

### 3.2 - Velocidade de reação

A velocidade de reação ou taxa de reação de formação de produtos depende da concentração, pressão e temperatura dos reagentes e produtos da reação. É uma grandeza extensiva por que tem unidades específicas e vale para qualquer sistema fechado ou aberto. Como a concentração varia com o tempo num sistema batelada ou com a posição num sistema contínuo, a velocidade de reação também depende dessas variáveis. Esta velocidade decresce com o tempo ou posição tendendo a zero no equilíbrio ou quando todo o reagente for consumido. Como vimos, a velocidade ou taxa de reação é definida em função de um componente, e para uma reação reversível do tipo  $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$ , a velocidade de reação resultante será expressa assim:

$$r = kC_A^{a'}C_B^{b'} - k' C_R^{r'}C_S^{s'} \quad 3.2.1$$

sendo que ao primeiro termo corresponde a taxa direta de transformação dos reagentes e ao segundo termo a taxa reversa de decomposição do produto, quando a reação é reversível. Nota-se que a taxa direta é proporcional a concentração dos reagentes, sendo este fator de proporcionalidade definido como a constante de velocidade direta, ou velocidade específica de reação  $k$ , e analogamente define-se a constante de velocidade reversa por  $k'$ . Os expoentes das concentrações  $a', b', r', s'$  representam a ordem de reação em relação aos respectivos componentes e são distintos dos coeficientes estequiométricos da reação. Se coincidirem a reação é elementar.

Resumindo:

$k, k' \Rightarrow$  constantes cinéticas, direta e reversa

$a', b' \Rightarrow$  ordem de reação em relação aos reagentes A e B

$r', s' \Rightarrow$  ordem de reação em relação aos produtos R e S

**Se  $a = a', b = b', r = r', s = s' \Rightarrow$  reação elementar** 3.2.2

As constantes cinéticas têm unidade e dependem da ordem de reação. Quando a ordem de reação é inteira, têm-se alguns casos particulares:

- Ordem zero  $\Rightarrow r = kC_A^0C_B^0 \Rightarrow k(\text{mol}/\text{l.h})$
- Primeira ordem  $\Rightarrow r = kC_A \Rightarrow k(\text{h}^{-1})$
- Segunda ordem  $\Rightarrow r = kC_A^2 \Rightarrow k(\text{l}/\text{mol.h})$
- $r = kC_A C_B \Rightarrow k(\text{l}/\text{mol.h})$
- Terceira ordem  $\Rightarrow r = kC_A^3 \Rightarrow k(\text{l}/\text{mol})^2 \text{h}^{-1}$

Se a ordem for ordem fracionária as unidades de  $k, k'$  terão as unidades correspondentes.

No equilíbrio, a taxa resultante de uma reação reversível é nula. Logo para uma temperatura constante, tem-se  $r = 0$  e, conseqüentemente:

$$\frac{k}{k'} = \frac{C_{Re}^{r'} C_{Se}^{s'}}{C_{Ae}^{a'} C_{Be}^{b'}} = K \rightarrow \text{equilíbrio} \quad 3.2.3$$

Substituindo a eq. 3.2.3 em 3.2.1, vem:

$$r = k \left[ C_A^{a'} C_B^{b'} - \frac{1}{K} C_R^{r'} C_S^{s'} \right] \quad 3.2.4$$

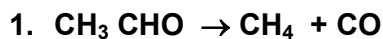
Note-se, quando a constante de equilíbrio é grande, a reação desloca-se favoravelmente para a direita, no sentido de formação dos produtos e é considerada irreversível quando  $K \rightarrow \infty$ . Portanto,

$$r = kC_A^{a'} C_B^{b'} \Rightarrow \text{reação irreversível} \quad 3.2.5$$

Os casos mais comuns são:

