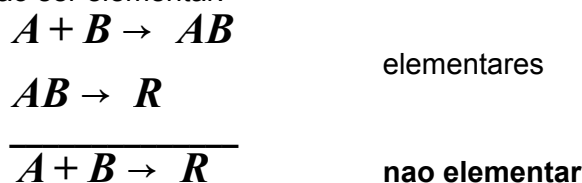


I. Definições e estequiometria

Um processo químico envolve além de reações químicas, fenômenos de superfície e fenômenos de transporte de massa e de energia. As reações químicas envolvidas neste processo são definidas pela estequiometria, relacionando-se diretamente os reagentes com os produtos das reações. Portanto, uma vez definida a estequiometria, ao medir-se a composição de um dos componentes, pode-se relacioná-lo com os demais componentes. No entanto, quando se estuda a cinética de uma reação, observa-se através da taxa de reação que a ordem de reação nem sempre coincide com a estequiometria. A cinética de reação, neste caso, não é representada simplesmente por uma única etapa, mas envolve várias etapas intermediárias do processo. Assim, para diferenciá-las, classificam-se os seguintes tipos de reações :

- *Reações irreversíveis*: ocorrem num único sentido: $A + B \rightarrow R + S$
- *Reações reversíveis*: ocorrem nos dois sentidos: $A + B \rightleftharpoons R$
- *Reações elementares*: ocorrem numa única etapa
- *Reações não elementares*: Ocorrem em várias etapas, todas elementares, cuja resultante pode não ser elementar:



- *Reações simples*: ocorrem numa única etapa simples e podem ser elementares ou não. Se a ordem de reação coincide com a estequiometria a reação é simples e elementar.
- *reações complexas*: ocorrem várias reações simultaneamente em paralelo, em série ou combinados.

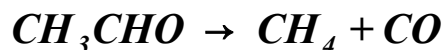
Exemplos:

1. *Hidrolise do anidrido acético*:



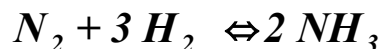
Cinética: irreversível e de segunda ordem \Rightarrow irreversível e elementar

2. *Decomposição do acetaldeído*:



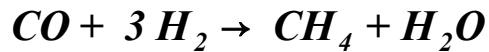
Cinética: irreversível e de ordem fracionária \Rightarrow taxa $\sim C_A^{1.5} \Rightarrow$ não elementar
onde $A=CH_3CHO$

3. *Síntese da amônia* :



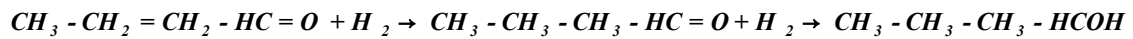
Cinética: reversível e de ordem fracionária \Rightarrow taxa $\sim C_{N_2}^1 \cdot C_{H_2}^{2.25} \cdot C_{NH_3}^{-1.5} \Rightarrow$ não elementar

4. *Metanacção ou Síntese de Fischer-Tropsch:*



Cinética: Complexas (em paralelo), irreversíveis e de ordem fracionarias

5. *Hidrogenação do crotonaldeído:*



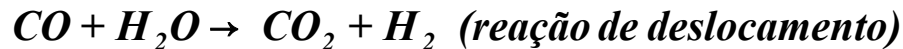
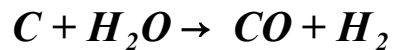
Crotonaldeído

Butiraldeído

Butanol

Cinética: Complexa (em serie), irreversível e de ordem fracionaria

6. *Gaseificação de carvão*



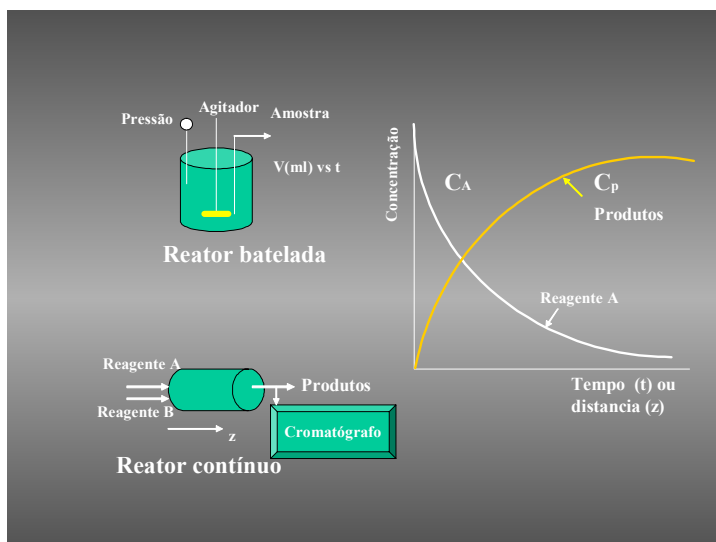
cinética: Complexa e mista, irreversível e de ordem fracionaria

