

Escola de Engenharia de Lorena - USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

Introdução

Reações Irreversíveis são aquelas nas quais pelo menos um dos reagentes é totalmente consumido ao final da reação. Exemplo: Reações Irreversíveis : $A \rightarrow R$

Neste capítulo serão estudadas as equações de velocidade mais comuns para as REAÇÕES IRREVERSÍVEIS A VOLUME CONSTANTE

1 - Reações Irreversíveis de Primeira Ordem

Seja a reação: $A \rightarrow B$ que ocorre até a completa conversão de A em B e cuja equação de velocidade seja do tipo :

$$\boxed{(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A}$$

Esta equação será resolvida por integração entre os limites t_0 (tempo $t =$ zero) e t (tempo $t =$ qualquer ao longo da reação), quando então as concentrações do reagente serão C_{A_0} e C_A , respectivamente.

A integração desta equação conduz a :
$$\boxed{-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{dt} = k \int_{t_0}^t dt}$$
 e
$$\boxed{\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -kt}$$

e a evolução de C_A em função do tempo pode ser representado por :
$$\boxed{C_A = C_{A_0} e^{-kt}}$$

Todas as equações de velocidade de reação também podem ser deduzidas e apresentadas em função da conversão. Deduzindo a equação de velocidade em função de conversão, tem-se que:

$$\boxed{C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}(1 - X_A)}$$
 e
$$\boxed{\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A)}$$
 que integrado conduz a :
$$\boxed{\ln(1 - X_A) = -kt}$$

e em conseqüência tem-se então que :
$$\boxed{\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = \ln(1 - X_A) = -kt}$$

Um caso especial é para o tempo de meia vida da reação ($t_{1/2}$) que é o tempo necessário para que a concentração inicial do reagente caia pela metade (50% de conversão).

Como :
$$\boxed{-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt}$$
 tem-se que :
$$\boxed{\ln \frac{C_{A_0}}{(C_{A_0}/2)} = kt_{1/2}}$$
 e daí
$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}} \quad (5)$$

Caso se deseja calcular o tempo de meia vida a partir de concentrações e tempos de reação já conhecidos, tem-se que :

a $t = t_1$:
$$\boxed{\ln \frac{C_{A_1}}{C_{A_0}} = -kt_1}$$
 e a $t = t_2$:
$$\boxed{\ln \frac{C_{A_2}}{C_{A_0}} = -kt_2}$$
 onde:
$$\boxed{t_{1/2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_{A_1}}{C_{A_2}}} \quad (6)$$

Escola de Engenharia de Lorena - USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

2- Reações Irreversíveis de Segunda Ordem

As reações irreversíveis de 2ª ordem ocorrem quando os expoentes que aparecem elevando os termos de concentração na equação de velocidade somados são iguais a 2.

Estas reações podem ser analisadas de formas diferentes em função das possíveis estequiometrias e concentrações molares iniciais que venham a ser utilizadas, conforme é apresentado a seguir.

2.1 – Primeiro Caso : Estequiometria : 2 A → produtos

$$\text{Lei de Velocidade : } -r_A = kC_A^2$$

Neste caso, tem-se que : $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$ que integrado conduz a : $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt$

Em função da conversão X_A tem-se que : $C_A = C_{A_0}(1 - X_A)$ e $-\frac{dC_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt}$

Onde : $\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}(1 - X_A)^2$ que integrada conduz a : $\frac{1}{C_{A_0}} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A} = kt$

2.2 – Segundo Caso : Estequiometria : A + B → produtos

$$\text{Lei de Velocidade : } -r_A = kC_A C_B$$

2.2.1 – Quando as Concentrações Iniciais são Iguais : $C_{A_0} = C_{B_0}$

Como as concentrações de A e de B são sempre iguais, tem-se que $C_A C_B = C_A^2$, e cai no caso 2.1.