- Reação irreversível de 1ª ordem  $\Rightarrow \boxed{a' = 1, b' = 0} \Rightarrow -r_A = kC_A$   
-
- Reação irreversível de 2ª ordem  $\Rightarrow \boxed{a' = 1, b' = 1} \Rightarrow -r_A = kC_A C_B$   
 $\Rightarrow \boxed{a' = 2, b' = 0} \Rightarrow -r_A = kC_A^2$
- Reação de ordem n (global)  $\boxed{a' + b' = n} \Rightarrow -r_A = kC_A^n$

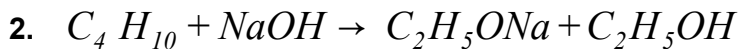
Exemplos:



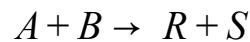
É equivalente a uma reação irreversível de 1ª ou 2ª ordem:



- Taxa  $\Rightarrow -r_A = kC_A$  ou  
 $\Rightarrow -r_A = kC_A^2$



É equivalente a uma reação irreversível de 2ª ordem:

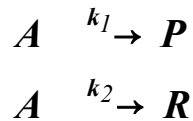


A taxa correspondente será:

$$-r_A = -r_B = kC_A C_B$$

As taxas de reações complexas envolvem as taxas dos componentes que participam das várias reações do tipo série, paralela ou combinação de ambos. Para simplificar, consideremos as taxas de reações elementares com ordem inteira, isto é, quando os coeficientes estequiométricos coincidem com a ordem de reação. Há três casos clássicos:

1. *Reações em paralelo* – decomposição, que são representadas pelas reações:



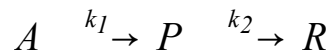
As taxas dos componentes correspondentes para as reações, no caso irreversível, são:

$$r_P = k_1 C_A$$

$$r_R = k_2 C_A$$

$$-r_A = k_1 C_A + k_2 C_A \quad 3.2.6$$

2. *Reações em serie* – por decomposição e que podem ser representadas da seguinte maneira:



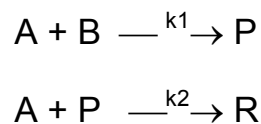
As taxas correspondentes de cada componente são dadas por:

$$-r_A = k_1 C_A$$

$$r_P = k_1 C_A - k_2 C_P$$

$$r_R = k_2 C_P \quad 3.2.7$$

3. *Reações mistas* – quando irreversíveis podem ser representadas por:



As taxas correspondentes a cada componente, numa reação irreversível, são representadas assim:

$$r_P = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_P$$

$$r_R = k_2 C_A C_P$$

$$-r_A = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_P \quad 3.2.8$$

Nas reações reversíveis devem ser consideradas as taxas reversas, portanto, a decomposição dos produtos nos respectivos componentes, cujas respectivas constantes cinéticas reversas seriam  $k'_i$  de cada reação  $i$ .

**Exemplos:**

1. Na gaseificação de carvão ocorrem duas reações principais:



É uma reação serie paralelo, onde o monóxido de carbono reage com a água, conhecida como reação de deslocamento. Ela é reversível, dependendo das condições de pressão e temperatura. A primeira reação e endotermica, portanto, termodinamicamente desfavorável, e só reage fornecendo calor, enquanto que a segunda e exotérmica, portanto, termodinamicamente favorável, espontânea. As taxas correspondentes a cada componente em ambas as reações são indicadas acima. Nesta deve-se acrescentar o termo reversível.

2. Utilização do gás de síntese-

Metanacão:



Síntese de Fischer-Tropsch:



Síntese de Metanol:



Reação de deslocamento (shift):



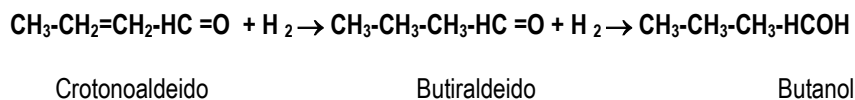
Estas reações podem ocorrer simultaneamente ou não, dependendo das condições termodinâmicas e principalmente do catalisador. Na metanacção utilizam-se catalisadores de Ni, enquanto que nas reações de Fischer-Tropsch, catalisadores de Fe ou Co. Já as reações de síntese de metanol utilizam catalisadores óxidos mistos de CuO/ZnO e para a reação de deslocamento utiliza-se o catalisador de Ni suportado.

