



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena

Cinética Química Aplicada

Professor Leandro Aguiar

SUMÁRIO

AULA 1 - INTRODUÇÃO À CINÉTICA	3
AULA 2 – CONCEITOS FUNDAMENTAIS.	16
AULA 3 – ESTEQUIOMETRIA CINÉTICA.	22
AULA 4 – REAÇÕES IRREVERSÍVEIS A VOLUME CONSTANTE.	30
AULA 5 – REAÇÕES REVERSÍVEIS A VOLUME CONSTANTE.	36
AULA 6 – REAÇÕES IRREVERSÍVEIS A VOLUME VARIÁVEL.	42
AULA 7 – EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P1.	47
AULA 8 – PROJETO DE REATORES BATELADA.	51
AULA 9 – PROJETO DE REATORES DE MISTURA (CSTR)	55
AULA 10 – PROJETO DE REATORES TUBULARES (PFR)	58
AULA 11 – ANÁLISE DE DADOS CINÉTICOS.	61
AULA 12 – CINÉTICA DAS REAÇÕES COMPLEXAS.	70
AULA 13 – CATÁLISE.	75
AULA 14 – EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P2.	80
LISTAS DE EXERCÍCIOS.	83
BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR.	125
APÊNDICE A – FORMULÁRIO DE INTEGRAIS.	126

AULA 1

INTRODUÇÃO À CINÉTICA

1.1. Definição

Cinética Química é o ramo da Físico-Química que estuda a velocidade das reações e os fatores que afetam a velocidade. Estes fatores são: temperatura, pressão, concentração dos reagentes, catalisador, superfície de contato entre os reagentes, luz e eletricidade. Além destes, constituem também fatores influentes na velocidade das reações químicas, os parâmetros que controlam os vários processos de transportes físicos, tais como as condições de fluxo, o grau de mistura e os parâmetros envolvidos na transferência de calor e massa. Enquanto a termodinâmica está interessada apenas nos estados inicial e final de um processo, a cinética química está interessada nos detalhes da transformação do sistema de um estado a outro, bem como no tempo necessário para essa transformação.

O estudo da cinética química é bem complexo, pois envolve uma grande quantidade de variáveis. Devido a isto, para cada caso, é necessário recorrer às experiências laboratoriais e na maioria das vezes é necessário realizá-las para todo intervalo possível de condições operacionais, sendo raramente possível extrapolar dados em bases puramente teóricas.

A cinética química está diretamente relacionada ao estabelecimento do mecanismo químico da reação, à obtenção de dados cinéticos experimentais, à correlação destes dados cinéticos pelo emprego de gráficos, tabelas ou equações matemáticas, ao projeto do reator apropriado ao processamento de uma reação específica e à especificação de condições operacionais do mesmo.

1.2. Campo de aplicação

- Na Corrosão: estimativa do tempo de vida dos materiais;
- Na Farmácia e Engenharia de Alimentos: estimativa do tempo de validade de medicamentos, alimentos e bebidas;
- Na Físico-Química: instrumento indispensável no conhecimento da natureza do sistema reagente, formação e quebra das ligações químicas, quantidades energéticas e condições de estabilidade da reação;
- Na Engenharia Ambiental: determinação do tempo de biodegradação de materiais, principalmente os sintéticos na natureza;
- Na Física: determinar a desintegração radioativa de certos isótopos de elementos químicos;
- Na Geologia: determinar a idade geológica de um mineral e, conseqüentemente, estimar a idade da Terra;
- Na Arqueologia: determinar a idade de um fóssil como também determinar a idade do aparecimento do homem na Terra, aplicando a lei cinética em crânios e ossos encontrados por pesquisadores;
- No teste de doping usado pelo Comitê Olímpico Internacional para investigar a existência de substâncias anabolizantes e estimulantes no organismo do atleta, ingeridas, possivelmente, antes dos jogos para seu melhor desempenho;
- Na Química Orgânica, o valor da cinética química é grande, pois o modo de reagir dos compostos traz informações sobre sua estrutura. Além disso, é um instrumento que permite investigar a força de ligações químicas e a estrutura molecular dos compostos;
- Constitui a base de importantes teorias da combustão e da dissolução no estudo da transferência de massa e calor, sugerindo, por outro lado, meios para a determinação da velocidade com que ocorrem fenômenos em outras áreas de estudo.

- Na Engenharia Química, a cinética de uma reação precisará ser conhecida se quisermos projetar adequadamente o equipamento em que se vão efetuar essas reações, em escala industrial. É claro que, se a reação for suficientemente rápida, a ponto de ser considerada em equilíbrio, o projeto ficará bem mais simplificado. Neste caso, as informações cinéticas não serão necessárias, bastando, para o projeto, informações termodinâmicas.
- O interesse da Cinética Química não se restringe aos domínios da química e da tecnologia química. Os modelos teóricos estudados em cinética química são também válidos para a compreensão das velocidades de transformação em sistemas com um grande número de unidades elementares, tais como processos de transformações sociais, crescimento e declínio de espécies, funcionamento de fábricas, etc.

1.3. Breve histórico do estudo de cinética química

Observações qualitativas de velocidades de reações químicas foram feitas por escritores antigos em metalurgia, fermentação e alquimia, mas a primeira investigação quantitativa significativa foi realizada por Ludwig Wilhelmy, em 1850. Este pesquisador estudou a inversão da sacarose em soluções aquosas de ácidos, acompanhando a transformação com um polarímetro, equacionou a velocidade do decréscimo da concentração de açúcar. Com base neste trabalho, Wilhelmy merece ser considerado o fundador da Cinética Química.

O importante trabalho de Guldberg e Waage, que foi publicado em 1863, enfatizou a natureza dinâmica do equilíbrio químico. Mais tarde, Van't Hoff igualou a constante de equilíbrio à relação entre as constantes de velocidade das reações direta e inversa. Em 1865 e 1867, Harcourt e Esson estudaram a reação entre permanganato de potássio e ácido oxálico, mostrando como se calculam as constantes de velocidade para uma reação na qual a velocidade é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes. Estes autores também discutiram a teoria das reações consecutivas.

Inicialmente, as investigações incidiram sobre reações de velocidade moderada, onde as variações de concentrações de reagentes e produtos podiam ser estudadas pelos processos correntes de análise química, durante minutos e horas. Porém, os métodos experimentais evoluíram e presentemente é possível seguir muitas reações químicas através de vários métodos físicos, especialmente por técnicas espectroscópicas, até tempos da ordem dos picossegundos (10^{-12} s), sem perturbar o curso das reações.

1.4. Reação Química: definição e classificação

1.4.1. Definição

Reação química é o rearranjo ou redistribuição dos átomos constituintes de dadas moléculas, para formar novas moléculas, diferentes das primeiras em estrutura e propriedades. Condições de ocorrência de uma reação química: afinidade química entre as substâncias reagentes, contato entre elas, energia de ativação e choques efetivos entre as suas moléculas.

1.4.2. Classificação das reações químicas:

- Quanto à fase de agregação em que se encontram as espécies químicas na reação:
 - a) Reação homogênea: espécies químicas se encontram na mesma fase (líquida ou gasosa). Ex.: Reações de neutralização em fase aquosa, reações enzimáticas e microbianas.
 - b) Reação heterogênea: espécies químicas se encontram em fases diferentes (fase sólida + fase líquida; fase sólida + fase gasosa; fases sólida + líquida + gasosa, etc). Ex.: Queima de coque, craqueamento do óleo cru, redução de minério de ferro, etc.

- Quanto à estequiometria:
 - a) Reação simples ou isolada: apresenta uma única estequiometria para as substâncias reagentes diante de qualquer modificação nas condições do processo.
Ex.: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 - b) Reações múltiplas: apresentam mais de uma estequiometria para as substâncias reagentes diante de modificações nas condições de processo. As reações múltiplas podem ser classificadas também em: reações em série ou consecutivas, reações paralelas competitivas e laterais, reações combinadas série-paralelo e reações independentes.
Ex.: A 140°C , em presença de ácido sulfúrico: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
A 170°C , em presença de ácido sulfúrico: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Quanto ao número de etapas:
 - a) Reação elementar: uma única etapa
Ex.: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
 - b) Reação não-elementar: mais de uma etapa
Ex.: 1ª etapa: $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ (Elementar)
2ª etapa: $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}_2$ (Elementar)

Reação global: $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$ (Não-elementar)

1.5. Fatores que afetam a velocidade das reações químicas

1.5.1. Concentração dos reagentes

Quanto maior o número de moléculas reagentes por unidade de volume (maior concentração), maior a probabilidade de essas partículas colidirem de modo efetivo. Consequentemente, maior será a velocidade da reação. Exemplo: Num incêndio, o vento ajuda a renovar o comburente, ou seja, aumenta a concentração de um dos reagentes (gás oxigênio).

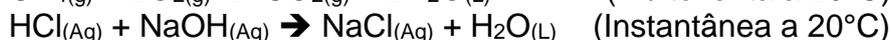
1.5.2. Pressão

Um aumento de pressão num sistema em reação implica um contato maior entre os reagentes, pois o número de colisões aumenta, acarretando numa maior velocidade de reação. Exemplo: A queima do cigarro se dá mais rapidamente quando ele é tragado, pois gera uma diferença de pressão entre a base e a ponta do cigarro. Neste caso, moléculas de oxigênio colidem com maior frequência na ponta do cigarro (região de combustão).

1.5.3. Natureza dos reagentes

Para que uma reação química se realize, é necessário que as ligações existentes nos reagentes sejam rompidas, possibilitando a formação de novas ligações que darão origem aos produtos. Desse modo é fácil concluir que: quanto maior for o número de ligações a serem rompidas nos reagentes e quanto mais fortes forem essas ligações, mais lenta será a reação e vice-versa. É por isso que, de um modo geral, as reações orgânicas, que envolvem moléculas grandes com muitas ligações a serem rompidas, são mais lentas que as reações inorgânicas, que normalmente envolvem íons e poucas ligações a serem rompidas.

Exemplo:



1.5.4. Superfície de contato

Chama-se superfície de contato a área de um determinado reagente efetivamente exposta aos demais reagentes. Como a realização de uma reação química depende fundamentalmente do contato entre as substâncias reagentes, conclui-se que, mantendo os demais fatores constantes, “quanto maior a superfície de contato dos reagentes envolvidos, maior a velocidade da reação e vice-versa”. Desse modo, observa-se que uma barra de ferro oxida-se muito lentamente, enquanto que, uma palha, também de ferro, oxida-se rapidamente, devido à maior superfície de contato entre o ferro, na palha, o oxigênio e a umidade do ar.

1.5.5. Luz e eletricidade

Quando é necessária a presença de radiações luminosas para que uma reação se realize, dizemos que se trata de uma reação fotoquímica. Em reações fotoquímicas há sempre a presença de um reagente colorido que é dito fotoquimicamente ativo. As moléculas do reagente fotoquimicamente ativo são ativadas energeticamente quando absorvem energia luminosa, podendo desse modo dar início à reação.

Exemplos:

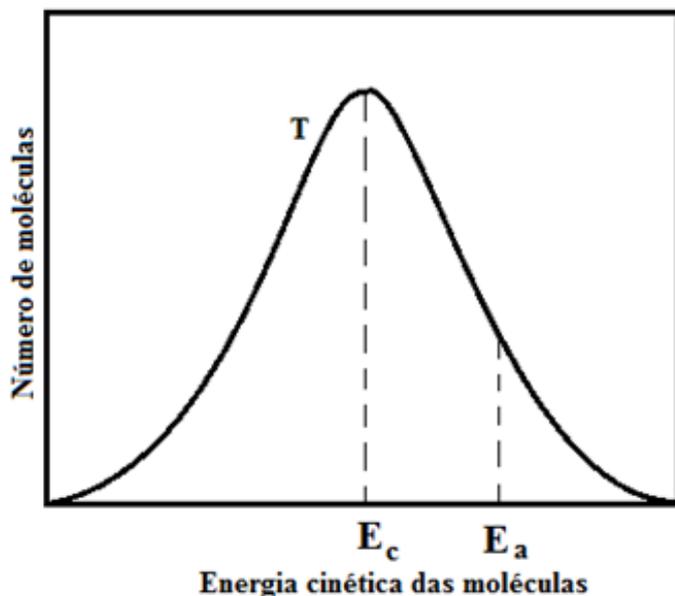
- Reação entre gás hidrogênio e gás cloro
No escuro: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow$ não ocorre
Na presença de luz: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$
- Reação de fotossíntese conduzida pelos vegetais verdes clorofilados:
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ glicose + celulose + amido + outros produtos
- Reação de fotólise (quebra pela luz), que ocorre em chapas fotográficas:
 $2\text{AgBr} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Br}_2$
- Da mesma forma que muitas reações são ativadas pela luz, há reações que são ativadas pela eletricidade ou passagem de corrente elétrica. Um exemplo interessante é a reação entre o gás hidrogênio e o gás oxigênio formando água:
 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{L})$

Se os reagentes forem simplesmente postos em contato num recipiente de material inerte (por exemplo, quartzo), isolados do meio externo, a reação será extremamente lenta, podendo levar séculos para se completar. Mas se fizermos passar uma faísca elétrica por este recipiente, a reação se desenvolverá em uns poucos segundos.

1.5.6. Temperatura

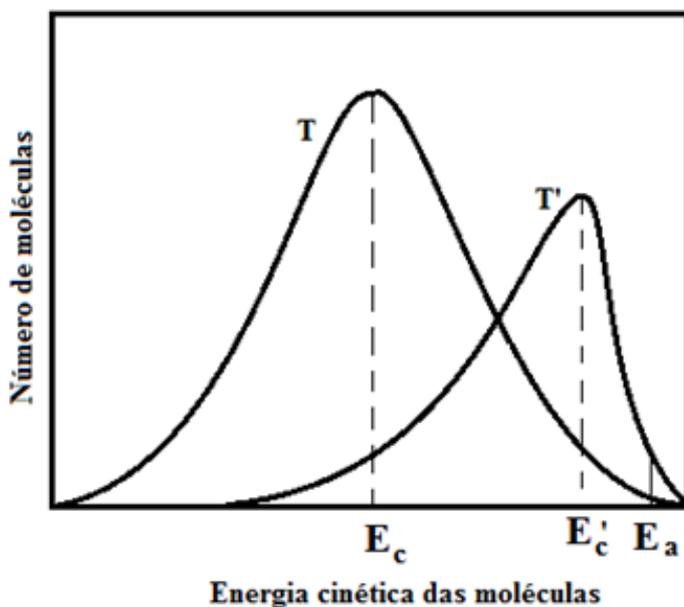
Sendo a temperatura, uma medida da energia cinética média das moléculas de uma substância, um aumento de temperatura representa diretamente um aumento de energia cinética ou aumento do movimento das moléculas. Movimentando-se mais rapidamente, as moléculas irão colidir com maior frequência e violência, o que acarretará um aumento na velocidade da reação. Um aumento de temperatura aumenta a velocidade de reações químicas endotérmicas e exotérmicas, embora favoreça mais intensamente as reações endotérmicas. Sabe-se que, numa dada temperatura, as moléculas das substâncias reagentes possuem uma dada energia cinética média, mas isso não significa que todas as moléculas possuem a mesma energia cinética. Se fizermos um gráfico do número de moléculas das substâncias reagentes em função da energia cinética dessas moléculas numa temperatura T, iremos obter a seguinte curva:

Figura 1.1 – Distribuição de energias cinéticas.



Sendo que E_c representa a energia cinética média das moléculas. Numa outra temperatura T' (com $T' > T$), a energia cinética média dessas moléculas será E_c' (com $E_c' > E_c$):

Figura 1.2 – Distribuição de energias cinéticas nas temperaturas T e T'.



Se considerarmos E_a a energia de ativação necessária para que as colisões entre as moléculas reagentes resultem em reação, veremos no gráfico que, à temperatura T' , o número de moléculas com energia igual ou superior a E_a é muito maior que na temperatura T. Assim, na temperatura T' , a velocidade da reação é maior. Para algumas reações químicas, um aumento de 10°C na temperatura duplica ou triplica a velocidade de reação. Esta é uma aproximação denominada regra de Van't Hoff. No presente curso, não será utilizada esta aproximação, visto que ela não se aplica a todas as reações. Por outro lado, a Lei de Arrhenius, que relaciona a velocidade específica da reação com a temperatura, aplica-se à maioria das reações químicas e será vista mais a frente.

1.5.7. Catalisadores

Catalisador é uma substância que aumenta a velocidade da reação, diminuindo a energia de ativação necessária para os reagentes atingirem o complexo ativado. Um catalisador tem as seguintes características:

- Não sofre alteração permanente na sua massa ou na sua composição. Mesmo que participe do complexo ativado, é integralmente recuperado no final da reação.
- A ação catalítica só é possível quando existe afinidade química entre os reagentes. Isso significa que não há catalisador que faça, por exemplo, a água reagir com o monóxido de carbono.
- Se a reação for reversível, isto é, os produtos reagem entre si formando novamente os reagentes, até atingir um equilíbrio: Reagentes \Leftrightarrow Produtos, o catalisador irá atuar da mesma maneira sobre as reações direta e inversa, isto é, o catalisador não altera o equilíbrio da reação.

1.6. Velocidade de reação

A velocidade de uma reação química pode ser representada tanto pelo consumo de um reagente quanto pela geração de um produto. A designação velocidade (ou taxa) de reação indica o número de mols consumidos ou produzidos por unidade de tempo por unidade de volume. Utiliza-se a letra (r) (do inglês: *rate*) para representar a variável taxa de reação, seguida do subscrito referente ao componente. Os sinais - e + indicam consumo e produção, respectivamente. Desta forma, a reação $A + 2B \rightarrow 3C + 4D$ possui os seguintes símbolos para representar a taxa de reação:

- (- r_A) \rightarrow Taxa de consumo de 'A';
- (- r_B) \rightarrow Taxa de consumo de 'B';
- (+ r_C) \rightarrow Taxa de produção de 'C';
- (+ r_D) \rightarrow Taxa de produção de 'D';

No caso das taxas de produção, pode-se expressar com o sinal + ou simplesmente omitir qualquer sinal: (+ r_C) e (r_C) são igualmente válidos.

A relação entre estas velocidades se dá dividindo-se cada uma pelo respectivo coeficiente estequiométrico e igualando-as conforme descrito a seguir:

$$\frac{1A}{(-r_A)} + \frac{2B}{(-r_B)} \rightarrow \frac{3C}{(r_C)} + \frac{4D}{(r_D)} = r \quad (1.1)$$

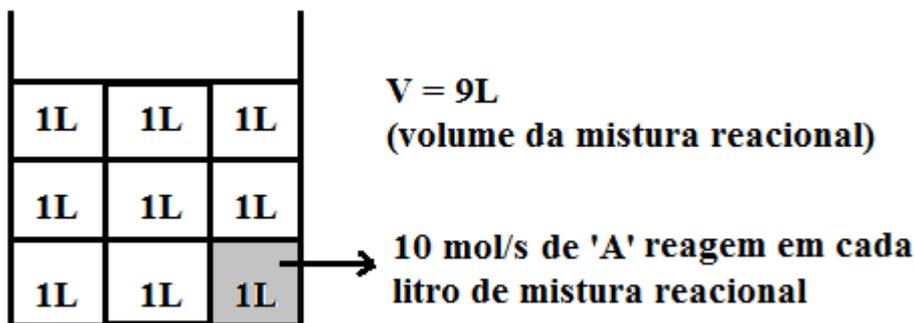
Nesta reação, 2 mols de B são consumidos para cada mol de A que reage. Se 10 mols de 'A' estiverem reagindo por segundo, a velocidade de consumo de B será de 20 mols por segundo, validando a equação (1.1). Este mesmo raciocínio pode ser aplicado na proporção entre reagentes e produtos (se (- r_A) = 10 então (r_D)= 40). Como todas as proporções possuem o mesmo valor, este pode ser representado simplesmente por 'r' (sem índice referente ao composto). As unidades da velocidade de reação serão discutidas a seguir.

Suponha a seguinte velocidade de consumo do reagente 'A':

$$(-r_A) = 10 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$$

Isto significa que, em cada litro do reator, 10 mols de 'A' são consumidos por segundo:

Figura 1.3 – Velocidade de reação em tanque de mistura



Assim, para se ter a velocidade total de consumo de 'A' no reator todo, deve-se multiplicar a velocidade de reação pelo volume útil do reator:

$$[\text{Taxa de reação no reator todo}] = (-r_A)V = 10 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L.s}}\right) \times 9L = 90 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad (1.2)$$

É claro que este cálculo só é válido se todo o conteúdo do reator estiver homogêneo, ou seja, com as mesmas concentrações, temperaturas e, conseqüentemente, mesmas velocidades de reação em toda a extensão do mesmo. A representação da velocidade em $\frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$ facilita o estudo, visto que o valor de $(-r_A)$ será o mesmo, independente do volume do reator.

Durante o manuseio matemático, os sinais + e – das velocidades de reação poderão sofrer alterações devido a sinais negativos que aparecem nas equações, como por exemplo, a equação de balanço para o reagente 'A' a seguir:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(-r_A)V = (+r_A)V \quad (1.3)$$

Conforme definido anteriormente, o sinal de + indica produção, portanto, $(+r_A)$ significa taxa de produção de 'A'. Como 'A' é um reagente, ele é consumido, portanto sua produção é negativa:

$$\text{Se } (-r_A) = 10 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \quad \text{então} \quad (+r_A) = -10 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$$

E o mesmo raciocínio é aplicado ao produto:

$$\text{Se } (+r_C) = 30 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \quad \text{então} \quad (-r_C) = -30 \frac{\text{mol}}{\text{L.s}}$$

Isto pode ser verificado, substituindo os dois casos na equação 1.3:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(-r_A)V = -10V$$

$$\frac{dN_A}{dt} = (+r_A)V = -10V$$

Desta forma, as duas abordagens estão matematicamente corretas, apesar de, fisicamente, não existir consumo negativo e produção negativa.

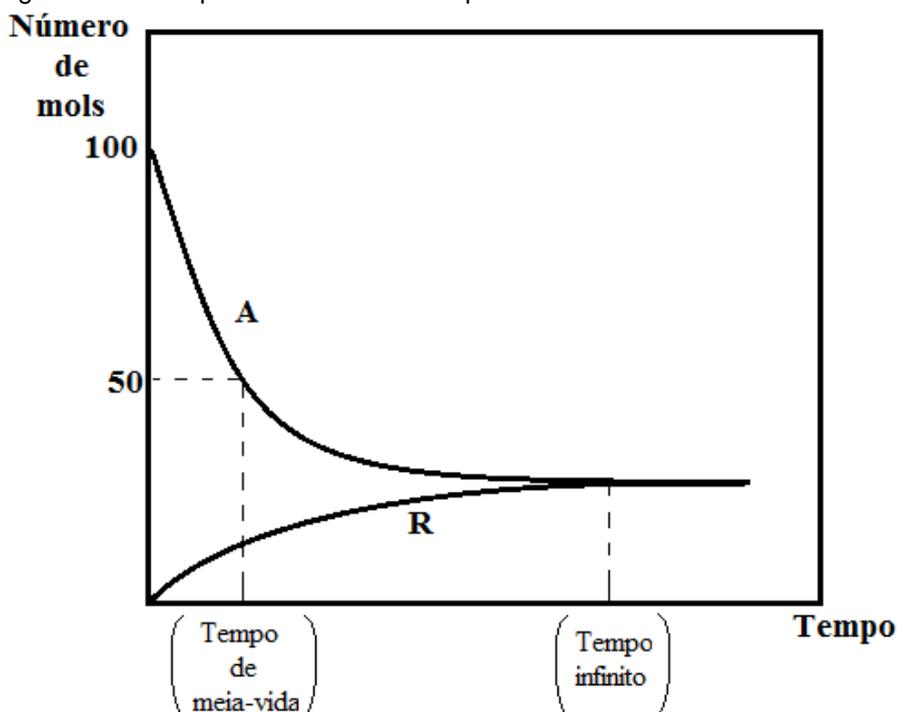
1.7. Tempo de meia-vida e tempo infinito

Tempo de meia-vida refere-se ao tempo necessário para que 50% do reagente limitante seja consumido. Numa reação $A \rightarrow R$ com 100 mols de 'A' alimentado, o tempo de meia-vida é atingido após 50 mols de 'A' terem sido consumidos.

Denomina-se tempo infinito o tempo necessário para se atingir o equilíbrio químico da reação, ou seja, o instante em que as concentrações de reagentes e produtos

permanecem constantes dentro do reator. A partir deste instante, não haverá variação considerável no número de mols de cada componente dentro do reator ao longo do tempo. A seguir, estes dois conceitos são ilustrados através de um gráfico para a reação reversível $3A \rightleftharpoons R$.

Figura 1.4 – Tempo de meia-vida e tempo infinito



1.8. Lei da Ação das Massas de Guldberg-Waage

Dois químicos noruegueses e cunhados, Cato Maximilian Guldberg (1836 – 1902) e Peter Waage (1833 – 1900), estudando a cinética das reações em função da concentração dos reagentes, estabeleceram, por volta de 1863, a Lei da Ação das Massas, na qual o termo ‘massa’ se refere a “massas ativas” e foi criado por Guldberg e Waage para expressar concentração molar. O enunciado utilizado desta lei é:

“A cada temperatura, a velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes, elevadas a expoentes determinados experimentalmente”.

Por exemplo, a velocidade da reação $2A + B \rightarrow C$ pode ser escrita na forma:

$$(-r_A) = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1.4)$$

Sendo que α e β são as ordens parciais de reação em relação aos reagentes A e B, respectivamente. Estas ordens indicam o quanto cada reagente influencia na velocidade da reação. A ordem global da reação (n) é a soma das ordens parciais: $n = \alpha + \beta$.

‘k’ é uma constante de proporcionalidade denominada velocidade específica de reação ou constante de velocidade. Esta constante é independente das concentrações dos reagentes, porém, seu valor depende da temperatura da reação. A expressão 1.4 descreve muito bem a maioria das reações químicas e também é chamada de Lei de potências.

1.8.1. Reações Elementares

Conforme descrito anteriormente, reações elementares são aquelas que ocorrem em uma única etapa, como por exemplo, a colisão entre dois reagentes para formar produtos

imediatamente, sem presença de composto intermediário. Verifica-se experimentalmente que, para estas reações, as ordens parciais coincidem com os coeficientes estequiométricos da reação química. Por exemplo, a decomposição do Rádío para formar Radônio e Hélio



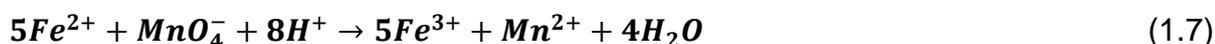
possui a seguinte equação de velocidade:

$$(-r_{\text{Ra}}) = kC_{\text{Ra}}^1 \quad (1.6)$$

Esta reação é de ordem 1 para o Rádío, que coincide com o seu coeficiente estequiométrico. Para uma reação elementar $A + B \rightarrow C$, a velocidade de reação seria $(-r_A) = kC_A^1C_B^1$. Assim, tendo a estequiometria da reação e a informação de que ela é elementar, é possível escrever sua equação de velocidade.

1.8.2. Reações Não-Elementares

Consideremos a reação de oxidação do íon Fe^{2+} pelo íon permanganato em solução aquosa:



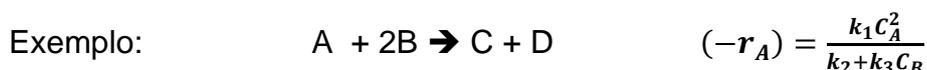
Para esta reação ocorrer em uma única etapa, deveria ocorrer o choque simultâneo entre 5 íons Fe^{2+} , 1 íon MnO_4^- e 8 íons H^+ . Todavia, se nos reportarmos a exemplos da vida corrente, como o choque de pessoas num supermercado ou de veículos nas estradas, verificamos que o choque simultâneo de 14 indivíduos é extraordinariamente improvável. De modo análogo, o choque simultâneo de 14 moléculas é altamente improvável. A equação (1.7) só representa o balanço global das espécies químicas que se consomem e que se formam, mas não revela o modo como a reação se pode processar à escala molecular. Trata-se de uma reação não-elementar, cujo mecanismo pode ser descrito através de um conjunto de reações elementares, conforme discutido na aula 12 (Cinética das reações complexas).



Observa-se que a ordem da reação (2/3) não coincide com o coeficiente estequiométrico do CH_3CHO (1), denotando uma reação não-elementar.

Em alguns casos, mesmo a reação sendo não-elementar, seu mecanismo é constituído de etapas que resultam em igualdade entre o coeficiente estequiométrico e a respectiva ordem. Desta forma, pode-se afirmar que, se a reação é elementar, há igualdade entre coeficiente estequiométrico e a respectiva ordem parcial, porém, ter a informação de que existe esta igualdade, não permite afirmar que a reação é elementar.

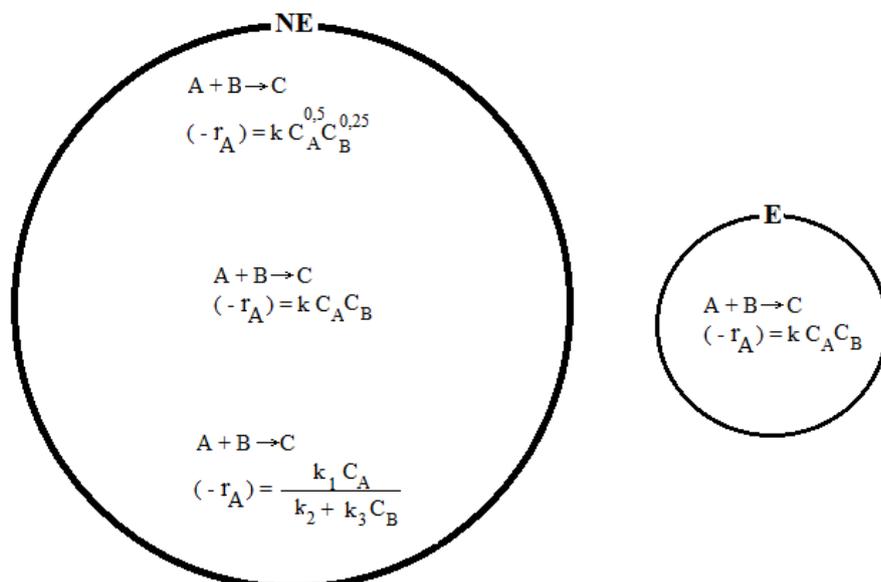
Existem mecanismos mais complexos de reação que não seguem a lei de potência de Guldberg-Waage. A reação global proveniente deste tipo de mecanismo também é considerada não-elementar, mas possui uma equação de velocidade mais complexa:



Neste caso não se aplica o conceito de ordem de reação. A figura 1.5 ilustra os diferentes tipos de equações de velocidade.

Pela figura 1.5 pode-se observar que as reações não elementares englobam as equações de velocidade que seguem lei de potência (tanto aquelas cujas ordens coincidem com os coeficientes estequiométricos quanto as que não coincidem) e as que não seguem. Já as reações elementares só englobam as expressões que seguem lei de potencia nas quais as ordens coincidem com os coeficientes estequiométricos da reação.

Figura 1.5 – Tipos de equações de velocidade. E: Reações elementares. NE: Reações não elementares.



1.8.3. Molecularidade

O Conceito de molecularidade é bastante utilizado para classificar reações elementares. A molecularidade indica o número de moléculas que participam da reação elementar. A classificação é mostrada na tabela a seguir.

Tabela 1.1 – Molecularidade de reações

Reação	Molecularidade	Classificação
$A \rightarrow B$	1	Unimolecular
$A + B \rightarrow C$	2	Bimolecular
$A + B + C \rightarrow D$	3	Trimolecular

A colisão entre 3 ou mais moléculas num mesmo ponto é extremamente improvável, portanto, não é necessário estender a classificação para molecularidade maior que 3.

1.9. Lei de Arrhenius

A Lei da Ação das Massas determina a correlação entre a taxa de reação e as concentrações dos reagentes. A constante de velocidade (k) é uma característica do sistema químico que independe das concentrações dos reagentes, mas depende da temperatura. Na maioria dos casos, antes de participarem da reação química, os reagentes são ativados, isto é, ganham energia. Isto se deve ao fato de as substâncias químicas serem, em geral, estáveis, necessitando de um enfraquecimento de suas ligações através do consumo de energia para que haja o rearranjo das estruturas. Esta energia necessária para a transformação química dos reagentes denomina-se Energia de Ativação (E). Utilizando este conceito de ativação, o químico sueco Svante Arrhenius obteve uma

equação que descreve a variação da constante de velocidade com a temperatura. De acordo com a Lei de Boltzmann, a fração de colisões entre moléculas reagentes, cuja energia excede o valor de E, é igual a $\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$. Segundo Arrhenius, somente as moléculas ativadas promoveriam a reação, podendo-se então esperar que, em temperatura constante, a velocidade da reação seja proporcional à fração das moléculas que são ativadas.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.8)$$

Sendo:

T: Temperatura absoluta;

E: Energia de ativação;

R: Constante universal dos gases ($8,314 \frac{J}{mol.K}$, $1,987 \frac{cal}{mol.K}$, etc.);

A: Fator de frequência (também conhecido como fator pré-exponencial, k_0), que está associado à frequência característica de colisões de cada sistema reacional.

As unidades da constante de velocidade variam em função da ordem de reação. Para se determinar estas unidades, deve-se fazer uma análise dimensional na equação de velocidade:

1ª ordem

$$(-r_A) = k \cdot C_A$$

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}\right) \quad \left(\frac{1}{\text{s}}\right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$$

2ª ordem

$$(-r_A) = k \cdot C_A \cdot C_B$$

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}\right) \quad \left(\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$$

A Tabela 1.2 mostra alguns exemplos de reações e suas respectivas energias de ativação e fatores de frequência.

Tabela 1.2 – Valores de A e E para reações de segunda ordem.

Reação	Solvente	E (kJ)	$\log \left[A \left(\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right) \right]$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	Água	47	7,2
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} + \text{KI} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{I} + \text{KCl}$	Acetona	77	8,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{NaI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$	Etanol	82	11,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol	90	11,6
$\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2$	Água	97	12,6
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	(fase aquosa)	103	13,7
$\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$	(fase aquosa)	140	12,2
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	(fase aquosa)	165	11,2
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	(fase aquosa)	167	10,7
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	(fase aquosa)	220	13,5
$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	(fase aquosa)	272	12,2

1.10. Exercícios resolvidos

1.10.1. Justifique, em termos de cinética química, o fato de as adegas e as dispensas serem lugares frescos e escuros.

Resposta: Luz e alta temperatura aumentam a velocidade das reações químicas e, quando se trata de alimentos, a velocidade de degradação dos mesmos deve ser reduzida.

1.10.2. Um processo comum de parar uma reação química numa amostra coletada de um reator consiste na diminuição brusca da temperatura da amostra. Proponha outro método que permita a determinação analítica das concentrações de reagentes e produtos, sem que a reação química se dê numa extensão apreciável na amostra em análise.

Resposta: Em reações que ocorrem somente em presença de um catalisador sólido, pode-se filtrar o catalisador. Outra opção seria adicionar um composto em excesso que consuma totalmente o reagente residual, seguindo-se com uma titulação do excesso deste composto ou do produto da reação. Pode-se também evitar a coleta de amostras e quantificar os compostos através de técnicas espectroscópicas utilizando-se uma sonda imersa no meio reacional.

1.10.3. A reação $1A + 3B \rightarrow C + 2D$ foi estudada em laboratório e suas velocidades iniciais foram registradas conforme mostrado na tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Velocidade inicial de reação para misturas de A e B a 826°C

C_{A0} (mol/L)	C_{B0} (mol/L)	$(-r_A)_0$ (mol.L ⁻¹ s ⁻¹)
0,1	0,1	0,5
0,1	0,2	1,0
0,2	0,1	2,0

Determine a equação de velocidade e o valor da velocidade específica desta reação.

Solução

Os valores apresentados mostram que a velocidade inicial de reação, $(-r_A)_0$, duplica quando C_B também duplica; logo, a velocidade é proporcional a C_B . Por outro lado, $(-r_A)_0$ quadruplica quando C_A duplica, revelando que a velocidade é proporcional ao quadrado da concentração de A. Por conseguinte, a equação da velocidade pode ser escrita como:

$$(-r_A) = kC_A^2C_B$$

Substituído-se os valores de um dos experimentos da tabela nesta equação, obtém-se:

$$0,5 = k \cdot 0,1^2 \cdot 0,1 \rightarrow k = 500 \frac{L^2}{mol^2 \cdot s}$$

Este valor de k é válido para a T= 826°C. O mesmo experimento da Tabela 1.3 pode ser repetido para diferentes temperaturas, fornecendo assim os respectivos valores de k. Estes valores obtidos de k e suas respectivas temperaturas poderão ser estudados através da Lei de Arrhenius para se obter a energia de ativação da reação, conforme mostrado no exercício a seguir.

1.10.4. O estudo experimental da reação entre o hidrogenossulfito de sódio e o iodato de potássio gerou os seguintes dados:

Tabela 1.4 – Constante de velocidade para diferentes temperaturas.

T (°C)	2	10	20	25	35	40
k (s ⁻¹)	0,0126	0,017	0,020	0,027	0,028	0,038

Determine a energia de ativação e o fator de frequência desta reação.

Solução

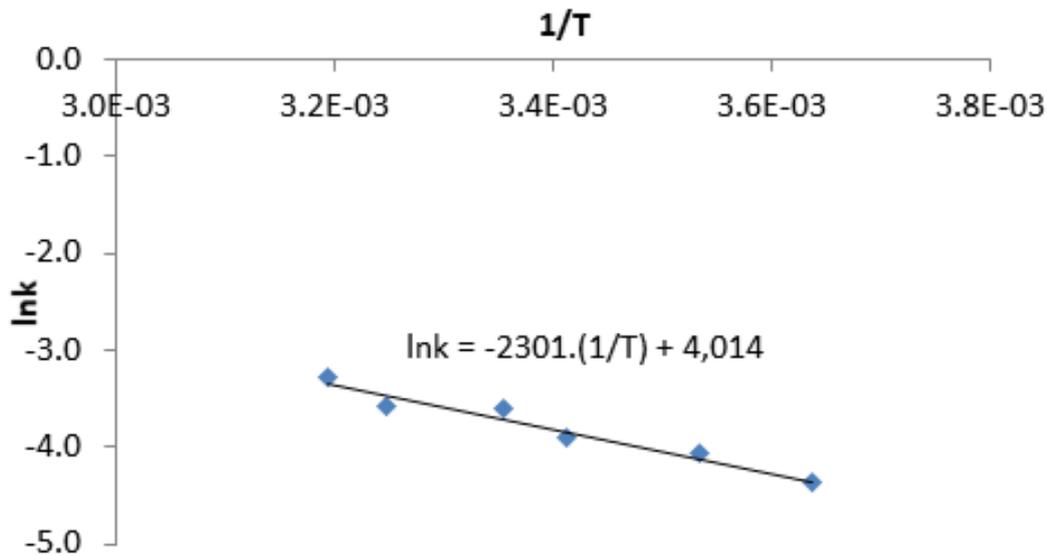
A Lei de Arrhenius: $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ pode ser linearizada da seguinte forma:

$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$, que corresponde à equação de uma reta, sendo $\frac{1}{T}$ e $\ln k$ os eixos 'x' e 'y' respectivamente; e $\frac{E}{R}$ e $\ln A$ os coeficientes angular e linear, respectivamente.

A fim de se comparar a teoria (Lei de Arrhenius) com a prática (Dados experimentais), deve-se calcular $\frac{1}{T}$ e $\ln k$ para cada dado da tabela 1.4 e, em seguida, plotar os dados num gráfico e efetuar uma regressão linear conforme mostrado a seguir.

Tabela 1.5 – Tratamento dos dados de k e T.

T (K)	2	10	20	25	35	40
k (s ⁻¹)	0,0126	0,017	0,020	0,027	0,028	0,038
$\frac{1}{T}$	0,003636	0,003534	0,003413	0,003356	0,003247	0,003195
$\ln k$	-4,37406	-4,07454	-3,91202	-3,61192	-3,57555	-3,27017



A boa correlação obtida na regressão linear indica que a Lei de Arrhenius representa bem a reação na faixa de temperaturas em questão. Desta forma, obtêm-se os parâmetros da equação de Arrhenius:

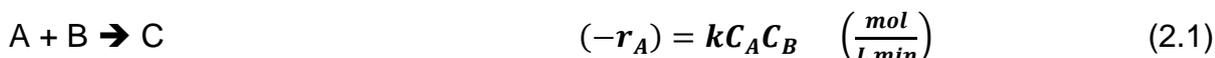
$$\frac{E}{R} = 2301 \rightarrow E = 2301 \times 8,314 \rightarrow E = 19130 \frac{J}{mol}$$

$$\ln A = 4,014 \rightarrow A = 55,368 s^{-1}$$

AULA 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

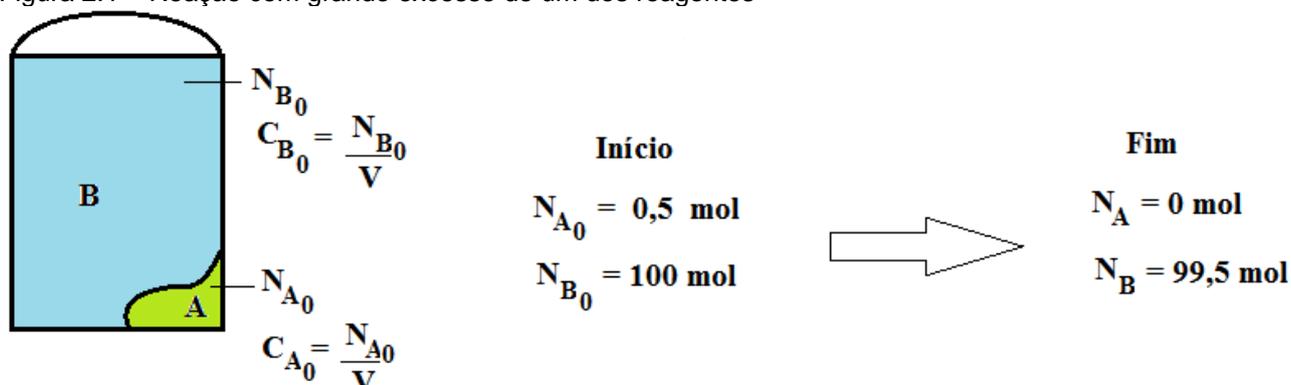
2.1. Reações de Pseudo-Primeira ordem

Considere a reação de segunda ordem a seguir:



Como será visto mais a frente, reações de segunda ordem geram expressões mais complicadas do que as reações de primeira ordem. Uma forma de simplificar o estudo de uma reação de segunda ordem é tratá-la como uma reação de pseudo-primeira ordem, trabalhando-se com grande excesso de um dos reagentes:

Figura 2.1 – Reação com grande excesso de um dos reagentes



Observa-se que a quantidade de B teve uma variação muito pequena, podendo-se dizer que sua concentração C_{B_0} se manteve praticamente constante do início ao fim da reação. Assim, define-se uma constante pseudo-cinética k' :

$$k' = kC_B \quad (\text{min}^{-1})$$

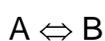
Substituindo em (2.1) obtém-se a equação de velocidade para pseudo-primeira ordem:

$$(-r_A) = k' C_A \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{L.min}}\right) \quad (2.2)$$

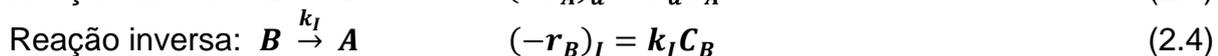
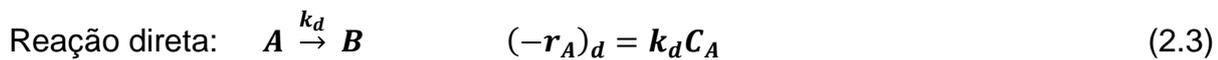
Esta aproximação pode ser feita quando há grande excesso de um dos reagentes. A razão excesso/limitante para esta consideração ser válida vai depender da margem de erro desejada, alguns autores usam a razão 10, outros 20, etc.

