

3.13 - Exercícios resolvidos -cinética

RC1- A reação abaixo foi feita num reator batelada, obtendo-se os dados da tabela abaixo:



Ela pode ser de primeira ou segunda ordem. Calcule a energia de ativação com um modelo, levando em consideração o tempo de meia vida.

T(°C)	300	200	150	100	50
t _{1/2} (s)	3.9.10 ⁻⁵	3.9.10 ⁻³	8.8.10 ⁻²	4,6	780

Solução:

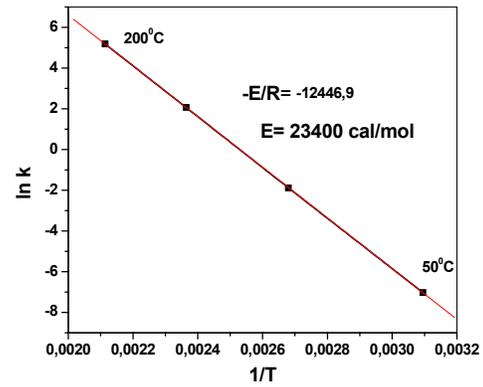
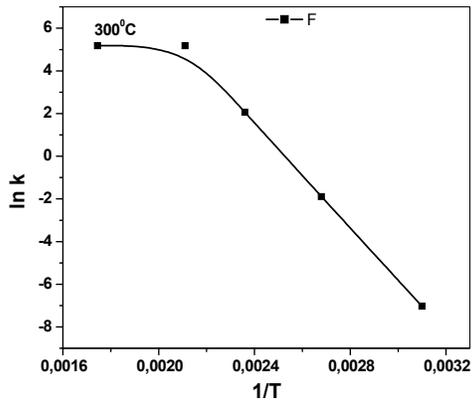
Como vimos esta reação não é elementar e portanto, pode ser de primeira ou de segunda ordem. Admite-se uma reação de primeira ordem e determinam-se os valores da constante para cada uma das temperaturas. Pela eq. 3.6.18 vem:

$$k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

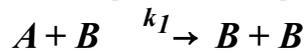
Logo, a nova tabela será:

T(°C)	T (K)	t _{1/2}	k ₁	Ln k ₁
300	573	0,0039	177,7	5,18
200	473	0,0039	177,7	5,18
150	423	0,088	7,87	2,06
100	373	4,60	0,150	-1,89
50	323	780,0	0,00088	-7,02

Observa-se pelos resultados da figura 1 que não é uma linha reta e que para temperaturas mais elevadas há efeitos difusivos. No entanto, considerando os valores a temperaturas entre 50 e 200°C tem-se uma linha reta, correspondendo a uma energia de ativação de 23400 cal/mol, satisfazendo o regime cinético. Acima desta temperatura há efeitos difusivos.



RC2 – Mostre que a taxa do produto formado de uma reação autocatalítica do tipo:



É dada pela seguinte expressão:

$$r_B = k_1 \left[(C_0 - C_B) - \frac{1}{K} C_B^2 \right]$$

Onde,

$$C_0 = C_{A0} + C_{B0}$$

Mostre que a concentração máxima de B é igual a:

$$C_{Bmax} = \frac{C_{B0}}{2} \left(1 + \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \right)$$

Solução:

$$r_B = k_1 C_A + k_1 C_B - k_1' C_B^2 - k_1 C_B$$

Logo,

$$r_B = k_1 (C_A + C_B - C_B) - k_1' C_B^2$$

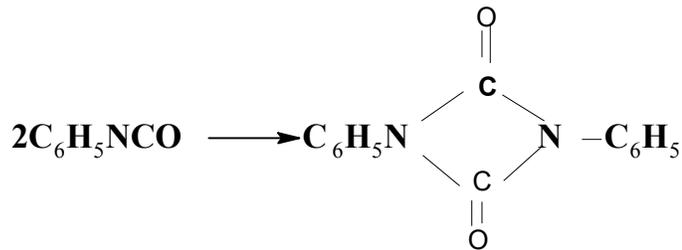
Mas,

$$C_0 = C_A + C_B$$

Logo,

$$r_B = k_1 \left[(C_0 - C_B) - \frac{1}{K} C_B^2 \right]$$

RC3 – A reação reversível se dá num reator tubular a 25°C, conforme



A constante de equilíbrio a 25°C é igual a 1,25. A conversão é igual a 90% da conversão de equilíbrio. Introduce-se 0,36 l/h de reagente puro com concentração inicial igual a 0,2 moles/l num reator de 5 litros. Admite-se uma cinética de primeira ordem direta e reversa. Calcule as constantes direta e reversa.

