**Introdução**

1 - Por que o aumento da temperatura das reações químicas produz um aumento na sua velocidade?

2 - Ferro na forma de palha de aço enferruja mais rapidamente do que na forma de um prego. Por quê?

3 - Por que os comprimidos efervescentes se dissolvem mais rápido em água natural do que em água gelada?

4 - Por que os alimentos cozinham mais rapidamente nas panelas de pressão. Explique.

5 - A reação química de oxidação do monóxido de carbono ocorre instantaneamente na presença de um catalisador adequado, sendo que um dos metais mais utilizados para esta reação é a platina. Explique o que ocorre com a energia de ativação da reação quando realizada na presença da platina.

6 - O gotejamento de uma solução aquosa de ácido sulfúrico sobre carbonato de cálcio sólido dá origem a uma reação química que pode ser realizada experimentalmente de três formas diferentes. O carbonato de cálcio pode se apresentar na forma de uma barra ou de diversos pedaços da barra ou em pó. O que você pode afirmar sobre a velocidade desta reação química quando realizadas nas três situações acima com as mesmas quantidades de ambos os reagentes.

 Reação : CaCO3(s) + H2SO4(aq) → CaSO4(s) + H2O(l) + CO2(g)

7 - Por que ao acender um fogão a lenha, utiliza-se inicialmente lascas de lenha e só depois colocam-se toras ?

8 – O mecanismo proposto para a saponificação do dimetil-flutarato (DMGL) por NaOH em solução aquosa é o seguinte :

$$NaOH+H\_{3}COOC(CH\_{2})\_{3}COOCH\_{3}→ NaCOOC(CH\_{2})\_{3}COOCH\_{3}+CH\_{3}OH$$

$$NaOH+NaCOOC(CH\_{2})\_{3}COOCH\_{3}→ NaCOOC(CH\_{2})\_{3}COONa+CH\_{3}OH$$

Considerando que k1 e k2 estão relacionados com a possibilidade do cátion Na+ colidir com uma extremidade CH3 da molécula, seja na primeira ou na segunda etapa, deseja-se saber qual é o maior (k1 ou k2). Explique a sua resposta.

R: k1

9 – As curvas I e II representam caminhos possíveis para a reação de hidrogenação do propeno.

a) Qual é a curva que corresponde ao caminho da reação mais rápida. Por que?

b) Escreva o fator responsável por essa diferença de velocidade.



**Velocidade de reação**

P3-2- a) A lei da velocidade da reação $2A+B\rightarrow C $é $-r\_{A}=k\_{A}C\_{A}^{2}C\_{B}$ com $k\_{A}=25 \frac{L^{2}}{s mol^{2}}$. Quanto valem $k\_{B}$ e $k\_{C}$?

b) A baixas temperaturas a lei de velocidade da reação $\frac{A}{2}+\frac{3B}{2}\rightarrow C$ é $-r\_{A}=k\_{A}C\_{A}C\_{B}$. Se a reação é reversível a altas temperaturas, qual é a lei da velocidade se a ordem em relação à reação direta não é modificada e a ordem da reação inversa é igual a dois? Escreva a equação em termos da constante de equilíbrio.

c) A baixas temperaturas a lei de velocidade da reação $A+2B\rightarrow C+D$ é $-r\_{A}=k\_{A}C\_{A}C\_{B}^{0,5}$. Se a reação é reversível a altas temperaturas, qual é a lei da velocidade que obedece a condição de equilíbrio, sabendo-se que a reação inversa é elementar? Escreva a equação em termos da constante de equilíbrio.

R:a)$k\_{B}=k\_{C}=12,5 \frac{L^{2}}{s mol^{2}}$ b)$-r\_{A}=k\_{A}\left(C\_{A}C\_{B}-\frac{C\_{C}^{2}}{C\_{B}^{2}K\_{e}^{2}}\right) $ c)$-r\_{A}=k\_{A}\left(C\_{A}C\_{B}^{0,5}-\frac{C\_{C}C\_{D}}{C\_{B}^{1,5}K\_{e}}\right) $

P3-10-a) escreva a lei de velocidade das seguintes reações, considerando todas as reações como elementares.

$$A\rightarrow B+C$$

$$A+0,5B\rightarrow C$$

$$A\leftrightarrow B+2C$$

$$A\leftrightarrow B$$

$$A+B\leftrightarrow C+D$$

b) Escreva a equação de velocidade da reação

$$2A+B\rightarrow C$$

Se a mesma (i) é de segunda ordem em relação a B e de ordem global igual a três, (ii) é de ordem zero em relação a A e de primeira ordem em relação a B, (3) é de ordem zero em relação a A e a B e (iv) é de primeira ordem em relação a A e de ordem global zero.

R: a) $-r\_{A}=k\_{A}\left(C\_{A}C\_{B}-\frac{C\_{C}C\_{D}}{K\_{e}}\right)$ b) i) $-r\_{A}=k\_{A}C\_{A}C\_{B}^{2}$; ii) $-r\_{A}=k\_{A}C\_{B}$; iii) $-r\_{A}=k\_{A}$; i) $-r\_{A}=k\_{A}C\_{A}C\_{B}^{-1}$

2.5- Para a reação complexa com estequiometria $A+3B\rightarrow 2R+S $e com expressão de segunda ordem para a taxa.

$$-r\_{A}=k\_{1}C\_{A}C\_{B}$$

Pode-se dizer que as taxas de reação (velocidade de reação) estão relacionadas por $r\_{A}=r\_{B}=r\_{R}$ ?

Se elas não forem relacionadas assim, como seriam?

R:$-r\_{A}=\frac{-r\_{B}}{3}=-r\_{S}=\frac{-r\_{R}}{2}$

1 – Para a reação: 2A + 3B → C + 4D + 2F a velocidade de consumo de A é de 5 mols/L min.

a) Qual é a velocidade de desaparecimento de B?

b) Quais são as velocidades de formação de C, D e F?

c) Suponha que uma reação complexa seja constituída pela sucessão de três etapas elementares com constantes de velocidade k1, k2 e k3.

Admitindo que se tenha k2 = k3 e k1 <<< k2, o que se pode dizer em relação à velocidade de reação global? (Admitir nas várias etapas concentrações unitárias dos componentes da reação).

R: a) $-r\_{B}=7,5 \frac{mol}{L min}$ b) $r\_{C}=2,5 ;r\_{D}=10 ;r\_{F}=5 \frac{mol}{L min}$ c) 1 etapa

2- Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação entre o óxido nítrico e o hidrogênio a 700ºC. Determinar:

a) a ordem de reação em relação a cada reagente.

2NO + H2 → N2 + 2H2O

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| CNO0 (mol/L) | 0,025 | 0,025 | 0,0125 |
| CH20 (mol/L) | 0,01 | 0,005 | 0,01 |
| -rA0x106 (mol/L s) | 0,24 | 0,12 | 0,06 |

R: a) $α=2; β=1$ b) $k\_{A}=0,0384 \frac{L^{2}}{mol^{2}s}$

3 - A cinética da reação: $2 Fe(CN)\_{6}^{-3}+2I^{-}\rightarrow 2Fe(CN)\_{6}^{-4}+I\_{2}$ pode ser calculada a partir da determinação da velocidade inicial de produção do iodo para mistura de várias composições, como mostrado na tabela a seguir a 25ºC. Nenhuma das soluções continha iodo inicialmente.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| $C\_{Fe(CN)\_{6}^{-3}}$**(mol/L)** | $C\_{I^{-}}$**(mol/L)** | $C\_{Fe(CN)\_{6}^{-4}}$ **(mol/L)** | $r\_{I\_{2}}$**(mol I2/L h)** |
| 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,004 |
| 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,001 |
| 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,008 |

Sabendo-se que a Lei de velocidade desta reação pode ser dada com a seguinte forma:

$$r\_{I\_{2}}=kC\_{A}^{a}C\_{B}^{b}C\_{C}^{c}$$

Determine os valores de “a”, “b” e “c” e também da constante de velocidade “k”.

R: a) $a=2; b=1;c=-1$ b) $k=1000 \frac{L}{mol h}$

4– Para uma reação em fase gasosa a 400ºC, a velocidade da reação é:

$$-\frac{dp\_{A}}{dt}=0,108p\_{A}^{3} \left(\frac{atm}{h}\right)$$

Determine:

 a) a constante de velocidade se a pressão for expressa em mmHg.

 b) o valor da constante de velocidade expresso em unidades de concentração e tempo.

R: a) $k\_{A}=1,87×10^{-7} \frac{1}{mmHg^{2}h}$ b) $k\_{A}=328,91 \frac{L^{2}}{mol^{2}h}$

5– Suponha que os dados abaixo foram obtidos para a reação irreversível homogênea em fase gasosa: 2A + 2B → R + 2S realizada em autoclave de 2 L a 800oC

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| πo(KPa) | yA0 | -dpA0/dt (KPa/min) |
| 46 | 0,261 | 0,8 |
| 70 | 0,514 | 7,2 |
| 80 | 0,150 | 1,6 |

a) Qual é a ordem da reação?

b) Qual a constante de velocidade em L, mol e segundos?

Dado: R = 8,314 (KPa dm3/mol K)

R: a) $α=2; β=1$ b) $k\_{A}=216,73 \frac{L^{2}}{mol^{2}s}$

6- Os seguintes experimentos foram obtidos para reação:

 A+B+C produtos.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **Concentração inicial****(mol.L-1)** |  |
| **Experimento** | **CA0** | **CB0** | **CC0** | **Velocidade inicial (mol.L-1.s-1)** |
| 1 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 8,7 |
| 2 | 2,50 | 1,25 | 1,25 | 17,4 |
| 3 | 1,25 | 3,02 | 1,25 | 50,8 |
| 4 | 1,25 | 3,02 | 3,75 | 457 |
| 5 | 3,01 | 1,00 | 1,15 | ? |

A velocidade inicial corresponde ao consumo de A. (a) Escreva a lei de velocidade da reação; (b) Qual é a ordem da reação em relação a cada reagente e a ordem total; (c) Determine, a partir dos dados experimentais, o valor da constante de velocidade; (d) use os dados para predizer a velocidade de reação do experimento 5.

R: a) -rA=kCA1CB2CC2 b) n=5; c) k=2,85 mol-4.L4.s-1; d) -rA = 11,35 mol L-1 s-1

**Energia de ativação**

3.31- A decomposição térmica do iodeto de hidrogênio $2HI\rightarrow H\_{2}+I\_{2}$ (elementar) é reportada por Bodestein como segue:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$T$$$$(°C)$$ | 508 | 427 | 393 | 356 | 283 |
| K$$\left(\frac{cm^{3}}{mol s}\right)$$ | 0,1059 | 0,0031 | 0,000588 | 0,0000809 | 0,000000942 |

Encontre a equação da velocidade.

R:$-r\_{A}=2,62×10^{11}e^{-{22400,023}/{T}}C\_{A}^{2} \frac{mol}{s cm^{3}}$

1 - O gráfico a seguir representa a variação de energia potencial quando o monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono pela ação do NO2, de acordo com a equação:

CO(g) + NO2(g) → CO2(g) + NO(g)



 A partir do gráfico, deseja-se saber:

a) esta reação é exotérmica ou endotérmica? Qual o valor de ΔH?.

b) Qual a energia de ativação da reação.

R: a) $∆H=-220kJ/mol$ b) E = 140 kJ/mol

2– Sabe-se que à temperatura ambiente (25ºC) a velocidade de uma reação duplica quando a temperatura se eleva de 10ºC. Calcular a energia de ativação para uma reação que obedece a esta regra.

R: E = 52,9 kJ/mol

3– As constantes de velocidade da reação de segunda ordem entre o oxigênio atômico e hidrocarbonetos aromáticos foram medidas em várias temperaturas após ensaios experimentais conduzidos por R. Atkinson e J. N. Pitts e os resultados encontrados foram publicados no J. Phys. Chem. 79, 295 (1975).