2.2. Equilíbrio Químico

Há muitas reações que são reversíveis e, para as quais, a velocidade de formação dos reagentes a partir dos produtos (formados) vai aumentando com o tempo de reação devido ao aumento da concentração dos produtos. Considere a reação elementar reversível a seguir:

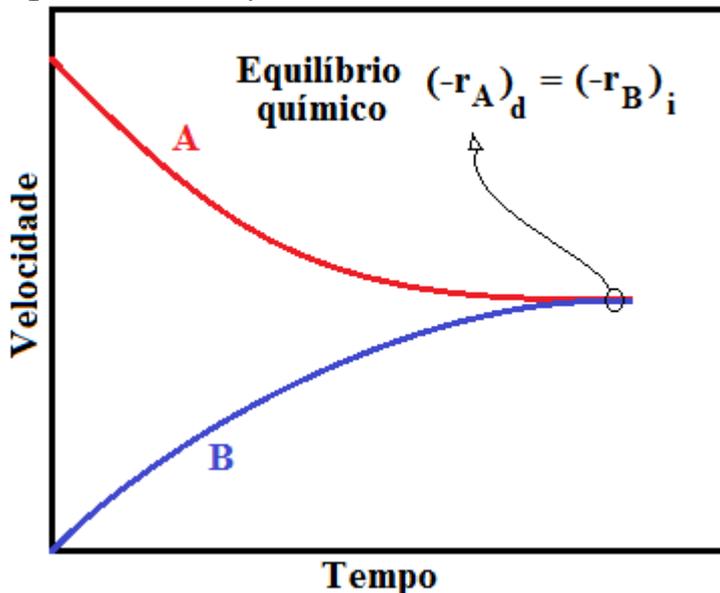


Sendo que:



Os índices 'd' e 'i' representam as reações direta e inversa respectivamente. Observa-se pelas equações 2.3 e 2.4 que, à medida que o reagente A é consumido, sua concentração diminui e, conseqüentemente, a velocidade da reação direta também diminui. Por outro lado, a concentração de B aumenta, resultando num aumento na velocidade da reação inversa, conforme mostrado no gráfico a seguir.

Figura 2.2 – Comportamento das velocidades das reações direta e inversa



No equilíbrio, as duas velocidades são iguais, o que foi reconhecido pela primeira vez por Van't Hoff. Uma vez atingido o equilíbrio, mantém-se constante as concentrações dos reagentes e produtos da reação.

Ao se estudar uma reação reversível, é importante saber como varia a quantidade (ou concentração) de um determinado reagente ou produto no meio reacional. Tomando-se como exemplo o reagente A da reação $A \rightleftharpoons B$, sua quantidade dentro do reator depende das taxas de consumo (pela reação direta) e produção (pela reação inversa). Desta forma, a taxa líquida de consumo de A pode ser escrita como:

$$(-r_A) = (-r_A)_d - (+r_A)_I \quad (2.5)$$

Sendo que $(-r_A)$ representa a taxa líquida de consumo de A, já descontando a produção ocasionada pela reação inversa. Aplicando-se a proporção estequiométrica para a reação inversa

$$\frac{1B}{(-r_B)_I} \rightarrow \frac{1A}{(+r_A)_I}$$

E substituindo em (2.5):

$$(-r_A) = (-r_A)_d - (-r_B)_I \quad (2.6)$$

$$(-r_A) = k_d C_A - k_I C_B \quad (2.7)$$

No equilíbrio, a taxa de produção se iguala à taxa de consumo, de forma que a taxa global de reação, $(-r_A) = 0$. Desta forma, no equilíbrio:

$$\frac{k_d}{k_I} = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$$

Esta relação é representada por uma constante K_C , denominada constante de equilíbrio:

$$K_C = \frac{k_d}{k_I} = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$$

Sendo que o índice 'e' refere-se à condição de equilíbrio.

Assim, a constante de equilíbrio de uma reação é determinada através de uma relação entre as concentrações dos produtos e reagentes no equilíbrio, elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos. Por exemplo, a reação $A + 2B \rightarrow 3C + D$ possui a seguinte expressão para a constante de equilíbrio:

$$K_C = \frac{C_{Ce}^3 C_{De}}{C_{Be}^2 C_{Ae}}$$

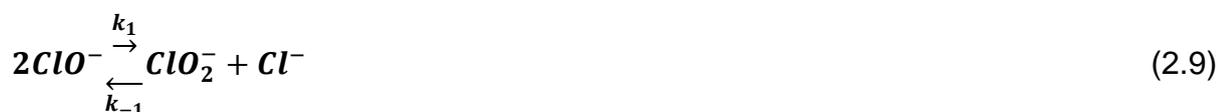
Porém, a relação: $K_C = \frac{k_d}{k_I}$ só é válida para reações elementares. Considere a reação não-elementar a seguir:



Conforme a definição, pode-se escrever a constante de equilíbrio para esta reação da seguinte forma:

$$K_C = \frac{C_{Cl_3^-} C_{ClO_3^-}}{C_{ClO^-}^3}$$

O mecanismo da reação 2.8 envolve dois passos elementares:



No equilíbrio, as velocidades de reação no sentido direto e inverso se igualam tanto para 2.9 quanto para 2.10:

$$k_1 C_{ClO^-}^2 = k_{-1} C_{Cl^-} C_{ClO_2^-} \quad (2.11)$$

$$k_2 C_{ClO_2^-} C_{ClO^-} = k_{-2} C_{Cl^-} C_{ClO_3^-} \quad (2.12)$$

Multiplicando (2.11) e (2.12) membro a membro, obtém-se:

$$k_1 C_{ClO_e}^2 k_2 C_{ClO_e} = k_{-1} C_{Cl_e} k_{-2} C_{Cl_e} C_{ClO3_e} \quad (2.13)$$

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{C_{Cl_e}^2 C_{ClO3_e}}{C_{ClO_e}^3} \quad (2.14)$$

Desta forma conclui-se que, para a reação não-elementar 2.8, a constante de equilíbrio possui a seguinte relação entre constantes cinéticas:

$$K_C = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad (2.15)$$

2.3. Reações em fase gasosa

Como visto anteriormente, a Lei da Ação das Massas para a reação elementar:



tem a forma:

$$(-r_A) = k C_A C_B \quad (2.16)$$

No entanto, quando se trata de uma reação em fase gasosa, é comum escrever a equação da velocidade em termos de pressão parcial:

$$(-r_A)^* = k^* P_A P_B \quad (2.17)$$

2.16 e 2.17 são igualmente válidas, porém, os valores de $(-r_A)$ e $(-r_A)^*$ serão diferentes. k^* é a constante de velocidade em termos de pressão parcial, que terá uma correlação com k (em termos de concentração) que dependerá da ordem da reação. A equação de Clapeyron aplicada ao reagente 'A' fornece:

$$P_A V = N_A R T \quad (2.18)$$

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{P_A}{R T} \quad (2.19)$$

O raciocínio é análogo para o reagente 'B'. Substituindo 2.19 em 2.17:

$$(-r_A)^* = k^* C_A R T C_B R T \quad (2.20)$$

Dividindo-se 2.20 por $R T$, obtém-se:

$$\frac{(-r_A)^*}{R T} = k^* R T C_A C_B \quad (2.21)$$

A equação 2.21 corresponde à equação 2.16, podendo-se concluir que:

$$(-r_A) = \frac{(-r_A)^*}{R T}$$

$$k = k^*RT \quad (\text{correlação válida para reação de segunda ordem})$$

A correlação entre k e k^* irá depender da ordem de reação, sendo $k=k^*$ para 1ª ordem, $k=k^*RT$ para 2ª ordem e assim por diante, ou seja:

$$k = k^*(RT)^{n-1} \quad (n: \text{ordem global da reação}) \quad (2.22)$$

2.4. Exercícios resolvidos

2.4.1. A reação $A + B \rightarrow C + D$ foi estudada em laboratório e as concentrações dos reagentes A e B foram monitoradas ao longo do tempo de acordo com o a tabela a seguir.

Tempo (min)	0	10	30	60	90	120
C_A (mol/L)	1	0,8	0,6	0,5	0,4	0,35
C_B (mol/L)	20	19,8	19,6	19,5	19,4	19,35

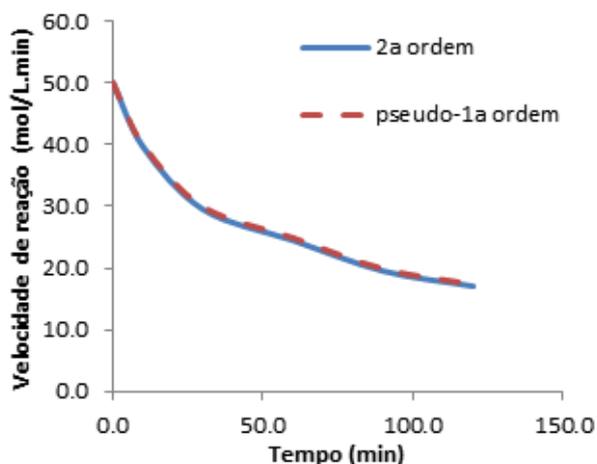
Sabendo-se que a reação é elementar e possui $k = 2,5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$, verifique se, através dos dados da tabela, ela poderia ser tratada como uma reação de pseudo-primeira ordem. Faça um gráfico de $(-r_A) \times \text{tempo}$ comparando as duas abordagens (segunda ordem e pseudo-primeira ordem).

Solução

Determina-se inicialmente as equações de velocidade para segunda ordem e pseudo-primeira ordem:

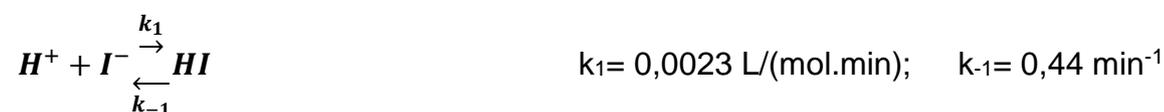
$$\begin{aligned} (-r_A) &= 2,5C_A C_B && (\text{segunda ordem}) \\ (-r_A) &= 2,5C_A 20 = 50C_A && (\text{pseudo-primeira ordem}) \end{aligned}$$

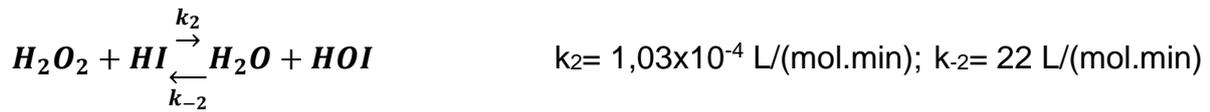
Construindo as curvas:



Verifica-se que a diferença entre os perfis das duas curvas é mínima, mostrando que a cinética de pseudo-primeira ordem é uma aproximação razoável.

2.4.2. A reação não-elementar $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{I}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOI}$ pode ser representada através do mecanismo:





Determine o valor da constante de equilíbrio da reação global (K_C).

Solução

No equilíbrio, as taxas das reações direta e inversa de cada etapa se igualam:

$$k_1 C_{H_2O_2} C_{HI} = k_{-1} C_{H_2O} C_{HOI}$$

$$k_2 C_{H_2O_2} C_{HI} = k_{-2} C_{H_2O} C_{HOI}$$

Multiplicando as equações membro a membro:

$$k_2 C_{H_2O_2} k_1 C_{HI} = k_{-2} C_{H_2O} C_{HOI} k_{-1}$$

$$K_C = \frac{k_2 k_1}{k_{-2} k_{-1}} = \frac{C_{H_2O} C_{HOI}}{C_{H_2O_2} C_{HI}}$$

$$K_C = \frac{1,03 \times 10^{-4} \times 0,0023}{0,44 \times 22} = 2,45 \times 10^{-8} \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

2.4.3. A reação $A \rightarrow 2B$ possui $k = 278 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$ para $T = 300\text{K}$. Escreva a equação de velocidade desta reação em termos de pressão parcial.

Solução

Através da análise dimensional:

$$(-r_A) = \frac{k}{L \cdot s} = \left(\frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \right) \left(\frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3} \right)$$

Descobre-se que a reação é de terceira ordem ($n=3$), podendo-se assim, calcular o valor de k^* :

$$k^* = \frac{k}{(RT)^{n-1}} = \frac{278 \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}}{\left(0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 300\text{K} \right)^2} = 0,45 \text{ atm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Portanto:

$$(-r_A)^* = 0,45 P_A^3 \left(\frac{\text{atm}}{\text{s}} \right)$$

AULA 3 ESTEQUIOMETRIA CINÉTICA

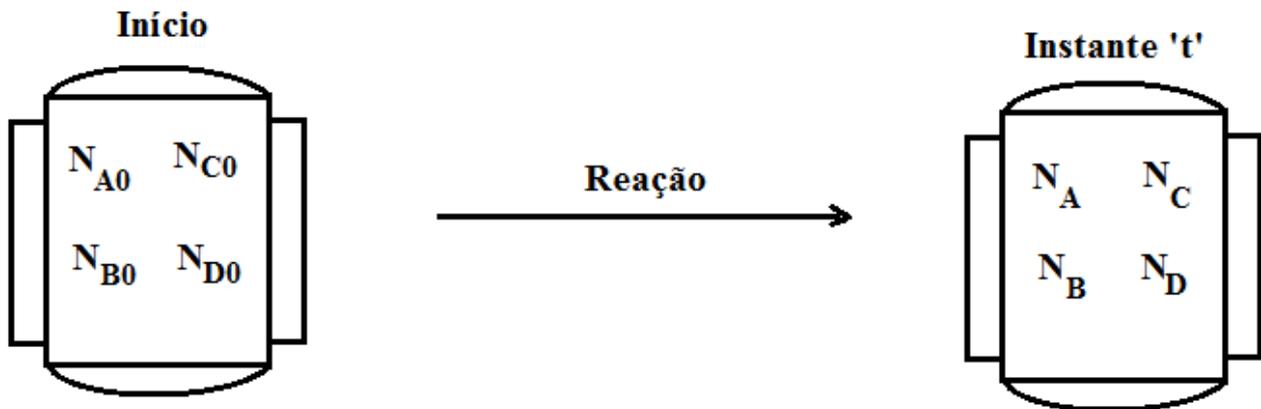
3.1. Conversão

A conversão (X) em uma reação indica a quantidade reagida em relação a quantidade inicial de um dado reagente. Será utilizada a letra 'A' para o reagente limitante, ou seja, aquele que acaba primeiro na reação. Portanto, a conversão do reagente 'A' é representada pelo símbolo X_A e varia de 0 a 1. Considere a reação



ocorrendo em um reator em batelada conforme ilustrado a seguir:

Figura 3.1 – Variação do número de mols de cada componente numa reação



O índice '0' se refere à condição inicial, ou seja, a condição de alimentação do reator. N_{A0} e N_{B0} são as quantidades (em mols) dos reagentes no início da reação. Geralmente não há alimentação de produtos no reator ($N_{C0} = N_{D0} = 0$), no entanto, em alguns casos podem-se ter produtos na alimentação. As variáveis N_A , N_B , N_C e N_D representam os números de mols de cada componente da reação num instante qualquer 't'. A conversão do reagente limitante é definida como:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (3.2)$$

3.2. Tabela Estequiométrica

Considerando-se os coeficientes estequiométricos genéricos: 'a', 'b', 'c' e 'd' da reação 3.1, obtém-se, as quantidades consumidas dos reagentes e produzidas dos produtos:

$$\text{Quantidade consumida de A: } N_{Acons} = N_{A0} - N_A = N_{A0}X_A \quad (3.3)$$

$$\text{Quantidade consumida de B: } N_{Bcons} = \frac{b}{a} N_{A0}X_A \quad (3.4)$$

$$\text{Quantidade produzida de C: } N_{Cprod} = \frac{c}{a} N_{A0}X_A \quad (3.5)$$

$$\text{Quantidade produzida de D: } N_{Dprod} = \frac{d}{a} N_{A0}X_A \quad (3.6)$$

Assim, a variação do número de mols de cada componente no reator pode ser correlacionada com a conversão, X_A através da tabela estequiométrica:

Tabela 3.1 – Tabela Estequiométrica para a reação $aA + bB \rightarrow cC + dD$

	aA	bB	\rightarrow	cC	dD
Início	N_{A0}	N_{B0}		N_{C0}	N_{D0}
Varição	$-N_{A0}X_A$	$-\frac{b}{a}N_{A0}X_A$		$\frac{c}{a}N_{A0}X_A$	$\frac{d}{a}N_{A0}X_A$
Restante	$N_{A0} - N_{A0}X_A$	$N_{B0} - \frac{b}{a}N_{A0}X_A$		$N_{C0} + \frac{c}{a}N_{A0}X_A$	$N_{D0} + \frac{d}{a}N_{A0}X_A$

Quantidades presentes no reator no instante 't':

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) \quad (3.7)$$

$$N_B = N_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right) \quad \theta_B = \frac{N_{B0}}{N_{A0}} \quad (3.8)$$

$$N_C = N_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} X_A \right) \quad \theta_C = \frac{N_{C0}}{N_{A0}} \quad (3.9)$$

$$N_D = N_{A0} \left(\theta_D + \frac{d}{a} X_A \right) \quad \theta_D = \frac{N_{D0}}{N_{A0}} \quad (3.10)$$

Sendo que θ_B , θ_C e θ_D são as relações entre as quantidades alimentadas ao reator. Apesar de as equações 3.7 – 3.10 valerem para um instante 't' qualquer, estas equações não oferecem informação sobre o tempo de reação; apenas correlacionam o número de mols de um determinado componente com a conversão do reagente limitante 'A'. Por exemplo, se no início havia $N_{A0} = 100$ mols e, depois de um tempo 't', 50 mols reagiram, resta no reator $N_A = 50$ mols. Pela equação 3.7, este N_A corresponde a uma conversão $X_A = 0,5$, que foi atingida após um determinado tempo 't' de reação. As equações que correlacionam N_A com tempo de reação e X_A com tempo de reação serão vistas na Aula 4.

A importância em se definir as equações 3.7-3.10 é que elas serão usadas para determinar as concentrações de cada componente em função da conversão; concentrações estas que fazem parte da equação de velocidade da reação. Estas equações serão trabalhadas algebricamente ao se efetuarem os balanços molares a partir da Aula 4. Portanto, o objetivo da Aula 3 é abolir o estudo estequiométrico através da "regra de 3" e introduzir a estequiometria cinética, que envolve o uso de equações algébricas (3.7-3.10 e as fórmulas de concentração do próximo tópico) em cálculos cinéticos.

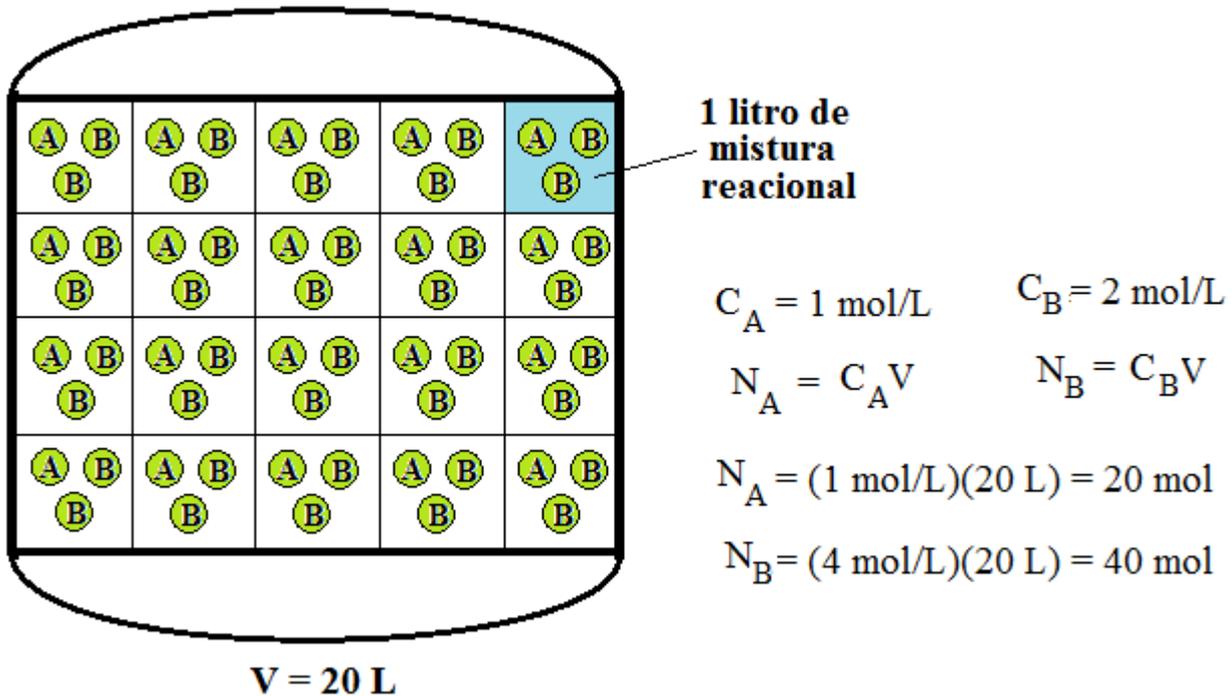
3.3. Variações de concentração

Assim como o número de mols, a concentração molar de cada componente da reação varia em função da conversão. Na verdade, concentração molar e número de mols são diretamente proporcionais, conforme descrito na equação 3.11.

$$C_A = \frac{N_A}{V} \quad (3.11)$$

A concentração molar indica quantos mols de um determinado componente há em cada litro de mistura reacional. A Figura 3.2 ilustra um reator contendo as quantidades dos compostos A e B: $C_{A0} = 1$ mol/L e $C_{B0} = 2$ mol/L.

Figura 3.2 – Representação esquemática da concentração molar



A fórmula da concentração molar é válida quando todas as espécies do meio reacional estão igualmente distribuídas ao longo de todo o volume, conforme mostrado na figura 3.2.

3.3.1. Reações a volume constante

Uma reação química pode ser conduzida em um reator fechado de paredes rígidas, um reator com parede móvel (ex.: êmbolo, pistão, etc.) ou até num reator aberto para a atmosfera. Uma questão importante no estudo da cinética das reações químicas é a variação do volume do meio reacional. Se o espaço (volume) ocupado pelas moléculas aumenta durante a reação, a concentração diminui, conforme a equação 3.11. Isso afeta diretamente a velocidade da reação, pois, esta costuma depender das concentrações dos reagentes.

Quando a reação é conduzida em um reator fechado de paredes rígidas, seja em fase líquida ou gasosa, o volume reacional permanecerá constante. Outra condição em que se pode considerar volume constante é quando a reação é realizada em fase líquida, seja em reator fechado ou aberto para a atmosfera. Esta consideração é razoável, pois, a maioria dos líquidos não possui dilatação considerável durante a reação química. Desta forma, sempre que for informado que a reação é conduzida em fase líquida ou em reator de paredes rígidas, pode-se considerar reação a volume constante. Esta consideração implica em $V = V_0$; ou seja, o volume (V) da mistura em qualquer instante da reação é igual ao volume inicial da mistura (V_0). Substituindo 3.7 em 3.11 obtém-se:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V} \quad (3.12)$$

Sendo $V = V_0$, então:

$$C_A = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V_0} = C_{A0}(1 - X_A) \quad (3.13)$$

Considerando a reação 3.1, obtêm-se, de forma análoga, as expressões para as concentrações dos demais compostos:

$$C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right) \quad (3.14)$$

$$C_C = C_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} X_A \right) \quad (3.15)$$

$$C_D = C_{A0} \left(\theta_D + \frac{d}{a} X_A \right) \quad (3.16)$$

Em geral, não há alimentação de produtos no reator ($\theta_C = \theta_D = 0$), podendo-se simplificar as equações 3.15 e 3.16 da seguinte forma:

$$C_C = \frac{c}{a} C_{A0} X_A \quad (3.17)$$

$$C_D = \frac{d}{a} C_{A0} X_A \quad (3.18)$$

3.3.2. Reações a volume variável

Quando a reação química ocorre em fase gasosa em um reator contínuo ou em batelada com parede móvel, pode haver variação de volume durante a reação. Esta variação será proporcional à variação do número de mols total da reação. Levando-se em conta a reação genérica $aA + bB \rightarrow cC + dD$, pode-se representar o volume reacional em função do número total de mols através da equação de Clapeyron da seguinte forma:

$$V = \frac{NRT}{P} = \frac{(N_A + N_B + N_C + N_D)RT}{P} \quad (3.19)$$

Substituindo 3.7-3.10 em 3.19:

$$V = \left[N_{A0}(1 - X_A) + N_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right) + N_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} X_A \right) + N_{A0} \left(\theta_D + \frac{d}{a} X_A \right) \right] \frac{RT}{P} \quad (3.20)$$

$$V = \left[N_{A0}(1 + \theta_B + \theta_C + \theta_D) + N_{A0} \frac{d+c-b-a}{a} X_A \right] \frac{RT}{P} \quad (3.21)$$

Definindo a grandeza fração molar inicial do reagente limitante 'A' (y_{A0})

$$y_{A0} = \frac{N_{A0}}{N_{T0}} \quad (3.22)$$

$$\text{Sendo: } N_{T0} = N_{A0} + N_{B0} + N_{C0} + N_{D0} \quad (3.23)$$

e substituindo em 3.21:

$$V = \left(N_{T0} + y_{A0} N_{T0} \frac{d+c-b-a}{a} X_A \right) \frac{RT}{P} \quad (3.24)$$

A fração de conversão volumétrica (ε_A), também conhecida como fator de expansão, indica quanto o sistema reacional em estudo se expande ou se contrai, sendo definida como:

$$\varepsilon_A = y_{A0} \delta \quad (3.25)$$

$$\text{Sendo: } \delta = \frac{d+c-b-a}{a} \quad (3.26)$$

Substituindo 3.26 e 3.24:

$$V = (1 + y_{A0}\delta X_A)N_{T0} \frac{RT}{P} \quad (3.27)$$

A equação de Clapeyron pode ser aplicada à condição inicial da reação da seguinte forma:

$$N_{T0} = \frac{P_0V_0}{RT_0} \quad (3.28)$$

Substituindo 3.25 e 3.28 em 3.27, obtém-se a fórmula final de variação de volume em função da conversão do reagente limitante 'A':

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0} \quad (3.29)$$

Sendo $V \neq V_0$ ao longo da reação, deve-se redefinir as equações de concentração para o caso de reação a volume variável, substituindo a equação 3.29 em 3.12:

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V_0(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0}} = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0}} \quad (3.30)$$

Analogamente para os demais componentes:

$$C_B = \frac{C_{A0}(\theta_B + \frac{b}{a}X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0}} \quad (3.31)$$

$$C_C = \frac{C_{A0}(\theta_C + \frac{c}{a}X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0}} \quad (3.32)$$

$$C_D = \frac{C_{A0}(\theta_D + \frac{d}{a}X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0}} \quad (3.33)$$

Comumente, não há alimentação de produtos ($\theta_C = \theta_D = 0$), podendo-se simplificar as equações 3.32 e 3.33 da seguinte forma:

$$C_C = \frac{\frac{c}{a}C_{A0}X_A}{(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0}} \quad (3.34)$$

$$C_D = \frac{\frac{d}{a}C_{A0}X_A}{(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0T}{PT_0}} \quad (3.35)$$

3.4. Exercícios Resolvidos

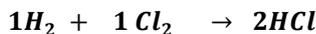
3.4.1. A reação $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ é realizada em fase gasosa a 5 atm em um reator de paredes móveis com concentrações iniciais dos gases hidrogênio e cloro iguais a 3 mol/L e 4 mol/L respectivamente. Determine:

- O reagente limitante
- A concentração de Cl_2 no tempo de meia vida da reação
- A pressão parcial de HCl após 70% de conversão

d) Se 73 g/L de HCl estiverem presentes no início da reação, qual será a conversão quando sua concentração atingir 146 g/L? Massas atômicas: H=1, Cl= 35,5.

Solução

a) Para se determinar o reagente limitante, deve-se comparar a relação entre a quantidade alimentada e o coeficiente estequiométrico para cada reagente:

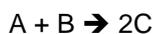


$$\frac{C_{H_2,atim}}{1} \quad \frac{C_{Cl_2,atim}}{1}$$

$$3 \quad 4$$

Dentre as relações, verifica-se que o menor valor obtido foi para o H₂ (3), portanto, este é o reagente que se esgotará primeiro na reação, ou seja, o reagente limitante.

b) Conforme o padrão estabelecido, 'A' é o símbolo usado para o reagente limitante, assim, a reação pode ser reescrita como:



com C_{A0}= 3 mol/L e C_{B0}= 4 mol/L.

Como se trata de uma reação em fase gasosa é possível que haja variação de volume, visto que o reator tem parede móvel. Desta forma, deve-se usar a equação 3.31 para o cálculo de C_{Cl₂}:

$$C_B = \frac{C_{A0}(\theta_B - \frac{b}{a}X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0 T}{P T_0}}$$

No entanto, $\varepsilon_A = y_{A0} \delta = 0$, pois $\delta = \frac{2-1-1}{1} = 0$. Considerando reação isotérmica e pressão constante (T= T₀ e P= P₀), obtém-se:

$$C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \frac{1}{1} X_A \right)$$

Tendo as concentrações de alimentação, calcula-se θ_B :

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{4}{3} = 1,33$$

O tempo de meia-vida corresponde à conversão de 50% do reagente limitante (X_A= 0,5), portanto:

$$C_B = 3(1,33 - 0,5) = 2,49 \frac{mol}{L}$$

c) Não foi deduzida uma correlação entre P_C e X_A, mas a fórmula para C_C é:

$$C_C = C_{A0} \left(\theta_C + \frac{2}{1} X_A \right) \quad (\text{com as mesmas simplificações do item 'b'})$$

Multiplicado esta equação por RT:

$$C_C RT = C_{A0} RT \left(\theta_C + \frac{2}{1} X_A \right)$$

$$P_C = P_{A0} \left(\theta_C + \frac{2}{1} X_A \right)$$

Pela Lei de Dalton:

$$P_{A0} = y_{A0} P$$

$$y_{A0} = \frac{C_{A0}}{C_{A0} + C_{B0}} = \frac{3}{3+4} = 0,43$$

$$P_{A0} = 0,43 \times 5 = 2,15 \text{ atm}$$

Como não há alimentação de HCl ($\theta_c = 0$):

$$P_c = 2,15(0 + 2 \times 0,7) = 3,01 \text{ atm}$$

d) Primeiramente, determinam-se as concentrações molares inicial e final:

$$C_{C0} = \frac{73 \frac{g}{L}}{36,5 \frac{g}{mol}} = 2 \frac{mol}{L}$$

$$C_c = \frac{146 \frac{g}{L}}{36,5 \frac{g}{mol}} = 4 \frac{mol}{L}$$

Conforme mostrado no item 'c':

$$C_c = C_{A0} \left(\theta_c + \frac{2}{1} X_A \right) \rightarrow X_A = \frac{1}{2} \left(\frac{C_c}{C_{A0}} - \theta_c \right)$$

Calcula-se θ_c :

$$\theta_c = \frac{C_{C0}}{C_{A0}} = \frac{2}{3}$$

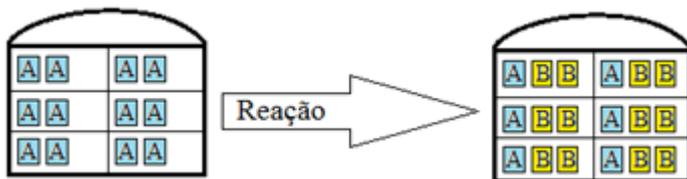
Portanto:

$$X_A = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} - \frac{2}{3} \right) = 0,33$$

3.4.2. Considere a reação $A \rightarrow 2B$ isotérmica em fase gasosa com $N_{A0} = 20$ mol. Construa duas curvas de C_A versus X_A : uma para a reação em um reator de paredes rígidas e outra para um reator de parede móvel, ambos com volume inicial $V_0 = 10$ L.

Solução

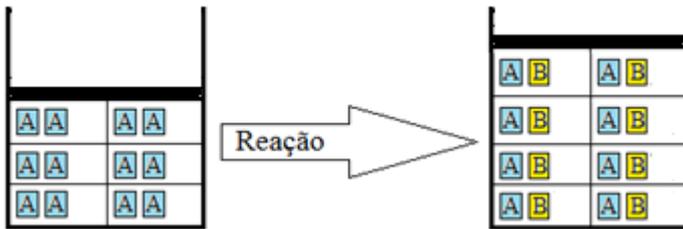
Observa-se que cada mol de A que reage forma 2 mols de B, aumentando o número total de mols da mistura reacional. No reator de paredes rígidas, o gás é fica confinado num volume fixo do início ao fim da reação e este aumento no número total de mols não tem efeito sobre o volume da mistura (porém, a pressão aumenta).



$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V_0} = \frac{20}{10} = 2 \frac{mol}{L}$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 2(1 - X_A)$$

No reator de parede móvel, o aumento do número total de mols faz com que a parede móvel se movimente, aumentando o volume ocupado pelo gás.



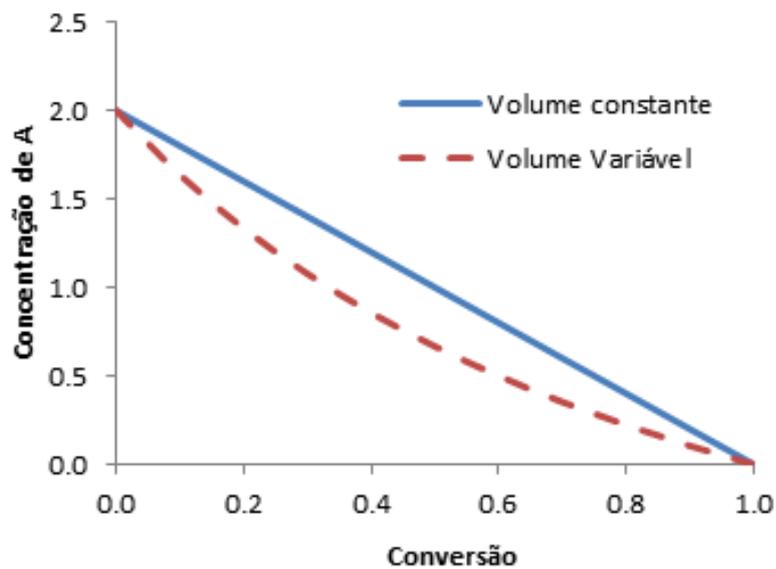
$$C_A = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0 T}{P T_0}}$$

$\delta = \frac{2-1}{1} = 1$; Como só há o reagente 'A' puro no início, sua fração molar é igual a 1 ($y_{A0} = 1$):

$$\varepsilon_A = y_{A0} \delta = 1 \times 1 = 1$$

Como temperatura e pressão são constantes: $P = P_0$ e $T = T_0$:

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)} = \frac{2(1-X_A)}{(1+X_A)}$$



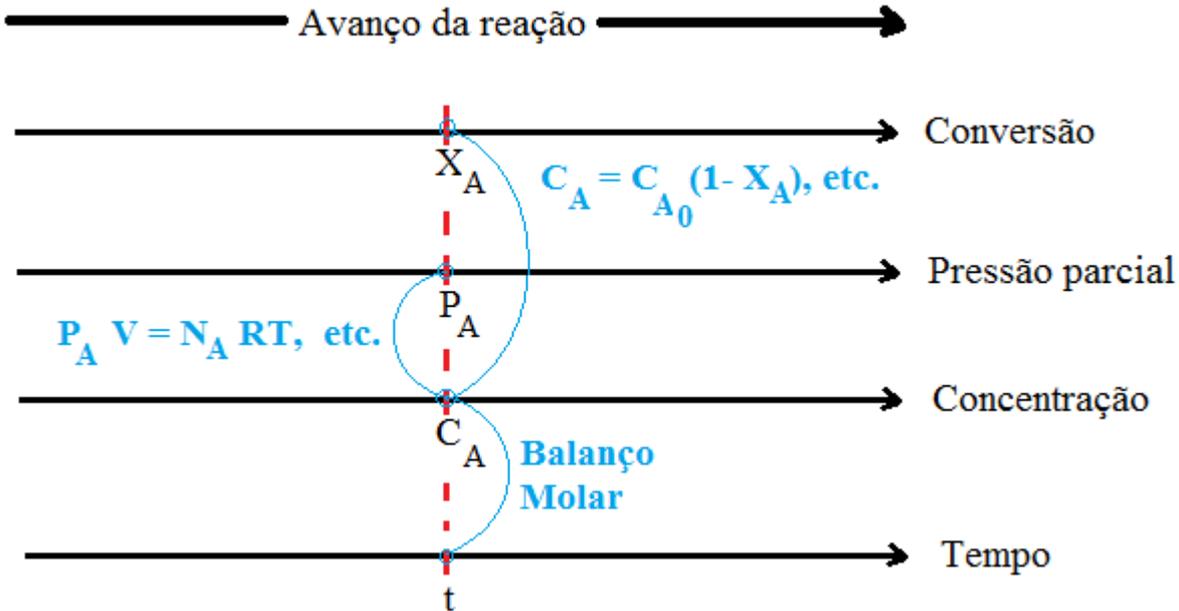
Verifica-se que a concentração do reagente A diminui mais rapidamente no reator de paredes móveis devido ao aumento de volume. Isso faz com que a reação seja mais lenta neste reator. A aplicação das fórmulas de volume variável será vista com mais detalhes na Aula 6.

AULA 4

REAÇÕES IRREVERSÍVEIS A VOLUME CONSTANTE

Nas aulas anteriores foram vistas as correlações entre número de mols e conversão, concentração e conversão e também relações envolvendo pressão parcial em função da conversão. Não há porque se confundir em meio a essas variáveis, visto que todas caminham juntas ao longo da reação. Em outras palavras, numa dada conversão tem-se uma concentração correspondente e uma pressão parcial correspondente (quando se tratar de reação em fase gasosa). Nesta aula introduziremos a variável “tempo de reação”, que também estabelecerá correlações com as demais variáveis através do Balanço Molar.

Figura 4.1 – Variáveis da reação química e suas correlações.



A Figura 4.1 mostra um único instante da reação, ilustrando que, muitas vezes, inúmeros cálculos são realizados, porém, todos para o mesmo ponto da reação. Os cálculos cinéticos, em geral, envolvem dois instantes: o início da reação denotado pelo índice ‘0’ (C_{A0} , N_{A0} , etc.) e o instante ‘t’ (C_A , N_A , etc.).

Neste capítulo será introduzida a principal ferramenta do engenheiro químico para a solução de problemas: a equação de balanço. Existem diferentes equações de balanço, tais como: balanços de massa, energia, forças, etc. Como estão sendo estudadas reações químicas, a equação mais adequada a se utilizar é a do Balanço Molar, a qual possui a seguinte expressão geral:

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} - \text{Consumo} + \text{Produção} \quad (4.1)$$

Nesta expressão, todos os termos possuem unidades de mol por tempo (mol/s, kmol/h, etc.). A seguir é mostrada a definição de cada termo.

Acúmulo: Indica a variação de uma determinada grandeza dentro do sistema reacional em estudo e é representado pela derivada desta grandeza no tempo $\left(\frac{d}{dt}\right)$. Esta derivada está relacionada a variações infinitesimais, nas quais se aplica o conceito de limite (ver livros de cálculo aplicado à engenharia).

Entrada: Representa a vazão molar do componente entrando no sistema reacional.

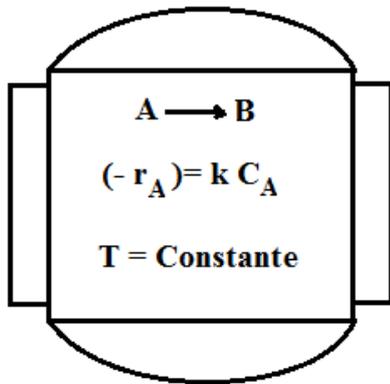
Saída: Representa a vazão molar do componente saindo do sistema reacional.

Consumo: Este termo está relacionado à taxa de “desaparecimento” do componente em estudo devido à reação química.

Produção: Este termo está relacionado à taxa de geração do componente em estudo devido à reação química.

Considere a reação de primeira ordem $A \rightarrow B$ no reator em batelada mostrado na figura 4.2.

Figura 4.2: Representação esquemática de um reator em batelada encamisado.



Volume constante se:

- **Reação em fase líquida**

e / ou

- **Reator de paredes rígidas**

O balanço molar mostrado em 4.1 é aplicado a um único componente da reação. Em geral, aplica-se para o reagente limitante ‘A’, conforme descrito a seguir.

Como a reação é conduzida em batelada, não há vazões de entrada e saída no reator:

$$\mathbf{Entrada = Saída = 0}$$

A termo produção também é zero, pois “A” é um reagente e só é consumido pela reação $A \rightarrow B$, não havendo outra reação que o produza. De acordo com a equação 1.2, a taxa de consumo de A no reator todo é $(-r_A)V$. Assim, o balanço molar para “A” fica:

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 - 0 - (-r_A)V + 0 \quad (4.2)$$

Substituindo a equação de velocidade no balanço:

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A V \quad (4.3)$$

Esta é a equação diferencial que representa a reação de primeira ordem $A \rightarrow B$ em um reator em batelada. Para se ter uma solução na forma de equação algébrica, deve-se integrar 4.3. Como a reação é isotérmica e realizada a volume constante, k e V são constantes nesta equação. No caso da equação 4.3, a solução pode ser expressa de formas diferentes, aqui serão mostradas as 3 formas mais usuais: $N_A = f(t)$, $C_A = f(t)$ e $X_A = f(t)$.

