

**Exemplo 1:** Para a reação  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$ , se a velocidade de formação de  $SO_3$  é de  $2 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , então as velocidades de desaparecimento de  $SO_2$ , de  $O_2$  e da reação são?

**Exemplo 2:** A baixas temperaturas a lei de velocidade da reação  $A + B \rightarrow C + D$  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.

**Exemplo 3:** Determinou-se que a constante de velocidade de uma dada reação varia com a temperatura de acordo com a tabela:

T (°C)	172,2	187,7	202,6	218,1
k (s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>4</sup>	0,997	3,01	7,80	20,4

Determine a energia de ativação desta reação.

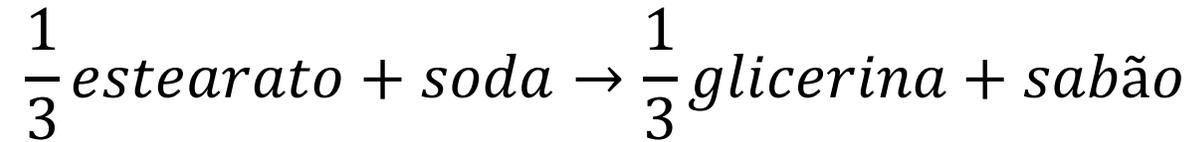
**Exemplo 4:** Dois experimentos distintos foram realizados para uma dada reação química de segunda ordem do tipo:  $A + B \rightarrow \text{produto}$

Experimento I: Na temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ , partindo-se de concentrações iniciais iguais para os dois reagentes ( $0,02 \text{ mol/L}$ ), constatou-se que o tempo de meia vida da reação é de 124 segundos.

Experimento II: Na temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ , partindo-se de concentrações iniciais diferentes para os dois reagentes, constatou-se que a constante de velocidade da reação é  $95,2 \text{ (mol/L)}^{-1}(\text{min})^{-1}$ .

Qual a energia de ativação desta reação?

**Exemplo 5:** em uma reação de saponificação, 10 mol/L de hidróxido de sódio foram reagidos com 2 mol/L de estearato de glicerol. Qual a concentração de glicerina formada quando a conversão de hidróxido de sódio é de:



- a) 20%?
- b) 90%?

**Exemplo 6:** Uma mistura de 28% de SO<sub>2</sub> e 72% de ar é alimentada num reator de escoamento contínuo no qual SO<sub>2</sub> é oxidado a SO<sub>3</sub>. Considerando pressão e temperatura constante. Construa a tabela estequiométrica para esta reação e calcule a concentração de cada espécie para uma conversão de 75% de SO<sub>2</sub>?

Dado: P=14,64 atm; T=500K

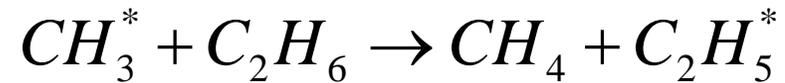
**Exemplo 7:** a decomposição térmica do etano (em etileno, metano, butano e hidrogênio) supostamente ocorre de acordo com a sequência:

*Iniciação:*



$$r_{1C_2H_6} = -k_1 C_{C_2H_6}$$

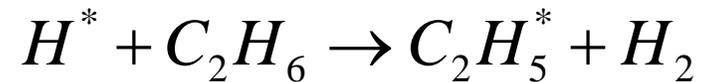
*Propagação:*



$$r_{2C_2H_6} = -k_2 C_{CH_3^*} C_{C_2H_6}$$

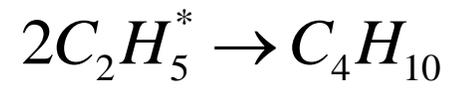


$$r_{3C_2H_4} = k_3 C_{C_2H_5^*}$$



$$r_{4C_2H_6} = -k_4 C_{H^*} C_{C_2H_6}$$

*Terminação:*



Obs:  $k_{5^*} \cong k_{5C_2H_5^*}$

$$r_{5C_2H_5^*} = -k_{5^*} C_{C_2H_5^*}^2$$

Deduza a lei de formação do etileno.

**Exemplo 8:** O composto  $XY_2$  é formado conforme a seguinte estequiometria:



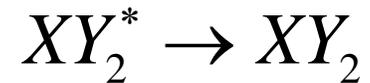
Esta reação é não elementar e a busca de sua equação de velocidade foi feita em duas etapas distintas.

***Experimental:***

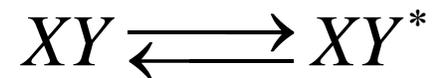
- No início da reação não se pode afirmar nada sobre a ordem da mesma
- No final dos experimentos, a reação parece ser de segunda ordem
- A introdução do produto  $XY_2$  na alimentação não afeta a velocidade da reação

***Mecanismo teórico:***

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Verifique se as observações experimentais são válidas para algum mecanismo.