Se a ordem da reação é previamente conhecida, pode-se obter o valor da velocidade específica da reação (normalmente de forma aproximada) desde que se tenha a concentração em dois instantes quaisquer:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{C_{A_2}} - \frac{1}{C_{A_1}} \right) \text{ onde o tempo de meia-reação será dado por:}$$

$$\frac{1}{C_{A_0}/2} = \frac{1}{C_{A_0}} + kt_{1/2} \quad \text{ou} \quad t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A_0}}$$

2.2.2 – Quando as Concentrações Iniciais são Diferentes : $\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = M \neq 1$

Neste caso: $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$

e $C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}(1 - X_A)C_{B_0}(1 - X_B)$ ou $C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0}^2(1 - X_A)(M - X_A)$

Escola de Engenharia de Lorena - USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

Que conduz a seguinte integração: $C_{A_0} \int_0^t k dt = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)(M-X_A)}$

Resolvida à integração, tem-se: $C_{A_0} (M-1)kt = \ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)}$ ou $(C_{B_0} - C_{A_0})kt = \ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_0} C_A}$

Se as concentrações de A e B são conhecidas em dois instantes quaisquer, tem-se:

$$k(t_2 - t_1) = \frac{1}{C_{A_0} - C_{B_0}} \left(\ln \frac{C_{A_2}}{C_{B_2}} - \ln \frac{C_{A_1}}{C_{B_1}} \right)$$

2.2.3 – Se as concentrações iniciais dos reagentes forem pouco diferentes entre si:

Neste caso, a equação $\ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)}$ não pode ser utilizada, pois: $\ln \frac{M-X_A}{M(1-X_A)} \cong \ln 1$ que conduz a uma indeterminação matemática. Esta equação deve ser escrita sob outra forma:

$$kt = \frac{1}{C_{A_0} - C_{B_0}} \left[\ln \left(1 - \frac{C_{A_0} - C_{B_0}}{C_{A_0}} \right) - \ln \left(1 - \frac{C_{A_0} - C_{B_0}}{C_A} \right) \right]$$

Fazendo $C_{A_0} - C_{B_0} = \varepsilon$ e desenvolvendo em série, vem:

$$kt = -\frac{1}{\varepsilon} \left\{ \left[\frac{\varepsilon}{C_{A_0}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon}{C_{A_0}} \right)^2 \dots \right] - \left[\frac{\varepsilon}{C_A} - \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon}{C_A} \right)^2 \dots \right] \right\} \Rightarrow kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} - \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} \right) + \dots$$

2.2.4 – Quando a concentração de um dos reagentes é muito maior do que a do outro:

Por exemplo, se: $\frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} = M \gg 1$. Neste caso, em que o reagente (B) está em grande excesso, há degeneração da ordem reacional, recaindo-se em uma cinética de pseudo-primeira ordem (ver item 2.4).

2.3 – Terceiro Caso : Estequiometria : $A + 2B \rightarrow$ produtos

Lei de Velocidade : $-r_A = kC_A C_B$

Seja a reação: $A + 2B \rightarrow$ Produtos que é de 1ª ordem em relação a A e B, e portanto de 2ª ordem global. Este é o caso de uma reação não elementar.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B = kC_{A_0} (1-X_A) C_{A_0} (M-2X_A)$$

ou: $-\frac{dC_A}{dt} = kC_{A_0}^2 (1-X_A)(M-2X_A)$ ou $\frac{dX_A}{dt} = kC_{A_0} (1-X_A)(M-2X_A)$

Após a integração, tem-se :

$$\ln \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_0} C_A} = \ln \frac{M-2X_A}{M(1-X_A)} = C_{A_0} (M-2)kt, \text{ para } M \neq 2$$

$$e \quad \boxed{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = \frac{1}{C_{A_0}} \frac{X_A}{(1-X_A)} = 2kt}, \text{ para } M = 2$$

Generalizando, tem-se que se a reação química é do tipo $aA + bB \rightarrow \text{Produtos}$ e que obedece

a uma cinética de 2ª ordem expressa por: $-\frac{dC_A}{dt} = akC_A C_B$ a integração conduz a :

$$\boxed{\ln \frac{C_B}{C_A} = \ln \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} + (aC_{B_0} - bC_{A_0})kt}$$

2.4 - Caso Especifico : As Reações de Pseudo Primeira Ordem

Imagine uma reação que tenha uma equação de velocidade que é função da concentração de várias substâncias. Quando esta reação química for realizada numa condição onde todas as concentrações iniciais, exceto uma, são suficientemente altas, o que ocorre é que a concentração baixa de um dos reagentes faz com ele permaneça praticamente constante durante a reação.

Como apenas uma das concentrações varia apreciavelmente durante o experimento, a ordem cinética efetiva se reduz à ordem relativa a uma única substância. Se esta última ordem é unitária, diz-se então que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem neste experimento particular.

3 - Reações Irreversíveis de Terceira Ordem

As reações irreversíveis de 3ª ordem ocorrem quando os expoentes que aparecem elevando os termos de concentração na equação de velocidade somados são iguais a 3. Estas reações são muito raras.

