

CINÉTICA QUÍMICA DAS REAÇÕES HOMOGÊNEAS

2ª edição revista e ampliada

BENEDITO INÁCIO DA SILVEIRA

Blucher

Cinética Química

das reações homogêneas

Blucher

Benedito Inácio da Silveira

Cinética Química

das reações homogêneas

2^a edição revista e ampliada

Cinética química das reações homogêneas

© 2015 Benedito Inácio da Silveira

2ª edição – 2015

Editora Edgard Blücher Ltda.

Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar
04531-934 – São Paulo – SP – Brasil
Tel.: 55 11 3078 5366
contato@blucher.com.br
www.blucher.com.br

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme
5ª ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua
Portuguesa*. Academia Brasileira de Letras, março
de 2009.

É proibida a reprodução total ou parcial por
quaisquer meios, sem autorização escrita da
Editora.

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard
Blücher Ltda.

Ficha Catalográfica

Silveira, Benedito Inácio da
Cinética química das reações homogêneas/
Benedito Inácio da Silveira. – 2. ed. revista e
ampliada – São Paulo: Blucher, 2015.

Bibliografia
ISBN 978-85-212-0922-5

1. Cinética química – Reações químicas I. Título

15-0510

CDD 541.394

Índices para catálogo sistemático:
1. Cinética química - Reações químicas

Prefácio

Este livro diz respeito à cinética química de reações homogêneas e tem como principal objetivo o desenvolvimento de modelos cinéticos para reações elementares e compostas conduzidas em reatores descontínuos. Um modelo cinético é constituído de uma equação ou um sistema de equações e tem como finalidade descrever a variação de composição de uma mistura reacional ou o avanço de uma reação ao longo do tempo em função de variáveis operacionais como temperatura, concentração e pressão. Essas equações são necessárias para elaborar projetos ou realizar análises de reatores de laboratório ou industriais, com a finalidade de conduzir uma reação em condições operacionais otimizadas.

O conteúdo do livro foi elaborado com a intenção de servir de material didático para cursos de graduação de diferentes áreas: química, química industrial, engenharia química etc. Estudantes de outras áreas que tenham afinidade com cinética e reatores químicos, estudantes de pós-graduação e profissionais dessas áreas, cada um, de acordo com suas necessidades, pode tirar proveito deste livro. No desenvolvimento dos temas, procurou-se fornecer subsídios para que os estudantes possam atingir um bom entendimento dos principais aspectos relacionados à cinética química e sejam preparados para compreender textos mais avançados e artigos científicos

relacionados à área. Na elaboração do livro, preocupou-se principalmente com a clareza dos conceitos e não se poupou espaço para realizar deduções e soluções de equações matemáticas de reações químicas, a fim de tornar o texto autoexplicativo.

Frequentemente, mesmo estudantes e profissionais de áreas mais diretamente relacionadas à cinética química, como engenharia química e química, apresentam dificuldades para fazer tratamentos matemáticos adequados de reações químicas. Para estudantes e profissionais de outras áreas e áreas afins, as dificuldades são ainda maiores. Isso ocorre porque, por um lado, há reações químicas em que o tratamento matemático é mais complexo, e, por outro, há inadequações tanto na forma como o ensino é planejado e conduzido como na literatura relacionada ao tema. Em geral, livros de engenharia de reações não dão a devida importância a conceitos e fundamentos da cinética química, e livros de cinética química não priorizam tratamentos matemáticos. O tema cinética química é muito amplo. Com as devidas delimitações, neste livro, procurou-se desenvolver esse tema por meio de um processo gradual, com explicações detalhadas de lógica e raciocínio necessários à solução de diferentes problemas e aplicações reais. As bases para a elaboração do material vieram da experiência de mais de trinta anos de atuação como professor em cursos de graduação e pós-graduação em engenharia química, em especial nas disciplinas de cinética e cálculo de reatores químicos.

O livro foi organizado em oito capítulos. No capítulo 1, são apresentados uma introdução e os conceitos fundamentais para uma boa compreensão dos diversos temas tratados no livro, entre eles o conceito da própria cinética química. O capítulo 2 aborda a estequiometria; estudam-se as relações quantitativas de reagentes e produtos e realiza-se a contabilização dos diversos componentes que entram e saem de um dado sistema reacional por meio de uma metodologia sistematizada.

No capítulo 3 destacam-se definições de velocidade de reação, leis cinéticas e procedimentos para obter expressões de velocidade para reações elementares em função de composição e temperatura. Também é apresentada uma discussão da influência da temperatura sobre a velocidade de reação. A caracterização matemática das reações é realizada no capítulo 4, no qual são deduzidas equações cinéticas e feitas suas integrações para diversos tipos de reações elementares homogêneas conduzidas em reatores descontínuos com volumes constante e variável. O capítulo 5 aborda a aquisição e o tratamento de dados cinéticos experimentais. São apresentados métodos convencionais para acompanhar uma reação e determinar sua velocidade, bem como diferentes métodos para avaliar parâmetros cinéticos.

No capítulo 6, os conceitos e procedimentos apresentados no capítulo 3 são ampliados de forma adequada e aplicados às reações compostas. São abordadas as reações reversíveis, paralelas ou simultâneas, em série ou consecutivas e em série-paralela. Para essas reações, as equações cinéticas são deduzidas e resolvidas e seus parâmetros cinéticos são avaliados a partir de dados experimentais. No capítulo 7, são discutidas as reações compostas que envolvem intermediários com alta reatividade e vidas muito curtas, denominadas reações em etapas. São discutidos conceitos de mecanismos de reação em sequências aberta e fechada, etapa determinante de velocidade, princípio da reversibilidade microscópica, hipóteses de estado de pré-equilíbrio e de estado quase estacionário. Realiza-se a dedução da equação de velocidade a partir de um mecanismo proposto para alguns casos de reações orgânicas e inorgânicas e determina-se seus parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais. Tendo em vista o principal objetivo do livro, no capítulo 8 é realizado o desenvolvimento de modelos cinéticos de três tipos de reações de grande importância na indústria química: reações enzimáticas, polimerização e transesterificação.

Para melhorar a capacidade do estudante em aplicar os conhecimentos adquiridos e estimulá-lo à prática da cinética, em cada capítulo são apresentados e resolvidos diversos problemas. Acredita-se que os tópicos e a forma como foram abordados forneçam uma boa compreensão dos principais aspectos da cinética química e possibilitem maior segurança e habilidade para investigar, explorar e criar novas situações em dado processo químico.

Ressalta-se ao leitor que a intenção é oferecer um texto de boa qualidade, que possa levá-lo a entrar em um universo mais amplo de uma atividade teórico-prática como forma de aquisição de conhecimentos mais próximos de sua realidade profissional. Todavia, pode-se encontrar no livro inadequações ou ideias mal formuladas; nesse caso, será de grande relevância a prestação dessas informações, pelas quais, desde já, fica registrado o agradecimento. Registra-se também agradecimentos a diversas pessoas por críticas, ideias e sugestões úteis, em especial aos alunos de engenharia química, com os quais tive a oportunidade de discutir os temas tratados neste livro por muitas vezes e ao longo de tantos anos.