**Exemplo 9:** O composto  $X_3Y_2$  é decomposto conforme a seguinte estequiometria:



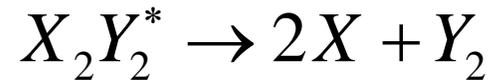
Esta reação é não elementar e a busca de sua equação de velocidade foi feita em duas etapas distintas

***Experimental:***

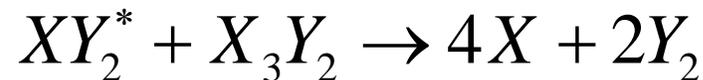
- No início da reação, a reação parece ser de primeira ordem em relação ao reagente
- No final dos experimentos, a reação parece ser de segunda ordem em relação ao reagente
- A introdução do produto  $Y_2$  na alimentação não afeta a velocidade da reação
- A introdução do produto  $X$  na alimentação diminui a velocidade da reação

***Mecanismo teórico:***

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Verifique se as observações experimentais são válidas para algum mecanismo.

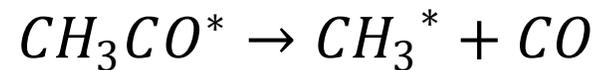
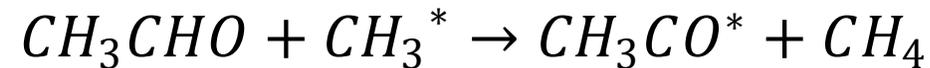
*Exemplo 10:* a decomposição térmica do etileno ( $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ )

supostamente ocorre de acordo com a sequência:

*Iniciação:*



*Propagação:*



*Terminação:*

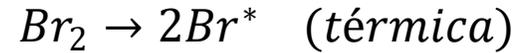


Deduza a lei de formação do metano.

Obs: Um mecanismo mais completo leva em consideração a decomposição térmica do radical HCO de acordo com a reação  $HCO^* \rightarrow H^* + CO$ , seguida pela reação  $H^* + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO^*$

**Exemplo 11:** a reação  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  supostamente ocorre de acordo com a sequência:

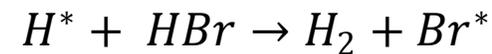
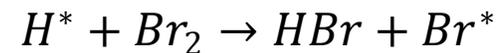
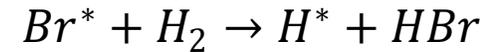
*Iniciação térmica ou fotocatalítica:*



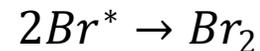
ou



*Propagação:*



*Terminação:*



Deduza a lei de formação do HBr.

Obs: Um mecanismo mais completo leva em consideração a reação endotérmica  $Br^* + HBr \rightarrow H^* + Br_2$ .

**Exemplo:** em um laboratório, foram efetuadas diversas experiências para a reação:



Os resultados das velocidades iniciais obtidos estão representados a seguir.

Experiência	Concentração de $\text{H}_2$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Concentração de NO ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Velocidade inicial da reação ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
1	0,10	0,10	0,10
2	0,20	0,10	0,20
3	0,10	0,20	0,40
4	0,30	0,10	0,30
5	0,10	0,30	0,90

**Exemplo 12:** A reação irreversível de ordem zero  $A \rightarrow C$  ocorre em um reator descontínuo. Qual a conversão atingida em 5 min de reação?

Dado:  $C_{A0} = 10 \text{ mol/L}$ ,  $k_A = 0,8 \frac{\text{mol}}{\text{L min}}$

**Exemplo 13:** A reação  $A + 2B \rightarrow P$  ocorre em um reator em batelada. Sendo  $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ ,  $C_{B0} = 2 \text{ mol/L}$  e  $-r_A = 0,9C_A C_B \frac{\text{mol}}{\text{L min}}$ . Calcule o tempo necessário para que 89% de conversão seja atingida.

**Exemplo 14:** A reação irreversível  $A + 2B \rightarrow C$  ocorre em um reator batelada. A equação de velocidade é  $-r_A = k_A C_A^{0,6} C_B^{0,4}$ , sendo  $k_A$  igual a  $0,546 \text{ min}^{-1}$ ,  $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$  e  $C_{B0} = 2 \text{ mol/L}$ . Quanto tempo levaria para a reação alcançar 75% de conversão?

