

Um sistema pode ser *homogêneo* quando é constituído de uma única fase; pode ser *heterogêneo* quando é constituído de mais de uma fase. Também pode ser *aberto* ou *fechado*; é dito *aberto* quando há trocas de massa e energia com o meio e *fechado* quando as trocas de massa não ocorrem, mas as trocas de energia podem ocorrer. Se não houver trocas de massa nem de energia durante o período que está sendo conduzido um processo, o sistema é dito *isolado*.

Processo é qualquer mudança que ocorre em um sistema ou em suas circunvizinhanças. Pode-se dizer também que é qualquer operação ou série de operações através das quais são realizadas transformações químicas ou físicas em uma substância ou mistura de substâncias. *Operação* refere-se ao funcionamento rotineiro de um dado processo.

Quanto ao tipo de operação, um processo pode ser descontínuo ou batelada, semicontínuo e contínuo. *Processo descontínuo* ou *batelada* é aquele em que não há entrada nem saída de material durante o processo, ou seja, todos os materiais são adicionados ao sistema no início da operação, o sistema é fechado e os produtos só são removidos quando o processo estiver completo.

Processo semicontínuo é aquele no qual há adição ou remoção de massa, mas não ambas ao mesmo tempo, durante o processo. *Processo contínuo* é aquele no qual, durante a transformação química ou física, ocorrem adição e remoção contínua de matéria simultaneamente. Pela própria definição, um processo descontínuo ou batelada é um sistema fechado e os sistemas contínuos e semicontínuos são abertos.

Um processo pode ser conduzido em estado estacionário ou em estado transiente ou não estacionário. Processo em *estado estacionário* é aquele processo que tem todas as propriedades, pontuais ou médias, como pressão, temperatura, concentração, volume, massa etc., constantes ao longo do tempo, ou seja, se qualquer variável de um processo em estado estacionário for acompanhada, seu valor é invariável ao longo do tempo. Isso não implica que as propriedades em todos os pontos sejam idênticas, mas apenas que em cada ponto as propriedades não variam com o tempo. O *estado transiente* ou *não estacionário* ocorre onde as propriedades do sistema variam ao longo do tempo. Essas variações podem ser provocadas, por exemplo, pelo aumento ou pela diminuição de sua massa durante uma transformação química.

De acordo com essas definições, os processos descontínuo e semicontínuo não podem funcionar sob condições operacionais de estado estacionário, pois os processos semicontínuos têm suas massas variando ao longo do tempo e nos processos des-

$$\frac{k_A C_A^a C_B^b}{a} = \frac{k_B C_A^a C_B^b}{b} = \frac{k_C C_A^a C_B^b}{c} = k C_A^a C_B^b$$

$$\frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_C}{c} = k \quad (3.18)$$

A partir da Equação (3.18), verifica-se que as constantes k_A , k_B e k_C só são iguais entre si quando os coeficientes estequiométricos são iguais e só são iguais entre si e iguais a k quando $a = b = c = 1$. A partir da Equação (3.18) também observa-se que, na representação de resultados de velocidade de reação, podem surgir ambiguidades; por isso, recomenda-se escrever a equação estequiométrica, seguida pela expressão completa de velocidade, indicando as unidades da constante de velocidade.

Para uma dada reação elementar, a equação da velocidade de reação é obtida diretamente da Equação (3.12) e as velocidades de consumo ou formação da Equação (3.13) e suas formas vão depender da ordem da reação. Por exemplo, para uma reação de ordem zero as velocidades independem da concentração de reagentes; para uma reação de primeira ordem variam linearmente com a concentração de reagente; e para uma reação de segunda ordem com um único reagente variam com o quadrado de sua concentração.