Belém, 15 de março de 2014

Benedito Inácio da Silveira

Professor de Engenharia Química

Sumário

| | | |
|------|---|----|
| 1 | Introdução | 13 |
| 1.1 | Entidade molecular, espécie química e intermediário de reação | 14 |
| 1.2 | Reação química, etapa e estágio de reação | 15 |
| 1.3 | Equação química | 15 |
| 1.4 | Molecularidade e ordem de reação | 16 |
| 1.5 | Mecanismo | 21 |
| 1.6 | Reação elementar | 23 |
| 1.7 | Reação em etapas | 24 |
| 1.8 | Reação composta | 26 |
| 1.9 | Perfil de energia potencial | 27 |
| 1.10 | Reações homogêneas e heterogêneas | 28 |
| 1.11 | Reações irreversíveis e reversíveis | 30 |
| 1.12 | Equilíbrio químico | 31 |
| 1.13 | Fundamentos de processos químicos | 36 |
| | Referências | 38 |

| | | |
|------|---|-----|
| 2 | Estequiometria | 41 |
| 2.1 | Fórmula química, massa molecular e massa molar | 42 |
| 2.2 | Composição química de reator descontínuo com volume constante | 44 |
| 2.3 | Equação estequiométrica | 53 |
| 2.4 | Coefficiente e número estequiométricos | 53 |
| 2.5 | Lei da conservação da massa | 55 |
| 2.6 | Razão e proporção estequiométricas | 57 |
| 2.7 | Reagentes limitante e em excesso | 59 |
| 2.8 | Oxigênio teórico e excesso de ar | 62 |
| 2.9 | Medidas do progresso de uma reação | 63 |
| 2.10 | Cálculos estequiométricos | 70 |
| 2.11 | Sistemas de volume variável | 78 |
| 2.12 | Reações compostas | 86 |
| | Referências | 95 |
| 3 | Velocidades de uma reação química | 97 |
| 3.1 | Velocidade de reação de uma reação elementar | 98 |
| 3.2 | Velocidades de consumo e de formação em uma reação elementar | 98 |
| 3.3 | Velocidades em sistemas de volume constante | 100 |
| 3.4 | Velocidades em sistemas de volume variável | 102 |
| 3.5 | Relações estequiométricas entre velocidades de uma reação | 103 |
| 3.6 | Tipos de reações quanto à velocidade | 105 |
| 3.7 | Lei da velocidade para reações elementares | 105 |
| 3.8 | Leis de velocidade para reações reversíveis | 114 |
| 3.9 | Influência da temperatura sobre a velocidade de reação | 115 |
| | Referências | 132 |
| 4 | Caracterização matemática de reações elementares | 135 |
| 4.1 | Reações irreversíveis em reator descontínuo de volume constante | 136 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 4.2 | Reações irreversíveis em reatores de volume variável | 157 |
| | Referências | 164 |
| 5 | Obtenção e análise cinética de dados experimentais | 165 |
| 5.1 | Reatores experimentais | 166 |
| 5.2 | Considerações gerais sobre a aquisição de dados cinéticos | 173 |
| 5.3 | Métodos convencionais para monitorar uma reação | 175 |
| 5.4 | Métodos específicos para monitorar uma reação | 181 |
| 5.5 | Avaliação da velocidade de reação | 182 |
| 5.6 | Avaliação de parâmetros cinéticos | 191 |
| | Referências | 223 |
| 6 | Reações compostas | 225 |
| 6.1 | Velocidades de reação, consumo e formação de uma reação composta | 226 |
| 6.2 | Lei de velocidade ou lei cinética de uma reação composta | 228 |
| 6.3 | Velocidade resultante de reações compostas | 228 |
| 6.4 | Caracterização matemática de reações compostas | 230 |
| 6.5 | Consistência termodinâmica | 241 |
| 6.6 | Determinação de parâmetros cinéticos de reações compostas | 244 |
| | Referências | 289 |
| 7 | Reações em etapas | 291 |
| 7.1 | Mecanismo de reações em etapas | 292 |
| 7.2 | Princípio da reversibilidade microscópica | 298 |
| 7.3 | Hipótese de etapa determinante de velocidade | 303 |
| 7.4 | Hipóteses simplificadoras | 306 |
| 7.5 | Dedução de equação de velocidade para um mecanismo proposto | 317 |
| 7.6 | Desenvolvimento de um mecanismo de reação | 333 |
| | Referências | 335 |

| | | |
|-----|-------------------------------|-----|
| 8 | Modelagem cinética | 337 |
| 8.1 | Reações enzimáticas | 338 |
| 8.2 | Polimerização | 350 |
| 8.3 | Transesterificação | 387 |
| | Referências | 395 |
| | Índice remissivo. | 397 |

INTRODUÇÃO

Cinética química é a ciência que estuda a velocidade das reações químicas, envolvendo as diferentes variáveis que a influenciam: temperatura; pressão; concentração; propriedades do catalisador, se este estiver presente; grau de mistura etc.

Em geral, o estudo cinético de uma reação química é realizado com dois objetivos principais. No primeiro, visa-se ao desenvolvimento de um mecanismo plausível para a reação e, no segundo, à obtenção de uma equação ou um sistema de equações diferenciais e algébricas associadas entre si para definir as leis de velocidade de todas as etapas da reação. O conteúdo deste livro diz respeito ao segundo objetivo.

O conhecimento desse mecanismo possibilita uma descrição detalhada dos processos envolvidos na transformação de reagentes em produtos e, em geral, constitui o principal objetivo dos cineticistas. As leis de velocidade são necessárias para descrever a variação da velocidade de consumo ou a formação de um dado componente e a composição da mistura reacional ou o avanço da reação ao longo do tempo em função das variáveis acima referidas. Isso possibilita a elaboração do projeto de um reator para a produção de determinado produto ou a análise de um reator já em operação, visando à condução de um processo químico em condições

operacionais otimizadas. Esse conhecimento interessa a profissionais de diferentes áreas e, em especial, ao engenheiro químico.

A cinética química possibilita a relação entre a velocidade de reação e os parâmetros de processo em nível macroscópico, como concentração, pressão e temperatura. Ou seja, cria a possibilidade para realizar a ligação entre o sistema de moléculas reagentes e o sistema macroscópico da engenharia de reações industriais.

Este capítulo foi elaborado com a finalidade de apresentar e discutir alguns conceitos fundamentais para compreensão dos temas que vão ser tratados nos capítulos subsequentes, entre eles o conceito da própria cinética química, que acabou de ser abordado.

1.1 Entidade molecular, espécie química e intermediário de reação

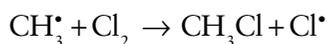
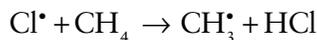
Entidade molecular é qualquer átomo, molécula, íon, par de íons, radical, complexo etc. identificável como uma entidade distinta.