1.1- Variáveis de medida

A descrição cinética representa a variação de consumo dos reagentes ou de formação dos produtos com o decorrer da reacção e pode ser representada graficamente pela chamada curva cinética. A tangente a esta curva indica como varia a velocidade de reacção, de consumo ou formação, com o decorrer da reacção. Observa-se que a velocidade de reacção é grande no inicio da reacção e vai diminuindo gradativamente ao longo da reacção, tendendo a zero quando atinge o equilíbrio ou quando desaparece totalmente.

A curva cinética da reacção pode ser acompanhada medindo-se a variação da concentração, da pressão ou outra variável intensiva que seja proporcional à grandeza característica da reacção, como por exemplo, a condutividade, comprimento de onda, energia de ligação, etc.. Para uma reacção estequiométrica definida, acompanha-se a variável de um componente com o tempo ou a posição no reator, dependendo do sistema onde a reacção é feita. As concentrações dos outros componentes podem então ser calculadas a partir desta variável de medida.

Num sistema fechado (batelada) esta propriedade varia com o tempo de reacção. Num sistema aberto (contínuo) varia com a posição ou com o tempo espacial. Neste caso, entende-se como tempo espacial a razão entre o volume ou massa do sistema (reator) e o fluxo da mistura na entrada. O esquema abaixo mostra os dois sistemas.



O fato mais importante é que estas medidas são experimentais e dependem do tipo de reator, mas também da análise dos reagentes e produtos. No reator batelada retira-se várias pequenas amostras em diferentes intervalos de tempos e medem-se as concentrações de desaparecimento dos reagentes ou de formação dos produtos. Por outro lado, no reator contínuo, medem-se as concentrações de desaparecimento de reagentes ou de formação de produtos ao longo do reator. As técnicas de análise mais usadas são:

- Titulometria – titulam-se as amostras com um agente neutralizante, junto com um indicador químico. A titulação é feita com um ácido ou uma base específica para indicar o grau de avanço da reação. Esta análise é simples, embora sujeita a erros e por isso deve ser repetida várias vezes.
- Cromatografia gasosa ou líquida – A medida é feita por condutividade térmica ou por ionização de chama. Cada composto tem propriedades térmicas (condutividade térmica) ou iônicas (ions) definidas, que após separação em colunas apropriadas, são detectadas e medidas no cromatógrafo. A seleção da coluna cromatográfica depende do conjunto de componentes presentes, visando separá-los pelo seu tempo de retenção na coluna. A condutividade e a ionização são proporcionais às suas concentrações e portanto relacionáveis, considerando-se ainda os respectivos fatores cromatográficos.
- Espectroscopia – Medem-se os comprimentos de onda, de luz, visando determinar as concentrações dos componentes. Os instrumentos mais utilizados são: Infravermelho, Ultravioleta, Refletância difusa, etc. que com seus comprimentos de onda em faixas características permitem ser detectados. Estas propriedades são proporcionais às concentrações dos componentes e podem ser relacionadas com os respectivos fatores de conversão.
- Condutividade elétrica – Soluções contendo íons H^+ e OH^- possuem condutividade elétrica. Nesta solução em fase diluída a substituição de um íon por outro de condutividade diferente permite determinar a concentração do íon reagente.

- Espectrofotometria – De acordo com a lei de Beer, determina-se a absorvância que é proporcional à concentração. Esta medida é feita por espectrofotometria.
- Dilatometria – Mede-se a variação massa em uma microbalança ou através da dilatação de uma mola de quartzo acompanhando a variação de peso em função do tempo de reação.
- Pressão total – É o método mais simples, medindo-se a variação de pressão total do sistema num sistema gasoso a volume constante, acompanhando-se a pressão pelo manômetro.

I.1.1 - Calculo das variaveis de medida

Em geral procura-se determinar uma nova variável que relacione as concentrações dos reagentes e produtos da reação, e conseqüentemente pode-se calcular a concentração de todos os componentes. Definiremos assim, o grau de avanço da reação e a conversão de um determinado componente.