Na reação com o benzeno, as constantes de velocidade, em L mol-1 s-1, são as seguintes: 1,44 x 107 a 300,3 K; 3,03 x 107 a 341,2 K e 6,9 x 107 a 392,2 K

1. Calcular a energia de ativação desta reação.
2. Qual a equação de velocidade desta reação em função da temperatura?

R: a) E = 16,7 kJ/mol; b) –rA = 1,13x1010e-2006,95/TCACB

4- A reação química elementar: 2HI → H2 + I2 foi estudada em diferentes temperaturas e a sua constante de velocidade foi apurada conforme apresentado na tabela abaixo.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| T (K) | 556 | 575 | 629 | 647 | 666 | 683 | 700 |
| k (L/mol s) | 3,11x10-7 | 1,18x10-6 | 3,33x10-5 | 8,96x10-5 | 1,92x10-4 | 5,53x10-4 | 1,21x10-3 |

Calcule:

1. a energia de ativação desta reação.
2. a equação de velocidade desta reação em função da temperatura.
3. A temperatura na qual a k = 1 (L/mol.min)

R: a) E = 184,61 kJ/mol b) –rHI = 6,92x1010e-22204,65/TC2HI c) T = 764,3 K

5- A decomposição térmica do etano foi estudada em diversas temperaturas, e os valores das constantes de velocidade encontrados em cada temperatura estão na tabela a seguir:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| k x 105 (seg)-1 | 8,2 | 12,3 | 23,1 | 35,1 | 57,6 | 92,4 | 141,5 |
| T (K) | 843 | 853 | 863 | 873 | 883 | 893 | 903 |

Qual a equação de velocidade desta reação em função da temperatura? R: –rA = 6,38x1014e-36689,84/TCC2H6

**Estequiometria**

P3-8- Airbags contêm uma mistura de NaN3, KNO3 e SiO2. Quando tais equipamentos são acionados, as seguintes reações ocorrem:

$$2NaN\_{3}\rightarrow 2Na+3N\_{2}$$

$$10Na+2KNO\_{3}\rightarrow K\_{2}O+5Na\_{2}O+N\_{2}$$

$$K\_{2}O+Na\_{2}O+SiO\_{2}\rightarrow vidro de silicato alcalino$$

As reações 2 e 3 são necessárias para consumir os produtos tóxicos de sódio resultantes da reação de detonação. Construa a tabela estequiométrica. Se 150 g de azida de sódio estão presentes, quantos gramas de KNO3 e SiO2 para assegurar, após o saco ser inflado, a formação apenas de produtos seguros de reação? O que vc proporia como política de prevenção à toxidez de todos os airbags não acionados dos carros recolhidos aos cemitérios de automóveis?

R: $m\_{KNO\_{3}}=46,7 g; m\_{SiO\_{2}}=13,86 g; $

P3-13- Orto-nitrila é obtida através da reação do orto-nitroclorobenzeno com solução aquosa de amônia.

$$A+2B\rightarrow C+D$$

A reação ocorre em fase líquida e é de primeira ordem em relação a A e a B com k$=0,0017\frac{m^{3}}{kmol min} a 188°C$ e $E=11273 \frac{cal}{mol}$. As concentrações de A e B são, respectivamente, 1,8 e 6,6 kmol/m3.

1. Escreva a equação da velocidade da reação de consumo de A em termos de concentração.
2. Construa uma tabela estequiométrica dessa reação para um sistema de escoamento contínuo.
3. Explique como se modificariam os itens anteriores se a reação fosse conduzida em um sistema em batelada
4. Escreva –rA em função apenas da conversão
5. Qual é a velocidade inicial de reação a 188, 25 e 288°C quando X=0?
6. Qual é a velocidade inicial de reação a 188, 25 e 288°C quando X=0,9?

R: e)$ -r\_{A0}=0,0202 \frac{Kmol}{m^{3} min}; -r\_{A0}=0,000024 \frac{Kmol}{m^{3} min};$ $-r\_{A0}=0,18 \frac{Kmol}{m^{3} min}$; f) $-r\_{A}=0,00103 \frac{Kmol}{m^{3} min}$ ; $-r\_{A}=0,00000123 \frac{Kmol}{m^{3} min}$; $-r\_{A}=0,0091 \frac{Kmol}{m^{3} min}$

P3-15- A reação elementar em fase gasosa

$$1/2A+3/2B\rightarrow C$$

É conduzida de forma isotérmica. A alimentação é composta por 50% de A e de B em base molar, a uma pressão de 16,4 atm e 227°C.

1. Construa uma tabela estequiométrica dessa reação
2. Quais os valores de CA0­, $δ$e $ε?$ Calcule a concentração de C e B quando a conversão de B é de 60%
3. Suponha que a reação é elementar e com $k\_{B}=40 \frac{L}{mol s}$. Escreva a equação de velocidade em função da conversão para (i) um sistema com escoamento contínuo e (ii) um em batelada a volume constante.

R: b) CA0­= 0,2 mol/L, $δ=-0,667$e $ε=-0,333$ c) i-$-r\_{B}=\frac{8(1-X\_{A})^{1,5}}{(1-0,333X\_{A})^{1,5 }}$; ii-$-r\_{B}=8(1-X\_{A})^{1,5}(1-0,333X\_{A})^{0,5}$

P3-16- Calcule a conversão de equilíbrio e as concentrações para cada uma das reações elementares:

1. Em fase líquida

$$A+B\leftrightarrow C$$

Com CA0=CB0=2 mol/L e Ke=10 L/mol

1. A reação gasosa

$$A\leftrightarrow 3B$$

Conduzida em um reator com escoamento contínuo sem perda de carga. O reagente A puro entra no reator a 400K e 10 atm. Nessa temperatura Ke=0,25 (mol2/L2)

Repita para um reator em batelada a volume constante e outro a pressão constante.

R:$ i- X\_{e}=0,8$; ii- $X\_{e}=0,58$;

**batelada** v=cte-$ X\_{e}=0,39; p=cte-idem ao ii$

4.1- Dada uma alimentação gasosa, $C\_{A0}=100\frac{mol}{L}$, $C\_{B0}=200\frac{mol}{L}$, $A+B\rightarrow R+S,$ $X\_{A}=0,8, $encontre $X\_{B}$, $C\_{A}$ e $C\_{B}$.

R: $X\_{B}=0,4$; $C\_{A}=20 \frac{mol}{L}$; $C\_{B}=120 \frac{mol}{L}$

4.3- Dada uma alimentação gasosa, $C\_{A0}=200\frac{mol}{L}$, $C\_{B0}=100\frac{mol}{L}$, $A+B\rightarrow R,$ $C\_{A}=50\frac{mol}{L}, $encontre $X\_{B}$, $X\_{A}$ e $C\_{B}$.

R: $X\_{B}=1,8$; $X\_{A}=0,9$; $C\_{B}=-200 \frac{mol}{L}$

Impossível que a concentração de A atinja $50 \frac{mol}{L}$, pois o reagente B é limitante.

4.5- Dada uma alimentação gasosa, $C\_{A0}=100\frac{mol}{L}$, $C\_{B0}=200\frac{mol}{L}$,$ T\_{0}=400 K$, $π\_{0}=4 atm$, $A+B\rightarrow 2R,$ $C\_{A}=20\frac{mol}{L}, T=300K e π=3, $encontre $X\_{B}$, $X\_{A}$ e $C\_{B}$.

R: $X\_{B}=0,4$; $X\_{A}=0,8$; $C\_{B}=120 \frac{mol}{L}$

1– A reação química A + ½B → 4R ocorre a volume constante. Utilizando-se de concentrações iniciais de A e de B são 1,0 e 0,8 mol/L, respectivamente, determine a concentração molar de R ao final da reação.

R: $C\_{R}=4 \frac{mol}{L}$

2– A reação química em fase liquida 2A + 3B → R é realizada a partir de concentrações iniciais de 1,0 e 2,0 moles/litro, respectivamente. Qual a concentração de R quando a conversão da reação é de 80 %?

R: $C\_{R}=0,4 \frac{mol}{L}$

3– A reação química em fase liquida A + 2B → P é realizada a partir de concentrações iniciais de 1,2 e 4,0 moles/litro, respectivamente. Qual a concentração de A e B quando a conversão da reação é de 60% ?

R: $C\_{A}=0,48 \frac{mol}{L}; C\_{B}=2,56 \frac{mol}{L}$

4- A reação química A + ½B 2R + 3S ocorre a volume constante. Sabendo-se que as concentrações iniciais de A e de B são 1,2 M e 0,7 M, respectivamente, determine:

1. a concentração molar de S no final da reação.
2. a concentração molar de B no tempo de meia vida da reação.
3. a conversão da reação quando a concentração de R atingir 1,24 moles/litro.

R: a) $C\_{S}=3,6 \frac{mol}{L}$ b) $C\_{B}=0,4 \frac{mol}{L}$ c) X = 0,517

5 - A reação química 2A + 3B ½ R + 4S ocorre em fase liquida a partir de concentrações iniciais conhecidas (CAo = 2,0M e CBo= 4,0M) tem a concentração molar do produto R acompanhada ao longo do tempo, conforme a seguinte tabela:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min.) | 10 | 20 | 40 | 80 | 120 | 160 | 300 |
| CR (M) | 0,10 | 0,20 | 0,25 | 0,30 | 0,35 | 0,40 | 0,45 |

Sabendo-se que não existe R e S no inicio da reação, calcule:

a) a conversão de A após 2 horas de reação.

b) o tempo de meia vida da reação.

c) a concentração do reagente em excesso ao final da reação.

R: a) $X=0,7$ b) t1/2 = 40 min c) $C\_{B}=1 \frac{mol}{L}$

6- A reação química A + 3B 4R + 5/2S ocorre em fase liquida e tem a concentração molar do produto S acompanhada ao longo do tempo, conforme a seguinte tabela:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| t (s) | 5 | 40 | 120 |
| CS (mol/L) | 0,45 | 0,79 | 0,98 |

Sabendo-se que após dois minutos podemos considerar a reação como completa e que a relação inicial entre as concentrações molares dos reagentes é 1,0A/2,0B, determine as concentrações iniciais de A e de B.

R: $C\_{A0}=0,59 \frac{mol}{L}$; $C\_{B0}=1,18 \frac{mol}{L}$

7– A reação química A + 2B  ½ R é irreversível. Um experimento foi realizado a partir das pressões iniciais de A e B fornecidas na tabela abaixo e após 2 horas de reação verificou-se que a pressão total do sistema diminuiu 10,9 mm Hg. Qual a pressão do produto R formado após estas 2 horas?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| pAo (mm Hg) | pBo (mm Hg) | Δπ (mm Hg) |
| 178,2 | 225 | -10,9 |

R: $P\_{R}=2,2 mmHg$

8– A reação química A + 2B 3R ocorre em fase gasosa na temperatura de 250 °C. Sabendo-se que as concentrações iniciais de A e B são 0,50 e 2,0 mol/L e que esta reação é realizada em um reator a volume constante, determine:

1. a concentração de R para uma conversão de 40% de A.
2. a pressão de B para uma conversão de 50% de A..
3. a pressão total ao final da reação.
4. a pressão total para uma conversão de 60% de A a partir da seguinte alimentação:

CA0 = 0,50, CB0 = 2,0 mol/L e mais 50% de inertes.

R: a) $C\_{R}=0,6 \frac{mol}{L}$ b) $P\_{B}=64,33 atm$ c) $π=107,22 atm$ d) $π=214,43 atm$

9– A reação química de hidrogenação do eteno ocorre a partir da introdução de 140g de eteno e 10g de hidrogênio (C2H4 + H2 C2H6) em um reator de 40 litros a temperatura de 225 °C, que contem inicialmente 140 gramas de nitrogênio. Calcule:

a) a pressão de cada um dos reagentes no tempo de meia vida da reação.

b) a conversão da reação quando no sistema restarem 4 gramas de hidrogênio.

c) a fração molar de inerte no inicio e no final da reação.

d) a fração molar do reagente excesso ao final da reação.