Espécie química é um conjunto de entidades moleculares quimicamente idênticas. Elas podem explorar os mesmos grupos de níveis de energia molecular na escala de tempo da experiência.

O nome de um composto pode referir-se a uma entidade molecular ou a uma espécie química. Metano, por exemplo, pode significar uma única molécula de CH_4 (entidade molecular) ou uma quantidade molar, especificada ou não (espécie química), participante de uma reação.

Intermediário de reação ou *intermediário* é uma entidade molecular (átomo, íon, molécula etc.) com vida, tempo decorrido entre nascimento e morte, apreciavelmente maior que uma vibração molecular que é formada, direta ou indiretamente, a partir de reagentes e que reage posteriormente para dar, direta ou indiretamente, os produtos de uma reação (IUPAC, 2012). Nessa definição distinguem-se intermediários verdadeiros de estados vibracionais ou estados de transição que, por definição, têm vida próximo de uma vibração molecular. Portanto, intermediários correspondem a mínimos de energia potencial com profundidades maiores que a energia térmica proveniente de temperatura. Muitos intermediários são altamente reativos, têm vidas muito curtas e, conseqüentemente,

baixa concentração na mistura reacional. Em geral, são radicais livres ou íons instáveis. São exemplos as reações abaixo:



onde os radicais Cl^\bullet e CH_3^\bullet são intermediários de reação.

1.2 Reação química, etapa e estágio de reação

Reação química é um processo que resulta na interconversão de espécies químicas e envolve a reorganização de átomos de uma ou mais substâncias. Uma reação química pode ocorrer em uma única etapa, quando ela é denominada reação elementar, ou em várias etapas, quando é denominada reação em etapas. Reações químicas detectáveis normalmente envolvem um grupo de entidades moleculares, como indicado pela definição, mas muitas vezes é conceitualmente conveniente usar o termo também para mudanças que envolvem uma única entidade molecular. Tais mudanças recebem a denominação de eventos químicos microscópicos.

Etapas de reação é uma reação elementar que compõe um dos estágios de uma reação em etapas, na qual um intermediário (ou reagentes, se for a primeira etapa) é convertido em um próximo intermediário (ou produtos, se for a última etapa) na sequência de intermediários entre reagentes e produtos.

Estágio de reação é um conjunto de uma ou mais etapas de reação que conduz para um intermediário ou é proveniente de um intermediário de reação presumido ou detectável.

1.3 Equação química

Equação química é a representação simbólica de uma reação na qual as substâncias presentes inicialmente, denominadas reagentes, são colocadas do lado esquerdo e as novas substâncias que vão sendo formadas, denominadas produtos, são colocadas do lado direito. Há diferentes símbolos para conectar reagentes e

produtos, dentre eles, os mais usados são a seta para a direita (\rightarrow) para representar reações irreversíveis e duas setas em sentidos contrários (\rightleftharpoons) para representar reações reversíveis. Caso uma reação reversível esteja em condições de equilíbrio, representam-se apenas duas metades de setas (\rightleftharpoons).

Por exemplo, a reação que ocorre em um único sentido e envolve 1 mol do reagente acetaldeído (CH_3CHO) e 1 mol de cada um dos produtos, metano (CH_4) e monóxido de carbono (CO), é representada por:



Já a reação que ocorre em ambos os sentidos e envolve 2 mol de reagente pentóxido de nitrogênio (N_2O_5) e 4 mol do produto dióxido de nitrogênio (NO_2) e 1 mol do produto oxigênio (O_2) é representada por:



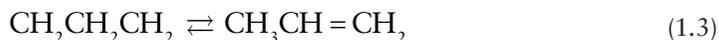
Ao escrever a equação química de uma reação, a ordem de reagentes e produtos não importa, pois é necessário que estejam escritos do lado correto. Na apresentação das fórmulas químicas, um gás é evidenciado por (*g*), um sólido por (*s*), um líquido por (*l*), uma solução aquosa por (*aq*), uma seta para cima (\uparrow) indica que um gás está sendo produzido e uma seta para baixo (\downarrow) indica que um precipitado sólido está sendo formado. De fato, nem sempre esses símbolos são usados, mas há casos que, para não deixar dúvidas, são indispensáveis.

1.4 Molecularidade e ordem de reação

Molecularidade de uma reação de única etapa é o número de entidades moleculares que está envolvido em uma colisão simultânea que resulta em reação química. Esse conceito é teórico, trata-se sempre de um número inteiro, pequeno e diferente de zero, envolve uma única etapa de reação e é aplicável apenas às reações elementares. Portanto, a molecularidade requer o conhecimento do mecanismo da reação; por isso, o conceito de molecularidade de uma reação global que ocorre em diversas etapas não tem nenhum significado.

Com base nesse conceito, as reações podem ser uni, bi ou trimoleculares, quando uma, duas ou três espécies químicas, respectivamente, participam como reagentes. A maioria das reações elementares é uni ou bimolecular.

A reação de isomerização do ciclopropano é unimolecular e representada pela seguinte equação química:



A reação gasosa de decomposição do brometo de t-butila também é unimolecular e sua equação química é:



As reações de formação e decomposição do HI nas reações direta e reversa, respectivamente, são bimoleculares e podem ser apresentadas pela seguinte equação química:



Como se pode observar, na reação de formação há duas moléculas diferentes (H_2 e I_2) e na reação de decomposição há duas moléculas iguais (HI), por isso, ambas são bimoleculares. A reação de saponificação do acetato de etila em solução aquosa também é bimolecular e envolve duas moléculas diferentes, ou seja:



As reações trimoleculares são mais raras, pois envolvem a colisão de três moléculas simultaneamente. Por exemplo: $\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$ e $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. As reações elementares envolvendo quatro moléculas são altamente improváveis.

Ordem de reação é o número de átomos ou de moléculas cujas concentrações sofrem alterações durante uma reação, ou seja, é o número de átomos ou moléculas cujas concentrações determinam a velocidade da reação. Para determinar a ordem de reação, faz-se a soma dos expoentes dos termos de concentração que aparecem na equação cinética da reação. Equação cinética é uma equação diferencial que expressa a velocidade de uma reação química em função de concentrações e de temperatura. Essa equação também é denominada lei da velocidade.

De acordo com a ordem, as reações químicas podem ser classificadas em reações de primeira, segunda, terceira etc. ordens; também podem ser de ordem fracionária ou zero.