A reação de metanacção ocorre em torno de 300°C, enquanto que a Síntese de Fischer-Tropsch ocorre a temperaturas mais baixas de 250-280°C. Ambas as reações podem ocorrer simultaneamente nesta faixa de temperatura.

As taxas correspondentes podem ser escritas, conforme eq. 3.2.8, considerando a reversibilidade ou não.

### 3. Hidrogenação de crotonaldeído a butanol:

Pode ser representada por uma reação em serie do tipo:



As taxas correspondentes saem da eq.3.2.7 considerando os componentes limitante, já que a reação ocorre com excesso de hidrogênio, e portanto a taxa independe da concentração de hidrogênio.

### **3.2.1 - Equações cinéticas**

As taxas de reações são equações cinéticas, escritas em função das variáveis de medida, em geral da concentração, pressão parcial e particularmente, da conversão e grau de avanço. A taxa de formação do produto ou de transformação do reagente é expressa em relação a concentração do reagente limitante e é valida para qualquer sistema, a volume constante ou variável, fechado ou aberto.

### **3.2.1.1 - Irreversíveis e a volume constante**

Seja a reação:  $A + B \rightarrow R + S$ , onde A é o reagente limitante. Logo a taxa será, conforme eq. 3.2.5,

$$r = kC_A^{a'}C_B^{b'} \Rightarrow \text{reação irreversível} \quad 3.2.9$$

Definindo a conversão em relação ao componente limitante A, vem:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0} (1 - X_A) \\ C_B &= B_{B0} - (b/a)X_A = C_{A0}(M - (b/a)X_A) \end{aligned}$$

Onde

$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$ , sempre  $\geq 1$ , relacionando as concentrações iniciais dos reagentes,

sendo A o limitante. Quando B for limitante a relação é invertida, pois M é sempre  $\geq 1$ . Quando as concentrações iniciais são iguais, tem-se  $M = 1$ .

Substituindo as concentrações  $C_A$  e  $C_B$  na eq. 3.2.9, vem

$$-r_A = C_{A0}^n (1 - X_A)^{a'} (M - (b/a)X_A)^{b'} \quad 3.2.10$$

onde,  $n = a' + b' \Rightarrow$  ordem global

Pode-se definir a taxa de formação dos produtos  $r_R$ , mas deve-se tomar cuidado ao relacioná-la com a taxa de transformação do reagente. Pela lei da proporcionalidade, tem-se sempre a relação:

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{r_R}{r} \quad 3.2.11$$

Portanto, as constantes cinéticas também são definidas em relação a cada componente. Escolhendo o reagente A teremos  $k_A$  e segundo a eq. 3.2.11 poderemos relacioná-la com qualquer outro componente, reagente ou produto:

$$\frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_R}{r} \quad 3.2.12$$

Usaremos a constante cinética sem o sub-índice, ficando implícito que corresponde à taxa definida em relação a determinado componente.

Casos particulares:

- Na maioria dos casos as reações são irreversíveis e de ordem inteira, no máximo até 3ª ordem. Deve-se tomar o cuidado quando a estequiometria é diferente da ordem de reação, como por exemplo:



*Cinética:* 2ª ordem total, sendo de 1ª ordem em relação a cada componente. Então, a taxa será:

$$-r_A = kC_{A0}^2 (1 - X_A)(M - 3X_A) \quad 3.2.13$$

onde (b/a) = 3

- Pseudo primeira ordem:

Quando a concentração de um determinado reagente for muito maior que a concentração do outro componente. Isto acontece com reações em fase líquida, quando um dos componentes, em geral a água, participa como reagente e diluente ao mesmo tempo. Assim, simplifica-se a reação de 2ª ordem em pseudo 1ª ordem.

$$-r_A = kC_{A0}^2 M (1 - X_A) \quad 3.2.14$$

onde  $M \gg 1 \Rightarrow C_{B0} \gg C_{A0}$ .

