

Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 05- Reações a Volume Variável

1 - As Reações Simples Irreversíveis em Reator Descontínuo de Volume Variável

A forma geral da velocidade de transformação de um componente A, nos sistemas reacionais a volume variável é:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d(C_A V)}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{V dC_A + C_A dV}{dt} \right) \quad \text{ou:} \quad \boxed{-r_A = -\frac{dC_A}{dt} + \frac{C_A}{V} \frac{dV}{dt}} \quad (1)$$

Constata-se que dois termos diferentes, C_A e V , devem ser determinados experimentalmente de forma simultânea, para a obtenção de $-r_A$.

Nos reatores a volume variável, pode-se evitar o uso trabalhoso da expressão (1), com 2 termos, pelo uso da fração de conversão (X_A), no lugar da concentração (C_A) como variável primária.

Contudo, tal simplificação só poderá ser efetuada se admitirmos a restrição de que o volume do sistema reacional varia linearmente com a conversão, ou seja:

$$\boxed{V = V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \quad (2) \quad \text{onde:} \quad \boxed{\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}}} \quad (3)$$

Sabendo-se que: $n_A = n_{A_0}(1 - X_A)$, vem:

$$\boxed{C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A_0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} = C_{A_0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}} \quad (4) \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}} \quad (5) \quad \text{ou}$$

$$\boxed{X_A = \frac{1 - (C_A / C_{A_0})}{1 + \varepsilon_A (C_A / C_{A_0})}} \quad (6)$$

Estas equações são válidas para sistemas a volume (ou densidade) variável que satisfazem a hipótese de linearidade. Tal hipótese é aceitável para:

- sistemas isotérmicos a pressão constante em que não ocorram reações em série; e
- sistemas não-isotérmicos que obedeçam à restrição da linearidade.

Com a utilização destas relações, a equação (1) escrita para o reagente A, torna-se:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)} \frac{n_{A_0} d(1 - X_A)}{dt} \quad \text{ou} \quad \boxed{-r_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt}} \quad (7)$$

1.1 - Reações de Ordem Zero:

Para uma reação de ordem zero, em um reator descontínuo a volume variável, tem-se:

$$\boxed{-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = k} \quad (8) \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{C_{A_0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 + \varepsilon_A X_A} = \frac{C_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln(1 + \varepsilon_A X_A) = \frac{C_{A_0}}{\varepsilon_A} \ln \frac{V}{V_0} = kt} \quad (9)$$

1.2 - Reações de Primeira Ordem:

Para as reações monomoleculares de 1ª ordem, em um reator descontínuo a volume variável, a velocidade de transformação do reagente A é:

Escola de Engenharia de Lorena - USP
Cinética Química – Capítulo 05- Reações a Volume Variável

$$\boxed{-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = kC_A} \quad (10)$$

Combinando esta expressão com as equações (5) e (7), vem:

$$\boxed{-r_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = k \frac{C_{A_0}(1 - X_A)}{1 + \varepsilon_A X_A}} \quad (11) \Rightarrow$$

$$\boxed{\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = -\ln(1 - X_A) = -\ln\left(1 - \frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right) = kt} \quad (12)$$

1.3 - Reações de Segunda Ordem:

Para uma reação bimolecular de 2ª ordem dos tipos: $2A \longrightarrow \text{Produtos}$ ou $A + B \longrightarrow \text{Produtos}$, com $C_{A_0} = C_{B_0}$, tem-se:

$$-r_A = kC_A^2 \quad \text{ou} \quad \boxed{-r_A = \frac{C_{A_0}}{1 + \varepsilon_A X_A} \frac{dX_A}{dt} = k.C_{A_0}^2 \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}\right)^2} \quad (13)$$

Simplificando: $\frac{dX_A}{dt} = k.C_{A_0} \frac{(1 - X_A)^2}{1 + \varepsilon_A X_A}$, separando as variáveis e integrando, vem:

$$\int_0^{X_A} \frac{(1 + \varepsilon_A X_A)}{(1 - X_A)^2} .dX_A = k.C_{A_0} \int_0^t dt \quad \text{ou} \quad \boxed{\frac{(1 + \varepsilon_A)X_A}{1 - X_A} + \varepsilon_A \ln(1 - X_A) = k.C_{A_0} .t} \quad (14)$$