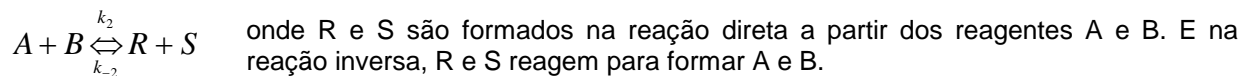


Escola de Engenharia de Lorena - USP

Cinética Química – Capítulo 06 – Reações Reversíveis

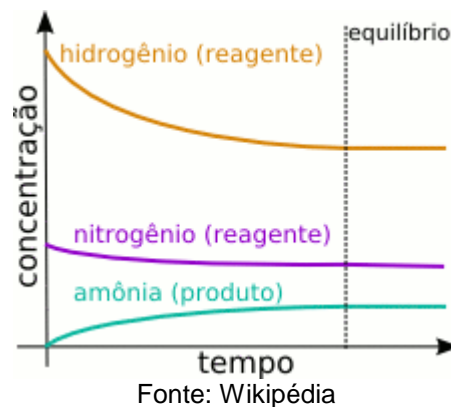
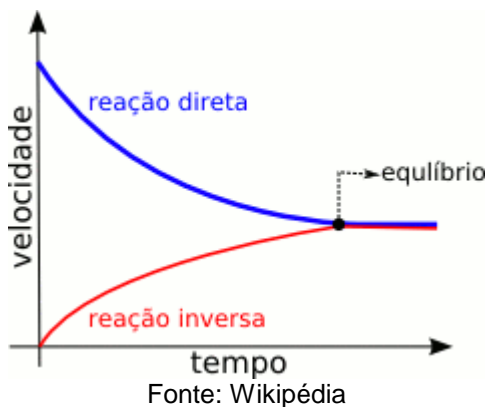
1 – Introdução

Uma reação química reversível ou, mais simplesmente, uma **reação reversível** é uma reação química que ocorre em ambas as direções. Representa-se, de forma genérica, da seguinte maneira:

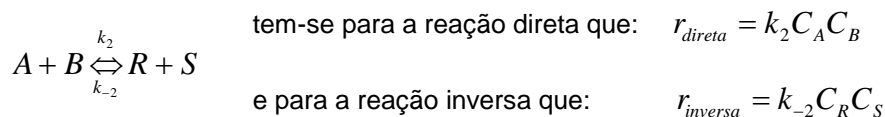


As reações reversíveis são aquelas nas quais, decorrido um tempo de reação, atinge-se o **Equilíbrio Químico**, situação na qual a proporção entre as quantidades de reagentes e produtos da reação química se mantém constante ao longo do tempo, a temperatura constante.

Para um observador externo, a impressão que se tem é que a reação química parou. Entretanto, do ponto de vista microscópico, o que de fato ocorre é que a velocidade da reação direta se iguala a velocidade da reação inversa quando se atinge o equilíbrio químico. Neste momento, a velocidade global da reação química é zero, pois as velocidades das reações direta e inversa se igualam.



Exemplificando para uma reação química elementar de segunda ordem direta e de segunda ordem inversa, cuja estequiometria, seja do tipo:



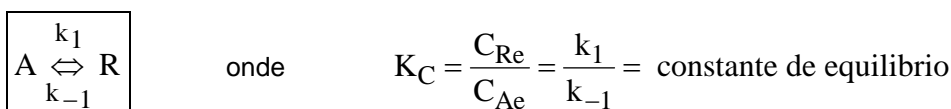
Neste caso, a velocidade da reação é a diferença entre as velocidades da reação direta e inversa, ou seja:

$$\boxed{\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B - k_{-2} C_R C_S}$$

2 – Estudo Cinético pelo Modelo Integral

2.1 - Reações Reversíveis de Primeira Ordem Direta e Inversa:

Este é o caso mais simples de reações reversíveis, no qual:



No equilíbrio químico, tem-se que a velocidade da reação é zero, ou seja: $(-dC_A/dt) = 0$.

Neste caso, a constante de equilíbrio pode-se ser deduzida em função da conversão de A no equilíbrio (X_{Ae}):

$$K_C = \frac{C_{R_e}}{C_{A_e}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{M + X_{A_e}}{1 - X_{A_e}}$$

A equação de velocidade para a reação elementar é: $\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_R$

ou: $C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A_0} (1 - X_A) - k_{-1} (C_{R_0} + C_{A_0} \cdot X_A)$

Considerando $M = \frac{C_{R_0}}{C_{A_0}}$, tem-se que: $\frac{dX_A}{dt} = k_1 (1 - X_A) - k_{-1} (M + X_A)$

Após os ajustes algébricos, realiza-se a integração e obtêm-se:

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{A_e}}\right) = k_1 \left(\frac{M+1}{M+X_{A_e}}\right) \cdot t \quad \text{ou} \quad -\ln\left(\frac{C_A - C_{A_e}}{C_{A_0} - C_{A_e}}\right) = k_1 \left(\frac{M+1}{M+X_{A_e}}\right) \cdot t \quad \text{onde } M = \frac{C_{R_0}}{C_{A_0}}$$

2.2 - Reações Reversíveis de Segunda Ordem Direta e Inversa:

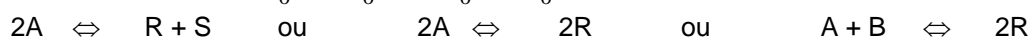
Seja a reação de segunda ordem direta e reversa: $A + B \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} R + S$

A equação de velocidade para a reação elementar é: $\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B - k_{-2} C_R C_S$

Realizando esta reação a partir das seguintes condições iniciais: $C_{A_0} = C_{B_0}$ e $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$, e utilizando o método integral, obtêm-se a seguinte equação matemática para o estudar esta reação:

$$\ln \frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} = 2k_2 \left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1\right) C_{A_0} t$$

Esta condição inicial adotada: $C_{A_0} = C_{B_0}$ e $C_{R_0} = C_{S_0} = 0$, é extensiva para as seguintes situações:



2.3 – Reação Reversível de Primeira Ordem Direta e Segunda Ordem Inversa

Seja a reação

$A \xrightleftharpoons[n=2, k_2]{n=1, k_1} R + S$ onde $C_{B_0} = C_{C_0} = 0$, tem-se que

$$k_1 t = \frac{X_{Ae}}{2 - X_{Ae}} \ln \frac{X_{Ae}}{X_{Ae} - X_A} - \ln \frac{X_{Ae}}{\frac{1 - X_{Ae}}{1 - X_{Ae}} + X_A}$$