4.1. Reações de primeira ordem $A \rightarrow$ Produtos (Integração em N_A)

A integração pode ser feita em N_A , substituindo $C_A = \frac{N_A}{V}$ em 4.3:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \frac{N_A}{V} V = -kN_A \quad (4.4)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$\int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{1}{N_A} dN_A = -k \int_0^t dt \quad (4.5)$$

$$\ln\left(\frac{N_A}{N_{A0}}\right) = -kt \quad (4.6)$$

$$N_A = N_{A0} \exp(-kt) \quad (4.7)$$

4.2. Reações de primeira ordem A → Produtos (Integração em C_A)

Rearranjando 4.3:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = -kC_A \quad (4.8)$$

Sendo $\frac{1}{V}$ constante, sabe-se que: $\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{d(\frac{1}{V}N_A)}{dt}$. Porém, $\frac{1}{V}N_A = C_A$:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A \quad (4.9)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A} dC_A = -k \int_0^t dt \quad (4.10)$$

$$C_A = C_{A0} \exp(-kt) \quad (4.11)$$

4.3. Reações de primeira ordem A → Produtos (Integração em X_A)

Substituindo C_A = C_{A0}(1 - X_A) e sua derivada:

$$dC_A = d[C_{A0}(1 - X_A)] = dC_{A0} - C_{A0}dX_A = -C_{A0}dX_A \quad (4.12)$$

em 4.9:

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -kC_{A0}(1 - X_A) \quad (4.13)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = k \int_0^t dt \quad (4.14)$$

No apêndice há um formulário de integrais para ser consultado quando se tratar de integrais envolvendo regra da cadeia e outras mais complicadas. No caso do primeiro membro da equação 4.14, usa-se a integral A1 do formulário:

$$\ln \frac{1}{1-X_A} = kt \quad (4.15)$$

$$X_A = 1 - \exp(-kt) \quad (4.16)$$

4.4. Reações de segunda ordem A + B → Produtos

O balanço molar para o caso de uma reação envolvendo dois reagentes em reator batelada também segue a equação 4.2. Considerando a lei de velocidade $(-r_A) = kC_A C_B$, obtém-se:

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A C_B V \quad (4.17)$$

Como V é constante:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A C_B \quad (4.18)$$

Como C_B também é variável, não é possível fazer a integração em dC_A . Desta forma, substitui-se:

$$dC_A = -C_{A0} dX_A$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \frac{1}{1} X_A \right)$$

em 4.18:

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -kC_{A0}(1 - X_A)C_{A0}(\theta_B - X_A) \quad (4.19)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta_B-X_A)} = kC_{A0} \int_0^t dt \quad (4.20)$$

Se $\theta_B \neq 1$, a equação 4.20 corresponde à integral A8 do formulário, obtendo-se:

$$\frac{1}{(\theta_B-1)} \ln \frac{\theta_B-X_A}{\theta_B(1-X_A)} = kC_{A0}t \quad (4.21)$$

Se $\theta_B = 1$:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = kC_{A0} \int_0^t dt \quad (4.22)$$

resultando na integral A3 do formulário:

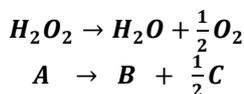
$$\frac{X_A}{1-X_A} = kC_{A0}t \quad (4.23)$$

Os casos aqui mostrados são apenas exemplos, no entanto, verifica-se que a expressão final da conversão em função do tempo depende de fatores como a estequiometria da reação, a lei cinética, o tipo de reator, dentre outros. Portanto, não é prático memorizar as equações finais referentes aos diferentes casos possíveis. Recomenda-se desenvolver o balanço molar para cada situação, partindo-se sempre da equação geral 4.1.

4.5. Exercícios Resolvidos

4.5.1. Calcule o tempo de meia-vida e a constante de velocidade para a decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa 0,02 molar de iodeto de potássio a 25°C, sabendo que nessas condições, 33,8% da quantidade inicial do mesmo é decomposta em 15 min em reação de primeira ordem.

Solução



Aplicando o balanço molar:

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A V$$

Conforme descrito no item 4.3:

$$\ln \frac{1}{1-X_A} = kt$$

Utilizando-se os dados do enunciado, calcula-se k:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-X_A} = \frac{1}{15} \ln \frac{1}{1-0,338} = 0,0275 \text{ min}^{-1}$$

E então calcula-se o tempo de meia-vida:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-X_A} = \frac{1}{0,0275} \ln \frac{1}{1-0,5} = 25,2 \text{ min}$$

4.5.2. Ácido salicílico reage com anidrido acético para formar Ácido acetilsalicílico (Aspirina) e ácido acético a 90°C em reator de paredes rígidas. Esta reação possui $k=0,3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ e pode ser representada como $A + B \rightarrow C + D$. As concentrações iniciais são: $C_{A0}=2,8 \text{ mol/L}$, $C_{B0}=2,8 \text{ mol/L}$ e $C_{D0}=4,2 \text{ mol/L}$. Determine a concentração de cada componente após 2h de reação. Quanto tempo levará para a concentração de ácido salicílico atingir 0,14 mol/L?

Solução

Balanço molar para A

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A C_B V$$

Desenvolvendo conforme o item 4.4 para $\theta_B = 1$:

$$\frac{X_A}{1-X_A} = kC_{A0}t$$

$$X_A = \frac{kC_{A0}t}{1+kC_{A0}t} = \frac{0,3 \times 2,8 \times 2}{1+0,3 \times 2,8 \times 2} = 0,63$$

$$\theta_D = \frac{4,2}{2,8} = 1,5$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) = 2,8(1 - 0,63) = 1,045 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X_A \right) = 2,8(1 - 0,63) = 1,045 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_C = C_{A0} \left(\theta_C + \frac{c}{a} X_A \right) = 2,8(0 + 0,63) = 1,764 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_D = C_{A0} \left(\theta_D + \frac{d}{a} X_A \right) = 2,8(1,5 + 0,63) = 5,964 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Conversão para a concentração de A de 0,14 mol/L:

$$0,14 = 2,8(1 - X_A)$$

$$X_A = 0,95$$

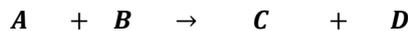
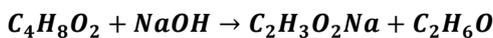
Substituindo na equação de balanço:

$$\frac{0,95}{1-0,95} = 0,3 \times 2,8t \rightarrow t = 22,62 \text{ h}$$

4.5.3. Uma solução aquosa de acetato de etila é saponificada com hidróxido de sódio. A concentração inicial do acetato de etila é 5 g/L e da soda cáustica é 0,1 normal. Valores da constante de velocidade em L/(mol.min) são dados: k= 23,5 a 0°C; k= 92,4 a 20°C. A reação é essencialmente irreversível. Estime o tempo necessário para saponificar 95% do Ester a 40°C.

Solução

$C_4H_8O_2$ é limitante, portanto:



Concentrações molares iniciais:

$$C_{A0} = \frac{5 \left(\frac{g}{L}\right)}{88 \left(\frac{g}{mol}\right)} = 0,057 \frac{mol}{L}; C_{B0} = 0,1 \frac{mol}{L} \rightarrow \theta_B = \frac{0,1}{0,057} = 1,76$$

Determinação da energia de ativação (combinação da Lei de Arrhenius para duas temperaturas)

$$k_2 = k_1 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$23,5 = 92,4 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273} \right) \right] \rightarrow \frac{E}{R} = 5475,7 \text{ K}$$

Calculo de k a 40°C (313 K)

$$k = 92,4 \exp \left[5475,7 \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{313} \right) \right] = 305 \frac{L}{mol.min}$$

Balanço molar para A

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A C_B V$$

Conforme mostrado em 4.4:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta_B - X_A)} = kC_{A0} \int_0^t dt$$

Como $\theta_B \neq 1$, obtém-se:

$$\frac{1}{(\theta_B - 1)} \ln \frac{\theta_B - X_A}{\theta_B(1 - X_A)} = kC_{A0} t$$

$$t = \frac{1}{kC_{A0}(\theta_B - 1)} \ln \frac{\theta_B - X_A}{(\theta_B(1 - X_A))} = \frac{1}{305 \times 0,057 \times (1,76 - 1)} \ln \frac{1,76 - 0,95}{1,76(1 - 0,95)} = 0,168 \text{ min (10 s)}$$

AULA 5

REAÇÕES REVERSÍVEIS A VOLUME CONSTANTE

5.1. Constantes e conversão de equilíbrio

As reações reversíveis têm, como característica principal, uma conversão máxima de equilíbrio. De modo geral, todas as reações apresentam um equilíbrio químico. As reações cuja conversão de equilíbrio se situa muito próximo de $X_A = 1$ são chamadas de irreversíveis. Já as reações reversíveis possuem, comumente, conversões de equilíbrio consideravelmente menores que 1. Considerando a reação elementar $2A \rightleftharpoons 2B + C$, pode-se escrever a constante de equilíbrio como:

$$K_C = \frac{C_{Ce}C_{Be}^2}{C_{Ae}^2} \quad (5.1)$$

Pela equação de Clapeyron, sabe-se que:

$$C_{Ae} = \frac{P_{Ae}}{RT}, \quad C_{Be} = \frac{P_{Be}}{RT} \quad \text{e} \quad C_{Ce} = \frac{P_{Ce}}{RT}$$

Substituindo em 5.1:

$$K_C = \frac{1}{RT} \frac{P_{Ce}P_{Be}^2}{P_{Ae}^2} \quad (5.2)$$

Define-se a constante de equilíbrio em termos de pressão parcial (K_P) dividindo-se o produto das pressões parciais dos produtos pelo produto das pressões parciais dos reagentes, todas elevadas aos respectivos coeficientes estequiométricos:

$$K_P = \frac{P_{Ce}P_{Be}^2}{P_{Ae}^2} \quad (5.3)$$

Substituindo em 5.2:

$$K_C = \frac{K_P}{RT} \quad (5.4)$$

Em reações reversíveis, as fórmulas de concentração deduzidas no capítulo 2 são válidas desde o início da reação até o ponto de equilíbrio. Aplicando-se tais fórmulas no ponto de equilíbrio da reação $2A \rightleftharpoons 2B + C$ a volume constante, tem-se:

$$C_{Ae} = C_{A0}(1 - X_{Ae}) \quad C_{Be} = \frac{2}{2} C_{A0}X_{Ae} \quad C_{Ce} = \frac{1}{2} C_{A0}X_{Ae}$$

Substituindo em 5.1:

$$K_C = \frac{\frac{1}{2}C_{A0}X_{Ae}(C_{A0}X_{Ae})^2}{C_{A0}^2(1-X_{Ae})^2} \quad (5.5)$$

$$K_C = \frac{C_{A0}X_{Ae}^3}{2(1-X_{Ae})^2} \quad (5.6)$$

As correlações 5.4 e 5.6 são válidas somente para a reação elementar $2A \rightleftharpoons 2B + C$.

Para outras estequiometrias, estas correlações devem ser redefinidas seguindo-se as etapas 5.1-5.6.

5.2. Variação de K_c com a temperatura

Considerando uma reação elementar reversível qualquer, pode-se escrever a lei de Arrhenius para a constante de velocidade da reação direta nas temperaturas T_1 e T_2 :

$$k_{d1} = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT_1}\right) \quad (5.7)$$

$$k_{d2} = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT_2}\right) \quad (5.8)$$

Dividindo 5.8 por 5.7:

$$k_{d2} = k_{d1} \exp\left[\frac{E_d}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (5.9)$$

Analogamente para a reação inversa:

$$k_{I2} = k_{I1} \exp\left[\frac{E_I}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (5.10)$$

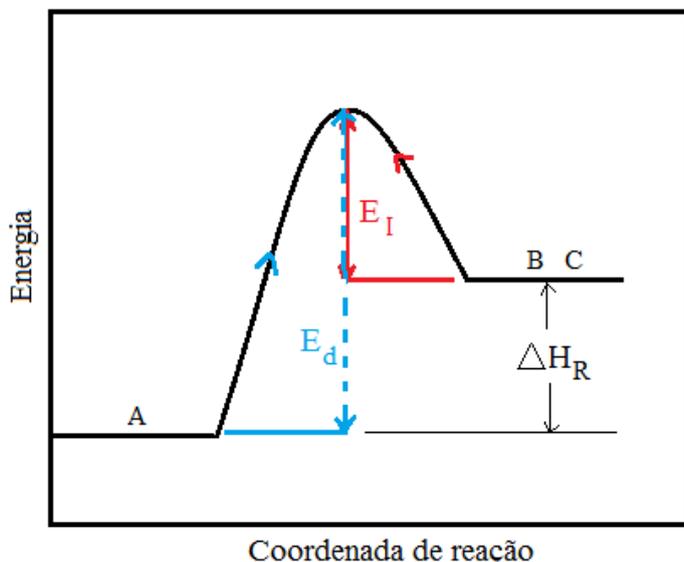
Dividindo-se 5.9 por 5.10:

$$\frac{k_{d2}}{k_{I2}} = \frac{k_{d1}}{k_{I1}} \exp\left[\frac{E_d - E_I}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (5.11)$$

$$K_{C2} = K_{C1} \exp\left[\frac{E_d - E_I}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (5.12)$$

Sendo que K_{C2} e K_{C1} são as constantes de equilíbrio para as temperaturas T_2 e T_1 respectivamente. A Figura 5.1 apresenta um diagrama de energias para uma reação elementar reversível.

Figura 5.1 – Diagrama de energias de uma reação elementar reversível



Sabendo-se a diferença entre os níveis de energia dos reagentes e dos produtos é a entalpia de reação (ou calor de reação, ΔH_R), conclui-se que:

$$\Delta H_R = E_d - E_I \quad (5.13)$$

$$K_{C2} = K_{C1} \exp \left[\frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (5.14)$$

5.3. Balanço Molar

As correlações envolvendo o avanço da reação com o tempo de reação para reações reversíveis a volume constante seguem o mesmo procedimento algébrico apresentado na aula 4. A diferença reside no termo de consumo no balanço molar para o reagente limitante, conforme mostrado a seguir. Considere a reação elementar:



Conforme visto na seção 2.2, sua equação de velocidade pode ser escrita como:

$$(-r_A) = (-r_A)_d - (+r_A)_I = k_d C_A C_B - k_I C_C^2 \quad (5.16)$$

Aplicando-se o balanço molar para 'A' (equação 4.1) num reator em batelada a volume constante, tem-se:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(k_d C_A C_B - k_I C_C^2) V \quad (5.17)$$

Como o volume é constante:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_d C_A C_B + k_I C_C^2 \quad (5.18)$$

Sabe-se que, para reação elementar, é válida a relação:

$$K_C = \frac{k_d}{k_I} \rightarrow k_I = \frac{k_d}{K_C}, \text{ portanto:}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_d \left(C_A C_B - \frac{C_C^2}{K_C} \right) \quad (5.19)$$

Substituindo

$$dC_A = -C_{A0} dX_A$$

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$$

$$C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \frac{1}{1} X_A \right)$$

$$C_C = \frac{2}{1} C_{A0} X_A \quad (\text{Supondo que não há alimentação de C})$$

em 5.19:

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -k_d \left[C_{A0}(1 - X_A)C_{A0} \left(\theta_B - \frac{1}{1} X_A \right) - \frac{\left(\frac{2}{1} C_{A0} X_A \right)^2}{K_C} \right] \quad (5.20)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k_d C_{A0} \left[(1 - X_A)(\theta_B - X_A) - \frac{4X_A^2}{K_C} \right] \quad (5.21)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k_d C_{A0} \left[\theta_B - X_A - \theta_B X_A + X_A^2 - \frac{4X_A^2}{K_C} \right] \quad (5.22)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\left[\left(1 - \frac{4}{K_C} \right) X_A^2 - (1 + \theta_B) X_A + \theta_B \right]} = k_d C_{A0} \int_0^t dt \quad (5.23)$$

Esta integral é resolvida através das equações A10-A11 do formulário:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{[aX_A^2 + bX_A + c]} = \frac{-2}{2aX_A + b} + \frac{2}{b} \quad \text{para } b^2 = 4ac \quad (A10)$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{[aX_A^2 + bX_A + c]} = \frac{1}{a(p-q)} \ln \left(\frac{q X_A - p}{p X_A - q} \right) \quad \text{para } b^2 > 4ac \quad (A11)$$

Sendo que, para este caso:

$$a = \left(1 - \frac{4}{K_C} \right)$$

$$b = -(1 + \theta_B)$$

$$c = \theta_B$$

De forma semelhante ao que foi apresentado na Aula 4, a dedução aqui mostrada é apenas um exemplo dentre as diversas reações com diferentes estequiometrias e leis de velocidade. Assim, a maneira correta de se abordar um problema de cinética química, seja de reação reversível ou irreversível, é aplicando o balanço molar.

5.4. Exercícios Resolvidos

5.4.1. A reação reversível em fase líquida $A + B \rightleftharpoons C$ está sendo realizada em um reator batelada ideal, operando isotermicamente a 150°C. As concentrações iniciais de A e B são 2 e 3 mol/L respectivamente. A concentração inicial de C é zero. A equação da taxa é $-r_A = k_d C_A C_B - k_I C_C$. O valor de k_d a 150°C é de 0,2 L/(mol.h). O valor da constante de equilíbrio para as reações como escritas é igual a 10 L/mol nesta temperatura

- Quanto tempo é necessário para a conversão de A atingir 50% a 150°C
- Quanto tempo é necessário para a conversão de A atingir 95% a 150°C
- Quanto tempo é necessário para a conversão de A atingir 50% a 250°C (DADOS: $E_d = 3500$ cal/mol; $\Delta H_R = 1000$ cal/mol)

Solução

a) Balanço molar para A

$$\frac{dN_A}{dt} = -(k_d C_A C_B - k_I C_C) V$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_d \left(C_A C_B - \frac{C_C}{K_C} \right)$$

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -k_d C_{A0} \left[C_{A0} (1 - X_A) (\theta_B - X_A) - \frac{X_A}{K_C} \right]$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{\left[C_{A0} \theta_B - X_A \left(C_{A0} + C_{A0} \theta_B + \frac{1}{K_C} \right) + C_{A0} X_A^2 \right]} = k_d \int_0^t dt$$

Aplicando a integral A11:

$$a = C_{A0} = 2$$

$$b = - \left(C_{A0} + C_{A0} \theta_B + \frac{1}{K_C} \right) = - \left(2 + 2x \frac{3}{2} + \frac{1}{10} \right) = -5,1$$

$$c = C_{A0} \theta_B = 2x \frac{3}{2} = 3$$

Raízes: p= 1,63; q= 0,92

$$\frac{1}{a(p-q)} \ln \left(\frac{q X_A - p}{p X_A - q} \right) = k_d t$$

$$t = \frac{1}{0,2x2x(1,63-0,92)} \ln \left(\frac{0,92}{1,63} x \frac{0,5-1,63}{0,5-0,92} \right) = 1,47 \text{ h}$$

b) Para $X_A = 0,95$:

$$t = \frac{1}{0,2x2x(1,63-0,92)} \ln \left(\frac{0,92}{1,63} x \frac{0,95-1,63}{0,95-0,92} \right) = 3,52 \ln(-12,8) \quad (\text{Indeterminado})$$

O ln de valor negativo indica que o tempo não pode ser calculado para esta condição, o que pode ser confirmado calculando-se a conversão de equilíbrio:

$$K_C = \frac{C_{Ce}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{C_{A0} X_{Ae}}{C_{A0}^2 (1 - X_{Ae}) (\theta_B - X_{Ae})}$$

$$C_{A0} X_A^2 - \left(C_{A0} + C_{A0} \theta_B + \frac{1}{K_C} \right) X_A + C_{A0} \theta_B = 0 \rightarrow \text{Raízes: } X_A = 1,63; X_A = 0,92$$

Obtém-se uma conversão de equilíbrio, o que indica que, nas condições propostas no enunciado, a conversão de 95% nunca será atingida.

c) Cálculo de k_d e K_C a 250 °C:

$$k_d = k_{d1} \exp \left[\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] = 0,2 \exp \left[\frac{3500}{1,987} \left(\frac{1}{423} - \frac{1}{523} \right) \right] = 0,44 \frac{L}{\text{mol.h}}$$

$$K_C = K_{C1} \exp \left[\frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] = 10 \exp \left[\frac{1000}{1,987} \left(\frac{1}{423} - \frac{1}{523} \right) \right] = 12,55 \frac{L}{\text{mol}}$$

Calculo do tempo para conversão de 50% a 250°C:

$$a = C_{A0} = 2$$

$$b = - \left(C_{A0} + C_{A0} \theta_B + \frac{1}{K_C} \right) = - \left(2 + 2x \frac{3}{2} + \frac{1}{12} \right) = -5,1$$

$$c = C_{A0} \theta_B = 2x \frac{3}{2} = 3$$

Raízes: p= 1,63; q= 0,92

$$t = \frac{1}{0,44x2x(1,63-0,92)} \ln \left(\frac{0,92}{1,63} x \frac{0,5-1,63}{0,5-0,92} \right) = 0,668 \text{ h}$$

Conclui-se que, nas condições estudadas, um aumento de 100°C reduz o tempo de reação de 1,47h para 0,668h.

5.4.2. Um kmol de monóxido de carbono reage com 0,5 kmol de oxigênio para formar uma mistura em equilíbrio de CO₂, CO e O₂, partindo-se de uma alimentação a 2500K e 10 atm em um reator de paredes rígidas. Determine a composição de equilíbrio em termos de frações em mol. Deduza a equação que expressa o tempo de reação em função da conversão. Considere reação de ordem 1 para cada componente. Dados: $2CO + O_2 \xrightleftharpoons[k_I]{k_d} 2CO_2$;

$$K_P = \frac{k_d}{k_I} = 0,0363 \text{ atm}^{-1}.$$

Solução



$$C_{Ae} = C_{A0}(1 - X_{Ae}) \quad (x \text{ RT})$$

$$C_{Ae}RT = C_{A0}RT(1 - X_{Ae}) \quad \rightarrow \quad P_{Ae} = P_{A0}(1 - X_{Ae})$$

Analogamente:

$$P_{Be} = P_{A0}(0,5 - 0,5X_{Ae}) \quad ; \quad P_{Ce} = P_{A0}X_{Ae}$$

$$y_{A0} = \frac{N_{A0}}{N_{A0}+N_{B0}} = \frac{1}{1+0,5} = 0,667 \rightarrow P_{A0} = y_{A0}P = 0,667 \times 10 = 6,67 \text{ atm}$$

$$K_P = \frac{(P_{A0}X_{Ae})^2}{[P_{A0}(1-X_{Ae})]^2 P_{A0}(0,5-0,5X_{Ae})} = \frac{(X_{Ae})^2}{0,5P_{A0}(1-X_{Ae})^3}$$

$$-0,121X_{Ae}^3 - 0,637X_{Ae}^2 - 0,363X_{Ae} + 0,121 = 0 \rightarrow \text{Raízes: } X_{Ae} = 0,23; X_{Ae} = -4,56; X_{Ae} = -0,94$$

$$P_{Ae} = P_{A0}(1 - X_{Ae}) = 6,67(1 - 0,23) = 5,14 \text{ atm}$$

$$P_{Be} = P_{A0}(0,5 - 0,5X_{Ae}) = 6,67(0,5 - 0,5 \times 0,23) = 2,57 \text{ atm}$$

$$P_{Ce} = P_{A0}X_{Ae} = 6,67 \times 0,23 = 1,53 \text{ atm}$$

$$y_{Ae} = \frac{P_{Ae}}{P_{Ae}+P_{Be}+P_{Ce}} = \frac{5,14}{5,14+2,57+1,53} = 0,56 \rightarrow$$

$$\text{Analogamente: } y_{Be} = 0,28 \text{ e } y_{Ce} = 0,16$$

Balço molar para A:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(k_d C_A C_B - k_I C_C)V$$

Desenvolvendo conforme 5.17-5.23:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{0,5C_{A0}X_A^2 - (0,5C_{A0} + C_{A0}\theta_B + \frac{1}{K_C})X_A + C_{A0}\theta_B} = k_d \int_0^t dt$$

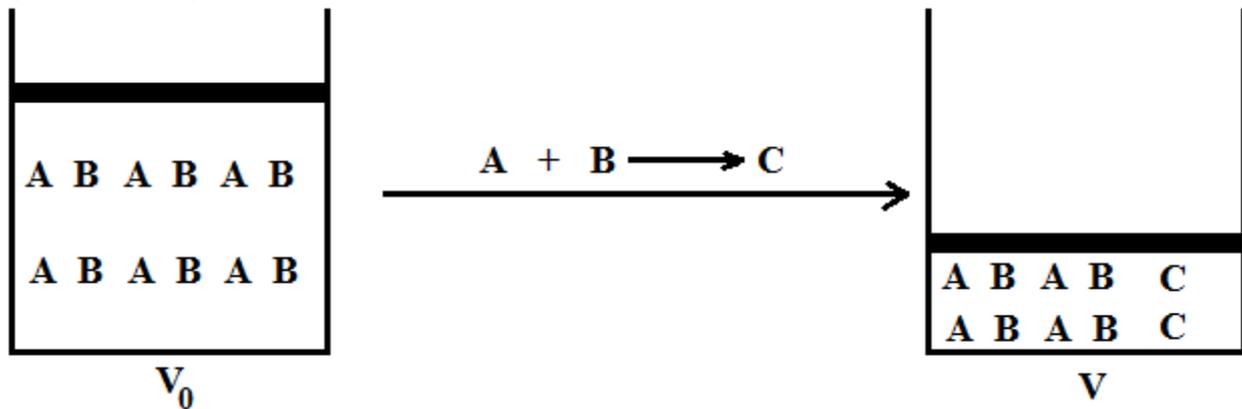
$$\frac{1}{0,01627(10,16-0,1014)} \ln \left[\frac{0,1014(X_A-10,16)}{10,16(X_A-0,1014)} \right] = k_d t$$

AULA 6

REAÇÕES IRREVERSÍVEIS A VOLUME VARIÁVEL

As reações em fase líquida foram consideradas reações a volume constante, pois o líquido não possui uma dilatação considerável durante a reação química. No presente capítulo serão estudadas reações em fase gasosa, ou seja, reações em que pode ocorrer variação considerável de volume. Quando se fala em variação de volume, entende-se pela diferença entre o volume de uma porção de gás no início da reação e num determinado instante após o início, conforme mostrado a seguir.

Figura 6.1 – Reação com variação de volume.



Conforme descrito na seção 3.3.2, essa variação de volume é dada pela equação:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0 T}{P T_0} \quad (6.1)$$

$$\varepsilon_A = y_{A0} \delta \quad (6.2)$$

$$\delta = \frac{c-b-a}{a} \quad (6.3)$$

Sendo V , T e P , volume, pressão e temperatura respectivamente e o índice '0' indica a condição inicial. X_A é a conversão do reagente limitante e ε_A é a fração de conversão volumétrica (ou fator de expansão). Na reação mostrada na figura 6.1, para uma alimentação com 50% de B e 50% de A ($y_{A0} = 0,5$), o balanço molar em reator de paredes móveis se desenvolve da seguinte forma:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k C_A C_B V \quad (\text{Supondo reação elementar}) \quad (6.4)$$

Como o volume varia durante a reação, a relação $\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{d(\frac{1}{V} N_A)}{dt}$ não é mais válida! Porém, sabe-se que $C_A = \frac{N_A}{V}$ e $C_B = \frac{N_B}{V}$:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} V = -k \frac{N_A N_B}{V} \quad (6.5)$$

Substituindo

$$dN_A = -N_{A0} X_A$$

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A)$$

$$N_B = N_{A0} \left(\theta_B - \frac{1}{1} X_A \right)$$

em 6.5:

$$-N_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -k \frac{N_{A0}(1-X_A)N_{A0} \left(\theta_B - \frac{1}{1} X_A \right)}{V} \quad (6.6)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k \frac{N_{A0}(1-X_A)(\theta_B - X_A)}{V} \quad (6.7)$$

Substituindo 6.1 em 6.7:

$$\frac{dX_A}{dt} = k \frac{N_{A0}(1-X_A)(\theta_B - X_A)}{V_0(1+\varepsilon_A X_A) \frac{P_0 T}{P T_0}} \quad (6.8)$$

Supondo temperatura e pressão constantes ($T=T_0$ e $P=P_0$):

$$\frac{dX_A}{dt} = k \frac{N_{A0}(1-X_A)(\theta_B - X_A)}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)} = k \frac{C_{A0}(1-X_A)(\theta_B - X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)} \quad (6.9)$$

Para $C_{A0}=C_{B0}$: $\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = 1$

Na reação em questão: $\delta = \frac{c-b-a}{a} = \frac{1-1-1}{1} = -1$; $\varepsilon_A = y_{A0}\delta = 0,5x(-1) = -0,5$

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)}{(1-X_A)^2} dX_A = kC_{A0} \int_0^t dt \quad (6.10)$$

Para este caso, usa-se a integral A6 do formulário:

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} - \varepsilon_A \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) \quad (6.11)$$

Substituindo em 6.10:

$$\frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} - \varepsilon_A \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) = kC_{A0}(t - 0) \quad (6.12)$$

Para a condição inicial aqui exemplificada:

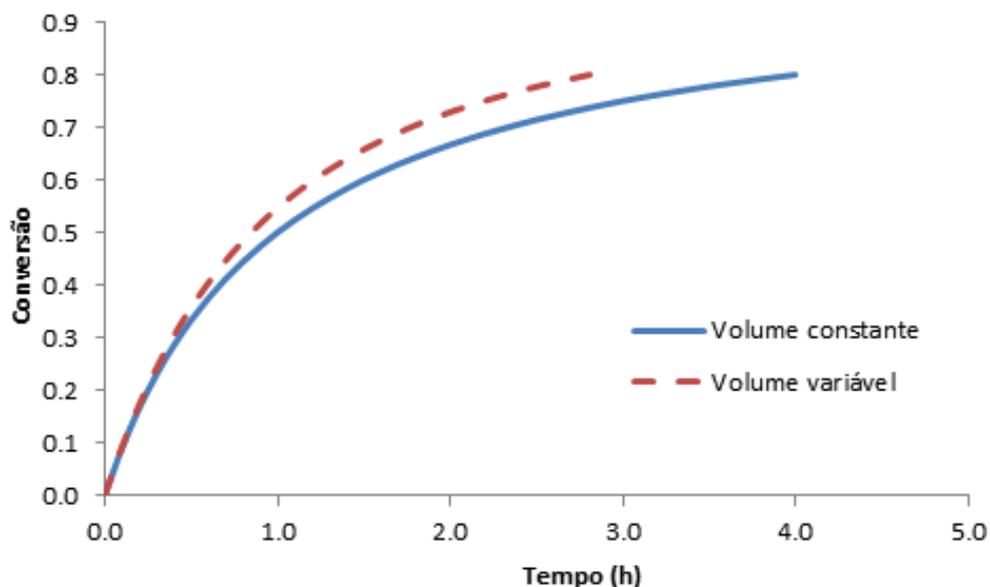
$$\frac{0,5X_A}{1-X_A} + 0,5 \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) = kC_{A0}t \quad (6.13)$$

Caso esta mesma reação fosse conduzida a volume constante, a expressão final seria:

$$\frac{X_A}{1-X_A} = kC_{A0}t \quad (6.14)$$

A Figura 6.2 mostra uma comparação entre os processos a volume constante (6.14) e a volume variável (6.13).

Figura 6.2 – Comparação entre os processos a volume constante e volume variável



No exemplo de reação a volume variável aqui apresentado, houve contração de volume ($\epsilon_A = -0,5$), acarretando em concentrações mais altas em relação ao processo a volume constante. Pela lei de velocidade, concentrações elevadas de reagentes resultam em maiores taxas de reação, o que explica o comportamento observado na figura 6.2.

6.1. Exercícios Resolvidos

6.1.1. Considere a reação $2M + 3Q + T \rightarrow 3N + D$ ocorrendo em um reator em batelada. Determine a fração de conversão volumétrica para uma alimentação de 100 kg de cada reagente. Massas molares: $M= 40$, $Q= 17$, $T= 29$ g/mol.

Solução

Calculando os números de mols iniciais:

$$N_{M0} = \frac{m_{M0}}{M_M} = \frac{100}{40} = 2,5 \text{ kmol}$$

$$N_{Q0} = \frac{m_{Q0}}{M_Q} = \frac{100}{17} = 5,88 \text{ kmol}$$

$$N_{T0} = \frac{m_{T0}}{M_T} = \frac{100}{29} = 3,45 \text{ kmol}$$

Determinação do reagente limitante:



$$\frac{N_{M0}}{2} \quad \frac{N_{Q0}}{3} \quad \frac{N_{T0}}{1}$$

$$1,25 \quad 1,96 \quad 3,45$$

Verifica-se que a menor relação foi obtida para M (1,25), portanto M é o reagente limitante. Calcula-se então, a fração molar do reagente limitante no início:

$$y_{M0} = \frac{N_{M0}}{N_{M0} + N_{Q0} + N_{T0}} = \frac{2,5}{2,5 + 5,88 + 3,45} = 0,21$$

A relação entre coeficientes estequiométricos é:

$$\delta = \frac{1+3-2-3-1}{2} = -1$$

Portanto:

$$\varepsilon_M = 0,21x(-1) = -0,21$$

6.1.2. Uma reação de primeira ordem em fase gasosa, $A \rightarrow 3R$, foi estudada num reator em batelada à pressão constante de 2 atm. Alimentando-se 'A' puro, o volume aumenta 75% em 15 min. Se a reação fosse conduzida em um reator a volume constante, qual seria o tempo necessário para se atingir a pressão de 3 atm? Se a alimentação fosse 70% de A e 30% de Hélio (inerte), qual seria o aumento de volume após 15 min para $P=2\text{atm}$?

Solução

Balanco molar para A

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A V = -kN_A$$

$$N_A = N_{A0} \exp(-kt)$$

Substituindo $N_A = N_{A0}(1 - X_A)$:

$$N_{A0}(1 - X_A) = N_{A0} \exp(-kt)$$

$$X_A = 1 - \exp(-kt)$$

Considerando processo isotérmico:

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0}{P}$$

Condição 1: $P=2\text{ atm}$ (cte)

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \varepsilon_A X_A)$$

$$\frac{V-V_0}{V_0} = 0,75 \rightarrow \frac{V}{V_0} = 1,75$$

$$\delta = \frac{3-1}{1} = 2; y_{A0} = 1 \text{ ('A' Puro)} \rightarrow \varepsilon_A = 2x1 = 2$$

$$1,75 = (1 + 2X_A) \rightarrow X_A = 0,375 \text{ (Corresponde a } t = 15 \text{ min)}$$

Substituindo na equação de balanço:

$$0,375 = 1 - \exp(-kx15) \rightarrow k = 0,0313 \text{ min}^{-1}$$

Condição 2 ($V=\text{cte}$)

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0}{P}$$

$$\text{Sendo } V = V_0: 1 = (1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0}{P} \rightarrow X_A = \left(\frac{P}{P_0} - 1\right) \frac{1}{\varepsilon_A} = \left(\frac{3}{2} - 1\right) \frac{1}{2} = 0,25$$

$$\text{Substituindo na equação de balanço: } 0,25 = 1 - \exp(-0,0313xt) \rightarrow t = 9,19 \text{ min}$$

Condição 3: $P = 2 \text{ atm (cte)} - 30\% \text{ Inerte}$

$$\delta = \frac{3-1}{1} = 2; \quad y_{A0} = 0,7 \text{ (70\% 'A' e 30\% inerte)} \rightarrow \varepsilon_A = 2 \times 0,7 = 1,4$$

Conforme calculado anteriormente, a conversão após 15 min é: $X_A = 0,375$
Substituindo na equação de variação de volume:

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \varepsilon_A X_A) = (1 + 1,4 \times 0,375) = 1,525 \rightarrow V = 1,525 V_0 \text{ (Aumento de 52,5\%)}$$

Verifica-se que, para reação de primeira ordem com um único reagente, a expressão de balanço molar é independente do volume. Assim, esta expressão foi aplicada tanto para a condição a volume variável quanto à condição a volume constante.

6.1.3. A reação irreversível $A + B \rightarrow R$, homogênea e em fase gasosa está ocorrendo isotermicamente em um reator batelada ideal, com volume constante. A temperatura é de 200°C e a pressão total inicial é de 3 atm. A composição inicial é: 40% molar de A, 40% molar de B e 20% molar de N_2 . A reação obedece a equação de taxa $-r_A = k C_A C_B$. A 100°C , $k = 0,0188 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$. A energia de ativação da reação é 85 kJ/mol.

- Qual é o valor da constante de taxa a 200°C ?
- Qual é a conversão de A após 30 min?
- Qual é a pressão total no reator após 30 min?
- Se a reação fosse conduzida a volume variável, qual seria a conversão após 30 min?

Solução

a) Aplicando a Lei de Arrhenius:

$$k = k_1 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] = 0,0188 \exp \left[\frac{85000}{8,314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{473} \right) \right] = 6,18 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$$

b) Cálculo de ε_A :

$$y_{A0} = 0,4; \quad \delta = \frac{1-1-1}{1} = -1 \rightarrow \varepsilon_A = 0,4 \times (-1) = -0,4$$

Cálculo de C_{A0} :

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{0,4 \times 3}{0,082 \times 473} = 0,031 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Balanço molar para A

$$\frac{dN_A}{dt} = -k C_A C_B V$$

Desenvolvendo para $\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = 1$ e volume constante (Eq. 6.14):

$$\frac{X_A}{1-X_A} = k C_{A0} t \rightarrow X_A = \frac{k C_{A0} t}{1 + k C_{A0} t} = \frac{6,18 \times 0,031 \times 30}{1 + 6,18 \times 0,031 \times 30} = 0,85$$

$$\text{c) } V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0}{P} \rightarrow P = (1 + \varepsilon_A X_A) P_0 = (1 - 0,4 \times 0,85) 3 = 1,98 \text{ atm}$$

d) Desenvolvendo para $\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = 1$ e volume variável (Eq. 6.12):

$$\frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} - \varepsilon_A \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) = k C_{A0} t \rightarrow \frac{0,6 X_A}{1-X_A} + 0,4 \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) = 5,75$$

Por tentativas: $X_A = 0,89$

AULA 7

EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P1

A disciplina de Cinética Química Aplicada tem como objetivo preparar o aluno para enfrentar problemas reais de cinética química aplicada a reatores químicos, bem como dar a base necessária para se cursar a disciplina de Reatores Químicos. Recomenda-se que o aluno use os conceitos de cinética aqui aprendidos para enfrentar qualquer problema que apareça e não simplesmente se recusar a resolver determinado problema por não ter semelhança com o que foi visto na disciplina. Na vida profissional, quando seu superior te pedir para resolver um problema com um reator, por exemplo, você não poderá alegar: "Mas este problema não estava na lista de exercícios". Portanto, esta aula não é só preparatória para a P1 (como informa o título), mas também tem o objetivo de fazer o aluno raciocinar por si só e enxergar que a cinética química pode fazer parte de uma infinidade de problemas diferentes e, muitas vezes, multidisciplinares. Decorar meia dúzia de resoluções de problemas simples apenas para atingir a média exigida pela universidade não é suficiente para formar um engenheiro, os problemas a seguir são mais desafiadores.

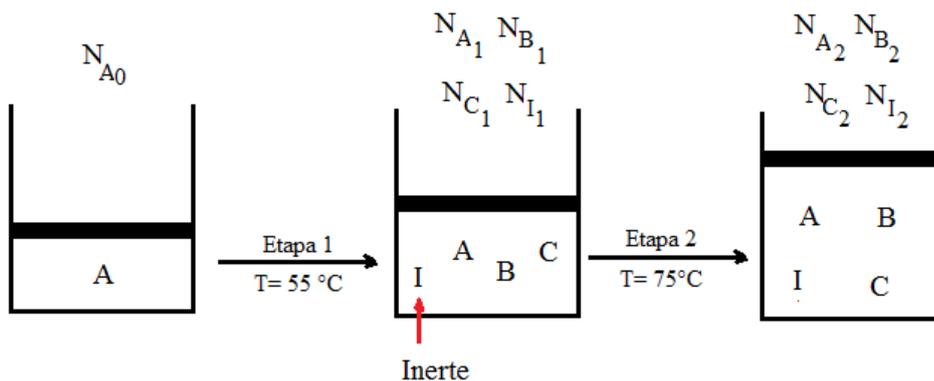
7.1. A reação $A \rightarrow B + C$ ocorre em fase gasosa a 55°C e 1 atm num reator de paredes móveis. Após 7 min de reação, 7 mols de um composto inerte quente são injetados no reator. Neste instante, a temperatura passa para 75°C dentro do reator, o qual opera por mais 5 min nesta temperatura. Determine a concentração de cada espécie ao final da reação.

Dados: Número de mols de A no início $N_{A0} = 10 \text{ mol}$; $(-r_A) = k \cdot C_A$

$$k = 5 \times 10^7 \exp\left(\frac{-7000}{T}\right) \text{ (min}^{-1}\text{); } R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K}).$$

Solução

A reação se processa em duas etapas, a primeira sem inertes (Etapa 1) e a segunda com inertes (Etapa 2). A nomenclatura utilizada na resolução do problema está descrita no esquema a seguir.



