

ADRIANO WILLIAN DA SILVA

Fenômenos de Transporte em Sistemas Gasosos Quaternários Reativos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

CURITIBA
2004

Resumo

Este trabalho tem como finalidade apresentar uma análise sobre os efeitos que as reações químicas provocam nos fenômenos de transporte - como por exemplo de massa, momento linear e de energia - em sistemas gasosos quaternários. Para realizar esta análise as reações químicas foram consideradas como sendo processos rápidos, isto é, processos cuja frequência das interações que resultam em reações químicas possui a mesma ordem de grandeza que a frequência das interações elásticas entre os constituintes do sistema.

Dessa forma, as misturas quaternárias analisadas se encontram na última etapa das reações, ou seja, muito próximas ao estado de equilíbrio químico. A partir da segunda aproximação da função de distribuição foi possível determinar a influência das reações sobre os coeficientes de transporte da mistura. Tal influência foi verificada para as reações $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$.

O modelo teórico proposto neste trabalho permitiu, também, a verificação analítica das relações de reciprocidade de Onsager e o estudo da taxa de reação direta e reversa dos sistemas gasosos considerados.

Abstract

The aim of this work is to present an analysis on the effect that the chemical reactions cause in the transport phenomena - such as mass, linear momentum and energy - in quaternary gaseous systems. In order to carry out this analysis the chemical reactions were considered as being fast processes, i.e., processes whose frequency of the interactions that result in reactions is of the same order of the elastic interactions between the constituents of the system.

Thereby, the quaternary mixtures in the last stage of the reactions are analysed, that means the system is very close of the state of chemical equilibrium. In these case, starting from the second approximation to the distribution function it was possible to determine the influence of the chemical reactions on the transport coefficients of the mixture.

The theoretical model proposed in this work allowed the analytic check of the Onsager reciprocal relations and the study of the forward and reverse rates of reactions of the considered gaseous systems.

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus por todos os momentos desta jornada. Ao Professor Dr. Gilberto Medeiros Kremer pela oportunidade que me concedeu de fazer parte do Grupo de Termodinâmica Fenomenológica e Estatística da UFPR, constituindo um exemplo como professor e pessoa.

A Professora Dr. Giselle Munhoz Alves pelo apoio fornecido ao longo da execução deste projeto. Sempre incentivadora e dedicada, foi uma fonte de estímulo constante.

Aos colegas e professores da Pós-Graduação em Física da UFPR e aos colegas de trabalho.

Aos meus familiares.

Finalmente gostaria de expressar os meus agradecimentos aos amigos, Emanuel Santos Júnior e Denize Kalempa, sempre solícitos nos momentos mais difíceis da caminhada.

Sumário

1	Introdução	10
1.1	Histórico	11
1.2	Objetivos	13
2	Cinética Química	14
2.1	Reações Químicas	14
2.2	Afinidade	15
2.3	Potencial Químico	16
2.4	Equilíbrio Químico	18
2.5	Taxas de Reação	18
2.6	Energia de Ativação e Calor da Reação	19
3	Fundamentos da Teoria Cinética	21
3.1	Introdução	21
3.2	Seção de Choque	21
3.3	Leis de Conservação	22
3.4	Reversibilidade Microscópica	24
3.5	Equação de Boltzmann	24
3.6	Equações de Balanço	27
3.7	Método de Chapman-Enskog	30
3.8	Processos Rápidos	31
4	Processos Próximos ao Estado de Equilíbrio Químico	36
4.1	Reações Rápidas	36
4.2	O Termo Reativo	36
4.3	Termos de Produção	38
4.4	A Solução de Primeira Ordem	40
4.5	A Lei da Taxa de Reação	42
4.6	O Coeficiente de Viscosidade	44
4.7	Os Coeficientes de Difusão	44
4.8	A Condutividade Térmica	45
4.9	A Razão de Termo-difusão	47
4.10	Relações de Reciprocidade de Onsager	47

5	Resultados e Conclusões	48
5.1	Sistemas Gasosos Quaternários Inertes	48
5.2	Sistemas Gasosos Quaternários Reativos	52
5.3	Resumo	61

Lista de Figuras

5.1	Diagrama de μ^I em função da temperatura, sendo μ^I a viscosidade de cisalhamento de uma mistura quaternária inerte composta por H , H_2 , $H\alpha$ e α , com $\alpha = Cl$ (a) e $\alpha = Br$ (b).	49
5.2	Diagrama de λ^I em função da temperatura, sendo λ^I a condutividade térmica de uma mistura quaternária inerte composta por H , H_2 , $H\alpha$ e α , com $\alpha = Cl$ (a) e $\alpha = Br$ (b).	50
5.3	Diagrama de $D_{\alpha\beta}^I$ em função da temperatura, sendo $D_{\alpha\beta}^I$ os coeficientes de difusão de uma mistura quaternária inerte composta por H , H_2 , $H\alpha$ e α , com $\alpha = Cl$ (a) e $\alpha = Br$ (b).	51
5.4	Diagrama de μ^* , a viscosidade de cisalhamento adimensional, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e $E^* = -3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^* = 3,80$ e $E^* = -3,80$	53
5.5	Diagrama de λ^* , a condutividade térmica adimensional, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e $E^* = -3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^* = 3,80$ e $E^* = -3,80$	54
5.6	Diagrama de k_T^α , a razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando: (a) $E^* = 3,77$; (b) $E^* = -3,77$	55
5.7	Diagrama de k_T^α , a razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando: (a) $E^* = 3,80$; (b) $E^* = -3,80$	56
5.8	Diagrama de $D_{\alpha\beta}$, os coeficientes de difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando: (a) $E^* = 3,77$; (b) $E^* = -3,77$	57
5.9	Diagrama de $D_{\alpha\beta}$, os coeficientes de difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando: (a) $E^* = 3,80$; (b) $E^* = -3,80$	57
5.10	Diagrama de k_d^* , o coeficiente adimensional da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e $E^* = -3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^* = 3,80$ e $E^* = -3,80$	58

5.11	Diagrama de k_r^* , o coeficiente adimensional da taxa de reação reversa, em função da energia de ativação adimensional da reação reversa das reações $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando: (a) $E^* = 3,77$ e quando (b) $E^* = -3,77$	58
5.12	Diagrama de k_r^* , o coeficiente adimensional da taxa de reação reversa, em função da energia de ativação adimensional da reação reversa das reações $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando: (a) $E^* = 3,80$ e quando (b) $E^* = -3,80$	59
5.13	Diagrama de \mathcal{T}^* , a taxa adimensional de reação, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e quando $E^* = -3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^* = 3,80$ e quando $E^* = -3,80$	59

Lista de Tabelas

5.1	Massas e diâmetros moleculares.	49
5.2	Razão de termo-difusão da mistura inerte de H_2 , Cl , HCl e H	51
5.3	Razão de termo-difusão da mistura inerte de H_2 , Br , H e HBr	51

Capítulo 1

Introdução

A equação de Boltzmann é a equação fundamental nos processos que envolvem a cinética dos gases. Nas situações de equilíbrio termodinâmico, a função de distribuição das velocidades de Maxwell satisfaz a equação de Boltzmann. Quando o sistema gasoso se afasta do equilíbrio termodinâmico, os movimentos moleculares e as colisões entre as moléculas tendem a levá-lo à uniformidade, caracterizando os fenômenos de transporte do sistema. Em um sistema gasoso podem ser citados, entre outros, os fenômenos da: difusão, resultante do transporte de massa de uma região à outra; viscosidade, resultante do transporte de momento linear e condutividade térmica, resultante do transporte de energia.

Tradicionalmente é utilizado o método de Chapman-Enskog [1, 2] para determinar os coeficientes de transporte de um sistema. Por meio deste método, a solução da equação de Boltzmann é obtida através de uma expansão da função de distribuição em termos de um parâmetro de perturbação θ , tal que o inverso de θ fornece a frequência de colisões. Se θ é muito pequeno, o sistema se comporta como um contínuo atingindo rapidamente o estado de equilíbrio. O parâmetro de expansão está relacionado a Kn , número de Knudsen [4], definido como a razão adimensional entre o livre caminho médio e um comprimento característico para a variação das grandezas macroscópicas. O método de Chapman-Enskog é utilizado na região dominada pelas colisões, onde Kn tende a zero e o desvio da função de distribuição de velocidades em relação à função de Maxwell é relativamente pequeno.

Através do método de Chapman-Enskog pode-se resolver a equação de Boltzmann dividindo-a em dois grupos: o primeiro grupo relaciona-se aos fenômenos rápidos - do qual fazem parte os processos colisionais; o outro grupo, relaciona-se aos processos lentos - caracterizados por tempos de relaxação da mesma ordem dos processos hidrodinâmicos. Os processos rápidos são, portanto, responsáveis pelo estabelecimento do equilíbrio do sistema e os processos lentos pela perturbação da função de distribuição, afastando o sistema do equilíbrio.

O método de Chapman-Enskog só pode ser aplicado para misturas quando há uma separação bem definida entre os processos lentos e rápidos. De modo geral, escreve-se os processos lentos no lado esquerdo e os processos rápidos no lado direito da equação de Boltzmann. Os resultados encontrados através do método de Chapman-Enskog têm uma concordância muito boa com a termodinâmica linear dos processos irreversíveis.

1.1 Histórico

O estudo das reações químicas em sistemas gasosos através da teoria estatística e da teoria cinética começou no final dos anos 40, com os trabalhos de Kramers [5], Prigogine e Xhrouet [6], Prigogine e Mahieu [7]. Nos dois últimos trabalhos, os autores concluíram que as reações químicas perturbavam a função de distribuição de velocidades do gás, o que até então não era admitido.

Inicialmente, Prigogine e Xhrouet analisaram a reação irreversível $A + A \rightarrow B + C$, assumindo que os constituintes do sistema possuíam apenas energia de translação. Na etapa inicial, somente os constituintes A eram levados em consideração e as colisões podiam ser elásticas ou reativas. No método proposto por Prigogine, a probabilidade de ocorrer uma colisão reativa entre duas partículas A era definida por \mathcal{P} e desta forma a probabilidade de uma colisão ser elástica era simplesmente $(1 - \mathcal{P})$. Neste trabalho, o fato mais importante foi admitir que na solução da equação de Boltzmann a probabilidade de uma colisão ser reativa era pequena e da mesma ordem do parâmetro de expansão θ de Enskog [1]. Para determinar a solução da equação de Boltzmann, Prigogine e Xhrouet usaram o método de Chapman-Enskog considerando a segunda aproximação da função de distribuição e expandindo o desvio da função de distribuição em polinômios de Sonine. Além disso, consideraram que os produtos e o calor de reação não afetavam a função de distribuição de A e com este modelo bastante simplificado, determinaram a taxa de reação química fora do equilíbrio para duas seções de choque: uma função do tipo degrau e outra que levava em conta a energia de ativação.

Posteriormente, Prigogine e Mahieu [7] utilizaram o método anterior no estudo de uma mistura envolvendo três constituintes: $A_0 + B \rightleftharpoons A_1 + B$, considerando o calor de reação da mistura. Obtiveram como resultado uma expressão para a taxa de reação que além da energia de ativação, dependia do calor de reação e fornecia valores distintos para cada tipo de reação, exotérmica ou endotérmica.

Em 1951, Present [8] propôs uma seção de choque reativa que fornecia resultados mais compatíveis com a realidade. Para isso considerou que as moléculas ao se chocarem deveriam estar a uma distância menor que a própria distância entre seus centros. Esse modelo de seção de choque, denominado de "linha-de-centro", conduz exatamente ao resultado obtido por Arrhenius para a taxa da reação em equilíbrio. Neste mesmo ano, Takayanagi [9] estudou a perturbação da função de distribuição em sistemas gasosos quaternários reativos em equilíbrio e verificou que, exceto quando a razão das massas e das concentrações são grandes, os efeitos produzidos pelas reações na função de distribuição das velocidades são pequenos.

Em 1960, Ross e Mazur [10] providenciaram aproximações formais para o estudo dos efeitos fora do equilíbrio. Analisaram a solução perturbada da equação de Boltzmann para reações químicas bimoleculares em gases com e sem graus de liberdade internos, e mostraram que a validade da lei de ação de massas era mais restritiva que a validade das leis de Fick, Fourier e Navier-Stokes, que por sua vez estabelecem uma relação linear entre as forças termodinâmicas e os fluxos.

Em 1969, Shizgal e Karplus [11] e [13]-[15] calcularam a correção para a taxa de reação de sistemas gasosos, que interagiam conforme $A + A \rightarrow \text{produtos}$, usando a solução de segunda ordem da equação de Boltzmann. Para isso, utilizaram-se do método de Chapman-Enskog e

expandiram a função de distribuição em termos dos polinômios de Sonine. Shizgal e Karplus realizaram primeiramente um trabalho investigativo sobre a convergência destes polinômios. Com essa metodologia estudaram as reações $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ no estado inicial, quando a afinidade do sistema é muito grande e os produtos da reação podem ser desconsiderados. Esta análise foi realizada para processos isotérmicos e não-isotérmicos.

Napier [12] e Shizgal [16, 17], na década de 90, desenvolveram um estudo detalhado do papel das temperaturas das espécies e da ordem de magnitude dos efeitos reativos para sistemas do tipo $A + A \rightleftharpoons B + B$ com e sem reações reversas tanto quanto o sistema $A + C \rightarrow \text{produtos}$. Para pequenos valores de energia de ativação o resultado para a reação $A + A \rightarrow B + B$, quando não há produtos, não coincide com aqueles obtidos para $A + A \rightarrow \text{produtos}$. Tal concordância só se verifica para grandes valores de energia de ativação. Os resultados da reação $A + A \rightleftharpoons B + B$, considerando apenas a reação reversa, não coincidem com aqueles obtidos para a reação $A + A \rightarrow B + B$.

Num artigo comemorativo aos 60 anos do aniversário de Boltzmann, Nernst [18] relatou o fato de que em misturas de gases reativos a condutividade térmica pode assumir valores significativamente altos. Ele estudou o efeito da difusão na condutividade térmica para a dissociação de gases através de um modelo bastante simplificado, obtendo uma expressão para a condutividade térmica em função da condutividade sem reação e da condutividade oriunda da reação.

Na década de 50 uma série de trabalhos sobre a condutividade térmica de gases reativos foram publicados. Na primeira metade da década predominam os artigos de Frank et al [19]-[20] e [22], enquanto na outra metade surgem os estudos desenvolvidos por Butler e Brockaw [23]-[25]. A maioria destes trabalhos concentra-se na dissociação de gases diatômicos e os resultados encontrados para a condutividade térmica de misturas gasosas reativas no equilíbrio químico são superiores aqueles encontrados para a condutividade térmica na ausência de reações químicas.

No ano de 1976, Eu e Li [26] usaram o procedimento da linearização das equações dos momentos obtidos da equação de Boltzmann e mostraram que para misturas inertes os coeficientes de transporte obtidos pelo método dos momentos de Grad coincidem com os resultados teóricos obtidos pelo método de Chapman-Enskog.

Além dos trabalhos descritos anteriormente, que analisam na maioria das vezes apenas um coeficiente de transporte, há em alguns artigos a análise do conjunto de fenômenos de transporte que uma mistura pode apresentar. Dentre eles, destacam-se os artigos de Zhdanov e Skachkov [27]-[30] e Alexeev, Chikhaoui e Grushin [31, 32]. Em 1971, Zhdanov e Skachkov desenvolveram um esquema para analisar os processos de transporte fora do equilíbrio em reações bimoleculares do tipo $A + B \rightleftharpoons C + D$. Através da expansão em série de polinômios de Hermite da função de distribuição de primeira ordem, foram obtidos os coeficientes de transporte da mistura de quatro constituintes, concluindo-se que a contribuição das colisões reativas pode ser apreciável para a viscosidade e condutividade térmica para energias de ativação cerca de quatro vezes inferior à energia térmica média. No caso de misturas binárias, esta contribuição é negativa. Com base no método de Chapman-Enskog, Alexeev [32] analisou os coeficientes de transporte para uma mistura fora do equilíbrio e obteve no limite de alta energia de ativação resultados que coincidem com os obtidos da teoria clássica de Chapman-Enskog.

Popielawski [33] em 1985 analisou o coeficiente de viscosidade da reação $A + A \rightarrow$

produtos. Para isso, utilizou a aproximação de terceira ordem para resolver a equação de Boltzmann. Empregando a teoria desenvolvida por Prigogine, verificou que a contribuição obtida devido a reação química é significativa para energias de ativação da mesma ordem da energia térmica média dos constituintes.

Em 1998, Kremer e Müller [34] elaboraram uma teoria termodinâmica estendida relativística para misturas de gases quimicamente reativos. Mostraram que considerando as partículas sem estrutura interna, no limite não-relativístico a pressão dinâmica era diferente de zero e a viscosidade volumétrica obtida era proporcional ao quadrado do calor de reação. Este resultado foi confirmado posteriormente por Kremer e Müller [35] usando uma teoria termodinâmica estendida não-relativística com reações químicas.

Em 2003, Alves e Kremer [36] realizaram um estudo completo sobre os coeficientes de transporte para sistemas gasosos reativos binários próximos ao estado de equilíbrio químico. Fazendo uso do método de Chapman-Enskog e expandido as funções distribuição de velocidade em termos dos polinômios de Sonine, Alves e Kremer obtiveram concordância, para altas energias de ativação, dos coeficientes de transporte para misturas reativas com aqueles encontrados através do método de Chapman-Enskog para misturas inertes.

1.2 Objetivos

Com este trabalho pretende-se estudar os efeitos das reações químicas em sistemas gasosos quaternários próximos ao estado de equilíbrio químico. Para isso, será utilizada a teoria cinética dos gases, que tem como ponto de partida a equação de Boltzmann. A obtenção da solução dessa equação, que permitirá analisar as propriedades de transporte do sistema, dar-se-á mediante a aplicação do método de Chapman-Enskog. Em específico, deseja-se determinar os seguintes coeficientes de transporte do sistema gasoso reativo: viscosidade de cisalhamento, condutividade térmica e difusão. Tais coeficientes serão obtidos, também, quando os sistemas gasosos são considerados inertes, possibilitando dessa forma uma comparação entre os coeficientes de transporte das misturas inertes e reativas. Um sistema gasoso reativo próximo ao estado de equilíbrio caracteriza-se pelo fato dos eventos reativos possuírem um número de Knudsen de mesma ordem de grandeza que os eventos elásticos.

Como exemplos de sistemas gasosos quaternários reativos podem ser citados: $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$. O primeiro sistema reativo apresentado foi investigado por Shizgal e Karplus [14] e o que se propõe aqui é empregar o método de Chapman-Enskog para encontrar os parâmetros necessários à análise dos coeficientes de transporte de ambos os sistemas.

Os modelos teóricos utilizados para descrever os processos de transporte em misturas de gases reativos são úteis para a previsão de diversos parâmetros característicos de escoamentos próximos a aeronaves na reentrada da atmosfera terrestre, de combustão de gases em turbinas e de diversos problemas de aerotermodinâmica e dinâmica de gases fora do equilíbrio. Os efeitos que surgem em sistemas fora do equilíbrio, como por exemplo em fluxos hipersônicos, ondas de choque, plasmas e combustão de gases são objetos de estudo da teoria cinética dos gases. Há, também, aplicações da teoria cinética reativa na astrofísica, no estudo do escape de espécies químicas da atmosfera terrestre [37] e na propagação do som e espalhamento da luz em sistemas gasosos reativos.