**Exemplo 15:** Sviberly e Roth em 1953 estudaram a cinética de segunda ordem da reação química entre ácido cianídrico ( $\text{HCN} = \text{A}$ ) e acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{B}$ ) que formam o acetaldeído cianohídrico [ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ ] em um reator a volume constante a  $25^\circ\text{C}$ . Os resultados encontrados foram:

t (min)	3,28	11,12	24,43	40,35	67,22	$\infty$
$C_A$ (M)	0,0657	0,0619	0,0569	0,0515	0,0463	0,0273
$C_B$ (M)	0,0384	0,0346	0,0296	0,0242	0,0190	0

Para  $C_{A0}=0,06746$  e  $C_{B0}=0,04015$  mol/L, calcule:

A - a equação de velocidade desta reação.

B - o tempo de meia-vida de reação.

**Exemplo 16:** A reação da dissociação da amônia, na presença de tungstênio a alta temperatura, é realizada a partir de amônia pura a 200 mmHg. A estequiometria da reação é:  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$

A tabela abaixo apresenta o aumento de pressão total da reação ao longo do tempo.

t (seg)	0	100	200	400	600	800	1000
$\Delta\pi$ (mmHg)	0	11,0	22,1	44,0	66,3	87,9	110

A - Calcule a velocidade específica desta reação.

B – Qual o tempo de meia-vida desta reação?

**Exemplo 17:** A reação reversível em fase líquida:  $A + B \leftrightarrow R$  ocorre a  $20^{\circ}\text{C}$  e suas constantes de velocidade são as seguintes:  $k_1 = 0,035 \text{ L/mol.s}$  e  $k_2 = 0,012 \text{ s}^{-1}$ . Realizando-se esta reação a partir das seguintes concentrações iniciais :  $C_{A0} = C_{B0} = 1 \text{ mol/L}$ , calcular :

- A) a conversão do equilíbrio
- B) a concentração de R no equilíbrio

**Exemplo 18:** A reação  $A + B \leftrightarrow R + S$  foi estudada a  $25^{\circ}\text{C}$ , a partir de uma concentração inicial de cada reagente igual a  $0,5 \text{ mol/litro}$  e de cada produto igual a  $0,0035 \text{ mol/litro}$ .

A concentração do ácido formado (R), obtida por titulação, ao longo do tempo, foi:

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

Determine:

A) a equação de velocidade desta reação

B) a constante de equilíbrio da reação.

**Exemplo 19:** A reação de segunda ordem  $A + B \leftrightarrow R + S$  foi estudada a  $25^{\circ}\text{C}$ . A alimentação foi uma mistura equimolar de A e B de concentração igual a  $1 \text{ mol/l}$  ( $C_{A0} = C_{B0} = 0,5 \text{ mol/L}$ ). Qual a conversão após 10 min de reação?

Dado:  $k = 0,2 \text{ L}/(\text{mol min})$  e  $K_e = 1,6$

**Exemplo 20:** Ácido  $\delta$ -hidroxibutírico em solução aquosa forma  $\delta$ -butilactona de acordo com a seguinte equação:



L.C. Taylor e B.Clyde estudaram a variação da concentração do ácido  $\delta$ -hidroxibutírico em função do tempo a  $25^{\circ}\text{C}$ . Concluídos os estudos, montaram a tabela a seguir que relaciona a concentração do ácido  $\delta$ -hidroxibutírico presente no meio reacional em função do tempo da reação.

t (min)	0	21	50	100	220	$\infty$
C <sub>ácido</sub> (mol/L)	18,23	15,84	13,25	10,25	6,67	4,96

A) Determine a equação de velocidade desta reação

B) Qual o tempo necessário para uma conversão de 20% do reagente?

C) Qual o valor constante de equilíbrio?

**Exemplo 22:** A reação em fase gasosa  $A \rightarrow 2R$  é de primeira ordem e irreversível. Quando introduzimos A puro a 4 atm em um reator de volume constante, verifica-se que a pressão do reator aumenta 32% em 2 minutos. Se esta reação for realizada em um reator de pressão constante ( $P = 4$  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.

**Exemplo 23:** 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 em 30% em 3 min.

Dado: reação de segunda ordem; 15% de inerte;  $C_{A0} = 1$  mol/L

**Exemplo 24:** A reação homogênea em fase gasosa:  $A \rightarrow 2R$  ocorre a  $100^{\circ}\text{C}$  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/V <sub>o</sub>	1,00	1,20	1,35	1,58	1,72	1,82	1,88	1,92	1,95

Calcular:

- A equação de velocidade desta reação
- O tempo de meia-vida da reação

**Exemplo 25:** A reação em fase gasosa  $3A \rightarrow R$  foi realizada em um cilindro fechado onde um pistão se movia para manter a pressão constante. A reação foi realizada a  $100^{\circ}\text{C}$  e a pressão atmosférica.