Etapa 1 ($T = 328\text{K}$, $t = 7 \text{ min}$)

Analisando a unidade do k , verifica-se que a reação é de primeira ordem, resultando no seguinte balanço molar:

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_1 C_A V \rightarrow N_{A1} = N_{A0} \exp(-k_1 t) \text{ (Eq. 4.7)}$$

$$k = 5 \times 10^7 \exp\left(\frac{-7000}{328}\right) = 0,027 \text{ min}^{-1}$$

$$N_{A1} = 10 \exp(-0,027 \times 7) = 8,28 \text{ mol}$$

$$X_{A1} = \frac{10-8,28}{10} = 0,172$$

$$N_{B1} = N_{A0}X_{A1} = 10 \times 0,172 = 1,72 \text{ mol}$$

$$N_{C1} = N_{A0}X_{A1} = 10 \times 0,172 = 1,72 \text{ mol}$$

$$N_{I1} = 7 \text{ mol}$$

Etapa 2 (T= 348K, t= 5 min)

$$k = 5 \times 10^7 \exp\left(\frac{-7000}{348}\right) = 0,092 \text{ min}^{-1}$$

$$N_{A2} = N_{A1} \exp(-k_2 t) = 8,28 \exp(-0,092 \times 5) = 5,23 \text{ mol}$$

$$X_{A2} = \frac{N_{A0} - N_{A2}}{N_{A0}} = \frac{10 - 5,23}{10} = 0,48$$

$$N_{B2} = N_{A0}X_{A2} = 10 \times 0,48 = 4,8 \text{ mol}$$

$$N_{C2} = N_{A0}X_{A2} = 10 \times 0,48 = 4,8 \text{ mol}$$

$$N_{I2} = 7 \text{ mol} \quad (\text{Inerte} \rightarrow \text{N\~{a}o reage})$$

$$y_{A2} = \frac{N_{A2}}{N_{A2} + N_{B2} + N_{C2} + N_{I2}} = \frac{5,23}{5,23 + 4,8 + 4,8 + 7} = 0,24$$

$$C_{A2} = \frac{P_{A2}}{RT} = \frac{y_{A2}P}{RT} = \frac{0,24 \times 1}{0,082 \times 348} = 8,41 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Analogamente:

$$y_{B2} = y_{C2} = 0,22; \quad y_{I2} = 0,32$$

$$C_{B2} = C_{C2} = 7,71 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \quad C_{I2} = 0,011 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

As concentrações também podem ser calculadas através da fórmula $C = \frac{N}{V}$, como segue:

$$y_{A1} = \frac{N_{A1}}{N_{A1} + N_{B1} + N_{C1} + N_{I1}} = \frac{8,28}{8,28 + 1,72 + 1,72 + 7} = 0,44; \quad \delta = \frac{1+1-1}{1} = 1 \rightarrow \epsilon_{A2} = 0,44 \times 1 = 0,44$$

$$C_{A1} = \frac{P_{A1}}{RT} = \frac{y_{A1}P}{RT} = \frac{0,44 \times 1}{0,082 \times 348} = 0,0154 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \rightarrow V_1 = \frac{N_{A1}}{C_{A1}} = \frac{8,28}{0,0154} = 536,99 \text{ L}$$

Como a etapa 2 é conduzida à temperatura e pressão constantes:

$$V_2 = V_1(1 + \epsilon_{A2}X'_{A2})$$

Sendo que X'_{A2} é a conversão em relação à quantidade N_{A1} :

$$X'_{A2} = \frac{N_{A1} - N_{A2}}{N_{A1}} = \frac{8,28 - 5,23}{8,28} = 0,368$$

$$V_2 = 536,99(1 + 0,44 \times 0,368) = 623,94 \text{ L}$$

$$C_{A2} = \frac{N_{A2}}{V_2} = \frac{5,23}{623,94} = 8,38 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \quad C_{B2} = C_{C2} = 7,69 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \quad C_{I2} = 0,011 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

7.2. A reação $A \rightarrow 2B + C$ ocorre em fase gasosa a 75°C em um reator em batelada de paredes moveis. Sabendo-se que 100 mol/m³ de A são alimentados ao reator, determine:

a) a conversão final após 10 min de reação.

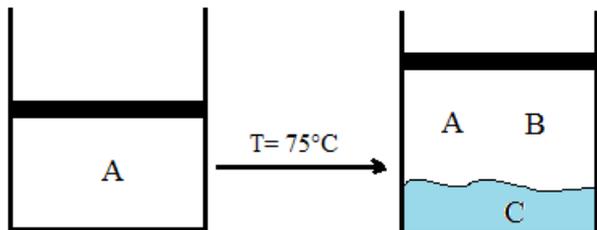
b) o volume final do reator.

Dados: Ponto de ebulição de C= 80°C; Densidade molar de C: 1 mol/L, V₀= 10L.

$$k = 1000 \exp(-2000/T) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Solução

Reações envolvendo mudança de fase, tais como destilação reativa envolvem conceitos de termodinâmica tais como pressão de vapor em misturas. No entanto, para efeitos didáticos, será considerada somente a condensação de C a medida que ele se forma na reação, pois seu ponto de ebulição é maior do que a temperatura da reação ($80 > 75^\circ\text{C}$).



Como a reação ocorre somente na fase gasosa, calcula-se δ utilizando somente os componentes presentes na fase gasosa ($A \rightarrow 2B$):

$$\delta = \frac{2-1}{1} = 1 \rightarrow \varepsilon_A = 1 \times 1 = 1$$

$$k = 1000 \exp\left(\frac{-2000}{348}\right) = 3,19 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

Pela unidade do k, sabe-se que a reação é de segunda ordem, portanto:

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A^2V$$

Desenvolvendo para volume variável, obtém-se:

$$\frac{(1+1)X_A}{1-X_A} - 1 \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) = 3,19 \times 0,1 \times 10 \rightarrow X_A = 0,685$$

No final da reação há gás + líquido no reator, de modo que, a soma de seus volumes dará o volume total.

$$N_{A0} = C_{A0}V_0 = 0,1 \times 10 = 1 \text{ mol}$$

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A) = 1(1 - 0,685) = 0,315 \text{ mol}$$

$$N_B = 2N_{A0}X_A = 2 \times 1 \times 0,685 = 1,37 \text{ mol}$$

$$N_C = N_{A0}X_A = 1 \times 0,685 = 0,685 \text{ mol}$$

$$V_C = \frac{N_C}{\rho_C} = \frac{0,685}{1} = 0,685 \text{ L}$$

Considerando pressão e temperatura constantes:

$$V_{Gás} = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) = 10(1 + 1 \times 0,685) = 16,85 \text{ L}$$

$$V_{Total} = V_C + V_{Gás} = 0,685 + 16,85 = 17,535 \text{ L}$$

7.3. A reação autocatalítica $A + B \rightarrow 2B + C$ é realizada em um reator a volume constante com alimentação $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ e $C_{B0} = 2 \text{ mol/L}$. Sabendo-se que a constante de velocidade da reação é $0,305 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$, determine o tempo necessário para se obter uma conversão de 50%.

Solução

O tópico reações autocatalíticas faz parte da disciplina de Reatores Químicos, porém, com as ferramentas aqui aprendidas, é possível resolver problemas mais simplificados, como este.

Considerando ordem 1 para cada reagente:

$$(-r_A) = kC_A C_B$$

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A C_B V$$

Para um reator a volume constante sabe-se que: $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$. Porém, nesta reação, B é reagente e produto ao mesmo tempo. Desta forma, sua concentração pode ser escrita como:

$$C_B = C_{A0}(\theta_B - X_A) + 2C_{A0}X_A = C_{A0}(\theta_B + X_A)$$

Substituindo no balanço:

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -kC_{A0}(1 - X_A)C_{A0}(\theta_B + X_A)$$

Separando as variáveis e integrando:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta_B+X_A)} = kC_{A0} \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{1 \times 1 - (-1) \times \theta_B} \ln \left[\frac{(\theta_B + X_A)}{\theta_B(1 - X_A)} \right] = kC_{A0} t$$

Sendo $\theta_B = 2$:

$$t = \frac{1}{3 \times 0,305 \times 1} \ln \left[\frac{(2+0,5)}{2(1-0,5)} \right] = 1 \text{ min}$$

AULA 8

PROJETO DE REATORES BATELADA

8.1. Introdução

Um reator batelada é definido como um reator no qual não há escoamento de massa através das fronteiras do sistema, uma vez que os reagentes tenham sido carregados. A reação se inicia no instante tomado como $t=0$. Este tempo pode corresponder, por exemplo, a quando um catalisador ou iniciador é adicionado à batelada, ou ainda, a quando o último reagente é adicionado.

Ao longo da reação, o número de mols de cada reagente diminui e o número de mols de cada produto aumenta. Conseqüentemente, as concentrações das espécies no reator irão variar com o tempo. A temperatura do meio reacional pode também mudar com o tempo (porém, aqui só serão vistos processos isotérmicos). A reação continua até que atinja o equilíbrio, ou até quando o reagente limitante seja completamente consumido, ou até quando alguma ação seja tomada para parar a reação, por exemplo, resfriamento, remoção do catalisador, adição de um inibidor químico, etc.

Reatores batelada são muito usados nas indústrias químicas e farmacêuticas para a manufatura de produtos em uma escala relativamente pequena. Devidamente equipados, estes reatores são bastante flexíveis. Um único

reator pode ser usado para produzir vários produtos diferentes.

Reatores batelada frequentemente são agitados mecanicamente para assegurar que o material em seu interior seja bem misturado. A agitação também aumenta o coeficiente de transferência de calor entre o meio reacional e qualquer superfície de transferência de calor no reator. Em reatores multifásicos, a agitação pode também manter um catalisador sólido suspenso, ou pode criar área superficial entre duas fases líquida ou entre uma fase gasosa e uma fase líquida. A foto a seguir ilustra um reator batelada de escala industrial.

Figura 8.1- Reator batelada industrial



8.2. Projeto

O balanço molar para o reator batelada ideal leva em conta que o conteúdo reacional está perfeitamente misturado, de modo que a concentração de uma dada espécie é a mesma em qualquer ponto do reator. Assim:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(-r_A)V \quad (8.1)$$

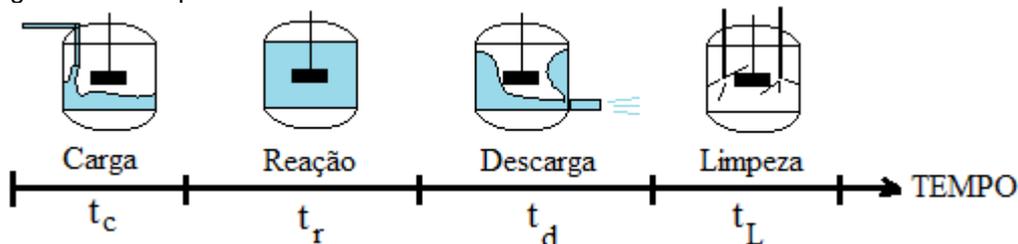
$$N_{A0} \frac{dX_A}{dt} = (-r_A)V \quad (8.2)$$

$$t_r = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)V} \quad (8.3)$$

Sendo que t_r representa o tempo de reação.

Um processo em batelada consiste nas etapas: Carga do reator, reação, descarga do reator e limpeza. Portanto, o tempo de batelada não é somente o tempo de reação calculado em 8.3, mas sim, o tempo de todo este ciclo.

Figura 8.2 – Etapas de uma batelada



O tempo em que o reator não está processando a reação é chamado tempo de manutenção ou tempo morto (t_m) e é dado pela soma dos tempos de descarga, limpeza e carga:

$$t_m = t_d + t_L + t_c \quad (8.4)$$

Desta forma, o tempo de uma batelada é a soma do tempo de reação com o tempo de manutenção:

$$t_{bat} = t_m + t_r \quad (8.5)$$

O número de bateladas diárias (N_{bat}) pode ser calculado através da expressão 8.6.

$$N_{bat} = \frac{1}{t_{bat}} \quad \left(\frac{Bat}{dia} \right) \quad (8.6)$$

Esta unidade, Bat/dia, indica quantas bateladas poderão ser realizadas num dia de trabalho. Se o resultado obtido em 8.6 for, por exemplo, $N_{bat} = 9,7$ bateladas/dia, entende-se que o expediente irá terminar antes de se completar a décima batelada. Assim, deve-se sempre arredondar para baixo o valor de N_{bat} , de forma a se ter um número inteiro que represente a quantidade de bateladas diárias.

Apesar de o reator batelada não possuir um bombeamento contínuo de produto ao longo de sua operação, há uma demanda para este produto que define qual será a produção diária da unidade industrial. Ao se projetar o reator batelada, esta taxa de produção deverá ser levada em conta para se calcular o volume do reator:

$$A \rightarrow B; \quad F_B = F_{A0}X_A; \quad F_{A0} = \frac{F_B}{X_A} \quad (8.7)$$

Sendo F_B a taxa de produção requerida do produto B em mol/dia; F_{A0} a taxa de alimentação do reagente A. Assim, calcula-se a massa de reagentes processada por dia (\dot{m}_0):

$$\dot{m}_0 = F_{A0}M_A \quad \left(\frac{Kg}{dia} \right) \quad (8.8)$$

Sendo M_A a massa molar do reagente A. Quando há mais reagentes, deve-se somar as massas diárias de cada um para se obter a massa processada. A carga do reator (G) é calculada como segue:

$$G = \frac{m_0}{N_{bat}} \quad \left(\frac{Kg}{bat} \right) \quad (8.9)$$

E por fim, calcula-se o volume do reator, dividindo-se a carga (G) pela densidade média da mistura reacional (ρ_m):

$$V = \frac{G}{\rho_m} \quad \left(\frac{L}{bat} \right) \quad (8.10)$$

8.3. Exercícios Resolvidos

8.3.1. Produz-se acetato de butila num reator descontínuo à temperatura de 100°C. A alimentação é constituída por 5 mols de butanol por mol de ácido acético. Sabe-se que a reação é de segunda ordem em relação ao ácido acético quando o butanol se encontra em excesso, e que o valor da constante de velocidade é 17,4 mL/(mol.min).

a) Calcule o tempo necessário para obter uma conversão de 50%

b) Dimensione um reator capaz de produzir 110 kg/dia de acetato de butila. Considere que o intervalo de tempo de descarga, limpeza e arranque entre cada duas operações é de 20 min.

Dados: Massas molares do butanol, ácido acético e acetato de butila são respectivamente 74, 60 e 116. Considere a massa específica da mistura constante e igual a 750 kg/m³.

Solução



Reação de segunda ordem para o ácido acético: $(-r_A) = kC_A^2$

$$\text{Frações mássicas: } y_{A0}^m = \frac{N_{A0}M_A}{N_{A0}M_A + N_{B0}M_B} = \frac{1 \times 60}{1 \times 60 + 5 \times 74} = 0,14; \quad y_{B0}^m = \frac{N_{B0}M_B}{N_{A0}M_A + N_{B0}M_B} = \frac{5 \times 74}{1 \times 60 + 5 \times 74} = 0,86$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}^m \rho_m}{M_A} = \frac{0,14 \times 750}{60} = 1,75 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} = 1,75 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\theta_B = \frac{N_{B0}}{N_{A0}} = \frac{5}{1} = 5$$

a) Tempo necessário para uma conversão de 50%

Balço molar para A:

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A^2 V$$

Desenvolvendo para volume constante:

$$\frac{X_A}{1-X_A} = kC_{A0} t_r \rightarrow t_r = \frac{1}{kC_{A0}} \frac{X_A}{(1-X_A)} = \frac{1000 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right)}{17,4 \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol.min}} \right) \times 1,75 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) (1-0,5)} \frac{0,5}{(1-0,5)} = 32,84 \text{ min}$$

b) Dimensionamento do reator

$$t_{bat} = t_r + t_m = 32,84 + 20 = 52,84 \text{ min} = 0,0367 \frac{\text{dia}}{\text{Bat}}$$

$$N_{bat} = \frac{1}{t_{bat}} = \frac{1}{0,0367} = 27,25 \frac{\text{Bat}}{\text{dia}} \rightarrow N_{bat} = 27 \frac{\text{Bat}}{\text{dia}}$$

$$F_C = \frac{m_c}{M_C} = \frac{110}{116} = 0,948 \frac{\text{kmol}}{\text{dia}}$$

$$F_{A0} = \frac{F_C}{X_A} = \frac{0,948}{0,5} = 1,897 \frac{\text{kmol}}{\text{dia}} \rightarrow F_{B0} = F_{A0} \theta_B = 1,897 \times 5 = 9,485 \frac{\text{kmol}}{\text{dia}}$$

$$\dot{m}_0 = F_{A0} M_A + F_{B0} M_B = 1,897 \times 60 + 9,485 \times 74 = 815,71 \frac{\text{Kg}}{\text{dia}}$$

$$G = \frac{815,71}{27} = 30,21 \frac{\text{Kg}}{\text{bat}}$$

$$V = \frac{30,21}{750} = 0,0428 \text{m}^3 = 40,28 \text{L}$$

8.3.2. Watson estudou o craqueamento térmico dos butenos a 1 atm e determinou que a variação da constante de velocidade com a temperatura segue a seguinte expressão:

$$\ln k = 15,27 - \frac{60000}{4,575T} + \ln(0,082T), \text{ k em h}^{-1}.$$

Admita a decomposição do buteno: $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}_2$ realizada a 650°C e 1 atm em fase gasosa. Sabendo que a carga inicial buteno/vapor entra na razão molar de 1:1, determine o tempo de reação para uma variação de volume de reação de 30% e calcule o volume do reator para uma produção de 2 kg/h sabendo que o tempo morto é de 2,43 min.

Solução

$A \rightarrow B + C$

$$\text{Inerte: Vapor de água (50\%)} \rightarrow y_{A0} = 0,5; \delta = \frac{1+1-1}{1} = 1 \rightarrow \varepsilon_A = 0,5 \times 1 = 0,5$$

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{0,5 \times 1}{0,082 \times 923} = 6,6 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}; \rho_m = \frac{P}{RT} = \frac{1}{0,082 \times 923} = 0,0132 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0,0132 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \frac{P_0 T}{P T_0}; \text{ P e T contantes } \rightarrow V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A) \rightarrow 1,3 = 1 + 0,5 X_A \rightarrow X_A = 0,6$$

$$\ln k = 15,27 - \frac{60000}{4,575 \times 923} + \ln(0,082 \times 923) = 5,388 \rightarrow k = 218,7 \text{h}^{-1}$$

Balço molar para A

$$\frac{dN_A}{dt} = -k C_A V \rightarrow t_r = -\frac{1}{k} \ln(1 - X_A) = -\frac{1}{218,7} \ln(1 - 0,6) = 4,2 \times 10^{-3} \text{h} = 0,25 \text{min}$$

$$t_{bat} = t_r + t_m = 0,25 + 2,43 = 2,68 \text{min} = 1,861 \times 10^{-3} \text{dia}$$

$$N_{bat} = \frac{1}{t_{bat}} = \frac{1}{1,861 \times 10^{-3}} = 537,3 \frac{\text{Bat}}{\text{dia}} \rightarrow N_{bat} = 537 \frac{\text{Bat}}{\text{dia}}$$

$$F_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{2}{54} = 0,037 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 0,889 \frac{\text{kmol}}{\text{dia}}$$

$$F_{A0} = \frac{F_B}{X_A} = \frac{0,889}{0,6} = 1,481 \frac{\text{kmol}}{\text{dia}} \rightarrow F_{I0} = 1,481 \frac{\text{kmol}}{\text{dia}}$$

$$\dot{n}_0 = F_{A0} + F_{I0} = 1,481 + 1,481 = 2,962 \frac{\text{Kmol}}{\text{dia}}$$

$$G = \frac{2,962}{537} = 5,516 \times 10^{-3} \frac{\text{Kmol}}{\text{bat}}$$

$$V = \frac{5,516 \times 10^{-3}}{0,0132} = 0,418 \text{m}^3 = 418 \text{L}$$

AULA 9

PROJETO DE REATORES DE MISTURA (CSTR)

9.1. Introdução

Como o reator batelada, o CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) é caracterizado por mistura intensa. A temperatura e as várias concentrações são as mesmas em qualquer ponto do reator. A corrente de alimentação entrando no reator é misturada instantaneamente com o conteúdo do reator, destruindo imediatamente a identidade da alimentação. Como a composição e a temperatura são as mesmas em qualquer lugar no CSTR, tem-se que a corrente do efluente tem que ter exatamente as mesmas composição e temperatura do conteúdo do reator. Em pequena escala (um reator de laboratório, por exemplo), a agitação mecânica é normalmente requerida para se atingir a grande intensidade de mistura necessária. Em escala comercial, a mistura requerida, às vezes, pode ser obtida pela introdução da corrente de alimentação no reator a alta velocidade, de tal forma que a turbulência resultante produza intensa mistura. Um leito de catalisador em pó que é fluidizado por uma corrente de gás ou líquido sendo introduzida, isto é, um reator de leito fluidizado, pode ser tratado como um CSTR, pelo menos como uma primeira aproximação. Outra configuração de reator que pode se aproximar de um CSTR é um reator de coluna de borbulhamento em leito de lama, no qual uma corrente de alimentação gasosa é passada através de uma suspensão do catalisador em pó em

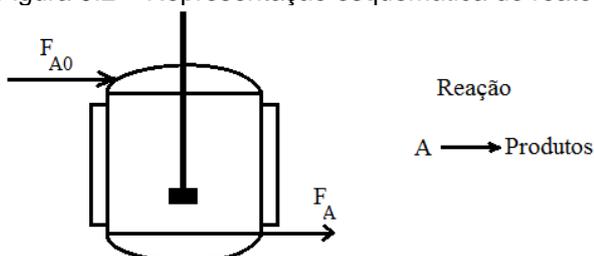
um líquido. Reactores de coluna de borbulhamento em leito de lama são usados em algumas versões do processo Fischer-Tropsch de conversão de gás de síntese, uma mistura de H_2 e CO , em combustíveis líquidos. O reator de mistura em tanque é também conhecido como um reator de mistura contínua ou de escoamento misturado. Em adição aos reatores catalíticos mencionados, os reatores usados para certas polimerizações contínuas, como por exemplo, a polimerização do monômero estireno em poliestireno, tem comportamento bem próximo ao dos CSTRs. A Figura 9.1 mostra um exemplo de reator CSTR.

Figura 9.1 – Reator CSTR industrial



9.2. Projeto

Figura 9.2 – Representação esquemática do reator CSTR



Levando-se em conta a hipótese de mistura perfeita e regime permanente para as vazões de entrada e saída, a equação de balanço molar para o reagente limitante pode ser escrita como:

$$\frac{dN_A}{dt} = F_{A0} - F_A - (-r_A)V \quad (9.1)$$

Define-se a relação entre vazão e conversão de forma análoga a que foi feita para o número de mols no capítulo 3:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (9.2)$$

$$0 = F_{A0} - [F_{A0}(1 - X_A)] - (-r_A)V \quad (9.3)$$

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} \quad (9.4)$$

Sendo F_{A0} e F_A as vazões molares de A na entrada e na saída do reator, respectivamente. Assim, a equação algébrica 9.4 permite calcular o volume útil do reator CSTR quando este opera em regime permanente.

9.3. Exercícios Resolvidos

9.3.1. Determine o volume de um reator de mistura para processar a reação de hidrólise do anidrido acético, com um grande excesso de água, a 25°C, 1 atm, de 1ª ordem em anidrido, sabendo-se que se deseja produzir 25 kg/h de ácido acético, a constante de velocidade é 0,0583 min⁻¹, a concentração inicial de anidrido acético é 200 g/L, e a conversão 90%. Dados: (CH₃CO)₂O + H₂O → 2 CH₃COOH. Não há produto na alimentação.

Solução



$$F_C = \frac{m_C}{M_C} = \frac{25}{60} = 0,417 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$F_C = 2F_{A0}X_A \rightarrow F_{A0} = \frac{F_C}{2X_A} = \frac{0,417}{2 \times 0,9} = 0,232 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 232 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 3,867 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

$$C_{A0} = \frac{200}{102} = 1,96 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{kC_A} = \frac{F_{A0}X_A}{kC_{A0}(1-X_A)} = \frac{3,867 \times 0,9}{0,0583 \times 1,96 \times (1-0,9)} = 304,55L$$

9.3.2. Um reator de mistura será alimentado por uma mistura gasosa contendo 80 mol% de A e o restante de R, com uma vazão volumétrica de 5000 L/h da mistura medidos nas CNTP. O processo será isotérmico e deseja-se na saída do reator 2 mol de A / 5 mol de R. A reação A → ½ R é de 2ª ordem e as condições de operação serão 60°C e pressão de 3,5 atm. Que volume terá o reator se a constante de velocidade nas condições de operação for igual a 135 L/(mol.h)?

Solução

$$y_{A0} = 0,8; \delta = \frac{0,5-1}{1} = -0,5 \rightarrow \varepsilon_A = 0,8x(-0,5) = -0,4; \theta_R = \frac{20}{80} = 0,25$$

$$\text{CNTP: } P=1 \text{ atm; } T=273\text{K} \rightarrow F_0 = \frac{Pv_0}{RT} = \frac{1 \times 5000}{0,082 \times 273} = 223,35 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$F_{A0} = y_{A0}F_0 = 0,8 \times 223,35 = 178,68 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$\text{Na saída: } y_A = \frac{2}{2+5} = 0,286 \rightarrow y_A = \frac{N_A}{N_A+N_R} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{N_{A0}(1-X_A)+N_{A0}(\theta_R+0,5X_A)} = \frac{1-X_A}{1,25-0,5X_A}$$

$$X_A = \frac{1-1,25y_A}{1-0,5y_A} = \frac{1-1,25 \times 0,286}{1-0,5 \times 0,286} = 0,7497$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{0,8 \times 3,5}{0,082 \times 333} = 0,1025 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{kC_A^2} = \frac{F_{A0}X_A}{\frac{C_{A0}^2(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon_A X_A)^2}} = \frac{178,68 \times 0,7497 \times (1-0,4 \times 0,7497)^2}{135 \times 0,1025^2 \times (1-0,7497)^2} = 735,5\text{L}$$

AULA 10

PROJETO DE REATORES TUBULARES (PFR)

10.1. Introdução

Quando a demanda por um produto químico atinge um nível alto, na ordem de grandeza de dezenas de milhões de libras por ano, haverá geralmente um incentivo econômico para a fabricação do produto de forma contínua, utilizando um reator que é dedicado a este produto. O reator tubular pistonado, também conhecido como PFR (Plug Flow Reactor) pode operar em estado estacionário por um ano ou mais, com paradas planejadas apenas para a manutenção regular, trocas de catalisador, etc.

Reatores tubulares são muito utilizados na produção de vários combustíveis, lubrificantes e intermediários químicos, assim como muitos polímeros conhecidos, como o polietileno e o poliestireno. Dentre os produtos produzidos em larga escala em reatores tubulares, encontram-se o estireno, etileno, amônia e metanol. A Figura 10.1 é uma foto tirada de um reator tubular.

Figura 10.1 – Reator tubular industrial



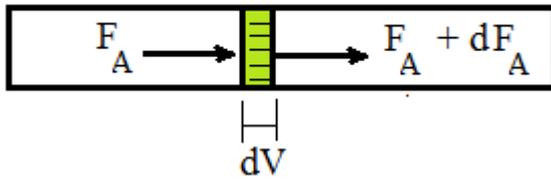
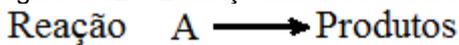
O reator de escoamento pistonado ideal tem duas características que o definem:

- *Não há mistura na direção do escoamento.* Conseqüentemente, as concentrações dos reagentes diminuem na direção do escoamento, da entrada para a saída do reator. Além disso, a temperatura pode variar na direção do escoamento (aqui serão estudados apenas reações isotérmicas), dependendo da magnitude do calor de reação e de uma possível transferência de calor através das paredes do reator. Devido à variação da concentração e possivelmente da temperatura, a taxa de reação varia na direção do escoamento;
- *Não há variação de temperatura ou de concentração na direção normal ao escoamento.* Para um reator tubular, isso significa que não há variação radial ou angular da temperatura ou da concentração de qualquer espécie em uma dada posição axial z . Como uma consequência, a taxa de reação não varia na direção normal ao escoamento, em qualquer seção transversal na direção do escoamento.

10.2. Projeto

O reator tubular possui variação de concentrações na direção axial, de modo que não é interessante escolher o volume total do reator como volume de controle. Mais prático seria escolher uma região homogênea, na qual a concentração de cada composto é a mesma em todos os pontos. Desta forma, é feito um balanço molar para o reagente limitante em uma fatia muito fina, de volume infinitesimal dV , do reator:

Figura 10.2 – Balanço molar num reator tubular



$$\frac{dN_A}{dt} = F_A - (F_A + dF_A) - (-r_A)dV \quad (10.1)$$

O termo F_A indica a vazão molar que entra na fatia de volume infinitesimal. A escolha da posição desta fatia não interfere no balanço molar pois no projeto do reator todas as fatias serão somadas (integradas) para se obter o volume total como será visto mais a frente. O termo $F_A + dF_A$ indica a vazão molar de 'A' saindo da fatia, que nada mais é do que a vazão de entrada acrescida de uma variação infinitesimal dF_A . Esta variação pode ser positiva ou negativa. No caso do balanço para um reagente, dF_A é negativo. O volume dV é tão pequeno que se considera desprezível a variação de concentrações no sentido axial dentro da fatia. Supondo regime permanente, o acúmulo é zero e obtém-se:

$$0 = -dF_A - (-r_A)dV \quad (10.2)$$

Sabe-se que:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \rightarrow dF_A = -F_{A0}dX_A \quad (10.3)$$

Portanto:

$$0 = F_{A0}dX_A - (-r_A)dV \quad (10.4)$$

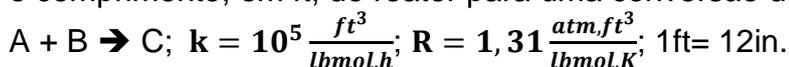
$$\int_0^V dV = \int_0^{X_A} \frac{F_{A0}dX_A}{(-r_A)} \quad (10.5)$$

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (10.6)$$

Desta forma, a equação de projeto do volume útil do reator tubular consiste em uma integral que irá depender da equação de velocidade da reação.

10.3. Exercícios Resolvidos

10.3.1. Uma mistura gasosa ideal é alimentada a um reator tubular de 6 in de diâmetro interno a uma vazão total de 25 lbmol/h. A composição da alimentação será de uma mistura equimolar de A e B com 20% de inertes e o reator será operado a 538°C e 6 atm. Qual será o comprimento, em ft, do reator para uma conversão de 80%? Dados:



Solução

$$y_{A0} = y_{B0} = 0,4; \quad y_{I0} = 0,2; \quad \theta_B = \frac{0,4}{0,4} = 1$$

$$\delta = \frac{1-1}{1} = -1 \rightarrow \varepsilon_A = 0,4x(-1) = -0,4$$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P}{RT} = \frac{0,4x6}{1,31x811} = 2,26x10^{-3} \frac{mol}{L}$$

$$F_{A0} = y_{A0}F_0 = 0,4x25 = 10 \frac{lbmol}{h}$$

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)C_{A0}(\theta_B - X_A)} = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2} \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{(1-X_A)^2}$$

Integral A7 do formulário

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2} \left[2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon_A)^2 X_A}{(1-X_A)} \right]$$

$$V = \frac{10}{10^5 x (2,26x10^{-3})^2} \left[2(-0,4)(1 - 0,4) \ln(1 - 0,8) + (0,4)^2 x 0,8 + \frac{(1-0,4)^2 x 0,8}{(1-0,8)} \right] = 45,82 ft^3$$

$$V = \frac{\pi D^2}{4} \cdot L \rightarrow L = \frac{4V}{\pi D^2} = \frac{4x45,82}{\pi \left(\frac{6}{12}\right)^2} = 233,4 ft$$

10.3.2. Considere a reação de 1ª ordem, em fase gasosa, $A \rightarrow B$, com constante de velocidade igual a $2,5 \text{ h}^{-1}$. Sabendo-se que A é alimentado ao reator tubular de 6m de comprimento (L), à velocidade linear de 0,01 m/s e concentração de 10 mol/L, calcule a concentração de saída de A.

Solução

$$\delta = \frac{1-1}{1} = 0 \rightarrow \varepsilon_A = 0$$

$$C_{A0} = 10 \frac{mol}{L} = 10000 \frac{mol}{m^3}; \quad k = 2,5 \text{ h}^{-1} = 6,94x10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A) dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)} = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)}$$

Sabe-se que $v_0 = \frac{F_{A0}}{C_{A0}}$. Aplicando a integral A1 do formulário:

$$V = \frac{v_0}{k} \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right)$$

Uma análise dimensional do fluxo e da seção transversal ($A_{seção}$) do reator tubular fornece:

$$V = A_{seção} \cdot L; \quad v_0 \left(\frac{m^3}{s} \right) = \bar{v} \left(\frac{m}{s} \right) x A_{seção} (m^2)$$

$$A_{seção} \cdot L = \frac{\bar{v} A_{seção}}{k} \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) \rightarrow 6 = \frac{0,01}{6,94x10^{-4}} \ln \left(\frac{1}{1-X_A} \right) \rightarrow X_A = 0,341$$

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)} = \frac{10(1-0,341)}{(1+0x0,341)} = 6,592 \frac{mol}{L}$$

AULA 11

ANÁLISE DE DADOS CINÉTICOS

11.1. Análise de equações de velocidade

Uma equação de velocidade caracteriza a velocidade de uma reação; sua forma pode ser consequência de considerações teóricas de um modelo ou resultados do ajuste de uma curva empírica. Em ambos os casos, o valor das constantes da equação só pode ser determinado experimentalmente. A determinação da equação da velocidade é, de modo geral, um procedimento em duas etapas: primeiro, é estabelecida a influência da concentração fixando-se a temperatura e em seguida, determina-se a dependência entre as constantes de velocidade e a temperatura, obtendo-se a equação completa da velocidade. A segunda etapa já foi vista anteriormente através da linearização da Lei de Arrhenius que fornece o fator de frequência (A) e a energia de ativação (E) da reação. Neste capítulo serão vistos métodos para a primeira etapa, que consiste na determinação da ordem da reação e da constante de velocidade para uma determinada temperatura.

11.2. Reatores utilizados

O equipamento para obtenção das informações experimentais pode ser dividido em dois tipos: reatores contínuos e reatores descontínuos (batelada). O reator descontínuo é, simplesmente, um tanque que armazena as substâncias enquanto elas reagem. Tudo que deve ser determinado é a extensão da reação após diversos períodos de tempo. Um reator descontínuo experimental é operado isotermicamente e, comumente, a volume constante, pela facilidade decorrente na interpretação dos resultados. O andamento de uma reação num reator descontínuo pode ser acompanhado por uma das formas a seguir.

- Pela concentração de um dado componente
- Pela variação de alguma propriedade física do sistema, como condutividade elétrica ou índice de refração
- Pela variação da pressão total de um sistema que opera a volume constante
- Pela variação de volume de um sistema que opera a pressão constante

O reator descontínuo é um dispositivo de simples adaptação aos laboratórios, necessitando pouco equipamento ou instrumentação auxiliar. Assim, torna-se o instrumento preferido na obtenção dos resultados de cinéticas homogêneas.

O reator contínuo é usualmente empregado no estudo da cinética de reações heterogêneas, embora em alguns casos possa ser empregado com vantagens sobre o reator descontínuo, em reações homogêneas. Reações difíceis de acompanhar, de cinética complicada, originando diversos produtos, muito rápidas, em fase gasosa, constituem exemplos de situações cujo estudo é adequado aos reatores contínuos.

11.3. Métodos de análise e interpretação de dados cinéticos

Aqui serão apresentados três métodos para se obter a equação de velocidade de uma reação química: método diferencial, método integral e método das meias-vidas.

No método diferencial, deduz-se um modelo cinético a partir do balanço molar e faz-se o ajuste do mesmo diretamente aos dados experimentais devidamente tratados. Entretanto, como o balanço molar para o reator batelada é uma equação diferencial, deve-

se determinar a derivada dos pontos experimentais, $\frac{dC_A}{dt}$, antes de proceder ao ajuste. Ao fim, obtêm-se diretamente a ordem da reação e o valor da constante de velocidade.

No método integral, deduz-se um modelo cinético a partir do balanço molar, supõe-se uma ordem para a reação e integra-se a equação de balanço. A equação integrada é então linearizada e comparada com os dados experimentais devidamente tratados. A obtenção de um bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais indica o acerto na escolha da ordem da reação. Caso não haja bom ajuste, deve-se propor outra ordem e repetir o procedimento.

No método das meias-vidas é feita uma integração do balanço molar utilizando uma ordem genérica 'n'. A equação resultante é comparada com dados experimentais de tempos de meia-vida para as respectivas concentrações iniciais. Após este ajuste, os coeficientes da equação, obtidos através de regressão linear, permitem calcular a ordem e a constante de velocidade da reação.

Sugere-se que sejam comparados pelo menos dois métodos a fim de se obter uma equação de velocidade mais confiável. A descrição matemática de cada método é dada a seguir.

11.4. Método Diferencial

Para ilustrar o procedimento empregado no método diferencial de análise, será considerada uma reação conduzida de forma isotérmica em um reator em batelada a volume constante em que é registrada a variação de concentração com o tempo. Neste caso, a equação de balanço molar para a reação A → Produtos pode ser escrita como:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha \quad (11.1)$$

A Equação 11.1 pode ser linearizada aplicando-se ln em ambos os lados:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \alpha \ln C_A + \ln k \quad (11.2)$$

Observa-se que a equação 11.2 constitui a equação de uma reta, no formato $y = a.x + b$, sendo: $y = \ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$, $x = C_A$, $a = \alpha$ e $b = \ln k$. O termo y depende da derivada de C_A no tempo, ou seja, derivada da tabela de dados, 'C_A x tempo', obtidos no experimento. Métodos para derivação de pontos experimentais tais como os métodos numérico, gráfico e ajuste polinomial, estão disponíveis na literatura (ver Fogler, Cap. 5). Aqui será utilizado o método de ajuste polinomial, conforme descrito a seguir.

Inicialmente, ajustam-se os dados de concentração-tempo por um polinômio em 't' de grau n:

$$C_A = a_0 + a_1t + a_2t^2 + \dots + a_nt^n \quad (11.3)$$

Através de uma regressão (excel, calculadora científica, etc.) aos dados experimentais, obtêm-se os coeficientes do polinômio. Tendo a expressão 11.3 já com os valores numéricos dos coeficientes, deriva-se esta equação:

$$\frac{dC_A}{dt} = a_1 + 2a_2t + 3a_3t^2 + \dots + na_nt^{n-1} \quad (11.4)$$

A partir daí, a concentração e a sua derivada no tempo são ambas conhecidas em qualquer tempo 't', o que permitirá a regressão linear com 11.2 e a consequente obtenção dos parâmetros da equação de velocidade (k e α).

Deve-se ter cautela na escolha do grau do polinômio de ajuste. Se o grau for muito baixo, o polinômio de ajuste não traduzirá as tendências dos dados e não passará por muitos pontos. Se um grau muito elevado for selecionado, a curva de ajuste poderá apresentar muitos máximos e mínimos ao buscar o ajuste dos dados experimentais, produzindo, em decorrência, erros significativos no cálculo das derivadas, $-dC_A/dt$, em muitos pontos. Uma prática comum consiste em dividir o conjunto de pontos experimentais em trechos de 3 ou 4 pontos e ajustar, em cada trecho, um polinômio de 2º grau. Assim, cada equação obtida será derivada e aplicada aos pontos do respectivo trecho.

11.5. Método Integral

Para se determinar a equação de velocidade pelo método integral, supõe-se uma ordem de reação e integra-se a equação de balanço molar. Se a suposta ordem de reação for correta, o gráfico correspondente (determinado por integração) dos dados de concentração-tempo deve ser linear. O método integral é empregado mais frequentemente quando a ordem de reação é conhecida e se deseja calcular a velocidade específica da reação a diferentes temperaturas tendo em vista a determinação da energia de ativação.

No método integral de análise dos dados cinéticos, busca-se uma função da concentração, correspondente a uma lei de velocidade específica, que seja linear com o tempo. Considere a reação $A \rightarrow \text{Produtos}$. Partindo-se do balanço molar

$$\frac{dN_A}{dt} = -(-r_A)V \quad (11.5)$$

aplicado a um processo realizado a volume constante, obtém-se:

$$\text{para ordem zero: } C_A = C_{A0} - kt$$

$$\text{para ordem 1: } \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt$$

$$\text{para ordem 2: } \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt$$

Novamente obtêm-se equações no formato linear, as quais deverão ser comparadas com os dados experimentais. O coeficiente angular obtido na regressão linear será, nestes casos, a constante de velocidade da reação. O coeficiente de correlação aceitável para se considerar que a ordem suposta está correta será aqui estabelecido em $R^2=0,995$.

11.6. Método das Meias-Vidas

A meia-vida de uma reação $t_{1/2}$, é definida como o tempo necessário para que a concentração do reagente seja reduzida à metade de seu valor inicial. A partir do conhecimento da meia-vida de uma reação em função da concentração inicial, é possível determinar os valores da ordem e da velocidade específica da reação. Partindo-se da reação irreversível $A \rightarrow \text{Produtos}$ a volume constante, a equação de balanço molar pode ser escrita como:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^\alpha \quad (11.6)$$

Integrando com a condição inicial $C_A = C_{A0}$ em $t=0$, chega-se a:

$$t = \frac{1}{k(\alpha-1)} \left(\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right) = \frac{1}{kC_{A0}^{\alpha-1}(\alpha-1)} \left[\left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)^{\alpha-1} - 1 \right] \quad (11.7)$$

A meia-vida é definida como o tempo necessário para que a concentração de 'A' seja reduzida à metade de seu valor inicial, isto é:
 $t = t_{1/2}$ quando $C_A = \frac{1}{2}C_{A0}$. Substituindo em 11.7:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{(2^{\alpha-1}-1)}{k(\alpha-1)} C_{A0}^{1-\alpha} \quad (11.8)$$

Aplicando o ln a ambos os membros da equação 11.8:

$$\ln\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = \ln\left[\frac{(2^{\alpha-1}-1)}{k(\alpha-1)}\right] + (1-\alpha)\ln C_{A0} \quad (11.9)$$

Desta forma, obtém-se uma equação de reta, no formato $y = a.x + b$, sendo: $y = \ln\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$, $x = \ln C_{A0}$, $a = (1-\alpha)$ e $b = \ln\left[\frac{(2^{\alpha-1}-1)}{k(\alpha-1)}\right]$. Após a regressão com os dados experimentais, obtém-se o coeficiente angular, que permitirá calcular a ordem da reação (α) e o coeficiente linear que permitirá calcular a constante de velocidade (k).

11.7. Exercícios Resolvidos

11.7.1. A reação em fase líquida entre trimetilamina e brometo de propila foi estudada por Winkler e Hinshelwood através da imersão de tubos de ensaio contendo os reagentes em um banho à temperatura constante de 139,4°C. Os resultados estão mostrados na tabela a seguir:

Tempo (min)	13	34	59	120
Conversão (%)	11,2	25,7	36,7	55,2

Sabendo-se que a concentração inicial de ambos os reagentes é 0,2 molar, determine a ordem e a constante de velocidade desta reação utilizando:

- Método diferencial
- Método integral

Solução

- Método diferencial

A reação pode ser representada por $A + B \rightarrow C + D$

O balanço molar para volume constante resulta em:

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^\alpha C_B^\beta$$

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -kC_{A0}^\alpha (1-X_A)^\alpha C_{A0}^\beta (\theta_B - X_A)^\beta$$

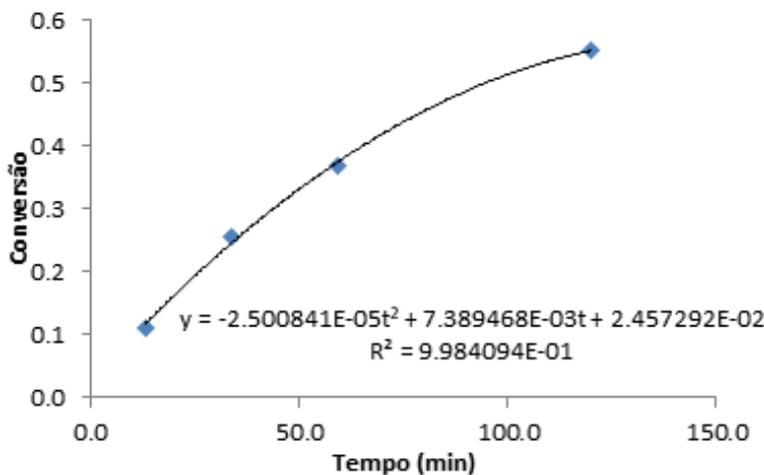
$$\text{Como } \theta_B = \frac{0,2}{0,2} = 1:$$

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^{\alpha+\beta-1} (1-X_A)^{\alpha+\beta}$$

Fazendo $n = \alpha + \beta$:

$$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right) = \ln(kC_{A0}^{n-1}) + n\ln(1-X_A)$$

Esta equação linearizada será utilizada na regressão com os dados experimentais. Para isso deve-se calcular x e y desta equação, que são $\ln(1 - X_A)$ e $\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)$ respectivamente. A seguir é mostrado um ajuste polinomial para os dados da tabela.