- *Reação de ordem zero*: é aquela cuja velocidade de reação (r) é independente da concentração de reagentes, ou seja, a velocidade é expressa por:

$$r = k \quad (1.7)$$

- *Reação de primeira ordem*: é aquela cuja velocidade de reação é determinada pela variação de um único termo de concentração. Uma reação é dita de primeira ordem se sua velocidade for expressa por:

$$r = kC_A \quad (1.8)$$

- *Reação de segunda ordem*: é aquela em que dois termos de concentração determinam a velocidade da reação. Uma reação é dita de segunda ordem se sua velocidade for expressa por:

$$r = kC_A^2 \quad (\text{para um único tipo de reagente}) \quad (1.9)$$

$$r = kC_A C_B \quad (\text{para dois tipos de reagentes}) \quad (1.10)$$

- *Reação de terceira ordem*: é aquela em que três termos de concentração determinam a velocidade da reação. Uma reação é dita de terceira ordem se sua velocidade for expressa por:

$$r = kC_A^3 \quad (\text{para um único tipo de reagente}) \quad (1.11)$$

$$r = kC_A^2 C_B \quad (\text{para dois tipos de reagentes}) \quad (1.12)$$

$$r = kC_A C_B^2 \quad (\text{para dois tipos de reagentes}) \quad (1.13)$$

$$r = kC_A C_B C_C \quad (\text{para três tipos de reagentes}) \quad (1.14)$$

- *Reação de ordem geral*: a reação elementar entre os reagentes A e B, com concentrações molares C_A e C_B , respectivamente, equação estequiométrica $aA + bB \rightarrow cC$ e equação cinética dada por:

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1.15)$$

é de ordem α em relação ao componente A, de ordem β em relação ao componente B e de ordem global $\alpha + \beta$.

A ordem de uma reação é uma grandeza empírica que pode ser avaliada experimentalmente sem conhecimento prévio do mecanismo da reação. Por exemplo, a decomposição do óxido nitroso em fase gasosa ocorre de acordo com a equação estequiométrica $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ e tem como equação cinética a seguinte expressão:

$$r = kp_{\text{N}_2\text{O}}^2 \quad (1.16)$$

onde $p_{\text{N}_2\text{O}}$ é a pressão parcial de N_2O . Portanto, essa reação é de segunda ordem em relação ao reagente N_2O e também de segunda ordem global.

A ordem de uma reação não tem, necessariamente, que ser um número inteiro. Por exemplo, para a reação em fase gasosa de equação estequiométrica $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$, obteve-se a seguinte equação cinética:

$$r = kC_{\text{CO}}C_{\text{Cl}_2}^{3/2} \quad (1.17)$$

Então trata-se de uma reação de primeira ordem em relação ao CO, de ordem 3/2 em relação ao Cl_2 e de ordem global 5/2.

Para algumas reações, as equações cinéticas são bastante complexas e não é possível separar os termos que dependem da temperatura daqueles que dependem da concentração. Por exemplo, na oxidação do óxido nítrico (NO) com oxigênio (O_2) do ar, tem-se a equação estequiométrica $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ e a seguinte equação cinética:

$$r = \frac{kC_{\text{NO}_2}}{1 + k'C_{\text{O}_2}} \quad (1.18)$$

Nesse caso, só é possível falar em ordem de reação mediante algumas simplificações. Por exemplo, se a concentração de oxigênio (C_{O_2}) for bem baixa, o denominador da Equação (1.18) pode ser assumido como igual à unidade. Assim, tem-se uma reação de primeira ordem aparente em relação ao NO_2 e de primeira ordem aparente global.

De fato, essa é uma reação em etapas e a cinética da maioria das reações desse tipo não pode ser descrita de forma simples por meio da ordem de reação, que é o

caso de reações em fase gasosa, as quais ocorrem em várias etapas. Isso torna esse conceito de ordem de reação sem a menor importância prática.

Ressalta-se que molecularidade é definida para reações elementares, para as quais as ordens correspondem aos coeficientes estequiométricos dos componentes na reação global. No entanto, a reação global pode envolver uma reação elementar ou uma sequência de reações elementares, denotando uma reação em etapas.

Sendo assim, pode-se dizer que uma reação elementar bimolecular é uma reação de segunda ordem, mas uma reação de segunda ordem não é necessariamente aquela cujo mecanismo envolve colisões bimoleculares. A reação pode envolver uma sequência de etapas na qual a molecularidade de uma etapa pode ser diferente de outra. Por exemplo, para a reação $A + 2B \rightarrow D$, a molecularidade é $1 + 2 = 3$, e se ela ocorrer em uma única etapa a velocidade de reação é dada por $r = kC_A C_B^2$, e sua ordem em relação ao componente A é um e em relação ao componente B é dois, resultando em uma ordem global de reação igual a três. Nesse caso, molecularidade e ordem de reação são iguais. Entretanto, se essa mesma reação ocorrer em duas etapas diferentes e resultar na mesma reação global, como mostrado abaixo,

etapa (1): $A + B \rightarrow C$ (lenta)

etapa (2): $C + B \rightarrow D$ (rápida)

reação global: $A + 2B \rightarrow D$

Então, a velocidade de reação é determinada pela etapa (1), que é a etapa lenta, ou seja, a velocidade é dada por $r = kC_A C_B$ e a ordem da reação é igual a um tanto em relação ao componente A como em relação ao componente B, e a ordem global é igual a dois. Nesse caso, ordem e molecularidade são diferentes.

Um exemplo prático bem conhecido é a hidrólise de éster, com excesso de água, catalisada por ácido, na qual a concentração de catalisador é mantida constante.



Como há água em excesso, sua concentração permanece constante ao longo do tempo e não afeta a velocidade de reação. Consequentemente, a reação é de

primeira ordem em relação ao éster. Reações em que molecularidade e ordem são diferentes por causa do excesso de um dos reagentes são conhecidas como reações de *pseudo-ordens*; neste caso, a reação é de pseudo-primeira ordem global.

De fato, quando se procura determinar a ordem de uma reação, a lei da velocidade que melhor se ajusta aos dados experimentais está sendo procurada. Conhecer apenas a ordem, ou seja, a lei da velocidade, não é suficiente para prever o mecanismo da reação, mas, conhecendo-se o mecanismo, pode-se obter a lei da velocidade.

Na Tabela 1.1 estão apresentadas as principais diferenças entre molecularidade e ordem de reação.

Tabela 1.1 – Diferenças entre molecularidade e ordem de reação.

| Molecularidade | Ordem de reação |
|---|--|
| é o número de espécies reagentes que sofrem colisão simultânea em uma única etapa da reação | é igual à soma dos expoentes dos termos de concentração da expressão da lei da velocidade |
| é um conceito teórico que depende da etapa limitante da velocidade no mecanismo | é uma quantidade determinada experimentalmente e obtida da expressão da reação global |
| somente tem valores inteiros e, em geral, não passa de três | pode ser números inteiros ou fracionários |
| não pode ser zero | tem todo tipo de valores, incluindo o zero |
| fornece apenas algumas informações básicas sobre o mecanismo da reação | tem a etapa mais lenta da reação, que pode ser julgada com base na ordem de reação e isso pode fornecer informações adicionais sobre o mecanismo |

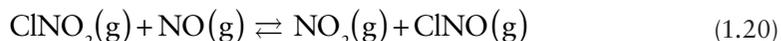
1.5 Mecanismo

Mecanismo de uma reação química é uma descrição detalhada dos processos que conduzem os reagentes aos produtos de uma reação, incluindo uma caracterização tão completa quanto possível da composição, da estrutura, da energia e de outras propriedades dos intermediários da reação, dos produtos e dos estados de transição.