Seja uma reação reversível num sistema fechado ou aberto, então o número de moles iniciais e o número de moles após determinado instante de tempo ou posição será, respectivamente:



moles iniciais: n_{A0} n_{B0} n_{r0} n_{s0}

moles finais: n_A n_B n_r n_s

onde n é o numero de moles, os sub índices **0**, **I** representam a condição inicial e instantânea ou local, respectivamente, sendo A e B os reagentes, R e S os produtos da reação.

Grau de avanço

Define-se α como o **grau de avanço** da reação, indicando o quanto se transformou de reagente ou o quanto se formou de produto. Portanto pode ser genericamente representado por:

$$\alpha = \frac{n_{A0} - n_A}{a} = \frac{n_{B0} - n_B}{b} = \frac{n_R - n_{R0}}{r} = \frac{n_S - n_{S0}}{s} \quad 1.2$$

onde a, b, r, s , são os respectivos coeficientes estequiométricos da reação.

Note que neste caso, o grau de avanço é uma variável extensiva, medida em moles. Tendo α , pode-se determinar o numero de moles instantâneo ou local de cada componente:

$$n_A = n_{A0} - a \alpha$$

$$n_B = n_{B0} - b \alpha$$

$$n_R = n_{R0} + r \alpha$$

$$n_S = n_{S0} + s \alpha$$

1.3

Exemplo: A reação $4 \text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6 \text{H}_2$

Partindo de 1 mol de fosfina tem-se num instante qualquer:

$$n_{\text{PH}_3} = 1 - \alpha$$

$$n_{\text{P}_4} = (1/4)\alpha$$

$$n_{\text{H}_2} = (6/4)\alpha$$

Quando a reação é feita num sistema a volume constante determina-se o grau de avanço diretamente em função da concentração, pois,

$$C = \frac{n}{V} \left(\frac{\text{moles}}{l} \right)$$

Logo,

$$C_A = C_{A0} - a \alpha$$

$$C_B = C_{B0} - b \alpha$$

$$C_R = C_{R0} + r \alpha$$

$$C_S = C_{S0} + s \alpha$$

1.4

Conversão

A conversão é a variável mais usada. Define-se pelo n^0 de moles transformados ou formados, num dado instante ou local, em relação ao n^0 de moles iniciais. Define-se sempre a conversão para um reagente limitante da reação. A conversão independe de unidade, variando de 0 a 1 para reações irreversíveis ou de 0 a X_{Ae} para reações reversíveis. Portanto, para reações irreversíveis e considerando A o componente limitante, vem:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

1.5

e para reações reversíveis,

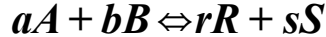
$$X_{Ae} = \frac{n_{A0} - n_{Ae}}{n_{A0}} \quad 1.6$$

onde n_{Ae} é o n^0 moles no equilíbrio, e portanto $X_{Ae} < 1,0$.

Num sistema a volume constante a conversão pode ser expressa em função da concentração e portanto,

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad 1.7$$

Tendo a conversão, pode-se determinar o n^0 de moles ou a concentração de cada componente, conhecendo-se a estequiometria da reação. Logo, em analogia com o grau de avanço, tem-se para uma reação do tipo:



$$\begin{aligned} n_A &= n_{A0} (1 - X_A) \quad \text{ou a } V=\text{cte} & C_A &= C_{A0} (1 - X_A) \\ n_B &= n_{B0} - (b/a) X_A & C_B &= C_{B0} - (b/a) X_A \\ n_R &= n_{R0} + (r/a) X_A & C_R &= C_{R0} + (r/a) X_A \\ n_S &= n_{S0} + (s/a) X_A & C_S &= C_{S0} + (s/a) X_A \end{aligned} \quad 1.8$$