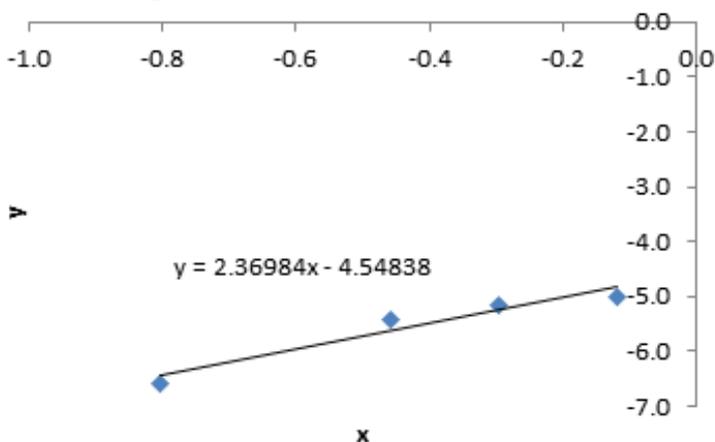
Assim, obtém-se a derivada de X_A no tempo:

$$\frac{dX_A}{dt} = -5 \times 10^{-5} t + 7,389 \times 10^{-3}$$

E calcula-se os valores de x e y da equação linearizada:

t (min)	X_A	$\frac{dX_A}{dt}$	$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)$	$\ln(1 - X_A)$
13	0,112	$6,739 \times 10^{-3}$	-4,9998	-0,1188
34	0,257	$5,689 \times 10^{-3}$	-5,1693	-0,2971
59	0,367	$4,439 \times 10^{-3}$	-5,4173	-0,4573
120	0,552	$1,389 \times 10^{-3}$	-6,5792	-0,8030

Fazendo a regressão linear:



Assim, conclui-se que a ordem global da reação é $n = 2,37$ e calcula-se k:

$$\ln(kC_{A0}^{n-1}) = -4,5484 \rightarrow k = \frac{\exp(-4,5484)}{(0,2)^{2,37-1}} = 0,096 \frac{L}{mol \cdot min}$$

b) Método integral

Como a ordem já foi calculada através do método diferencial, esta será testada com o método integral para se obter o valor de k.

Supondo $n = 2,37$:

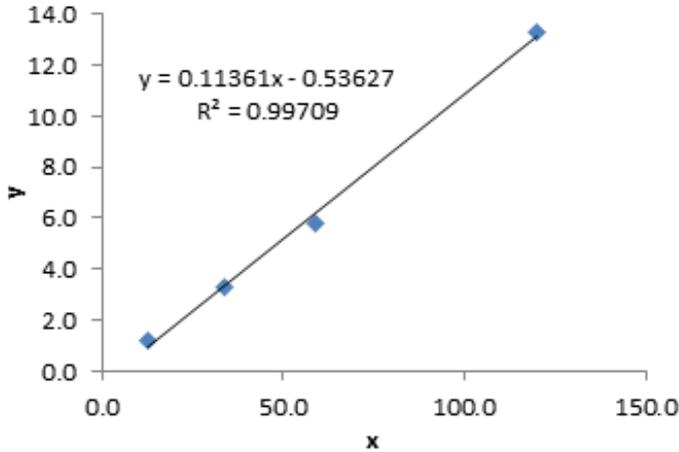
$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^{2,37-1}(1 - X_A)^{2,37}$$

Integrando:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^{2,37}} = kC_{A0}^{1,37} \int_0^t dt$$

$$6,62 \left[\frac{1}{(1-X_A)^{1,37}} - 1 \right] = kt \quad (\text{Equação na forma } y = ax)$$

Determinando-se os valores de x e y e fazendo-se a regressão:



Obtém-se $k = 0,1136 \frac{L}{mol.min}$, confirmando o valor encontrado pelo método diferencial.

11.7.2. A pesquisa corporativa realizou os experimentos mostrados nas Tabelas a seguir para determinar a cinética da reação irreversível, em fase líquida:



Tabela 2a – Reator batelada, $T = 25^\circ C$, $C_{A0} = 0,5 \text{ mol/L}$, $C_{B0} = 1,0 \text{ mol/L}$

t (min)	0	2	4	6	8	10	15	20	25	30	50	70	100	200	600
X_A	0	0,17	0,28	0,38	0,43	0,5	0,6	0,68	0,71	0,75	0,85	0,87	0,91	0,95	0,98

Tabela 2b – Reator CSTR, $T = 25^\circ C$

$\frac{V}{v_0}$ (min)	C_{A0} (mol/L)	C_{B0} (mol/L)	X_A
40	0,50	1,00	0,61
10	0,50	1,00	0,38
2,5	0,50	2,00	0,17
10	1,00	2,50	0,50
10	0,25	1,00	0,27

Tabela 2c – Reator CSTR, $T = 75^\circ C$

$\frac{V}{v_0}$ (min)	C_{A0} (mol/L)	C_{B0} (mol/L)	X_A
0,20	0,5	1,0	0,38
1,00	0,5	1,0	0,64

Com base nestes dados, um projeto preliminar de um reator para produzir uma vazão de 50000000 lb/ano de R ($MM = 130$) deve ser elaborado. Por causa das limitações associadas ao projeto do sistema de purificação na corrente de saída do reator, a conversão de A tem que ser no mínimo 0,8.

- Encontre uma equação de taxa que descreva os efeitos da temperatura e das concentrações de A e B na taxa de reação.
- Considerando que as concentrações de A e B na alimentação do reator sejam 0,5 e 1,0 mol/L, respectivamente:
 - Qual é o menor CSTR que pode ser usado?
 - Qual é o menor PFR isotérmico que pode ser usado?

Solução

a) Equação de taxa – Método das meias-vidas

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^\alpha C_B^\beta$$

$$-C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = -kC_{A0}^\alpha (1 - X_A)^\alpha C_{A0}^\beta (\theta_B - 2X_A)^\beta$$

Como $\theta_B = \frac{1}{0,5} = 2$:

$$\frac{dX_A}{dt} = 2^\beta k C_{A0}^{\alpha+\beta-1} (1 - X_A)^{\alpha+\beta}$$

Fazendo $n = \alpha + \beta$ e $k' = 2^\beta k$:

$$\frac{dX_A}{dt} = k' C_{A0}^{n-1} (1 - X_A)^n$$

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^n} = k' C_{A0}^{n-1} \int_0^t dt \rightarrow -\frac{1}{1-n} \left[\frac{1}{(1-X_A)^{n-1}} - 1 \right] = k' C_{A0}^{n-1} t$$

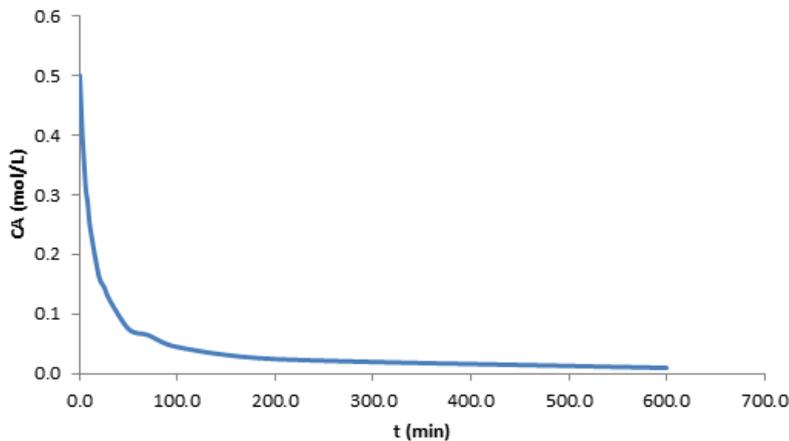
Para $t = t_{1/2} \rightarrow X_A = 0,5$:

$$\left[\frac{2^{n-1}-1}{2k'(n-1)} \right] = C_{A0}^{n-1} t_{1/2}$$

Linearizando:

$$\ln\left(t_{1/2}\right) = \ln\left[\frac{2^{n-1}-1}{2k'(n-1)}\right] + (1-n)\ln C_{A0}$$

Através da tabela 2a e da equação $C_A = C_{A0}(1 - X_A)$, constrói-se o gráfico:

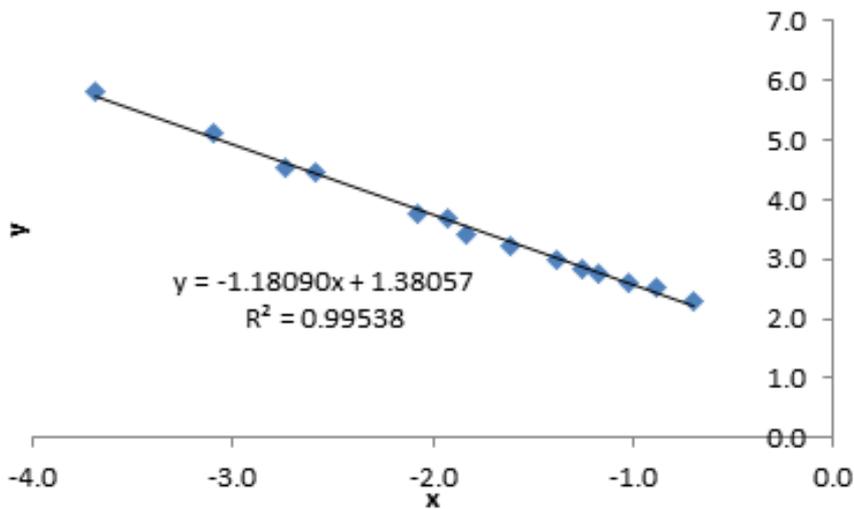


Primeiramente coletam-se diferentes valores de concentração neste gráfico (coluna do C_{A0} na tabela a seguir) e os respectivos tempos (coluna t_1). Em seguida, Calcula-se metade de cada valor escolhido de concentração (Coluna C_A) e lê-se no gráfico o respectivo tempo (coluna t_2). Calcula-se o tempo de meia vida ($t_2 - t_1$) e, em seguida, as variáveis x e y da equação deduzida ($\ln C_{A0}$ e $\ln\left(t_{1/2}\right)$ respectivamente):

C_{A0} (mol/L)	C_A (mol/L)	t_1 (min)	t_2 (min)	$t_{1/2}$ (min)	$\ln(C_{A0})$	$\ln(t_{1/2})$
0.5	0.25	0	10	10	-0.69315	2.302585
0.415	0.2075	2	14.25	12.25	-0.87948	2.505526
0.36	0.18	4	17.5	13.5	-1.02165	2.60269

0.31	0.155	6	21.67	15.67	-1.17118	2.751748
0.285	0.1425	8	25	17	-1.25527	2.833213
0.25	0.125	10	30	20	-1.38629	2.995732
0.2	0.1	15	40	25	-1.60944	3.218876
0.16	0.08	20	50	30	-1.83258	3.401197
0.145	0.0725	25	65	40	-1.93102	3.688879
0.125	0.0625	30	73.75	43.75	-2.07944	3.778492
0.075	0.0375	50	137.5	87.5	-2.59027	4.471639
0.065	0.0325	70	162.2	92.2	-2.73337	4.52396
0.045	0.0225	100	266.67	166.67	-3.10109	5.116016
0.025	0.0125	200	533.33	333.33	-3.68888	5.809133

Fazendo-se a regressão:



Desta forma conclui-se que:

$$1 - n = -1,1809 \rightarrow n \cong 2,0$$

E assim, obtém-se k para 25°C:

$$\ln \left[\frac{2^{2-1}-1}{k^{2(2-1)}} \right] = 1,3806 \rightarrow k' = 0,2 \rightarrow 2^\beta k = 0,2$$

Reator CSTR

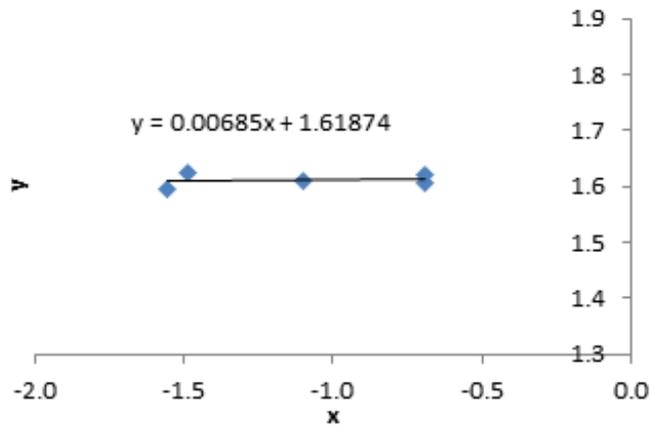
$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{C_{A0}v_0X_A}{kC_A^\alpha C_B^\beta}$$

$$\frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}X_A}{kC_{A0}^\alpha (1-X_A)^\alpha (\theta_B - 2X_A)^\beta}$$

$$\frac{V}{v_0} = \frac{X_A}{kC_{A0}^{\alpha-1} (1-X_A)^{\alpha-\beta} (\theta_B - 2X_A)^\beta} = \frac{X_A(1-X_A)^\beta}{kC_{A0}^{\alpha-1} (1-X_A)^\alpha (\theta_B - 2X_A)^\beta} \rightarrow \frac{V}{v_0} \frac{C_{A0}^{\alpha-1} (1-X_A)^\alpha}{X_A} k = \left(\frac{1-X_A}{\theta_B - 2X_A} \right)^\beta$$

Linearizando e fazendo a regressão com os dados da Tabela 2b:

$$\ln \left[\frac{V}{v_0} \frac{C_{A0}^{\alpha-1} (1-X_A)^\alpha}{X_A} \right] = \beta \ln \left(\frac{1-X_A}{\theta_B - 2X_A} \right) - \ln k$$



A inclinação indica que a ordem β é praticamente zero. Com o coeficiente linear calcula-se k:

$$k = \exp(-1,6187) = 0,198 \frac{L}{mol.min} \quad (\text{Confirmando o valor obtido pelo método das meias-vidas})$$

Aplicando a formula para os dados da tabela 2c (75°C):

$$\frac{v}{v_0} = \frac{X_A}{kC_{A0}^{n-1}(1-X_A)^{n-\beta}(\theta_B-2X_A)^\beta} = \frac{X_A(1-X_A)^\beta}{kC_{A0}^{n-1}(1-X_A)^n(\theta_B-2X_A)^\beta} = \frac{X_A}{kC_{A0}^{n-1}(1-X_A)^n}$$

$$1^\circ \text{ Ponto: } 0,2 = \frac{0,38}{k \times 0,5 \times (1-0,38)^2} \rightarrow k = 9,88 \frac{L}{mol.min}$$

$$2^\circ \text{ Ponto: } 1 = \frac{0,64}{k \times 0,5 \times (1-0,64)^2} \rightarrow k = 9,87 \frac{L}{mol.min}$$

Aplicando a Lei de Arrhenius:

$$\frac{k_{75^\circ C}}{k_{25^\circ C}} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{348}\right)\right] \rightarrow \frac{9,875}{0,2} = \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{348}\right)\right] \rightarrow \frac{E}{R} = 8087,76 \text{ K}$$

Assim, a equação de velocidade pode ser escrita como:

$$(-r_A) = 0,2 \exp\left[8088\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right] C_A^2$$

b) Cálculo dos reatores

Foi estabelecido no enunciado um limite mínimo de conversão de 0,8. Para conversões maiores que esta, o volume necessário do reator também será maior. Assim, o volume mínimo foi calculado com base na conversão de 0,8, como segue:

I) Menor CSTR

$$F_R = \frac{50000000}{130} = 384615,4 \frac{lbmol}{ano} = 0,732 \frac{lbmol}{min}$$

$$F_R = F_{A0} X_A \rightarrow F_{A0} = \frac{F_R}{X_A} = \frac{0,732}{0,8} = 0,915 \frac{lbmol}{min}$$

$$V = \frac{F_{A0} X_A}{(-r_A)} = \frac{F_R}{k C_A^2} = \frac{F_R}{k C_{A0}^2 (1-X_A)^2} = \frac{0,732}{0,2 \times 0,5^2 \times (1-0,8)^2} = 366 \text{ L}$$

II) Menor PFR

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}^2} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \frac{F_{A0}}{k C_{A0}^2} \frac{X_A}{(1-X_A)} = \frac{0,915}{0,2 \times 0,5^2} \frac{0,8}{(1-0,8)} = 73,2 \text{ L}$$

AULA 12

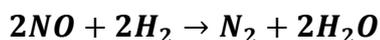
CINÉTICA DAS REAÇÕES COMPLEXAS

12.1. Reações elementares

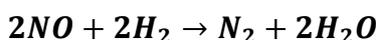
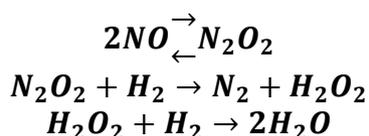
Reações elementares apresentam um alicerce importante na construção da cinética de reação. Elas são o único tipo de reação para a qual a forma da equação da taxa pode ser escrita a priori, por exemplo, sem analisar dados experimentais. Para uma reação elementar, e somente para uma reação elementar, a ordem da reação em relação à espécie 'i' é igual ao número de moléculas da espécie 'i' que participam nesta reação. Se uma molécula não participa na reação, sua ordem é zero. Como é virtualmente impossível observar diretamente eventos em nível molecular, como podemos saber se uma dada reação é elementar? A resposta é que nunca se sabe com absoluta certeza. Entretanto podem-se fazer alguns julgamentos razoáveis baseados em regras de simplicidade. Acima de tudo, um evento em nível molecular em uma única etapa tem que ser simples. Ele tem que envolver um pequeno número de moléculas, preferencialmente somente uma ou duas, e ele tem que envolver o rompimento e/ou formação de um número relativamente pequeno de ligações, preferencialmente somente uma ou duas. Se muitas moléculas ou ligações estiverem envolvidas, então a reação provavelmente irá ocorrer como uma série de reações elementares mais simples, em vez de como um único evento em nível molecular. É neste contexto que se encontram as reações complexas.

12.2. Sequência de reações elementares

A maioria das reações estequiometricamente simples ocorre através de uma sequência de reações elementares, que é chamada de mecanismo da reação. Por exemplo, a aproximadamente 1100°C, a reação em fase gasosa entre óxido nítrico (NO) e hidrogênio é estequiometricamente simples e obedece à equação estequiométrica:



Em termos gerais, a redução de óxidos de nitrogênio para N₂ é de imensa importância prática no campo do controle de poluição do ar. O mecanismo desta reação em fase gasosa, não catalisada, tem sido de grande interesse por mais de sete décadas, porque ela segue uma equação de taxa de terceira ordem ($-r_{NO} = k[NO]^2[H_2]$), levando à especulação de que uma colisão trimolecular pode estar envolvida. Entretanto, desde o começo da pesquisa sobre essa reação, foi feita a hipótese de que a reação global ocorre em estágios, isto é, como uma sequência de reações mais simples. Uma das possibilidades consideradas foi:

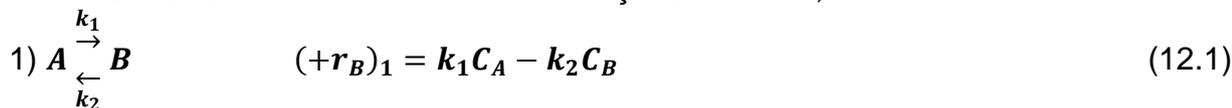


Tanto o N₂O₂ quanto o H₂O₂ são altamente reativos nas condições do estudo. Consequentemente, suas concentrações são sempre insignificamente pequenas, tão pequenas, que elas não afetam a estequiometria da reação. Estes compostos são denominados intermediários ativos. Estes intermediários ativos não costumam aparecer na estequiometria da reação global, mas representam uma parte crítica da cinética das

reações complexas. Uma sequência de etapas elementares pode conter um número qualquer de intermediários ativos. Assim, pode-se dizer que as reações complexas são classificadas como reações não-elementares que, de modo geral, não seguem uma lei de potência (ver Fig. 1.5) e podem ser representadas por uma sequência de reações elementares.

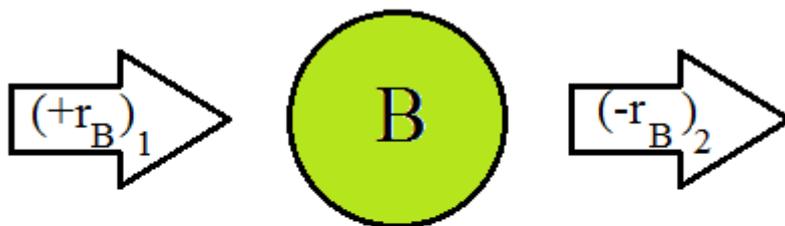
12.3. Hipótese do Estado Pseudo-Estacionário (HEPE)

Considere a ocorrência de duas reações em série, isto é:



Suponha que B seja um intermediário ativo, de modo que a reação global seja $2A \rightarrow C$. A característica de um intermediário ativo é possuir alta reatividade, o que acarreta numa taxa de consumo muito alta, reduzindo sua concentração a níveis muito baixos (ex.: 10^{-6} mol/L). Isto faz com que a quantidade produzida de B seja imediatamente consumida, ou seja, a cada instante de reação, as taxas de produção e consumo são praticamente iguais.

Figura 12.1 – Hipótese do estado pseudo-estacionário para B



Produção = Consumo

$$(+r_B)_1 = (-r_B)_2$$

Assim, a Hipótese do Estado Pseudo-Estacionário (HEPE), aplicada ao intermediário ativo 'B', permite escrever:

$$k_1 C_A - k_2 C_B = k_3 C_A C_B \quad (12.3)$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A}{k_2 + k_3 C_A} \quad (12.4)$$

Assim, a taxa de produção de C pode ser escrita como:

$$(r_C) = k_3 C_A C_B = \frac{k_3 k_1 C_A^2}{k_2 + k_3 C_A} \quad (12.5)$$

E a taxa global de consumo de 'A' pode ser escrita como:

$$(-r_A) = k_1 C_A - k_2 C_B + k_3 C_A C_B = \frac{2k_1 k_3 C_A^2}{k_2 + k_3 C_A} \quad (12.6)$$

Observa-se através das equações 12.5 e 12.6 que não é possível definir a ordem da reação global $2A \rightarrow C$, porém, em condições específicas, estas equações podem ser simplificadas e apresentadas na forma de lei de potência. Sabe-se que, no início da reação a concentração do reagente A é a mais alta possível. Assim, pode-se dizer que, no início da reação $k_3 C_A \gg k_2$, ou seja, k_2 possui um valor desprezível em relação ao termo $k_3 C_A$, resultando em:

$$(r_C) = \frac{k_3 k_1 C_A^2}{k_3 C_A} = k' C_A \quad (12.7)$$

$$(-r_A) = \frac{2k_1 k_3 C_A^2}{k_3 C_A} = k'' C_A \quad (12.8)$$

Desta forma, pode-se afirmar que a equação de taxa equivale a uma cinética de primeira ordem em relação a 'A' no início da reação.

Em contrapartida, no período final da reação, o reagente 'A' apresenta baixas concentrações, de forma que $k_3 C_A \ll k_2$, ou seja, o termo $k_3 C_A$ passa a ser desprezível em relação a k_2 , resultando em:

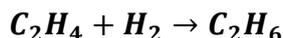
$$(r_C) = \frac{k_1 C_A^2}{k_2} = k''' C_A^2 \quad (12.9)$$

$$(-r_A) = \frac{2k_1 k_3 C_A^2}{k_2} = k'''' C_A^2 \quad (12.10)$$

Assim, a reação tende a ser de segunda ordem em relação a 'A' a medida que esta caminha para o final.

12.4. Exercícios Resolvidos

12.4.1. Considere a hidrogenação do etileno:



Esta reação não tem interesse comercial uma vez que o etileno é mais valioso do que o etano. Na verdade, uma mistura de etano e propano é a alimentação da maioria dos processos comerciais para a produção de etileno. A reação global é suposta ocorrer homogeneamente, de acordo com a sequência de reações irreversíveis a seguir, as quais se supõe ser elementares:

- 1) $C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{k_1} C_2H_5 \cdot + H \cdot$
- 2) $H \cdot + C_2H_4 \xrightarrow{k_2} C_2H_5 \cdot$
- 3) $C_2H_5 \cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} C_2H_6 + H \cdot$
- 4) $C_2H_5 \cdot + H \cdot \xrightarrow{k_4} C_2H_6$

Há dois intermediários ativos nesta sequência de reações: $C_2H_5 \cdot$ e $H \cdot$. Deduza a taxa de produção de C_2H_6 para este mecanismo de reação.

Solução

O Produto C_2H_6 é gerado nas etapas 3 e 4. Portanto, a taxa global de produção dele deve computar estas duas contribuições:

$$(r_{C_2H_6}) = (r_{C_2H_6})_3 + (r_{C_2H_6})_4$$

Sendo que os índices 3 e 4 referem-se as etapas 3 e 4 e a omissão de índice se refere à taxa global.

Como as etapas são elementares, pode-se escrever:

$$(r_{C_2H_6}) = k_3 C_{C_2H_5} \cdot C_{H_2} + k_4 C_{C_2H_5} \cdot C_H$$

Na prática, é muito complicado medir as concentrações dos intermediários ativos C_2H_5 e H , pois são muito baixas. Desta forma, a equação de taxa deve ser reescrita em termos de concentrações das espécies quantificáveis. Para isto, foi aplicada a hipótese do estado pseudo-estacionário, como segue.

HEPE para C_2H_5 :

Taxa de produção de C_2H_5 = Taxa de consumo de C_2H_5

$$(r_{C_2H_5})_1 + (r_{C_2H_5})_2 = (-r_{C_2H_5})_3 + (-r_{C_2H_5})_4$$

$$k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} + k_2 C_{C_2H_4} C_H = k_3 C_{C_2H_5} C_{H_2} + k_4 C_{C_2H_5} C_H$$

$$C_{C_2H_5} = \frac{k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} + k_2 C_{C_2H_4} C_H}{k_3 C_{H_2} + k_4 C_H}$$

HEPE para H :

$$k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} + k_3 C_{C_2H_5} C_{H_2} = k_2 C_{C_2H_4} C_H + k_4 C_{C_2H_5} C_H \rightarrow C_{C_2H_5} = \frac{k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} - k_2 C_{C_2H_4} C_H}{k_4 C_H - k_3 C_{H_2}}$$

Igualando as expressões obtidas:

$$\frac{k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} + k_2 C_{C_2H_4} C_H}{k_3 C_{H_2} + k_4 C_H} = \frac{k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} - k_2 C_{C_2H_4} C_H}{k_4 C_H - k_3 C_{H_2}}$$

$$-k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} k_3 C_{H_2} + k_2 C_{C_2H_4} C_H k_4 C_H = k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} k_3 C_{H_2} - k_2 C_{C_2H_4} C_H k_4 C_H$$

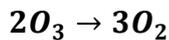
$$C_H = \sqrt{\frac{k_1 k_3 C_{H_2}^2}{k_2 k_4}} = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} C_{H_2}$$

A equação de taxa pode ser reescrita como:

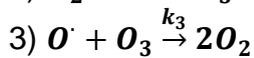
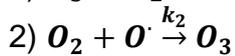
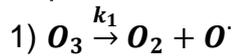
$$(r_{C_2H_6}) = k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} + k_2 C_{C_2H_4} C_H = k_1 C_{C_2H_4} C_{H_2} + k_2 C_{C_2H_4} \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} C_{H_2} = \left(k_1 + k_2 \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} \right) C_{C_2H_4} C_{H_2}$$

Uma vez que todas as constantes das taxas são desconhecidas e eventualmente devem ser determinadas a partir de dados experimentais, pode-se agrupar a expressão $\left(k_1 + k_2 \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} \right)$ em uma única constante k e reescrever a equação de taxa como $(r_{C_2H_6}) = k C_{C_2H_4} C_{H_2}$. Esta é exatamente a forma que resultaria se a reação global fosse elementar. Entretanto, neste caso, a reação ocorre através de uma sequência de quatro reações elementares. Isso mostra o perigo de concluir que uma reação é elementar só porque sua equação de taxa tem a forma própria de uma reação elementar.

12.4.2. Considere a decomposição térmica do ozônio em oxigênio, como descrita pela equação estequiométrica balanceada:



Supondo o mecanismo de etapas elementares a seguir:



a) Deduza a equação de taxa para a decomposição do ozônio

b) Escreva a equação de taxa para a formação de O_2

c) Um estudo experimental identificou que, no início do processo, a reação mostra-se de 1ª ordem em relação ao ozônio. O mecanismo proposto representa este fenômeno?

d) Verificou-se experimentalmente que, no final do processo, a reação é de ordem 2 para o ozônio e ordem zero para o O_2 . O mecanismo explica este comportamento?

Solução

$$a) (-r_{O_3}) = k_1 C_{O_3} - k_2 C_{O_2} C_{O\cdot} + k_3 C_{O_3} C_{O\cdot}$$

HEPE p/ $O\cdot$

$$k_1 C_{O_3} = k_2 C_{O_2} C_{O\cdot} + k_3 C_{O_3} C_{O\cdot} \rightarrow C_{O\cdot} = \frac{k_1 C_{O_3}}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{O_3}}$$

$$(-r_{O_3}) = k_1 C_{O_3} - k_2 C_{O_2} \frac{k_1 C_{O_3}}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{O_3}} + k_3 C_{O_3} \frac{k_1 C_{O_3}}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{O_3}} \rightarrow (-r_{O_3}) = \frac{2k_1 k_3 C_{O_3}^2}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{O_3}}$$

$$b) O\cdot + O_3 \xrightarrow{k_3} 2O_2$$

$$\frac{(-r_{O\cdot})_3}{1} = \frac{(-r_{O_3})_3}{1} = \frac{(+r_{O_2})_3}{2}$$

$$(+r_{O_2})_3 = 2(-r_{O_3})_3 = 2k_3 C_{O_3} C_{O\cdot}$$

$$(+r_{O_2}) = k_1 C_{O_3} - k_2 C_{O_2} C_{O\cdot} + 2k_3 C_{O_3} C_{O\cdot}$$

$$(+r_{O_2}) = k_1 C_{O_3} - k_2 C_{O_2} \frac{k_1 C_{O_3}}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{O_3}} + k_3 C_{O_3} \frac{2k_1 C_{O_3}}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{O_3}}$$

$$(+r_{O_2}) = \frac{3k_1 k_3 C_{O_3}^2}{k_2 C_{O_2} + k_3 C_{O_3}}$$

c) No início do processo tem-se $k_2 C_{O_2} \ll k_3 C_{O_3}$, resultando em:

$$(-r_{O_3}) = \frac{2k_1 k_3 C_{O_3}^2}{k_3 C_{O_3}} = 2k_1 C_{O_3}$$

A simplificação mostra que o mecanismo representa a observação experimental do item c.

d) No final do processo tem-se $k_2 C_{O_2} \gg k_3 C_{O_3}$, resultando em:

$$(-r_{O_3}) = \frac{2k_1 k_3 C_{O_3}^2}{k_2 C_{O_2}}$$

Esta equação é de ordem 2 para o ozônio, mas é de ordem -1 para o O_2 , não condizendo com a observação experimental.

AULA 13

CATÁLISE

À medida que os conceitos cinéticos foram sendo estabelecidos durante os últimos séculos, foi constatado que, em dadas reações havia uma substância que não se modificava ao longo do processo. Em 1836, Berzelius identificou esta evidência e concluiu que uma força catalítica estava agindo. Dentre os casos estudados por Berzelius encontram-se a conversão de amido em açúcar na presença de ácidos, a decomposição do peróxido de hidrogênio em soluções alcalinas e a combinação de hidrogênio e oxigênio na superfície da platina. Nestes exemplos, os ácidos, íons alcalinos e a platina foram os materiais que aumentaram a velocidade da reação sem terem suas concentrações alteradas durante o processo. O conceito de “força catalítica”, proposto por Berzelius, foi descartado e o termo “Catálise” passou a ser utilizado para descrever todos os processos nos quais a taxa de reação é influenciada por uma substância que não é afetada quimicamente.

13.1. A Natureza das Reações Catalíticas

O catalisador, apesar de não ser consumido durante a reação química, participa ativamente da mesma. Partindo-se do conceito de energia de ativação, o mecanismo catalítico se dá de forma que a energia de ativação seja reduzida em presença do catalisador. Um catalisador é eficiente em aumentar a taxa de uma reação porque torna possível um mecanismo alternativo, cujas etapas possuem menor energia de ativação em relação ao processo não catalisado. Considere a reação entre hidrogênio e oxigênio em presença de platina. De acordo com o conceito proposto, o hidrogênio se combina com a platina para formar uma substância intermediária, a qual se combina com o hidrogênio para formar o produto final, liberando assim os sítios catalíticos. É postulado que, as etapas envolvendo superfície de platina ocorrem numa taxa mais rápida em relação à reação homogênea entre hidrogênio e oxigênio. A catálise pode ser homogênea, na qual o catalisador e as espécies reacionais se encontram na mesma fase (Ex.: fase líquida); ou heterogênea, na qual, geralmente, o catalisador é um sólido imerso em mistura reacional líquida ou gasosa. De modo geral, a catálise heterogênea tem maior interesse econômico, visto que o processo de separação do catalisador é bem mais simples (Ex.: filtração). Portanto, nesta aula, será dado enfoque na catálise heterogênea.

13.2. Propriedades de Catalisadores

Uma vez que a reação catalítica ocorre na interface sólido-fluido, uma grande área interfacial é quase sempre essencial para atingir uma significativa velocidade de reação. Em muitos catalisadores, essa área é provida pela estrutura porosa interna (ou seja, o sólido contém muitos poros finos, e a superfície desses poros fornece a área necessária para a alta velocidade de reação). Alguns materiais porosos possuem uma área surpreendentemente alta. Um catalisador de sílica-alumina, típico de craqueamento, tem um volume de poro de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ e um raio médio de poro de 4 nm . A área superficial correspondente é de $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Um catalisador que tem uma grande área resultante dos poros é dito ser um catalisador poroso. Exemplo desses incluem o níquel Raney, usado na hidrogenação de óleos vegetais e animais, a platina sobre alumina, usada na reforma de naftas de petróleo para obter altos graus de octanagem, e o ferro contendo promotor, usado na síntese de amônia. Algumas vezes, os poros são tão pequenos que admitem pequenas moléculas, mas evitarão a entrada das grandes. Materiais com esse tipo de poro são

chamados de peneiras moleculares; podem ser derivados de substâncias naturais, tais como determinadas argilas e zeólitas, ou totalmente sintéticas, tais como aluminossilicatos cristalinos.

13.3. Classificação de Catalisadores

Além das reações e respectivos catalisadores apresentados anteriormente, outras classes de reações e materiais catalíticos também podem ser discutidas, tais como as apresentadas a seguir.

Reações de alquilação e de desalquilação: A alquilação é a adição de um grupo alquil a um composto orgânico. Este tipo de reação ocorre comumente na presença de catalisadores de Friedel-Crafts, $AlCl_3$, juntamente com um traço de HCl . O craqueamento de produtos petroquímicos é provavelmente a reação mais comum de desalquilação. Sílica-alumina, sílica-magnésia e uma argila (montmorilonita) são catalisadores comuns em desalquilação.

Reações de isomerização: Na produção petroquímica, a conversão de cadeias de hidrocarbonetos normais a cadeias ramificadas é importante, uma vez que cadeias ramificadas fornecem uma gasolina com maior octanagem. Quando n-pentano é isomerizado a i-pentano, o número de octanas aumenta de 62 para 90! Al_2O_3 promovida por ácido é um catalisador usado em tais reações de isomerização. Embora esse e outros catalisadores ácidos sejam usados em reações de isomerização, encontrou-se que a conversão de parafinas normais a isoparafinas é mais fácil quando ambos os sítios ácidos e os sítios de hidrogenação estão presentes, tais como no catalisador de Pt sobre Al_2O_3 .

Reações de oxidação: Os elementos do grupo de transição (grupo VIII) e do subgrupo I são usados extensivamente em reações de oxidação. Ag, Cu, Pt, Fe, Ni e seus óxidos são geralmente bons catalisadores para oxidação. Em adição, V_2O_5 e MnO_2 são frequentemente usados para reações de oxidação. Alguns dos principais tipos de reações catalíticas de oxidação são: adição de oxigênio, oxigenólise de ligações carbono-hidrogênio, oxigenação de ligações nitrogênio-hidrogênio e combustão completa.

Outras reações envolvendo catalisadores metálicos englobam hidrogenação, desidrogenação, hidratação, desidratação, halogenação e desalogenação.

13.4. Catalisadores orgânicos

Catalisadores orgânicos são compostos de massa molar relativamente baixa e que não contam com a presença de metais em sua composição. Este tipo de catalisador apresenta a vantagem de poder ser aplicado em meios contendo ar e umidade. Além disso, o uso de catalisadores orgânicos elimina o problema de contaminação do produto através da lixiviação de metais, que podem ser tóxicos. Em geral, catalisadores orgânicos não possuem a seletividade peculiar das enzimas, porém, são mais estáveis, mais baratos, possuem uma larga faixa de aplicações, inclusive sob uma variedade de condições não aplicáveis à catálise enzimática. Adicionalmente, catalisadores orgânicos são incorporados a um suporte com maior facilidade do que catalisadores metálicos e biocatalisadores, facilitando sua recuperação e reciclagem. A imobilização de catalisadores metálicos em um suporte (geralmente intermediada por um ligante orgânico) é frequentemente afetada pela lixiviação do metal, necessitando-se assim, um reabastecimento do mesmo ao suporte a fim de se reciclar o material.

Na última década, resinas de troca iônica de estireno-divinilbenzeno têm sido usadas como catalisadores heterogêneos em uma variedade de reações orgânicas tais como: hidratação e eterificação de olefinas, alquilação de aromáticos, desidratação de alcoóis, esterificação de ácidos carboxílicos e transesterificação de ésteres. As resinas sintetizadas por copolimerização em suspensão aquosa de estireno e divinilbenzeno estão entre os suportes poliméricos mais utilizados. A produção de diferentes estruturas morfológicas é controlada pelas condições de polimerização, principalmente pela razão molar entre estireno e divinilbenzeno, presença ou ausência de agentes porogênicos (não-solventes) e pelo grau de diluição da mistura monomérica em relação à mistura solvente / não-solvente. Os anéis aromáticos presentes neste copolímero podem reagir com muitos reagentes, principalmente os eletrofílicos. Neste material, pelo menos um grupo ativo pode ser introduzido em cada anel aromático, dando origem a resinas com alta capacidade de troca. Nos últimos anos, novas resinas à base de estireno vêm sendo produzidas. Nestes copolímeros, o divinilbenzeno foi substituído por outros tipos de reticulantes como dimetacrilatos e triacrilatos, originando catalisadores sob medida.

13.5. Etapas de uma Reação Catalítica

O processo global pelo qual reações catalíticas heterogêneas ocorrem, pode ser quebrado em uma sequência de etapas individuais mostradas na Tabela 13.1.

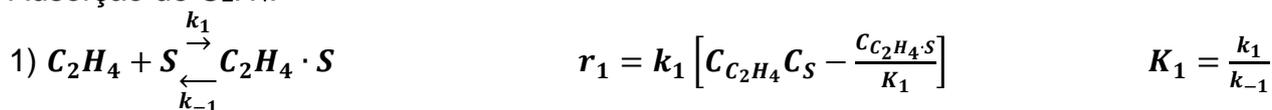
Tabela 13.1 – Etapas de uma reação catalítica

1. Transferência de massa (difusão) dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador
2. Difusão do reagente a partir da entrada do poro, através dos poros do catalisador, para a vizinhança da superfície catalítica interna
3. Adsorção do reagente na superfície catalítica
4. Reação na superfície do catalisador
5. Dessorção dos produtos da superfície
6. Difusão dos produtos do interior da partícula para a entrada do poro na superfície externa
7. Transferência de massa dos produtos da superfície externa da partícula para o interior da fase fluida

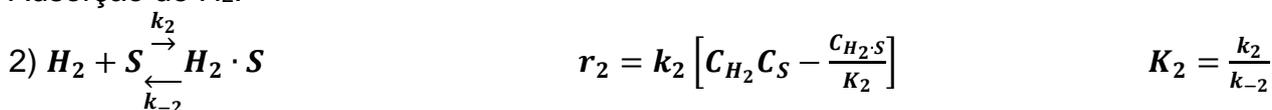
Para sistemas nos quais a taxa de transferência de massa é muito alta em relação às taxas de adsorção/reação/dessorção (limitados pela reação), as etapas 1, 2, 6 e 7 podem ser desprezadas. Estes sistemas permitem uma descrição matemática simplificada, a qual está descrita no exemplo a seguir.

Considere a hidrogenação catalítica do etileno num catalisador sólido através das seguintes etapas elementares:

Adsorção de C_2H_4 :



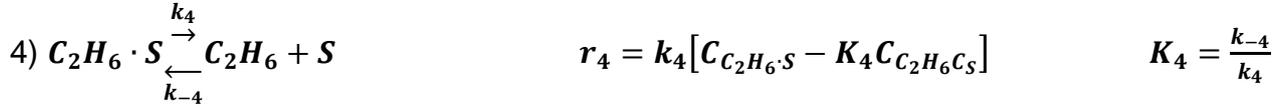
Adsorção de H_2 :



Reação superficial:



Dessorção de C_2H_6 :



Sendo que $C_2H_4 \cdot S$ e $H_2 \cdot S$ são os reagentes adsorvidos no sítio ativo S presente na superfície do catalisador; K_i é a constante de equilíbrio para a reação i ($i=1, 2, 3, 4$).

