

A taxa de uma reação pode ser expressa, também, em relação a:

- *Massa*: para reações envolvendo sólidos (eq.1.2);
- *Volume do reator*: para reações em fase gasosa (eq.1.3);
- Uma variável de grande importância: massa de catalisador, por exemplo.

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt}, \quad W = \text{Massa de sólido} \quad (1.2)$$

$$r_i = \frac{1}{V_R} \frac{dN_i}{dt}, \quad V_R = \text{Volume do reator} \quad (1.3)$$

1.3.1. Variáveis que influenciam a taxa da reação

As principais variáveis que influenciam a taxa de uma reação química são temperatura, pressão e composição. Ou seja:

$$r_i = f(T, P, x_i) \quad (1.4)$$

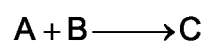
A partir de alguma equação de estado, como a equação para os gases ideais, estas três variáveis aparecem correlacionadas, $P_i = \frac{N_i}{V} RT = C_i RT$, assim se duas variáveis forem fixadas a terceira fica automaticamente estabelecida. Desta forma a expressão 1.4 pode ser rescrita como:

$$r_i = f(T, x_i) \quad (1.5)$$

Outros fenômenos como os de transferência de massa e calor influenciam de forma indireta a taxa de uma reação por alterarem o comportamento do sistema reativo devido a efeitos viscosos e diferenças de fases, por exemplo.

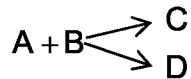
1.4. REAÇÕES SIMPLES E MÚLTIPLAS

Uma reação química pode ser representada por uma única equação estequiométrica, desta forma temos uma reação simples.

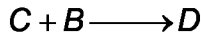
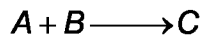


Quando mais que uma equação química for necessária para representar o comportamento de um sistema temos reações múltiplas.

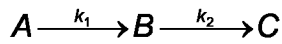
- Reações múltiplas:
 - Reações competitivas:



- Reações paralelas ou laterais:



- Reações consecutivas ou em série:

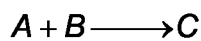


Se $k_2 < k_1$ a reação 2 será limitante da taxa da reação.

1.5. MODELO CINÉTICO DE REAÇÕES HOMOGÊNEAS

Em uma reação homogênea, todos os reagentes estão na mesma fase. No caso de uma reação catalisada, o catalisador também deve estar na mesma fase dos reagentes e produtos.

Ex.:



$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} \quad (1.6)$$

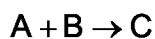
$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_B}{dt} \quad (1.7)$$

$$+r_C = +\frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt} \quad (1.8)$$

A expressão da taxa da reação resulta em valores negativos indicando o consumo (desaparecimento) do componente, enquanto valores positivos indicam que o componente está sendo formado. Por isto, normalmente, indicamos com os referidos sinais o desaparecimento (eq. 1.6 e 1.7) e formação (eq. 1.8).

Se uma reação química depende das condições de temperatura e composição, então podemos assumir que as colisões entre as moléculas dos reagentes são favorecidas por condições adequadas de temperatura e concentração (composição).

Para uma reação do tipo:



$$r_A = f(T, C_A, C_B) \quad (1.9)$$

O modelo cinético mais simples é baseado no produto das funções resultantes das duas dependências: Temperatura e Concentração.

$$r_A = f_1 f_2 \quad (1.10)$$

Assim, na reação anterior, se $f_1(T)$ estabelece a contribuição da temperatura para a velocidade da reação e $f_2(C_A, C_B)$ estabelece a contribuição das concentrações para a velocidade da reação podemos escrever:

$$r_A = f_1(T) f_2(C_A, C_B) \quad (1.11)$$

Para que o modelo seja representativo, precisamos estabelecer as funções f_1 e f_2 . As funções mais típicas são:

$$f_1 = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \text{ ou } f_1 = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (1.12)$$

onde:

k_0, A = Fator de frequência ou fator pré-exponencial.

E_A = Energia de ativação (J/gmol; Cal/gmol).