R: a) $P\_{A}=P\_{B}=2,6 atm$ b) $X=0,6$ c) $y\_{I}=0,5 atm$ d) n tem reagente em excesso

10- A reação química: A + 2B 3R ocorre em fase gasosa em um reator batelada a volume constante, mantido a 300°C. Sabendo-se que as concentrações iniciais de A e de B são 0,25 e 0,60 mol/L, respectivamente, pede-se determinar:

a) a pressão parcial de B após uma conversão de 70% de A

b) a pressão total no interior do reator ao final da reação

c) a concentração de B após uma conversão de 60% de A, se a reação for iniciada em presença de 40% em moles de inerte.

d) a pressão total no interior do reator após uma conversão de 60% de A, a partir de uma mistura inicial contendo 70% em moles de inerte.

R: a) $P\_{B}=11,75 atm$ b) $π=39,94 atm $c) $C\_{B}=0,3 \frac{mol}{L}$ d) $π=133 atm $

11- Uma mistura equimolar de monóxido de carbonoe de ar é alimentada num reator de escoamento contínuo no qual CO é oxidado a CO2. Construa a tabela estequiométrica para esta reação e calcule a concentração de cada espécie para uma conversão de 56% do reagente crítico.

1. Considerando pressão constante
2. Considerando volume constante

Dados: Velocidade de alimentação é de 3 Ls**-1**

Vazão molar da alimentação é de 15 mol/s

R: a) CN2 = 2,1; CA = 2,03; CB = 0,244; CC = 0,63 mol/L

 b) CN2 = 1,98; CA = 1,91; CB = 0,23; CC = 0,59 mol/L

**Diluição**

1– Determinada reação química A + 2B 3S é realizada em um reator batelada alimentado por duas soluções distintas. Em um recipiente está 1L do reagente A (1,2 mol/L) e no outro recipiente se encontra 500 mL do reagente B (0,4 mol/L). Calcule:

a) a concentração molar de B ao final da reação

b) a concentração molar de S no tempo de meia vida da reação.

c) a conversão de A quando CB = 0,1 mol/L

R: a) $C\_{B}=0 \frac{mol}{L}$ b) $C\_{S}=0,1 \frac{mol}{L}$ c) XA = 0,021

2- A reação química ½A + B 4R ocorre em um reator a partir da mistura dos reagentes A e B. Inicialmente, 200 mL do reagente A a uma concentração de 3,0 mols/L encontram-se em um recipiente enquanto 400 mL do reagente B a uma concentração de 2,0 mols/L encontram-se em um outro recipiente. Calcule:

a) a concentração molar de A ao final da reação.

b) a concentração molar de R no tempo de meia vida da reação.

c) a conversão máxima do reagente em excesso.

R: a) $C\_{A}=0,335 \frac{mol}{L}$ b) $C\_{R}=2,66 \frac{mol}{L}$ c) XA = 0,665

3– Determinada reação química em fase liquida 3/2A + ½B 2S ocorre em um reator batelada, a partir da mistura dos reagentes A e B. O reator é alimentado a partir de soluções contidas em 2 pequenos tanques. Sabendo-se que, inicialmente, 450 mL de uma solução 3,0 mol/L de A estão contidos no tanque 1, enquanto que 500 mL de uma solução 2,5 mol/L de B encontram-se no tanque 2, pede-se determinar, após a completa e rápida transferência desses materiais para o reator:

a) a concentração molar de B no final da reação;

b) a concentração molar de S no tempo de meia-vida da reação;

c) a conversão de A quando a concentração de B atinge o valor de 1,0 molar

R: a) $C\_{B}=0,842 \frac{mol}{L}$ b) $C\_{S}=0,947 \frac{mol}{L}$ c) XA = 0,667

4– Determinada reação química irreversível ocorre em um sistema reacional a partir da mistura dos reagentes A e B. Inicialmente, 400 mL do reagente A a uma concentração de 2,5 mol/L encontra-se em um recipiente enquanto 600 mL do reagente B a uma concentração de 2 mol/L encontra-se em um outro recipiente. Sabe-se que ao final desta reação a concentração de A é de 0,6 mol/L e a concentração de R formado é de 0,8 mol/L. Qual a estequiometria desta reação química?

R: A + 3B 🡪 2R

5– Uma reação química ocorre a partir da mistura de duas soluções distintas.

A solução I possui uma concentração de 1,5 mol/L de A em um volume de 1200 mL.

A solução II possui uma concentração de 1,0 mol/L de B em um volume de 900 mL.

Ambas as soluções são misturadas em um béquer maior, local este no qual ocorre uma reação química irreversível entre os reagentes A e B. Ao final da reação foi verificada a existência de somente uma substância no meio reacional, a substância R com uma concentração de 1,286 mol/L.

Qual a estequiometria desta reação química?

R: 2A + B 🡪 3R

**Reações complexas**

2.19- A decomposição do reagente A a 400°C, para pressões entre e 10 atm, tem taxa de primeira ordem.

(a) mostre que um mecanismo similar à decomposição do azometano é consistente com a cinética observada.

$$2A\leftrightarrow A^{\*}+A$$

$$A^{\*}\rightarrow R+S$$

(b) com essa finalidade, que outras experiências você sugeriria e que resultados você esperaria.

R: a) $k\_{2}C\_{A}\gg k\_{3}$; $-r\_{A}=\frac{k\_{1}k\_{3}C\_{A}}{k\_{2}}$ b)$k\_{2}C\_{A}\ll k\_{3}$; $-r\_{A}=k\_{1}C\_{A}^{2}$

2.23- Para explicar a cinética de reações enzima-substrato, Michaelis-Menten descobriram o seguinte mecanismo, que usa uma suposição de equilíbrio.

$$A+E\leftrightarrow X$$

$$X\rightarrow R+E$$

Com,

$$K=\frac{C\_{X}}{C\_{A}C\_{E}}$$

$$C\_{E0}=C\_{E}+C\_{X}$$

Onde $C\_{E0}$ representa a enzima total e $C\_{E}$ a enzima livre não ligada.

Briggs e Haldane, por outro lado, empregaram uma suposição de estado estacionário em vez de supor equilíbrio.

$$A+E\leftrightarrow X^{\*}$$

$$X^{\*}\rightarrow R+E$$

Com,

$$\frac{dC\_{X}}{dt}=0$$

$$C\_{E0}=C\_{E}+C\_{X}$$

Qual a forma final da velocidade (taxa) de formação de R, em termos de $C\_{A}$, $C\_{E0}, k\_{1}, k\_{2} e k\_{3}$

1. Considerando o mecanismo de Michaelis-Menten?
2. Considerando o mecanismo de Briggs-Haldane?

R: a) $r\_{R}=\frac{k\_{3}k\_{1}C\_{A}C\_{E0}}{k\_{2}+k\_{1}C\_{A}}$ b)$ r\_{R}=\frac{k\_{3}k\_{1}C\_{A}C\_{E0}}{k\_{2}+k\_{1}C\_{A}+k\_{3}}$

1- Considere e seguinte sequencia de reações para a decomposição de um peróxido do tipo ROOR em um solvente do tipo SH.

$$ROOR→2RO^{\*}$$

$$RO^{\*}+SH→S^{\*}+ROH$$

$$S^{\*}+ROOR→RO^{\*}+SOR$$

$$2S^{\*}→S\_{2}$$

Demonstre que: $\frac{-dC\_{ROOR}}{dt}=XC\_{ROOR}+YC\_{ROOR}^{1,5}$ e determine as constantes X e Y.

R: $X=k\_{1} e Y=k\_{3}\sqrt{\frac{k\_{1}}{k\_{4}}}$

2– A reação fotoquímica entre hidrogênio e cloro para formar cloreto de hidrogênio ocorre de acordo com o seguinte mecanismo:

$$Cl\_{2}→2Cl^{\*}$$

$$Cl^{\*}+H\_{2}→H^{\*}+HCl$$

$$H^{\*}+Cl\_{2}→Cl^{\*}+HCl$$

$$Cl^{\*}→\frac{1}{2}Cl\_{2}$$

Deduzir a equação de velocidade de formação do cloreto de hidrogênio.

R: $r\_{HCl}=\frac{4k\_{1}k\_{2}C\_{H\_{2}}C\_{Cl\_{2}}}{k\_{4}}$

3- A decomposição térmica do ozônio, O3(g) → 3/2 O2(g) foi amplamente estudada e diversos mecanismos de reação foram propostos a partir das seguintes observações experimentais:

1. no início da reação, a mesma parece ser de primeira ordem em relação ao reagente.
2. no final da reação, os dados experimentais se ajustam a uma equação de ordem global igual a um.
3. a introdução do produto O2(g) na alimentação diminui a velocidade da reação.

Foram propostos dois mecanismos para tentar explicar as observações experimentais:

|  |  |
| --- | --- |
| Mecanismo I: | $$O\_{3}\rightarrow O\_{2}+O^{\*}$$$$O^{\*}+O\_{3}\leftrightarrow 2O\_{2}$$ |
| Mecanismo II: | $$O\_{3}\leftrightarrow O\_{2}+O^{\*}$$$$O^{\*}+O\_{3}\rightarrow 2O\_{2}$$ |

Determine:

1. a equação de velocidade para o mecanismo I em função da concentração do O3.
2. a equação de velocidade para o mecanismo II em função da concentração do O3.
3. analisando as equações de velocidade encontradas para cada mecanismo, verifique se as observações experimentais se ajustam a alguns dos mecanismos.

R: a) $r\_{O\_{3}}=-2k\_{1}C\_{O\_{3}}$ b) $r\_{O\_{3}}=\frac{-2k\_{1}k\_{2}C\_{O\_{3}}^{2}}{k\_{1}^{'}C\_{O\_{2}}+k\_{2}C\_{O\_{3}}}$ c) II

4- O composto NO se decompõe segundo a estequiometria:

2NO + O2 → 2NO2

Esta reação foi submetida a uma série de testes em laboratório e as seguintes observações experimentais foram verificadas para a velocidade de consumo do reagente NO:

No início da reação:

A - ela parece ser de segunda ordem em relação ao reagente NO

B – a velocidade é independente da concentração do O2.

No final da reação:

C - ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente O2

D – a velocidade é proporcional à concentração do NO

Dois prováveis mecanismos foram propostos para tentar explicar a velocidade desta reação.

Mecanismo I: $2NO\leftrightarrow N\_{2}O\_{2}^{\*}$

 $N\_{2}O\_{2}^{\*}+O\_{2}\rightarrow 2NO\_{2}$

Mecanismo II: $NO+O\_{2}\leftrightarrow NO\_{2}+O^{\*}$

 $NO+O^{\*}\rightarrow NO\_{2}$

Determine a equação de velocidade de cada um dos mecanismos e verifique se todas as observações experimentais são válidas para algum dos mecanismos. Qual a sua conclusão?

R: I) $r\_{NO}=\frac{-2k\_{1}k\_{2}C\_{NO}^{2}C\_{O\_{2}}}{k'\_{1}+k\_{2}C\_{O\_{2}}}$ II) $r\_{NO}=\frac{-2k\_{1}k\_{2}C\_{NO}^{2}C\_{O\_{2}}}{k\_{2}C\_{NO}+k'\_{1}C\_{NO\_{2}}}$ c) I

5- A reação de decomposição do pentóxido de nitrogênio (2N2O5 → 4NO2 + O2) é uma reação não elementar e sabe-se que ela ocorre através de um mecanismo com várias etapas. Um dos mecanismos propostos, no qual se considera o NO e NO3 como intermediários ativos, é:

$$N\_{2}O\_{5}\leftrightarrow NO\_{2}+NO\_{3}$$

$$NO\_{3}\rightarrow O\_{2}+NO$$

$$NO+NO\_{3}\rightarrow 2NO\_{2}$$

A) Demonstre que este mecanismo conduz a uma equação de velocidade de primeira ordem do tipo:

$-r\_{N\_{2}O\_{5}}=k^{\*}C\_{N\_{2}O\_{5}}$ e determine $k^{\*}$.