Nesta abordagem, aplica-se a hipótese de etapa lenta, a qual considera que a taxa de uma etapa é muito lenta em relação às demais e determina a velocidade global da reação. Como exemplo, será considerada a adsorção de H_2 como etapa lenta, resultando em:

$$r_{global} = r_2 = k_2 \left[C_{H_2} C_S - \frac{C_{H_2 \cdot S}}{K_2} \right] \quad (\text{Etapa Lenta}) \quad (13.1)$$

Assim, as demais etapas são consideradas infinitamente mais rápidas do que a etapa 2:

$$k_1 = \infty \rightarrow \left[C_{C_2H_4} C_S - \frac{C_{C_2H_4 \cdot S}}{K_1} \right] = 0 \quad \rightarrow C_{C_2H_4 \cdot S} = K_1 C_{C_2H_4} C_S \quad (13.2)$$

$$k_4 = \infty \rightarrow \left[C_{C_2H_6 \cdot S} - K_4 C_{C_2H_6} C_S \right] = 0 \rightarrow C_{C_2H_6 \cdot S} = K_4 C_{C_2H_6} C_S \quad (13.3)$$

$$k_3 = \infty \rightarrow \left[C_{C_2H_4 \cdot S} C_{H_2 \cdot S} - \frac{C_{C_2H_6 \cdot S} C_S}{K_3} \right] = 0 \rightarrow C_{H_2 \cdot S} = \frac{C_{C_2H_6 \cdot S} C_S}{K_3 C_{C_2H_4 \cdot S}} = \frac{K_4 C_{C_2H_6} C_S}{K_3 K_1 C_{C_2H_4}} \quad (13.4)$$

A concentração de sítios totais (C_{ST}) pode ser determinada através do somatório de sítios vazios e ocupados:

$$C_{ST} = C_{C_2H_4 \cdot S} + C_{H_2 \cdot S} + C_{C_2H_6 \cdot S} + C_S \quad (13.5)$$

Substituindo (13.2), (13.3) e (13.4) em (13.5):

$$C_{ST} = K_1 C_{C_2H_4} C_S + \frac{K_4 C_{C_2H_6} C_S}{K_3 K_1 C_{C_2H_4}} + K_4 C_{C_2H_6} C_S + C_S \quad (13.6)$$

$$C_{ST} = \left[K_1 C_{C_2H_4} + \frac{K_4 C_{C_2H_6}}{K_3 K_1 C_{C_2H_4}} + K_4 C_{C_2H_6} + 1 \right] C_S \quad (13.7)$$

$$C_S = \frac{C_{ST}}{\left[K_1 C_{C_2H_4} + \frac{K_4 C_{C_2H_6}}{K_3 K_1 C_{C_2H_4}} + K_4 C_{C_2H_6} + 1 \right]} \quad (13.8)$$

Substituindo (13.4) em (13.1):

$$r_{global} = k_2 C_S \left[C_{H_2} - \frac{C_{C_2H_6}}{K_C C_{C_2H_4}} \right] \quad (13.9)$$

Sendo que $K_C = \frac{K_4}{K_1 K_2 K_3}$

Substituindo (13.8) em (13.9):

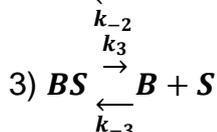
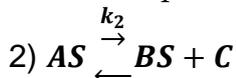
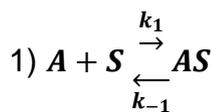
$$r_{global} = \frac{C_{ST} k_2 \left[C_{H_2} - \frac{C_{C_2H_6}}{K_C C_{C_2H_4}} \right]}{\left[K_1 C_{C_2H_4} + \frac{K_4 C_{C_2H_6}}{K_3 K_1 C_{C_2H_4}} + K_4 C_{C_2H_6} + 1 \right]} \quad (13.10)$$

Para reações em fase gasosa, costuma-se trabalhar com pressões parciais ao invés de concentrações. Neste caso, 13.10 seria representada como:

$$r_{global} = \frac{C_{ST} k_2 \left[P_{H_2} - \frac{P_{C_2H_6}}{K_P P_{C_2H_4}} \right]}{\left[K_1 P_{C_2H_4} + \frac{K_4 P_{C_2H_6}}{K_3 K_1 P_{C_2H_4}} + K_4 P_{C_2H_6} + 1 \right]} \quad (13.11)$$

13.6. Exercício Resolvido

Deduza a equação da velocidade global para o seguinte mecanismo catalítico em fase gasosa:



Considere a adsorção de A como etapa lenta.

Solução

$$r_{global} = r_1 = k_1 \left[C_A C_S - \frac{C_{AS}}{K_1} \right]$$

$$r_3 = k_3 [C_{BS} - K_3 C_B C_S]; k_3 = \infty \rightarrow C_{BS} = K_3 C_B C_S$$

$$r_2 = k_2 \left[C_{AS} - \frac{C_{BS} C_C}{K_2} \right]; k_2 = \infty \rightarrow C_{AS} = \frac{C_{BS} C_C}{K_2} = \frac{C_C}{K_2} K_3 C_B C_S$$

Balço de sítios:

$$C_{ST} = C_{AS} + C_{BS} + C_S = \frac{C_C}{K_2} K_3 C_B C_S + K_3 C_B C_S + C_S$$

$$C_{ST} = C_S \left[K_3 \frac{C_B C_C}{K_2} + K_3 C_B + 1 \right] \rightarrow C_S = \frac{C_{ST}}{\left[K_3 \frac{C_B C_C}{K_2} + K_3 C_B + 1 \right]}$$

$$r_{global} = \frac{k_1 C_{ST} \left[C_A - \frac{C_B C_C}{K_C} \right]}{\left[K_3 \frac{C_B C_C}{K_2} + K_3 C_B + 1 \right]}$$

AULA 14

EXERCÍCIOS PREPARATÓRIOS PARA A P2

Assim como a Aula 7, a Aula 14 apresenta a resolução de problemas avançados de cinética química, contendo o grau de dificuldade que será encontrado na indústria química.

14.1. Um reator batelada opera a reação $A + B \rightarrow 2C$ com uma produção de 500 kg de C por hora. Determine o volume do reator sabendo-se que o tempo morto é uma função deste volume conforme a equação: $t_m = 0,02V + 3$ (min), com V em L. DADOS: $X_A = 0,85$; $C_{A0} = 2M$; $C_{B0} = 2,5M$; $\rho_m = 1,2$ kg/L; $M_A = M_B = M_C = 50g/mol$; $k = 0,1$ L.mol⁻¹min⁻¹.

Solução

$$F_C = \frac{500000}{50} = 10000 \frac{mol}{h}$$

$$F_C = 2F_{A0}X_A \rightarrow F_{A0} = \frac{F_C}{2X_A} = \frac{10000}{2 \times 0,85} = 5882,35 \frac{mol}{h}$$

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{2,5}{2} = 1,25$$

$$F_{B0} = F_{A0}\theta_B = 5882,35 \times 1,25 = 7352,94 \frac{mol}{h}$$

$$\dot{m} = F_{A0}M_A + F_{B0}M_B = 5882,35 \times 50 + 7352,94 \times 50 = 661764,56 \frac{g}{h} = 661,76 \frac{kg}{h} = 11,03 \frac{kg}{min}$$

Balanço Molar para 'A'

$$\frac{dN_A}{dt} = -kC_A C_B V$$

Desenvolvendo para volume constante:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta_B-X_A)} = kC_{A0} \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{(\theta_B-1)} \ln \frac{(\theta_B-X_A)}{\theta_B(1-X_A)} = kC_{A0}t$$

$$t_r = \frac{1}{kC_{A0}(\theta_B-1)} \ln \frac{(\theta_B-X_A)}{\theta_B(1-X_A)} = \frac{1}{0,1 \times 2 \times (1,25-1)} \ln \frac{(1,25-0,85)}{1,25(1-0,85)} = 15,15 \text{ min}$$

$$t_{bat} = t_r + t_m = 15,15 + 0,02V + 3 \rightarrow N_{bat} = \frac{1}{t_{bat}} = \frac{1}{18,15+0,02V}$$

$$G = \frac{\dot{m}}{t_{bat}} = \frac{11,03}{18,15+0,02V+3}$$

$$V = \frac{G}{\rho_m} = \frac{11,03(18,15+0,02V)}{1,2} \rightarrow V = 204,4 \text{ L (Válido para reator operando 24h por dia sem interrupções)}$$

14.2. Um CSTR de 200L processa a reação $A \rightarrow B + 2C$, sendo que o produto C é sólido e adere completamente às paredes do reator. Após 3 meses de operação, a conversão na saída atinge 50% e é feita a limpeza do reator, determine:

- O volume reacional após 3 meses de operação;
- A conversão quando o reator está limpo;
- A quantidade de B produzida a cada ciclo de 3 meses;
- F_B após a incrustação de 50 kg de C nas paredes do reator.

DADOS: $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$, $F_{A0} = 10 \text{ mol/min}$, $k = 0,1 \text{ min}^{-1}$, Massa molar de C = 100 g/mol , densidade de C = 1100 g/L .

Solução

a) Verifica-se um regime transiente, que pode ser tratado como uma série de regimes permanentes a cada instante. No instante após 3 meses tem-se $X_A = 0,5$. O balanço molar aplicado a este instante fornece:

$$V = \frac{F_{A0}X_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}X_A}{kC_{A0}(1-X_A)} = \frac{10 \times 0,5}{0,1 \times 1 \times (1-0,5)} = 100 \text{ L}$$

b) O volume encontrado no item 'a' não é o volume do reator, mas sim o volume da mistura reacional. Quando o reator está limpo, os 200L do mesmo são ocupados pela mistura reacional, resultando na seguinte conversão:

$$200 = \frac{10X_A}{0,1 \times 1 \times (1-X_A)} \rightarrow X_A = 0,67$$

c) A incrustação do produto C no reator ocupa um volume que, após 3 meses, será:

$$V_C = V_{CSTR} - V = 200 - 100 = 100 \text{ L}$$

Isso indica a seguinte produção de C:

$$N_C = \frac{\rho_C V_C}{M_C} = \frac{1100 \times 100}{100} = 1100 \text{ mol}$$

Por estequiometria determina-se a produção de B:

$$N_B = \frac{N_C}{2} = \frac{1100}{2} = 550 \text{ mol}$$

d) Os 50 kg de C ocupam o seguinte volume no reator:

$$V_C = \frac{50000}{\rho_C} = \frac{50000}{1100} = 45,45 \text{ L}$$

O volume útil neste instante é:

$$V = V_{CSTR} - V_C = 200 - 45,45 = 154,54 \text{ L}$$

Assim, calcula-se F_B instantâneo:

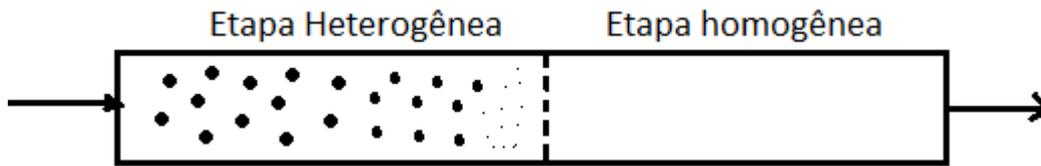
$$V = \frac{F_{A0}X_A}{kC_{A0}(1-X_A)} \rightarrow X_A = \frac{VkC_{A0}}{VkC_{A0} + F_{A0}} = \frac{154,54 \times 0,1 \times 1}{154,54 \times 0,1 \times 1 + 10} = 0,61$$

$$F_B = F_{A0}X_A = 10 \times 0,61 = 6,1 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

14.3. Um reator tubular opera a reação elementar $A + B \rightarrow 2C$ em fase líquida, cuja constante de velocidade é $0,1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. A alimentação consiste de 1 mol/min de A e 2 mol/min de B, constituindo uma vazão total de 1 L/min . Sabendo-se que A é líquido e B é um sólido com solubilidade de $1,5 \text{ mol}$ por litro de mistura reacional, determine o volume do reator necessário para se obter 90% de conversão.

Solução

Enquanto houver sólido na mistura, a reação ocorrerá em meio heterogêneo. Quando o sólido se dissolver por completo, o sistema torna-se homogêneo. Como se trata de um reator tubular, estas etapas podem ser divididas da seguinte forma:



Etapa Heterogênea

Será adotada a hipótese de que a resistência à transferência de massa é baixa o suficiente de forma que o equilíbrio de fases seja atingido instantaneamente em todas as regiões do reator. Assim, pode-se afirmar que, na etapa heterogênea, a concentração de B será constante e igual à sua solubilidade na mistura (S_B). Nesta etapa, 0,5 mol/L de B que não se dissolveu na entrada do reator irá se dissolvendo ao longo do mesmo até o fim da etapa heterogênea. Assim, no início da etapa homogênea, haverá 1,5 mol/L de B completamente dissolvidos ($C_B = 1,5$ mol/L).

$$C_B = C_{A0}(\theta_B - X_{A1}) \rightarrow 1,5 = 1(2 - X_A) \rightarrow X_{A1} = 0,5$$

$$V_1 = F_{A0} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}S_B} \int_0^{X_{A1}} \frac{dX_A}{(1-X_A)} = \frac{v_0}{kS_B} \ln \left(\frac{1}{1-X_{A1}} \right) = \frac{1}{0,1 \times 1,5} \ln \left(\frac{1}{1-0,5} \right) = 4,62L$$

Etapa Homogênea

Na etapa homogênea, as condições iniciais são:

$$C'_{A0} = C_{A0}(1 - X_{A1}) = 1(1 - 0,5) = 0,5 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$C'_{B0} = C_{A0}(\theta_B - X_{A1}) = 1(2 - 0,5) = 1,5 \frac{\text{mol}}{L}$$

$$\theta'_B = \frac{1,5}{0,5} = 3$$

E a concentração final de 'A' é:

$$C_A = C_{A0}(1 - X_{A,global}) = 1(1 - 0,9) = 0,1 \frac{\text{mol}}{L}$$

Considerando a região homogênea como um reator isolado:

$$C_{A2} = C'_{A0}(1 - X_{A2}) \rightarrow 0,1 = 0,5(1 - X_{A2}) \rightarrow X_{A2} = 0,8$$

$$V_2 = F'_{A0} \int_0^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{v_0}{kC'_{A0}} \int_0^{X_{A2}} \frac{dX_A}{(1-X_A)(\theta'_B - X_A)} = \frac{v_0}{kC'_{A0}} \frac{1}{(\theta'_B - 1)} \ln \left[\frac{\theta'_B - X_{A2}}{\theta'_B(1 - X_{A2})} \right] = \frac{1}{0,1 \times 0,5} \frac{1}{(3-1)} \ln \left[\frac{3-0,8}{3(1-0,8)} \right] = 13L$$

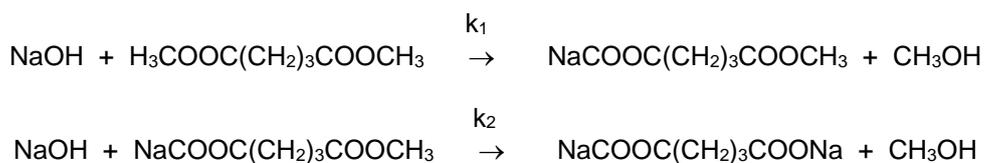
Assim, o volume total do reator é:

$$V = V_1 + V_2 = 4,62 + 13 = 17,62 L$$

LISTAS DE EXERCÍCIOS

LISTA 1

- 1 - Por que o aumento da temperatura das reações químicas produz um aumento na sua velocidade?
- 2 - Para remover uma mancha de um prato de porcelana, fez-se o seguinte: cobriu-se a mancha com meio copo de água fria, adicionaram-se algumas gotas de vinagre e deixou-se por uma noite. No dia seguinte, a mancha havia clareado levemente. Usando apenas água e vinagre, sugira duas alterações no procedimento, de tal modo que a remoção da mancha possa ocorrer em menor tempo. Justifique cada uma das alterações propostas.
- 3 - Ferro na forma de palha de aço (por exemplo, bombril) enferruja mais rapidamente do que na forma de um prego. Por quê?
- 4 - Por que os comprimidos efervescentes se dissolvem mais rápido em água natural do que em água gelada?
- 5 - Por que o cigarro aceso é consumido mais rapidamente no momento de uma tragada. Explique.
- 6 - Por que os alimentos cozinham mais rapidamente nas panelas de pressão. Explique.
- 7 - Uma mistura de 2 volumes de H_2 gasoso e 1 volume de O_2 gasoso, quando submetida a uma faísca elétrica, reage explosivamente conforme a seguinte equação estequiométrica: $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_{2O(g)}$ liberando grande quantidade de energia. No entanto, se esta mistura for adequadamente isolada de influências externas (por exemplo, faísca elétrica, luz, ...), pode ser mantida por longo tempo, sem que a reação ocorra. Se, ao sistema isolado contendo a mistura gasosa, forem adicionadas raspas de platina metálica, a reação também se processará explosivamente e, no final, a platina adicionada permanecerá quimicamente inalterada.
- A - Explique por que no sistema isolado, antes da adição da platina, não ocorre a reação de formação de água.
- B - Explique por que a platina adicionada ao sistema isolado faz com que a reação se processe rapidamente.
- 8 - 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.
- 9 - 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 realizada nas três situações acima com as mesmas quantidades de ambos os reagentes.
- Reação: $CaCO_{3(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow CaSO_{4(s)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$
- 10 - Por que um incêndio se propaga mais rapidamente num dia com vento do que num dia sem vento ?
- 11- Por que ao acender um fogão a lenha, utiliza-se inicialmente lascas de lenha e só depois colocam-se toras?
- 12 - O mecanismo proposto para a saponificação do dimetil-glutarato (DMGL) por NaOH em solução aquosa é o seguinte :



Considerando que k_1 e k_2 estão relacionados com a possibilidade do cátion Na^+ colidir com uma extremidade CH_3 da molécula, seja na primeira ou na segunda etapa, deseja-se saber qual é o maior (k_1 ou k_2). Explique a sua resposta.

13 – Há dez dias, eu fui a um casamento e tive a oportunidade de observar um fenômeno interessante que não conhecia. Antes do casamento estava na casa da noiva e assisti a uma cena que me intrigou que foi a retirada da geladeira do buquê de tulipas vermelhas com o qual a noiva entraria na igreja. Todas as pétalas de cada tulipa do buquê estavam fechadinhas. Cerca de 1 hora depois na entrada da noiva na igreja pude observar que a maioria das pétalas de cada tulipa estava aberta e simplesmente eram lindas e maravilhosas. Como você explica este fenômeno?

14 – A queima de açúcar na atmosfera ocorre a uma temperatura superior a 500°C . Nos organismos vivos, essa reação ocorre à cerca de 37°C . Sobre esses fatos são feitas as afirmativas A e B. Indique se estas afirmações são corretas ou incorretas, explicando sua resposta.

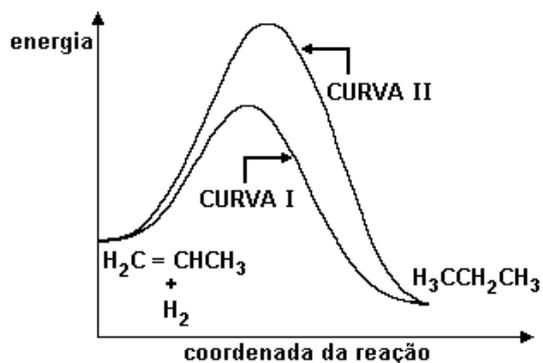
A - Nos organismos vivos, a reação ocorre com menor energia de ativação.

B - À temperatura de 500°C , a reação é exotérmica e, a 37°C , ela é endotérmica.

15 – 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?

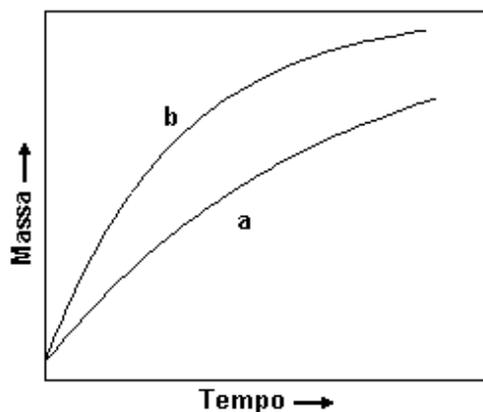
b) Escreva o fator responsável por essa diferença de velocidade.



16 - O gráfico a seguir representa as variações das massas de um pequeno pedaço de ferro e de uma esponja de ferro (palha de aço usada em limpeza doméstica) expostos ao ar (mistura de N_2 , O_2 , e outros gases além de vapor d'água).

a) Por que as massas da esponja e do pedaço de ferro aumentam com o tempo?

b) Qual das curvas diz respeito à esponja de ferro? Justifique.



LISTA 2

1 – A reação de formação do ácido iodídrico foi estudada por Max Bodenstein em 1897. Os resultados encontrados pelo mesmo estão dados na tabela a seguir onde “T” é a temperatura em Kelvin e k_1 e k_2 são respectivamente as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa, dados em $\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$.

T (K)	k_1	k_2
300	$2,04 \times 10^{-16}$	$2,24 \times 10^{-19}$
500	$2,14 \times 10^{-4}$	$1,66 \times 10^{-6}$
700	$3,02 \times 10^1$	$5,50 \times 10^1$

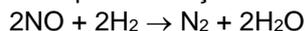
Determine:

- a) a ordem da reação
- b) o valor de k_1 a 500 K nas seguintes unidades: mol, litro e hora.
- c) o valor de k_2 a 700 K nas seguintes unidades: mol, dm^3 e minuto.
- d) o valor de k_1 a 300 K nas seguintes unidades: mol, m^3 e hora.

2 - Para a reação $2A + 3B \rightarrow C + 4D + 2F$ a velocidade de consumo de A é de $5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$.

- 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 k_1 , k_2 e k_3 .
Admitindo que se tenha $k_2 = k_3$ e $k_1 \ll k_2$, o que se pode dizer em relação à velocidade de reação global? (Admitir nas várias etapas concentrações unitárias dos componentes da reação).

3 - Os seguintes dados cinéticos foram obtidos para a reação entre o óxido nítrico e o hidrogênio a 700°C .



Concentração inicial (mol/L)		Velocidade inicial mol/(L.s)
NO	H ₂	
0,025	0,01	$2,4 \times 10^{-6}$
0,025	0,005	$1,2 \times 10^{-6}$
0,0125	0,01	$0,6 \times 10^{-6}$

Determinar:

- a) a ordem de reação em relação a cada reagente.
- b) a constante de velocidade da reação a 700°C .

4 - A cinética da reação: $2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{I}_2$ 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 25°C . Nenhuma das soluções continha iodo inicialmente.

Experiência	Composição (Molar)			Velocidade Inicial (mol I ₂ /litro.hora)
	Fe(CN) ₆ ³⁻	I ⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	
1	0,001	0,001	0,001	0,001
2	0,002	0,001	0,001	0,004
3	0,001	0,002	0,002	0,001
4	0,002	0,002	0,001	0,008

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

$$(+r_{\text{I}_2}) = k [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^a [\text{I}^-]^b [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^c$$

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

5 – (P1 – 2010) - Para uma reação em fase gasosa a 400°C , a velocidade da reação é:

$$(-r_A)^* = 0,108 \text{ P}_A^3 \text{ (atm/h)}$$

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.

6 - Para uma reação em fase gasosa a 600°C , a velocidade da reação é:

$$(-r_A)^* = 0,6743 \text{ P}_A^{1,5} \text{ (atm/h)}$$

Determine:

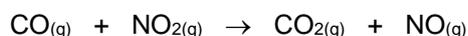
- a) Qual o valor e a unidade da constante de velocidade se a pressão for expressa em mmHg.
b) Qual será o valor da constante de velocidade para essa reação se a equação de velocidade for $(-r_A) = kC_A^{1,5} \text{ mol/(L.h)}$

7 – Suponha que os dados abaixo foram obtidos para a reação irreversível homogênea em fase gasosa:
 $2A + 2B \rightarrow R + 2S$ realizada em autoclave de 2 L a 800°C

P_o (kPa)	fração molar inicial de A	$(-r_A)_o$ (kPa/min)
46	0,261	0,8
70	0,514	7,2
80	0,150	1,6

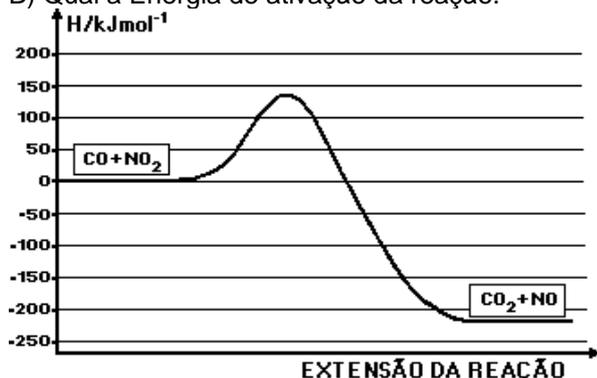
- A - Qual é a equação de velocidade desta reação?
B – Qual a constante de velocidade em L, mol e segundos?
C – Explique as considerações feitas para obter os resultados encontrados.
Dado: $R = 8,314 \text{ kPa.dm}^3/(\text{mol.K})$

8 - O gráfico a seguir representa a variação de energia potencial quando o monóxido de carbono, CO, é oxidado a CO₂, pela ação do NO, de acordo com a equação:



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.



9- Para a reação: $2 \text{N}_2\text{O}_5(g) \rightarrow 4 \text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$ a energia de ativação, E_a , e a entalpia de reação, ΔH , são respectivamente, 100 kJ/mol e - 23 kJ/mol

- A - Desenhe o diagrama de energia para esta reação
B - Qual é a energia de ativação para a reação reversa?

10 - Sabe-se que à temperatura ambiente (25°C) a velocidade de uma reação duplica quando a temperatura se eleva de 10°C.

- a) Calcular a energia de ativação para uma reação que obedece a esta regra.
b) É de se esperar que esta regra seja violada com frequência?

11 – Uma determinada reação química 1 possui uma energia de ativação maior do que uma determinada reação química 2. Sabendo-se que as constantes de velocidade de ambas as reações possuem o mesmo valor em uma dada temperatura T, qual das duas reações terá o maior valor para o fator de frequência (k_o). Demonstre matematicamente a sua resposta.

12 - Duas reações químicas de mesma ordem possuem o fator pré-exponencial (A) igual, mas suas energias de ativação diferem em 41,9 kJ/mol. Calcule a relação entre as constantes de velocidade desta reação a 600K.

13 – 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 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, são as seguintes: $1,44 \times 10^7$ a 300,3 K; $3,03 \times 10^7$ a 341,2 K e $6,9 \times 10^7$ a 392,2 K

- Calcular a energia de ativação desta reação.
- Qual a equação de velocidade desta reação em função da temperatura?
- Esboce um gráfico de $k \times T$ no intervalo entre 300 e 400 K.

14 - A reação química: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ 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 (dm ³ /(mol.s))	$3,11 \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-6}$	$3,33 \times 10^{-5}$	$8,96 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-4}$	$5,53 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-3}$

Calcule:

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

15 - 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:

$k \times 10^5 (s)^{-1}$	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?
- Calcule o tempo de meia vida desta reação em função da sua temperatura no intervalo entre 843 K e 903 K e apresente **graficamente** estes dados (resolver após assistir aula 4).

16 - Em meados do século XIX, o entomologista Henri Fabri notou que as formigas francesas (variedade de jardim) trabalhavam de forma apressada, frenética, em dias quentes e de forma muito lenta em dias frios. Os resultados encontrados estão na tabela a seguir. Analise **graficamente** este fenômeno.

Velocidade da corrida (m/h)	150	160	230	295	370
T(°C)	13	16	22	24	28

- Quais as conclusões você pode tirar deste fenômeno?
- Qual deve ser a provável velocidade das formigas em dias de frio intenso (5°C)?

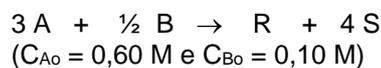
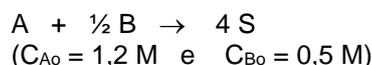
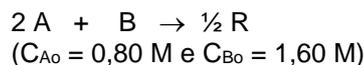
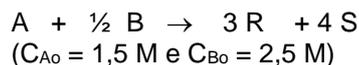
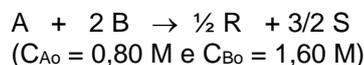
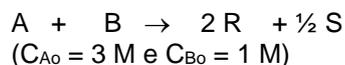
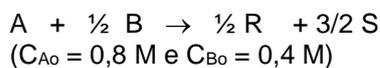
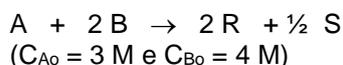
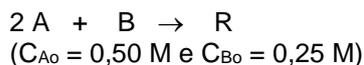
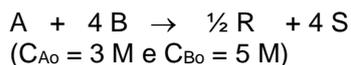
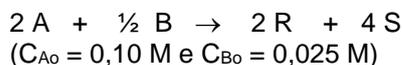
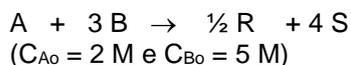
17 - Em dias típicos de verão, o grilo campestre pula e trila desordenadamente. Mas, à noite, quando um grande número deles se congrega, o trilo parece tornar-se mais intenso e sua velocidade muito regular. Em 1897, Dalbear observou que esse trilo não era somente regular, mas que sua velocidade era determinada pela temperatura. (n° de trilos em 15 segundos) + 40 = (temp. ° F). Considerando que a velocidade dos trilos é uma medida direta da velocidade metabólica, achar qual a energia de ativação, em cal, desses grilos no intervalo de T entre 60 a 80°F.

Respostas da Lista 2

- a) $n = 2$ / b) $k = 7,70 \times 10^{-4} L/(mol \cdot h)$ / c) $k = 3,3 dm^3/(mol \cdot min)$ / d) $k = 7,34 \times 10^{-19} m^3/(mol \cdot h)$
- a) $-r_B = 7,5$; b) $r_C = 2,5$; $r_D = 10$; $r_F = 5 moles/(L \cdot min)$ / c) Determinada pela etapa 1
- a) $n = 1$ para o H_2 e $n = 2$ para o NO / b) $k = 0,384 L^2/(mol^2 \cdot s)$.
- a) $a = 2$ \therefore b) $b = 1$ \therefore c) $c = -1$ \therefore k) $k = 1000 L/(mol \cdot h)$
- a) $k = 1,87 \times 10^{-7} (mmHg)^{-2}(h)^{-1}$ b) $k = 328,9 (M)^{-2}(h)^{-1}$
- a) $k = 0,0245 (mmHg)^{-1/2}(h)^{-1}$ b) $k = 5,71 (M)^{-0,5}(h)^{-1}$
- a) $\alpha = 2$ e $\beta = 1$ b) $k = 217 L^2/(mol^2 \cdot s)$
- $\Delta H = -220 kJ/mol$ (exotérmica) e $E_a = 140 kJ/mol$ 9) $E = 123 kJ/mol$
- a) $E = 12300 cal/mol$; b) Sim. 11) $A_1 > A_2$ 12) $k_I = 4444 k_{II}$
- a) $E = 3994 cal/mol$ b) $(-r_A) = 1,1 \times 10^{10} e^{-2009/T} C_A C_B$
- a) $E = 184637 J/mol$ b) $(-r_{HI}) = 6,9 \times 10^{10} e^{-22205/T} [HI]^2$ c) $T = 764 K$
- $(-r_{C_2H_6}) = 6,36 \times 10^{14} e^{-36990/T} [C_2H_6]$ b) $t_{1/2} = 1,09 \times 10^{-15} e^{36990/T}$
- b) $v = 81,20 m/h$ 17) $E = 10780 cal/mol$

LISTA 3

1 - Esboce um gráfico de concentração versus conversão para as seguintes reações químicas:



2 - Sabe-se que uma reação química irreversível tem uma estequiometria do tipo:



Em um determinado experimento realizado, partiu-se de concentrações iniciais de A e de B iguais (2M) e ao final da reação pode-se verificar que a concentração de A, que estava em excesso, era de 1,5M e que a concentração de R era de 1,0 M.

- Plotar um gráfico das Concentrações de A, B e R em função do tempo.
- Plotar um gráfico com as conversões A e B em função do tempo.
- Qual a estequiometria desta reação?

3 – A reação química irreversível $A + 2B \rightarrow \frac{1}{2}R + 2S$ ocorre em fase líquida à temperatura ambiente. Uma curva da conversão da reação versus tempo foi apurada e os dados encontram-se na tabela abaixo.

t (min)	0	10	40	100	200	400
Conversão da reação (%)	0	9,5	33	63,2	86,5	98

- Sabendo-se que as concentrações iniciais de A e B são 2M e 5M, respectivamente, esquematize um gráfico com as curvas de concentração de A, B, R e S em função do tempo.
- Existe reagente em excesso? Qual? Quanto?

4- A reação química $A + 2B \rightarrow \frac{1}{2}S + 3T$ ocorre em fase líquida a temperatura ambiente. Uma curva de conversão x tempo em função da reagente A foi levantada e os dados encontrados estão listados na tabela abaixo.

t (min)	0	10	40	100	200	400	1000
X_A	0	9,52	33	63,2	86,5	98	100

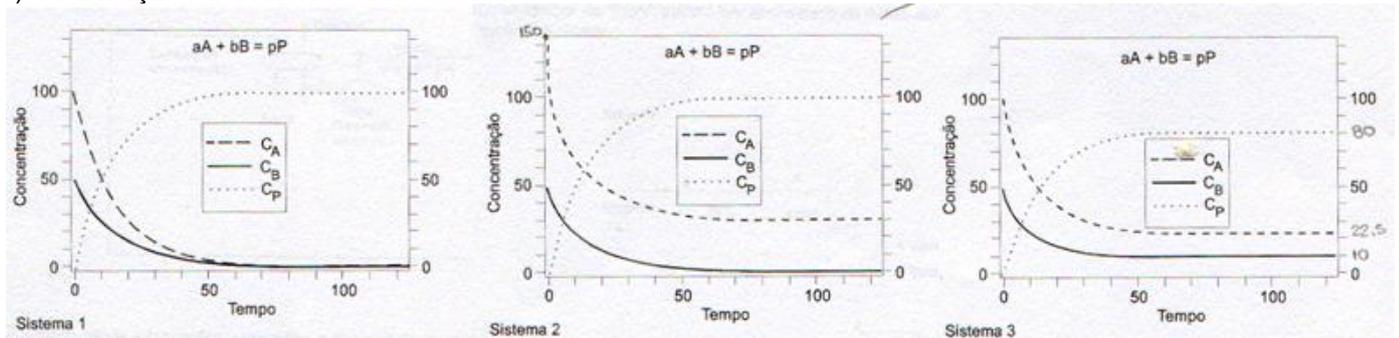
Sabendo-se que as concentrações iniciais de A e B são 2,0M e 7,0M, respectivamente, determine:

- as curvas de concentração de A, B, S e T em função do tempo.
- Por que a concentração do reagente B ao final da reação não é zero

5 – O comportamento da concentração das substâncias A, B e P em três sistemas reacionais descontínuos e temperaturas constantes é apresentado nas figuras ao lado.

Interprete a dependência da concentração dos componentes com o tempo em cada um dos sistemas em termos de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, informando e justificando cada resposta:

- a estequiometria da reação
- se os reagentes estão presentes em proporções estequiométricas ou não;
- se a reação é irreversível ou reversível.



6 - A reação química $A + \frac{1}{2}B \rightarrow 4R$ ocorre a volume constante. Sabendo-se que as concentrações iniciais de A e de B são 1,0 M e 0,8 M, respectivamente, determine a concentração molar de R ao final da reação.

7 – A reação química em fase líquida $2A + 3B \rightarrow R$ é realizada a partir de concentrações iniciais de 1,0 e 2,0 mol/L, respectivamente. Qual a concentração de R quando a conversão da reação é de 80%?

8 – A reação química em fase líquida $A + 2B \rightarrow \text{produtos}$ é realizada a partir de concentrações iniciais de 1,2 e 4,0 mol/L, respectivamente. Qual a concentração de A e B quando a conversão da reação é de 60%?

9 – A reação química $A + \frac{3}{2}B \rightarrow 4T$ ocorre a volume constante. Sabendo-se que as concentrações iniciais de A e de B são 1,0 M e 3,0 M, respectivamente, determine a concentração molar de T ao final da reação.

10 - A reação química $A + \frac{1}{2}B \rightarrow 2R + 3S$ 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:

- a concentração molar de S no final da reação.
- a concentração molar de B no tempo de meia vida da reação.
- a conversão da reação quando a concentração de R atingir 1,24 mol/L.

11 - A reação química $2A + 3B \rightarrow \frac{1}{2}R + 4S$ ocorre em fase líquida a partir de concentrações iniciais conhecidas ($C_{A0} = 2,0M$ e $C_{B0} = 4,0M$) e 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
C_R (M)	0,10	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45

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

- a conversão de A após 2 horas de reação.
- o tempo de meia vida da reação.
- a concentração do reagente em excesso ao final da reação.

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

t (s)	5	40	120
C _S (Molar)	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.

13 - A reação química $A + 2B \rightarrow \frac{1}{2}R$ 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 mmHg. Qual a pressão do produto R formado após estas 2 horas?

P _{A0} (mmHg)	P _{B0} (mmHg)	ΔP (mmHg)
178,2	225	-10,9

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

- a concentração de R para uma conversão de 40% de A.
- a pressão de B para uma conversão de 50% de A.
- a pressão total ao final da reação.
- a pressão total para uma conversão de 60% de A a partir da seguinte alimentação: C_{A0} = 0,50M, C_{B0} = 2,0M e 2,5M de inertes.

15 - A reação química de hidrogenação do eteno ocorre a partir da introdução de 140g de eteno e 10g de hidrogênio ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$) em um reator de 40 litros a temperatura de 225°C, que contém inicialmente 140 gramas de nitrogênio. Calcule:

- a pressão de cada um dos reagentes no tempo de meia vida da reação.
- a conversão da reação quando no sistema restarem 4 gramas de hidrogênio.
- a fração molar de inerte no início e no final da reação.
- a fração molar do reagente em excesso ao final da reação.

16 - A reação química: $A + 2B \rightarrow 3R$ 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 0,25M e 0,60M, respectivamente, pede-se determinar:

- a pressão parcial de B após uma conversão de 70% de A
- a pressão total no interior do reator ao final da reação
- a concentração de B após uma conversão de 60% de A, se a reação for iniciada em presença de 40% em mol de inerte.
- a pressão total no interior do reator após uma conversão de 60% de A, a partir de uma mistura inicial contendo 70% em mol de inerte.

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

- a concentração molar de B ao final da reação
- a concentração molar de S no tempo de meia vida da reação.
- a conversão de A quando C_B = 0,1 M

18 - A reação química $\frac{1}{2}A + B \rightarrow 4R$ 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 mol/L encontram-se em um recipiente enquanto 400 mL do reagente B a uma concentração de 2,0 mol/L encontram-se em um outro recipiente. Calcule:

- a concentração molar de A ao final da reação.
- a concentração molar de R no tempo de meia vida da reação.
- a conversão máxima do reagente em excesso.

19 – Determinada reação química em fase líquida $3/2 A + 1/2 B \rightarrow 2S$ 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 M de A estão contidos no tanque 1, enquanto que 500 mL de uma solução 2,5 M 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

20 – 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 M encontra-se em um recipiente enquanto 600 ml do reagente B a uma concentração de 2 M encontra-se em um outro recipiente. Sabe-se que ao final desta reação a concentração de A é de 0,6 M e a concentração de R formado é de 0,8M. Qual a estequiometria desta reação química?

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

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

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

Ambas as soluções são misturadas em um Becker 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 M. Qual a estequiometria desta reação química?

Respostas da Lista 3

2) c) $A + 4B \rightarrow 2R$

3) b) Excesso de 1M de B

5) Gráfico 1: a) $2A + 1B \rightarrow 2P$;

b) Sim

c) Irreversível

Gráfico 2: a) $2A + 1B \rightarrow 2P$;

b) Não. Excesso de A

c) Irreversível

Gráfico 3: a) $2A + 1B \rightarrow 2P$;

b) Sim

c) Reversível

6) $C_R = 4,0 M$

7) $C_R = 0,4 M$

8) $C_A = 0,48 M$ e $C_B = 2,56 M$

9) $C_T = 4,0 M$

10) a) $C_s = 3,6M$

b) $C_B = 0,4M$

c) $X_A = 0,517$

11) a) $X_A = 0,70$

b) $t_{1/2} = 40 \text{ min}$

c) $C_B = 1,0M$

12) $C_{A0} = 0,588 M$ e $C_{B0} = 1,176 M$

13) $P_R = 2,18 \text{ mmHg}$

14) a) $C_R = 0,6 M$

b) $P_B = 64,33 \text{ atm}$

c) $P = 107,2 \text{ atm}$

d) $P = 214,3 \text{ atm}$

15) a) $P_A = P_B = 2,55 \text{ atm}$

b) $X_A = X_B = 0,60$

c) $X_{I0} = 0,333$ e $X_{If} = 0,50$

d) $X_{\text{excesso}} = 0$

16) a) $P_B = 11,75 \text{ atm}$

b) $P = 39,94 \text{ atm}$

c) $C_B = 0,30 M$

d) $P = 133,11 \text{ tm}$

17) a) $C_B = 0$

b) $C_S = 0,10 M$

c) $X_A = 0,0206$

18) a) $C_A = 0,333 M$

b) $C_R = 2,67M$

c) $X_A = 0,667$

19) a) $C_{B\infty} = 0,842 M$

b) $C_S = 0,947 M$

c) $X_A = 0,667$

20) $A + 3B \rightarrow 2R$

21) $2A + B \rightarrow 3R$

LISTA 4

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

2 - 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. Qual a idade desta amostra? ($t = 2715 \text{ anos}$).

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 $1,0 \mu\text{g}$ do nuclídeo ao nascer. Quanto do nuclídeo estará presente no seu organismo depois de: a) 21 anos e b) 70 anos, na hipótese de não haver perdas por metabolismo.

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

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

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

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

- a) Qual é a constante de velocidade da reação
 b) Qual a conversão do reagente após 30 minutos de reação ?
 c) Qual a pressão do etano após 30 minutos de reação ?

Respostas: a) $k = 0,0196 \text{ (min)}^{-1}$ b) $X_A = 0,443$ c) $p_R = 149,95 \text{ atm}$

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

- a) $C_{A0} = C_{B0} = 0,10 \text{ M}$ ($t = 202,2 \text{ s}$)
 b) $C_{A0} = 0,10 \text{ M}$, $C_{B0} = 0,45 \text{ M}$ ($t = 36,2 \text{ s}$)

6 - A reação $A + 2B \rightarrow 3R$ possui a seguinte equação de velocidade: $-r_A = 0,0125C_A C_B \text{ mol/(L.min)}$ e é realizada em fase líquida em um reator a volume constante. A reação é realizada a partir de uma concentração inicial de A e B, de $1,0 \text{ M}$ e $1,5 \text{ M}$, respectivamente. Calcule o tempo necessário para que as concentrações de A e B sejam iguais? ($t = 64,9 \text{ min}$)

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:



Estimar a velocidade da reação:

- a) a 20 km de altura ($T = 220\text{K}$), onde $[\text{Cl}] = 5 \times 10^{-17} \text{ M}$ e $[\text{O}_3] = 8 \times 10^{-9} \text{ M}$ ($6,5 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-3} \text{.ano}^{-1}$)
 b) a 45 km de altura ($T = 270\text{K}$), onde $[\text{Cl}] = 3 \times 10^{-15} \text{ M}$ e $[\text{O}_3] = 8 \times 10^{-11} \text{ M}$. ($4,85 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-3} \text{.ano}^{-1}$)
 c) Qual a energia de ativação desta reação? ($E = 517,4 \text{ cal/mol}$)

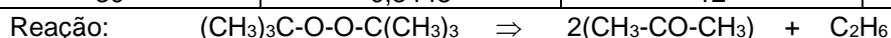
8 - A equação da constante de velocidade da reação de dimerização do butadieno em função da temperatura é a seguinte:

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

- a) Qual a energia de ativação desta reação? ($E = 11286 \text{ cal/mol}$)
 b) Qual o tempo de meia-vida desta reação a 300°C , para $C_{A0} = 0,50 \text{ M}$? ($t_{1/2} = 18,7 \text{ s}$)
 c) Qual a conversão a 350°C após 10 minutos de reação, para $C_{A0} = 0,50 \text{ M}$? ($X_A = 0,986$)

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

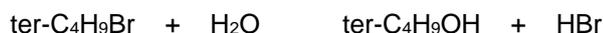
T = 147,2°C		T = 154,9°C	
Tempo (min)	Pressão total (atm)	Tempo (min)	Pressão total (atm)
0	0,2362	0	0,2227
2	0,2466	2	0,2409
6	0,2613	3	0,2489
10	0,2770	5	0,2646
14	0,2910	6	0,2725
18	0,3051	8	0,2877
22	0,3188	9	0,2952
26	0,3322	11	0,3100
30	0,3448	12	0,3160



Calcule:

- a) a equação de velocidade desta reação a $147,2^\circ\text{C}$. ($-r_A = 0,008C_A$)
 b) a equação de velocidade desta reação a $154,9^\circ\text{C}$. ($-r_A = 0,019C_A$)
 c) a energia de ativação desta reação. ($E = 40158 \text{ cal/mol}$)

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



Dois experimentos foram realizados em temperaturas diferentes e os dados encontrados estão nas tabelas apresentadas.