Solução:

Sabe-se que a reação é do tipo: $2A \rightleftharpoons R$

A cinética da reação ou taxa resultante é igual a:

$$r = k C_A - k' C_R$$

cujas taxa resultante conseqüentemente é:

$$r = k C_{A0} \left[(1 - X_A) - \frac{1}{2K} X_A \right]$$

Sabendo que $C_R = \frac{C_{A0}}{2} X_A$

No equilíbrio a taxa resultante é nula, portanto:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{X_{Ae}}{2(1 - X_{Ae})} = 1,25$$

ou

$$X_{Ae} = 0,714$$

Logo, substituindo a taxa resultante em função das conversões será:

$$r = k C_{A0} \left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}} \right) \quad 3.6.25$$

Substituindo a expressão da taxa na equação de um PFR e integrando, obtém-se a mesma expressão 3.6.26 deduzida acima, ou seja:

$$\tau(t) = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{r}$$

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = \frac{k}{(X_{Ae})} \tau(t) \quad 3.6.26$$

Como a conversão é igual a 80% da conversão de equilíbrio vem:

onde

$$\frac{X_A}{X'_{Ae}} = \frac{0,642}{0,714} = 0,89$$

Daí tiramos

$$\frac{k\tau}{X_{Ae}} = 0,116$$

Como $\tau = \frac{V}{v_0} = 0,83 \text{ min.}$

Logo,

$$k = 0,1 \text{ min}^{-1}$$

$$k' = 0,08 \text{ min}^{-1}$$

RC4 – A reação abaixo é feita em reator batelada e em fase gas. Introduce-se o reagente com 10% de N₂ a 2 atm e 450^oC, quando se dá o início da reação.



Após 50 min a pressão atingiu 3.3 atm. A reação é irreversível e de primeira ordem. Calcule a constante cinética.

Se fosse feita num reator fechado (pistão) qual seria a variação de volume, mantendo-se a pressão a 2 atm e considerando a mesma conversão do item anterior. Calcule a concentração inicial.

Solução:

A reação é do tipo: $A \rightarrow R + S$.

Como a reação se dá a volume constante, calculam-se as pressões parciais. As pressões

parciais iniciais do reagente e do inerte são:

$$p_{N_2} = 0,1 \times 2 = 0,2 \text{ atm}$$

$$p_{A0} = 1,8 \text{ atm}$$

Para calcular a pressão parcial de A, tem-se:

$$p_A = p_{A0} - \frac{a}{\Delta v} (P - P_0)$$

Após 50 minutos a pressão total do sistema foi de 3,3 atm, sendo a pressão inicial igual a 2 atm. Como a variação de volume $\Delta v = 2 - 1 = 1$ e $a = 1$, vem:

$$p_A = 1,8 - 1(3,3 - 2) = 0,5$$

Logo, calcula-se a conversão:

$$X_A = \frac{p_{A0} - p_A}{p_{A0}} = 0,72$$

Se a reação é de primeira ordem, a taxa será: $(-r_A) = kC_A = kC_{A0}(1 - X_A)$, pois o sistema é a volume constante. Substituindo a taxa na equação do reator batelada e integrando vem:

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dx_A}{kC_{A0}(1 - X_A)}$$

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

Substituindo a conversão com o tempo correspondente, obtém-se a constante

$$k = 0,0256 \text{ min}^{-1}$$

Na 2.ª parte, admite-se um reator fechado, tipo pistão, onde a pressão é constante e há variação de volume, devido a expansão do gás que se dá a volume variável. Logo,

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A)$$

Calcula-se o fator de expansão:

	A	\rightarrow	$R + S$	Inerte	Total	
Início	0,9		0	0	0,1	1,0
Final	0		0,9	0,9	0,1	1,8

$$\text{Logo, } \varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = 0,8$$

Substituindo os valores de volume inicial, fator de expansão e conversão, vem:

$$V = 0,1(1 + 0,8 \cdot 0,722) = 0,157 \text{ litros}$$

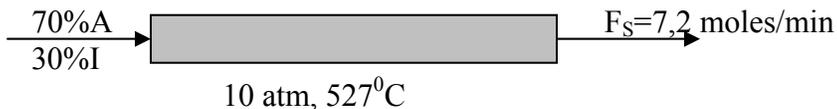
A concentração inicial será:

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P_0}{RT} = \frac{0,9 \cdot 2}{0,082 \cdot (273 + 450)} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ moles/litro}$$

RC5 – Uma reação do tipo $A \rightarrow 2R + \frac{1}{2}S$ em fase gas foi realizada num PFR isotérmico, sendo alimentado com 30% de inerte a 10atm e 800K. A reação é irreversível e de 2ª. ordem. Foram feitas as medidas que se encontram na tabela abaixo:

$V_e (\text{min}^{-1})$	0,02	0,0095	0,0062
$F_S (\text{moles/min})$	0,5	0,8	2,0

Sendo o fluxo total na entrada igual a 7,2 moles/min. A energia da ativação é igual a 30 Kcal/mol. Com estes dados calcule as constantes e comente os resultados. Não há difusão limitante. Qual é variável que deve ser calculada.



Sendo a reação em fase gás e de 2ª ordem, tem-se a taxa em função da conversão:

$$(-r_A) = k C_A^2$$

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

Substituindo a taxa na equação do PFR:

$$\tau C_{A0} = \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{k(1 - X_A)^2}$$

Resolvendo a integral, vem:

$$(1 + \varepsilon_A)^2 \frac{X_A}{(1 - X_A)} + \varepsilon_A^2 X_A + 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = \tau k C_{A0}$$

Calculo de C_{A0} :

$$C_{A0} = \frac{y_{A0} P_0}{RT} = \frac{0,2 \cdot 10}{0,082 \cdot (273 + 527)} = 1,06 \cdot 10^{-1} \text{ moles/l}$$

Calculo da conversão:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} = \frac{F_R}{2F_{A0}} = \frac{2F_S}{F_{A0}}$$

Onde o fluxo inicial de A:

$$F_{A0} = y_{A0} F_0 = 0,7 \cdot 7,2 = 5 \text{ moles/l}$$

Calcula-se a conversão com os dados de F_S na tabela:

V_e (min^{-1})	0,02	0,0095	0,0062
F_S (moles/min)	0,5	0,8	2,0
X_A	0,2	0,32	0,80
k ($l / \text{mol} \cdot \text{min}$)	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-1}$

Calculo de ε

	A	\rightarrow	$2R + \frac{1}{2}S$	Inerte	Total
Inicial	0,7		0	0,3	1,0
Final	0		1,4	0,35	2,05

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} = \frac{2,05 - 1}{1} = 1,05 = 1,0$$

Com estes valores a equação torna-se:

$$\frac{4X_A}{(1 - X_A)} + X_A + 4 \ln(1 - X_A) = \tau k C_{A0}$$

Substituindo os valores da tabela, determinam-se os valores de k , conforme tabela acima. Os dados para os primeiros dois valores mostram que a constante cinética a 800K é constante e igual a $5,85 \cdot 10^{-2}$ ($l/\text{mol} \cdot \text{min}$). No entanto, como não há efeitos difusivos, provavelmente houve engano na leitura da temperatura de reação. O 3º resultado é 10 vezes maior, portanto, calcula-se a temperatura, sabendo que a energia de ativação é constante e dada. Logo,

$$k = k_0 e^{-(E/RT)}$$

Calcula-se inicialmente a constante k_0 , pois para a temperatura de 800K o valor de k foi determinado igual a $5.85 \cdot 10^{-2}$. Sendo a energia de ativação conhecida $E=30000$ cal/mol, vem:

$$k_0 = 8.25 \cdot 10^6$$

Logo, como a constante para o 3º valor foi de $k = 5.85 \cdot 10^{-2}$, vem:

$$k = k_0 e^{-(E/RT)} = 5.85 \cdot 10^{-2} = 8.25 \cdot 10^6 e^{-(30000/2T)}$$

Calcula-se a temperatura: $T = 912K = 639^\circ C$

RC6 – Foi proposto o seguinte mecanismo para explicar o processo de formação de poliuretanos e poliésteres.