R = Constante dos gases ideais (8,314 J/(gmol·K)=1,987 cal (gmol·K))

T = Temperatura absoluta (K).

$$f_2 = C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \text{ ou de forma mais geral: } f_2 = \prod_{j=1}^{\text{reagentes}} C_j^{n_j}$$

onde:

n_A, n_B, n_J = pseudo-ordens ou ordens parciais da reação em relação às espécies reagentes A, B, J.

C_A, C_B, C_J = Concentrações das espécies reagentes A, B, J.

A função f_1 é conhecida como **Lei de Arrhenius** e representa a **velocidade específica da reação** ou também conhecida como **constante de velocidade da reação**, simbolizada pela letra k . Para reforçar a dependência de k com a temperatura escrevemos $k(T)$.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}; k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}; k(T) = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}; k(T) = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (1.13)$$

Então podemos escrever a equação da taxa de reação como:

$$r_A = -k(T) C_A^{n_A} C_B^{n_B} \text{ ou}$$

$$-r_A = k(T) C_A^{n_A} C_B^{n_B} \text{ ou}$$

$$-r_A = k(T) \prod_{j=1}^{\text{reagentes}} C_j^{n_j} \quad (1.14)$$

Reações Químicas homogêneas podem ser caracterizadas por dois parâmetros cinéticos: pseudo ordens e a velocidade específica.

1.6. ORDEM DE UMA REAÇÃO

Para uma reação representada por uma expressão do tipo $r_A = -kC_A^{n_A}C_B^{n_B}$ a ordem é dada pela soma dos expoentes que ponderam as concentrações. Podemos, também estabelecer a ordem relativa da reação quanto a cada um dos reagentes, ou seja:

n_A = ordem da reação em relação à A.

n_B = ordem da reação em relação à B.

sendo que a ordem global da reação é:

$$n = n_A + n_B$$

A ordem da reação (n) poder ser qualquer valor real positivo para reações homogêneas simples, podendo assumir valores negativos para reações múltiplas.

Para expressões como $r_A = \frac{-k_1 C_A C_B^{1/2}}{k_2 + \frac{C_C}{C_B}}$ não faz sentido falar em ordem da reação, visto

que a complexidade do mecanismo não permite esta interpretação.

1.6.1. Velocidade específica da reação ou Constante de velocidade .

A *velocidade específica da reação* (k) representa o termo da expressão da taxa da reação que está relacionado à temperatura do sistema reagente. Assim, k não é uma constante e somente possui a designação de *constante de velocidade* devido à grande quantidade de sistemas químicos com operação isotérmica.

A velocidade específica da reação (k), para a grande maioria das reações, principalmente as elementares, segue a **Lei de Arrhenius** (eq. 1.13)

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}; k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (1.13)$$

A energia de ativação corresponde ao mínimo de energia requerido, por parte dos reagentes, para que a reação se inicie. O termo $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ corresponde, segundo a teoria cinética dos gases, à fração de colisões entre as moléculas que promovem a energia E_A .

Para determinar a velocidade específica de uma reação em uma dada temperatura, quando é conhecido o valor em outra pode ser utilizada a expressão 1.15:

$$k_{(T_2)} = k_{(T_1)} e^{\left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]} \quad (1.15)$$

A energia de ativação e o fator de freqüência são determinados experimentalmente a partir de reações em diversas temperaturas e aplicando-se o logaritmo natural à equação 1.13:

$$\ln(k) = \ln(k_0) + \left(-\frac{E_A}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (1.16)$$

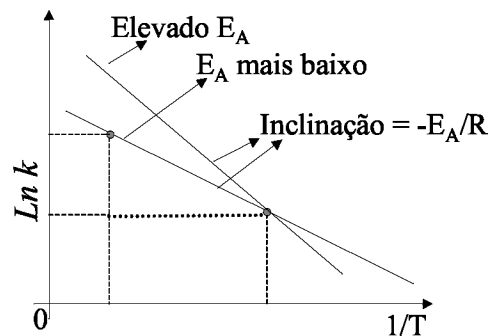


Figura 1.1 - Determinação da equação de Arrhenius.

Observe que reações com altos valores de energia de ativação são mais sensíveis às variações de temperatura que reações com energia de ativação mais baixa.