Note-se que para um sistema a volume variável, deve-se considerar a variação total do n^0 de moles. Assim, por exemplo numa reação do tipo: **A + 3B → 2R**, o n^0 de moles totais dos reagentes é 4 e a dos produtos é 2. Portanto, há uma contração de volume. Neste caso, para expressar as concentrações em função da conversão é necessário levar em consideração esta variação de volume. Utilizando a lei dos gases ideais, tem-se o n^0 de moles totais:

$$n = \frac{PV}{RT} \quad 1.9$$

Pela soma do n^0 de moles de cada componente, conforme equação 1.3, obtém-se o n^0 de moles totais em função do grau de avanço α :

$$n = n_0 + (r + s - a - b)\alpha \quad 1.10$$

Faz-se $(r + s - a - b) = \Delta v$ que indica se há contração ou expansão. Note-se que r, s, a, b são os coeficientes estequiométricos dos produtos e reagentes,

respectivamente, e $n_0 = n_{A0} + n_{B0} + n_{R0} + n_{S0}$ é o n° total de moles iniciais. Logo,

$$n = n_0 + \Delta v \cdot \alpha \quad 1.11$$

Substituindo a equação 1.9 em 1.10, obtém-se:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_0 V_0}{RT} + \Delta v \cdot \alpha \quad 1.12$$

Em função da conversão, substitui-se α pela equação 1.2 e re-arranjando, obtém-se:

$$\Delta v \cdot \alpha = \Delta v \frac{n_{A0} - n_A}{a} \cdot \frac{n_0}{n_0} \cdot \frac{n_{A0}}{n_{A0}}$$

$$\Delta v \cdot \alpha = \frac{\Delta v}{a} \cdot X_A \cdot y_{A0} \cdot n_0$$

onde X_A é a conversão (eq.1.5) e y_{A0} a fração molar inicial de A .

Define-se o termo $\frac{\Delta v}{a} \cdot y_{A0}$ como fator de contração ou de expansão, conhecido como ε_A , um indicador da variação de volume do sistema de reação.

Substituindo $\Delta v \cdot \alpha$ na equação 1.12 e considerando que $n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT}$, obtém-se para um sistema a pressão e temperatura constantes, a variação de volume do sistema em função da conversão,

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \quad \text{à} \quad P \text{ e } T = \text{cte} \quad 1.13$$

Portanto, o fator ε_A será definido como a razão da variação total de volume da reação e o volume inicial. Logo,

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}} \quad 1.14$$

Se nas reações em fase gasosa, ε_A for positivo, haverá expansão, caso contrário haverá contração de volume. Quando for nulo, não há variação de volume. Nas reações em fase líquida $\varepsilon_A = 0$.

A variação de volume nas condições não isotérmicas deve ser corrigida pela temperatura. Para condições não ideais corrige-se pelo fator de compressibilidade Z . Assim sendo, a equação 1.13 transforma-se em:

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \frac{T}{T_0} \frac{z}{z_0} \quad 1.15$$

Note-se que o volume varia com a conversão do reagente limitante A, mas pode variar com qualquer outro componente. Somente nas condições equimolares que $\varepsilon_A = \varepsilon_B$. No entanto, para qualquer outra condição, são diferentes. Para o mesmo volume total sabe-se que:

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

Logo, sempre

$$\varepsilon_A X_A = \varepsilon_B X_B \quad 1.16$$

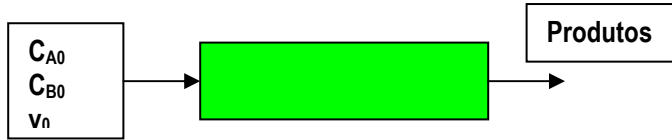
Exemplo: $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

Caso 1	N ₂	3 H ₂	2 NH ₃ (+ Inerte)	Total	ε
Cond.Inicial	1	3	0	4	
Cond.final	0	0	2	2	$\varepsilon_A = -0,5$
Caso 2					
Cond.Inicial	1	4	0	5	
Cond.final	0	1	2	3	$\varepsilon_A = -2/3$
Caso 3					
Cond.Inicial	2	3	0	5	
Cond.final	1	0	2	3	$\varepsilon_B = -2/3$
Caso 4					
Cond.Inicial	1	4	0 +1 Inerte	5	
Cond.final	0	1	2 +1 Inerte	4	$\varepsilon_A = -2/5$

Note-se que no caso 3 o componente limitante é B e no caso 4 há a presença do Inerte.