B) Considerando-se que a etapa II é a etapa lenta desta reação, e, portanto a etapa determinante da velocidade da reação, determine a equação de velocidade para esta situação, desconsiderando a etapa III.

C) Quais as possíveis conclusões ao se comparar as equações de velocidade obtidas no item A (onde se considera a etapa III) e no item B (onde não se considera a etapa III)?

D) determine a equação de velocidade para o NO2.

R: a) $-r\_{N\_{2}O\_{5}}=\frac{2k\_{1}k\_{2}}{k'\_{1}+2k\_{2}}C\_{N\_{2}O\_{5}}$ b) $-r\_{N\_{2}O\_{5}}=\frac{k\_{1}k\_{2}}{k'\_{1}+k\_{2}}C\_{N\_{2}O\_{5}}$ c) apenas alteração na velocidade específica d) $r\_{NO\_{2}}=\frac{4k\_{1}k\_{2}}{k'\_{1}+2k\_{2}}C\_{N\_{2}O\_{5}}$

6– A cloração da acetona ocorre com a seguinte estequiometria:

CH3COCH3 + Cl2 → CH3COCH2Cl + Cl- + H+

Operando em meio ácido diluído em água, constata-se um efeito acelerador dos íons H**+** sobre a velocidade de reação.

Um primeiro estudo da reação é realizado e consiste na realização de três séries de experiências, representadas por A, B e C, onde em cada uma delas fez-se variar as concentrações iniciais dos reagentes, expressas em mol/L. Isto permitiu a obtenção dos valores das relações entre as velocidades iniciais (vo) de reação. Os resultados encontrados estão apresentados na tabela a seguir:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | $$C\_{Cl\_{20}}$$ | $$C\_{H\_{0}^{+}}$$ | $$C\_{acetona\_{0}}$$ | $$\frac{r\_{1}}{r\_{2}}$$ |
| A | 0,111 | 0,020 | 1) 0,300 | 1,98 |
| 2) 0,148 |
| B | 1) 0,138 | 0,010 | 0,300 | 1,02 |
| 2) 0,276 |
| C | 0,305 | 1) 0,005 | 0,260 | 0,50 |
| 2) 0,010 |

Um segundo estudo da reação foi teórico, tendo sido proposto um mecanismo de reação que pudesse explicar a equação de velocidade calculada a partir dos resultados experimentais no estudo anterior. O mecanismo proposto foi:

$$ac+H^{+}\leftrightarrow íon$$

$$íon\leftrightarrow enol^{\*}+H^{+}$$

$$enol^{\*}+Cl\_{2}\rightarrow acCl+H^{+}+Cl^{-}$$

A reação foi feita algumas outras vezes e as seguintes observações foram feitas:

* a concentração de cloro é muito superior a do íon H+;
* o estabelecimento do equilíbrio na etapa inicial é quase instantâneo;
* um enol reage muito mais rapidamente com um halogênio do que com um íon H+.

Determinar:

1. as ordens parciais em relação aos três reagentes iniciais: cloro, acetona e íon H+;
2. a equação de velocidade do produto CH3COCH2Cl em função do mecanismo proposto;
3. o mecanismo proposto justifica as ordens parciais no início da reação?

R: a) $–r=kC\_{acet}C\_{H^{+}}$ b) $r\_{acetCl}=k'C\_{acet}C\_{H^{+}}$ c) sim

7– A reação de decomposição do etano (C2H6 → C2H4 + H2) teve a sua cinética estudada por F Rice e K. F. Herzelf em 1934, quando então propuseram o seguinte mecanismo para a reação:

$$C\_{2}H\_{6}\rightarrow 2CH\_{3}^{\*}$$

$$C\_{2}H\_{6}+CH\_{3}^{\*}\rightarrow C\_{2}H\_{5}^{\*}+CH\_{4}$$

$$C\_{2}H\_{5}^{\*}\rightarrow C\_{2}H\_{4}+H^{\*}$$

$$C\_{2}H\_{6}+H^{\*}\rightarrow C\_{2}H\_{5}^{\*}+H\_{2}$$

$$C\_{2}H\_{5}^{\*}+H^{\*}\rightarrow C\_{2}H\_{6}$$

A - Demonstre que a equação de velocidade é a seguinte: $-r\_{C\_{2}H\_{6}}=k^{'}C\_{2}H\_{6}$

B – Qual o valor da constante de velocidade $k^{'}$ em função das constantes de velocidade de cada etapa da reação.

R: $k^{'}=\frac{3k\_{1}}{2}+\sqrt{\frac{k\_{1}^{2}}{4}+\frac{k\_{1}k\_{3}k\_{4}}{k\_{5}}}$

8- A reação de substituição nucleofílica $Ni(CO)\_{4}+PPh\_{3}\rightarrow Ni(CO)\_{3}PPh\_{3}+CO$ teve seu mecanismo proposto por J. P. Day.

$$Ni(CO)\_{4}\leftrightarrow Ni(CO)\_{3}+CO$$

$$Ni(CO)\_{3}+PPh\_{3}\rightarrow Ni(CO)\_{3}PPh\_{3}$$

Determine a velocidade de formação do $Ni(CO)\_{3}PPh\_{3}$ para altas concentrações do ligante $PPh\_{3}.$

R:$ r\_{Ni(CO)\_{3}PPh}=k\_{1}C\_{Ni(CO)\_{4}}$

9- Um mecanismo simplificado para a oxidação da azida por Br2 é descrito a seguir:

$$Br\_{2}+N\_{3}^{-}\rightarrow BrN\_{3}+Br^{-}$$

$$BrN\_{3}+Br^{-}\leftrightarrow Br\_{2}N\_{3}^{-}$$

$$BrN\_{3}+N\_{3}^{-}\rightarrow Br^{-}+N\_{6}^{\*}$$

$$N\_{6}^{\*}\rightarrow 3N\_{2}$$

A velocidade de formação do produto parece ser de primeira ordem em relação ao $N\_{3}^{-}.$

R: $r\_{N\_{2}}=3k\_{4}C\_{BrN\_{3}}C\_{N\_{3}^{-}}$

10- Determine a velocidade de formação de D para baixas e altas concentrações de A.

$$A+B\leftrightarrow C$$

$$C+A\rightarrow D$$

$$C\rightarrow D$$

R: $r\_{D}=\frac{k\_{1}k\_{2}}{k\_{1}^{'}+k\_{3}}C\_{A}^{2}C\_{B}+\frac{k\_{1}k\_{3}}{k\_{1}^{'}+k\_{3}}C\_{A}C\_{B}$ e $r\_{D}=k\_{1}C\_{A}C\_{B}+\frac{k\_{1}k\_{3}}{k\_{2}}C\_{B}$

11- Íons vanádio podem ser oxidados por Hg2+. A reação global é $2V^{3+}+2Hg^{2+}\rightarrow 2V^{4+}+Hg\_{2}^{2+}.$

$$V^{3+}+Hg^{2+}\leftrightarrow V^{4+}+Hg^{+}$$

$$V^{3+}+Hg^{+}\rightarrow V^{4+}+Hg^{0}$$

$$Hg^{0}+Hg^{2+}\rightarrow Hg\_{2}^{2+}$$

Determine a velocidade do V3+.

R: $r\_{V^{3+}}=\frac{-2k\_{1}k\_{2}C\_{(V^{3+})}^{2}C\_{(Hg^{2+})}}{k\_{1}^{'}C\_{(V^{4+})}+k\_{2}C\_{(V^{3+})}}$

12- Considere a decomposição gasosa do azometano, $(CH\_{3})\_{2}N\_{2}\rightarrow C\_{2}H\_{6}+N\_{2}$. O mecanismo completo desta reação é:

$$2(CH\_{3})\_{2}N\_{2}→(CH\_{3})\_{2}N\_{2}+\left[(CH\_{3})\_{2}N\_{2}\right]^{\*}$$

$$\left[(CH\_{3})\_{2}N\_{2}\right]^{\*}+(CH\_{3})\_{2}N\_{2}→(CH\_{3})\_{2}N\_{2}+(CH\_{3})\_{2}N\_{2}$$

$$\left[(CH\_{3})\_{2}N\_{2}\right]^{\*}→C\_{2}H\_{6}+N\_{2}$$

Observações experimentais mostraram que a velocidade de formação do etano é de primeira ordem em relação ao azo no início da reação e de segunda no final da reação. Verifique se o mecanismo proposto é válido.

R: início- $ r\_{C\_{2}H\_{6}}=\frac{k\_{1}k\_{3}C\_{azo}}{k\_{2}}$ final- $ r\_{C\_{2}H\_{6}}=k\_{1}C\_{azo}^{2}$

**Volume constante**

3.3- Um líquido A se decompõe através de uma cinética de segunda ordem. Em um reator batelada, 50% de A são convertidos em 5 min. Quanto tempo levaria para a reação alcançar 75% de conversão?

R: $t=15 min$

3.17- Uma ampola de Kr-89, radioativo, (tempo de meia-vida=76 min) é colocada em repouso por um dia. O que isto altera a atividade da ampola? Note que o decaimento radioativo é um processo de primeira ordem.

R: $\frac{C\_{A}}{C\_{A0}}=1,98×10^{-6}$

3.19- Encontre a conversão depois de 1 h para:

$$A\rightarrow R, -r\_{A}=3C\_{A}^{0,5} \frac{mol}{L h}, C\_{A0}=1\frac{mol}{L}$$

R: Após 0,7 h, todo o reagente é convertido

 1 - A dissociação do Ácido-3-ceto-Pentanodióico é irreversível e a sua constante de velocidade vale 2,46x10**-5** (min)**-1** e 5,76x10**-3** (min)**-1** a temperatura de 273 K e 313K, respectivamente.

Calcule o tempo necessário para uma conversão de 80% a 350 K.

R: t = 5,5 min

2- 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?

R: t = 2715 anos

3- 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 1,0μg 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.

 R: a) mA = 0,595 μg b) mA = 0,177 μg

4- A 155**o**C, a decomposição em fase gasosa do peróxido de di-ter-butilo é uma reação de primeira ordem, dada por: (CH**3**)**3**COOC(CH**3**)**3** → (CH**3**CO)**2** + 2C**2**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 |

 Qual a conversão do reagente após 30 minutos de reação?

 Qual a pressão do etano após 30 minutos de reação?

 R: X = 0,441; PC = 149,32 atm

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

A - CAo = CBo = 0,10 mol/L

B - CAo = 0,10 M , CBo = 0,45 mol/L

R: a) t = 202,2 s b) t = 36,2 s

6- A reação A + 2B → 3R possui a seguinte equação de velocidade: –r**A** = 0,0125C**A**C**B** (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 e 1,5 mol/L, respectivamente.

Calcule o tempo necessário para que as concentrações de A e B sejam iguais?

R: t = 64,9 min

7- 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: Cl + O3 🡪 ClO + O2 onde k = 1,7x1010e-260/T (L.mol-1 s-1**)**

Estimar a velocidade da reação:

A) a 20 km de altura (T = 220K), onde [Cl] = 5x10-17 e [O3] = 8x10-9 mol/L

B) a 45 km de altura (T = 270K), onde [Cl] = 3x10-15 e [O3] = 8x10-11 mol/L.

 C) Qual a energia de ativação desta reação?

R: a) –rCl = 2,1x10-15 mol/L s b) –rCl = 1,6x10-15 mol/L s c) E = 2169,8 J/mol

8- 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 = 147,2oC | T = 154,9oC |
| 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 |

Reação: (CH3)3C-O-O-C(CH3)3 ⇒ 2(CH3-CO-CH3) + C2H6

 Calcule:

 A – a equação de velocidade desta reação a 147,2oC.

 B - a equação de velocidade desta reação a 154,9oC.

 C – a energia de ativação desta reação.