As unidades de k podem ser, facilmente, obtidas pela análise dimensional da equação da taxa.

Para uma reação de 1ª ordem:

$$-r_A = kC_A \Rightarrow k = \frac{-r_A}{C_A}$$

$$k = \frac{-r_A}{C_A} = \frac{\frac{\text{gmol}/\text{Ls}}{\text{gmol}/\text{L}}}{\frac{\text{C}}{\text{C}}} = \frac{\text{C}/\text{t}}{\text{C}} = \text{t}^{-1}$$

Para uma reação de 2ª ordem:

$$-r_A = kC_A C_B \Rightarrow k = \frac{-r_A}{C_A C_B}$$

$$k = \frac{-r_A}{C_A C_B} = \frac{\frac{\text{gmol/Ls}}{\text{gmol/L} \cdot \text{gmol/L}}}{\text{C} \cdot \text{C}} = \frac{\text{C/t}}{\text{C} \cdot \text{C}} = \text{C}^{-1} \text{t}^{-1}$$

Para uma reação de 3ª ordem:

$$-r_A = kC_A C_B^2 \Rightarrow k = \frac{-r_A}{C_A C_B^2}$$

$$k = \frac{-r_A}{C_A C_B^2} = \frac{\frac{\text{gmol/Ls}}{\text{gmol/L} \cdot [\text{gmol/L}]^2}}{\text{C} \cdot \text{C}^2} = \frac{\text{C/t}}{\text{C} \cdot \text{C}^2} = \text{C}^{-2} \text{t}^{-1}$$

De uma forma geral:

$$k = (\text{tempo})^{-1} (\text{Concentração})^{1-\text{ordem reação}}$$

$$k = (\text{tempo})^{-1} (\text{Concentração})^{1-n} \quad (12)$$

É possível expressar k em termos de pressão:

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = C = \frac{P}{RT}$$

$$-r_A = \frac{k}{RT} P_A^a P_B^b \dots P_C^c = k_{RT} P_A^a P_B^b \dots P_C^c$$

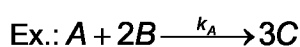
Para uma Lei da taxa expressa em termos de pressão a unidade de k fica:

$$k = (\text{tempo})^{-1} (\text{Pressão})^{1-n} \quad (13)$$

Obs.: A relação de Arrhenius é válida para uma grande faixa de temperatura. Pode-se obter relações semelhantes através da termodinâmica, pelas teorias das colisões e dos estados de transição, por exemplo.

1.1.1.1 Relação entre velocidade específica e a Estequiometria

Deve-se observar a forma como foi expressa a velocidade específica, pois há uma relação estequiométrica que permite a adequada representação da equação da taxa em relação à cada espécie química:



Se k foi obtido em relação a A:

$$-r_A = k_A C_A C_B^2$$

Se k foi obtido em relação a B:

$$-r_B = k_B C_A C_B^2$$

Se k foi obtido em relação a C:

$$r_C = k_C C_A C_B^2$$

como:

$$r_A = \frac{1}{2} r_B = \frac{1}{3} r_C$$

Assim:

$$k_A = \frac{1}{2} k_B = \frac{1}{3} k_C$$

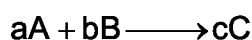
De forma geral para a reação $aB + bB \rightarrow cC$:

$$\frac{r_A}{a} = \frac{r_B}{b} = \frac{r_C}{c}$$

$$\frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_C}{c}$$

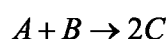
1.7. ELEMENTARIDADE DAS REAÇÕES

Uma reação é considerada **elementar**, quando a expressão para a taxa da reação segue as proporções estequiométricas:



$$r_A = -k C_A^a C_B^b$$

Uma reação é dita **não-elementar**, quando a expressão para a taxa da reação não segue as proporções estequiométricas:



$$r_A = \frac{-k_1 C_A C_B^{1/2}}{k_2 + \frac{C_C}{C_B}} \text{ ou } r_A = -k C_A^{0.5} C_B^2$$

As reações não-elementares podem ser descritas como uma série de reações elementares com diferentes taxas ou com formação de produtos intermediários.