Determine a taxa de desaparecimento do Tiol (RSH). A estequiometria global da reação

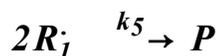
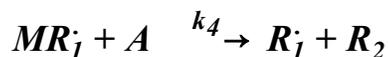
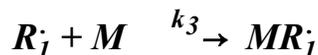
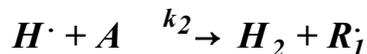
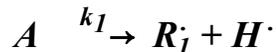


Teste os dados abaixo para determinar a constante cinética, admitindo-se uma reação irreversível. Compare com o mecanismo global.

Solução:



O mecanismo acima se simplifica:



A taxa de desaparecimento de A será:

$$-r_A = k_1[A] + k_2[A][H\cdot] + k_4[MR_1][A] \quad (1)$$

$$r_{H\cdot} = k_1[A] - k_2[A][H\cdot] = 0 \quad (2)$$

$$[H\cdot] = \frac{k_1}{k_2} \quad (3)$$

$$r_{MR_1} = k_3[R_1][M] - k_4[MR_1][A] = 0 \quad (4)$$

$$r_{R_1} = k_1[A] + k_2[A][H\cdot] - k_3[R_1][M] + k_4[MR_1][A] - k_5[R_1]^2 \quad (5)$$

Logo,

$$2k_1[A] = k_5[R_1]^2$$

Ou seja:

$$[R_1] = \sqrt{\frac{2k_1[A]}{k_5}} \quad (6)$$

Da equação (4) vem:

$$k_3[R_1][M] = k_4[MR_1][A]$$

$$[MR_1] = \frac{k_3[R_1][M]}{k_4[A]} \quad (7)$$

Substituindo (6) em (7), vem:

$$[MR_1] = \frac{k_3[R_1][M]}{k_4[A]} \sqrt{\frac{2k_1[A]}{k_5}} \quad (8)$$

Substituindo (8) em (1), obtém-se:

$$-r_A = k_1[A] + k_2[A][H\cdot] + k_4[MR_1][A]$$

Eq.(3) ↓
Eq.(8) ↓

$$-r_A = 2k_1[A] + k_3[M] \sqrt{\frac{2k_1[A]}{k_5}}$$

Despreza-se o primeiro termo desta equação que representa a taxa inicial. Esta taxa é rápida em relação a etapa 3. Portanto, pode-se escrever a taxa de desaparecimento de A da seguinte forma:

$$-r_A = k_3[M] \sqrt{\frac{2k_1[A]}{k_5}} \quad (9)$$

Nota-se que a concentração do reagente $[A]$ está dentro da raiz e pode variar com o tempo. A concentração do monômero M indica que a reação em relação a ele é de primeira ordem.

Os dados abaixo mostram como o reagente $[A]$ varia com o tempo

t(s)	0	350	400	500	640	750	830
$[A]$	0,874	0,223	0,510	0,478	0,432	0,382	0,343

A taxa de desaparecimento de $[A]$ segundo a equação global é de 2. ordem, ou seja:



A taxa:

$$-r_A = k[A][M] = k[A]^2 = kC_A^2 \quad (10)$$

Sabendo que as concentrações iniciais de A e M são iguais $[A_0] = [M_0]$

Comparando com a taxa obtida com o modelo proposto, observa-se que a taxa em relação ao reagente inicial é diferente, ou seja da eq.(9):

$$-r_A = k[A]^{1/2}[M] \quad (11)$$

Com os dados da tabela, verificaremos a equação global (10), admitindo reação irreversível de 2. ordem.

Em função da conversão, tem-se:

$$(-r_A) = k C_A^2 = kC_{A0}^2 (1 - X_A)^2$$

Substituindo na equação do batelada, tem-se:

$$\frac{X_A}{(1 - X_A)} = kC_{A0}t \quad (12)$$

Verifica-se também a eq.(11) admitindo-se proporcionalidade:

$$-r_A = k[A]^{1/2}[M]$$

$$(-r_A) = k C_A^{1/2} C_M = kC_{A0}^{3/2} (1 - X_A)^{3/2} \quad (13)$$

Substitui-se igualmente esta equação para o reator batelada e integrando obtém-se:

$$\frac{2X_A}{(1 - X_A)} = kC_{A0}^{1/2}t \quad (14)$$

t(s)	$[A]$	X_A	$k(eq.12)$	$k(eq.14)$
0	0,8740	0		
350	0,5100	0,416476	0,002333	0,003813
400	0,4780	0,453089	0,00237	0,003873
500	0,4320	0,505721	0,002341	0,003826
640	0,3820	0,562929	0,002303	0,003763
750	0,3430	0,607551	0,002362	0,003859
830	0,3240	0,629291	0,00234	0,003824
		Valor medio	0,002341	0,003826

Nota-se que a constante para uma cinética global é de $2.34.10^{-3}$ l/mol.min. Para uma cinética real do modelo é praticamente o dobro, ou seja: $3.82.10^{-3}$ l/mol.min.