3.7.1 Reações de ordem zero ($A \xrightarrow{k} B$)

A expressão da velocidade de reação é obtida a partir da Equação (3.12).

$$r = k C_A^0 = k \quad (3.19)$$

A expressão da velocidade de consumo de A é obtida a partir da Equação (3.13).

$$(-R_A) = k_A C_A^0 = k_A \quad (3.20)$$

E, finalmente, a expressão da velocidade de formação de B também é obtida a partir da Equação (3.13), mas com o sinal positivo, porque se trata de um produto.

$$R_B = k_B C_A^0 = k_B \quad (3.21)$$

reação direta (1): $aA + bB \xrightarrow{k_1} cC$

reação reversa (2): $cC \xrightarrow{k_2} aA + bB$

Aplicando-se a Equação (6.8) às reações direta (1) e reversa (2), obtêm-se as expressões de velocidades de reação r_1 e r_2 , respectivamente.

$$r_1 = k_1 C_A^a C_B^b \quad (\text{E6.1.1})$$

$$r_2 = k_2 C_C^c \quad (\text{E6.1.2})$$

A partir da Equação (6.7), obtêm-se as relações entre as velocidades de consumo e formação de todos os componentes e as velocidades de reação r_1 e r_2 .

$$\frac{R_{1A}}{-a} = \frac{R_{1B}}{-b} = \frac{R_{1C}}{c} = r_1 \quad (\text{E6.1.3})$$

$$\frac{R_{2C}}{-c} = \frac{R_{2A}}{a} = \frac{R_{2B}}{b} = r_2 \quad (\text{E6.1.4})$$

Todos os componentes contribuem para ambas as reações, então existem velocidades resultantes de formação de todos: R_A para o componente A, R_B para o componente B e R_C para o componente C, as quais são obtidas a partir da Equação (6.10).

$$R_A = \sum_{i=1}^2 R_{ij} = R_{1A} + R_{2A} \quad (\text{E6.1.5})$$

$$R_B = \sum_{i=1}^2 R_{ij} = R_{1B} + R_{2B} \quad (\text{E6.1.6})$$

$$R_C = \sum_{i=1}^2 R_{ij} = R_{1C} + R_{2C} \quad (\text{E6.1.7})$$

Velocidade resultante de formação de B (R_B):

$$R_B = \sum_{i=1}^5 R_{ij} = R_{1B} + R_{2B} + R_{3B} + R_{4B} + R_{5B} \quad (\text{E6.2.8})$$

onde R_{1B} , R_{2B} , R_{3B} e R_{4B} são dadas pelas Equações (E6.2.1), (E6.2.2), (E6.2.3) e (E6.2.4), respectivamente; $R_{5B} = 0$, pois não há contribuição do componente B na etapa (5).

$$R_B = k_1 C_A^2 - k_2 C_B - k_3 C_B C_C + k_4 C_D \quad (\text{E6.2.9})$$

O componente B é formado nas etapas ou reações (1) e (4) e consumido nas etapas ou reações (2) e (3), por isso, no segundo membro da Equação (E6.2.9), o primeiro e o quarto termos ficaram positivos e o segundo e o terceiro ficaram negativos.

Velocidade resultante de formação de C (R_C):

$$R_C = \sum_{i=1}^5 R_{ij} = R_{1C} + R_{2C} + R_{3C} + R_{4C} + R_{5C} \quad (\text{E6.2.10})$$

onde R_{3C} é dada pela Equação (E6.2.3) e $R_{1C} = R_{2C} = R_{4C} = R_{5C} = 0$, pois não há contribuição do componente C nas etapas (1), (2), (4) e (5).

$$R_C = -k_3 C_B C_C \quad (\text{E6.2.11})$$

O componente C é consumido na etapa ou reação (3), por isso, o termo do segundo membro da Equação (E6.2.11) ficou negativo.