Representa-se a taxa em função da constante aparente  $k^* = kC_{A0}^2 M$ , ou seja:

$$-r_A = k^* (1 - X_A) \quad 3.2.15$$



- Ordem n genérica

Quando a proporcionalidade estequimétrica se mantém com a reação, pode-se simplificar a equação geral. Assim,

$$\frac{C_A}{a} = \frac{C_B}{b} = cte \quad 3.2.16$$

Colocando a concentração de  $C_B$  em função de  $C_A$  na equação 5

$$-r_A = kC_A^{a'}C_B^{b'}$$

obtem-se:

$$-r_A = k^*C_A^n \quad 3.2.17$$

onde,

$$k^* = k \left( \frac{b}{a} \right)^{b'}$$

e

$$n = a' + b'$$

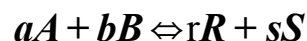
Também pode ser escrita em função da conversão, obtendo-se:

$$-r_A = k^*C_{A0}^n(1 - X_A)^n \quad 3.2.18$$

### 3.2.1.2 - Reversíveis e a volume constante

As reações reversíveis são representadas genericamente por 3 tipos:

A. Reação de ordem genérica



cuja taxa será:

$$r = k \left[ C_A^{a'} C_B^{b'} - \frac{1}{K} C_R^{r'} C_S^{s'} \right]$$

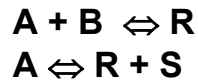
B. Reação elementar de primeira ordem direta e reversa



cuja taxa e representada por

$$r = k[C_A - \frac{1}{K} C_R]$$

C. Reação elementar de 2ª ordem direta e 1ª ordem reversa, ou vice versa, do tipo:



cujas taxas serão, respectivamente:

$$r = k[C_A C_B - \frac{1}{K} C_R]$$

$$r = k[C_A - \frac{1}{K} C_R C_S]$$

onde  $K$  e a constante de equilíbrio químico.

Colocando-se as taxas em função da conversão, substituem-se as concentrações:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{A0} (1 - X_A) \\ C_B &= C_{A0} (M - (b/a)X_A) \end{aligned}$$

ou produtos,

$$C_R = C_{A0} (R + (r/a)X_A)$$

Substituindo-se para o caso B, vem:

$$r = kC_{A0} [ (1 - X_A) - \frac{1}{K} (R + (r/a)X_A) ] \quad 3.2.19$$

Mas, no equilíbrio a taxa resultante é nula, logo, pela eq. 3.2.3, e considerando a estequiometria mais simples ( $a=r=1$ ), vem:

$$\frac{k}{k'} = \frac{(R + X_{Ae})}{(1 - X_{Ae})} = K \rightarrow \text{equilíbrio} \quad 3.2.20$$

Substituindo  $K$  da eq. 3.2.20 na eq. 3.2.19, obtém-se a taxa em função da conversão de equilíbrio. A conversão de equilíbrio pode ser determinada, ou calculando-se pela constante de equilíbrio termodinâmica (conhecendo  $\Delta G^0$ ), ou a partir dos dados experimentais da curva cinética, sabendo-se que quando  $t \rightarrow \infty$ , a conversão  $X_A \rightarrow X_{Ae}$ .