3.1 – Primeiro Caso : Estequiometria : $A + B + D \rightarrow \text{produtos}$

Lei de Velocidade : $-r_A = kC_A C_B C_D$

Tem-se que : $-\dot{r}_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D$ onde $C_{A_0} - C_A = C_{B_0} - C_B = C_{D_0} - C_D$

$$\boxed{C_B = C_{B_0} - C_{A_0} + C_A} \quad \text{e} \quad \boxed{C_D = C_{D_0} - C_{A_0} + C_A}$$

e na equação de velocidade conduzem a : $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A (C_{B_0} - C_{A_0} + C_A)(C_{D_0} - C_{A_0} + C_A)$

A integração por frações parciais fornece:

$$\frac{1}{(C_{B_0} - C_{A_0})(C_{D_0} - C_{A_0})} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{A_0} - C_{B_0})(C_{D_0} - C_{B_0})} \ln \frac{C_{B_0}}{C_B} + \frac{1}{(C_{A_0} - C_{D_0})(C_{B_0} - C_{D_0})} \ln \frac{C_{D_0}}{C_D} = kt$$

Escola de Engenharia de Lorena - USP - Cinética Química

Capítulo 04 – Reações a Volume Constante: Irreversíveis

ou
$$\frac{1}{(C_{A_0} - C_{B_0})(C_{B_0} - C_{D_0})(C_{D_0} - C_{A_0})} \ln \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^{(C_{B_0} - C_{D_0})} \left(\frac{C_B}{C_{B_0}} \right)^{(C_{D_0} - C_{A_0})} \left(\frac{C_D}{C_{D_0}} \right)^{(C_{A_0} - C_{B_0})} = kt$$

3.2 – Segundo Caso : Estequiometria : $2A + B \rightarrow$ Produtos

Lei de Velocidade : $-r_A = kC_A^2 C_B$

Tem-se então que :
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 C_B$$

Onde : $C_{A_0} - C_A = 2(C_{B_0} - C_B)$ ou $C_B = C_{B_0} - \frac{C_{A_0} - C_A}{2}$ e :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \left(C_{B_0} - \frac{C_{A_0} - C_A}{2} \right)$$

As frações parciais neste caso são da forma:

$$\frac{1}{C_A^2 (C_{B_0} - C_{A_0}/2 + C_A/2)} = \frac{\alpha}{C_A^2} + \frac{\beta}{C_A} + \frac{\gamma}{C_{B_0} - C_{A_0}/2 + C_A/2} \quad \text{onde } \alpha, \beta \text{ e } \gamma \text{ são constantes.}$$

E integrado tem-se:

$$\frac{2}{(2C_{B_0} - C_{A_0})} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) + \frac{2}{(2C_{B_0} - C_{A_0})^2} \ln \frac{C_{B_0} C_A}{C_{A_0} C_B} = kt \quad \text{para } M = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \neq 2$$

e
$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = kt \quad \text{para } M = \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} = 2$$

Observação : Se a reação for $2A + B \rightarrow$ Produtos com $C_{A_0} = 2C_{B_0}$

e $-\frac{dC_B}{dt} = kC_A^2 C_B$ tem-se então que : $-\frac{dC_B}{dt} = k(2C_B)^2 C_B = 4kC_B^3$

cuja integração fornece:
$$\frac{1}{C_B^2} - \frac{1}{C_{B_0}^2} = 8kt \quad \text{para } \frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} = 2$$

3.3 – Terceiro Caso : Estequiometria : $A + B \rightarrow$ Produtos

Lei de Velocidade : $-r_A = kC_A C_B^2$

Uma equação de velocidade deste tipo para a estequiometria apresentada é comum para reações não elementares.

Por exemplo, para $A + B \rightarrow$ Produtos tem-se que :
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_B^2 C_A$$

e integrando:
$$\frac{(C_{A_0} - C_{B_0})(C_{B_0} - C_B)}{C_{B_0} C_B} + \ln \frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A} = (C_{A_0} - C_{B_0})^2 kt$$
 para $\frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} \neq 1$

e
$$\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A_0}^2} = 2kt$$
 para $\frac{C_{A_0}}{C_{B_0}} = 1$.

4 - Reações de Ordem Zero:

A reação é de ordem zero, quando a velocidade de conversão é independente da concentração dos materiais. Assim:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k$$
 onde integrando, tem-se:
$$C_{A_0} - C_A = C_{A_0} X_A = kt$$
 para $t < C_{A_0} / k$