Capítulo 2

Cinética Química

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos relacionados ao estudo da termodinâmica dos processos reativos. Tais conceitos são os seguintes: extensão da reação e afinidade, úteis para analisar a direção em que a reação química ocorre; energia de Gibbs e potencial químico, que são determinantes para a análise da evolução dinâmica da reação e as taxas de reação, que informam sobre a conversão dos reagentes em produtos e vice-versa.

2.1 Reações Químicas

As reações químicas representam um dos processos que movem um sistema em direção ao equilíbrio dinâmico, sendo que nesta situação não há variação líquida na concentração dos reagentes e dos produtos e podemos escrever para uma reação genérica,



as seguintes relações:

$$\frac{dx_A}{-1} = \frac{dx_B}{-1} = \frac{dx_C}{1} = \frac{dx_D}{1} \equiv d\zeta, \quad (2.2)$$

sendo:

- x_α , a **fração molar** do constituinte α - a razão entre o número de moles do constituinte α e o número total de moles, n_α/n ;
- $d\zeta$, a variação das frações molares de cada constituinte provocada pelas reações;
- ζ , uma variável de estado conhecida como **extensão da reação ou grau de avanço** [38], considerada a base da descrição termodinâmica das reações químicas.

A extensão da reação ζ determina o progresso de uma reação. Quando $\zeta = 0$, há somente reagentes e quando $\zeta = 1$, todos os reagentes foram convertidos em produtos.

Na relação (2.2), cada número que aparece dividindo a fração molar corresponde ao **coeficiente estequiométrico** [38, 39] da espécie, denotado por ν_α . Por convenção, os reagentes têm coeficientes negativos e os produtos têm coeficientes positivos, de tal forma que para a reação genérica citada: $\nu_A = \nu_B = -\nu_C = -\nu_D = -1$.

Define-se a **velocidade da reação** [38, 39] como a taxa pela qual a extensão da reação varia com o tempo, por unidade de volume V

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\zeta}{dt}. \quad (2.3)$$

A velocidade da reação v indica também a direção da reação, permitindo concluir se a reação é direta ou reversa. Neste caso, se $d\zeta/dt > 0$, a reação é direta ($A + B \rightarrow C + D$) e no caso contrário, $d\zeta/dt < 0$, a reação é reversa ($C + D \rightarrow A + B$).

2.2 Afinidade

A equação de Gibbs [40] relaciona a variação da energia total do sistema U às variações da entropia total S , do volume V e do número de partículas N_α

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha}. \quad (2.4)$$

Nesta equação, p , T e μ_{α} representam a pressão, a temperatura e o potencial químico do constituinte α , respectivamente. Ao serem consideradas as grandezas por partícula

$$u \equiv \frac{U}{N}, \quad s \equiv \frac{S}{N}, \quad (2.5)$$

onde N é o número total de partículas, obtém-se pela substituição de (2.5) em (2.4), a seguinte representação para a equação de Gibbs

$$du = Tds + \frac{p}{n^2} dn + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dx_{\alpha}, \quad (2.6)$$

em que a densidade do número de partículas n é determinada pela razão entre o número total de partículas e o volume total.

Fazendo a substituição em (2.6) da fração molar pela extensão da reação (2.2) obtém-se

$$ds = \frac{1}{T} \left(du - \frac{p}{n^2} dn - \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} d\zeta \right). \quad (2.7)$$

Caso o sistema troque apenas energia com a vizinhança, constituindo um sistema fechado, é possível identificar duas contribuições distintas em (2.7). Uma está relacionada aos processos que ocorrem em equilíbrio, considerados reversíveis, cuja contribuição à variação da entropia se deve apenas à variação da quantidade de calor trocada pelo sistema, ou seja, equivalente à

$$d_e s = \frac{1}{T} \left(du - \frac{p}{n^2} dn \right). \quad (2.8)$$

A outra contribuição à entropia está relacionada aos processos irreversíveis, como são, por exemplo, as reações químicas

$$d_i s = -\frac{1}{T} \left(\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} d\zeta \right), \quad (2.9)$$

e neste tipo de processo a segunda lei da termodinâmica estabelece que a variação da entropia deve ser positiva

$$d_i s \geq 0. \quad (2.10)$$

A termodinâmica dos processos irreversíveis procura relacionar a produção positiva de entropia às forças e fluxos termodinâmicos. Sendo que, da mesma forma que o gradiente de temperatura é a força responsável pelo fluxo de calor, a **afinidade** [38]

$$\mathcal{A} \equiv - \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}, \quad (2.11)$$

é a força responsável pela ocorrência das reações químicas.

O desenvolvimento da formulação termodinâmica da afinidade está baseado no conceito de potencial químico introduzido por Gibbs. De forma que em situações nas quais essa variável difere de zero, há uma sucessão de reações até que os potenciais químicos dos produtos se igualem aos potenciais químicos dos reagentes. A partir desse momento, há um equilíbrio entre as reações diretas e as reversas de tal forma que a composição do sistema não varia mais. Portanto, quanto maior for a afinidade, maior será o desvio do estado do sistema em relação ao estado de equilíbrio químico.

A segunda lei da termodinâmica, então, pode ser escrita assim:

$$\frac{d_i s}{dt} = \frac{1}{T} \mathcal{A} \frac{d\zeta}{dt} \geq 0, \quad (2.12)$$

e dessa forma, a produção de entropia devido às reações químicas é expressa como o produto de uma força termodinâmica e de um fluxo termodinâmico. O fluxo, $d\zeta/dt$, representa a conversão de reagentes em produtos (ou vice-versa), provocado pela existência da força afinidade, \mathcal{A}/T . No estado de equilíbrio, a produção de entropia é nula e tanto o fluxo quanto a força correspondente são nulos.

O sinal da afinidade pode ser usado para indicar a direção da reação. No caso da reação genérica



tem-se que a afinidade é expressa pela relação

$$\mathcal{A} = \mu_A + \mu_B - \mu_C - \mu_D. \quad (2.14)$$

Conseqüentemente para satisfazer a segunda lei, equação (2.12), é necessário que a relação $\mathcal{A} d\zeta/dt \geq 0$ seja satisfeita. Assim, caso $\mathcal{A} > 0$ a reação procederá para a direita, enquanto que se $\mathcal{A} < 0$, a reação procederá para a esquerda.

2.3 Potencial Químico

A evolução de um sistema fechado, onde a pressão e a temperatura são mantidas constantes, para um estado de equilíbrio ocorrerá sempre na direção de minimização da energia livre de Gibbs [38, 39] total

$$G \equiv U + pV - TS, \quad (2.15)$$

isto é, são consideradas espontâneas as reações para as quais $\Delta G < 0$.

O mínimo da energia de Gibbs ocorre quando a composição do sistema corresponde ao equilíbrio. Portanto, se G diminui quando a reação procede, a reação tem uma tendência espontânea em converter reagentes em produtos. Caso contrário, a reação reversa é espontânea.

A energia livre de Gibbs por partícula de uma mistura é obtida dividindo-se (2.15) pelo número total de partículas da mistura

$$g = \frac{G}{N} = u - Ts + \frac{p}{n}. \quad (2.16)$$

Diferenciando (2.16) e simplificando o resultado com o uso de (2.6) obtém-se a seguinte equação

$$dg = -sdT + \frac{1}{n}dp + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dx_{\alpha}. \quad (2.17)$$

Como a energia livre de Gibbs específica g é função da pressão p , da temperatura T e da fração molar x_{α} , é possível escrever as seguintes relações

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{p, x_{\alpha}} \equiv -s, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T, x_{\alpha}} \equiv \frac{1}{n}, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial x_{\alpha}} \right)_{T, p, x_{\beta} \neq x_{\alpha}} \equiv \mu_{\alpha}. \quad (2.18)$$

A relação (2.18)_c define o **potencial químico** [38]-[40, 41], identificado por μ_{α} . O potencial químico informa como varia a energia livre de Gibbs de um sistema cuja pressão e temperatura são constantes quando a quantidade de alguma substância é modificada por meio das reações químicas. Portanto se $\mu_{\alpha} < 0$, então $\Delta G < 0$ no caso de N_{α} aumentar. Assim, o potencial químico desempenha um papel muito importante no estudo do equilíbrio químico.

Considerando a extensão da reação definida em (2.2) e um sistema cuja pressão e temperatura são constantes, a relação (2.17) pode ser escrita da seguinte forma

$$(dg)_{p, T} = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} d\zeta, \quad (2.19)$$

o que leva a uma expressão para a energia livre de Gibbs, análoga à (2.18)_c

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \zeta} \right)_{p, T} = -\mathcal{A} = \sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha} = \mu_C + \mu_D - \mu_A - \mu_B. \quad (2.20)$$

Se em alguma etapa da reação $\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$, não haverá mais uma direção de reação predominante e o sistema terá atingido o estado de equilíbrio químico, o que matematicamente pode ser expresso como

$$\sum_{\alpha} \nu_{\alpha} \mu_{\alpha}^{eq} = 0 \rightarrow \mu_A^{eq} + \mu_B^{eq} = \mu_C^{eq} + \mu_D^{eq}. \quad (2.21)$$

O índice *eq* em (2.21) denota o valor em equilíbrio da grandeza especificada.

Para um gás monatômico ideal, o potencial químico é definido pela relação [41]

$$\mu_\alpha = \epsilon_\alpha - kT \left[\frac{3}{2} \ln T - \ln(n_\alpha) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m_\alpha k}{h^2} \right) \right], \quad (2.22)$$

em que m_α e ϵ_α são respectivamente a massa e a energia de formação da espécie α e $k = 1,38 \times 10^{-23} J/K$ e $h = 6,6 \times 10^{-34} J/s$ são respectivamente as constantes de Boltzmann e de Planck.

2.4 Equilíbrio Químico

Através da segunda lei da Termodinâmica, equação (2.12), verifica-se que quando os fluxos termodinâmicos se anulam, a produção de entropia também se anula, caracterizando o estado de equilíbrio do sistema. Isto é, se

$$\mathcal{A} = - \sum_\alpha \nu_\alpha \mu_\alpha = 0, \quad (2.23)$$

diz-se que o sistema encontra-se no estado de equilíbrio químico. Neste caso, as equações (2.23) e (2.21) são equivalentes.

A condição (2.23) mostra que uma afinidade diferente de zero produz reações químicas até o instante em que o potencial químico dos reagentes e dos produtos se igualam, da mesma forma que o gradiente da temperatura dirige o fluxo de calor até a diferença da temperatura se anular.

Quando o sistema atinge o equilíbrio químico pode-se verificar através da substituição de (2.22) em (2.23) que

$$e^{-E/kT} = \left(\frac{m_C m_D}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{n_A^{eq} n_B^{eq}}{n_C^{eq} n_D^{eq}} = K(T), \quad (2.24)$$

em que $E = (\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_C - \epsilon_D)$. A grandeza, $K(T)$, é uma função que depende exclusivamente da temperatura, chamada de **constante de equilíbrio** [38, 39]. A relação (2.24) é conhecida como **lei da ação das massas** [38, 39] e mostra como as densidades parciais em equilíbrio se relacionam à temperatura e a outras quantidades que são constantes no sistema, como as massas e as energias de formação ϵ_α .

Substituindo (2.22) e (2.24) em (2.11), obtém-se uma relação em que a afinidade depende das densidades parciais e da temperatura

$$\mathcal{A} = kT \ln \left(\frac{n_A n_B n_C^{eq} n_D^{eq}}{n_C n_D n_A^{eq} n_B^{eq}} \right), \quad (2.25)$$

no caso em que se considera a reação genérica $A + B \rightleftharpoons C + D$.

2.5 Taxas de Reação

Em situações próximas ao estado de equilíbrio, chamadas de regime linear, o formalismo termodinâmico pode ser usado para demonstrar que as taxas de reação estão linearmente relacionadas às afinidades.

A derivada temporal da extensão da reação está relacionada à **taxa de reação** [38]-[42, 43], grandeza que fornece informações sobre o número de eventos reativos por unidade de tempo. A taxa de reação está relacionada tanto à conversão de reagentes em produtos como à de produtos em reagentes, pois ambas as reações - direta e reversa - ocorrem simultaneamente. A variação líquida da taxa de reação expressa a própria velocidade da reação

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\zeta}{dt} = \mathcal{T}_d - \mathcal{T}_r, \quad (2.26)$$

onde \mathcal{T}_d e \mathcal{T}_r são as taxas de reação direta e reversa, respectivamente.

Como as reações químicas dependem de colisões, as taxas de reação são proporcionais ao produto das densidades de partículas de cada espécie. No caso da reação genérica



a taxa da reação direta e a taxa da reação reversa são representadas respectivamente pelas equações

$$\mathcal{T}_d = k_d n_A n_B \quad \mathcal{T}_r = k_r n_C n_D, \quad (2.28)$$

onde k_d e k_r são constantes de proporcionalidade denominadas **constantes ou coeficientes das taxas** [38, 43] e n_α indica a densidade do número de partículas da espécie α . De um modo geral, quando em equilíbrio químico, esses coeficientes dependem apenas da temperatura.

No estado de equilíbrio químico, caracterizado pelo fato da velocidade da reação ser nula, as taxas de reações - direta e reversa - são iguais:

$$k_d n_A^{eq} n_B^{eq} = k_r n_C^{eq} n_D^{eq}. \quad (2.29)$$

A relação acima é conhecida como **princípio do balanço detalhado**, e afirma que no estado de equilíbrio qualquer processo molecular e o reverso desse processo ocorrerão - em média - à mesma taxa [42].

Combinando o princípio do balanço detalhado (2.29) com a lei da ação de massas (2.24), pode-se expressar a constante de equilíbrio $K(T)$ como uma relação entre as constantes das taxas das reações direta e reversa

$$K(T) = \frac{n_C^{eq} n_D^{eq}}{n_A^{eq} n_B^{eq}} = \frac{k_d}{k_r}. \quad (2.30)$$

2.6 Energia de Ativação e Calor da Reação

Arrhenius deu uma grande contribuição ao estudo da cinética química. Em seu trabalho mostrou que a constante da taxa de reação - para muitos casos - depende apenas da temperatura. Tal relação é chamada de **equação de Arrhenius** [38]-[40], [43]

$$k = k_0 e^{-\epsilon/kT}, \quad (2.31)$$

sendo: k_0 o fator pré-exponencial, relacionado à frequência com que ocorrem as colisões reativas; $e^{-\epsilon/kT}$ o fator exponencial, relacionado à probabilidade da ocorrência das reações, isto é, à fração do número total de espécies que possuem energia mínima para desencadear uma reação química.

Neste modelo para haver reações é preciso primeiramente que duas partículas colidam. Se durante o choque, os reagentes possuírem energia mínima igual à **energia de ativação** ϵ e ainda se a orientação relativa dessas partículas for favorável, a reação acontece.

A energia de ativação ou calor de ativação é a energia mínima necessária para que a reação se desenvolva, estando relacionada à energia de formação ϵ_α de cada molécula participante da reação.

Seja o sistema reativo reversível



a relação que se estabelece entre as energias de formação e o **calor de reação**, E , que é a energia liberada ou absorvida durante a reação é a seguinte:

$$E = \epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_C - \epsilon_D \quad (2.33)$$

sendo, ϵ_A , ϵ_B , ϵ_C e ϵ_D , a energia de formação das espécies A , B , C e D , respectivamente.

No caso de $E > 0$, ocorre liberação de calor e a reação é chamada de **exotérmica**, sendo exemplos comuns as reações que envolvem combustão. Por outro lado, se $E < 0$, é necessário haver absorção de calor para que a reação ocorra. Neste caso a reação é denominada endotérmica.

A equação (2.33) pode ser expressa de outra forma

$$E = \epsilon_r - \epsilon_d, \quad (2.34)$$

onde ϵ_r é a energia de ativação para a reação reversa e ϵ_d é a energia de ativação para a reação direta.

Capítulo 3

Fundamentos da Teoria Cinética

Neste capítulo apresenta-se a metodologia empregada para encontrar a solução do problema, que consiste em verificar os efeitos que as reações químicas provocam nos processos de transporte de momento e energia em um sistema gasoso quaternário próximo ao estado de equilíbrio químico. O estudo desse sistema é realizado com base na teoria cinética [1, 2], que leva em consideração as colisões entre os constituintes do gás.

3.1 Introdução

Diferente de um sólido ou líquido, as moléculas de um gás - de baixa densidade - estão separadas umas das outras por grandes distâncias, quando comparadas, por exemplo, a um diâmetro molecular e se movem livremente dentro do recipiente que as contém. O movimento da molécula só é modificado quando esta colide com outra molécula ou com as paredes do recipiente. O trajeto que cada molécula do gás percorre entre duas colisões sucessivas é chamada de **livre caminho médio**. No caso das moléculas serem caracterizadas como esferas rígidas, o movimento executado pela molécula durante um livre caminho médio está livre de qualquer influência das outras moléculas. A teoria cinética considera que a maioria das colisões que ocorrem em gases rarefeitos é do tipo binária, de modo que as colisões entre três ou mais constituintes são desprezadas, o que simplifica o problema significativamente. Os gases rarefeitos que possuem essas características são chamados de **gases ideais**.

3.2 Seção de Choque

Para estudar a interação mútua que ocorre entre duas moléculas colidentes são adotados os modelos de interação molecular, que tentam reproduzir matematicamente o que é observado experimentalmente. Entre os vários modelos de interação, o da esfera rígida perfeitamente lisa e elástica se destaca pela utilidade e pela simplicidade que possui. Neste modelo, r denota a separação entre o centro de duas moléculas quaisquer α e β , e o potencial de interação V tem a forma

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r > d_{\alpha\beta}, \\ \infty, & r < d_{\alpha\beta}. \end{cases} \quad (3.1)$$

onde $d_{\alpha\beta} = (d_\alpha + d_\beta)/2$ é o valor médio dos diâmetros das moléculas que colidem. Neste tipo de interação, a seção transversal diferencial de choque elástico $\sigma_{\alpha\beta}$, entre as moléculas α e β , é proporcional a $d_{\alpha\beta}^2$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{4}d_{\alpha\beta}^2. \quad (3.2)$$

O potencial da esfera rígida é muito apropriado para descrever a interação entre moléculas que não possuam estrutura interna, sendo usado para colisões elásticas que produzam espalhamentos semelhantes aos produzidos por bolas de bilhar.

Em relação às interações que resultam em reações químicas - chamadas de colisões reativas - deve-se considerar que há uma energia pré-colisional mínima para provocar tal evento. Present [8] propôs o modelo de "linha de centros", que estabelece uma seção de choque diferencial σ^* variável para caracterizar tais eventos

$$\sigma_{\alpha\beta}^* = \begin{cases} 0, & \epsilon_{\alpha\beta} < \epsilon^* \\ \frac{1}{4}(d_R^{\alpha\beta})^2 \left(1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\alpha\beta}}\right), & \epsilon_{\alpha\beta} > \epsilon^*. \end{cases} \quad (3.3)$$

sendo: $d_R^{\alpha\beta}$ - o valor médio dos diâmetros das moléculas que participam da colisão reativa; $\epsilon^* = \epsilon/kT$ - a energia de ativação adimensional, que pode ser direta ou reversa, ϵ_d^* e ϵ_r^* , respectivamente e $\epsilon_{\alpha\beta} = m_{\alpha\beta}g_{\alpha\beta}^2/4kT$ - a energia de translação relativa inicial.