Logo,

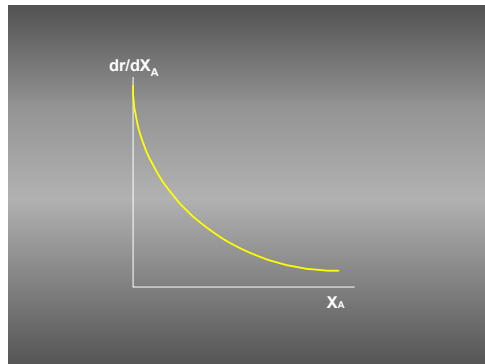
$$r = \frac{kC_{A0}(R+1)}{(R+X_{Ae})}(X_{Ae} - X_A) \quad 3.2.21$$

sendo  $k(\text{min}^{-1})$  a constante cinética direta, e  $R$  a relação entre as concentrações iniciais do produto  $C_{R0}$  e reagente  $C_{A0}$ . Partindo-se de um reagente puro, que é o caso mais comum, tem-se  $R = 0$ .

Como vimos, a taxa varia com a conversão. Inicialmente, é máxima quando  $X_A = 0$ , decrescendo posteriormente até atingir o equilíbrio e será nula quando  $X_A \rightarrow X_{Ae}$ . Mas, derivando a eq.3.2.21 observa-se que a variação da taxa será:

$$r = \frac{kC_{A0}(R+1)}{(R+X_{Ae})}(-1) < 0 \quad 3.2.22$$

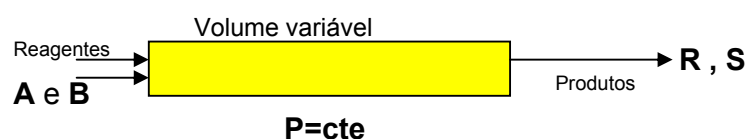
Portanto, a taxa decresce negativamente e a curva é sempre côncava, obtendo-se uma variação do tipo:



### 3.2.1.3 - Reações irreversíveis ou reversíveis a volume variável

Um sistema de reação à pressão constante pode ser aberto ou fechado, em fase líquida, gasosa ou em fase vapor. Quando as reações são feitas em fase gasosa ou vapor e com variação do número de moles, haverá contração ou expansão de volume. Num sistema aberto não há problema, porém no sistema fechado imagina-se um pistão deslocando-se sem atrito, conforme os esquemas:

#### Sistema aberto:



#### Sistema fechado: pistão sem atrito



Ha duas maneiras de expressar a equação da taxa de reação:

- 1) Em função das pressões parciais, por exemplo, numa reação irreversível de segunda ordem, onde A é o reagente limitante:

$$-r_A = kC_A C_B \quad \Rightarrow \quad \text{reação irreversível} \quad 3.2.23$$

Como as concentrações num sistema a volume constante são:

$$C_A = \frac{P_A}{RT}, C_B = \frac{P_B}{RT}$$

Vem:

$$-r_A = \frac{k}{(RT)^2} P_A P_B \quad 3.2.24$$

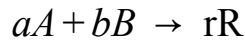
Pode-se também colocá-la em função das frações molares e pressão total do sistema, pois,

$$y_A = \frac{p_A}{P}, y_B = \frac{p_B}{P}$$

Logo,

$$-r_A = \frac{k}{(RT)^2} y_A y_B P^2 \quad 3.2.25$$

Neste caso, as frações molares podem ser colocadas em função do grau de avanço  $\alpha$ , utilizando as eqs. 1.22, para uma reação do tipo:



ou seja:

$$-r_A = \frac{k}{(RT)^2} \frac{(n_{A0} - a\alpha)(n_{B0} - (b/a)\alpha)}{(n_0 + \Delta v\alpha)^2} P^2 \quad 3.2.26$$

2) Em função dos fluxos molares num sistema aberto, por exemplo, para uma reação irreversível de segunda ordem, parte-se da mesma eq.3.2.23:

Sabe-se que os fluxos molares são, respectivamente,

$$\begin{aligned} F_{A0} &= C_{A0}v_0 \\ F_A &= C_A v \\ F_B &= C_B v \end{aligned}$$