Velocidade resultante de formação de D (R_D):

$$R_D = \sum_{i=1}^5 R_{ij} = R_{1D} + R_{2D} + R_{3D} + R_{4D} + R_{5D} \quad (\text{E6.2.12})$$

onde $R_{1D} = R_{2D} = 0$, pois não há contribuição do componente D nas etapas (1) e (2); R_{3D} , R_{4D} e R_{5D} são dadas pelas Equações (E6.2.3), (E6.2.4) e (E6.2.5), respectivamente.

Substituindo-se θ_A da Equação (6.112) na Equação (6.110) e rearranjando-se o resultado, obtém-se:

$$\frac{d\theta_B}{d\tau} + \frac{k_2}{k_1}\theta_B = e^{-\tau} \quad (6.113)$$

A Equação (6.113) é uma equação diferencial linear de primeira ordem do tipo:

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \quad (6.114)$$

cujas solução geral é:

$$ye^{\int P(x)dx} = \int Q(x)e^{\int P(x)dx} dx + C \quad (6.115)$$

em que C é uma constante de integração a ser determinada a partir de condições de contorno que devem ser expressas em termos de variáveis adimensionais.

Aplicando-se essa solução geral – Equação (6.115) – à Equação (6.113), obtém-se:

$$\begin{aligned} \theta_B e^{\int_0^{\tau} \frac{k_2}{k_1} d\tau} &= \int_0^{\tau} e^{-\tau} e^{\int_0^{\tau} \frac{k_2}{k_1} d\tau} d\tau + C \\ \theta_B e^{\frac{k_2}{k_1} \tau} &= \frac{1}{\frac{k_2}{k_1} - 1} e^{\tau \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right)} + C \end{aligned} \quad (6.116)$$

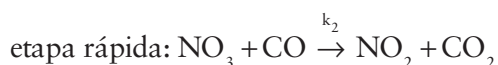
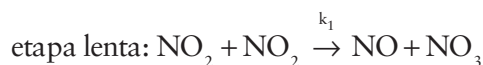
A constante C é obtida a partir da condição inicial $\tau = 0$, para a qual se tem $C_B = C_{B0}$. Se B estiver inicialmente presente na mistura reacional, $C_{B0} \neq 0$ caso contrário, $C_{B0} = 0$. Para o segundo caso ($C_{B0} = 0$), que é equivalente a dizer que $\theta_B = \theta_{B0} = 0$, tem-se:

$$0 = \frac{1}{\frac{k_2}{k_1} - 1} e^{0 \times \left(\frac{k_2}{k_1} - 1 \right)} + C \Rightarrow C = -\frac{1}{k_2/k_1 - 1}$$

Substituindo-se essa expressão de C na Equação (6.116) e rearranjando-a, obtém-se:

Exemplo 7.4 Hipótese de etapa determinante da velocidade.

A reação global $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ocorre através de um mecanismo de duas etapas:



Apresente a expressão da velocidade de reação.

Solução:

Embora haja duas etapas, a primeira etapa é mais lenta que a segunda, logo, sua velocidade determina a velocidade global da reação e fornece a expressão solicitada. Admitindo-se que a etapa lenta seja elementar, tem-se:

$$r = k_1 C_{\text{NO}_2} C_{\text{NO}_2} = k_1 C_{\text{NO}_2}^2$$

Como se nota, essa hipótese simplifica bastante o tratamento matemático de uma reação composta.

7.4 Hipóteses simplificadoras

Reações em etapas são reações compostas de várias etapas elementares que envolvem intermediários de reação altamente reativos com baixíssimas concentrações. Sua caracterização é feita por um sistema de equações diferenciais, que deve ser resolvido para possibilitar a avaliação das constantes de velocidade de cada etapa. Isso depende da avaliação experimental das concentrações dos componentes da reação, incluindo os intermediários, para os quais nem sempre é possível sua determinação quantitativa com precisão. Para contornar essa situação, recorre-se a algumas hipóteses que podem simplificar o tratamento matemático sem comprometer a precisão dos resultados e possibilitar a obtenção de uma equação cinética em função de concentrações mensuráveis e constantes de velocidade.