Em reações elementares é necessário que a estequiometria seja escrita representando a molecularidade da reação. Para uma **reação elementar**, a molecularidade representa o número de moléculas envolvidas na etapa que determina a taxa da reação. Assim a reação, elementar, $2A + 1B \rightarrow 2C$ é trimolecular, desde que estão envolvidas 3

moléculas ($2A+1B$) na única etapa da reação. Com isso fica explícito que a molecularidade é representada sempre por um número inteiro.

Deve-se observar a molecularidade (reações elementares) e a velocidade específica para expressar a lei da taxa da reação:

Se a reação $2A \xrightarrow{k_1} 2R$ for executada:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A^2$$

Se a reação $A \xrightarrow{k_1} R$ for executada:

$$-r_A = r_R = k_1 C_A$$

Se a reação $2A \xrightarrow{k_1} 2R$ corresponde ao mecanismo da reação (molecularidade) não é adequado simplificar a estequiometria, pois isto implica em uma nova equação cinética.

1.7.1. Pseudo Ordem de uma reação

Em algumas situações é interessante determinar a pseudo-ordem ou ordem aparente de uma reação. Consideremos uma reação $aA + bB \rightarrow cC$ onde a concentração de A é muito maior que a de B. A expressão para a taxa desta reação pode ser escrita como:

$$-r_A = k C_A^a C_B^b$$

Como $C_A \gg C_B$:

$$-r_A = [k C_A^a] C_B^b = k' C_B^b$$

Onde, $k' = [k C_A^a]$

Como a concentração de A praticamente não varia (devido ao seu grande excesso) a ordem da será aproximadamente β . Como isto não representa a realidade temos a *pseudo ordem* da reação (β).

1.8. CINÉTICA DO EQUILÍBRIO EM REAÇÕES ELEMENTARES

Em reações reversíveis a expressão da taxa para uma espécie reagente A deve contemplar as reações direta e reversa.

Tomemos a reação $2A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C + D$, como elementar:

A taxa de Consumo de A na reação direta é:

$$r_{A_D} = -k_1 C_A^2 C_B$$

A taxa de formação de A na reação reversa é:

$$r_{AR} = k_2 C_C C_D$$

A expressão para a taxa da reação reversível fica:

$$r_A = r_{A \text{ direta}} + r_{A \text{ reversa}}$$

$$r_A = -k_1 C_A^2 C_B + k_2 C_C C_D$$

$$-r_A = k_1 C_A^2 C_B - k_2 C_C C_D$$

$$-r_A = k_1 \left[C_A^2 C_B - \frac{k_2}{k_1} C_C C_D \right]$$

$$-r_A = k_1 \left[C_A^2 C_B - (1/k_c) C_C C_D \right]$$

Onde k_c é a constante de equilíbrio (k_e) em termos de concentração.

No equilíbrio:

$$r_{\text{reação direta}} = -r_{\text{reação reversa}}$$

$$r_{\text{reação direta}} + r_{\text{reação reversa}} = 0$$

$$r_{A_D} + r_{A_R} = 0$$

$$-C_A^2 C_B + (1/k_c) C_C C_D = 0$$

$$k_e = k_c = \frac{C_C C_D}{C_A^2 C_B} = \frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{C_C C_D}{C_A^2 C_B} \right]_{\text{No equilíbrio}}$$

$$\text{onde: } \frac{k_1}{k_2} = k_c = \text{cte de equilíbrio}$$

Se a taxa de formação de C for muito maior que a taxa de desaparecimento (reação reversa) a reação pode ser considerada irreversível.

A maior conversão que pode ser obtida em reações reversíveis é a **conversão de equilíbrio**. Segundo o princípio de Le Chatelier, em reações exotérmicas a conversão de equilíbrio diminui com o aumento de temperatura, em reações endotérmicas a conversão de equilíbrio aumenta com o aumento de temperatura.

A constante de equilíbrio varia com a temperatura segundo a equação de van't Hoff, para ΔH° constante:

$$k_{e(T)} = k_{e(T_1)} e^{\left[\frac{\Delta H_R^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right]}$$

O gráfico, a seguir apresenta o comportamento típico, sendo que a forma da curva de equilíbrio depende da ordem da reação.