Um mecanismo aceitável de uma dada reação deve ser consistente com sua estequiometria, com a lei da velocidade e com todos os dados experimentais dis-

poníveis. Algumas reações ocorrem por meio de *mecanismo simples* de uma única etapa, outras apresentam mecanismo constituído de várias etapas, denominado *mecanismo composto*.

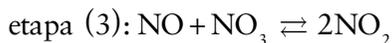
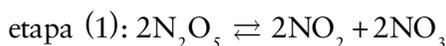
Por exemplo, a reação de formação do dióxido de nitrogênio que envolve a transferência de um átomo de cloro do composto ClNO_2 para formar o cloreto de nitrosila, ClNO , é constituída de uma única etapa e pode ser representada pela seguinte equação química:



Como se trata de uma reação de uma única etapa, seu mecanismo é representado por:



A reação de decomposição do N_2O_5 que forma NO_2 e O_2 tem um mecanismo composto constituído de três etapas.



Em geral, a soma das etapas elementares de uma reação fornece a equação química balanceada ou a equação estequiométrica do processo global. Nesse processo, somam-se reagentes com reagentes e produtos com produtos; no final, eliminam-se os compostos comuns de ambos para obter a equação global. Ressalta-se que o mecanismo de reação em cadeia de radicais constitui exceção a essa regra. No exemplo dado acima, a soma das etapas (1), (2) e (3) apresenta a seguinte equação global:



Tendo em vista que a Equação (1.22), de fato, não ocorre em uma única etapa, mas através de três etapas, portanto, é denominada reação em etapas, e o meca-

nismo representado pelas etapas (1), (2) e (3) é denominado mecanismo composto. As espécies químicas NO e NO₃, denominadas intermediários de reação, são eliminadas da etapa global.

A equação estequiométrica ou equação global balanceada não fornece detalhes sobre as etapas elementares. Assim, a equação global de velocidade deve ser determinada experimentalmente, ou seja, as etapas elementares de uma reação devem ser identificadas experimentalmente.

Embora nos cálculos de projeto de reatores sejam necessárias somente as equações de velocidade que ajustam os dados dentro de uma variação de condições operacionais de interesse, uma forma mais sofisticada envolvendo conhecimentos mais detalhados do mecanismo pode ser uma ferramenta muito útil. Para os cineticistas, em geral, a busca pelo mecanismo de uma reação constitui o principal objetivo do estudo da cinética química.

1.6 Reação elementar

Reação elementar, também denominada reação simples ou etapa de reação, é uma reação para a qual nenhum intermediário é detectado nem é necessário ser postulado para descrever a reação química em escala molecular. Uma reação elementar ocorre em uma única etapa e passa por um único estado de transição. Por exemplo, a reação entre o brometo de etila (CH₃CH₂Br) e o hidróxido de sódio (NaOH) em uma mistura de etanol e água a 25 °C é uma reação que ocorre em uma única etapa, ou seja, é uma reação elementar e pode ser representada pela seguinte equação química:



Uma etapa ou reação elementar expressa como as moléculas ou íons realmente reagem entre si, sendo assim, sua equação estequiométrica representa a reação em nível molecular, não a equação global. Consequentemente, a ordem e a expressão da lei da velocidade sempre são obtidas pela simples observação de sua equação estequiométrica, pois há correspondência entre os expoentes das concentrações na equação cinética e os coeficientes das espécies químicas na equação estequiométrica.

Por exemplo, para uma reação elementar genérica de equação estequiométrica



tem-se ordem a em relação ao reagente A, ordem b em relação ao reagente B, ordem global $(a + b)$ e equação cinética ou lei da velocidade dada por:

$$r = kC_A^a C_B^b \quad (1.24)$$

Para reações gasosas podem-se usar pressões parciais no lugar de concentrações, por exemplo, a decomposição do óxido nitroso em fase gasosa, cuja equação estequiométrica $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ é uma reação elementar, conseqüentemente, sua equação cinética ou lei de velocidade é:

$$r = kP_{N_2O}^2 \quad (1.25)$$

A partir desses exemplos verifica-se que, para reações elementares, ordem de reação, molecularidade e coeficiente estequiométrico são numericamente a mesma coisa, embora sejam conceitualmente diferentes.

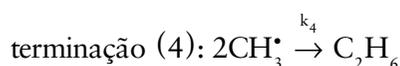
Ressalta-se que a dedução de equações cinéticas para reações elementares será feita no capítulo 4.

A maioria das reações de interesse industrial não ocorre a partir de colisões simples entre as moléculas reagentes, ao contrário, apresentam mecanismos que envolvem várias etapas, denominados mecanismos compostos, e, em geral, não há nenhuma relação direta entre a ordem dela e sua equação estequiométrica. Essas reações são denominadas reações em etapas.

1.7 Reação em etapas

Reação em etapas é uma reação química com pelo menos um intermediário e que envolve pelo menos duas reações elementares consecutivas. Portanto, reação em etapas é uma reação em que as etapas ocorrem em sequência, ou seja, reagentes são transformados em intermediários, os quais subseqüentemente são transformados em outros intermediários e, finalmente, em produtos.

Por exemplo, a decomposição do acetaldeído em fase gasosa em cerca de 500 °C envolve um mecanismo por radicais livres de várias etapas, como mostradas a seguir.



A partir desse mecanismo verifica-se que as etapas estão dispostas de forma sequencial; o reagente CH_3CHO se decompõe formando os intermediários CH_3^\bullet e $\bullet\text{CHO}$, o intermediário CH_3^\bullet reage com o CH_3CHO formando o produto CH_4 e outro intermediário, o composto $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet$, o qual se decompõe para formar o outro produto CO .

A equação estequiométrica global dessa reação é:



Se fosse elementar, essa reação seria de primeira ordem, mas experimentalmente verifica-se que a equação cinética que representa a velocidade de consumo de acetaldeído ($-\text{R}_{\text{CH}_3\text{CHO}}$) é dada por:

$$-\text{R}_{\text{CH}_3\text{CHO}} = k\text{C}_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2} \quad (1.27)$$

Observa-se que não há correspondência entre o expoente da concentração de CH_3CHO da Equação (1.27), cujo valor é $3/2$, e o coeficiente estequiométrico do composto CH_3CHO na Equação (1.26), cujo valor é 1. Isso ocorre porque essa reação, de fato, envolve várias etapas.

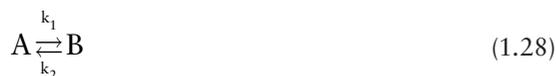
Tendo em vista que há pouca correlação entre as equações cinética e estequiométrica, então se pode dizer que a lei de velocidade de uma reação não pode ser predita a partir de sua estequiometria, mas deve ser determinada experimentalmente. A dedução de equações cinéticas para reações em etapas será feita no capítulo 7.

1.8 Reação composta

Reação composta é definida como uma reação química para a qual a expressão da velocidade de consumo de um reagente ou da velocidade de formação de um produto envolve constantes de velocidade de mais de uma reação elementar. Ressalta-se que a lei cinética envolve uma constante de velocidade para cada etapa elementar.