R: a) –rA = 0,00862CA mol/L min b) –rA = 0,02CA mol/L min c) E = 163,4 kJ/mol

Obs: para n=1, kp=k. Portanto, –rA = 0,0202CA mol/L min = 0,0202PA atm/min

9- 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 → produtos) é estudada a partir de concentrações iniciais iguais a 0,55 mol/L.

Os resultados obtidos estão na tabela abaixo:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| T (oC) | t (min) | XA |
| 10 | 60 | 32,0 |
| 25 | 30 | 67,5 |

Considerando as mesmas concentrações iniciais, calcular:

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

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

 Considerando C**Ao** = 0,55M e C**Bo** = 1,50M, calcular:

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

 D – a conversão da reação após 30 minutos a 25**o**C.

R: a) t = 18,2 min b) T = 277,9 K c) t = 19,2 min d) X = 0,982

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

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min:seg) | 1:35 | 2:20 | 3:42 | 5:34 | 13:25 | 22:44 |
| Vácido (mL) | 9,3 | 9,0 | 8,5 | 7,9 | 6,1 | 4,8 |

Determine a lei de velocidade da reação.

R: –rA = 0,0795CACB mol/L s

11- Para uma determinada reação química irreversível a volume constante cuja estequiometria é do tipo: αA + βB $\rightarrow $ ϕR são conhecidas as seguintes informações:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Inicio 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% |

1. Complete a tabela acima
2. Qual a equação estequiométrica desta reação?
3. Qual o tempo de meia-vida desta reação se ela for uma reação de ordem zero? (Dado: Considere k=1L/mol.min)
4. Explique como é possível para a equação estequiométrica encontrada o fato desta reação ser de ordem zero.

R: a) CA = 0 mol/L; CB0 = 1 mol/L; CR0 = 0 mol/L; XA0=XB0=0 b) A + 0,5B 🡪 3R

c) t1/2 = 0,75 min d) não é elementar

12- A reação química irreversível A + B → 2R + S ocorre em fase líquida a 20ºC, a partir de concentrações iniciais de A e B de 2 e 1 mol/L, respectivamente.

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

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

Qual a concentração de R após 1 hora de reação?

R: CR = 1,259 mol/L

 13- A reação em fase gasosa: A 🡪 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:

1. A uma pressão total de 10 atm, sem inertes.
2. A uma pressão total de 10 atm, mas com 90% de A.

R: a) $π=10,5 atm$ b)$ π=10,5 atm$

14- A isomerização irreversível A → 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 |
| CA (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.

R: n = 0,5; k = 0,199 mol0,5/ (L0,5 min)

15- 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):

L5Co–X + H2O → L5Co–OH2 + X

Moura, Martins e colaboradores publicaram em 2006 na revista Química Nova (Vol. 29, No2, 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 (ºC) | 25 | 35 | 45 | 55 | 70 |
| k x 103 (s-1) | 1,44 | 5,14 | 14,84 | 42,08 | 221,44 |

A partir dos dados encontrados por este grupo de pesquisadores e considerando a reação de primeira ordem, determine:

 A) a energia de ativação para a reação de aquação do *trans-*diclorobis (etilenodiamina) cobalto (III).

 B) o tempo de meia-vida da reação a 60ºC?

 C) a conversão a ser obtida a 25ºC após 1 min de reação?

R: a) E = 94008,6 J/mol b) t1/2 = 9,02 s c) X = 0,083

16- A reação de saponificação do acetato de metila foi estudada a 25ºC, a partir de concentrações molares iniciais iguais dos dois reagentes:

Reação: CH3COOCH3 + NaOH → CH3COONa + CH3OH

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 o tempo de meia-vida da reação.

R: t1/2 = 8,52 min

17- A reação química 2C**2**H**5**OH + 2Br**2** → CH**3**COOC**2**H**5** + 4 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 26% na reação, mas perde-se o controle da reação daí em diante por descuido do laboratorista, C**A0**= 0,00424 mol/L.

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

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) | 0 | 4 | 6 | 10 | 16 |
| C**A** (mol/L) | 0,00424 | 0,00314 | 0,00279 | 0,00224 | 0,00178 |

A – Qual a equação de velocidade desta reação?

B – Ambos os experimentos confirmam a equação de velocidade encontrada.

C – Qual a concentração de HBr formado após meia hora de reação.

R: a) –rA = 20,47$C\_{A}^{2}$ b) X = 0,26 c) CHBr = 0,0061 mol/L

18- Os dados da tabela seguinte aplicam-se à formação da uréia a partir do cianato de amônio (NH**4**CNO → NH**2**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.

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

R: n = 2; k = 0,0596 L/ mol min; mcianato­ = 2,98 g

19- A reação química CH3COOC2H5 + NaOH → CH3COONa + C2H5OH 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 |
| [CH3COOC2H5] (mol/L) x 103 | 9,80 | 8,92 | 8,64 | 7,92 | 7,24 | 6,46 | 6,03 |
| [NaOH] (mol/L) x 103 | 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.

 C – o tempo necessário para uma conversão de 99 % da reação.

R: a) k = 0,104 L/ mol min b) t1/2 = 799,8 min c) t = 7653,81 min

20- 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 mol/L e do ciclohexeno foi de 0,123 mol/L.

C**6**H**10** + HI $\rightarrow $ C**6**H**11**I

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (s) | 150 | 480 | 870 | 1.500 | 2.280 |
| CHI (mol/L) | 0,099 | 0,087 | 0,076 | 0,062 | 0,050 |

Determinar:

1. A velocidade específica da reação.
2. O tempo de meia vida da reação.

C) Se as concentrações iniciais dos dois reagentes forem iguais (0,106 mol/L), qual o tempo de meia-vida?

R: a) k = 0,00371 L/mol s b) t1/2 = 34,2 min c) t1/2 = 42,4 min

21- A reação química elementar A → P 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 10ºC.

(ii) – No segundo, uma solução com concentração inicial for igual a 0,2 mol A/litro se decompõe 20% na temperatura de 20ºC. Qual o tempo necessário?

Dado: O tempo de meia-vida desta reação não varia com a concentração numa mesma temperatura e a energia de ativação é 14.200 cal/mol.

R: t = 8,96 min

22– A reação A + 2B → produtos, ocorre em fase liquida 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 – Qual o tempo de meia-vida da reação

B – Calcule a concentração do reagente B no tempo de meia-vida da reação.

R: a) t1/2 = 43,2 s b) CB = 1,8 mol/L

23- A altas temperaturas etilamina decompõe-se, através de uma reação irreversível, em amônia e etileno, conforme a seguinte reação estequiométrica: C2H5NH2**(g)** 🡪 C2H4**(g)** + NH3**(g).**

Taylor estudou esta reação, a partir de etilamina pura, a 500ºC 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 |
| ∆π (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

R: a) –rA = 0,092CA mol/L min = 0,092PA mmHg/min (p/ n=1, kp=k) b) t1/2 = 7,53 min c) $π=82,5 mmHg$

24- 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). A + C → R

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

Para cada um dos experimentos, decorrido um determinado tempo, foi medido o decréscimo (Δπ) da pressão total do meio reacional.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Experimento | pAo (atm) | pCo (atm) | t (seg) | Δπ (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 velocidade específica desta reação.

R: kp = 1,2x10-3 atm-1 s-1 (como n$\ne 1$, kp$\ne k$)

25- A 500ºC 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:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| πo (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, πo 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?

R: a) n =1; k = kp = 7,14x10-4 s-1 b) t1/2 = 970 s

26- A reação 2A → 2R + S + T ocorre em fase gasosa a 200ºC. 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 |

R: n = 1; k = kp = 0,0008 s-1

27- A reação foi estudada em reator a volume constante, a partir de quantidades equimolares de ambos os reagentes.

Dado: A + B → produtos

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 |
| πo (mmHg) | 0,263 | 0,315 | 0,368 | 0,421 | 0,473 |
| t½ (s) | 270 | 190 | 140 | 105 | 85 |

Calcule a equação de velocidade desta reação.

R: $-r\_{A}=0,319P\_{A}^{3}$ mmHg/s

28- Uma substância gasosa se decompõe termicamente de acordo com a equação:

AB**3** → ½ A**2** + 3/2 B**2**

A pressão parcial de AB**3** a 200ºC, em diferentes tempos de reação, está indicada na tabela abaixo, quando se parte de AB**3** puro:

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

Considerando que a decomposição é irreversível:

1. Determine a equação de velocidade desta reação.
2. Qual a pressão parcial de B**2** no tempo de meia-vida da reação e qual o valor deste tempo?
3. Qual a pressão total do reator após 20 horas de reação?

R: a) $-r\_{A}=0,000303P\_{A}^{2}$ mmHg/s b) $P\_{Br\_{2}}=495 mmHg$ c) $π=1188 mmHg$

29- Na presença de íons H+, a reação de hidrólise da sacarose forma glucose e frutose.

C**12**H**22**O**11** + H**2**O → C**6**H**12**O**6** + C**6**H**12**O**6**

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 (dextrorotatória), enquanto a mistura de glucose e frutose possuem um desvio ótico para a esquerda (levorotatória). 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 0,5 mol/L 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?

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

R: a) k = 0,00503 min-1 b) 22,1% c) $α=-0,968$

30- A reação química: N2O5 + NO → 3NO2 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 tempo. Os dados obtidos encontram na Tabela 1.

Pressão total ao longo do tempo para reação a partir de pressões iniciais de 50 mmHg para cada reagente

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

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

R: -rA = 0,352PA mmHg/h = 0,352CA mol/L h (n=1, kp=k)

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

C**2**H**5**Li + C**2**H**5**I → 2C**2**H**5** + LiI (lenta)

2 C**2**H**5**\* → butano, etano e etileno (rápida)

Esta reação foi estudada a 20**o**C, a partir de concentrações iniciais de etil lítio e iodeto de etila de 2 e 1 mol/L, 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 |
| CLiI (mol/L) | 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**o**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**o**C e 60**o**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**o**C | t (s) | 1.200 | 2.400 | 3.600 | 3.900 |
| CLiI (mol/L) | 0,0169 | 0,0327 | 0,0495 | 0,0536 |
|  |  |  |  |  |  |

#### Tabela 3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 60**o**C | t (s) | 600 | 900 | 1.200 | 1.500 |
| CLiI (mol/L) | 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.

R: a) n = 2; k = 1,71x10-4 L/mol s b) n = 1 c) E = 66241,51 J/mol

32- 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.

C**2**H**4**O + H**2**O → C**2**H**6**O**2**

Bronsted *et al* em 1929 realizaram esta reação química a 20ºC usando HClO4 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. Calcule a equação de velocidade desta reação.

R: -rA = 0,0025CA mol (L min)-1

33- A dehidrocloração catalítica do tetracloroetano foi estudada por Shvets, Lebedev e Averyanov [Kinetics and Catalysis, 10(28), 1969].

C**2**H**4**Cl**4 →** C**2**HCl**3** + HCl

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

k = 10**12** e**-21940/T** (s**-1**) 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 x 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 (**o**C) | razão molar (Cl2/HCl) |
| 408 | 1,7 x 10**-4** |
| 440 | 3,2 x 10**-4** |
| 455 | 4,0 x 10**-4** |

 Na fase de testes, foi instalada uma planta piloto que consiste em um reator batelada operando a 450**o**C e a 30 atm de pressão. Qual o tempo máximo admissível para que não ocorra o envenamento catalítico?

R: t = 24 s

**Reversível**

3.9- A reação reversível de primeira ordem direta e inversa, em fase líquida, $A\leftrightarrow R$ ocorre em um reator em batelada. Após 8 min, a conversão é de 33,3%, enquanto que a conversão de equilíbrio é 66,7%. Encontre a equação da velocidade (equação de taxa) para esta reação.

Dado: $C\_{A0}=0,6\frac{mol}{L}$; $C\_{R0}=0$

R: $-r\_{A}=0,0577C\_{A}-0,02885C\_{R} \frac{mol}{L s}$

1– A reação de esterificação do etanol pelo ácido acético é de primeira ordem (direta e inversa) 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 grande excesso de álcool.