I.1.2- Sistemas contínuos

A maioria das reações é feita em sistemas contínuos e neste caso usa-se outra variável. Em particular, utiliza-se o fluxo molar, F , em ($\text{moles}/\text{tempo}$) num sistema aberto:



Define-se fluxo molar local em relação ao componente $A \Rightarrow F_A = C_A \cdot v$ (moles/h), onde v é o fluxo volumétrico [l/h]. O fluxo molar na entrada será $F_{A0} = C_{A0} \cdot v_0$. Para qualquer outro componente, reagente ou produto, tem-se analogamente, F_B, F_R . Note-se, porém, que o fluxo volumétrico local num sistema a volume variável não é constante e varia com o fator de contração ou expansão. Neste caso, num sistema a pressão e temperatura constantes, têm uma expressão análoga à eq.1.13, para o fluxo volumétrico, ou seja,

$$v = v_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \quad 1.17$$

Logo, considerando que a concentração local varia com ε_A , já que $C_A = \frac{n_A}{V}$, tem-se

$$F_A = \frac{n_A}{V} \cdot v = \frac{n_{A0}(1 - X_A)}{v_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \cdot v_0(1 + \varepsilon_A X_A) = F_{A0}(1 - X_A)$$

Onde $F_{A0} = C_{A0} v_0$

Portanto, para um sistema a volume variável ε_A ou constante ($\varepsilon_A = 0$), vale a definição geral:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A). \quad 1.18$$

A conversão, portanto, pode ser definida em função do fluxo molar, ou seja,

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad 1.19$$

Que é semelhante à definição dada pela equação 1.6.

Portanto, para o grau de avanço tem-se uma relação análoga a eq. 1.2,

$$\alpha = \frac{F_{A0} - F_A}{a} = \frac{F_{B0} - F_B}{b} = \frac{F_R - F_{R0}}{r} \quad 1.20$$

Os fluxos molares dos demais componentes podem ser determinados em função da conversão, obtendo-se as seguintes relações, válidas para reações com volume variável ou constante:

$$\begin{aligned} F_A &= F_{A0} (1 - X_A) \\ F_B &= F_{B0} - (b/a) F_{A0} X_A \\ F_R &= F_{R0} + (r/a) F_{A0} X_A \end{aligned} \quad 1.21$$

1.1.3 – Pressões parciais

Sabe-se pela lei dos gases que a pressão parcial é função da pressão total, $p_A = y_A P$. Portanto, conhecendo as frações molares do sistema, aberto ou fechado, podem-se determinar as pressões parciais de cada componente. Considerando novamente a reação química:



e o balanço de n^0 de moles:

$$\text{moles iniciais:} \quad n_{A0} \quad n_{B0} \quad n_{r0} \quad n_{s0} \quad n_0 \text{ (totais iniciais)}$$

$$\text{moles em } t \Rightarrow \quad n_A \quad n_B \quad n_r \quad n_s \quad n = n_0 + \Delta v \cdot \alpha$$

$$\text{moles reagidos} \Rightarrow \quad n_{A0} - a \alpha \quad n_{B0} - (b/a) \alpha \quad n_{R0} + (r/a) \alpha$$

tem-se:

$$\text{frações molares: } y_i \Rightarrow \frac{n_{A0} - a \alpha}{n_0 + \Delta v \cdot \alpha} \quad \frac{n_{B0} - (b/a) \alpha}{n_0 + \Delta v \cdot \alpha} \quad \frac{n_{R0} + (r/a) \alpha}{n_0 + \Delta v \cdot \alpha} \quad 1.22$$

Pode-se também determinar as frações molares em função da conversão, utilizando a eq. 1.2, e fluxo molar, sabendo que:

$$\frac{\alpha}{n_{A0}} = \frac{n_{A0} - n_A}{a \cdot n_{A0}} = \frac{X_A}{a} \quad 1.23$$

ou

$$\frac{\alpha}{F_{A0}} = \frac{F_{A0} - F_A}{a \cdot F_{A0}} = \frac{X_A}{a} \quad 1.24$$

Conseqüentemente, calculam-se as pressões parciais de cada componente.

I. 1. 4 – Método da pressão Total

Num sistema em fase gasosa e a volume constante acompanha-se a reação pela formação de produtos e a variação da pressão total. A pressão é uma medida direta num sistema fechado. Determinam-se igualmente as pressões parciais em função da pressão total, conhecendo-se as frações molares parciais. Para uma reação em fase gasosa do tipo anterior:



a pressão parcial de A será:

$$p_A = y_A P$$

Pela lei dos gases ideais:

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT = \frac{n_{A0} - a\alpha}{V} RT$$

Substituindo α usando a eq. 1.11 $\Rightarrow n = n_0 + \Delta v \cdot \alpha$ e sabendo que

$p_{A0} = \frac{n_{A0}}{V} RT$, calcula-se a pressão parcial de A.