Há diversos tipos de reações compostas, por exemplo, reações reversíveis, paralelas, consecutivas e em etapas. A seguir, estão apresentadas equações estequiométricas e cinéticas de algumas dessas reações.

- *Reações reversíveis*: são aquelas que ocorrem em ambos os sentidos, direto e reverso.



$$(-R_A) = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (1.29)$$

Na Equação (1.29), observa-se que a velocidade resultante de consumo do reagente A ($-R_A$) envolve as constantes de velocidade k_1 e k_2 das etapas direta e reversa, respectivamente.

- *Reações paralelas ou simultâneas*: são aquelas nas quais os reagentes são envolvidos em duas ou mais reações independentes e concorrentes.



$$(-R_A) = k_1 C_A + k_2 C_A \quad (1.32)$$

Na Equação (1.32), observa-se que a velocidade resultante de consumo do reagente A ($-R_A$) envolve as constantes de velocidade k_1 e k_2 das etapas que produzem os produtos B e C, respectivamente.

Quando há reações simultâneas, algumas vezes, há competição, por exemplo:



onde os reagentes B e C competem entre si pelo reagente A.

- *Reações em série ou consecutivas:* são aquelas em que um ou mais produtos formados inicialmente sofrem uma reação subsequente para dar outro produto.



$$R_B = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (1.36)$$

Na Equação (1.36), observa-se que a velocidade resultante de formação do produto B (R_B) envolve as constantes de velocidade k_1 e k_2 da primeira etapa e da segunda, respectivamente.

É importante ressaltar que há uma diferença entre reações compostas e reações simultâneas, que são reações independentes que ocorrem simultaneamente no mesmo reator. Por exemplo, $A \rightarrow P$ e $A \rightarrow Q$ são reações compostas porque o mesmo reagente participa dos dois eventos moleculares distintos. Porém, as duas reações $A \rightarrow P$ e $B \rightarrow Q$ são reações independentes, porque ocorrem lado a lado no mesmo reator. Cada uma dessas reações pode ser composta de várias etapas e envolver um ou mais intermediários de reação.

1.9 Perfil de energia potencial

Perfil de energia potencial de uma reação química ou diagrama de coordenada de reação é um gráfico que descreve a variação da energia potencial dos átomos que compõem reagentes e produtos em função de uma coordenada geométrica. Para uma reação elementar, a coordenada geométrica relevante é a coordenada de reação; para uma reação em etapas, deve-se considerar a sucessão de coordenadas de reação para as sucessivas etapas individuais. O objetivo do diagrama é fornecer

uma representação qualitativa de como a energia potencial varia com o movimento molecular de uma dada reação.

Nas Figuras 1.1 e 1.2 estão representados, genericamente, os perfis de energia potencial de uma reação elementar e de uma reação em etapas, respectivamente.

Na Figura 1.1, observa-se que, para uma reação elementar, a transformação de reagentes em produtos passa por um único estado de transição, sem a formação de intermediário de reação.

Na Figura 1.2, observa-se que, para uma reação em etapas, há formação de um intermediário de reação e a passagem por dois estados de transição.

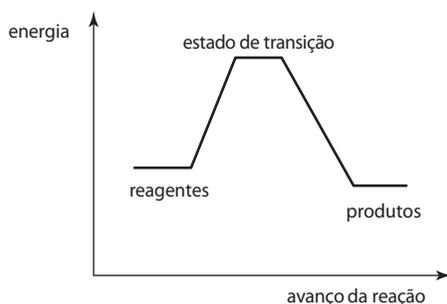


Figura 1.1 – Perfil de energia potencial de uma reação elementar.

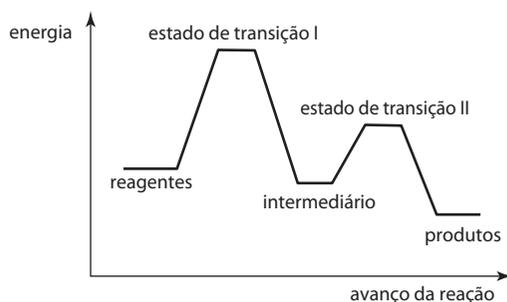


Figura 1.2 – Perfil de energia potencial de uma reação em etapas.

1.10 Reações homogêneas e heterogêneas

As reações podem ser classificadas em duas amplas categorias, *homogêneas* e *heterogêneas*.

- *Reações homogêneas* são aquelas que ocorrem em uma única fase e têm composição uniforme, podendo ser catalíticas ou não catalíticas e ocorrer em fase gasosa

ou líquida. Um exemplo bastante conhecido de reação homogênea catalítica em fase gasosa é a oxidação do SO_2 a SO_3 , catalisada pelo óxido nítrico no processo de produção do ácido sulfúrico em câmara de chumbo. O óxido nítrico promove o processo de oxidação de acordo com as seguintes equações químicas:



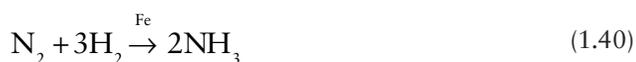
Outros exemplos são as decomposições pirolíticas de compostos orgânicos como acetaldeído, formaldeído, álcool metílico, óxido de etileno e diversos éteres alifáticos. A maior parte das reações homogêneas catalíticas se processa em fase líquida, sendo a catálise ácido-base um dos tipos mais estudados. Como exemplos de reações orgânicas cujas velocidades são controladas pela catálise ácido-base, pode-se citar inversão de açúcares, hidrólise de ésteres e amidas, esterificação de álcoois, enolização de aldeídos e cetonas.

- *Reações heterogêneas* são aquelas em que os reagentes estão presentes em duas ou mais fases, por exemplo, sólido e gás, sólido e líquido, dois líquidos imiscíveis etc., ou aquelas em que um ou mais reagentes sofrem transformação química na interface, por exemplo, na superfície de um sólido catalisador. Essas reações também podem ser catalíticas e não catalíticas.

Como exemplo de reação heterogênea de grande importância industrial há a oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre no processo de produção de ácido sulfúrico. A reação é catalisada pelo composto sólido pentóxido de vanádio (V_2O_5).



Também se pode citar a síntese de amônia catalisada por ferro (Fe) no processo de produção de fertilizantes.



Neste livro são tratados apenas os problemas relacionados às reações homogêneas.

1.11 Reações irreversíveis e reversíveis

Do ponto de vista cinético, *reação irreversível* é uma reação química para a qual a velocidade de consumo de reagente ou formação de produto envolve a constante de velocidade de uma única reação. *Reação reversível* é uma reação química composta para a qual a velocidade resultante de consumo de reagente ou formação de produto envolve constantes de velocidade de duas reações químicas opostas.