RC7 – Uma reação irreversível do tipo $A \rightarrow 3R$ foi feita num PFR. Introdz-se A com 40% de inerte a 10 atm e 600K, sendo o fluxo de entrada 1,0 l/min. Mediu-se o fluxo de R na saída do reator em função de diferentes velocidades espaciais, conforme tabela abaixo. A reação é de 2ª ordem, calcule a constante cinética.

v_e (min ⁻¹)	5.10^{-2}	$7.57.10^{-3}$	$3.52.10^{-3}$	$1.55.10^{-3}$
F_R (moles/s)	0,05	0,15	0,20	0,25

Solução:

Sendo a reação de 2ª ordem, mas com volume variável, tem-se:

$$(-r_A) = kC_{A0}^2 \frac{(1 - X_A)^2}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2}$$

Substituindo na equação do PFR, vem:

$$\tau C_{A0} = \int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{k(1 - X_A)^2}$$

Cuja solução será:

$$(1 + \varepsilon_A)^2 \frac{X_A}{(1 - X_A)} + \varepsilon_A^2 X_A + 2\varepsilon_A(1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) = \tau k C_{A0}$$

Calculo de ε_A :

	A	\rightarrow	$3R$	I	Total
Inicial:	0,6		0	0,4	1,0
Final:	0		1,8	0,4	2,4

Portanto, $\varepsilon_A = 1,4$

Calculo das condições iniciais:

- Concentração: $C_{A0} = \frac{y_{A0} P_0}{RT} = \frac{0,6.10}{0,082.(600)} = 0,121 \text{ moles/l}$

- Fluxo molar: $F_{A0} = v_0 C_{A0} = 1,0.0,121 = 0,121 \text{ moles/l}$

- Conversão: $X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} = \frac{F_R}{3F_{A0}}$

$$\frac{5,75X_A}{(1 - X_A)} + 1,96X_A + 6,72 \ln(1 - X_A) = \tau k C_{A0}$$

v_e	F_R	X_A	k
0,05	0,05	0,137	0,0795
0,00757	0,15	0,413	0,0798

$$\begin{array}{cccc}
 0,00352 & 0,2 & 0,550 & 0,0801 \\
 0,00155 & 0,25 & 0,688 & 0,079 \\
 & & k(\text{medio}) = & 0,0798
 \end{array}$$

RC8 – A decomposição térmica do isocianato é feita num reator diferencial, obtendo-se os seguintes dados:

r_0 (moles/l.min)	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$	1,82
C_{A0} (moles/l)	0,2	0,06	0,020	0,05	0,08	0,1	0,06
T(K)	700	700	750	800	850	900	950

Determine a ordem de reação, a energia de ativação e as constantes para cada temperatura.

Solução:

A taxa é de ordem genérica: $r = k_a C_A^n$

Todos os valores correspondem as taxas iniciais e concentrações iniciais. Passando o logaritmo, tem-se:

$$\ln(r_0) = \ln k_a + n \ln C_{A0}$$

Onde

$$k = k_0 e^{-(E / RT)}$$

Observa-se que as duas primeiras colunas tem a mesma temperatura. Para determinar a ordem, utilizam-se estes dois valores:

$$\begin{array}{ll}
 \ln(4.9 \cdot 10^{-4}) = -7,62 & \ln(6 \cdot 10^{-5}) = -9,72 \\
 \ln(0,2) = -1,60 & \ln(0,06) = -2,81 \\
 -7,62 = \ln k - 1,6 n & \\
 -9,72 = \ln k - 2,81 n & \longrightarrow \quad \mathbf{n=1,73}
 \end{array}$$

Portanto, a ordem de reação é fracionaria.

A taxa será:

$$r_0 = k C_A^{1,73}$$

Logo,

$$k = \frac{r_0}{C_{A0}^{1,73}}$$