$$p_A = p_{A0} - \frac{a}{\Delta v} \frac{(n - n_0)}{V} RT$$

Como as pressões totais iniciais e num tempo t são P_0 e P , respectivamente, vem:

$$p_A = p_{A0} - \frac{a}{\Delta v} (P - P_0) \quad 1.25$$

Em relação ao produto, muda somente o sinal (-) para (+), ou seja,

$$p_R = p_{R0} + \frac{r}{\Delta v} (P - P_0) \quad 1.26$$

I. 1. 4 – Grandezas genéricas

Como vimos anteriormente os reagentes possuem propriedades específicas, como condutividade, comprimento de onda, energia de ligação, resistividade, luz polarizada e outras mais, que são medidas diretamente nos instrumentos, como por exemplo, cromatografia, espectrofotometria, infravermelho, ultravioleta etc.. Estas grandezas devem ser relacionadas com a medida usual, concentração ou conversão. Consideremos novamente uma reação genérica do tipo:



e seja G uma grandeza característica de cada componente. Portanto,

$$G = G_A n_A + G_B n_B + G_R n_R \quad 1.27$$

Mas, considerando o n^0 de moles em função do grau de avanço (eq.1.3), tem-se:

$$G = G_A (n_{A0} - a\alpha) + G_B (n_{B0} - (b/a)\alpha) + G_R (n_{R0} + (r/a)\alpha)$$

Vem:

$$G = G_0 + \Delta G \alpha \quad 1.28$$

Sendo,

$$G_0 = G_{A0} n_{A0} + G_{B0} n_{B0} + G_{R0} n_{R0}$$

e

$$\Delta G = G_R (r/a) - [G_A a + G_B (b/a)]$$

Numa reação reversível em equilíbrio, tem-se $\alpha = \alpha_e$ e, portanto, $G = G_e$.

Substituindo na eq.1.28, obtém-se ΔG :

$$\Delta G = \frac{G_e - G_0}{\alpha_e}$$

Substituindo ΔG na eq. 1.28, determina-se α em função das grandezas G , conforme,

$$\frac{\alpha}{\alpha_e} = \frac{G - G_0}{G_e - G_0} \quad 1.29$$

ou em função da conversão

$$\frac{X_A}{X_{Ae}} = \frac{G - G_0}{G_e - G_0} \quad 1.30$$

Se a reação é irreversível, sabe-se que $X_{Ae} = 1$ e $G_e = G_\infty = 0$, quando a grandeza esta relacionada ao reagente. Portanto, para reações irreversíveis, simplifica-se para:

$$X_A = \frac{G_0 - G}{G_0} \quad 1.31$$

Ou $G_e = G_\infty$ e $G_0 = 0$ quando é relacionada ao produto:

$$X_A = \frac{G}{G_\infty} \quad 1.32$$

1.1.5 -Problemas resolvidos

1.1.5.1 - Uma reação do tipo $A \rightarrow n P$ e feita em fase gás. Introduce-se o reagente A com um Inerte I num reator batelada a volume constante. As pressões iniciais do reagente e inerte são 7.5 mmHg e 1.5mmHg, respectivamente.

A reação e irreversível e num tempo suficientemente longo a pressão total atingiu 31.5 mmHg

1. Determine a estequiometria n e calcule a conversão apos 20 min de reação, sabendo-se que a pressão foi de 19 mmHg.
2. Qual seria o volume final se o sistema fosse feito num reator empistonado à pressão constante igual à pressão inicial e atingisse a mesma conversão do sistema anterior, sabendo que o volume inicial e 0.5 litros.

Solução:

a) A pressão parcial do reagente pode ser calculada em função da pressão total P, num sistema a volume constante, usando a eq. 1.25,

$$p_A = p_{A0} - \frac{a}{\Delta v} (P - P_0) \quad 1e$$

A pressão inicial e: $P_0 = p_{A0} + p_i = 9$ mmHg.