Do ponto de vista da termodinâmica química, todas as reações são reversíveis, pois para uma reação ser irreversível, a diminuição da energia livre padrão deve ser infinita. Na prática, porém, tomando como critério o avanço da reação, são observadas reações em ambas as categorias. Sendo reversível, em dadas condições operacionais, uma reação avança até atingir um equilíbrio, onde o grau de avanço é denominado grau de avanço de equilíbrio e é denotado por ξ_e . Com isso, denominam-se reações irreversíveis quando os valores dos graus de avanço de equilíbrio (ξ_e) e máximo ($\xi_{\text{máx}}$) se aproximam, restando, no final da reação, quantidades insignificantes de reagente limitante. Nesses casos, as reações ocorrem em um único sentido e, por convenção, são representadas com reagentes do lado esquerdo, uma seta (\rightarrow), e produtos do lado direito.

Por exemplo, a reação de saponificação de um ácido graxo de fórmula genérica RCOOH com hidróxido de sódio (NaOH) que produz sabão (RCOONa) e água (H₂O) é uma reação irreversível, pois a reação só pode ocorrer em um sentido, no sentido que produz sabão e água, e não no sentido que produz ácido graxo e hidróxido de sódio, razão pela qual é escrita como:



A velocidade de consumo de RCOOH é dada pela seguinte equação:

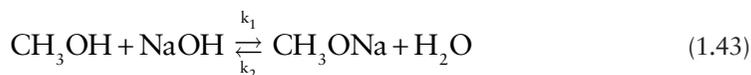
$$(-R_{\text{RCOOH}}) = kC_{\text{RCOOH}}C_{\text{NaOH}} \quad (1.42)$$

Como se observa na Equação (1.42), a velocidade de consumo de RCOOH envolve apenas a constante k .

Quando o valor do grau de avanço de equilíbrio (ξ_e) difere de maneira sensível do valor máximo ($\xi_{\text{máx}}$), a reação é classificada como reversível. Nesses casos, a rea-

ção ocorre em ambos os sentidos e é representada por reagentes do lado esquerdo, duas setas em sentidos contrários (\rightleftharpoons) e produtos do lado direito.

Por exemplo, a reação entre álcool metílico (CH_3OH) e hidróxido de sódio (NaOH) que produz metóxido de sódio (CH_3ONa) e água é uma reação reversível.



Nesse caso, por se tratar de uma reação composta, tem-se velocidade resultante de consumo de reagente ou formação de produto. Para o CH_3OH , a velocidade resultante de consumo é dada por:

$$\left(-R_{\text{CH}_3\text{OH}}\right) = k_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{NaOH}} - k_2 C_{\text{CH}_3\text{ONa}} C_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.44)$$

Como se observa, $(-R_{\text{CH}_3\text{OH}})$ envolve as constantes de velocidade k_1 e k_2 das reações direta e reversa, respectivamente.

1.12 Equilíbrio químico

Equilíbrio químico é o estado atingido por uma reação química reversível. Nesse estado, a velocidade da reação direta iguala-se à velocidade da reação reversa e não se observa variação nas proporções dos componentes envolvidos ao longo do tempo nem avanço da reação.

Há duas abordagens para o equilíbrio químico: cinética e termodinâmica. A seguir, apresentam-se ideias gerais a respeito de ambas, começando-se pela abordagem cinética.

Uma reação reversível ocorre de forma apreciável em ambos os sentidos, direto e reverso; para uma reação genérica em que A e B reagem reversivelmente para produzir C e D, tem-se a seguinte equação estequiométrica:



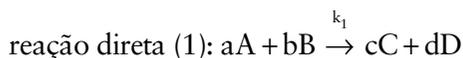
A princípio, só há os reagentes A e B. Criadas as condições adequadas, inicia-se a reação de transformação desses em produtos C e D. A reação avança e, a

partir de dado momento, como a reação é reversível, os produtos C e D começam a ser reconvertidos em reagentes A e B. Esse processo ocorre até se estabelecer um equilíbrio, a partir do qual não se observa mais avanço da reação nem variação nas concentrações de reagentes e produtos, conforme se observa nos perfis de concentração de A e C na Figura 1.3.

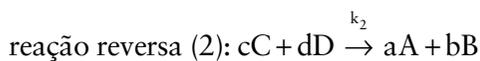
A composição da mistura em equilíbrio se tornou constante com o tempo, mas isso não quer dizer que a reação cessou. De fato, nessa condição reacional, o sistema atingiu um equilíbrio dinâmico, ou seja, a cada molécula de reagente consumida, em algum lugar da mistura reacional, outra molécula é formada e as velocidades de consumo e formação se igualam. Isto é, ao atingir o equilíbrio, a velocidade da reação direta iguala-se à velocidade da reação reversa, conforme se observa na Figura 1.4.

Na Figura 1.4 verifica-se que, inicialmente, a velocidade da reação direta é elevada, mas diminui na medida em que a reação avança em razão da diminuição da quantidade de reagentes. A velocidade da reação reversa é mínima no início por causa da inexistência de produtos, mas aumenta na medida em que esses produtos vão se formando. No equilíbrio, essas duas velocidades se igualam e não se observa mais avanço da reação com o tempo.

De forma genérica, assumindo que ambas as reações, direta e reversa, sejam elementares, pode-se escrever:



$$r_1 = k_1 C_A^a C_B^b \quad (1.46)$$



$$r_2 = k_2 C_C^c C_D^d \quad (1.47)$$

onde r_1 e r_2 são as velocidades de reação; k_1 e k_2 , as constantes de velocidade das reações direta (1) e reversa (2); e C_A , C_B , C_C e C_D , as concentrações de A, B, C e D, respectivamente. Ressalta-se que, no capítulo 3, serão estudadas as velocidades de uma reação e as dúvidas que por acaso podem surgir neste momento serão esclarecidas.

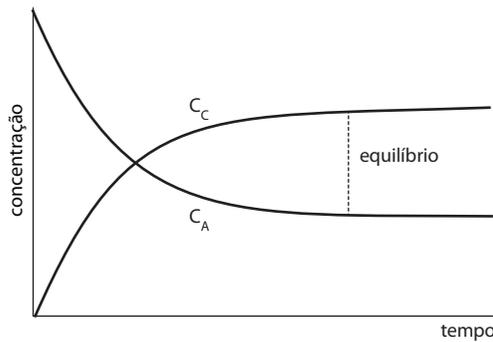


Figura 1.3 – C_A e $C_C = f(\text{tempo})$ para a reação (1.45).

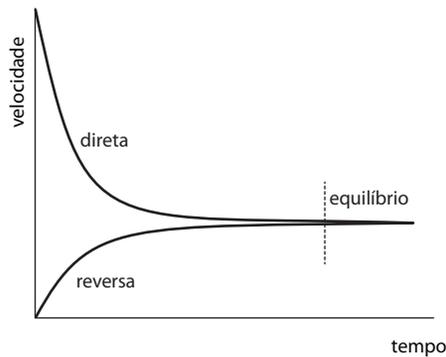


Figura 1.4 – Velocidade de reação em função do tempo para a reação (1.45).