O **fator estérico** s é a grandeza que relaciona o diâmetro característico da colisão elástica ao diâmetro da colisão reativa

$$d_R = sd_{\alpha\beta}, \quad (3.4)$$

e seu valor, usualmente, está entre $0 < s \leq 1$, o que torna a seção de choque reativa menor que a elástica.

Dessa forma, as moléculas além de colidirem com energia suficiente, devem possuir geometria de colisão adequada para que as reações químicas sejam desencadeadas. O fator estérico, então, explica porque muitas moléculas apesar de colidirem com energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação não provocam eventos reativos.

3.3 Leis de Conservação

As colisões entre as moléculas do gás podem ser elásticas ou reativas. Para as colisões elásticas serão considerados o potencial e a seção de choque de esferas rígidas, enquanto que para as colisões reativas, será utilizado o modelo de "linhas de centro".

Durante a colisão entre as moléculas, a força que cada uma exerce sobre a outra está dirigida ao longo da linha que une os centros das duas moléculas. Durante o curto período de tempo que ocorre a colisão, as forças externas que porventura possam atuar em cada molécula são consideradas pequenas em relação àquelas que atuam apenas durante a colisão e por isso serão totalmente desconsideradas na dinâmica da colisão. As leis de conservação - massa, momento linear e energia - se aplicam a sistemas gasosos reativos, apenas há que se considerar as características próprias de cada colisão.

Considere uma mistura de gases composta pelos constituintes A , B , C e D , de massas m_A , m_B , m_C e m_D , respectivamente, que reagem conforme a equação abaixo

$$A + B \rightleftharpoons C + D. \quad (3.5)$$

Neste caso há 10 colisões elásticas possíveis - AA , AB , AC , AD , BB , BC , BD , CC , CD , DD - e duas reativas - AB e CD .

A lei da conservação de massa da reação analisada (3.5) é dada por

$$m_A + m_B = m_C + m_D. \quad (3.6)$$

Para as colisões elásticas, a lei de conservação de massa não fornece nenhuma informação adicional, pois neste tipo de colisão as moléculas mantêm suas identidades.

A conservação do momento e a de energia para uma colisão elástica entre os constituintes α e β de velocidades pré-colisionais \mathbf{c}_α e \mathbf{c}_β e pós-colisionais \mathbf{c}'_α e \mathbf{c}'_β são dadas pelas relações:

$$m_\alpha \mathbf{c}_\alpha + m_\beta \mathbf{c}_\beta = m_\alpha \mathbf{c}'_\alpha + m_\beta \mathbf{c}'_\beta, \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 + \frac{1}{2} m_\beta c_\beta^2 = \frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha'^2 + \frac{1}{2} m_\beta c_\beta'^2. \quad (3.8)$$

Caso a colisão seja reativa, como por exemplo na colisão direta $A + B \rightarrow C + D$, as leis de conservação do momento linear e energia são dadas respectivamente pelas equações

$$m_A \mathbf{c}_A + m_B \mathbf{c}_B = m_C \mathbf{c}'_C + m_D \mathbf{c}'_D, \quad (3.9)$$

$$\epsilon_A + \frac{1}{2} m_A c_A^2 + \epsilon_B + \frac{1}{2} m_B c_B^2 = \epsilon_C + \frac{1}{2} m_C c_C'^2 + \epsilon_D + \frac{1}{2} m_D c_D'^2, \quad (3.10)$$

em que ϵ_α é a energia de formação do constituinte α . As plicas em (3.9) e (3.10) caracterizam as velocidades pós-colisionais dos constituintes, da mesma forma que em (3.7) e (3.8). Para considerar a colisão reativa reversa, $A + B \leftarrow C + D$, basta renomear os constituintes em (3.9) e (3.10), trocando A e B por C e D , respectivamente.

É útil, também, definir as velocidades relativas pré e pós-colisionais \mathbf{g}_{BA} , \mathbf{g}'_{DC} e as velocidades dos centros de massas \mathbf{G}_{BA} e \mathbf{G}'_{DC}

$$\mathbf{g}_{BA} \equiv \mathbf{c}_B - \mathbf{c}_A, \quad \mathbf{g}'_{DC} \equiv \mathbf{c}'_D - \mathbf{c}'_C, \quad \mathbf{G}_{BA} \equiv \frac{m_B \mathbf{c}_B + m_A \mathbf{c}_A}{m_A + m_B}, \quad \mathbf{G}'_{DC} \equiv \frac{m_D \mathbf{c}'_D + m_C \mathbf{c}'_C}{m_C + m_D}. \quad (3.11)$$

Através da eq.(3.9), verifica-se que $\mathbf{G}_{BA} = \mathbf{G}'_{DC}$, ou seja, que a velocidade do centro de massa não é alterada durante a colisão reativa. Da mesma forma, por meio de (3.7) verifica-se que para uma colisão elástica $\mathbf{G}_{\alpha\beta} = \mathbf{G}'_{\alpha\beta}$.

No caso de uma colisão reativa, a lei de conservação de energia (3.10) é expressa da seguinte forma

$$E + \frac{1}{2} m_{AB} g_{BA}^2 = \frac{1}{2} m_{CD} g_{CD}'^2,$$

com

$$m_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad m_{CD} = \frac{m_C m_D}{m_C + m_D}. \quad (3.12)$$

A equações (3.12)_b expressam as massas reduzidas das moléculas A e B e C e D , respectivamente. A quantidade $E \equiv (\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_C - \epsilon_D)$ é chamada de **calor de reação**. A equação (3.12)_a demonstra que a energia cinética relativa não se conserva em uma colisão reativa, sendo assim, essa colisão pode ser classificada como uma colisão inelástica.

É possível, ainda, estabelecer a seguinte relação entre os elementos de velocidade para um sistema gasoso quaternário [12]

$$m_{CD} g_{BA} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}'_C d\mathbf{c}'_D = m_{AB} g'_{DC} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_B, \quad (3.13)$$

sendo $d\Omega_{BA}$ e $d\Omega_{DC}$ os respectivos ângulo sólidos, segundo os quais, as moléculas C e D , A e B são espalhadas após a colisão.

O Jacobiano da transformação das velocidades das moléculas $(\mathbf{c}_A, \mathbf{c}_B)$, $(\mathbf{c}'_C, \mathbf{c}'_D)$ para as velocidades relativas e do centro de massa $(\mathbf{g}_{BA}, \mathbf{G}_{BA})$, $(\mathbf{g}'_{DC}, \mathbf{G}'_{DC})$ é unitário. Conseqüentemente, as transformações abaixo são válidas:

$$d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_B = d\mathbf{g}_{BA} d\mathbf{G}_{BA}, \quad d\mathbf{c}'_C d\mathbf{c}'_D = d\mathbf{g}'_{DC} d\mathbf{G}'_{DC}. \quad (3.14)$$

3.4 Reversibilidade Microscópica

As colisões reativas são caracterizadas por possuírem duas seções de choque, uma para reação direta, σ_{AB}^* , e outra para a reação reversa, σ_{CD}^* , sendo que estas seções estão relacionadas entre si.

O **princípio da reversibilidade microscópica** [11, 42], baseado na invariância por inversão temporal das equações de movimento da mecânica clássica e da mecânica quântica, estabelece a seguinte relação entre as seções de choque

$$\sigma_{BAG}^* m_{AB}^3 d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_B = \sigma_{DCG}'^* m_{CD}^3 d\Omega_{BA} d\mathbf{c}'_C d\mathbf{c}'_D. \quad (3.15)$$

O princípio da reversibilidade microscópica pode ser expresso também em termos das velocidades relativas e do centro de massa, por meio da equação (3.14)

$$\sigma_{BAG}^* m_{AB}^3 d\Omega_{DC} d\mathbf{g}_{BA} d\mathbf{G}_{BA} = \sigma_{DCG}'^* m_{CD}^3 d\Omega_{BA} d\mathbf{g}'_{DC} d\mathbf{G}'_{DC}. \quad (3.16)$$

3.5 Equação de Boltzmann

A equação de Boltzmann é uma equação íntegro-diferencial, fundamental na teoria de colisões descrita pela teoria cinética [1, 2, 3], válida para regimes de baixas densidades, no qual o número de colisões resultantes de três ou mais moléculas é desprezível em relação ao número de colisões binárias. No caso de misturas, tem-se um sistema de equações de Boltzmann cujas soluções são as funções das distribuições de velocidades de cada constituinte $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$. Nesta seção é apresentada uma motivação para sua obtenção.

Considere um mistura gasosa formada por quatro constituintes A , B , C e D , sem estrutura interna e que reagem reversivelmente conforme a equação



O número de moléculas α , sendo $\alpha = A, B, C$ ou D , que se encontra em um elemento de volume do espaço de fase entre \mathbf{x} e $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ e com velocidade entre \mathbf{c}_α e $\mathbf{c}_\alpha + d\mathbf{c}_\alpha$ no instante de tempo t está relacionado com a função de distribuição $f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ através de:

$$f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}. \quad (3.18)$$

Depois de um intervalo de tempo Δt , a posição e a velocidade de uma molécula serão modificadas para $(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t)$ e $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t)$, em que \mathbf{F}_α é uma força externa específica (força por unidade de massa) exercida sobre os constituintes. Assim, o número de moléculas que se encontra no elemento de volume entre $(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t)$ e $(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t + d\mathbf{x})$ com velocidade entre $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t)$ e $(\mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t + d\mathbf{c}_\alpha)$ no instante de tempo $t + \Delta t$ é

$$f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}. \quad (3.19)$$

Devido às colisões elásticas e reativas entre os constituintes do sistema, os números de moléculas representados por (3.18) e (3.19) variam no espaço e no tempo. A variação da função de distribuição é proporcional ao elemento de volume e ao intervalo de tempo, sendo expressa pela relação

$$f_\alpha(\mathbf{x} + \mathbf{c}_\alpha \Delta t, \mathbf{c}_\alpha + \mathbf{F}_\alpha \Delta t, t + \Delta t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} - f_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t) d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} = \mathcal{Q}_\alpha d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} \Delta t, \quad (3.20)$$

em que \mathcal{Q}_α é a taxa de variação da função de distribuição provocada pelas colisões. Dividindo-se (3.20) por $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x} \Delta t$ e fazendo o limite quando Δt tende a zero, obtém-se

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \mathcal{Q}_\alpha. \quad (3.21)$$

A variação do número de moléculas α no elemento de volume do espaço de fase $d\mathbf{c}_\alpha d\mathbf{x}$ devido às colisões elásticas ($\alpha = A, \alpha = B, \alpha = C, \alpha = D$) é encontrada na literatura [1, 2]

$$\mathcal{Q}_\alpha^E = \sum_{\beta=A}^D \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta. \quad (3.22)$$

Na equação (3.22), as plicas referem-se às grandezas pós-colisionais; $g_{\beta\alpha}$ representa a velocidade relativa entre as moléculas que colidem e $\sigma_{\alpha\beta}$ é a seção de choque elástica.

Em relação à variação do número de moléculas α devido às colisões reativas, deve-se considerar que o tipo de reação será determinante para indicar a forma que o termo de reação irá assumir. Assim, não há uma regra geral.

Para a reação reversível do tipo (3.5), após o uso do princípio da reversibilidade microscópica (3.15), as integrais que descrevem os processos reativos são análogas à equação (3.22)

$$\mathcal{Q}_d^R = \int \left[f'_C f'_D \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\alpha\gamma} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = A$ ou B e $\alpha \neq \gamma$,

$$\mathcal{Q}_r^R = \int \left[f'_A f'_B \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\alpha\gamma} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = C$ ou D e $\alpha \neq \gamma$,

(3.23)

onde a primeira integral representa a reação direta (para os constituintes A e B) e a segunda integral indica a reação reversa (para os constituintes C e D).

Reunindo as equações (3.21), (3.22) e (3.23) chega-se às equações de Boltzmann

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} &= \sum_{\beta=A}^D \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta \\ &+ \int \left[f'_C f'_D \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ se} \end{aligned}$$

$\alpha, \gamma = A$ ou B e $\alpha \neq \gamma$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} &= \sum_{\beta=A}^D \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta \\ &+ \int \left[f'_A f'_B \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\alpha\gamma} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ se} \end{aligned}$$

$\alpha, \gamma = C$ ou D e $\alpha \neq \gamma$,

(3.24)

para as reações direta e reversa, respectivamente. O lado esquerdo da equação de Boltzmann está relacionado com a evolução da função de distribuição no espaço de fase enquanto que o lado direito versa sobre os processos de interação, provenientes das colisões elásticas e das colisões reativas. Por tratar-se de um sistema composto por quatro constituintes, a mistura estudada é caracterizada por quatro equações íntegro-diferenciais acopladas, obtidas a partir de (3.24). De uma forma genérica, a equação de Boltzmann pode ser expressa como

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} + F_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial c_i^\alpha} = \sum_{\beta=A}^D \int (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta + \mathcal{Q}^R, \quad (3.25)$$

sendo $\alpha = A, B, C, D$ e \mathcal{Q}^R o termo que generaliza as colisões reativas direta e reversa, eq.(3.23).

3.6 Equações de Balanço

A equação de Boltzmann (3.25) se refere a uma grandeza microscópica, a função de distribuição das velocidades. Para conhecer as propriedades de transporte do sistema torna-se necessário formular equações de evolução macroscópicas, que só dependam da posição \mathbf{x} e do tempo t . Tais equações serão obtidas, a seguir, para um sistema livre de forças externas.

A multiplicação da equação de Boltzmann (3.25) por uma função arbitrária $\psi_\alpha \equiv \psi_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{c}_\alpha, t)$ e a sua integração em $d\mathbf{c}_\alpha$ conduz à equação de variação da grandeza ψ_α

$$\begin{aligned} & \int \psi_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\alpha c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \sum_{\beta=A}^D \int \psi_\alpha (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\alpha \mathcal{Q}^R d\mathbf{c}_\alpha. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Após alguns arranjos, baseados na simetria e nas propriedades da função de distribuição [3], obtém-se a equação de transferência [1, 2] para o constituinte α , que expressa a variação da grandeza ψ_α provocada pelas colisões elásticas e reativas entre as partículas como por gradientes dos campos termodinâmicos

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int \psi_\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \psi_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha - \int \left(\frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x_i} \right) f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &= \sum_{\beta=A}^D \int \psi_\alpha (f'_\alpha f'_\beta - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta d\mathbf{c}_\alpha + \int \psi_\alpha \mathcal{Q}^R d\mathbf{c}_\alpha. \end{aligned} \quad (3.27)$$

As equações macroscópicas dos campos termodinâmicos densidade, velocidade e temperatura, chamadas de equações hidrodinâmicas ou de balanço, são obtidas quando se substitui ψ_α pelos invariantes de soma: massa, momento linear e energia.

Balanço de Massa: Substituindo-se em (3.27) $\psi_\alpha = m_\alpha$, encontra-se a equação de balanço de densidade de massa do constituinte α

$$\dot{\varrho}_\alpha + \varrho_\alpha \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \varrho_\alpha u_i^\alpha}{\partial x_i} = \int m_\alpha \mathcal{Q}^R d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.28)$$

que se for dividida pela massa m_α conduz à equação de balanço da densidade do número de partículas α

$$\dot{n}_\alpha + n_\alpha \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{\partial n_\alpha u_i^\alpha}{\partial x_i} = \int \mathcal{Q}^R d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.29)$$

Nas equações (3.28) e (3.29), ϱ_α , n_α , v_i e u_i são a densidade parcial de massa, a densidade parcial do número de partículas, a velocidade macroscópica do gás e a velocidade de difusão, respectivamente, definidas pelas relações

$$\varrho_\alpha = m_\alpha \int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.30)$$

$$v_i = \frac{1}{\varrho} \sum_{\alpha=A}^D \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \quad e \quad \varrho = \sum_{\alpha=A}^D m_\alpha n_\alpha, \quad (3.31)$$

$$u_i^\alpha = \frac{1}{n_\alpha} \int \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha \quad \text{e} \quad \xi_i^\alpha = c_i^\alpha - v_i. \quad (3.32)$$

Nas equações de balanço de massa e do número de moléculas foi introduzida a derivada temporal material, definida por uma derivada temporal parcial e uma parte convectiva, que se move com o gás. A derivada material correspondente a uma função arbitrária a é

$$\dot{a} = \frac{\partial a}{\partial t} + v_i \frac{\partial a}{\partial x_i}. \quad (3.33)$$

A equação de balanço da densidade de massa da mistura é obtida somando-se a equação (3.28) para os constituintes $\alpha = A, B, C, D$,

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.34)$$

e de forma análoga, a soma de (3.29) para os quatro constituintes leva à equação de balanço da densidade de número de moléculas da mistura

$$\dot{n} + n \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \sum_{\alpha=A}^D \frac{\partial n_\alpha u_i^\alpha}{\partial x_i} = 0 \quad (3.35)$$

As equações acima foram obtidas considerando o fato de que há apenas três velocidades de difusão independentes. Em geral, é válido afirmar que para uma mistura de N -constituintes

$$\sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha u_i^\alpha = 0, \quad (3.36)$$

que é uma conseqüência direta de (3.31) e (3.32).

As equações de balanço da mistura, seja a da densidade de massa ou da densidade do número de moléculas, não apresentam termo de produção. Isto ocorre porque nas colisões em que as moléculas A e B são destruídas, as moléculas C e D são criadas, e vice-versa. Desta forma, o número total de moléculas da mistura não é alterado.

Balanço de Momento Linear: Substituindo-se ψ_α por $m_\alpha c_i^\alpha$ em (3.27) e somando-se a equação resultante para os constituintes A, B, C e D , chega-se à equação para a densidade do momento linear da mistura

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} [p_{ij} + (\rho v_i v_j)] = 0. \quad (3.37)$$

Utilizando-se as equações (3.33) e (3.34), a equação para a densidade do momento linear da mistura torna-se

$$\rho \dot{v}_i + \frac{\partial p_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad (3.38)$$

sendo que p_{ij} é o tensor pressão do sistema, definido pela soma dos tensores pressão dos constituintes da mistura

$$p_{ij} = \sum_{\alpha=A}^D p_{ij}^{\alpha} \quad \text{com} \quad p_{ij}^{\alpha} = \int m_{\alpha} \xi_i^{\alpha} \xi_j^{\alpha} f_{\alpha} d\mathbf{c}_{\alpha}. \quad (3.39)$$

Um tensor simétrico pode ser decomposto em duas partes sendo uma parte chamada de deviante e outra que representa o traço do tensor. Dessa forma, é possível escrever p_{ij} como

$$p_{ij} = p_{\langle ij \rangle} + \frac{1}{3} p_{rr} \delta_{ij}, \quad (3.40)$$

onde $p_{\langle ij \rangle}$ e p_{rr} representam o deviante e o traço do tensor pressão hidrostática, respectivamente. A pressão p do gás está relacionada com a parte em equilíbrio do traço

$$p = \frac{1}{3} p_{rr}^E = nkT = \frac{1}{3} \sum_{\alpha=A}^D \int m_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 f_{\alpha}^{(0)} d\mathbf{c} = \sum_{\alpha=A}^D p_{\alpha}, \quad (3.41)$$

sendo p_{α} a pressão do constituinte α do sistema.

