mol} \cdot \text{min})$$

Esta equação de velocidade foi estudada a partir de uma concentração inicial de A de 1,0 mol/L e a 600 K. Considerando-se que se trata de uma provável reação reversível de primeira ordem direta e de segunda ordem inversa, determine:

- A) A energia de ativação da reação direta e da reação inversa;
- B) A conversão do equilíbrio a 600 K ?

Estudos posteriores permitiram a identificação da conversão do reagente em função do tempo e os dados obtidos encontram-se na tabela abaixo :

t (min)	0	7	15	20	25	50	100
X _A	0	9,6	21	26	29,5	48,5	70,2

C) Confirme se o modelo matemático sugerido acima pode ser utilizado para o estudo cinético desta reação.

<p><u>Dado :</u> Modelo Cinético para o estudo de reações reversíveis de primeira ordem direta e segunda Ordem inversa. (com $C_{R_o} = C_{S_o} = 0$)</p>	$k_1 t = \frac{X_{A_e}}{2 - X_{A_e}} \left[\ln \frac{X_{A_e} + (1 - X_{A_e}) X_A}{X_{A_e} - X_A} \right]$
--	--

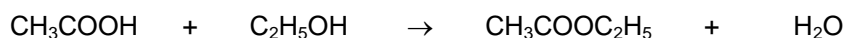
16 – (P2 – 2000) - A reação química em meio aquoso $A \rightleftharpoons R$ foi estudada a 25°C e a concentração do produto R foi acompanhada ao longo do tempo, conforme a tabela abaixo :

t (min)	2	3	3,9	4,8	6	7,2	9,6	∞
C _R (M)	0,038	0,052	0,061	0,071	0,080	0,095	0,097	0,112

A concentração de A no início da reação foi de 0,182 M. Determinar:

- A – a equação de velocidade de reação.
- B – o tempo necessário para que ocorra 50% da conversão máxima desta reação.
- C – qual a velocidade da reação após 10 minutos?
- D – sabendo-se que com um aumento de 20oC, a velocidade da reação direta dobra e a velocidade da reação inversa triplica, qual a energia de ativação da reação direta? e da reação inversa ?
- E – a reação direta é exotérmica ou endotérmica? Por que?

17 – (P2 – 2009) - A reação de obtenção do acetato de etila a partir do etanol e ácido acético:



é realizada na presença de HCl como catalisador.

O estudo cinético desta reação foi feito a partir da titulação de alíquotas de 1 mL do meio reacional com NaOH 0,0612N em diversos tempos a 25°C e o volume de NaOH consumido em cada amostra é dado na tabela abaixo.

As concentrações iniciais de ácido acético, etanol e água foram de 1,0N, 12,756M e 12,756M respectivamente.

t (min)	0	44	62	108	117	148	313	384	442	∞
V _{NaOH} (mL)	24,37	22,20	21,35	19,5	19,26	18,29	15,15	14,5	14,09	12,68

Qual a equação de velocidade desta reação?

Escola de Engenharia de Lorena – USP - Cinética Química

Capítulo 06 – Reações Reversíveis a Volume Constante

18) - (P2 – 1997) - Kistiakawsky e Smith (J. Am. Chem. Soc., 56 (638) , 1.934) estudaram a cinética da isomerização cis-trans do isostilbeno. Acredita-se que se trata de uma reação reversível de pseudo primeira ordem em ambos os sentidos, com a seguinte representação estequiométrica : $A \rightleftharpoons B$ onde A é o isostilbeno e B é o estilbeno.

Os pesquisadores encontraram os dados apresentados na Tabela 1 para a constante de equilíbrio desta reação. Partindo-se de isostilbeno puro os pesquisadores encontraram os dados apresentados na Tabela 2 (574 K).

Verificar se estes dados se ajustam a uma equação reversível de pseudo-primeira ordem

Determinar as constantes de velocidade a 574 K.

Realizando esta experiência a 574 K, a partir de uma pressão inicial de 200 mmHg, calcular:

O tempo necessário para uma conversão de 40% do isostilbeno (A).

A quantidade de estilbeno formada (concentração molar).

Tabela 1

T (K)	K_c
593	14,62
614	11,99

Dado:
$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Tabela 2

Pressão inicial (mmHg)	tempo (s)	Fração Convertida
118	1.008	0,226
119	1.140	0,241
113	3.624	0,598
155	1.800	0,360
189	1.542	0,307
205	1.896	0,371

19 – (P2 – 2011) - A decomposição do iodeto de hidrogênio [$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$] foi estudada a volume constante, a partir de 3 experimentos, no qual utilizou-se concentrações iniciais diferentes de HI.

Todos os experimentos foram realizados a 321°C, Em cada um deles, iodeto de hidrogênio puro foi colocado em um tubo de ensaio imerso em um bando termostatizado e em seguida, foi retirado e resfriado. A tabela abaixo apresenta a conversão do HI em cada um dos experimentos, em função do tempo no tempo no qual o tubo de ensaio foi retirado e resfriado.

Da literatura, sabe-se que a conversão no equilíbrio na temperatura na qual esta reação foi realizada é de 18,74%.

Experimento	I	II	III
$(C_{HI})_0$ (M)	0,191	0,312	0,346
tempo (min)	1022	320	290
X_{HI}	0,045	0,0231	0,0234

Calcule a equação de velocidade desta reação.