Um estudo cinético foi realizado através do acompanhamento da diminuição do volume do meio reacional em intervalos de tempo pré estabelecidos. Os dados obtidos encontram-se na tabela abaixo.

t (min)	5	10	20	30	40	$\infty$
$\Delta V$ (%)	-1,6	-3,0	-6,1	-9,0	-11,9	-14,27

Sabendo-se que a alimentação introduzida no reator continha 60% em peso de A e 40% em peso de uma mistura de gases inertes, determine a velocidade específica desta reação.

Dados: Peso Molecular de A = 22 g/mol e Peso Molecular da mistura de gases inertes = 4 g/mol

**Exemplo 26:** A reação  $A \rightarrow R$  é irreversível.

São conhecidas as seguintes características industriais de sua fabricação:

- Utiliza-se um reator batelada de 2 metros de raio e 1 metro de altura
- O tempo morto é de 15 min
- O reagente é introduzido no reator numa concentração de 2 mols/L
- A conversão é de 90%
- A empresa opera em 3 turnos de 7 horas cada
- O reator opera a 90°C.
- A constante de velocidade é igual a  $1,42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Pede-se:

a- O tempo de reação de cada batelada para a conversão desejada?

b- Quantas cargas são produzidas?

c- Qual a produção diária de R?

**Exemplo 27:** 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  $0,23 \text{ min}^{-1}$ .

**Exemplo 28:** Uma reação em fase gasosa  $A + B \rightarrow R + T$  é realizada em um reator isotérmico PFR. A alimentação é constituída de 45% molar de A e 55 % molar de B e o restante de inertes. A uma vazão de  $1 \text{ L s}^{-1}$ . A pressão do reator é constante. A lei de velocidade desta reação é  $(-r_A) = k_A C_A^3$ , onde  $k_A = 1,5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Determine o volume do reator necessário pra que ocorra uma conversão de 60% do reagente crítico, dado que  $C_0 = 0,5 \text{ mol/L}$ . Qual a ordem de reação em relação a cada um dos reagentes?

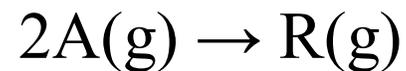
**Exemplo 30:** Para a decomposição  $A \rightarrow R$ , com  $C_{A0} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ , em um reator descontínuo, a conversão é de 75% após 1 h, sendo 100% após 2 h. Encontre a equação da velocidade que descreve esta reação.

**Exemplo 31:** Os seguintes dados são obtidos a 0 °C, em um reator PFR, usando o gás puro A.

$\tau$	0	2	3	6	8	10	12	14	$\infty$
(min)									
$P_A$ (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.

**Exemplo 32:** Um reagente gasoso A puro com  $C_{A0} = 0,1$  mol/L, alimenta um reator de mistura ( $V = 0,1$  litro) onde ocorre a seguinte reação química:



Esta reação foi estudada através de 4 experimentos, sendo que em cada um deles foi utilizada uma vazão de alimentação diferente.

Na saída deste reator foi obtida a concentração do reagente A conforme a Tabela abaixo.

$v_0$ (L/h)	30	9	3,6	1,5
$C_A$ (mol/L)	0,0857	0,0667	0,05	0,0333

Com base nos resultados obtidos, determine a equação de velocidade desta reação química.

**Exemplo 33:** 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  $C_{A0}=1,3$  mol/L para  $C_A=0,3$  mol/L?

$C_A$ (mol/L)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	1,3	2
$-r_A$ (mol/L s)	0,1	0,3	0,5	0,6	0,5	0,25	0,1	0,06	0,05	0,045	0,042

**Exemplo 34:** A decomposição aquosa de A é estudada em um CSTR. Para obter 75% de conversão do reagente com  $C_{A0}=0,8$  mol/L na alimentação, qual deve ser o tempo de retenção em um PFR?

$C_{A0}$	1	1	0,48	0,48	0,48
(mol/L)					
$C_A$	0,56	0,37	0,42	0,28	0,2
(mol/L)					
$\tau$ (s)	110	360	24	200	560

**Exemplo 35:** A decomposição em fase gasosa é conduzida em um reator em batelada a volume constante. Os experimentos de 1 a 5 foram executados a 100°, enquanto o experimento 6, a 110°C.



- (a) A partir dos dados da Tabela, determine a ordem e a velocidade específica da reação.
- (b) Qual o valor de energia de ativação dessa reação?

experimento	1	2	3	4	5	6
$C_{A0}$ (mol/L)	0,025	0,0133	0,01	0,05	0,075	0,025
$t_{1/2}$ (min)	4,1	7,7	9,8	1,96	1,3	2

***Exemplo 36:*** Determine o tempo de meia-vida de uma reação com  $k = 0,25$  e  $C_{A0}$

= 1 mol/L se ela for:

- a) De primeira ordem
- b) De segunda ordem com
- c) Ordem zero