Balço de Energia: Substituindo-se ψ_{α} por $\frac{1}{2} m_{\alpha} c_{\alpha}^2 + \epsilon_{\alpha}$ na equação (3.27) e somando-se a equação resultante para os constituintes A , B , C e D , obtém-se a equação de balanço de energia da mistura

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{3}{2} nkT + \sum_{\alpha=A}^D \left(n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v^2 \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \left[\frac{3}{2} nkT + \sum_{\alpha=A}^D \left(n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v^2 \right) \right] v_i \right. \\ \left. + q_i + p_{ij} v_j \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Nesta equação a quantidade q_i é o fluxo de calor da mistura, definido pela soma dos fluxos de calor de cada constituinte com uma parcela relacionada à difusão da energia de formação dos constituintes

$$q_i = \sum_{\alpha=A}^D (q_i^{\alpha} + n_{\alpha} \epsilon_{\alpha} u_i^{\alpha}) \quad \text{onde} \quad q_i^{\alpha} = \int \frac{1}{2} m_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 \xi_i^{\alpha} f_{\alpha} d\mathbf{c}_{\alpha}. \quad (3.43)$$

A equação de balanço da temperatura da mistura é obtida eliminando-se as derivadas temporais de n_{α} , n e v_i de (3.42). Para isso, são utilizadas as equações (3.29), (3.35) e (3.38), respectivamente, que conduzem à

$$\dot{T} - \frac{T}{n} \sum_{\alpha=A}^D \frac{\partial n_{\alpha} u_i^{\alpha}}{\partial x_i} + \frac{2}{3nk} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\alpha=A}^D q_i^{\alpha} + p_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] = - \frac{2}{3nk} \sum_{\alpha=A}^D \int \epsilon_{\alpha} \mathcal{Q}^R d\mathbf{c}_{\alpha}. \quad (3.44)$$

As equações (3.29), (3.38) e (3.44) constituem o conjunto de equações de evolução macroscópicas para os campos de densidade do número de moléculas parcial, de velocidade do gás e da temperatura. Tais equações diferem das equações hidrodinâmicas usuais de um único gás [1, 2] pela presença do termo reativo \mathcal{Q}^R , que será estudado posteriormente.

3.7 Método de Chapman-Enskog

Nesta seção será apresentada a técnica de solução para a equação de Boltzmann, envolvendo misturas gasosas, conhecida como método de Chapman-Enskog. Inicialmente, porém, procede-se a classificação do problema considerado.

Alexeev, Chikhaoui e Grushin [31] propuseram uma abordagem generalizada para estudar os diferentes tipos de situações envolvendo reações químicas. De acordo com esta abordagem, introduz-se um número de Knudsen específico para as interações elásticas e outro para as reativas, Kn_E e Kn_R , respectivamente. De uma forma genérica, a equação de Boltzmann na sua forma adimensional é escrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_\alpha^\star}{\partial t^{\alpha\star}} + c_i^\star \frac{\partial f_\alpha^\star}{\partial x_i^\star} + F_i^{\star\alpha} \frac{\partial f_\alpha^\star}{\partial c_i^{\alpha\star}} \\ &= \frac{1}{Kn_E} \sum_{\beta=A}^D \int (f_\alpha'^\star f_\beta'^\star - f_\alpha^\star f_\beta^\star) g_{\beta\alpha}^\star \sigma_{\alpha\beta}^\star d\Omega_{\beta\alpha}^\star dc_\beta + \frac{1}{Kn_R} Q^{\star R}, \end{aligned} \quad (3.45)$$

em que o símbolo \star indica a forma adimensional de cada grandeza a ele associada [1].

A equação (3.45) apresenta muitos tipos de situações, pois as relações entre Kn_E e Kn_R podem assumir diferentes valores, representando todas as possíveis formas de interações entre um gás e os fenômenos químicos. Neste trabalho, porém, a análise fica restrita nos casos em que $Kn_R \approx Kn_E$, denominados de **processos rápidos**.

Os processos rápidos caracterizam-se pelo fato das colisões reativas entre os constituintes serem tão freqüentes quanto as elásticas. Introduzindo um parâmetro adimensional θ , que relaciona os dois possíveis números de Knudsen

$$\theta \approx \frac{Kn_E}{Kn_R}, \quad (3.46)$$

obtem-se para os processos rápidos, $\theta \approx 1$.

Com base em (3.46) e considerando os processos como sendo rápidos, pode-se escrever (3.45), quando o termo das forças externas for desprezível, na forma dimensional

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} = \frac{1}{\theta} \left[\sum_{\beta=A}^D \int (f_\alpha' f_\beta' - f_\alpha f_\beta) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega_{\beta\alpha} dc_\beta + Q^R \right]. \quad (3.47)$$

O parâmetro θ é introduzido apenas para destacar as ordens de magnitude dos termos que aparecem na equação de Boltzmann [1, 2]. Na ausência deste parâmetro, o resultado final do problema levaria em consideração apenas os casos em que as colisões reativas são tão freqüentes quanto as colisões elásticas, o que não é o único caso existente.

Para solucionar a equação (3.47) é aplicado o método de Enskog [1, 2], que consiste em expandir a função de distribuição das velocidades em uma série em torno da função de distribuição local, utilizando o número de Knudsen como parâmetro de expansão. Neste caso, obtém-se

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)}(1 + \theta\Phi_\alpha^{(1)} + \theta^2\Phi_\alpha^{(2)} + \dots) = f_\alpha^{(0)} + \theta f_\alpha^{(1)} + \theta^2 f_\alpha^{(2)} + \dots, \quad (3.48)$$

onde as perturbações $\Phi_\alpha^{(1)}$ e $\Phi_\alpha^{(2)}$ em (3.48) estão relacionadas à primeira e segunda aproximações da função de distribuição, $f_\alpha^{(1)}$ e $f_\alpha^{(2)}$, respectivamente. Admite-se, evidentemente, que as funções $f_\alpha^{(n)}$ são uniformemente convergentes.

A aplicação do método de Chapman-Enskog para processos rápidos é mostrada a seguir.

3.8 Processos Rápidos

Os processos rápidos caracterizam-se pelo fato das integrais reativas possuírem a mesma ordem de grandeza que as integrais elásticas. Isto leva a um acoplamento direto entre os fenômenos químicos e os fenômenos de transporte usuais. Conseqüentemente, para obter informações sobre a interação gás-reação química numa teoria linear é necessário conhecer apenas a primeira aproximação para a função de distribuição.

Dessa forma, para encontrar a solução da equação (3.48) expande-se até a segunda ordem a função de distribuição

$$f_\alpha = f_\alpha^{(0)}(1 + \theta\Phi_\alpha^{(1)}) = f_\alpha^{(0)} + \theta f_\alpha^{(1)}. \quad (3.49)$$

O primeiro passo do método de Chapman-Enskog consiste em substituir a equação (3.49) em (3.47)

$$\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} - \mathcal{Q}^{(0)R} = \sum_{\beta=A}^D \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha'^{(1)} + \Phi_\beta'^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta + \mathcal{Q}^{(1)R} \quad (3.50)$$

Na equação acima foi empregado o processo de linearização, pois admite-se que o termo de perturbação Φ_α é uma quantidade muito pequena. Além disso, foram utilizadas as seguintes relações

$$f_\alpha'^{(0)} f_\beta'^{(0)} = f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)}, \quad (3.51)$$

$$\mathcal{Q}^R = \mathcal{Q}^{(0)R} + \theta \mathcal{Q}^{(1)R}, \quad (3.52)$$

sendo que $\mathcal{Q}^{(0)R}$ e $\mathcal{Q}^{(1)R}$ devem ser encontrados utilizando-se as funções de distribuição $f_\alpha^{(0)}$ e $f_\alpha^{(1)}$, respectivamente.

A partir de (3.50) e (3.51) pode-se encontrar as equações para $f_\alpha^{(0)}$ e $f_\alpha^{(1)}$.

Solução de Ordem Zero

A solução para a função de distribuição $f_\alpha^{(0)}$ é obtida considerando-se a equação (3.51). Neste caso, a solução é a função de distribuição das velocidades de Maxwell

$$f_\alpha^{(0)} = n_\alpha \left(\frac{m_\alpha}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-m_\alpha \xi_\alpha^2}{2kT} \right). \quad (3.53)$$

Quando $n_\alpha = n_\alpha^{eq}$, sendo n_α^{eq} a densidade do número de moléculas em equilíbrio, a função $f_\alpha^{(0)}$ caracterizará o estado de equilíbrio do sistema, regime no qual a contribuição das colisões à variação da função distribuição das velocidades é nula.

Em decorrência das identificações de n_α , v_i e T fornecidas pelas equações (3.30), (3.31) e (3.32) e da definição da função de Maxwell (3.53), pode-se escrever que

$$\int f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \int f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.54)$$

$$\sum_{\alpha=A}^D \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \sum_{\alpha=A}^D \int m_\alpha c_i^\alpha f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.55)$$

$$\sum_{\alpha=A}^D \int \left(\frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right) f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha = \sum_{\alpha=A}^D \int \left(\frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right) f_\alpha^{(0)} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.56)$$

Tais equações implicam que as funções de distribuição de ordem superior a zero, ou as perturbações da função de distribuição, devem satisfazer obrigatoriamente a condição

$$\int \psi_\alpha f_\alpha^{(0)} \Phi_\alpha^{(r)} d\mathbf{c}_\alpha = 0 \quad \forall r > 0, \quad (3.57)$$

para os invariantes de soma

$$\psi_\alpha = 1, \quad \sum_{\alpha=A}^D m_\alpha c_i^\alpha, \quad \sum_{\alpha=A}^D \left(\frac{1}{2} m_\alpha c_\alpha^2 + \epsilon_\alpha \right). \quad (3.58)$$

Assim, o desvio da função de distribuição local Φ_α deve satisfazer, também, a restrição imposta por (3.57).

Através das equações (2.25), (3.10) e (3.32)_b encontra-se uma expressão que relaciona as funções de distribuição pré e pós-colisionais de Maxwell ao calor de reação

$$\frac{f_A^{(0)} f_B^{(0)}}{f_C^{(0)} f_D^{(0)}} = \frac{n_A n_B}{n_C n_D} \left(\frac{m_{AB}}{m_{CD}} \right)^{(3/2)} \exp(E^*), \quad (3.59)$$

sendo $E^* = E/kT$ o calor de reação adimensional. Por meio de (2.24) e (2.25) obtém-se a relação entre $f_A^{(0)}$, $f_B^{(0)}$, $f_C^{(0)}$, $f_D^{(0)}$ e a afinidade

$$\frac{f_A^{(0)} f_B^{(0)}}{f_C^{(0)} f_D^{(0)}} = \left(\frac{m_{AB}}{m_{CD}} \right)^3 \exp\left(\frac{\mathcal{A}}{kT} \right). \quad (3.60)$$

No estado de equilíbrio químico, a afinidade é zero e a relação (3.60) torna-se

$$f_A^{(0)} f_B^{(0)} = \left(\frac{m_{AB}}{m_{CD}} \right)^3 f_C^{(0)} f_D^{(0)}. \quad (3.61)$$

Com a identificação de $f_\alpha^{(0)}$ é possível analisar a função de primeira ordem, $f_\alpha^{(1)}$.

Solução de Primeira Ordem

A solução da equação (3.50) identifica a segunda aproximação para a função distribuição, $f_\alpha^{(1)}$.

O lado esquerdo da equação (3.50) contém termos que dependem apenas de $f_\alpha^{(0)}$, inclusive o termo reativo, cuja primeira aproximação impõe que Q^R depende apenas de $f_\alpha^{(0)}$,

conforme (3.52). Dessa forma, quando o termo $\mathcal{Q}^{(0)R}$ for conhecido, o lado esquerdo de (3.50) será totalmente determinado.

O método de Chapman-Enskog permite transformar as equações de Boltzmann iniciais, que são equações íntegro-diferenciais não lineares, em equações integrais. Esse procedimento torna o sistema de equações, do ponto de vista matemático, bem mais fácil de resolver.

Os dois primeiros termos de (3.50) são encontrados por meio da derivação de $f_\alpha^{(0)}$, definida pela equação (3.53), em relação a t e x_i , o que torna possível escrever

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} = f_\alpha^{(0)} \left\{ \frac{\dot{n}_\alpha}{n_\alpha} - \left(\frac{3}{2} - \frac{m_\alpha \xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{\dot{T}}{T} + \frac{m_\alpha}{kT} \xi_i^\alpha v_i \right. \\ \left. + \xi_i^\alpha \left[\frac{1}{n_\alpha} \frac{\partial n_\alpha}{\partial x_i} - \left(\frac{3}{2} - \frac{m_\alpha \xi_\alpha^2}{2kT} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{m_\alpha}{kT} \xi_j^\alpha \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Expandindo o tensor pressão, fluxo de calor e a velocidade de difusão obtêm-se

$$p_{ij} = p\delta_{ij} + \sum_{r=1} \theta^{(r)} p_{<ij>}^{\alpha(r)}, \quad q_i^\alpha = \sum_{r=1} \theta^{(r)} q_i^{\alpha(r)}, \quad u_i^\alpha = \sum_{r=1} \theta^{(r)} u_i^{\alpha(r)}. \quad (3.63)$$

É importante frisar em (3.63) que as primeiras aproximações para q_i^α e u_i^α são nulas enquanto que para p_{ij} é proporcional a própria pressão hidrostática ($p_{ij}^{(0)} = p\delta_{ij}$).

No método de Chapman-Enskog as derivadas materiais dos campos densidade n_α , velocidade v_i e temperatura T são eliminadas com o auxílio das equações hidrodinâmicas (3.29), (3.38) e (3.44), que podem ser reescritos como

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial n_\alpha v_i}{\partial x_i} = \int \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha, \quad (3.64)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = 0, \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{2}{3} T \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = -\frac{2}{3nk} \sum_{\alpha=A}^D \int \epsilon_\alpha \mathcal{Q}^{(0)R} d\mathbf{c}_\alpha. \quad (3.66)$$

Na prática, as equações (3.64)-(3.66) são obtidas a partir da linearização das equações hidrodinâmicas, o que é equivalente a considerar o valor em equilíbrio dos campos

$$u_i^\alpha = 0, \quad p_{ij}^\alpha = p_\alpha \delta_{ij}, \quad q_i^\alpha = 0. \quad (3.67)$$

Neste caso, as equações de balanço tornam-se as equações para uma mistura de fluidos de Euler, na qual não há viscosidade, condutividade térmica e difusão, isto é, não há processos dissipativos.

A eliminação das derivadas temporais de n_α , v_i e T de (3.62) através das equações (3.64)-(3.66) permite escrever

$$\frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial t} + c_i^\alpha \frac{\partial f_\alpha^{(0)}}{\partial x_i} = f_\alpha^{(0)} \left\{ -\frac{\xi_i^\alpha}{T} S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_\alpha} \xi_i^\alpha d_i^\alpha + \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m_\alpha}{kT} \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_i} \right\}$$

$$+ \left[\frac{1}{n_\alpha} \int \mathcal{Q}^{R(0)} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \sum_{\beta=A}^D \int \epsilon_\beta \mathcal{Q}^{R(0)} d\mathbf{c}_\beta \right] \}. \quad (3.68)$$

$S_n^{(r)}(C_\alpha^2)$ denota um polinômio de Sonine [1, 2] de base n e ordem r , que tem função geradora dada pela equação

$$S_n^{(r)}(C_\alpha^2) = \sum_{k=0}^r \frac{(n+r)!}{k!(r-k)!(k+n)!} (-C_\alpha^2)^k, \quad (3.69)$$

onde $C_\alpha^2 \equiv m_\alpha \xi_\alpha^2 / 2kT$. Portanto, conforme (3.69), os polinômios $S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2)$ e $S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2)$ são dados pelas relações abaixo

$$S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) = \left(\frac{3}{2} - \frac{m_\alpha \xi_\alpha^2}{2kT} \right), \quad S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) = \left(\frac{5}{2} - \frac{m_\alpha \xi_\alpha^2}{2kT} \right). \quad (3.70)$$

O termo d_i^α que aparece em (3.68) é chamado de **força generalizada de difusão** [1], sendo fornecido pela relação

$$d_i^\alpha = \frac{1}{p} \frac{\partial p_\alpha}{\partial x_i} - \frac{\varrho_\alpha}{\varrho p} \frac{\partial p}{\partial x_i} \quad (3.71)$$

Em (3.71) foi considerado que o sistema está livre de forças externas.

O deviante do gradiente da velocidade, $\partial v_{<i} / \partial x_{j>}$, correspondente ao tensor sem o traço é definido pela relação

$$\frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \frac{\partial v_r}{\partial x_r} \delta_{ij}. \quad (3.72)$$

Fazendo a substituição de (3.68) em (3.50) obtém-se

$$\begin{aligned} & f_\alpha^{(0)} \left\{ -\frac{\xi_i^\alpha}{T} S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_\alpha} \xi_i^\alpha d_i^\alpha + \xi_i^\alpha \xi_j^\alpha \frac{m_\alpha}{kT} \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{n_\alpha} \int \mathcal{Q}^{R(0)} d\mathbf{c}_\alpha + \frac{2}{3p} S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2) \sum_{\beta=A}^D \int \epsilon_\beta \mathcal{Q}^{R(0)} d\mathbf{c}_\beta \right] \right\} - \mathcal{Q}^{R(0)} \\ & = \sum_{\beta=A}^D \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha'^{(1)} + \Phi_\beta'^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\beta\alpha} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta + \mathcal{Q}^{(1)R}, \end{aligned} \quad (3.73)$$

em que $\alpha = A, B, C$ e D .

A equação (3.73) é uma equação linear em $\Phi_\alpha^{(1)}$: no lado direito encontra-se a função a ser determinada, $\Phi_\alpha^{(1)}$, enquanto que no lado esquerdo estão as forças termodinâmicas responsáveis pelos fenômenos de transporte: o deviante do gradiente de velocidade ($\partial v_{<i} / \partial x_{j>}$), um tensor de segunda ordem; o gradiente de temperatura $\partial T / \partial x_i$ e a força generalizada de difusão d_i^α , ambos vetores. A outra força que não aparece explicitamente nesta equação é a responsável pelos fenômenos químicos. Os termos que possuem $\mathcal{Q}^{R(0)}$ são os que estão ligados diretamente às reações químicas. Ao contrário das outras forças, a força química é um escalar.