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

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

- a) Qual a equação de velocidade desta reação? ($-r_A = k[\text{ter-C}_4\text{H}_9\text{Br}]$)
 b) Qual a energia de ativação desta reação ? ($E = 22231 \text{ cal/mol}$)
 c) Qual a concentração de HBr formado após 3 horas de reação a 40°C (Dado: $C_{A0} = 0,10 \text{ M}$)? ($C_{\text{HBr}} = 0,0678 \text{ M}$).

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

T (°C)	t (min)	X _A
10	60	0,320
25	30	0,675

Considerando as mesmas concentrações iniciais, calcular:

- a) o tempo necessário para que ocorra uma conversão de 90% a 40°C . ($t = 18,14 \text{ min}$)
 b) a temperatura na qual ocorre uma conversão de 30% em 2 horas. ($T = 4,95^\circ\text{C}$)

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

- c) o tempo necessário para uma conversão da reação de 32% a 10°C . ($t = 19,3 \text{ min}$)

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

12 - A reação $A + B \Rightarrow R + S$ é uma reação bimolecular e a sua constante de velocidade é 0,00654 L/(mol.s) a 17°C. Em uma determinada experiência foram utilizadas concentrações iniciais de A e B iguais a 0,40 mol/L e 0,70 mol/L, respectivamente.

Calcular o tempo necessário para que:

- a) a velocidade de consumo de A diminua até a metade de seu valor inicial. ($t = 113,3$ s)
b) a concentração de B diminua 40% em relação a sua concentração inicial. ($t = 353,3$ s)

Determine:

- c) A energia de ativação da reação, sabendo-se que a velocidade da reação triplica quando realizada a 33°C. ($E = 12107$ cal/mol)
d) A equação de velocidade em função da temperatura. ($-r_A = 8,7 \times 10^6 e^{-6093/T} C_A C_B$)

13 - O isótopo radioativo cobre-64 (^{64}Cu) é usado na forma de acetato de cobre (II) para estudar a “doença de Wilson” (acúmulo de cobre no organismo, sobretudo no fígado). O isótopo tem meia-vida de 12,7h. Que quantidade de acetato de cobre (II) ainda existe depois de dois dias e 16h? (3%) E depois de cinco dias? (0,14%)

14 - 12% dos reagentes de uma reação de segunda ordem são consumidos nos primeiros 30min, quando as concentrações iniciais de ambos são iguais a 0,10 mol/L, calcule: (a) a constante de velocidade da reação; (b) sua meia vida; (c) o tempo para que 35% dos reagentes sejam consumidos quando a concentração inicial de cada um for igual a 0,03 mol/L. (a: $k = 0,0455$ L.mol $^{-1}$ min $^{-1}$; b: $t_{1/2} = 219,78$ min; c: $t = 394,5$ min)

15 - A constante de velocidade da reação entre íons H^+ e PhG^- (glicinato fenil) para formar HPhG é $k = 10^{11,59}$ L/(mol.s) a uma temperatura T. Considerando que a estequiometria desta reação seja 1:1, calcule o tempo necessário para que ocorra 90% de conversão na temperatura T, partindo-se das seguintes condições experimentais:

- a) Concentração de 0,25M para ambos os reagentes ($t = 9,25 \times 10^{-11}$ s)
b) Concentração de 0,25 M para H^+ e 1,0 M para PhG^- ($t = 7 \times 10^{-12}$ s)
c) Calcule o tempo de meia-vida desta reação para cada uma das condições experimentais propostas acima? Por que eles são diferentes? ($1,02 \times 10^{-11}$ s e $1,92 \times 10^{-12}$ s)

16 - Calcule a constante de velocidade de uma reação de primeira ordem cuja meia vida é igual a 44 s. ($k = 0,0158$ s $^{-1}$)

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

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

18 - A isomerização irreversível $A \rightarrow R$ foi conduzida em um reator batelada e foram obtidos os seguintes dados de concentração-tempo

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

- (a) Suspeita-se que esta reação seja de ordem 0,5. Verifique se esta suspeita é consistente com os dados experimentais obtidos. (Sim. Com $k = 0,1989$ mol 0,5 L $^{-0,5}$ min $^{-1}$)
(b) Se você tivesse que repetir esta experiência para determinar a cinética, o que você faria de modo diferente? Você a realizaria a temperatura igual, mais baixa ou mais alta? Registraria diferentes pontos experimentais? Explique. (temperatura mais baixa)
(c) Acredita-se que o técnico cometeu um erro de diluição em uma das concentrações medidas. O que você acha? (Não há erro)

19 - A constante de velocidade de uma reação de primeira ordem vale $2,8 \times 10^{-3}$ s $^{-1}$, calcule a sua velocidade quando a concentração do reagente for igual a 2,5 mol/L. ($-r_A = 7 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ s $^{-1}$)

20 - Para uma determinada reação química irreversível a volume constante cuja estequiometria é do tipo: $\alpha A + \beta B \Rightarrow \varphi R$ são conhecidas as seguintes informações:

	Início da Reação (t = 0)	Final da Reação (t = ∞)
C _A (M)	1,5	
C _B (M)		0,25
C _R (M)		4,5
X _A		100%
X _B		75%

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

21 – A velocidade da reação química $A \rightarrow \text{produtos}$ foi estudada a temperatura ambiente e os valores da concentração do reagente (C_A) versus tempo encontrados estão na tabela abaixo.

Testes preliminares forneceram indícios de que a provável ordem desta reação é 0,5.

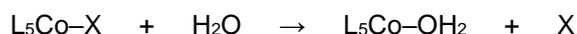
Estude se esta suspeita é coerente e:

- Determine a equação de velocidade desta reação. ($-r_A = 0,01C_A^{0,5}$)
- Determine o tempo de meia vida desta reação. ($t_{1/2} = 58,6\text{ min}$)
- Este tempo de meia-vida encontrado varia em função de quais parâmetros físicos? Explique a sua resposta.

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

22 - Numa reação de primeira ordem, 15% da quantidade inicial dos reagentes é consumida ao fim de 20 min. Calcule o tempo necessário para fazer reagir 75% da mesma quantidade. (t = 171 s)

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



Moura, Martins e colaboradores publicaram em 2006 na revista Química Nova (Vol. 29, 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 (°C)	25	35	45	55	70
k x 10 ³ (s ⁻¹)	1,44	5,14	14,84	42,08	221,44

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

- a energia de ativação para a reação de aquação do *trans*-diclorobis (etilenodiamina) cobalto (III). (E = 22467 cal/mol)
- a equação de velocidade para esta reação em função da temperatura ($-r_A = 4,29 \times 10^{13} \exp(-11307/T)$)
- o tempo de meia-vida da reação a 60°C? ($t_{1/2} = 9\text{ seg}$)
- a conversão a ser obtida a 25°C após 1 min de reação? ($X_A = 0,083\text{ M}$)

24 – Para uma reação de 1ª ordem, sabe-se que após 540s restam 32,5% do reagente. (a) Calcule a constante de velocidade; (b) Calcule o tempo de meia vida; (c) Qual é o tempo necessário para a decomposição de 25% do reagente? (a: $k = 2,08 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$; b: $t_{1/2} = 333,24\text{ s}$; c: $t = 138,31\text{ s}$)

25 – No estudo da saponificação do acetato de etila com o hidróxido de sódio, Walter verificou em 1906, que a constante de velocidade da reação é igual a $6,5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ a 25°C . Supondo que a solução inicial de cada reagente apresenta a concentração de $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, calcule: (a) a fração da quantidade inicial do éster que estará saponificada após 10 min; (b) a concentração molar do éster ao fim de 25 min; (c) o tempo necessário para reduzir as concentrações dos reagentes à quarta parte de seu valor inicial. (a: $X_A = 0,565$; b: $C_A = 4,71 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; c: $t = 23,1 \text{ min}$)

26 – A reação $A + B \rightarrow 2C$, em fase gasosa e de 2ª ordem deve ser processada num reator de batelada operando a 10 atm e 180°C . Alimenta-se ao reator uma mistura contendo 20% de A, 30% de B e 50% de inertes, em volume. Se o tempo de reação é de 2h e a constante de velocidade vale $0,439 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$, qual será a conversão do processo? ($X_A = 0,904$)

LISTA 5

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

- a) Baixa conversão no equilíbrio;
- b) Elevada conversão no equilíbrio.

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

Dados: Reação Química: $C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

Constantes de Velocidades: $k_1 = 0,00185 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,00176 \text{ min}^{-1}$

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

As constantes de velocidade desta reação são as seguintes: $k_1 = 0,035 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ e $k_2 = 0,012 \text{ s}^{-1}$

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

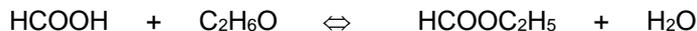
4 – A esterificação do etanol com ácido fórmico em solução aquosa a 40°C é uma reação bimolecular reversível cuja constante de equilíbrio nesta temperatura é de 1,20.



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

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

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



Os resultados experimentais obtidos foram os seguintes :

t (min)	0	1700	10000	14000	20000	40000	∞
$C_A \times 10^2 \text{ (M)}$	29,44	28,59	24,77	23,05	21,28	16,80	11,32

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

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

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

- a) Calcule as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.
- b) Se a velocidade da reação direta dobra e a velocidade da reação inversa triplica após um aumento de 32°C, qual a energia de ativação das reações direta e inversa?

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



T (K)	$k_d(\text{mL}/\text{mol}\cdot\text{s})$	$k_i(\text{mL}/\text{mol}\cdot\text{s})$
666,8	0,259	15,59
696,6	1,242	67,0

C_R (mol/L)	0,0035	0,0295	0,0715	0,1055	0,1505	0,1725	0,2197
---------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

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

- a equação de velocidade desta reação
- a constante de equilíbrio da reação.

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

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

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

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

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

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



Kistiakowsky realizou 7 experimentos a partir de concentrações iniciais diferentes em cada um deles, mas mantendo sempre a temperatura constante em 321,4°C. Os dados obtidos e publicados no Journal encontram-se na tabela abaixo. A conversão no equilíbrio para esta reação foi apurada na literatura a partir da equação de Bodenstein e é a seguinte:

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

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

- Demonstre ser esta uma reação reversível de segunda ordem e calcule a sua constante de velocidade direta e inversa.
- Qual a conversão que ocorre nesta reação a 321,4°C partindo-se de uma concentração inicial de 0,20 M após 1 hora de reação ?

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

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

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

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

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

t (min)	0	7	15	20	25	50	100
---------	---	---	----	----	----	----	-----

X_A	0	9,6	21	26	29,5	48,5	70,2
-------	---	-----	----	----	------	------	------

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

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

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

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

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

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

17 – A reação de obtenção do acetato de etila a partir do etanol e ácido acético:



é realizada na presença de HCl como catalisador. O estudo cinético desta reação foi feito a partir da titulação de alíquotas de 1 mL do meio reacional com NaOH 0,0612N em diversos tempos a 25°C e o volume de NaOH consumido em cada amostra é dado na tabela abaixo. As concentrações iniciais de ácido acético, etanol e água foram de 1,0N, 12,756M e 12,756M respectivamente.

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

Qual a equação de velocidade desta reação?

18 - Kistiakowsky e Smith (J. Am. Chem. Soc., 56 (638) , 1.934) estudaram a cinética da isomerização cis-trans do isostilbeno. Acredita-se que se trata de uma reação reversível de pseudo primeira ordem em ambos os sentidos, com a seguinte representação estequiométrica : $A \rightleftharpoons B$ onde A é o isostilbeno e B é o estilbeno. Os pesquisadores encontraram os dados apresentados na Tabela 1 para a constante de equilíbrio desta reação. Partindo-se de isostilbeno puro os pesquisadores encontraram os dados apresentados na Tabela 2 (574 K).

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

Determinar as constantes de velocidade a 574 K.

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

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

A quantidade de estilbeno formada (concentração molar).

Tabela 1

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

Dado:
$$\ln \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Tabela 2

Pressão inicial (mmHg)	tempo (s)	Fração Convertida
118	1008	0,226
119	1140	0,241
113	3624	0,598
155	1800	0,360
189	1542	0,307
205	1896	0,371

19 – A decomposição do iodeto de hidrogênio [$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$] foi estudada a volume constante, a partir de 3 experimentos, nos quais utilizaram-se concentrações iniciais diferentes de HI.

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

Da literatura, sabe-se que a conversão de equilíbrio na temperatura na qual esta reação foi realizada é de 18,74%.

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

Calcule a equação de velocidade desta reação.

Respostas da Lista 5

- 2) $\Delta C_A = 0,0369\text{M}$
- 4) a) $X_{Ae} = 0,522$; b) $C_{Re} = 0,184\text{M}$; c) $t = 0,113\text{min}$
- 5) $-r_A = 1,83 \times 10^{-5} C_A - 1,15 \times 10^{-5} C_R$
- 6) a) $k_1 = 2,397 \times 10^{-3}$ e $k_2 = 1,029 \times 10^{-3}$ b) $E_1 = 23684\text{ cal/mol}$ e $E_2 = 37539\text{ cal/mol}$
- 7) a) $E_1 = 48136\text{ cal/mol}$ e $E_2 = 45157\text{ cal/mol}$ b) $X_{Ae} = 0,2143$ c) $X_A = 0,00725$
- 8) a) $-r_A^* = 0,0068p_A - 0,00254p_R$ b) $K_c = 2,68$ c) $t = 124,3\text{min}$
- 9) a) $k_1 = 2,41 \times 10^{-4} (\text{s})^{-1}$ e $k_2 = 1,90 \times 10^{-4} (\text{s})^{-1}$ b) $E_1 = 23.434\text{ cal/mol}$ e $E_2 = 37.142\text{ cal/mol}$
- 10) a) $-r_A = 0,00183C_A - 0,00142C_R$ b) $t = 213\text{min}$
- 11) a) $-r_A = 0,0068C_A - 0,00254C_R$ b) $t = 34,44\text{min}$
- 12) a) $-r_A = 0,0553C_A - 0,07145C_R$ b) $K_c = 0,774$
- 13) a) Sim, 2º ponto. b) $k_d = 0,0416\text{ L/(mol.h)}$ e $k_l = 4,63 \times 10^{-3}\text{ L/(mol.h)}$ c) $E_d = 11657\text{ cal/mol}$
e $E_l = 46667\text{ cal/mol}$ d) $(-r_A) = 1,48 \times 10^7 \exp(-5867/T) C_A C_B - 7,82 \times 10^{31} \exp(-23486/T) C_R C_S$
- 14) a) $k_1 = 3,896 \times 10^{-6} (\text{L/mol.s})$ e $k_2 = 2,93 \times 10^{-4} (\text{L/mol.s})$; b) $X_A = 0,00279$
- 15) a) $E_1 = 28420\text{ cal/mol}$ e $E_2 = 30426\text{ cal/mol}$ b) $X_{Ae} = 0,8175$
- 16) a) $-r_A = 0,1275C_A - 0,0798C_R$ b) $t = 3,34\text{min}$ c) $-r_A = 0,0029\text{ mol/L.min}$
d) $E_1 = 6526\text{ cal/mol}$ e $E_2 = 10343\text{ cal/mol}$
- 17) $(-r_A) = 2,67 \times 10^{-4} C_A C_B - 9,5 \times 10^{-5} C_C C_D$
- 18) a e b) $-r_A = 2,5 \times 10^{-4} C_A - 1,4 \times 10^{-5} C_B$ c) $t = 34,7\text{min}$ d) $C_R = 0,00224\text{M}$
- 19) $(-r_A) = 2,47 \times 10^{-4} C_A^2 - 1,86 \times 10^{-2} C_B C_C$

LISTA 6

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

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

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

3 - Quando a reação homogênea em fase gasosa e de primeira ordem: $A \rightarrow 2,5R$ ocorre em um reator descontínuo isotérmico a 2 atm e em presença de 20% de inertes, o volume aumenta 60% em 10 minutos. Se esta reação ocorrer em um reator a volume constante, determinar o tempo necessário para aumentar a pressão total do reator para 10 atm:

- a partir de uma pressão inicial de A puro igual a 6 atm.
- partindo-se de uma pressão inicial do reator de 6 atm, sendo 1/3 molar de inertes.
- Explique a diferença de tempos obtidos nas respostas anteriores.

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

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

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

Determinar:

- a constante de velocidade desta reação.
- a fração convertida após uma hora de reação em um reator a pressão constante, alimentado nas mesmas condições (mesmo C_{A0}) 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.

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

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

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

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

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

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

Peso Molecular do reagente A: 84 g/mol; Peso Molecular do Inerte: 28 g/mol; A energia de Ativação desta reação é de 9.500 cal/mol. No experimento I após 20 minutos de reação a pressão total do reator aumentou 50%. Qual será a conversão a ser obtida no experimento II após 20 minutos

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

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

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

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

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

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

Determine:

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

10 - A reação química $A \rightarrow 3R$ ocorre em um reator de paredes móveis a partir de uma mistura de 80 % molar de A e o restante de inertes. A pressão do reator é mantida em 2,5 atm. A cinética da reação é estudada a partir do acompanhamento do volume total do reator conforme se verifica na tabela a seguir:

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

- a) Calcule a equação de velocidade desta reação.
 b) Quais os tempos de $\frac{1}{4}$. e de $\frac{1}{2}$ desta reação?
 c) Qual o tempo aproximadamente para que a reação seja considerada encerrada?

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

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

Determinar a equação de velocidade desta reação.

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

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

Dado: Peso Molecular de A = 60 gramas/mol

Determine a equação de velocidade desta reação.

13 - A reação química $A \Rightarrow 2R$ ocorre em um reator de paredes móveis a partir de uma mistura de 40 % molar de A e o restante de inertes. Esta reação ocorre à 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 a ser atingido no final da reação?

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

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

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

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

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

Determinar:

- a) a constante de velocidade da reação a 500°C ;
 b) a pressão do inerte ao final da reação;
 c) o volume ocupado pela mistura no tubo ao final da reação, sabendo-se que a mistura ocupava um volume de 100 mL quando da sua introdução no tubo a pressão atmosférica e 25°C .

15 – A decomposição em fase gasosa de uma substancia A_2 ocorre de acordo com a seguinte equação estequiométrica: $A_2 \rightarrow 2A$.

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

Tabela 1 – Reação realizada a Pressão Constante

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

A mesma reação quando realizada em sistema a volume constante conduziu aos dados apresentados na Tabela 2, onde se verifica que neste caso, $\ln(C_{A2})$ é uma função linear do tempo, revelando que esta é uma reação de primeira ordem.

Tabela 2 – Reação realizada a Volume Constante

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

Analise matematicamente os dados apresentados e:

- a) Apresente uma explicação objetiva para o fato verificado de, em uma situação os dados revelarem que existe uma relação linear entre $\ln(C_{A2})$ e o tempo da reação, e na outra situação, não existir esta relação linear.
b) Calcule a constante de velocidade desta reação.

16 – A reação de primeira ordem $A \rightarrow 1,6R$ é realizada à pressão e temperatura constantes e com alimentação de A puro. Sabendo-se que o volume da mistura reacional aumenta em 50% após 4 min de reação, determine a conversão após 3 min. Neste instante, qual é a variação volumétrica?

17 - A reação em fase gasosa: $2A \rightarrow R + 2S$ é elementar.

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

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

- a) o tempo necessário para que ocorra a mesma conversão.
b) o aumento volumétrico percentual que ocorre neste período

18 - Uma substância gasosa pura A que se decompõe segundo $A \rightarrow R + S$ é preparada sob refrigeração e introduzida num capilar de paredes finas que atua como reator.

Durante a transferência, não ocorre reação em intensidade apreciável. O pequeno reator é colocado em banho-maria notando-se uma modificação no volume. Após ter sido completada a reação, uma análise da mistura não indica presença de A. Os seguintes dados experimentais foram obtidos:

t (min)	0,5	1	1,5	2	3	4	6	10	∞
L (cm)	6,1	6,8	7,2	7,5	7,85	8,1	8,4	8,7	9,4

Sendo que L é o comprimento do capilar ocupado pela mistura reagente. $C_{A0} = 0,0753$ mol/L.

Determinar a equação de velocidade nas unidades mols, litros e minutos para essa decomposição.

19 - A reação em fase gasosa: $A \rightarrow 2,7R$ 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 $t = 1$ h, se introduzirmos A no reator:

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

Respostas da Lista 6

2) $t \cong 13$ min e $\Delta V\% = 52\%$

4) $X_A = 0,70$

6) $X_A = 0,134$

8) a) $k = 6,83$ L.mol⁻¹min⁻¹

9) a) $-r_A = 0,7993 C_A^2$ (M/min) ;

10) a) $-r_A = 0,151 P_A^0$ (atm/min) ;

11) $-r_A = 0,2472 C_A^2$

12) $k = 0,2017$ (min)⁻¹(atm)⁻¹

13) a) $-r_A = 0,152 C_A$ (M/min)

14) a) $k = 0,0543$ (atm)⁻¹(min)⁻¹

15) $k = 0,0461$ min⁻¹

17) a) $t = 6,91$ min

18) $-r_A = 12,6 C_A^2$

19) a) $P = 10,5$ atm

3) a) $t = 8,48$ min ;

5) a) $k = 0,1754$ (atm)⁻¹(h)⁻¹

7) $X_A = 0,561$

b) $X_A = 0,22$

b) $t \cong 200$ min ;

b) $t_{1/4} = 2,79$ min; $t_{1/2} = 4,86$ min ;

b) $t_{1/2} = 4,56$ min

b) $P_1 = 0,48$ atm ;

16) $X_A = 0,739$ e $\Delta V\% = 44\%$

b) $\Delta V\% = 20\%$

$k = 12,567$ (L/mol.min)

b) $P = 10,5$ atm

b) $t = 15,85$ min

b) $X_A = 0,127$

c) $C_S = 0,00533$ M

c) $X_A = 0,773$

c) $t^\infty = 7,91$ min

c) $V = 560$ mL

c) $V_3 = 221,1$ ml

LISTA 7

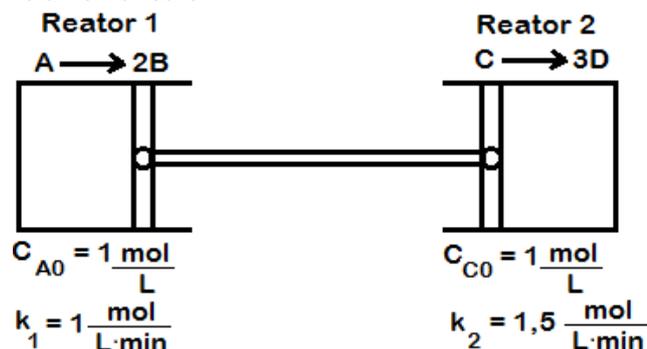
1- A reação $A \rightarrow B + C$ ocorre em fase gasosa a 75°C e pressão constante em um reator de paredes moveis. Após 4 min de reação, metade da mistura é condensada e a mesma composição é mantida nas fases líquida e gasosa. A reação continua por mais 15 min e o conteúdo do reator é descarregado. Determine a conversão final.

Dados: Temperatura de condensação da mistura = 50°C ; $C_{A0} = 0,1 \text{ mol/L}$;

Densidade molar da mistura no estado líquido = 2 mol/L .

$k = 1000\exp(-2000/T) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ (válida para as fases líquida e gasosa)

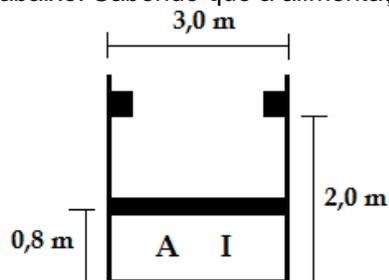
2- Duas reações distintas ocorrem em fase gasosa no sistema de pistão móvel representado a seguir. Calcule a conversão de cada reação após 3h, sabendo-se que neste instante o volume no reator 2 é o dobro do volume no reator 1.



Os volumes e as temperaturas iniciais são iguais nos dois tanques. Considerar reações isotérmicas e pistões de áreas iguais.

3- Um reator em batelada a volume constante opera a reação $A + B \rightarrow 2C$ em fase líquida, cuja constante de velocidade é $0,1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. A alimentação consiste de 1 mol de A e 2 mol de B, constituindo uma mistura reacional de 1L. Sabendo-se que A é líquido e B é um sólido com solubilidade de 1,5 mol por litro de mistura reacional, determine o tempo de reação para se obter 90% de conversão.

4- O reator cilíndrico de paredes móveis abaixo processa a reação $A \rightarrow 3B + 2C$ em fase gasosa, a qual possui $k = 0,22 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$. O reator possui travas que o limitam a um volume máximo conforme o esquema abaixo. Sabendo que a alimentação é feita a 80°C e 1 atm, contendo 50% de inertes, determine:



- O tempo necessário para a parede móvel atingir as travas do reator
- A concentração de B após 15h de reação
- A pressão no reator após 90,3h de reação.

5- A reação em fase gasosa entre 'A' e 'B' origina o produto 'C', sendo de primeira ordem para cada reagente com $k = 0,021 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$. Foram feitos os seguintes experimentos:

I) Em um reator batelada de paredes rígidas obteve-se 63% de conversão do reagente A em 26,12 min. Alimentação: $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$; $C_{B0} = 2 \text{ mol/L}$.

II) Em um reator batelada de paredes móveis obteve-se tempo de meia vida igual a 37,88 min. Alimentação: $C_{A0} = 2 \text{ mol/L}$; $C_{B0} = 1 \text{ mol/L}$.

- Determine o tempo de reação nas condições do experimento II para se obter uma conversão de 70%
- Determine a variação de pressão nas condições do experimento I para uma conversão de 80%

Respostas da Lista 7

1) $X_A = 0,877$; 2) $X_A = 0,414$, $X_C = 0,914$ 3) $t = 17,62 \text{ min}$;

4) a) $t = 27,3 \text{ h}$, b) $C_B = 0,01465 \text{ M}$, c) $P = 1,118 \text{ atm}$; 5) a) $t = 75,3 \text{ min}$, b) $\Delta P = - 26,7\%$

LISTA 8

1 - A reação homogênea de segunda ordem em fase gasosa : $A \rightarrow R + S$ ocorre em um reator batelada a volume constante e a uma pressão inicial de 1atm. Experimentos realizados a 791 K forneceram uma conversão de 50% de A após 197s de reação. Deseja-se produzir 2000 kg/dia de mistura reacional com uma conversão de 85% de A a 791 K.

a) Quantas bateladas são produzidas por dia e qual a carga de cada batelada?

b) Qual o volume do reator utilizado?

Dados : Massa específica média da mistura = 30 kg / m³.

Tempo de carga, descarga e limpeza = 30 min

Dia de Produção = 8 horas

R: a) 9 bateladas e 222,2 kg/batelada

b) $V = 7,4\text{m}^3$

2 - A EMPOR QUÍMICA LTDA fabrica um determinado produto utilizado como agente intermediário na fabricação de corantes azuis, sabe-se que esse produto recebe a codificação industrial de Mxa e que o mesmo é obtido a partir de uma reação química irreversível de primeira ordem em fase líquida: Reagente \Rightarrow Mxa; estequiometria de 1: 1

São conhecidas as seguintes características industriais de sua fabricação:

I) Utiliza-se um reator descontínuo de 4 metros de diâmetro e uma altura de 2 metros

II) O tempo entre o início da descarga de uma carga do reator e o término do carregamento de uma carga no reator é de 12 minutos.

III) O reagente utilizado é introduzido puro no reator e sua concentração molar é de 1,5 mol/L.

IV) A conversão obtida é de 68% do reagente em produto.

V) A empresa opera 18 horas continuamente, em três turnos de 6 horas cada.

VI) O reator opera a 90°C e com constante velocidade igual a $1,42 \times 10^{-4} \text{ (s)}^{-1}$ para esta T.

DETERMINE:

a) O tempo de reação de cada batelada para a conversão desejada na temperatura do trabalho

b) Quantas cargas são introduzidas diariamente no reator a 90°C?

c) Qual a produção diária do Mxa?

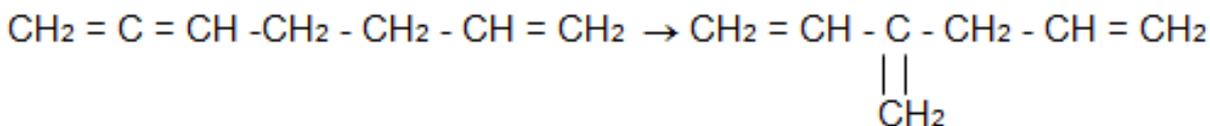
R: a) $t = 133,73 \text{ min}$

b) 7 cargas/dia

c) $F_R = 179,5 \text{ kmol/dia}$

3 - As Indústrias Químicas SA tem como um de seus produtos principais o 3-vinil-1,5-hexadieno que é processado em um tanque com agitação que funciona com cargas intermitentes. Você é convidado a analisar alguns parâmetros deste reator e as informações que você dispõe para a sua análise são as seguintes:

I) A reação que ocorre no interior do reator é a isomerização monomolecular do 1, 2, 6- heptadieno em 3-vinil-1,5-hexadieno.



II) Esta reação foi estudada em escala piloto e pode-se verificar que a sua cinética é de primeira ordem entre 170°C e 220°C.

III) Experimentalmente determinou-se que a constante de velocidade varia com a temperatura de acordo com a tabela a seguir:

T (°C)	172,2	187,7	202,6	218,1
k (s ⁻¹)	$0,997 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-4}$	$7,80 \times 10^{-4}$	$20,4 \times 10^{-4}$

IV) O reator utilizado tem um diâmetro de 2 metros e uma altura de 1,50 metros.

V) O tempo entre o início da descarga de uma carga do reator e o término do carregamento de uma carga no reator é de 15 minutos.

VI) O reagente utilizado (1,2,6-heptatrieno) é introduzido puro no reator e a sua concentração é de 2 mol/L e a reação ocorre em fase líquida.

VII) O reator está operando atualmente na temperatura de 180°C.

VIII) A conversão a ser obtida é de 70% do reagente em produto.

IX) A empresa trabalha com 2 turnos de 8 horas continuamente.

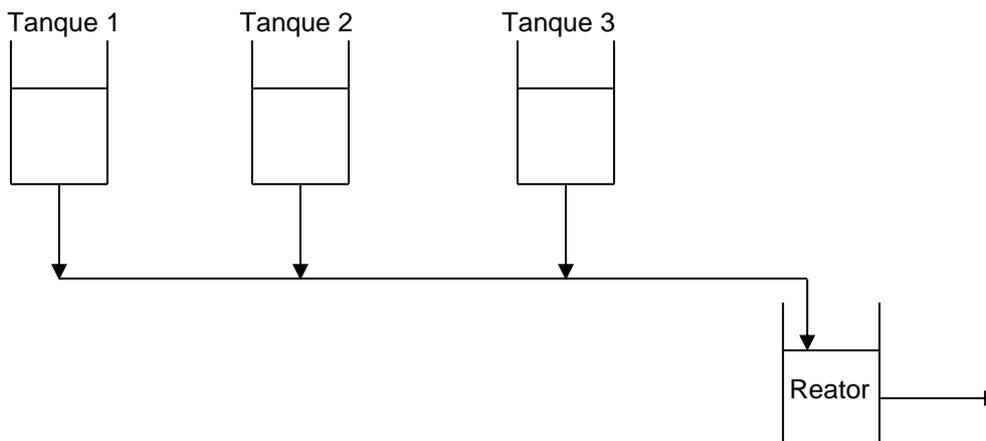
Calcular :

LISTA 9

1 - A reação $A + B \rightarrow 2R$ ocorre em fase líquida e sua equação de velocidade é a seguinte : $-r_A = 0,756C_A C_B$ (mol/L.min) a 20°C. A reação ocorrerá em um reator de mistura e a conversão desejada é de 80% do reagente crítico. A alimentação é introduzida no reator de mistura proveniente de 3 tanques de armazenagem conforme esquema abaixo. As condições de operação de cada um dos tanques são apresentadas na tabela abaixo:

	Tanque I	Tanque II	Tanque III
C_A (M)	4		2
C_B (M)		2	4
vazão (L/min)	5	2	10

Qual o Volume do reator de mistura utilizado? (R: 126,8 L)



2 - A reação $2A \leftrightarrow C + D$ deve ser realizada em um reator CSTR a uma vazão de 100 ft³/h. A concentração inicial de A é 1,5 lbmol/ft³. Deseja-se obter 80% da conversão de equilíbrio. Qual deve ser o volume útil do reator?

Dados: $(-r_A) = k \left(C_A^2 - \frac{C_C C_D}{K_c} \right)$ onde $k = 10$ ft³/(lbmol.h) e $K_c = 16$

R: ≈ 62 ft³

3 - Asmus e Houser (J. Phys. Chem., v73, p2555, 1969) estudaram a cinética da pirólise da acetonitrila a temperatura de 880°C em um reator contínuo com agitação. Foram realizados 5 experimentos em laboratório partindo-se de concentrações iniciais diferentes com o objetivo de aumentar a confiabilidade dos resultados apurados. Em cada um dos experimentos a reação foi monitorada através da análise cromatográfica da acetonitrila onde após um dado tempo espacial era determinada a conversão da reação conforme dados da tabela a seguir. Dado: Tempo espacial = Volume reacional/vazão volumétrica.



Experimento	I	II	III	IV	V
Concentração inicial da acetonitrila (kmol/m ³)	0,219	0,206	0,500	0,516	0,822
Tempo espacial (s)	8,5	13,4	12,9	19,2	24,5
X_A	0,116	0,171	0,182	0,250	0,308

Determine a ordem e a constante de velocidade da reação. [R : $(-r_A) = 0,0195 C_A^{1,17}$ (M/s)]

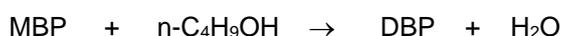
4 - A reação química $A \rightarrow R + \frac{1}{2}S$ ocorre em fase líquida e foi realizada experimentalmente em um reator de mistura de 200L. Foram realizados seis experimentos, sendo que todos eles usaram a mesma concentração inicial de A de 1,6 Molar, e possuíam uma alimentação isenta de presença significativa de R ou S. Entretanto, em cada um dos experimentos variou-se a velocidade molar de entrada e em consequência, a velocidade molar de saída obtida foi diferente.

Os dados obtidos encontram-se na tabela a seguir.

Experimento	Mols de A na entrada / min	Mols de A na saída / min
I	17,25	13,00
II	15,00	10,55
III	12,00	8,08
IV	10,00	6,26
V	9,00	5,80
VI	8,00	4,50

- a) Determine a equação de velocidade desta reação. ($-r_A = 0,0187C_A^{0,86}$)
b) Caso esta reação seja realizada em um reator de 10000L, qual a conversão a ser obtida para as seguintes condições de alimentação: 200 mol/min e $C_{A0} = 1,6M$? ($X_A = 0,616$)

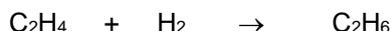
5 – Dibutilftalato (DBP), um intermediário na indústria de plásticos, tem um mercado potencial de 12 toneladas por ano, e é produzido pela reação de n-butanol com monobutil ftalato (MBP). A reação é elementar e catalisada por H_2SO_4 :



A constante de velocidade desta reação na temperatura de 40°C é de 1,25 L/(mol.h). A direção de sua empresa quer entrar nesse mercado, produzindo 1/3 de todo o consumo potencial previsto, ou seja, deseja produzir 4 toneladas por ano de DBP e para isto disponibilizou para você um reator de mistura de 4000 litros para ser usado 24 h/dia durante 30 dias no ano. Estudos técnicos realizados em escala piloto definiram que as concentrações molares de MBP e butanol adequadas para o funcionamento desta planta industrial são de 0,2M e 0,6M, respectivamente. Qual será a conversão de saída neste reator? Dado: Peso Molecular do DBP = 278 g/mol. ($X_A = 0,9512$)

6 - A temperaturas elevadas, o acetaldeído (CH_3CHO) decompõe-se em fase gasosa em metano e monóxido de carbono. A reação é de segunda ordem irreversível e a sua constante de velocidade é 22,2 L/(mol.min) a uma certa temperatura. Calcule a conversão do acetaldeído que pode ser obtida em um reator tanque com agitação contínua de 3m³ utilizando-se de uma alimentação com 8,8 Kg/min e uma vazão de 2.500 L/min. Considere que a pressão e a temperatura permanecem inalteradas. ($X_A = 0,397$)

7 – Uma reação gasosa entre etileno (A) e hidrogênio para produzir etano é realizada em um reator CSTR. A alimentação, contendo 40% molar de etileno, 40% molar de hidrogênio e 20% de um inerte (I), é introduzida no reator a uma vazão molar total de 1,5 mol/min e a uma vazão de 2,5 L/min. Esta é uma reação de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes e a sua constante de velocidade na temperatura na qual o reator é operado é $k = 0,30$ L/(mol.min). Determine o volume deste reator, sabendo-se que a mistura reacional que sai do reator (reagentes não convertidos, produto e inerte) possui uma fração molar de 60% de etano. ($R: V = 3255$ L) Considere que pressão e a temperatura são constantes neste reator.



8 - Uma reação química em fase aquosa está sendo estudada em laboratório, num sistema de fluxo contínuo. O reator é de 5 litros e seu conteúdo (5 litros de fluído) está sob agitação que mantém a composição uniforme. A estequiometria da reação é $A \rightarrow 2R$ e o reagente A é introduzido na concentração de 1 mol/L. Os resultados dos trabalhos experimentais estão contidos na tabela a seguir. Qual é a equação de velocidade desta reação?

Experiência	Vazão (cm ³ /s)	T (°C)	C _R no efluente (mol R/litro)
1	2	13	1,8
2	15	13	1,5
3	15	84	1,8

R : $-r_A = 0,036 C_A^2$ (a 13° C)

9 - Uma solução aquosa reage em um reator de mistura até uma conversão de 50%. O reator atual será substituído por outro 4 vezes maior, mas a composição e a velocidade de alimentação serão mantidas inalteradas.

Qual será a nova conversão a ser obtida: a) se a reação for de ordem $\frac{1}{2}$; b) se a reação for de primeira ordem e c) se a reação for de segunda ordem (a: $X_A= 0,89$; b: $X_A= 0,8$; c: $X_A= 0,7$)

10 - Eldridge e Piret [Chem. Eng. Progr., 46, 290(1950)] estudaram a hidrólise do anidrido acético $[(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2CH_3COOH]$ em um reator tanque com agitação contínua de 1,8 L que opera no intervalo de temperatura entre 10 e 40°C.

As condições experimentais utilizadas e os dados obtidos foram os seguintes:

Experimento	T (°C)	Concentração inicial do anidrido (mol/mL)	Vazão volumétrica (mL/min)	% conversão do anidrido
I	25	$1,40 \times 10^{-4}$	582	33,1
II	25	$1,37 \times 10^{-4}$	395	40,8
III	10	$1,08 \times 10^{-4}$	555	15,3
IV	10	$0,52 \times 10^{-4}$	490	16,4
V	40	$0,95 \times 10^{-4}$	575	55,0
VI	40	$0,93 \times 10^{-4}$	540	55,7
VII	40	$1,87 \times 10^{-4}$	500	58,3
VIII	40	$2,02 \times 10^{-4}$	88,5	88,2

a) Qual a equação de velocidade deste reator nas temperaturas de 10, 25 e 40°C ?

b) Qual a energia de ativação desta reação?

R: a) $n = 1$ e $k_{40} = 0,61 \text{ (min)}^{-1}$; b) $E = 11400 \text{ cal/mol}$

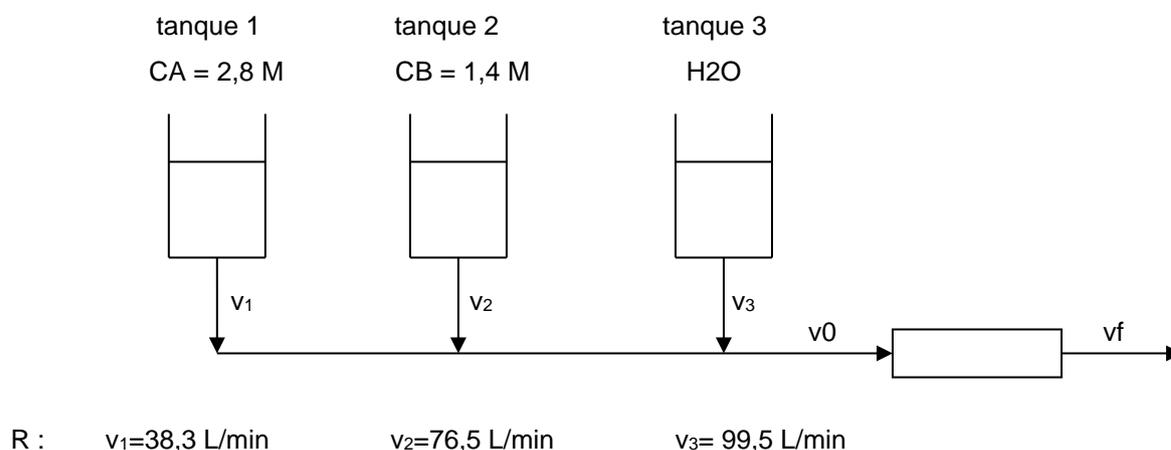
LISTA 10

1 – A reação $A + B \rightarrow 2R$ ocorre em fase líquida e sua equação de velocidade é a seguinte : $-r_A = 10C_A C_B$ (mol/L.min) a 20°C. Esta reação ocorrerá em um reator tubular de 100 litros e a conversão desejada é de 70% .