Quando o tempo e suficientemente longo, todo o reagente foi transformado e a pressão inicial do reagente A e nula quando a pressão final do sistema e 31.5 mmHg. Portanto,

$$0 = 7,5 - \frac{1}{\Delta v} (31,5 - 9)$$

Logo,

$$\Delta v = 3 \quad e \quad n = 4, \quad 2e$$

Portanto,



Considerando o volume e a temperatura constante

$$p_A = C_A RT,$$

Logo, pela eq. 1.7 vem:

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{P_{A0} - P_A}{P_{A0}} \quad 4e$$

Substituindo p_A da eq.1e vem,

$$X_A = \frac{1}{3} \frac{P - P_0}{P_{A0}} \quad 5e$$

Substituindo os valores de P após 20 min e P_0 , obtém-se:

$$X_A = 0,44 \quad 6e$$

b) Considerando a $P = 9 \text{ mmHg}$, a conversão $X_A = 0.44$, a variação de volume será, de acordo com a eq. 1.13,

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_A X_A) \quad 7e$$

Portanto,

$$\Delta V = V - V_0 = V_0 \varepsilon_A X_A \quad 8e$$

As frações molares podem ser calculadas:

$$\begin{aligned} p_A = y_A P &\Rightarrow y_A = 0,83 \\ &\Rightarrow y_I = 0,16 \end{aligned}$$

Calcula-se assim, o valor de ε_A , pois,



	A	P	I	Total
C.I.	0.83	0	0.16	1.0
C.F.	0	3.3	0.16	3.5

$$\varepsilon_A = 2,5$$

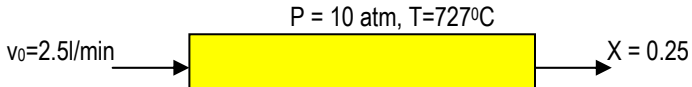
Logo, a variação de volume será de acordo com eq. 8e:

$$\Delta V = V_0 \varepsilon_A X_A = 0,55$$

Portanto o volume final será:

$$V = 1,05 \text{ litros}$$

I. 1.5. 2 - Uma reação em fase gás do tipo $2A + 4 B \rightarrow 2 R$ e feita num sistema contínuo a pressão constante de 10 atm e temperatura de 727°C . Introduzem-se os reagentes com concentrações iniciais iguais com um fluxo volumétrico de 2.5 l/min. Calcule os fluxos molares de cada componente quando a conversão atinge 25%.



- Cálculo da concentração inicial: para $R = 0.082$, $P = 10 \text{ atm}$ e $T = 1000\text{K}$

$$C_A = p_{A0} / RT = y_{A0} P / RT = 0.0609 \text{ moles/l}$$

$$C_B = p_{B0} / RT = y_{B0} P / RT = 0.0609 \text{ moles/l}$$

Pois, $y_{A0} = y_{B0} = 0.5$, já que as concentrações iniciais dos reagentes são iguais.

O reagente A é o limitante e, portanto, calculamos X_A .

Os fluxos molares iniciais serão:

$$F_{A0} = F_{B0} = C_{A0} \cdot v_0 = F_{B0} = C_{B0} \cdot v_0 = 0.0609 \cdot 2.5 = 0.152 \text{ moles /min}$$

Os fluxos molares dos demais componentes serão calculados conforme eqs.

$$F_A = F_{A0} (1 - X_A) = 0.114 \text{ moles/l}$$

$$F_B = F_{A0} - F_{A0} (b/a) X_A = F_{A0} (1 - 2 X_B) = 0.076 \text{ moles/l}$$

$$F_R = F_{R0} + F_{A0} (r/a) X_A = F_{A0} (0 + X_B) = 0.038 \text{ moles/l}$$

1.21

I. 1.5. 3 - Uma reação reversível $A + B \rightleftharpoons R + S$ foi realizada num reator batelada em fase líquida. Foram tiradas várias amostras com o tempo de reação e tituladas com uma solução normal de 0.675 N em uma ampola contendo 52.5 ml da amostra. Os dados da tabela indicam o volume titulado com o tempo de reação.

t (min)	0	10	20	30	50	∞
V (ml)	52.5	32.1	23.5	18.9	14.4	10.5

Determine a concentração e a conversão em função do tempo de reação e mostre a curva cinética.

Solução:

- Cálculo do número de moles:

$$n = \frac{V \cdot N}{1000} = \frac{V}{1000} 0,675$$

- Cálculo das conversões pela eq. 1.7:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

Calculando, conforme tabela, vem:

t (min)	0	10	20	30	50	∞
V (ml)	52.5	32.1	23.5	18.9	14.4	10.5
n_A (mol/l)	0.0354	0.02166	0.01586	0.0127	0.00972	0.00708
X_A	0	0.388	0.551	0.639	0.725	0.799

Nota-se que a conversão de equilíbrio $X_{Ae} = 0.799$.