Dados: Reação Química: C2H5OH + CH3COOH ↔ CH**3**COOC2H5 + H**2**O

Constantes de Velocidades: k1 = 0,00185min-1; k2 = 0,00176 min-1

R: CAreagido=0,0358 mol/L

2– A reação reversível em fase liquida: A + B ↔ R corre a 20**o**C a partir de concentrações inicias iguais: C**Ao** = C**Bo** = 0,08 mol/L. As constantes de velocidade desta reação são as seguintes: k1 = 0,035 L/mol.s e k**2** = 0,012 s**-1**

Calcule a conversão de A e a concentração de R no equilíbrio químico.

R: XAe=0,164 CRe=0,013 mol/L

3– A esterificação do etanol com ácido fórmico a 40**o**C é uma reação bimolecular reversível cuja constante de equilíbrio nesta temperatura é de 1,20.

C2H**5**OH + HCOOH ↔ HCOOC2H**5** + H**2**O

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**o**C. (considere esta reação como sendo reversível de segunda ordem em ambos os sentidos).

R: A- XAe=0,523 B- CRe=0,184 mol/L C- t=0,113 min

4- A reação de primeira ordem A ↔ R foi estudada e os resultados experimentais obtidos foram os seguintes:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) | 0 | 1.700 | 10.000 | 14.000 | 20.000 | 40.000 | ∞ |
| CAx10**2** (mol/L) | 29,44 | 28,59 | 24,77 | 23,05 | 21,28 | 16,80 | 11,32 |

onde CA 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.

R: $-r\_{A}=1,85×10^{-5}C\_{A}-1,15×10^{-5}C\_{R}\frac{mol}{L min}$

5– A isomerização cis-trans do 1,2 dimetil ciclopropano a 453**o**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 a velocidade de reação.

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

$A) -r\_{A}=2,33×10^{-3}C\_{A}-1×10^{-3}C\_{R}\frac{mol}{L s}$ B) Ed= 99104 J/mol; Ei=157076,2 J/mol

6- Formiato de etila é formado a 303 K através da seguinte reação de primeira ordem:

HCOOH + C2H6O ↔ HCOOC2H5 + H2O

os resultados experimentais obtidos foram os seguintes:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) | 0 | 1.700 | 10.000 | 14.000 | 20.000 | 40.000 | ∞ |
| CA (mol/L) | 0,2944 | 0,2859 | 0,2477 | 0,2305 | 0,2128 | 0,1680 | 0,1132 |

onde CA é a concentração do ácido fórmico na reação. Determine a equação de velocidade desta reação.

$$-r\_{A}=1,85×10^{-5}C\_{A}-1,15×10^{-5}C\_{R}\frac{mol}{L min}$$

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

2 HI(g) ↔ H**2** (g) + I**2** (g)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| T (K) | k**1**(mL/mol s) | k**2**(mL/mol s) |
| 666,8 | 0,259 | 15,59 |
| 696,6 | 1,242 | 67,0 |

 A – Calcule k1 e k2 a 700K

 B – Qual a conversão de equilíbrio desta reação a 700K

 C – Qual a conversão desta reação após 5 segundos a 700 K. (C**Ao** = 1 mol/L)

R: A- k1=0,00147 e k2=0,0785 L/mol s B- XAe=0,215 C- XA = 0,0079

8– Ácido gama-hidroxibutírico em fase gasosa fornece uma lactona através de uma reação reversível do tipo: A ↔ R.

A variação da pressão do reagente versus o tempo a 25ºC foi medida e é dada abaixo:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) | 0 | 21 | 50 | 100 | 220 | ∞ |
| P**A** (atm) | 44,55 | 38,71 | 32,38 | 25,05 | 16,30 | 12,12 |

Determine:

A) a equação de velocidade desta reação.

B) a constante de equilíbrio desta reação.

C) o tempo necessário para que metade do reagente se decomponha em produto.

R: –rA= 0,0068CA - 0,0025CR mol/L min = 0,0068PA - 0,0025PR atm/min (p / n=1, kp=k)

B- Ke=2,68 C- t = 124,3 min

9– W. Kistiakawshi estudou a cinética de uma série de reações de esterificação e hidrólise. Uma reação que mereceu sua especial atenção foi a que ocorre entre o etanol e o ácido fórmico. Em um de seus estudos, ele utilizou ácido fórmico em excesso, com uma relação inicial de concentrações de 20:1 (ácido fórmico:etanol). A concentração inicial do etanol foi de 0,05 mol/L.

Os dados obtidos por Kistiakawshi são apresentados na tabela abaixo, na qual CR é a concentração do formiato de etila em cada tempo.

A reação é a seguinte: C2H5OH + HCOOH ↔ HCOOC2H5 + H2O

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| tempo(h:min) | 3:16 | 7:55 | 9:35 | 12:20 | ∞ |
| CR (mol/L) | 0,0213 | 0,0288 | 0,0302 | 0,0315 | 0,0338 |

 Pede-se:

A) Determinar a equação de velocidade da reação.

B) O tempo necessário, em minutos, para que ocorra 50% da esterificação máxima.

R: –rA=0,00216CA – 0,00103CR mol/L min B- t = 216,93 min

10– A reação química em meio aquoso A ↔ R foi estudada a 25oC 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 | ∞ |
| CR (mol/L) | 0,038 | 0,052 | 0,061 | 0,071 | 0,080 | 0,095 | 0,097 | 0,112 |

 A concentração de A no inicio da reação foi de 0,182 mol/L. 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?

R: A- –rA=0,129CA - 0,081CR B- t = 3,3 min C- –rA= 0,0033 mol/L min

11– 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].

2 HI ↔ I2 + H2

Kistiakowsky realizou 7 experimentos a partir de concentrações iniciais diferentes em cada um deles, mas mantendo sempre a temperatura constante em 321,4oC. 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:

XAe = 0,1376 + 7,221x10-5T + 2,576x10-7T2 com T em oC

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Experimento | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| [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 321,4oC partindo-se de uma concentração inicial de 0,20 mol/L após 1 hora de reação ?

R: A- kA=0,0000039 L/mol s e k-A=0,000295 L/mol s B- XA = 0,0028

12- 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 ↔ 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 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).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **T(K)** | 593 | 14,62 |
| **Ke** | 614 | 11,99 |

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $π\_{0}$ **(mmHg)** | 118 | 119 | 113 | 155 | 189 | 205 |
| **t (s)** | 1008 | 1140 | 3624 | 1800 | 1542 | 1896 |
| **Fração convertida** | 0,226 | 0,241 | 0,598 | 0,360 | 0,307 | 0,371 |

R: -rA = 0,00025CA – 0,000014CB mol/L s = 0,00025PA – 0,000014PB(p / n=1, kp=k)

t= 34,7 min CR = 0,00224 mol/L

13– Numa reação química (A↔R) a concentração inicial de A é de 0,05 mol/L. Os dados obtidos são apresentados na tabela abaixo.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| tempo(h:min) | 0 | 3:16 | 7:55 | 9:35 | 12:20 | ∞ |
| CR (mol/L) | 0,01 | 0,0213 | 0,0288 | 0,0302 | 0,0315 | 0,0338 |

 Pede-se:

Determinar a equação de velocidade da reação.

R: –rA=0,0018CA – 0,0014CR mol/L min

**Volume variável**

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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Item | Reação | Condição da Alimentação |
| A | A 3R | 25% molar de inertes |
| B | (CH3)2O → CH4 + H2 + CO | 30% molar de inerte (N**2**) |
| C | 4PH**3** P**4** + 6H**2** | fosfina pura |
| D | 50% molar de inertes |
| E | 40% em peso de ar como inerte |
| F | 2NO + 2H2 N2 + 2H2O | concentração inicial de NO e de H2 de 2,0M e 3,0M, respectivamente e com 50% em moles de inertes |
| G | quantidades equimolares de reagentes e de 32,5 % em peso de gás hélio |

R: A) 1,5; B) 1,4; C) 0,75; D) 0,375; E) 0,384; F) -0,1 G) -0,0855

2- A reação em fase gasosa A → 2R + ½ 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.

R: $∆V\left(\%\right)=52\%$

3- Uma determinada reação química *2 A ⎯→ 3R + ½ 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, 25oC e possui 40% em peso de inerte e 60% em peso do reagente. A temperatura do reator é elevada rapidamente até 400oC, 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.

Dados:

 - A reação é irreversível e de segunda ordem.

 - Peso Molecular de A = 72 gramas/mol.

 - Peso Molecular do inerte = 28,94 gramas/mol.

R: a- k = 0,1729 atm-1 h-1  b- X = 0,127

4- A decomposição em fase gasosa de uma substância A (A → R + S) ocorre a uma temperatura de 125ºC 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) A equação de velocidade desta reação.

b) O tempo necessário para que a conversão da reação seja de 60%.

R: a) $-r\_{A}=0,0243P\_{A}^{2} atm/min$ b) t = 201,4 min

5- A reação química A → 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 N2 (inerte) é introduzida no reator a 25ºC 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/Vo | 1,00 | 1,154 | 1,338 | 1,503 |

Dado: Peso Molecular de A = 60 gramas/mol

Determine a velocidade específica desta reação.

R: k = 0,206 atm-1 min-1

6- A reação química A 🡪 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?

R: a- k = 0,154 min-1 b- t = 4,5 min c- V = 560 mL

7- 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 → ½R + 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 25oC e pressão atmosférica, condições estas suficientemente brandas para que não ocorra reação química. A temperatura do reator é elevada rapidamente até 500oC 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 | ∞ |
| XA (%) | 0 | 14 | 25 | 33 | 50 | 67 | 81 | 100 |

Determinar:

A - a constante de velocidade da reação a 500oC;

B - 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 25oC.

1. k = 0,0546 atm-1 min-1  b- V = 221,14 mL

3.11- O componente A, em fase gasosa e A concentração de $C\_{A0}=1\frac{mol}{L}$, é introduzido em um reator em batelada, onde reage para formar o produto R, de acordo com a estequiometria $A\rightarrow R.$ A concentração no reator é monitorada em vários tempos, como mostrado abaixo:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$t (min)$$ | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 |
| $$C\_{A} \left(\frac{mol}{m^{3}}\right)$$ | 1000 | 500 | 333 | 250 | 200 |

Para $C\_{A0}=0,5\frac{mol}{L}$, encontre a conversão do reagente depois de 5h em um reator em batelada.

R: $X\_{A}=0,6$

3.29- Encontre a equação da velocidade para o consumo de A na reação gasosa $2A\rightarrow R$, se, em pressão constante, o volume da mistura reacional diminuir de 20% em 3 min.

Dado: reação de primeira ordem e 20% de inerte.

R: $-r\_{A}=0,231C\_{A} \frac{mol}{L min}$

**Introdução a reatores**

1.1- Considere a reação $A\rightarrow B. $A reação de primeira ordem ocorre num reator tubular (PFR) em que a vazão volumétrica é constante.

1. Deduza uma equação relacionando o volume do reator às concentrações de A entrando e saindo, à velocidade específica, e à vazão volumétrica.
2. Determine o volume necessário do reator de modo a reduzir a concentração existente para 10% da concentração de entrada, quando a vazão volumétrica for igual a 10 L/min e a velocidade específica for 0,23 min-1.

R: a) $V=\frac{v}{k}ln\frac{C\_{A0}}{C\_{A}}$ b)$ V=100 L$

P1-6- Considere a reação $A\rightarrow B. $A reação de primeira ordem ocorre num reator de mistura (CSTR) em que a vazão volumétrica é constante. Determine o volume necessário do reator de modo a reduzir a concentração existente para 10% da concentração de entrada, quando a vazão volumétrica for igual a 10 L/min e a velocidade específica for 0,23 min-1.