O desvio da função distribuição $\Phi_\alpha^{(1)}$ é uma função escalar que contém os termos lineares nas forças termodinâmicas e químicas encontradas no lado esquerdo de (3.73). Admite-se que a solução final da equação (3.73) seja uma combinação linear destas forças

$$\Phi_\alpha^{(1)} = -\frac{A_i^{\alpha(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{\alpha(1)} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - \sum_{\sigma=A}^D D_i^{\alpha\sigma(1)} d_i^\sigma - E^{\alpha(1)} \mathcal{F}_q, \quad (3.74)$$

em que $A_i^{\alpha(1)}$ e $D_i^{\alpha\sigma(1)}$ são vetores, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ um tensor e $E^{\alpha(1)}$ um escalar. \mathcal{F}_q denota a força química, que será detalhada posteriormente. As novas grandezas introduzidas em (3.73), $A_i^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha\sigma(1)}$, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$, são funções das velocidades peculiares ξ_i^α e podem também depender dos campos densidade n_α e temperatura T .

O procedimento padrão [1, 2, 3] para resolver as equações integrais consiste em multiplicar cada equação obtida de (3.73) por um respectivo polinômio na velocidade peculiar ξ_i^α e então integrar a expressão final na velocidade molecular da partícula α . No caso de misturas se obtém um sistema de equações para cada coeficiente, pois há mais de uma equação de Boltzmann envolvida e conseqüentemente mais de uma função desvio $\Phi_\alpha^{(1)}$ a ser determinada.

Capítulo 4

Processos Próximos ao Estado de Equilíbrio Químico

Neste capítulo será analisada uma mistura quaternária que se encontra na fase final das reações químicas. Para isso, será utilizada a aproximação de primeira ordem da função de distribuição. Tal função deve satisfazer a equação (3.73).

4.1 Reações Rápidas

Quando um sistema gasoso aproxima-se do estado de equilíbrio químico, as colisões reativas são tão frequentes quanto as colisões elásticas. As reações que estão nesta situação são denominadas de reações rápidas [31, 44].

O sistema gasoso a ser analisado é uma mistura de gases formada por quatro constituintes A , B , C e D , que não têm estrutura interna e que reagem conforme



Nessa investigação será considerado que o sistema encontra-se no estado final da reação química [40], ou seja, muito próximo ao estado de equilíbrio químico. Para isso será utilizada a equação de Boltzmann (3.73).

4.2 O Termo Reativo

O termo reativo referente a reação genérica (4.1) é definido pelas equações (3.23). Na formulação do termo reativo considerou-se que a colisão direta entre os constituintes A e B provoca a destruição destas partículas ao mesmo tempo que novas partículas C e D são formadas, enquanto que as colisões reversas entre os constituintes C e D provoca a destruição destas partículas e há a criação de novas partículas A e B . Dessa forma, a variação do número de constituintes devido as colisões reativas deve ser uma combinação da criação e destruição de partículas:

$$Q_d^R = \int \left[f'_C f'_D \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = A$ ou B e $\alpha \neq \gamma$,

$$\mathcal{Q}_r^R = \int \left[f'_A f'_B \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = C$ ou D e $\alpha \neq \gamma$. (4.2)

De acordo com (3.52), as integrais reativas (4.2) podem ser expandidas em séries. Para isso basta substituir (3.49) em (4.2). A solução de ordem zero deste termo é encontrada quando se considera f_α igual a função de distribuição de Maxwell $f_\alpha^{(0)}$

$$\mathcal{Q}_d^{R(0)} = \int \left[f_C^{(0)} f_D^{(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 - f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = A$ ou B e $\alpha \neq \gamma$,

$$\mathcal{Q}_r^{R(0)} = \int \left[f_A^{(0)} f_B^{(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 - f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = C$ ou D e $\alpha \neq \gamma$. (4.3)

Substituindo (3.60) em (4.3) e levando-se em consideração as equações (3.13), (3.15) e (3.59) obtêm-se as seguintes expressões

$$\mathcal{Q}_d^{R(0)} = - \left[1 - \exp \left(\frac{-\mathcal{A}}{kT} \right) \right] \int f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = A$ ou B e $\alpha \neq \gamma$,

$$\mathcal{Q}_r^{R(0)} = - \left[1 - \exp \left(\frac{\mathcal{A}}{kT} \right) \right] \int f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} g'_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{BA} d\mathbf{c}'_\gamma, \text{ com}$$

$\alpha, \gamma = C$ ou D e $\alpha \neq \gamma$. (4.4)

O termo que se encontra entre colchetes em (4.4) corresponde a uma força de origem química e que define o grau de desvio do gás do estado de equilíbrio químico. A força de origem química representada por \mathcal{F}_q , desempenha um papel semelhante ao do gradiente de temperatura ou do deviante de velocidade, que são forças termodinâmicas usuais no estudo dos fenômenos de transporte. Quando um sistema se aproxima do estado de equilíbrio químico, a diferença entre os potenciais químicos dos reagentes e produtos é muito pequena, o que torna a afinidade muito pequena, conforme (2.11). Conseqüentemente para uma situação na qual o sistema está para atingir o estado final dos processos químicos, a afinidade se aproxima de zero e fica válida a seguinte relação para a força química

$$\mathcal{F}_q = 1 - \exp\left(\frac{-\mathcal{A}}{kT}\right) \approx \frac{\mathcal{A}}{kT} \quad \text{se} \quad \frac{|\mathcal{A}|}{kT} \ll 1. \quad (4.5)$$

A equação (4.5) indica o valor mínimo que a força química pode possuir, sendo que nesta aproximação a relação entre a força e a afinidade é linear. Portanto, no caso da afinidade tender a zero, a força química também tenderá.

A segunda aproximação para as integrais reativas (4.2) é obtida substituindo-se f_α pela função de distribuição de primeira ordem, $f_\alpha^{(1)} \equiv f_\alpha^{(0)}\Phi_\alpha^{(1)}$

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_d^{R(1)} &= \int \left[f_C^{(0)} f_D^{(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 (\Phi_C^{(1)} + \Phi_D^{(1)}) - f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\gamma^{(1)}) \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma, \quad \text{com} \\ \alpha, \gamma &= A \text{ ou } B \text{ e } \alpha \neq \gamma, \\ \mathcal{Q}_r^{R(1)} &= \int \left[f_A^{(0)} f_B^{(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 (\Phi_B^{(1)} + \Phi_A^{(1)}) - f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\gamma^{(1)}) \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma, \quad \text{com} \\ \alpha, \gamma &= C \text{ ou } D \text{ e } \alpha \neq \gamma. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Diferentemente do termo de ordem zero, definido pelas equações (4.4), que está relacionado exclusivamente à força química, as integrais (4.6) incluem também as forças termodinâmicas, pois o termo $\Phi_\alpha^{(1)}$ foi expresso em (3.74) como uma combinação escalar de todas as forças.

Como o sistema em análise encontra-se próximo ao estado de equilíbrio químico, pode-se expressar (4.6) utilizando (3.15) da seguinte forma

$$\begin{aligned} \int \mathcal{Q}_d^{R(1)} d\mathbf{c}_\alpha &= \int f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} (\Phi_C^{(1)} + \Phi_D^{(1)} - \Phi_\gamma^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)}) \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha, \\ \int \mathcal{Q}_r^{R(1)} d\mathbf{c}_\alpha &= \int f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\gamma^{(1)} - \Phi_C^{(1)} - \Phi_D^{(1)}) \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha, \end{aligned} \quad (4.7)$$

sendo $\alpha, \gamma = A \text{ ou } B \text{ e } \alpha \neq \gamma$.

4.3 Termos de Produção

As equações de balanço da densidade do número de moléculas parcial (3.29) e a de temperatura (3.44) estabelecem produções diferentes de zero. Essas produções estão diretamente relacionadas, como pode ser visto a seguir, aos processos químicos que ocorrem no sistema.

A produção relacionada ao balanço de densidade do número de partículas foi definida como a integral do termo reativo sobre o espaço de velocidade do constituinte

$$\begin{aligned} \int \mathcal{Q}_d^R d\mathbf{c}_\alpha &= \int \left[f_C' f_D' \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}_\alpha, \quad \text{com} \\ \alpha, \gamma &= A \text{ ou } B \text{ e } \alpha \neq \gamma, \\ \int \mathcal{Q}_r^R d\mathbf{c}'_\alpha &= \int \left[f_A' f_B' \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 - f_\alpha f_\gamma \right] \sigma_{\alpha\gamma}^* g_{\gamma\alpha} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma d\mathbf{c}'_\alpha, \quad \text{com} \end{aligned}$$

$$\alpha, \gamma = C \text{ ou } D \text{ e } \alpha \neq \gamma. \quad (4.8)$$

A aproximação de ordem zero dessa produção é obtida ao se inserir a função de Maxwell no lugar de f_α , o que conduz as equações (4.8) aos seguintes resultados

$$\begin{aligned} \int \mathcal{Q}_d^{R(0)} d\mathbf{c}_\alpha &= -2n_A n_B \left(\frac{2\pi kT}{m_{AB}} \right)^{(1/2)} d_d^2 \exp(-\epsilon_d^*) \mathcal{F}_q, \\ \int \mathcal{Q}_r^{R(0)} d\mathbf{c}'_\alpha &= 2n_C n_D \left(\frac{2\pi kT}{m_{CD}} \right)^{(1/2)} d_r^2 \exp(-\epsilon_r^*) \mathcal{F}_q. \end{aligned} \quad (4.9)$$

As grandezas d_d , d_r , ϵ_d^* e ϵ_r^* são respectivamente o diâmetro reativo direto e reverso e a energia de ativação adimensional para a reação direta e reversa.

O balanço total da densidade de número de moléculas é obtido somando-se as equações parciais. Uma vez que se considera o sistema como um todo, ao mesmo tempo que as partículas A e B são destruídas pela reação direta, as partículas C e D são produzidas e vice-versa quando se considera a reação reversa, de tal forma que a soma das relações determinadas em (4.8) deve ser zero

$$\begin{aligned} \int \mathcal{Q}_d^{R(0)} d\mathbf{c}_A + \int \mathcal{Q}_r^{R(0)} d\mathbf{c}_C &= 2\mathcal{F}_q (2\pi kT)^{1/2} n_A n_B \left[- \left(\frac{1}{m_{AB}} \right)^{1/2} d_d^2 \exp(-\epsilon_d^*) + \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{1}{m_{CD}} \right)^{1/2} \frac{n_C n_D}{n_A n_B} d_r^2 \exp(-\epsilon_r^*) \right] = 0. \end{aligned} \quad (4.10)$$

A equação (4.10) representa uma soma cujo resultado é zero, porque numa teoria linear admite-se que as densidades indicadas em (4.10) sejam aproximadas por seus valores em equilíbrio. Portanto, por meio de (2.24), (2.34) chega-se à expressão

$$\left(\frac{m_{AB}}{m_{CD}} \right)^{(1/2)} \frac{n_C^{eq} n_D^{eq} d_r^2}{n_A^{eq} n_B^{eq} d_d^2} \exp(\epsilon_d^* - \epsilon_r^*) = \left(\frac{m_{AB}}{m_{CD}} \right)^{(1/2)} \frac{n_C^{eq} n_D^{eq} d_r^2}{n_A^{eq} n_B^{eq} d_d^2} \exp(-E^*) \equiv 1. \quad (4.11)$$

As relações (4.9) estão diretamente relacionadas à equação de Arrhenius [39], eq. (2.31), que para este caso pode ser reescrita, considerando a reação direta e a reação reversa

$$\begin{aligned} k_d^{(0)} &= 2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{AB}} \right)^{(1/2)} d_d^2 \exp(-\epsilon_d^*), \\ k_r^{(0)} &= 2 \left(\frac{2\pi kT}{m_{CD}} \right)^{(1/2)} d_r^2 \exp(-\epsilon_r^*). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Os termos $k_d^{(0)}$ e $k_r^{(0)}$ são definidos como as constantes da taxa de reação direta e reversa em equilíbrio, respectivamente, sendo que a equação (4.10) permite concluir que em equilíbrio a taxa de reação direta é igual à taxa de reação reversa, $(n_A^{eq} n_B^{eq}) k_d^{(0)} = (n_C^{eq} n_D^{eq}) k_r^{(0)}$. Tal igualdade é chamada de **princípio do balanço detalhado** [43]. Outra consequência

do equilíbrio químico é o fato de que as reações diretas possuem a mesma velocidade que as reações reversas, conforme (2.26).

A produção do balanço de temperatura (3.44) é dada pela soma de dois termos, cuja integração, com o auxílio de (4.8), (4.11) e (4.12), conduz ao resultado

$$-\frac{2}{3nk} \sum_{\alpha=A}^D \epsilon_{\alpha} \int \mathcal{Q}^{R(0)} d\mathbf{c}_{\alpha} = \frac{2E}{3nk} n_A n_B k_d^{(0)} \mathcal{F}_q. \quad (4.13)$$

Dessa forma, a produção do balanço de temperatura para o sistema em estudo é dependente do calor de reação da mistura E .

Para o sistema reativo estudado nesse trabalho, a equação a ser resolvida, (3.73), necessita da identificação apenas dos termos de produção de ordem zero, pois para obtê-la foram utilizadas equações de balanço de ordem zero, (3.64)-(3.66) em que aparecem somente termos constituídos por $\mathcal{Q}^{R(0)}$.

4.4 A Solução de Primeira Ordem

Com a determinação das integrais reativas (4.9) e (4.13) pode-se reescrever a equação integral (3.73) para $\Phi_{\alpha}^{(1)}$, incluindo o termo reativo e todas as forças termodinâmicas encarregadas de levar o sistema para um estado afastado do equilíbrio

$$\begin{aligned} & f_{\alpha}^{(0)} \left\{ \xi_i^{\alpha} \xi_j^{\alpha} \frac{m_{\alpha}}{kT} \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} - \frac{\xi_i^{\alpha}}{T} S_{3/2}^{(1)}(C_{\alpha}^2) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_{\alpha}} \xi_i^{\alpha} d_i^{\alpha} \right. \\ & + \left. \left[-n_{\alpha} n_{\gamma} k_d^{(0)} \left(\frac{-\nu_{\alpha}}{n_{\alpha}} + \frac{2E}{3p} S_{1/2}^{(1)}(C_{\alpha}^2) \right) - \nu_{\alpha} \int f_{\gamma}^{(0)} g_{\gamma\alpha} \sigma_{\gamma\alpha}^* d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_{\gamma} \right] \mathcal{F}_q \right\} \\ & = \sum_{\beta=A}^D \int f_{\alpha}^{(0)} f_{\beta}^{(0)} (\Phi_{\beta}^{\prime(1)} + \Phi_{\alpha}^{\prime(1)} - \Phi_{\beta}^{\prime(1)} - \Phi_{\alpha}^{\prime(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega_{\beta A} d\mathbf{c}_{\beta} \\ & + \int \left[f_C^{\prime(0)} f_D^{\prime(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 (\Phi_C^{\prime(1)} + \Phi_D^{\prime(1)}) - f_{\alpha}^{(0)} f_{\gamma}^{(0)} (\Phi_{\alpha}^{(1)} + \Phi_{\gamma}^{(1)}) \right] g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_{\gamma}, \\ & \alpha, \gamma = A, B \quad \text{e} \quad \alpha \neq \gamma, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & f_{\alpha}^{(0)} \left\{ \xi_i^{\alpha} \xi_j^{\alpha} \frac{m_{\alpha}}{kT} \frac{\partial v_{<j}}{\partial x_{i>}} - \frac{\xi_i^{\alpha}}{T} S_{3/2}^{(1)}(C_{\alpha}^2) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{n}{n_{\alpha}} \xi_i^{\alpha} d_i^{\alpha} + \right. \\ & \left. \left[-n_{\alpha} n_{\gamma} k_r^{(0)} \left(\frac{\nu_{\alpha}}{n_{\alpha}} + \frac{2E}{3p} S_{1/2}^{(1)}(C_{\alpha}^2) \right) + \nu_{\alpha} \int f_{\gamma}^{(0)} g_{\gamma\alpha} \sigma_{\gamma\alpha}^* d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_{\gamma} \right] \mathcal{F}_q \right\} \\ & = \sum_{\beta=A}^D \int f_{\alpha}^{(0)} f_{\beta}^{(0)} (\Phi_{\alpha}^{\prime(1)} + \Phi_{\beta}^{\prime(1)} - \Phi_{\alpha}^{(1)} - \Phi_{\beta}^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega_{\beta A} d\mathbf{c}_{\beta} \\ & + \int \left[f_A^{\prime(0)} f_B^{\prime(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 (\Phi_A^{\prime(1)} + \Phi_B^{\prime(1)}) - f_{\alpha}^{(0)} f_{\gamma}^{(0)} (\Phi_{\alpha}^{(1)} + \Phi_{\gamma}^{(1)}) \right] g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_{\gamma}, \end{aligned}$$

$$\alpha, \gamma = C, D \quad \text{e} \quad \alpha \neq \gamma. \quad (4.14)$$

As equações integrais (4.14) referem-se respectivamente aos processos reativos direto e reverso da reação genérica expressa em (4.1).

A representação proposta para $\Phi_\alpha^{(1)}$ foi introduzida em (3.74) e é uma combinação linear de todas as forças que aparecem em (4.14)

$$\Phi_\alpha^{(1)} = -\frac{A_i^{\alpha(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{\alpha(1)} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - \sum_{\sigma=A}^D D_i^{\alpha\sigma(1)} d_i^\sigma - E^{\alpha(1)} \mathcal{F}_q. \quad (4.15)$$

Como existem apenas três forças generalizadas de difusão independentes, os vetores $D_i^{\alpha\sigma}$ estão relacionados por [1]

$$\sum_{\sigma=A}^D \varrho_\sigma D_i^{\alpha\sigma} = 0. \quad (4.16)$$

Utilizando as equações (3.71) e (4.16) pode-se reescrever o termo de difusão do desvio da função de distribuição como

$$\sum_{\sigma=A}^D D_i^{(1)\alpha\sigma} d_i^\sigma = \frac{1}{p} \sum_{\sigma=A}^D D_i^{(1)\alpha\sigma} \frac{\partial p_\sigma}{\partial x_i}. \quad (4.17)$$

Substituindo (4.17) em (4.15) obtém-se

$$\Phi_\alpha^{(1)} = -\frac{A_i^{\alpha(1)}}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B_{ij}^{\alpha(1)} \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{j>}} - \frac{1}{p} \sum_{\sigma=A}^D D_i^{\alpha\sigma(1)} \frac{\partial p_\sigma}{\partial x_i} - E^{\alpha(1)} \mathcal{F}_q. \quad (4.18)$$

Os coeficientes $A_i^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha\sigma(1)}$ e $B_{ij}^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$ dependem explicitamente das velocidades peculiares, ξ_i^α .