As concentrações iniciais de A e B são iguais: $C_{A0} = C_{B0} = 0,50$ M.

A reação ocorre em um reator alimentado conforme o esquema apresentado abaixo.

Determine as vazões v_1 , v_2 e v_3 a serem utilizadas.

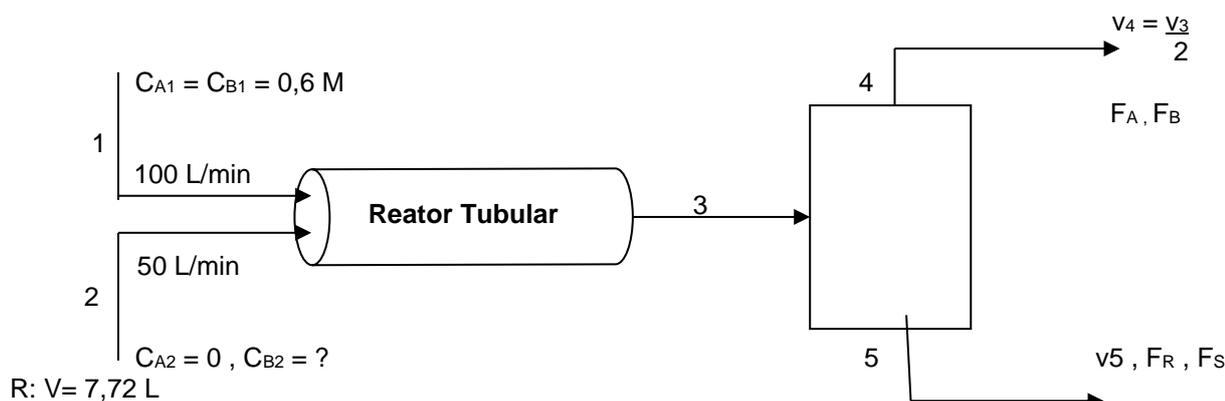


2 – A reação em fase líquida $A + 2B \rightarrow R + 2S$ possui a seguinte equação de velocidade : $(-r_A) = 10C_A C_B$ (M/min).

Esta reação será efetuada em um reator tubular, utilizando o esquema experimental mostrado na figura abaixo. As concentrações iniciais de A e B encontram-se em proporção estequiométrica na alimentação do reator, inexistindo portanto excesso de um dos reagentes.

Determine o volume de reator tubular necessário para uma produção de 35 mols de S por minuto na corrente de saída 5 após o separador.

Obs.: No separador, a eficiência de separação dos reagentes (corrente 4) e dos produtos (corrente 5) pode ser considerada como sendo 100%.



3 – Admitindo que a estequiometria de uma reação de primeira ordem em fase gasosa seja $A \rightarrow R$, verificou-se que em reator tubular de 100 L ocorria 95% de conversão de A puro.

Entretanto, constatou-se que fora feito um erro, pois a estequiometria correta da reação é $A \rightarrow 7R$.

Com a estequiometria correta

a) Qual deveria ser a capacidade do reator para a mesma conversão? ($V= 509,72$ L)

b) Qual deveria ser a conversão do reator para o mesmo volume? ($X_A = 0,615$)

4 - O estudo cinético da decomposição do acetaldeído a 518°C e 1 atm de pressão 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? (R: $-r_A = 20 C_A^2$)

Dado : $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

experimento	I	II	III	IV
F_{A0} (g/h)	130	50	21	10,8
X_A	0,06	0,13	0,24	0,35

5 – A reação química $A \rightarrow 4R$ é de primeira ordem e ocorre a partir de uma alimentação com A puro em um reator tubular onde é obtida uma conversão de 40%. Quantas vezes este reator deverá ser maior para que a conversão a ser obtida seja de 80%, se a reação ocorrer: a) em fase líquida (3,15 vezes) e b) em fase gasosa (4,79 vezes)

6 – Calcule o comprimento (em metros) de um reator tubular requerido para a produção de etileno a partir de etano (A) baseado nas seguintes considerações:

- (1) – o reator é alimentado com uma mistura de etano (400 g/s) e nitrogênio (400g/s).
- (2) – o reator opera a 1000 K e pressão atmosférica.
- (3) - a reação é de primeira ordem irreversível.
- (4) - a constante de velocidade da reação, na temperatura de 1000 K, é $0,254 \text{ s}^{-1}$
- (5) - A conversão do etano na saída do reator é de 25%
- (6) - O diâmetro interno do reator é de 40 cm.

Resposta: 21,7 metros

7 – A reação reversível em fase gasosa $A \rightleftharpoons R$ ocorre a 300°C e 1 atm em um reator tubular ideal, cuja alimentação contém 30% molar de A e 70% de inertes..

Determine o volume do reator para se obter uma conversão de 75% da conversão de equilíbrio, sabendo que inerte e reagente possuem aproximadamente o mesmo peso molecular e que a velocidade global de alimentação é 80 mol/h. ($V = 604 \text{ mL}$)

Dado : Eq. de velocidade: $(-r_A) = k_1 \left[C_A - \frac{C_R}{K_c} \right]$ onde C_A é dado em mol/L; $k_1 = 1,6 \text{ s}^{-1}$ e $K_c = 2$

8 – A planta industrial mostrada a seguir possui um reator tubular de 100 litros carregado a partir de três tanques de alimentação e operado com reciclo após a mistura reacional passar por um separador.

A reação química que ocorre no reator é $A + B \rightarrow 2R$ cuja equação de velocidade a uma dada temperatura é:

$$-r_A = 5C_A C_B \text{ (M/min)}$$

No tanque 1 existe uma solução A com uma concentração de 5M.

No tanque 2 existe uma solução B com uma concentração de 4M.

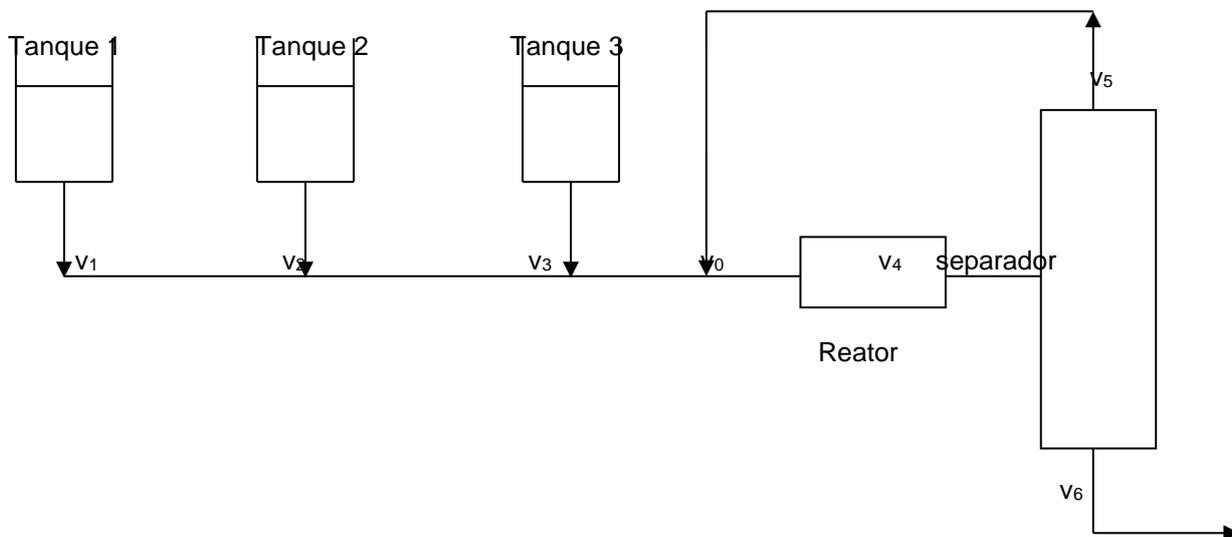
No tanque 3 existe apenas água.

A concentração inicial de A e B na entrada do reator é de 1 Molar para ambos os reagentes e a conversão final obtida no reator é de 99%.

No separador a vazão total que sai do reator é dividida em partes iguais, sendo que na parte superior do separador sai somente o reagente B, enquanto todo o produto R formado e a quantidade de reagente A que não reagiu saem na parte inferior do separador. As concentrações de A e R nesta saída da parte inferior do separador são 0,02M e 3,96M, respectivamente.

Determinar:

- a) a concentração de B na saída superior do separador.
- b) a vazão volumétrica de alimentação (v_0) na entrada do reator.
- c) as vazões volumétricas de cada um dos tanques de alimentação (v_1, v_2, v_3)



R: a) $C_{B5} = 0,02 \text{ mol/L}$; b) $v_0 = 5,05 \text{ L/min}$; c) $v_1 = 1,01 \text{ L/min}$; $v_2 = 1,25 \text{ L/min}$ e $v_3 = 0,26 \text{ L/min}$

9 – Em um reator tubular de 150L realizou-se uma reação de primeira ordem em fase gasosa $A \rightarrow R$ a partir de uma alimentação contendo A puro e encontrou-se uma conversão final de 90%. Entretanto, verificou-se, posteriormente, que a estequiometria considerada inicialmente estava errada e que a estequiometria correta era de $A \rightarrow 3R$. Com a estequiometria correta:

A) Qual deve ser a capacidade do reator para a mesma conversão? (R: $V = 332,7 \text{ L}$)

B) Qual deve ser a conversão do reator para o mesmo volume (150 L)? (R: $X_A = 0,711$)

10 - 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.



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.

vazão molar (moles/kseg)	X_A
0,550	0,86
0,544	0,85
0,344	0,94

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°C e pressão atmosférica.

A – Confirme a ordem da reação e calcule a sua constante de velocidade.

B – Se a constante de velocidade da reação a 500°C é $0,141 \text{ s}^{-1}$, qual a sua energia de ativação?

R: a) $k = 1,1 \text{ (s)}^{-1}$ b) $E = 27662 \text{ cal/mol}$

LISTA 11

1 – A isomerização irreversível $A \rightarrow R$ é realizada em um reator batelada e os seguintes dados experimentais foram obtidos, a partir de coletas de alíquotas do meio reacional e da análise destas alíquotas.

t (s)	0	60	120	180	240	360	600	900
C_A (mol/L)	1,5	1,35	1,22	1,11	0,92	0,85	0,64	0,46

Acredita-se que esta reação é não elementar e de ordem fracionária. Sabendo-se que a partir da equação geral de velocidade é possível encontrar modelos matemáticos específicos através da sua integração, deseja-se que:

a) Deduza um modelo matemático geral para ordem n de reação a partir de:
$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$$

b) Determine a ordem da reação e a constante específica desta reação.

c) Se você tivesse que repetir esta experiência para determinar a energia cinética desta reação, o que você faria de modo diferente? Explique a sua resposta.

d) Acredita-se que o técnico que realizou a reação tenha cometido um erro de coleta em um dos dados o que leva ao descarte deste dado no estudo da cinética desta reação. O que você acha? Dê a sua opinião e as suas conclusões a respeito, inclusive citando em qual tempo a amostra foi coletada errada e qual seria o mais provável valor correto desta amostra se ela tivesse sido coletada de maneira correta.

2 - A reação química entre hidrogênio e óxido de nitrogênio ocorre conforme a seguinte reação estequiométrica:



Esta reação foi estudada por C.N. Hinshelwood e T.E. Green através do acompanhamento da pressão total do reator em função do tempo. Foram desenvolvidos dois tipos de experimentos laboratoriais a 826°C, com o objetivo de determinar a equação de velocidade da reação. A primeira série de experimentos utilizou uma pressão inicial de hidrogênio constante para diferentes valores da pressão inicial do óxido de nitrogênio, conforme se verifica na tabela A. A segunda série de experimentos utilizou uma pressão inicial de óxido de nitrogênio constante para diferentes valores da pressão inicial de hidrogênio, conforme se verifica na tabela B. Em cada um dos experimentos realizados determinou-se a velocidade inicial da reação através da medida da reta tangente no tempo zero, conforme se verifica nas tabelas A e B. Determine a ordem e a equação de velocidade da reação a partir destes dados.

TABELA A - $(p_{H_2})_o = 400$ mmHg

$(p_{NO})_o$ (mmHg)	359	300	152
$(-r_{NO})^*_o$	150	103	25

TABELA B - $(p_{NO})_o = 400$ mmHg

$(p_{H_2})_o$ (mmHg)	289	205	147
$(-r_{H_2})^*_o$	160	110	79

3 - Na decomposição do óxido nitroso verificou-se que o tempo de meia vida era inversamente proporcional a pressão inicial. A medida do tempo de meia-vida em duas temperaturas diferentes e com pressões iniciais conhecidas fornecem os seguintes valores:

T (°C)	694	757
Po (torr)	294	360
$t_{1/2}$ (s)	1510	212

Calcule:

a) A constante de velocidade nas temperaturas de 694°C e 757°C.

b) A energia de ativação e o fator de frequência (A) desta reação.

4 - A reação química $M \rightarrow \text{Produtos}$, envolvendo um monômero orgânico, foi estudada a 25°C através do acompanhamento de sua concentração em diversos tempos, como mostra a tabela a seguir:

t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	60	70
C _A (M)	1,0	0,90	0,81	0,72	0,64	0,49	0,36	0,25	0,16	0,09

Determine a ordem e a constante de velocidade desta reação a partir:

- do método integral.
- do método diferencial.

5 - A reação $A \Rightarrow$ produtos foi estudada e os valores encontrados de sua concentração em função do tempo estão apresentados na tabela abaixo.

t (min)	0	20	40	70	100	200	300
C _A (M)	0,38	0,34	0,30	0,25	0,21	0,12	0,06

Monte o gráfico de concentração versus tempo e em seguida determine a equação de velocidade desta reação utilizando:

- o método das meias-vidas.
- o método diferencial.

6 - A reação $A \Rightarrow$ produtos foi estudada e os valores encontrados de sua concentração em função do tempo estão apresentados na tabela abaixo:

t (min)	0	20	80	107	140
C _A (M)	0,119	0,108	0,081	0,071	0,058

Monte o gráfico de concentração versus tempo e em seguida determine a equação de velocidade desta reação utilizando o método diferencial.

7 - A reação $A \rightarrow 2,5R$ teve a sua concentração acompanhada ao longo tempo, conforme a tabela abaixo.

t (seg)	C _A (M)
0	1,000
5	0,839
10	0,731
15	0,652
20	0,591
30	0,503
40	0,442
80	0,310
120	0,246
150	0,215
200	0,181

- Calcule a ordem da reação a partir do método integral.
- Deduza um modelo matemático para a ordem encontrada e calcule a constante de velocidade desta reação.
- Qual a concentração de R após 10 minutos de reação?

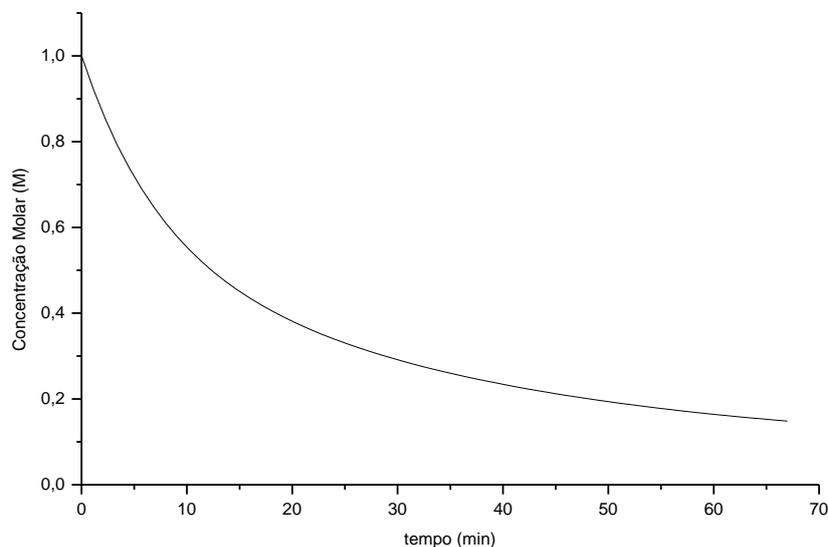
8 - A reação $A \Rightarrow$ produtos foi estudada e os valores encontrados de sua concentração em função do tempo estão apresentados na tabela abaixo.

t (min)	0	5	10	15	30	60	100	150	200
C _A (M)	1	0,87	0,77	0,7	0,555	0,41	0,31	0,25	0,21

- Calcule a equação de velocidade desta reação a partir do método diferencial.

- b) Teste a ordem encontrada a partir do método integral (utilize os valores da tabela acima, calcule a constante de velocidade ponto a ponto e extraia a sua média aritmética).
 c) O método integral confirma o resultado encontrado pelo método diferencial?

9 – A reação $A \Rightarrow$ produtos foi estudada e a evolução da concentração do reagente com o tempo foi plotada num gráfico conforme a figura abaixo:



- a) Calcule a equação de velocidade desta reação a partir do método das meias-vidas.
 b) Utilizando o método integral, teste a ordem encontrada no item A.
 c) O método integral confirma o resultado encontrado pelo método do tempo de meia vida?

10 – A velocidade da reação química $A \rightarrow$ produtos foi estudada e os valores da variação da concentração de C_A versus tempo encontram-se na tabela abaixo.

t (min)	0	29	54	85	123	171	236	330	485
C_A (M)	1	0,870	0,775	0,680	0,585	0,490	0,395	0,300	0,205

Construa o gráfico de concentração versus tempo e em seguida, calcule a ordem e a constante de velocidade da reação através dos seguintes métodos:

- a) Diferencial
 b) Tempo das meias-vidas

A partir dos resultados encontrados, suponha a ordem correta e confirme a sua suposição através do método integral.

Por fim, considerando os diferentes métodos usados, qual é a equação de velocidade desta reação?

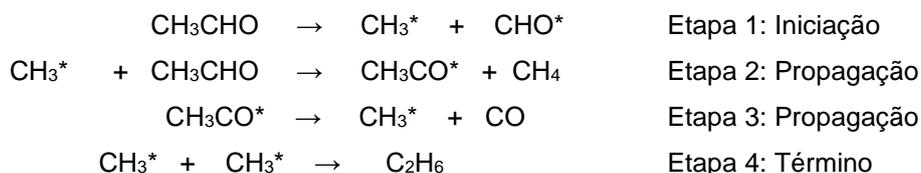
Respostas da Lista 11

- 1) $-r_A \cong 0,00176 C_A^{1,5}$ d) $C_A = 1,013 \text{ M}$
 2) $(-r_{NO})^* = 2,23 \times 10^{-6} C_{NO}^2 C_{H_2}$
 3) a) $k_{694} = 0,136 (\text{M})^{-1} (\text{s})^{-1}$ e $k_{757} = 0,841 (\text{M})^{-1} (\text{s})^{-1}$ b) $E = 57.670 \text{ cal/mol}$ e $k_0 = 1,2 \times 10^{12} (\text{M})^{-1} (\text{s})^{-1}$
 4) $n = 0,50$ e $k = 0,0193 (\text{mol/L})^{0,5} (\text{min})^{-1}$ 5) $-r_A \cong 0,0070 C_A^{0,82}$
 6) $-r_A \cong 0,0017 C_A^{0,57}$ 7) b) $k = 0,04$ c) $C_R = 2,30 \text{ M}$
 8) $-r_A \cong 0,03 C_A^{2,5}$ 9) $-r_A \cong 0,07359 C_A^{1,87}$
 10) $-r_A \cong 0,005 C_A^{1,5}$

LISTA 12

1 – A reação de decomposição térmica do acetaldeído é: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

Um mecanismo proposto para explicar esta decomposição é:



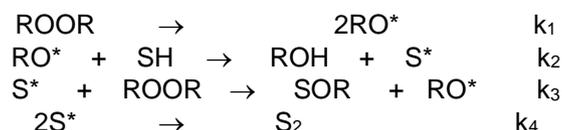
Usando a hipótese do estado estacionário, determine a equação de velocidade de formação do CH_4

Observações:

3) – O CHO^* produzido, na primeira etapa, reage para formar pequenas quantidades de diversas substâncias. Isto conduz a diversas outras etapas não apresentadas aqui, pois não são relevantes para o estudo da velocidade desta reação.

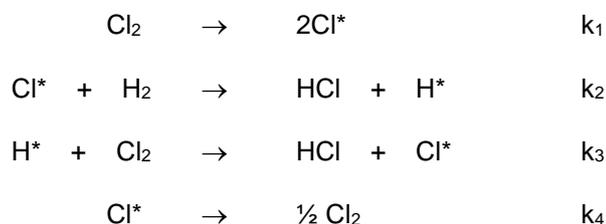
(ii) – Estudos experimentais sugerem esta é uma reação de ordem 1,5.

2 – Considere a seguinte sequência de reações para a decomposição de um peróxido do tipo ROOR em um solvente do tipo SH .



Demonstre que: $-r_{\text{ROOR}} = X[\text{ROOR}] + Y[\text{ROOR}]^{\frac{3}{2}}$ e determine as constantes X e Y.

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



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

4 – O composto AB_2 é formado a partir de uma estequiometria muito simples: $\text{AB} + \text{B} \rightarrow \text{AB}_2$

Entretanto esta não é uma reação elementar e em função disto foi realizado um minucioso estudo em laboratório, onde após uma série de experimentos observaram-se os seguintes fatos:

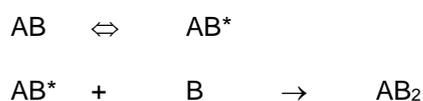
- a) No início dos experimentos nada se pode afirmar a respeito da ordem da reação.
- b) No final dos experimentos, a reação parece ser de primeira ordem em relação ao reagente AB .
- c) A introdução do produto AB_2 na alimentação não afeta a velocidade da reação

Para tentar explicar o comportamento cinético desta reação foram propostos dois mecanismos :

Mecanismo I



Mecanismo II:

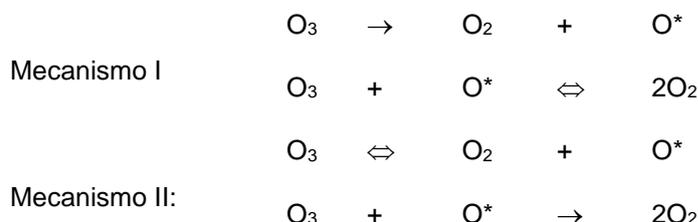


Determine a equação de velocidade em função do produto AB_2 para cada um dos dois mecanismos e verifique se as observações apuradas são válidas para algum deles. Justifique a sua resposta.

5 – A decomposição térmica do ozônio, $O_3(g) \rightarrow 3/2 O_2(g)$ foi amplamente estudada e diversos mecanismos de reação foram propostos a partir das seguintes observações experimentais:

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

Foram propostos dois mecanismos para tentar explicar as observações experimentais:



Determine:

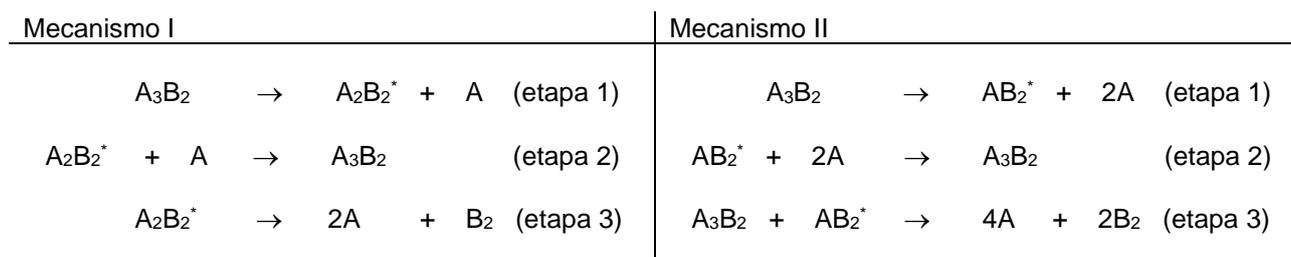
- a equação de velocidade para o mecanismo I em função da concentração do O_3 .
- a equação de velocidade para o mecanismo II em função da concentração do O_3 .
- analisando as equações de velocidade encontradas para cada mecanismo, verifique se as observações experimentais se ajustam a alguns dos mecanismos.

6 – O composto A_3B_2 decompõe-se conforme a seguinte estequiometria: $A_3B_2 \rightarrow 3A + B_2$. Esta é uma reação não elementar e a busca da sua equação de velocidade foi feita através de duas etapas distintas.

Etapas I – Experimental – A reação foi realizada várias vezes e foi possível observar o seguinte:

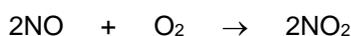
- No início da reação, ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente.
- No final da reação, ela parece ser de segunda ordem em relação ao reagente.
- A introdução do produto B_2 na alimentação não afeta a velocidade da reação.
- A introdução do produto A na alimentação diminui a velocidade da reação.

Etapas II – Teórica – Dois mecanismos de velocidade foram propostos com o objetivo de verificar se algum deles poderia explicar as observações experimentais verificadas.



- Determine a equação de velocidade desta reação em função do reagente A_3B_2 para os dois mecanismos.
- Verifique se as observações experimentais são válidas para alguns dos mecanismos. Explique a sua resposta.

7- O composto NO se decompõe segundo a estequiometria:



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:

- ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente NO e
- a velocidade é independente da concentração do O_2 .

No final da reação:

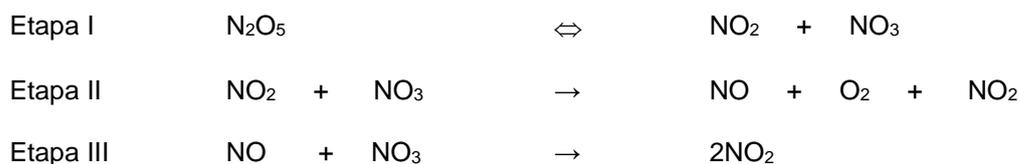
- c) ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente O_2 e
 d) a velocidade é diretamente proporcional à concentração do NO_2

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

Mecanismo I	Mecanismo II
$2NO \rightarrow N_2O_2^* \quad (\text{etapa 1})$	$NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O^* \quad (\text{etapa 1})$
$N_2O_2^* \rightarrow 2NO \quad (\text{etapa 2})$	$NO_2 + O^* \rightarrow NO + O_2 \quad (\text{etapa 2})$
$N_2O_2^* + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (\text{etapa 3})$	$NO + O^* \rightarrow NO_2 \quad (\text{etapa 3})$

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?

8 - A reação de decomposição do pentóxido de nitrogênio ($2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$) 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 NO_3 como intermediários ativos, é:



a) Demonstre que este mecanismo conduz a uma equação de velocidade de primeira ordem do tipo: $-r_{N_2O_5} = k^*[N_2O_5]$ 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)?

9 – Sob influência de agentes oxidantes, o ácido hipofosforoso se transforma em ácido fosforoso.



A cinética dessa transformação tem as seguintes características:

- nas baixas concentrações de agente oxidante:

$$r_{H_3PO_3} = k[\text{agenteoxidante}][H_3PO_2]$$

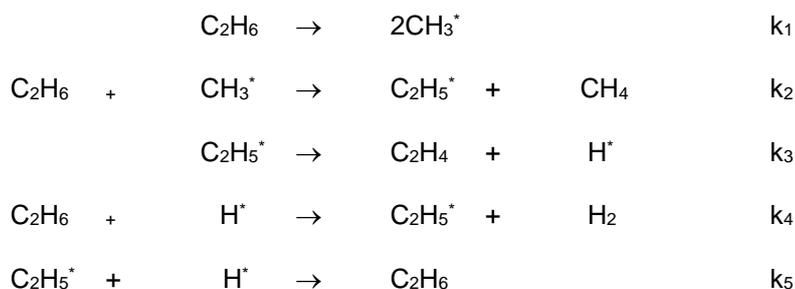
- nas altas concentrações de agente oxidante:

$$r_{H_3PO_3} = k[H^+][H_3PO_2]$$

Para explicar essa cinética, postulou-se que, em presença do cátion hidrogênio, como catalisador normal, o H_3PO_2 transforma-se numa forma ativa de natureza desconhecida. Esse intermediário reage, em seguida, com o agente oxidante, dando H_3PO_3 .

Demonstrar que tais hipóteses realmente explicam a cinética observada.

10 – A reação de decomposição do etano ($C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$) teve a sua cinética estudada por F Rice e K. F. Herzfeld em 1934, quando então propuseram o seguinte mecanismo para a reação:



a) Demonstre que a equação de velocidade é a seguinte: $r_{\text{C}_2\text{H}_6} = k'[\text{C}_2\text{H}_6]$

b) Qual o valor da constante de velocidade k' em função das constantes de velocidade de cada etapa da reação (k_1 a k_5).

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



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 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 (v_0) de reação. Os resultados encontrados estão apresentados na tabela a seguir :

	$[\text{Cl}_2]_0$	$[\text{H}^+]_0$	[acetona] ₀	v_{01}/v_{02}
A	0,111	0,020	1) 0,300 2) 0,148	1,98
B	1) 0,138 2) 0,276	0,010	0,300	1,02
C	0,305	1) 0,005 2) 0,010	0,260	0,50

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:

Etapa inicial:	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH}^+ \end{array} + \text{H}_2\text{O} $ <p>[íon complexo]</p>
Etapa intermediária	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH}^+ \\ \text{[íon 121complexo]} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \\ \text{[enol]} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ $
Etapa Final	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_5} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array} + \text{H}^+ + \text{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_3O^+ .

Determinar:

- a) as ordens parciais em relação aos três reagentes iniciais: cloro, acetona e íon H^+ ;

- b) a equação de velocidade do produto $[CH_3COCH_2Cl]$ em função do mecanismo proposto;
 c) o mecanismo proposto justifica as ordens parciais no início da reação?

O que se pode concluir no que concerne à velocidade da primeira etapa em relação à velocidade das duas outras etapas?

Respostas da Lista 12

1)
$$r_{CH_4} = \frac{(k_1)^{1/2} \times k_2}{(k_4)^{1/2}} \times [CH_3CHO]^{3/2}$$
 2) $X = k_1 \quad Y = \left(\frac{2 \times k_1}{k_4}\right)^{1/2} \times k_3$

3)
$$r_{HCl} = 2k_2[H_2] \left(\frac{k_1[Cl_2]}{k_4}\right)^{1/2}$$

4) Mecanismo I
$$r_{AB_2} = \frac{k_1 \times k_3 \times [AB] \times [B]}{k_2 + k_3}$$
 Mecanismo II
$$r_{AB_2} = \frac{k_1 \times k_3 \times [AB] \times [B]}{k_2 + k_3 \times [B]}$$

5) Mecanismo I
$$-r_{O_3} = 2 \times k_1 \times [O_3]$$
 Mecanismo II
$$-r_{O_3} = \frac{2 \times k_1 \times k_3 \times [O_3]^2}{k_2 \times [O_2] + k_3 \times [O_3]}$$

6) Mecanismo I
$$-r_{A_3B_2} = \frac{k_1 \times k_3 \times [A_3B_2]}{k_2 \times [A]^2 + k_3}$$
 Mecanismo II
$$-r_{A_3B_2} = \frac{2 \times k_1 \times k_3 \times [A_3B_2]^2}{k_2 \times [A]^2 + k_3 \times [A_3B_2]}$$

7) Mecanismo I
$$-r_{NO} = \frac{2 \times k_1 \times k_3 \times [O_2] \times [NO]^2}{k_2 + k_3 \times [O_2]}$$
 Mecanismo II
$$-r_{NO} = \frac{2 \times k_1 \times k_3 \times [O_2] \times [NO]^2}{k_2 \times [NO_2] + k_3 \times [NO]}$$

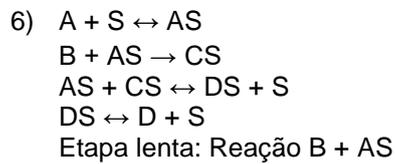
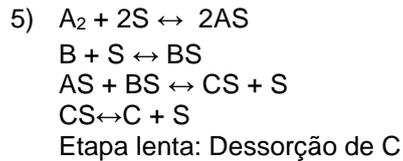
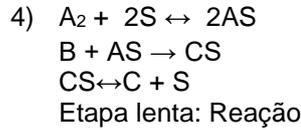
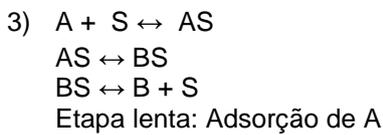
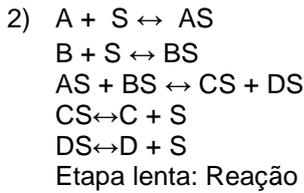
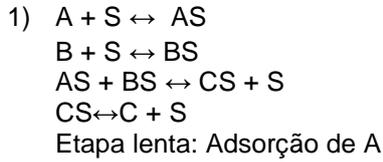
8)
$$-r_{N_2O_5} = \left(\frac{k_1 \times k_3}{k_2 + k_3}\right) \times [N_2O_5]$$
 9)
$$r_{H_3PO_3} = k_1 k_3 \frac{[H_3PO_2][Ag.Oxid][H^+]}{k_2[H^+] + k_3[Ag.Oxid]}$$

10)
$$k' = k_5 \frac{\left[k_1 + \frac{k_4}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8k_1k_3}{k_4k_5}} - 1 \right) \right]}{\left[k_3 + \frac{k_5}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{8k_1k_3}{k_4k_5}} - 1 \right) \right]} \left(\sqrt{1 + \frac{8k_1k_3}{k_4k_5}} - 1 \right)$$

11) a) $v = k \times [acetona] \times [H^+]$ b)
$$v_p = \frac{\left(\frac{k_1 \times k_3}{k_2 + k_3}\right) \times [A] \times [B] \times [C]}{[B] - \frac{k_3 \times k_4}{(k_2 + k_3) \times k_3} \times [C]}$$

LISTA 13

Considerando o mecanismo LHHW, escreva a equação da reação global para os seguintes mecanismos (ímpares em fase líquida e pares em fase gasosa):



Respostas da Lista 13

$$1) \quad r_{global} = \frac{k_1 C_{ST} \left[C_A - \frac{C_C}{K_{eq} C_B} \right]}{\left[\frac{K_4 C_C}{K_2 K_3 C_B} + K_2 C_B + K_4 C_C + 1 \right]}$$

$$2) \quad r_{global} = \frac{k_3 K_1 K_2 C_{ST}^2 \left[P_A P_B - \frac{P_C P_D}{K_{eq}} \right]}{\left[K_1 P_A + K_2 P_B + K_4 P_C + K_5 P_D + 1 \right]^2}$$

$$3) \quad r_{global} = \frac{k_1 C_{ST} \left[C_A - \frac{C_B}{K_{eq}} \right]}{\left[\frac{K_3 C_B}{K_2} + K_3 C_B + 1 \right]}$$

$$4) \quad r_{global} = \frac{k_2 P_B C_{ST} (K_1 P_{A2})^{1/2}}{\left[(K_1 P_{A2})^{1/2} + K_3 P_C + 1 \right]}$$

$$5) \quad r_{global} = \frac{k_D K_4 C_{ST} \left[C_B (K_C C_{A2})^{1/2} - C_C \right]}{\left[(K_1 C_{A2})^{1/2} (1 + K_2 K_3 C_B) + K_2 C_B + 1 \right]}$$

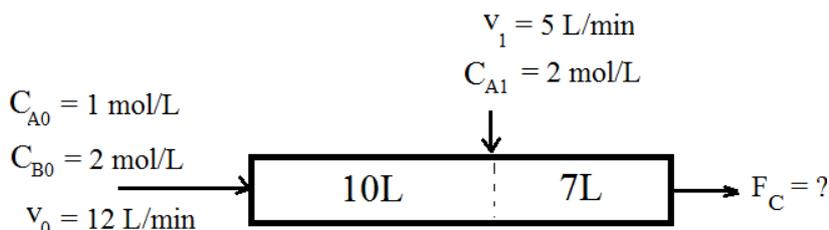
$$6) \quad r_{global} = \frac{k_3 C_{ST} K_1 P_A P_B}{\left[K_1 P_A + K_4 P_D \left(1 + \frac{1}{K_1 K_3 P_A} \right) + 1 \right]}$$

LISTA 14

1- 2 L/min de "A" puro são alimentados em um reator CSTR, onde ocorre a reação de primeira ordem em fase líquida $A \rightarrow 2B + C$. A vazão de saída também é de 2 L/min. Considerando que são processados 50L de mistura reacional dentro do reator e que a constante de velocidade da reação é $k = 2 \text{ h}^{-1}$, determine:

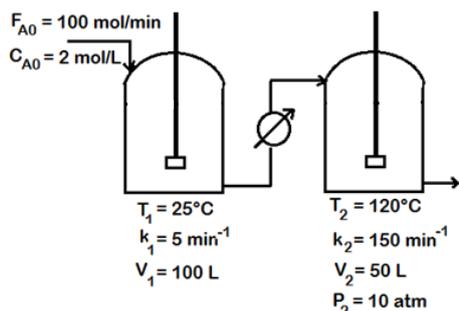
- A conversão na saída do reator para regime permanente
- Se, durante a operação, a alimentação fosse interrompida (0 L/min) e a vazão de saída fosse mantida constante em 2 L/min, qual seria a fração molar de "B" na saída do reator 7 minutos após esta mudança?

2- A reação elementar em fase líquida $A + B \rightarrow C$ é processada num PFR com as condições dadas a seguir.



Dado $k = 0,35 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$, determine a vazão molar de C na saída do reator.

3- Considere reações em fase gasosa ocorrendo no sistema de CSTRs em série abaixo:



Sabendo-se que a reação $A \rightarrow 2B$ ocorre somente a 25°C e que a reação $2B \rightarrow C$ ocorre somente a 120°C , determine a vazão molar de saída de C do sistema.

4- Um reator tubular produz 10 kg do composto B por mês. A reação $A \rightarrow B + 2C$ é processada em fase gasosa a 59°C neste reator tubular, sendo que o produto C é sólido e adere completamente às paredes do reator. Após 30 dias de operação, a conversão na saída atinge 50% e é feita a limpeza do reator, determine:

- O volume do reator
- A conversão quando o reator está limpo.

DADOS: $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$, $F_{A0} = 10 \text{ mol/min}$, $k = 0,1 \text{ min}^{-1}$, Massas molares: $A=250$, $B=50$, $C= 100 \text{ g/mol}$, densidade de $C= 1100 \text{ g/L}$.

5- A reação não elementar $A \rightarrow B + C$ foi estudada em laboratório e foram obtidas as seguintes observações experimentais:

- A reação se mostrou ser de primeira ordem em relação a A no início da reação;
- A reação apresentou ordem 1 para A e ordem -1 para B no final da reação.

Proponha um mecanismo reacional para explicar este comportamento.

6- O reagente A é alimentado em um CSTR de 75,6 L a 1 atm e 100°C numa vazão de 5 L/min para formar o produto B, o qual possui uma concentração de 1,32 g/L na corrente de saída do reator. Um novo CSTR irá operar nas mesmas condições do reator supracitado. Qual deverá ser o volume deste novo reator para se obter $C_B = 0,03 \text{ mol/L}$ na corrente de saída. Dados: Massa molar de $A= 100 \text{ g/mol}$, $k = 0,081 \text{ min}^{-1}$.

Respostas da Lista 14

1) a) $X_A = 0,455$; b) $y_B = 0,58$ 2) $F_C = 7,2 \text{ mol/min}$ 3) $F_C = 8,41 \text{ mol/min}$ 4) a) $V = 105,66 \text{ L}$; b) $X_A = 0,65$

5) $A \xrightarrow{k_1} D^* + B$; $D^* + B \xrightarrow{k_2} A$; $D^* \xrightarrow{k_3} C$; 6) $V = 658 \text{ L}$

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTAR

AGUIAR, L. G. Problemas de Cinética e Reatores Químicos. Curitiba: Appris Editora, 2023.

LEVENSPIEL, O., Engenharia das Reações Químicas v.1 – Cinética Química Aplicada, Edgard Blücher, São Paulo, 1974.

FOGLER, H. S., Elementos de Engenharia das Reações Químicas – 4ª Edição, LTC, Rio de Janeiro, 2012.

FORMOSINHO, S. J., Fundamentos de Cinética Química, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.

ROBERTS, G. W., Reações Químicas e Reatores Químicos, LTC, Rio de Janeiro, 2010.

SMITH, J. M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, Tokyo 1970.

Agradecimentos: Ao professor Marco Antônio Pereira por fornecer grande parte das listas de exercício presentes neste material de apoio.

APÊNDICE A – FORMULÁRIO DE INTEGRAIS

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{1-X_A} dX_A = \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) \quad (\text{A1})$$

$$\int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{1}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{1}{1-X_{A2}} - \frac{1}{1-X_{A1}} \quad (\text{A2})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{X_A}{1-X_A} \quad (\text{A3})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1+\varepsilon_A X_A)} dX_A = \frac{1}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) \quad (\text{A4})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)}{(1-X_A)} dX_A = (1 + \varepsilon_A) \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) - \varepsilon_A X_A \quad (\text{A5})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)}{(1-X_A)^2} dX_A = \frac{(1+\varepsilon_A)X_A}{1-X_A} - \varepsilon_A \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right) \quad (\text{A6})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2}{(1-X_A)^2} dX_A = 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) + \varepsilon_A^2 X_A + \frac{(1+\varepsilon_A)^2 X_A}{1-X_A} \quad (\text{A7})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{(1-X_A)(\theta_B - X_A)} dX_A = \frac{1}{\theta_B - 1} \ln\left[\frac{\theta_B - X_A}{\theta_B(1-X_A)}\right] \quad \theta_B \neq 1 \quad (\text{A8})$$

$$\int_0^{X_A} (1 - \alpha W)^{\frac{1}{2}} dW = \frac{2}{3\alpha} \left[1 - (1 - \alpha W)^{\frac{3}{2}}\right] \quad (\text{A9})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{aX_A^2 + bX_A + c} dX_A = \frac{-2}{2aX_A + b} + \frac{2}{b} \quad \text{para } b^2 = 4ac \quad (\text{A10})$$

$$\int_0^{X_A} \frac{1}{aX_A^2 + bX_A + c} dX_A = \frac{1}{a(p-q)} \ln\left[\frac{q(X_A - p)}{p(X_A - q)}\right] \quad \text{para } b^2 > 4ac \quad (\text{A11})$$

em que p e q são as raízes da equação:

$$aX_A^2 + bX_A + c = 0 \quad \text{i.e., } p, q = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\int_0^{X_A} \frac{(a+bX_A)}{(c+gX_A)} dX_A = \frac{bX_A}{g} + \frac{ag-bc}{g^2} \ln\left(\frac{c+gx}{c}\right) \quad (\text{A12})$$

Primeira versão: 18/11/2016

Segunda versão: 30/06/2017

Terceira versão: 19/02/2018

Quarta versão: 29/06/2018

Quinta versão: 22/07/2019

Sexta versão: 24/01/2020

Sétima versão: 23/02/2021

Oitava versão: 23/11/2022

Nona versão: 18/07/2023

Décima versão: 11/07/2024