R: $V=391,3 L$

P1-7- Considere a reação $A\rightarrow B. $A reação de primeira ordem ocorre num reator em batelada a volume constante. Determine o tempo necessário do reator de modo a reduzir a concentração existente para 1% da concentração de entrada, quando a velocidade específica for 0,23 min-1.

R: $t=20 min$

P1-15- A reação $A\rightarrow B$ deve acontecer isotermicamente em um reator de escoamento contínuo. Calcule os volumes de um CSTR e PFR, necessários para consumir 99% de A, quando a vazão molar for de 5 mols/h e $v\_{0}=v=10 L/h$ considerando a velocidade de reação:

1. $–r\_{A}=0,05 \frac{mol}{L h}$
2. $–r\_{A}=0,0001C\_{A} \frac{mol}{L s}$
3. $-r\_{A}=3C\_{A}^{2} \frac{mol}{L h}$
4. Repita os itens a, b e c para calcular o tempo necessário para consumir 99,9% da espécie A em um reator em batelada com volume constante.

R: a) $V\_{PFR}=99 L; V\_{CSTR}=99 L$ b) $V\_{PFR}=128 L; V\_{CSTR}=2750 L$ c) $V\_{PFR}=660 L; V\_{CSTR}=66000 L$ d) $t=9,99 h;t=19,19 h;t=666 h $

5.5- Uma alimentação aquosa de A e B (400 L/min, 100 mmol de A/L e 200 mmol de B/L) deve ser convertida em produto em um reator pistonado (PFR). A cinética da reação é representada por:

$$A+B\rightarrow R$$

$$-r\_{A}=200C\_{A}C\_{B} \frac{mol}{L min}$$

Encontre o volume necessário do reator para converter 99,9% de A em produto.

R: $V=124,3 L$

5.9- Uma enzima específica atua como catalisador na fermentação do reagente A. Para uma dada concentração de enzima $(C\_{A0}=2 mol/L)$ na corrente aquosa de entrada (25 L/min), encontre o volume necessário do reator pistonado, para converter 95% do reagente A. A cinética da fermentação, nesta concentração específica da enzima é:

$$A\rightarrow R; -r\_{A}=\frac{0,1C\_{A}}{1+0,5C\_{A}} \frac{mol}{L min}$$

R: $V=986,4 L$

5.11- Uma enzima específica atua como catalisador na fermentação do reagente A. Para uma dada concentração de enzima na corrente aquosa de entrada (25 L/min), encontre o volume necessário do reator de mistura perfeita (CSTR), para converter 95% do reagente A $(C\_{A0}=2 mol/L)$. A cinética da fermentação, nesta concentração específica da enzima é:

$$A\rightarrow R, -r\_{A}=\frac{0,1C\_{A}}{1+0,5C\_{A}} \frac{mol}{L min}$$

R: $V=4987,5 L$

5.13- A temperatura de 649ºC, o vapor da fosfina se decompõe como segue:

$$4PH\_{3}\rightarrow P\_{4}+6H\_{2}, -r\_{fosfina}=10C\_{fofina} \frac{mol}{L h} $$

Para uma alimentação de 2/3 de fosfina e 1/3 de inerte, qual é a capacidade necessária de um PFR, operando a 649°C e 11,4 atm, para converter 75% de 10 mols de fosfina/h?

R: $V=17,04 L$

5.15-Um gás puro A (1 mol/L) é alimentado em um reator de mistura perfeita (2 L) a 67°C e 1 atm e reage da seguinte forma:

$$2A\rightarrow R, -r\_{A}=0,05C\_{A}^{2} \frac{mol}{L s}$$

Encontre qual deve ser a vazão volumétrica (taxa de alimentação), de modo a se ter uma concentração de saída igual a CA=0,5 mol/L.

R: $v=0,0374\frac{L}{s}$

5.17- Um litro por segundo de uma mistura contendo 20% de ozônio e 80% de ar, à pressão de 1,5 atm e 93°C, passa através de um PFR. Nestas condições, o ozônio se decompõe pela reação homogênea:

$$2O\_{3}\rightarrow 3O\_{2}, -r\_{ozônio}=0,05C\_{ozônio}^{2}\frac{mol}{L s}$$

Qual é a capacidade necessária do reator para decompor 50% do ozônio?

R: $V=2125 L$

**Análise de dados cinéticos**

1. A reação A + B ↔ R + S foi estudada a 15oC. 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:

k1 = 3,5 x 10-4 (L/mol.min) e k2 = 5,0 x 10-6 (L/mol.min)

A reação foi então realizada a 25oC, 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 | ∞ |
| CR (M) | 0 | 0,12 | 0,24 | 0,37 | 0,49 | 0,72 | 0,90 |

A - Calcular as constantes de velocidade direta e inversa a 25oC (L/mol.h).

B - Qual a energia de ativação da reação direta e da reação inversa?

R: A- $k\_{A}=0,042 e k\_{-A}=0,0047\frac{L}{mol h}$; B- Ed = 49,46 e Ei = 196,3 kJ/mol

1. Litchy estudou, a 50oC, a reação de decomposição do ácido oxálico (H2C2O4) em ácido sulfúrico concentrado. Em seu experimento, ele partiu de uma solução de ácido oxálico a 0,025 mol/L colocada em contato com H2SO4 a 99,5%. A reação foi estudada através da remoção de alíquotas de 10 mL do meio reacional, ao longo do tempo, alíquotas estas que foram em seguida tituladas com um volume V de uma solução de permangato de potássio.

O tempo da remoção de cada uma das alíquotas e o volume V de permangato utilizados estão na tabela abaixo.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (minutos) | 0 | 120 | 240 | 420 | 600 | 900 | 1440 |
| V (mL) | 11,45 | 9,63 | 8,11 | 6,22 | 4,79 | 2,97 | 1,44 |

Determine a equação de velocidade da reação de decomposição do ácido oxálico.

R: $-r\_{A}=0,00145C\_{A}\frac{mol}{L min}$

1. Os dados experimentais da tabela abaixo foram obtidos por Hinshelwood e Ackey, conforme publicado no *Proc. R. Soc. (Lond.), A115, 215 (1927)* para a reação de decomposição do éter dimelítico, em fase gasosa, a volume constante e em um reator batelada a 504º C. Inicialmente, apenas (CH3)2O estava presente.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Tempo (s) | 390 | 777 | 1195 | 3155 | ∞ |
| Pressão total (mmHg) | 408 | 488 | 562 | 799 | 931 |

1. Qual a lei de velocidade desta reação química?

Dado: (CH3)2O → CH4 + H2 + CO

1. Qual o valor da pressão total no tempo zero?

R: A- $-r\_{A}=0,0005P\_{A}\frac{mmHg}{min} $ B- $π\_{0}=310,3 mmHg$

1. Determinada reação química irreversível, com a estequiometria: A → 2R, ocorre em fase gasosa e foi estudada a 280ºC a partir do acompanhamento do aumento da pressão total do meio reacional ao longo do tempo, partindo-se de uma pressão inicial de A igual a 15,03 mmHg.

Os resultados encontrados estão na tabela abaixo.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (seg) | 51 | 206 | 751 | 1132 | 1575 | 2215 |
| Δπ (mmHg) | 0,45 | 1,71 | 5,30 | 7,24 | 8,95 | 10,86 |

Determinar:

A) a equação de velocidade desta reação.

B) a pressão do produto R após uma hora de reação.

C) o tempo necessário para que a pressão de A se iguale a pressão de R.

D) a constante de velocidade nas unidades mols, litros e segundos.

R: A- $-r\_{A}=0,00058P\_{A}\frac{mmHg}{s}$ B- PR = 26,29 mmHg C- t = 702,7 s D-$-r\_{A}=0,00058C\_{A}\frac{mol}{L s}$

1. Uma determinada reação em fase líquida do tipo A → produtos tem a sua velocidade estudada a 25ºC a partir de dados experimentais concentração do reagente em diversos tempos como mostrado na tabela abaixo:

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

A - A equação de velocidade desta reação a 25ºC.

B - A concentração molar de A após 10 horas de reação a 25ºC

R: A-$ -r\_{A}=0,0063C\_{A}\frac{mol}{L min}$ B- CA = 0,0087 mol/L

1. A reação de hidrogenação do NO foi estudada em reator a volume constante, a partir de quantidades equimolares de ambos os reagentes.

 NO + H2 → produtos

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 |
| πo (mmHg) | 0,263 | 0,315 | 0,368 | 0,421 | 0,473 |
| t½ (s) | 270 | 190 | 140 | 105 | 85 |

Calcule a equação de velocidade desta reação.

R: $-r\_{A}=0,32P\_{A}^{3} \frac{mmHg}{s}$

1. A reação química A → 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 – qual o tempo de ½ vida desta reação?

R: A- $-r\_{A}=0,15 \frac{atm}{ min}$ B- t1/2 = 4,9 min

1. A reação homogênea em fase gasosa: A → 2R ocorre a 100ºC e a pressão constante de 1 atm num reator descontínuo ideal. Os dados apresentados abaixo foram obtidos em uma experiência na qual se partiu do reagente A puro.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| V/Vo | 1,00 | 1,20 | 1,35 | 1,58 | 1,72 | 1,82 | 1,88 | 1,92 | 1,95 |

Calcular:

a) A equação de velocidade desta reação

b) O tempo que determina o fim da reação.

 (considere uma conversão de 99,99%)

R: A- $-r\_{A}=0,21C\_{A}\frac{mol}{L min}$ B- t = 43,86 min

1. A reação química A + B ↔ 2R foi estudada a 25ºC, partir de uma concentração inicial de A e de B de 2.0 mol/litro. A tabela abaixo apresenta as concentrações do produto R formado em um reator PFR.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $τ$(min) | 0 | 1 | 2 | 4 | 8 | 16 | 30 | 45 | ∞ |
| CR (M) | 0 | 0,33 | 0,61 | 1,05 | 1,64 | 2,24 | 2,63 | 2,75 | 2,8 |

Determinar:

A - a equação de velocidade desta reação

B – Qual o volume necessário para que ocorra 50% de conversão da reação

Dado: vazão volumétrica de 1 L/min

R: A- $-r\_{A}=0,046 C\_{A}^{2}-0,0021 C\_{A}^{2}$ B- V = 11,62 L

1. A reação $A\rightarrow B+C$ ocorre isotermicamente e os seguintes dados foram registrados

A vazão molar de A na entrada é de 0,5 mol/s. CA0 = 200 mol/m3

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$-r\_{A}$$(mol/s m3) | 0,45 | 0,37 | 0,3 | 0,195 | 0,113 | 0,079 | 0,05 |
| XA | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,7 | 0,8 |

1. Quais os volumes de um PFR e de um CSTR para atingir 80% de conversão?
2. Quais os volumes para atingir 40%?

R: a) 2,67 m3, 8,75 m3; b) 0,69 e 0,98 m3

1. Uma reação química em fase aquosa está sendo estudada em laboratório, num CSTR de 5 L. A estequiometria da reação é A → 2R e o reagente A é introduzido na concentração de 1 mol/litro. Os resultados dos trabalhos experimentais estão contidos na tabela a seguir.

Qual é a equação de velocidade a 13ºC e a energia de ativaçãodesta reação?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Vazão (cm3/s) | T (ºC) | CR no efluente (mol R/litro) |
| 2 | 13 | 1,8 |
| 15 | 13 | 1,5 |
| 15 | 84 | 1,8 |

R: $-r\_{A}=0,036 C\_{A}^{2}\frac{mol}{L s}$; E = 24090,2 J/mol

1. O estudo cinético da decomposição do acetaldeído em fase líquida (CA0=0,0154 mol/L) é realizado em um reator de fluxo contínuo. O reator utilizado é um tubo de 3,3 cm de diâmetro interno e 80 cm de comprimento. Foram realizados quatro experimentos, onde em cada um deles utilizou-se fluxo molar de alimentação diferente e na saída do tubo determinou-se a conversão do reagente em produto. Qual a equação de velocidade desta reação em mols, litros e minutos?