Para determinar as equações integrais relativas aos coeficientes $A_i^{\alpha(1)}$, $D_i^{\alpha\sigma(1)}$, $B_{ij}^{\alpha(1)}$ e $E^{\alpha(1)}$ basta substituir (4.18) em (4.14), igualando os termos de mesma força, seja as de origem termodinâmica ou química. Isto resulta em

$$f_\alpha^{(0)} \xi_i^\alpha S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) = \sum_{\beta=A}^D I_E[A_i^{\alpha(1)} + A_i^{\beta(1)}] + I_R[A_i^{\alpha(1)}], \quad (4.19)$$

$$-f_\alpha^{(0)} \xi_{<i}^\alpha \xi_{j>}^\alpha m_\alpha = \sum_{\beta=A}^D I_E[B_{ij}^{\alpha(1)} + B_{ij}^{\beta(1)}] + I_R[B_{ij}^{\alpha(1)}], \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} f_\alpha^{(0)} \left\{ n_\alpha n_\gamma k_d^{(0)} \left(-\frac{\nu_\alpha}{n_\alpha} + \frac{2E}{3p} S_{1/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \right) + \nu_\alpha \int f_\gamma^{(0)} g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma \right\} \\ = \sum_{\beta=A}^D I_E[E^{\alpha(1)} + E^{\beta(1)}] + I_R[E^{\alpha(1)}], \end{aligned}$$

$$\alpha, \gamma = A, B \quad \text{e} \quad \alpha \neq \gamma,$$

$$f_\alpha^{(0)} \left\{ n_\alpha n_\gamma k_r^{(0)} \left(\frac{\nu_\alpha}{n_\alpha} + \frac{2E}{3p} S_{1/2}^{(0)}(\xi_\alpha^2) \right) - \nu_\alpha \int f_\gamma^{(0)} g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma \right\} = \sum_{\beta=A}^D I_E [E^{\alpha(1)} + E^{\beta(1)}] + I_R [E^{\alpha(1)}], \quad (4.21)$$

$$\alpha, \gamma = C, D \quad \text{e} \quad \alpha \neq \gamma.$$

$$-x_\alpha^{-1} (\delta_{\alpha\sigma} - \varrho_\alpha / \varrho) f_\alpha^{(0)} \xi_i^\alpha = \sum_{\beta=A}^D I_E [D_i^{\alpha\sigma(1)} + D_i^{\alpha\beta(1)}] + I_R [D_i^{\alpha\sigma(1)}]. \quad (4.22)$$

Nas equações (4.19)-(4.22) foram utilizadas notações simplificadas para os termos que envolvem as integrais elásticas e reativas, conforme a notação

$$I_E[\Phi_\alpha] = \int f_\alpha^{(0)} f_\beta^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\beta^{(1)} - \Phi_\alpha^{(1)} - \Phi_\beta^{(1)}) g_{\beta\alpha} \sigma_{\alpha\beta} d\Omega_{\beta\alpha} d\mathbf{c}_\beta, \quad \text{com} \\ \alpha = A, B, C \text{ e } D. \quad (4.23)$$

$$I_R[\Phi_\alpha] = \int \left[f_C^{(0)} f_D^{(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{CD}} \right)^3 (\Phi_C^{(1)} + \Phi_D^{(1)}) - f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\gamma^{(1)}) \right] g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_\gamma,$$

com $\alpha, \gamma = A$ ou B e $\alpha \neq \gamma$,

$$I_R[\Phi_\alpha] = \int \left[f_A^{(0)} f_B^{(0)} \left(\frac{m_{\alpha\gamma}}{m_{AB}} \right)^3 (\Phi_A^{(1)} + \Phi_B^{(1)}) - f_\alpha^{(0)} f_\gamma^{(0)} (\Phi_\alpha^{(1)} + \Phi_\gamma^{(1)}) \right] g_{\gamma\alpha} \sigma_{\alpha\gamma}^* d\Omega_{BA} d\mathbf{c}_\gamma, \\ \alpha, \gamma = C \text{ ou } D \text{ e } \alpha \neq \gamma. \quad (4.24)$$

As integrais reativas (4.24) referem-se aos processos reativos direto e reverso, respectivamente.

4.5 A Lei da Taxa de Reação

A grandeza que mede a taxa de variação dos constituintes de um sistema quimicamente reativo é denominada **taxa de reação**, \mathcal{T}^R . Essa grandeza fornece uma noção da frequência de reações que estão acontecendo. A taxa de reação é definida pelo termo de produção do balanço de densidade dos constituintes do sistema, equação (3.29)

$$\mathcal{T}^{AB} = \int \left[f_C f_D \left(\frac{m_{AB}}{m_{CD}} \right)^3 - f_A f_B \right] \sigma_{AB}^* g_{BA} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_A d\mathbf{c}_B, \quad (4.25)$$

Utilizando o princípio da reversibilidade microscópica, eq.(3.15) e a relação entre os elementos de velocidade, (3.13), é possível dividir a equação (4.25) em duas partes

$$\begin{aligned}\mathcal{T}_d^{AB} &= \int f_A f_B \sigma_{AB}^* g_{BA} d\Omega_{DC} d\mathbf{c}_B d\mathbf{c}_A, \\ \mathcal{T}_r^{AB} &= \int f'_C f'_D \sigma_{CD}^* g'_{DC} d\Omega_{BA} d\mathbf{c}'_C d\mathbf{c}'_D,\end{aligned}\quad (4.26)$$

sendo \mathcal{T}_d^{AB} o termo da taxa de reação relacionada à reação direta e \mathcal{T}_r^{AB} , o termo da taxa de reação relacionada à reação reversa. Portanto, (4.25) pode ser expressa da seguinte forma

$$\mathcal{T}^{AB} = \mathcal{T}_r^{AB} - \mathcal{T}_d^{AB} \quad (4.27)$$

As relações definidas em (4.26) são específicas para os constituintes A e B . Para os constituintes C e D são válidas as seguintes expressões

$$\mathcal{T}^{AB} = -\mathcal{T}^{CD}, \quad \mathcal{T}_d^{CD} = \mathcal{T}_r^{AB}, \quad \mathcal{T}_d^{AB} = \mathcal{T}_r^{CD}. \quad (4.28)$$

Para determinar as taxas de reação direta e reversa expressas em (4.26), deve se resolver as equações integrais (4.20). Inicialmente, então, é feita a expansão em série convergente do coeficiente $E^{\alpha(1)}$, usando como base da expansão os polinômios de Sonine das velocidades peculiares

$$E^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e_n^\alpha S_{1/2}^{(n)}(C_\alpha^2). \quad (4.29)$$

Considerando-se as duas primeiras aproximações da série e a restrição imposta por (3.57), obtêm-se

$$\begin{aligned}e_0^\alpha &= 0, \quad \text{com } \alpha = A, B, C \text{ ou } D, \\ -(n_A e_1^A + n_B e_1^B) &= n_C e_1^C + n_D e_1^D.\end{aligned}\quad (4.30)$$

Levando em consideração (4.29) e (4.30), multiplica-se a equação (4.20) por $S_{1/2}^{(1)}(C_\alpha^2)$ e em seguida realiza-se a integração para cada um dos quatro constituintes, originando quatro equações algébricas. As equações algébricas relativas aos constituintes A e C são subtraídas uma da outra, sendo que a equação resultante dessa operação em conjunto com as equações algébricas obtidas para os constituintes B e D e com a restrição imposta por (4.30)_b, formam um sistema de 4 equações algébricas para os coeficientes e_1^A , e_1^B , e_1^C e e_1^D .

Após a determinação destes coeficientes, substitui-se a função de distribuição em (4.26) e procede-se a integração, obtendo-se as seguintes equações para as taxas de reação direta e reversa

$$\mathcal{T}_d^{AB} = [n_A n_B k_d^{(0)} + n_A n_B k_d^{(1)}] \mathcal{F}_q \quad \text{e} \quad \mathcal{T}_r^{AB} = [n_C n_D k_r^{(0)} + n_C n_D k_r^{(1)}] \mathcal{F}_q. \quad (4.31)$$

Os termos $k_d^{(0)}$ e $k_r^{(0)}$, representam respectivamente os coeficientes das taxas de reação direta e reversa de ordem zero, sendo independentes da afinidade e da concentração. Isso está de acordo com a lei da ação de massas [10, 38] que prevê tais características.

Os outros termos em (4.31) fornecem o termo de primeira ordem para as taxas de reação direta e reversa, sendo dependentes explicitamente da afinidade.

4.6 O Coeficiente de Viscosidade

O tensor pressão está relacionado com o transporte de momento linear dos constituintes do gás, de acordo com (3.39)

$$p_{ij} = \sum_{\alpha=A}^D p_{ij}^{\alpha} = \sum_{\alpha=A}^D \int m_{\alpha} \xi_i^{\alpha} \xi_j^{\alpha} f_{\alpha} d\mathbf{c}_{\alpha}. \quad (4.32)$$

Para poder determinar o coeficiente de viscosidade cisalhante, μ , torna-se necessário antes resolver a equação integral (4.20). Para isso, expande-se em série convergente o coeficiente $B_{ij}^{\alpha(1)}$ tomando como base os polinômios de Sonine das velocidades peculiares

$$B_{ij}^{\alpha(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n^{\alpha} S_{5/2}^{(n)}(C_{\alpha}^2) \xi_{<i}^{\alpha} \xi_{>j}^{\alpha} \frac{m_{\alpha}}{kT}. \quad (4.33)$$

Utilizando apenas o termo de ordem zero da expansão (4.33), procede-se a multiplicação de (4.19) por $S_{5/2}^{(0)}(C_{\alpha}^2) \xi_{<i}^{\alpha} \xi_{>j}^{\alpha}$. Após a integração, obtém-se um sistema de quatro equações para os coeficientes b_0^A , b_0^B , b_0^C e b_0^D .

Levando em consideração (4.33), faz-se a substituição da função de distribuição em (4.32), que após integração conduz à seguinte relação

$$p_{ij} = p\delta_{ij} - 2\mu \frac{\partial v_{<i}}{\partial x_{>j}},$$

onde

$$p = \sum_{\alpha=A}^D n_{\alpha} kT \quad e \quad \mu = \sum_{\alpha=A}^D n_{\alpha} b_0^{\alpha} kT. \quad (4.34)$$

A relação entre p_{ij} e $\partial v_{<i}/\partial x_{>j}$ é conhecida como lei de Navier-Stokes. Em equilíbrio, a força termodinâmica correspondente ao deviante da velocidade é nula e o tensor pressão é composto somente pela pressão hidrostática p .

4.7 Os Coeficientes de Difusão

Para determinar os coeficientes de difusão do sistema gasoso quaternário reativo optou-se pela metodologia utilizada por Chapman-Cowling [1], que consiste em obter a partir de (4.14) a equação integral a seguir para a força generalizada de difusão

$$f_{\alpha}^{(0)} \xi_i^{\alpha} d_i^{\alpha} = x_{\alpha} \left(\sum_{\beta=A}^D I_E[\phi_{\alpha}^{(1)} + \phi_{\beta}^{(1)}] + I_R[\phi_{\alpha}^{(1)}] \right), \quad (4.35)$$

sendo que as representações I_E e I_R são as mesmas expressas em (4.23) e (4.24).

A primeira aproximação para $\phi_{\alpha}^{(1)}$, conforme Chapman e Cowling [1], é escrita como

$$\phi_{\alpha}^{(1)} = \frac{m_{\alpha} \varphi_i^{\alpha} \xi_i^{\alpha}}{kT}, \quad (4.36)$$

onde φ_i^{α} é um vetor independente da velocidade peculiar.

Para encontrar φ_i^α , multiplica-se (4.35) por $m_\alpha \xi_i^\alpha / kT$ e procede-se à integração sobre todos os valores de \mathbf{c}_α . Tal procedimento conduz à seguinte equação para a força generalizada de difusão

$$d_i^\alpha = - \sum_{\beta=A}^D x_\alpha x_\beta (\varphi_i^\alpha - \varphi_i^\beta) / [D_{\alpha\beta}^{(1)}], \quad (4.37)$$

onde $D_{\alpha\beta}^{(1)}$ denota a primeira aproximação para os coeficientes de difusão.

Substituindo (4.36) em (3.32) verifica-se que φ_i^α corresponde a velocidade de difusão u_i^α . Portanto, (4.37) fica expressa como

$$d_i^\alpha = - \sum_{\beta=A}^D x_\alpha x_\beta (u_i^\alpha - u_i^\beta) / [D_{\alpha\beta}^{(1)}]. \quad (4.38)$$

4.8 A Condutividade Térmica

A obtenção do coeficiente de condutividade térmica da mistura gasosa quaternária reativa ocorre por intermédio da metodologia elaborada por Chapman-Cowling [1].

De acordo com (3.43) o fluxo de calor é dado por

$$q_i = \sum_{\alpha=A}^D (q_i^\alpha + n_\alpha \epsilon_\alpha u_i^\alpha) \quad \text{onde} \quad q_i^\alpha = \int \frac{1}{2} m_\alpha \xi_\alpha^2 \xi_i^\alpha f_\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (4.39)$$

Utilizando (3.32) e (4.18), o fluxo de calor pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \frac{q_i}{kT} &= \frac{5}{2} \sum_{\alpha=A}^D n_\alpha u_i^\alpha + \frac{1}{3T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \sum_{\alpha=A}^D \int f_\alpha^{(0)} S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) A_j^\alpha \xi_j^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{\sigma=A}^D d_i^\sigma \sum_{\alpha=A}^D \int f_\alpha^{(0)} S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) D_j^{\alpha\sigma} \xi_j^\sigma d\mathbf{c}_\alpha + \frac{1}{kT} \sum_{\alpha=A}^D n_\alpha \epsilon_\alpha u_i^\alpha. \end{aligned} \quad (4.40)$$

As integrais que aparecem em (4.40) podem ser denotadas por [1]

$$\begin{aligned} - \int f_\alpha^{(0)} S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) a_i^\alpha \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha &= n^2 \{a_i, A_i\}, \\ - \sum_{\sigma=A}^D \int f_\sigma^{(0)} S_{3/2}^{(1)}(C_\sigma^2) D_i^{\alpha\sigma} \xi_i^\sigma d\mathbf{c}_\sigma &= \{D_i^\alpha, A_i\} = n D_{T\alpha}, \end{aligned} \quad (4.41)$$

onde a_i^α é um vetor arbitrário que depende de ξ_i^α .

Com base nas definições acima e no fato de que a condutividade térmica λ é determinada pelo fluxo de calor da mistura na ausência de difusão, a equação (4.40) fica

$$q_i = \frac{5}{2} kT \sum_{\alpha=A}^D n_\alpha u_i^\alpha + \sum_{\alpha=A}^D n_\alpha \epsilon_\alpha u_i^\alpha - \frac{p}{3} \sum_{\alpha=A}^D D_{T\alpha} \left(d_i^\alpha + \frac{k_T^\alpha}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i},$$

com

$$\lambda = \frac{kn^2}{3}\{A_i, A_i\} - \frac{kn}{3} \sum_{\alpha=A}^D k_T^\alpha D_{T\alpha}, \quad (4.42)$$

sendo $k_{T\alpha}$ a razão de termo-difusão do constituinte α .

Na equação (4.42)_a, o primeiro termo da esquerda refere-se à entalpia do sistema; o segundo termo, à energia de formação dos constituintes; o terceiro termo, ao fluxo de calor correspondente à difusão das moléculas; enquanto o terceiro termo refere-se a condutividade térmica devido ao gradiente de temperatura.

Uma expressão alternativa para o coeficiente de condutividade térmica λ é obtida escrevendo

$$\tilde{A}_i^\alpha = A_i^\alpha - \sum_{\sigma=A}^D k_T^\sigma D_i^{\alpha\sigma}, \quad (4.43)$$

de tal forma que o coeficiente da condutividade térmica fica

$$\lambda = \frac{kn^2}{3}\{A_i, \tilde{A}_i\}. \quad (4.44)$$

De acordo com Chapman e Cowling [1], as seguintes relações são válidas

$$D_{T\alpha} = \sum_{\sigma=A}^D \Delta_{\alpha\sigma} k_T^\sigma, \quad \Delta_{\alpha\sigma} = \frac{1}{n_\alpha} \int f_\alpha^{(0)} D_i^{\alpha\sigma} \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha, \quad (4.45)$$

$$\Delta_{u\sigma} = n\{D_i^u, D_i^\sigma\}, \quad (4.46)$$

$$\sum_{\sigma=A}^D k_T^\sigma = 0. \quad (4.47)$$

A eq.(4.47) resulta do fato de haver somente três relações independentes para os coeficientes de difusão térmica $D_{T\alpha}$, eqs. (4.16) e (4.45)_a.

Aplicando as relações (4.41), (4.45), (4.46) e (4.47) em (4.44) obtém-se

$$\lambda = \frac{kn^2}{3}\{\tilde{A}_i, \tilde{A}_i\} = -\frac{k}{3} \int f_\alpha^{(0)} S_{3/2}^{(1)}(\xi_\alpha^2) \tilde{A}_i^\alpha \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (4.48)$$

Fazendo a substituição de (4.43) em (4.18) e procedendo a substituição na expressão resultante do produto de (4.21) por k_T^σ , encontra-se a seguinte equação integral

$$f_\alpha^{(0)} \xi_i^\alpha (S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2) + k_T^\alpha) = \sum_{\beta=A}^D I_E[\tilde{A}_i^{\alpha(1)} + \tilde{A}_i^{\beta(1)}] + I_R[\tilde{A}_i^{\alpha(1)}]. \quad (4.49)$$

Como \tilde{A}_i foi introduzido para representar a condução de calor na ausência da difusão, \tilde{A}_i é expresso somente em função dos polinômios de Sonine das velocidades peculiares de primeira ordem, pois o termo de ordem zero contribui somente com a velocidade de difusão

$$\tilde{A}_i = \tilde{a}_1^\alpha S_{3/2}^{(1)}(\xi_\alpha^2) \xi_i^\alpha. \quad (4.50)$$

Ao se substituir (4.50) em (4.49), multiplicar o resultado por $S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2)\xi_i^\alpha$ e proceder a integração em $d\mathbf{c}_\alpha$, encontra-se um conjunto de quatro equações algébricas para os coeficientes \tilde{a}_1^A , \tilde{a}_1^B , \tilde{a}_1^C e \tilde{a}_1^D . Resolvendo tal sistema de equações e substituindo os resultados obtidos em (4.48) é possível determinar o coeficiente de condutividade térmica da mistura.

4.9 A Razão de Termo-difusão

A determinação da razão de termo-difusão $k_{T\alpha}$ ocorre quando se multiplica (4.49) por $m_\alpha\xi_i^\alpha$ e realiza-se a integração em \mathbf{c}_α . Substituindo os resultados encontrados anteriormente para \tilde{a}_1^A , \tilde{a}_1^B , \tilde{a}_1^C e \tilde{a}_1^D na expressão resultante, obtém-se as razões de termo-difusão dos constituintes A , B , C e D .

4.10 Relações de Reciprocidade de Onsager

No caso de misturas não é raro o aparecimento de efeitos cruzados, como a difusão no fluxo de calor e o gradiente de temperatura na difusão. A relação de reciprocidade de Onsager [2, 40] estabelece que os coeficientes desses efeitos estão diretamente relacionados entre si. Para investigar as relações de Onsager, introduz-se o fluxo de calor modificado [2]

$$Q_i = q_i - \sum_{\alpha=A}^D \epsilon_\alpha n_\alpha u_i^\alpha - \frac{5}{2}kT \sum_{\alpha=A}^D n_\alpha u_i^\alpha. \quad (4.51)$$

O fluxo de calor modificado Q_i envolve apenas os fluxos parciais de calor q_i^α e, portanto, não leva em consideração a entalpia e difusão da energia de formação dos constituintes.