Ao atingir o equilíbrio, as velocidades das reações direta e reversa se igualam, ou seja:

$$k_1 C_{Ae}^a C_{Be}^b = k_2 C_{Ce}^c C_{De}^d \quad (1.48)$$

onde C_{Ae} , C_{Be} , C_{Ce} e C_{De} são as concentrações de A, B, C e D, respectivamente, no equilíbrio. Rearranjando a Equação (1.48), obtém-se:

$$\frac{C_{Ce}^c C_{De}^d}{C_{Ae}^a C_{Be}^b} = \frac{k_1}{k_2} = \text{constante} \quad (1.49)$$

Como se observa na Equação (1.49), há uma relação entre as duas constantes k_1 e k_2 , cujo resultado é uma constante. Isso significa que, ao atingir o equilíbrio,

a razão entre as concentrações se torna constante e assim permanece ao longo do tempo. Se, ao atingir o equilíbrio, as concentrações permanecem constantes (Figura 1.3), então a conversão de equilíbrio é o valor máximo que se pode obter em dadas condições reacionais, razão pela qual o estudo do equilíbrio químico é tão importante em análise e projeto de um processo químico.

Na abordagem termodinâmica, estabelece-se que no equilíbrio químico a variação da energia livre total de Gibbs é igual a zero. Para um sistema reacional em que esteja ocorrendo uma única reação, essa condição é escrita como (SMITH; VAN NESS, 1975):

$$\sum_{j=1}^N v_j \mu_j = 0 \quad (1.50)$$

onde v_j e μ_j são, respectivamente, número estequiométrico e potencial químico do componente j . A partir da Equação (1.50), para a reação da Equação (1.45), tem-se:

$$K_a = \frac{(\hat{a}_C)^c (\hat{a}_D)^d}{(\hat{a}_A)^a (\hat{a}_B)^b} \quad (1.51)$$

onde \hat{a}_A , \hat{a}_B , \hat{a}_C e \hat{a}_D são as atividades de A, B, C e D, respectivamente, e K_a é denominada *constante de equilíbrio*. O termo “constante de equilíbrio” não é muito adequado, pois K_a não é uma constante verdadeira, já que varia com a temperatura. Mas como K_a não varia com a pressão, a menos que mude as condições de estado padrão, nessas circunstâncias, passa a ser referida como “constante”.

Se a mistura reacional for líquida e assumida como uma solução ideal, a Equação (1.51) passa para a seguinte forma:

$$K_x = \frac{(x_C)^c (x_D)^d}{(x_A)^a (x_B)^b} \quad (1.52)$$

onde K_x é uma constante de equilíbrio expressa em termos de frações molares x_A , x_B , x_C e x_D dos componentes A, B, C e D, respectivamente.

Se a mistura reacional for gasosa e assumida como uma solução ideal, a Equação (1.51) pode ser expressa em termos de pressões parciais.

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad (1.53)$$

onde K_p é uma constante de equilíbrio expressa em termos de pressões parciais p_A , p_B , p_C e p_D dos componentes A, B, C e D, respectivamente. Para uma solução gasosa ideal, a pressão parcial de um componente j é dada por $p_j = C_j RT$. Com isso a Equação (1.53) passa para a seguinte forma:

$$K_C = \frac{(C_C)^c (C_D)^d}{(C_A)^a (C_B)^b} (RT)^{\Sigma v} \quad (1.54)$$

onde K_C é uma constante de equilíbrio expressa em termos de concentrações C_A , C_B , C_C e C_D dos componentes A, B, C e D, respectivamente, e Σv é a soma dos números estequiométricos, no presente caso $\Sigma v = c + d - a - b$.

A constante de equilíbrio (K_a) de uma reação pode ser determinada a partir do valor da variação da energia livre total de Gibbs (ΔG^0), em dada temperatura absoluta (T), pela seguinte expressão:

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (1.55)$$

onde R é a constante dos gases ideais cujo valor depende das unidades de ΔG . Por exemplo, para uma reação cujo $\Delta G_{298}^0 = -2500$ cal / mol na temperatura de 298 °C a partir da Equação (1.55) e com $R = 1,987$ cal/(mol · K), tem-se o seguinte valor de K_a :

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{(-2500)}{1,987 \times 298}\right] = 68,17$$

Dispondo-se da composição de equilíbrio de um sistema reagente em dadas condições operacionais, a partir das Equações (1.51) a (1.54), pode-se calcular a constante de equilíbrio (K_a), ou, dispondo-se do valor de K_a calculado pela Equação (1.55), a partir das Equações (1.51) a (1.54), dependendo do caso, pode-se calcular a composição de equilíbrio.

A cinética química estuda a velocidade com que as transformações químicas ocorrem ao longo do tempo, e diz respeito às situações onde as misturas reacionais

Um sistema pode ser *homogêneo* quando é constituído de uma única fase; pode se *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-

contínuos, apesar de a massa total permanecer constante, as alterações que ocorrem dentro do sistema provocam variações em suas propriedades ao longo do tempo.

Os processos contínuos podem funcionar tanto em estado estacionário como em estado não estacionário ou transiente. Na prática industrial ou em experimentos de laboratório, procura-se conduzir um processo o mais próximo possível do estado estacionário, mas as condições de estado transiente também podem ocorrer nos processos contínuos em diferentes situações, como, por exemplo, na partida ou logo após a realização de alterações nas condições operacionais.

Uma operação ainda pode ser adiabática, isotérmica e não isotérmica. Uma operação é dita *adiabática* quando o sistema é perfeitamente isolado e, conseqüentemente, não realiza trocas de energia com o meio. Uma operação *isotérmica* é aquela em que as temperaturas das correntes de entrada e saída e do conteúdo do sistema são idênticas e não variam durante a transformação física ou química. Isso ocorre quando a quantidade de energia liberada ou absorvida pela reação, por exemplo, para transformar reagentes em produtos, é pequena e não provoca um gradiente de temperatura entre o sistema e suas circunvizinhanças de grandeza suficiente para causar alterações no rendimento do processo. Pode ocorrer também quando a energia é fornecida ou removida por um sistema de troca térmica adequadamente projetado para o sistema onde o processo químico está sendo conduzido. Quando as condições necessárias para uma operação isotérmica não são atingidas, há variações de temperatura durante a transformação e a operação é *não isotérmica*.

Referências

BALZHISER, R. E.; SAMUELS, M. R.; ELIASSEN, J. D. **Chemical engineering thermodynamics: the study of energy, entropy, and equilibrium**. New Jersey: Prentice Hall Int. Series, 1972. 696 p.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2003. 452 p.

HELFFERICH, F. G. **Comprehensive chemical kinetics: kinetics of homogeneous multistep reactions**. v. 38. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2001. 426 p.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology: the gold book**, 2. ed. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>. Acesso em: 10 set. 2013.

MISSEN, R. W.; MIMS, C. A.; SAVILLE, B. A. **Introduction to chemical reaction engineering and kinetics**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 672 p.

SILVEIRA, B. I. **Cinética química das reações homogêneas**. São Paulo: Blucher, 1996. 172 p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. New York: McGraw-Hill, 1975. 632 p.

UPADHYAY, S. K. **Chemical kinetics and reaction dynamics**. New Delhi: Anamaya Publishers, 2006. 256 p.