Dado : CH**3**CHO → CH**4** + CO

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Experimento | I | II | III | IV |
| F**Ao** (g/h) | 130 | 50 | 21 | 10,8 |
| X**A** | 0,05 | 0,12 | 0,25 | 0,40 |

R: $-r\_{A}=17,9 C\_{A}^{2}\frac{mol}{L min}$

1. Walter [J. Chem. Eng. Data 5 (468), 1960] estudou a cinética da pirólise catalítica do cloreto de etileno em um reator tubular de 100 cm**3** com 59 cm de comprimento.

ClCH2CH2Cl → HCl + CH2CH2Cl

 Esta é uma reação gasosa e dados coletados na literatura a respeito de reações químicas similares levam a crer que se trata de uma reação química de primeira ordem.

O estudo consistiu em realizar 3 experimentos onde em cada um deles variou-se a vazão molar de alimentação, a partir de uma alimentação do reagente puro a 600**o**C e pressão atmosférica.

|  |  |
| --- | --- |
| vazão molar(moles/kseg) | X**A** |
| 0,550 | 0,86 |
| 0,544 | 0,85 |
| 0,344 | 0,94 |

Determine a velocidade específica e a ordem de reação.

R: n = 1, k = 1,17 s-1

3.21- Um reator é esvaziado e em seguida cheio com um reagente A à pressão de 1 atm. A operação é executada a 25 ºC, temperatura suficiente para que não ocorra reação. A temperatura é elevada a 100 ºC. Desta forma, os dados de pressão e tempo foram coletados. A estequiometria da reação é $2A\rightarrow B$. Encontre a equação da velocidade que descreve esta reação.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$t$$$$(min)$$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 15 | 20 |
| $$π$$$$(atm)$$ | 1,14 | 1,04 | 0,982 | 0,940 | 0,905 | 0,870 | 0,85 | 0,832 | 0,815 | 0,8 | 0,754 | 0,728 |

R: $-r\_{A}=6,33C\_{A}^{2} \frac{mol}{L min}$

3.23. Para a decomposição $A\rightarrow R$, com $C\_{A0}=1\frac{mol}{L}$, em um reator descontínuo, a conversão é de 75% após 1 h, sendo 100% após 2 h. Encontre a equação da velocidade que descreve esta reação.

R:$ -r\_{A}=C\_{A}^{0,5} \frac{mol}{L h}$

3.25- Os seguintes dados são obtidos a 0 ºC, em um reator descontínuo a volume constante, usando o gás puro A.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$t$$$$(min)$$ | 0 | 2 | 3 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | $$\infty $$ |
| $$P\_{A} (mmHg)$$ | 760 | 600 | 475 | 390 | 320 | 275 | 240 | 215 | 150 |

A estequiometria da decomposição é $A\rightarrow 2,5R$. Encontre a equação da velocidade que descreve esta reação.

R: $-r\_{A}=4,065C\_{A}^{2} \frac{mol}{L min}$

3.27- Quando uma solução concentrada de uréia é armazenada, ocorre lentamente a condensação para biureto, através da seguinte reação elementar:

$$2NH\_{2}-CO-NH\_{2}\rightarrow NH\_{2}-CO-NH-CO-NH\_{2}+ NH\_{3}$$

Para estudar a taxa de condensação, uma amostra de uréia $C\_{A0}=20\frac{mol}{L}$ é armazenada a 100 ºC e após 7 h e 40 min, 1% de uréia foi transformada em biureto. Encontre a equação da velocidade que descreve esta reação.

R: $-r\_{A}=1,1×10^{-6}C\_{A}^{2} \frac{mol}{L min}$

5.19- Gás puro A (CA0=120 mmol/L) é alimentada num reator CSTR de 1 L, a várias vazões volumétricas, onde se decompõe. A concentração de saída de A é medida para cada vazão volumétrica. A partir dos dados abaixo, encontre a equação de velocidade que representa a cinética de decomposição de A.

$$A\rightarrow 3R$$

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| $$v\_{0} \left(\frac{L}{min}\right)$$ | 0,06 | 0,48 | 1,5 | 8,1 |
| $$C\_{A} \left(\frac{mmol}{L}\right)$$ | 30 | 60 | 80 | 105 |

R: $-r\_{A}=4,035C\_{A}^{2}$

5.21- Em um reator batelada A é convertido em R ($A\rightarrow R)$. Esta é uma reação em fase líquida. Quanto tempo devemos reagir cada batelada para que a concentração caia de CA0=1,3 mol/L para CA=0,3 mol/L?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CA(mol/L) | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 1 | 1,3 | 2 |
| -rA(mol/L min) | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,25 | 0,1 | 0,06 | 0,05 | 0,045 | 0,042 |

R: $t=12,7 min$

5.23- para o problema anterior, qual seria a capacidade necessária de um CSTR para converter 75% de uma corrente de alimentação de 1 mol/h, se CA0=1,2 mol/L

R: $V=0,025 $

5.24- A decomposição aquosa de A é estudada em um CSTR. Para obter 75% de conversão do reagente com CA0=0,8 mol/L na alimentação, qual deve ser o tempo de retenção em um PFR?

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CA0(mol/L) | 1 | 1 | 0,48 | 0,48 | 0,48 |
| CA(mol/L) | 0,56 | 0,37 | 0,42 | 0,28 | 0,2 |
| $$τ (s)$$ | 110 | 360 | 24 | 200 | 560 |

R: $τ=273,7 s$

5.25- A decomposição aquosa de A é estudada em um CSTR. Para obter 75% de conversão do reagente com CA0=0,8 mol/L na alimentação, qual deve ser o tempo de retenção em um PFR?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CA0(mol/L) | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 0,48 | 0,48 | 0,48 |
| CA(mol/L) | 0,65 | 0,92 | 1 | 0,56 | 0,37 | 0,42 | 0,28 | 0,2 |
| $$τ (s)$$ | 300 | 240 | 250 | 110 | 360 | 24 | 200 | 560 |

R: $τ=315 s$

5.29- Os dados da tabela foram obtidos a partir da decomposição do reagente gasoso A, em um reator batelada, à 100 °C e com volume constante. A estequiometria da reação é $2A\rightarrow R+S$. Que capacidade de CSTR, operando a 100°C e 1 atm, pode tratar 100 mol de A/h de modo a se obter uma conversão de 95% de A, se a alimentação consistir de 20% de inertes.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t(s) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 140 | 200 | 260 | 330 | 420 |
| pA(atm) | 1 | 0,8 | 0,68 | 0,56 | 0,45 | 0,37 | 0,25 | 0,14 | 0,08 | 0,04 | 0,02 |

R: $V=2146,4 L$

P5-4 – O sangue arterial troca oxigênio e dióxido de carbono com o ambiete quando entra em um tecido capilar. A cinética de desoxigenação da hemoglobina no sangue foi estudada, com o auxílio de um reator tubular.

$$HbO\_{2}\leftrightarrow Hb+O\_{2}$$

Apesar de a reação ser reversível, as medidas foram realizadas nas fases iniciais da decomposição de modo que a reação reversa pode ser negligenciada. A solução entra em um reator tubular, de 0,158 cm de diâmetro interno, que tem eletrodos de oxigênio dispostos em intervalos regulares de 5 cm ao longo do tubo. A vazão volumétrica de entrada no reator é de 19,6 cm3/s com CA0=0,00000233 mol/cm3.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Posição do eletrodo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Porcentagem de desempenho | 0 | 1,93 | 3,82 | 5,68 | 7,48 | 9,25 | 11 |

Determine a ordem de reação e a velocidade específica

R: $k\_{A}=3,92 s^{-1}$, n=1

P5-5 A reação em fase líquida irreversível

$$A\rightarrow B+C$$

É conduzida em um CSTR. Para determinar a lei da velocidade, varia-se a vazão volumétrica e a concentração de saída da espécie A. CA0=2 mols/L.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$τ(min)$$ | 15 | 38 | 100 | 300 | 1200 |
| CA (mol/L) | 1,5 | 1,25 | 1 | 0,75 | 0,5 |

Determine a velocidade da reação.

R: $-r\_{A}=0,00995C\_{A}^{3} mol L^{-1}s^{-1}$

P5-6 A reação

$$A\leftrightarrow B+C$$

É conduzida em um reator batelada a volume constante.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (min) | 0 | 5 | 9 | 15 | 22 | 30 | 40 | 60 |
| CA (mol/L) | 2 | 1,6 | 1,35 | 1,1 | 0,87 | 0,7 | 0,53 | 0,35 |

Determinar a ordem e a velocidade específica

R: $k\_{A}=0,039 \frac{L^{0,42}}{mol^{0,42}min}$, n = 1,42

P5.7- A reação em fase líquida do metanol com o cloreto de trifenil metila ocorre em um reator em batelada a 25°C

$$CH\_{3}OH+\left(C\_{6}H\_{5}\right)\_{3}CCl H\_{3 }\rightarrow \left(C\_{6}H\_{5}\right)\_{3}COCH\_{3}+HCl$$

$$A+B \rightarrow C+D$$

Para uma alimentação equimolar dos reagentes os seguintes dados de concentração-tempo foram obtidos para o metanol:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$C\_{A}$$(mol/$dm^{3})$ | 1,0 | 0,95 | 0,816 | 0,707 | 0,50 | 0,370 |
| *t*(h) | 0 | 0,278 | 1,389 | 2,78 | 8,33 | 16,66 |

Os dados de concentração-tempo a seguir foram obtidos para uma concentração inicial de metanol igual a 0,1 mol/$dm^{3}$, sendo a de trifenil igual a do experimento anterior.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$C\_{A}$$(mol/$dm^{3})$ | 0,1 | 0,0847 | 0,0735 | 0,0526 | 0,0357 |
| *t*(h) | 0 | 1 | 2 | 5 | 10 |

Determine a lei da velocidade e os correspondentes parâmetros cinéticos

R: $-r\_{A}=0,2C\_{A}^{2}C\_{B}^{0,54} mol L^{-1}s^{-1}$; $-r\_{A}=1,8C\_{A}^{2} mol L^{-1}s^{-1}$

P5.8 Os dados seguintes foram reportados para decomposição em fase gasosa do éter dimetílico a 504° em um reator em batelada. No inicio da batelada, apenas $(CH\_{3})\_{2}O $estava presente

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$Tempo$$$$(s)$$ | 390 | 777 | 1195 | 3155 | ∞ |
| *Pressão Total**(mmHg)* | 408 | 488 | 562 | 799 | 931 |

1. Por que você acha que a medida da pressão total em t=0 não foi feita? Você pode estima-la?
2. Supondo que a reação é irreversível e a conversão seja completa, determine a ordem e a velocidade especifica, *K, da reação.*

$(CH\_{3 })\_{2}O \rightarrow CH\_{4}+H\_{2}+C$O

R: a) $P\_{A}=310,33 mmHg$ b) $k\_{A}=0,000503 \frac{1}{s}$, n = 1

P5.9- Para estudar a decomposição fotoquímica do bromo aquoso sob intensa luz solar, uma pequena quantidade de bromo líquido foi dissolvido em água contida em um grupo de jarros de vidro colocados, a seguir, diretamente na luz do sol. Os seguintes dados foram obtidos a 25°C:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $$Tempo$$$$(min)$$ | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| $$Br\_{2}$$$(Ppm$) | 2,45 | 1,75 | 1,23 | 0,88 | 0,62 | 0,44 |

1. Determine se a velocidade de reação é de ordem zero, de primeira ordem ou de segunda ordem em relação ao bromo e calcule, em seguida, a velocidade específica da reação em unidades de sua escolha.
2. Considerando as mesmas condições de insolação, calcule a vazão de injeção do bromo (em lb/h) em volume de 25.000 galões de água sob a luz do sol, de forma a manter o nível de esterilização do bromo, que é de 1,0 ppm.

R: a) $n=1; k\_{A}=0,034 \frac{1}{min}$ b) $F\_{A}=0,426 \frac{lb}{h}$