Substituindo (4.40) em (4.51) obtém-se

$$Q_i = \frac{k}{3} \left(\sum_{\alpha=A}^D \int f_\alpha^{(0)} A_j^\alpha S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha)^2 \xi_j^\alpha d\mathbf{c}_\alpha \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} - \frac{nkT}{3} \sum_{\alpha=A}^D D_{T\alpha} d_i^\alpha. \quad (4.52)$$

O fluxo de difusão é definido como

$$J_\alpha = \varrho_\alpha u_i^\alpha. \quad (4.53)$$

Substituindo (3.32)_a e (4.18) em (4.53) e levando-se em consideração (4.45) obtém-se

$$J_\alpha = -\frac{\varrho_\alpha}{n_\alpha} \sum_{\sigma=A}^D \int f_\alpha^{(0)} D_i^{\alpha\sigma} \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha d_i^\sigma - \frac{\varrho_\alpha}{T} D_{T\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.54)$$

onde conforme [1]

$$D_{T\alpha} = \frac{1}{n_\alpha} \int f_\alpha^{(0)} A_i^\alpha \xi_i^\alpha d\mathbf{c}_\alpha. \quad (4.55)$$

De acordo com (4.52) e (4.54) os coeficientes $D_{T\alpha}$ que aparecem no termo difusivo do fluxo de calor são os mesmos que relacionam o gradiente de temperatura ao fluxo de difusão, verificando assim as Relações de Reciprocidade de Onsager.

Capítulo 5

Resultados e Conclusões

Utilizando a teoria desenvolvida nos dois capítulos anteriores pode-se finalmente analisar, com base nos vários parâmetros envolvidos, o comportamento de cada coeficiente de transporte em sistemas gasosos quaternários sujeitos a reações químicas binárias. Para isso será feita a comparação de cada coeficiente de transporte relacionado à reação química com o coeficiente de transporte da mistura quando esta é inerte.

Assim, as seguintes quantidades adimensionais são definidas

$$\mu^* = \frac{\mu}{\mu^I}, \quad \lambda^* = \frac{\lambda}{\lambda^I}, \quad D_{\alpha\beta}^* = \frac{D_{\alpha\beta}}{D_{\alpha\beta}^I}, \quad k_d^* = \frac{k_d^{(1)}}{k_d^{(0)}}, \quad k_r^* = \frac{k_r^{(1)}}{k_r^{(0)}}, \quad (5.1)$$

sendo que μ^I e λ^I representam as primeiras aproximações para os coeficientes de viscosidade e condutividade térmica, enquanto $D_{\alpha\beta}^I$ é a primeira aproximação para o coeficiente de difusão das moléculas α em relação às moléculas β . Estes coeficientes são válidos para misturas quaternárias inertes em que as moléculas interagem segundo o potencial de esfera rígida. As expressões que conduzem a determinação de μ^I , λ^I e $D_{\alpha\beta}^I$ encontram-se no Apêndice A.

Os coeficientes $k_d^{(0)}$ e $k_r^{(0)}$ que aparecem em (5.1) são respectivamente os coeficientes da taxa de reação direta e reversa em equilíbrio definidos em (4.31). A razão de termo-difusão k_T^α de cada constituinte da mistura é uma grandeza adimensional e por esta razão não é necessário definir um valor relativo como em (5.1).

Na análise dos sistemas reativos aqui propostos, seis parâmetros devem ser considerados: (i) a massa de cada constituinte do gás - m_α , com $\alpha=A, B, C$ e D ; (ii) a energia de ativação da reação direta, ϵ_d ; (iii) o fator estérico da reação direta, s_d ; (iv) a fração molar de cada constituinte do sistema, por exemplo do constituinte A , x_A ; (v) o diâmetro de cada constituinte do gás, d_α e (vi) o calor de reação da mistura, E .

Todos os resultados aqui mostrados foram obtidos através da utilização de um programa feito no maple.

5.1 Sistemas Gasosos Quaternários Inertes

As massas e diâmetros moleculares dos constituintes dos sistemas gasosos aqui considerados estão listados na tabela que se segue [15, 45]:

Moléculas	$m(\times 10^{-26}kg)$	$d(\times 10^{-10}m)$
H_2	0,335	2,9
Cl	5,886	1,9
HCl	6,054	3,3
H	0,167	1,5
HBr	13,436	3,45
Br	13,269	1,95

Tabela 5.1: Massas e diâmetros moleculares.

Na análise dos sistemas gasosos quaternários inertes levou-se em consideração o seguinte vínculo entre os constituintes da mistura

$$\sum_{\alpha=A}^D x_{\alpha} = \sum_{\alpha=A}^D \frac{n_{\alpha}}{n} = 1, \quad (5.2)$$

sendo que tal relação decorre da definição de fração molar.

O comportamento dos coeficientes de transporte μ^I , λ^I e $D_{\alpha\beta}^I$ da mistura inerte contendo H_2 , Cl , HCl e H e da mistura inerte formada por H_2 , Br , H e HBr em função da temperatura é mostrado nas figuras (5.1)-(5.3).

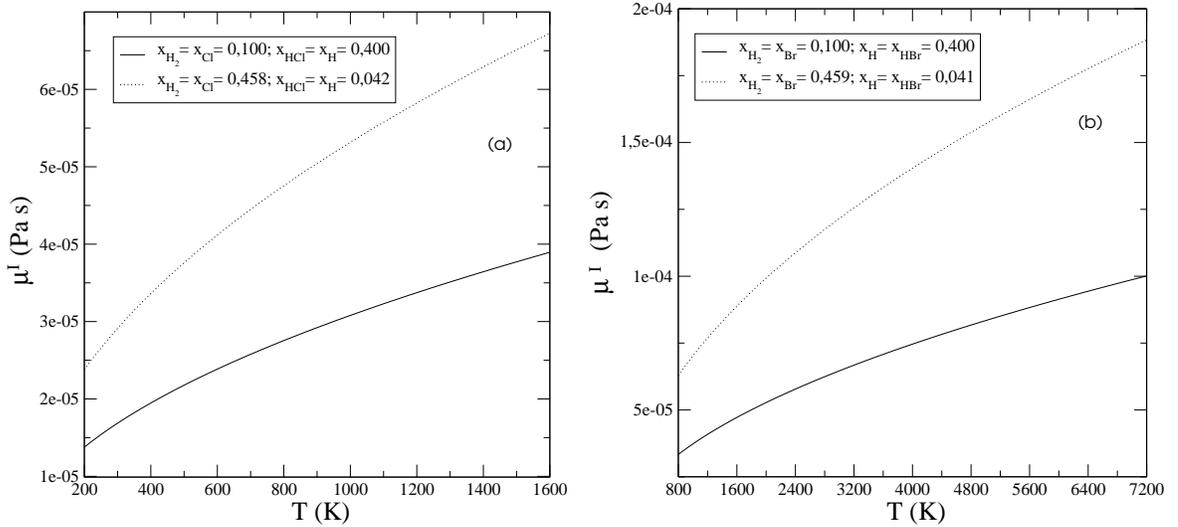


Figura 5.1: Diagrama de μ^I em função da temperatura, sendo μ^I a viscosidade de cisalhamento de uma mistura quaternária inerte composta por H , H_2 , $H\alpha$ e α , com $\alpha = Cl$ (a) e $\alpha = Br$ (b).

Fica evidente nas figuras (5.1) e (5.2) que o aumento da temperatura provoca o aumento dos coeficientes de viscosidade cisalhante e condutividade térmica de ambas as misturas. De fato, quando a temperatura aumenta, cresce a probabilidade de se encontrar moléculas

no sistema com maiores velocidades e conseqüentemente aumenta a probabilidade de encontrar moléculas com maior energia, o que leva a um acréscimo nestes coeficientes de transporte. Como pode ser visto, a viscosidade de cisalhamento tem maior acréscimo com a temperatura para misturas em que é maior a fração molar do constituinte que quando isolado tem maior viscosidade de cisalhamento (Cl e Br para os sistemas gasosos aqui considerados). Da mesma forma, a condutividade térmica da mistura sofre menor acréscimo com a temperatura para misturas em que é maior a fração molar do constituinte que quando isolado tem menor condutividade térmica (Cl e Br).

Em relação aos coeficientes de difusão de ambas as misturas inertes, verifica-se através da expressão para $D_{\alpha\beta}^I$, vide apêndice, que estes coeficientes independem do número de moléculas de cada constituinte, esse fato é característico da primeira aproximação para os coeficientes de difusão. Tais coeficientes, no entanto, dependem do número total de moléculas que constituem o sistema gasoso. Nos casos aqui analisados o número total de moléculas considerado foi $2,6 \times 10^{25}$, obtido para um sistema com $T = 280$ K, $p = 1,01 \times 10^5$ atm e $V = 1$ m³. As figuras (5.3) e (5.4) indicam que de forma semelhante aos coeficientes de viscosidade cisalhante e de condutividade térmica, à medida que a temperatura aumenta os coeficientes de difusão também aumentam. Nota-se que os coeficientes de difusão em relação ao constituinte mais leve são os que sofrem maior acréscimo, seguidos pelos coeficientes de difusão em relação ao segundo e ao terceiro constituinte mais leve da mistura. Tais comportamentos provêm das relações que se estabelecem não somente entre as massas, mas também entre os diâmetros dos constituintes que estão se difundindo.

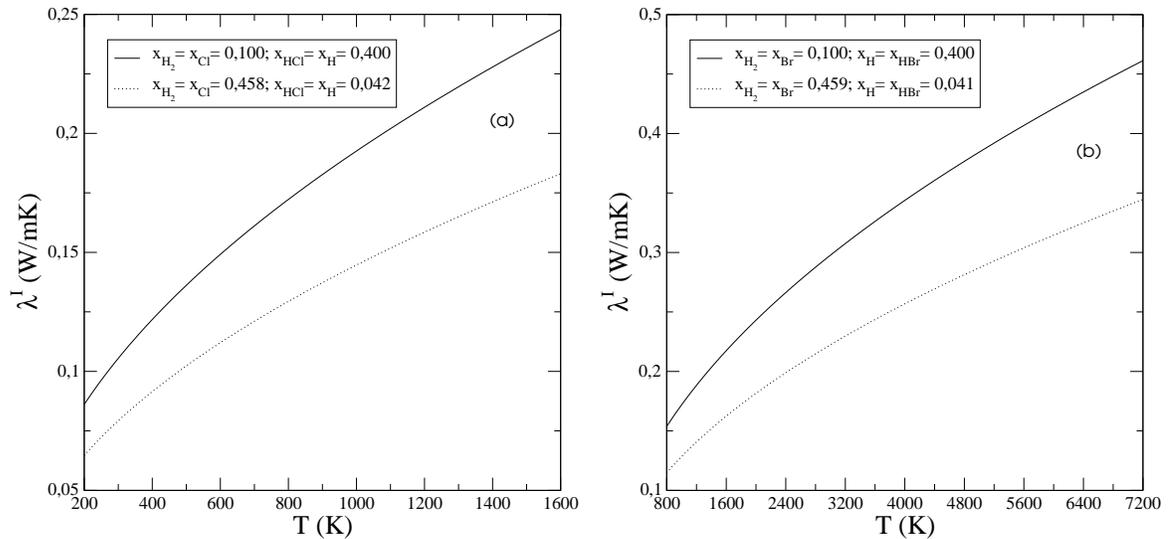


Figura 5.2: Diagrama de λ^I em função da temperatura, sendo λ^I a condutividade térmica de uma mistura quaternária inerte composta por H , H_2 , $H\alpha$ e α , com $\alpha = Cl$ (a) e $\alpha = Br$ (b).

As tabelas (5.2) e (5.3) fornecem as razões de termo-difusão dos constituintes das misturas inertes já citadas:

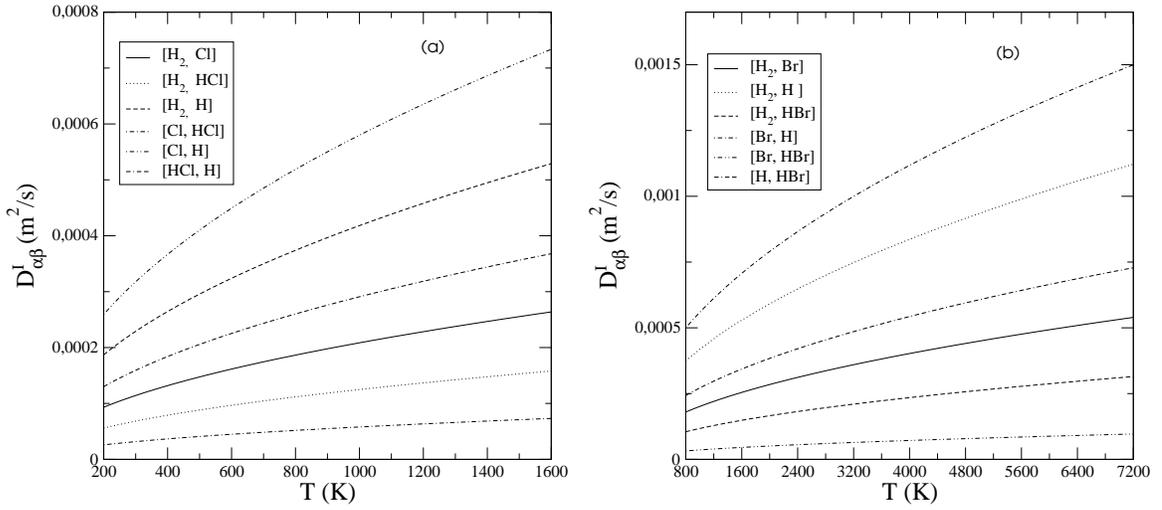


Figura 5.3: Diagrama de $D_{\alpha\beta}^I$ em função da temperatura, sendo $D_{\alpha\beta}^I$ os coeficientes de difusão de uma mistura quaternária inerte composta por H , H_2 , $H\alpha$ e α , com $\alpha = Cl$ (a) e $\alpha = Br$ (b).

Mistura	$k_{T[H_2]}^I$	$k_{T[Cl]}^I$	$k_{T[HCl]}^I$	$k_{T[H]}^I$
$x_{H_2}=x_{Cl}= 0,100$; $x_{HCl}=x_H=0,400$	-0,022	0,012	0,140	-0,130
$x_{H_2}=x_{Cl}= 0,458$; $x_{HCl}=x_H=0,042$	-0,104	0,098	0,019	-0,013

Tabela 5.2: Razão de termo-difusão da mistura inerte de H_2 , Cl , HCl e H .

Mistura	$k_{T[H_2]}^I$	$k_{T[Br]}^I$	$k_{T[H]}^I$	$k_{T[HBr]}^I$
$x_{H_2}=x_{Br}= 0,100$; $x_{HCB r}=x_H=0,400$	-0,023	0,012	-0,132	0,143
$x_{H_2}=x_{Br}= 0,459$; $x_{HBr}=x_H=0,041$	-0,106	0,100	-0,013	0,019

Tabela 5.3: Razão de termo-difusão da mistura inerte de H_2 , Br , H e HBr .

A razão de termo-difusão de cada constituinte das misturas analisadas não depende da temperatura, mas sim da fração molar do constituinte. Esta independência da temperatura provém do modelo matemático utilizado que define a razão de termo-difusão como o quociente entre a difusão térmica e a difusão, ambas com a mesma dependência em relação à temperatura. Verifica-se que os constituintes de maior massa molecular apresentam razão de termo-difusão positiva, enquanto os constituintes de menor massa apresentam razão de termo-difusão negativa. Tais comportamentos indicam que os componentes mais pesados da mistura tendem a deslocar-se para as regiões mais frias do sistema e os componentes mais leves tendem a deslocar-se para as regiões mais quentes do sistema.

5.2 Sistemas Gasosos Quaternários Reativos

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos para os coeficientes de transporte das reações: $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$. A análise é feita em função da energia de ativação adimensional da reação direta ϵ_d^* e reversa ϵ_r^* , ambas obtidas através do quociente entre a respectiva energia de ativação (ϵ_d e ϵ_r) e kT .

As reações químicas $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ possuem as seguintes energias de ativação da reação direta [15, 45]: $\epsilon_d = 3,90$ kcal/mol e $\epsilon_d = 17,6$ kcal/mol, respectivamente.

Na realização desta análise são consideradas as relações abaixo que estabelecem vínculos entre os constituintes do sistema

$$\sum_{\alpha=A}^D x_{\alpha} = 1, \quad e^{-E/kT} = \left(\frac{m_C m_D}{m_A m_B} \right)^{3/2} \frac{n_A^{eq} n_B^{eq}}{n_C^{eq} n_D^{eq}}, \quad (5.3)$$

sendo que a primeira foi apresentada em (5.2) e a segunda foi apresentada em (2.24).

Com respeito às energias de ativação direta ϵ_d e reversa ϵ_r , a relação que se estabelece entre ambas é a seguinte, conforme (2.34)

$$E = \epsilon_r - \epsilon_d. \quad (5.4)$$

Dessa forma, possuindo os parâmetros característicos da reação é possível determinar o comportamento dos coeficientes de transporte das misturas quaternárias reativas. Conseqüentemente, se ϵ_d e E forem parâmetros conhecidos, a energia de ativação reversa é determinada por meio da relação (5.4). Porém, para evitar uma energia de ativação reversa negativa, que pode acontecer quando a reação for do tipo que absorve energia do sistema, chamada endotérmica ($E < 0$), impõe-se a restrição segundo a qual o calor de reação não poderá ser maior que a energia de ativação direta: $E \leq \epsilon_d$.

Energias de ativação reversa negativas poderão ocorrer quando $(x_A + x_B) > (x_C + x_D)$, conforme (5.2) e (5.3). Para o caso oposto, quando as reações liberam energia para o sistema, conhecidas como exotérmicas ($E > 0$), não há qualquer restrição para o calor de reação.

Em nenhum dos casos aqui analisados o calor de reação E é igual a zero. Quando isto ocorre a energia de formação dos reagentes é igual à energia dos produtos. Contudo, as seções de choque reativas direta e reversa ainda são diferentes, uma vez que elas dependem dos diâmetros das moléculas que participam da reação, caracterizando dessa forma a existência de reação química.

Quanto ao fator estérico, como as colisões reativas são tidas como tão freqüentes quanto as colisões elásticas, a seção de choque reativa não pode ser considerada muito menor que a elástica. Dessa forma, impõe-se que o diâmetro reativo tem o mesmo valor que o elástico, o que torna o fator estérico da reação direta $s_d = 1$. Quanto ao fator estérico reverso s_r , as equações (3.4), (3.12), (3.14) e (3.16) permitem estabelecer após algumas manipulações algébricas a seguinte relação com o fator estérico direto s_d

$$s_r = \left(\frac{m_{AB}}{m_{CD}} \right)^{1/2} \frac{d_{AB}}{d_{CD}} s_d. \quad (5.5)$$

O comportamento dos coeficientes adimensionais μ^* , λ^* , $D_{\alpha\beta}^*$, k_d^* e da razão de termo-difusão k_T^{α} em função da energia de ativação adimensional da reação direta e da temperatura, além de k_r^* em função da energia de ativação adimensional da reação reversa e da temperatura dos sistemas reativos mencionados é mostrado nas figuras (5.4)-(5.12). Nos casos aqui analisados, os limites tomados são de altas e baixas temperaturas. São consideradas duas situações para ambas as reações: i) fixa-se a fração molar de cada reagente em 0,100 e de cada produto em 0,400, por meio de (5.3) calcula-se o calor de reação que para estas condições é positivo; ii) fixa-se o calor de reação, negativo e de mesmo módulo que na situação (i) e determina-se a fração molar dos reagentes e produtos para este calor de reação de tal forma que $x_A = x_B$ e $x_C = x_D$.