Substituindo as concentrações na eq. 3.2.23, vem:

$$-r_A = k \frac{F_A}{v} \cdot \frac{F_B}{v} \quad 3.2.26$$

Os fluxos molares e a vazão volumétrica são conhecidos em função da conversão  $X_A$ , para reagentes ou produtos, através das eqs. 1.21(Cap I):

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

$$F_B = F_{B0} - (b/a) X_A$$

Portanto, a taxa final será:

$$-r_A = kC_{A0}^2 \frac{(1 - X_A)(M - (b/a) X_A)}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2} \quad 3.2.27$$

Genéricamente, para uma ordem  $n$  e ordens parciais  $a'$ ,  $b'$  e quando a temperatura varia, deve-se levar em consideração a variação de volume com a temperatura, corrigindo-se a expressão anterior. Nestas condições mais gerais tem-se:

$$-r_A = kC_{A0}^n \frac{(1 - X_A)^{a'} (M - (b/a) X_A)^{b'}}{(1 + \varepsilon_A X_A)^n \left(\frac{T}{T_0}\right)^n} \quad 3.2.28$$

**E3.2.1-** Uma reação irreversível de decomposição  $A \rightarrow r R$  e de 2ª ordem, em fase gasosa. Inicialmente, faz-se um teste num reator batelada, introduzindo A puro, a 300 K. Após 10 min a pressão foi de 3 atm. Deixando-a um tempo suficientemente longo a pressão atingiu 5 atm, permanecendo constante.

A seguir, faz-se o teste num sistema fechado com pista sem atrito, mas a pressão constante igual a 1atm, sendo que o volume final dobrou. Determine a equação da taxa e calcule a taxa para uma conversão de 50% e a taxa inicial, para as duas condições. Sabe-se que  $k = 0.03 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{min})$

Solução:

A primeira parte da solução é igual ao problema **EI. 1.5. 1**

Se o volume é constante, a pressão parcial será 1.25:

$$P_A = P_{A0} - \frac{a}{\Delta v} (P - P_0)$$

Como,

$$a = 1$$

Para  $t = \infty \Rightarrow p_A = 0, p_{A0} = P_0 = 1$  e  $P = 5$ , vem:

$$\Delta v = 4 \Rightarrow \mathbf{r = 5.}$$

Mas,

Para  $t = 10 \text{ min} \Rightarrow p_{A0} = 0, P = 1$  e  $P = 3$

$$X_A = \frac{1}{3} \frac{P - P_0}{P_0} = 0,5$$

Para a segunda condição, num pistão, a conversão é a mesma, sendo a pressão mantida constante. Mas a variação de volume será:

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

Como,

$$V = 2 V_0$$

Obtém-se:

$$2V_0 = V_0 + V_0 \varepsilon_A X_A$$

$$V_0 \varepsilon_A = 2$$

Com a mesma conversão  $X_A = 0,5 \Rightarrow \varepsilon_A = 4$

A taxa é de 2ª ordem, irreversível, e para o sistema batelada será:

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

Ou para o sistema com pistão sem atrito, a volume variável, será:

$$-r_A = k C_{A0}^2 \frac{(1 - X_A)^2}{(1 + \varepsilon_A X_A)^2} \quad \text{E3.2.1}$$

Mas,

$$C_{A0} = \frac{p_{A0}}{RT} = \frac{P_0}{RT} = \frac{1}{0,082 \cdot 300} = 4,06 \cdot 10^{-2} \text{ moles/l}$$

Substituindo os valores nas eqs. E3.2.1, obtém-se para  $X_A = 0,5$ :

Batelada:  $(-r_A) = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l.min}$

Pistão:  $(-r_A) = 1,37 \cdot 10^{-6} \text{ moles/l.min}$

A taxa inicial é igual para ambos os casos:

$$(-r_A)_0 = 4,95 \cdot 10^{-5} \text{ moles/l.min}$$