Em relação à reação $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$, tem-se que a reação é exotérmica com $E^*=3,77$ para $x_{H_2}=x_{Cl}= 0,100$ e $x_{HCl}=x_H= 0,400$, sendo que quando $x_{H_2}=x_{Cl}= 0,458$ e $x_{HCl}=x_H=0,042$ esta reação é endotérmica com $E^*=-3,77$. Portanto, se o sistema possuir menos reagentes que produtos da reação direta, a reação é exotérmica, caso contrário, é endotérmica.

A reação $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ é exotérmica para $x_{H_2}=x_{Br}= 0,100$ e $x_H=x_{HBr}= 0,400$ com $E^*=3,80$, sendo endotérmica para $x_{H_2}=x_{Br}= 0,459$ e $x_H=x_{HBr}= 0,041$ com $E^*=-3,80$. Da mesma forma que para a outra reação, se o sistema possuir menos reagentes que produtos da reação direta, a reação é exotérmica, caso contrário, é endotérmica.

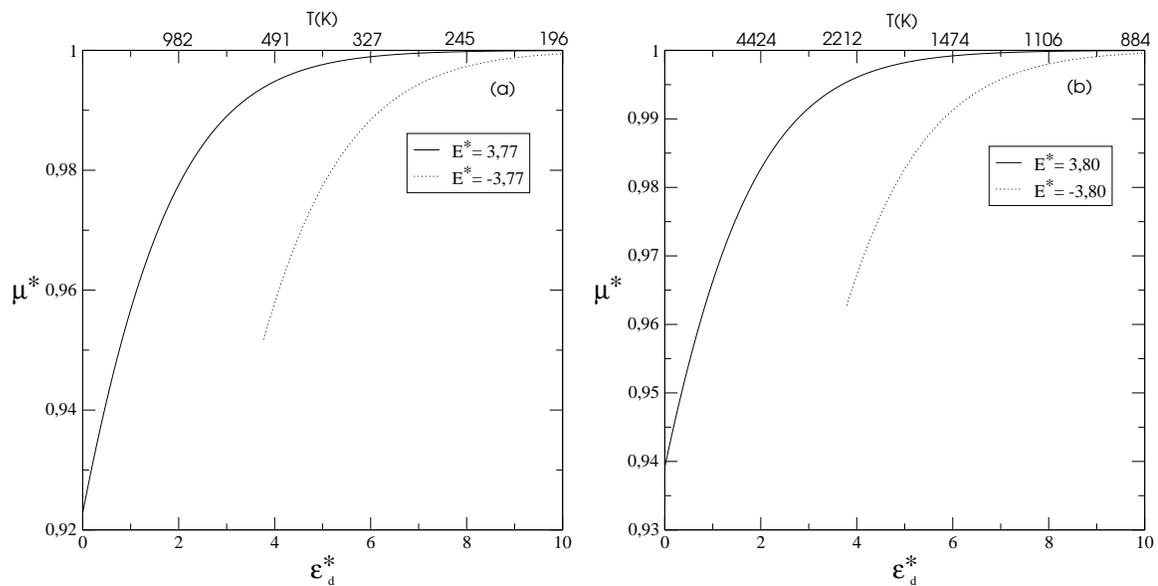


Figura 5.4: Diagrama de μ^* , a viscosidade de cisalhamento adimensional, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e $E^*=-3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^*=3,80$ e $E^*=-3,80$.

As figuras (5.4)-(5.5) evidenciam que os coeficientes adimensionais de viscosidade de cisalhamento e condutividade térmica das reações consideradas possuem o mesmo comportamento em relação à energia de ativação adimensional da reação direta. O efeito produzido pelas reações químicas nesses coeficientes de transporte é maior em regiões de alta tempe-

ratura, ou seja, baixa energia de ativação adimensional. No entanto em termos relativos, o efeito das reações químicas é maior sobre a condutividade térmica do que sobre a viscosidade de cisalhamento. Isto é esperado, uma vez que o calor da reação influencia diretamente o fluxo de calor da mistura e conseqüentemente provoca uma perturbação na condutividade térmica de todo o sistema gasoso. Os efeitos perturbativos das reações químicas sobre a condutividade térmica são semelhantes em ambas as reações, pois o calor de reação tem a mesma ordem de grandeza nos dois sistemas reativos considerados. Observa-se contudo que os efeitos das reações químicas nos coeficientes de viscosidade cisalhante e condutividade térmica atingem seu valor máximo no caso exotérmico.

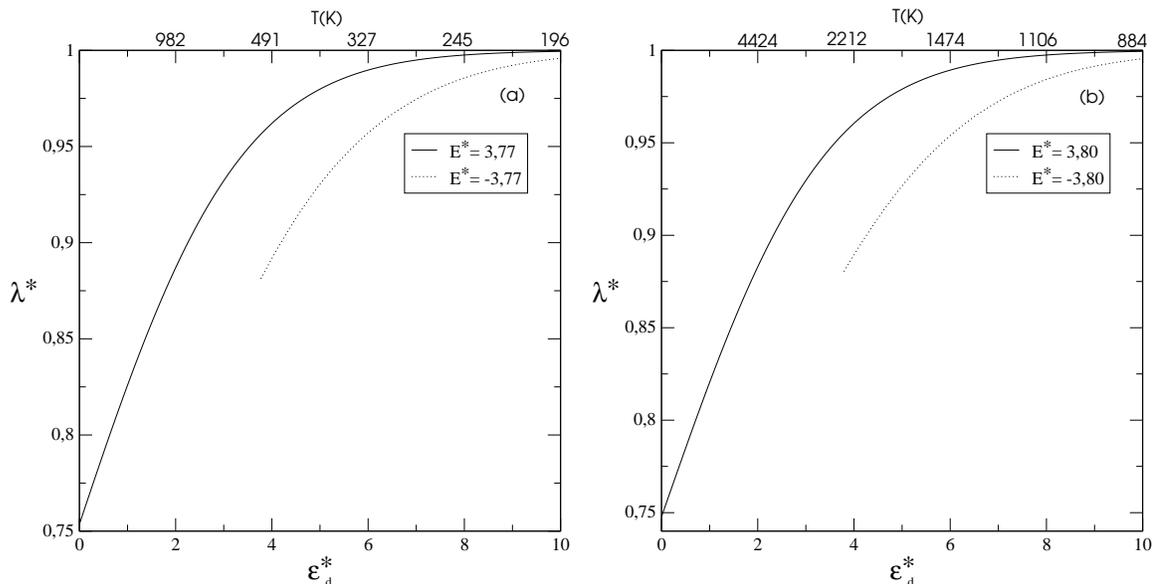


Figura 5.5: Diagrama de λ^* , a condutividade térmica adimensional, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e $E^* = -3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^* = 3,80$ e $E^* = -3,80$.

Ao contrário do que ocorre com o caso inerte, há um decréscimo nos coeficientes de transporte μ^* e λ^* à medida que a temperatura aumenta, como pode ser verificado nas figuras (5.4) e (5.5).

Quanto à razão de termo-difusão k_T^α de ambas as reações, figuras (5.6) e (5.7) pode-se concluir que nas regiões de alta temperatura, os efeitos reativos são mais evidentes. Quando a temperatura é baixa, cada valor de k_T^α converge para o resultado obtido no caso inerte, conforme as tabelas 5.2 e 5.3. Para este coeficiente, a influência da reação química só é relevante para baixas energias de ativação adimensional, caso contrário pode-se considerá-lo praticamente constante. Observa-se que além da massa, a fração molar de cada constituinte exerce fator relevante no comportamento de sua razão de termo-difusão. Nos casos em que a reação é exotérmica, figuras (5.6)_a e (5.7)_b, as perturbações decorrentes da reação química mantém $k_T^\alpha > 0$ para os constituintes de maior massa e $k_T^\alpha < 0$ para os constituintes de menor massa. Para os casos em que a reação é endotérmica, figuras (5.6)_b e (5.7)_a, verifica-se que os efeitos perturbativos originários da reação química alteram

significativamente, na região de baixa energia de ativação adimensional da reação direta, o comportamento das segundas moléculas mais pesadas e das segundas moléculas mais leves do sistema reativo $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$, sendo que à medida que o sistema tende a tornar-se inerte, estas moléculas tendem a possuir $|k_T^\alpha|$ maior que o das moléculas mais pesadas e mais leves do sistema, respectivamente. Contudo, é importante mencionar que à medida que a temperatura diminui, as moléculas mais pesadas e com maior diâmetro molecular tendem a possuir k_T^α positivo, difundindo-se para as regiões mais frias do sistema e as moléculas mais leves e com menor diâmetro molecular tendem a possuir k_T^α negativo difundindo-se para as regiões mais quentes do sistema. Tais resultados são compatíveis aos que são esperados para uma mistura inerte, pois à medida que a temperatura diminui os fenômenos reativos vão ficando mais escassos, afinal menos moléculas passam a ter a energia mínima necessária para que a colisão reativa aconteça, ou seja, há uma diminuição do número de colisões reativas.

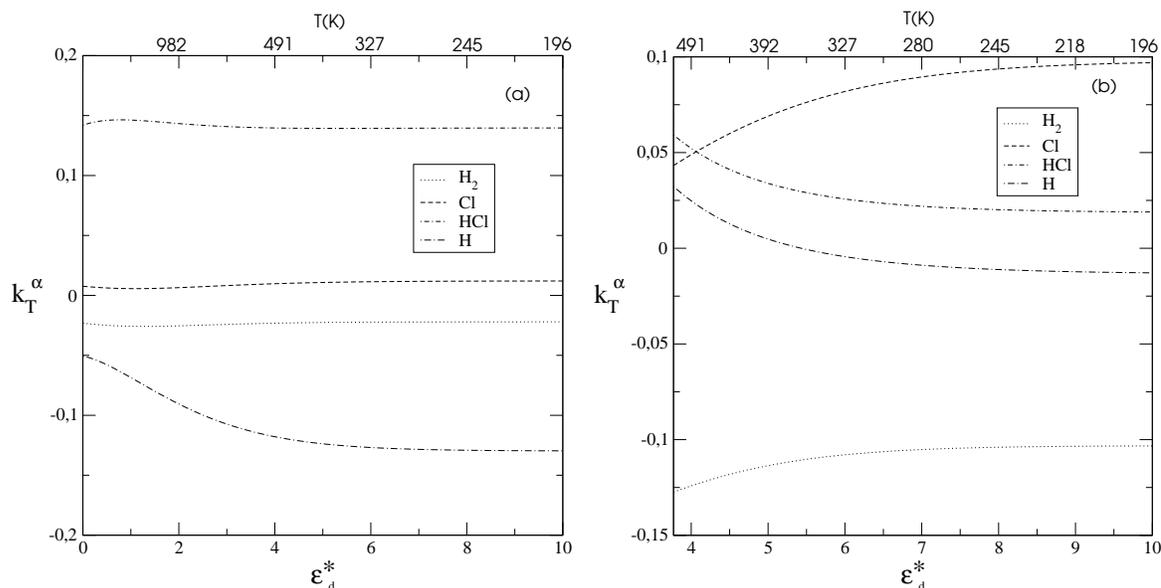


Figura 5.6: Diagrama de k_T^α , a razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando: (a) $E^* = 3,77$; (b) $E^* = -3,77$

Em relação aos coeficientes adimensionais de difusão (5.8) e (5.9), à medida que a energia de ativação adimensional da reação direta aumenta tais coeficientes tendem ao valor unitário, isto é, se igualam aos coeficientes adimensionais de difusão da mistura inerte. Fica evidente que os efeitos reativos provocam maiores perturbações nos coeficientes de difusão que relacionam as moléculas mais pesadas. Verifica-se nos casos em que a reação é endotérmica, figuras (5.8)_b e (5.9)_b, que os coeficientes de difusão que relacionam os reagentes da reação reversa sofrem maiores perturbações devido às colisões reativas que os coeficientes de difusão que relacionam os reagentes da reação direta. Tal fato está relacionado à condição $\epsilon_r < \epsilon_d$ o que torna o número de colisões reativas reversas em maior quantidade que o número de colisões reativas direta. O fato dos coeficientes de difusão

tenderem ao valor unitário para baixas temperaturas está relacionado ao modelo de seção de choque reativa de Present, utilizado neste trabalho, pois de acordo com esse modelo se a energia dos constituintes da mistura for muito baixa, a seção de choque reativa é muito pequena, o que torna os eventos reativos muito escassos nas regiões de baixa temperatura, conduzindo o sistema a um estado quimicamente inerte.

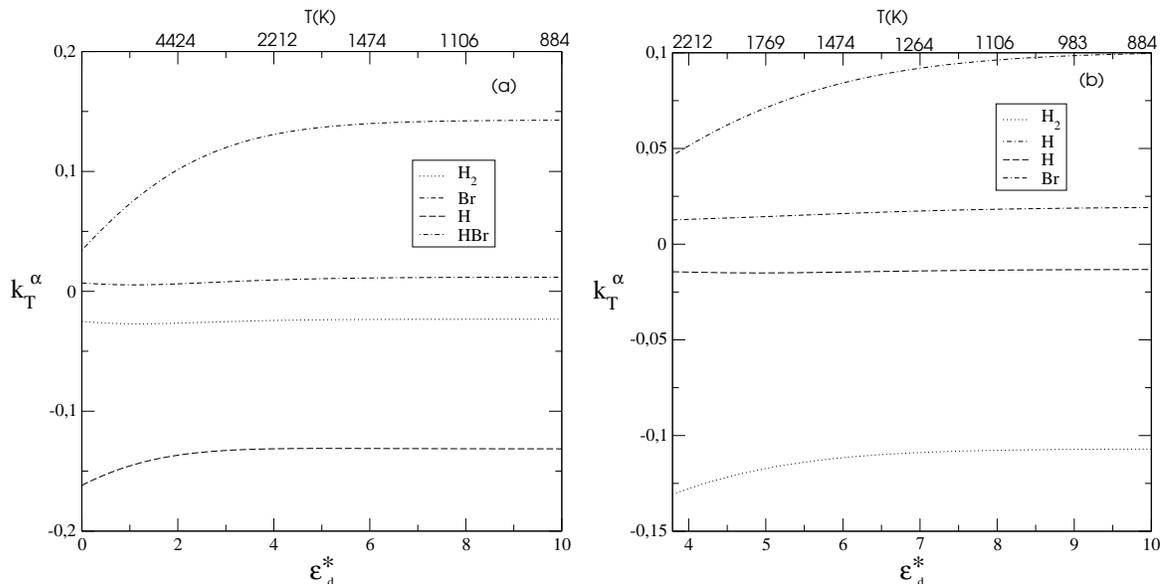


Figura 5.7: Diagrama de k_T^α , a razão de termo-difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando: (a) $E^* = 3,80$; (b) $E^* = -3,80$.

O comportamento da segunda aproximação do coeficiente da taxa de reação direta $k_d^{(1)}$ em relação a primeira $k_d^{(0)}$ de ambas reações é mostrado nas figuras (5.10). Quando a energia de ativação adimensional da reação direta cresce, a segunda aproximação do coeficiente da taxa de reação direta tende a zero, ou seja, o sistema tende a ficar inerte. Da mesma forma, o comportamento da segunda aproximação do coeficiente da taxa de reação reversa $k_r^{(1)}$ em relação a primeira $k_r^{(0)}$, mostrado nas figuras (5.11) e (5.12), indica que quando a energia de ativação adimensional da reação reversa aumenta, a segunda aproximação do coeficiente da taxa de reação reversa tende a zero. Como já foi mencionado, o modelo de seção de choque de Present estabelece que quanto menor for a energia translacional relativa das moléculas, menor é a quantidade de eventos reativos que ocorrem na mistura.

Os gráficos da figura (5.13) retratam o comportamento da taxa adimensional de reação, \mathcal{T}^* , dos sistemas reativos $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ em função da energia de ativação adimensional da reação reversa, sendo que \mathcal{T}^* foi definida como $\mathcal{T}^* = \mathcal{T} / \sqrt{kT}$, com \mathcal{T} introduzido em (4.27).

Estes gráficos evidenciam que à medida que a energia de ativação adimensional da reação direta aumenta, o sistema tende ao equilíbrio químico. Os pequenos valores de \mathcal{T}^* devem-se ao fato de toda a análise ser realizada para sistemas gasosos que se encontram próximos ao estado de equilíbrio químico, ou seja, o número de eventos reativos diretos é

igual ao número de eventos reativos reversos.

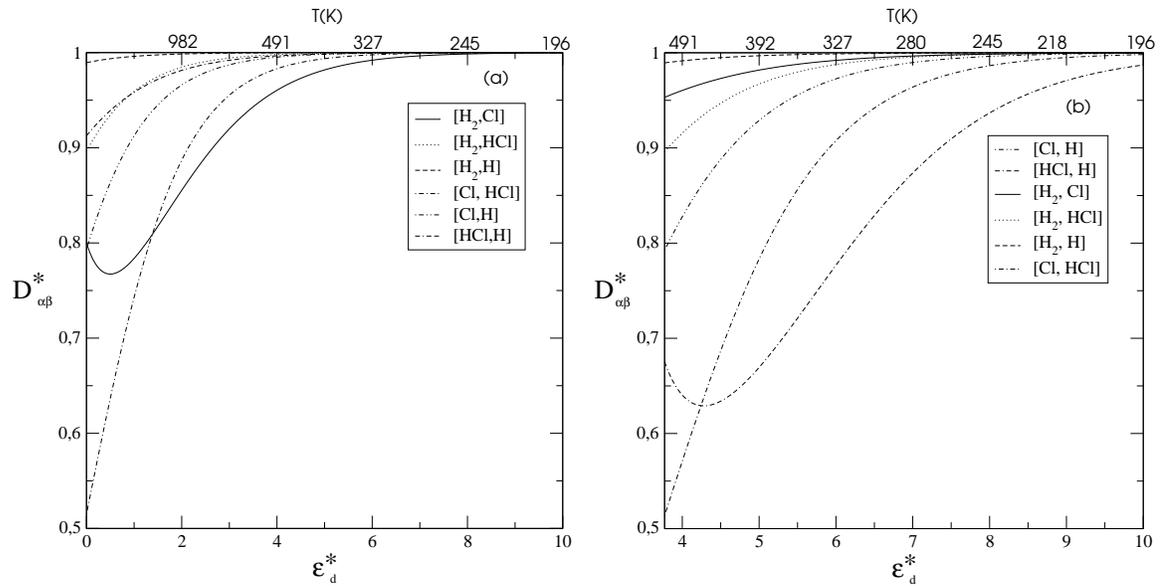


Figura 5.8: Diagrama de $D_{\alpha\beta}$, os coeficientes de difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando: (a) $E^* = 3,77$; (b) $E^* = -3,77$.

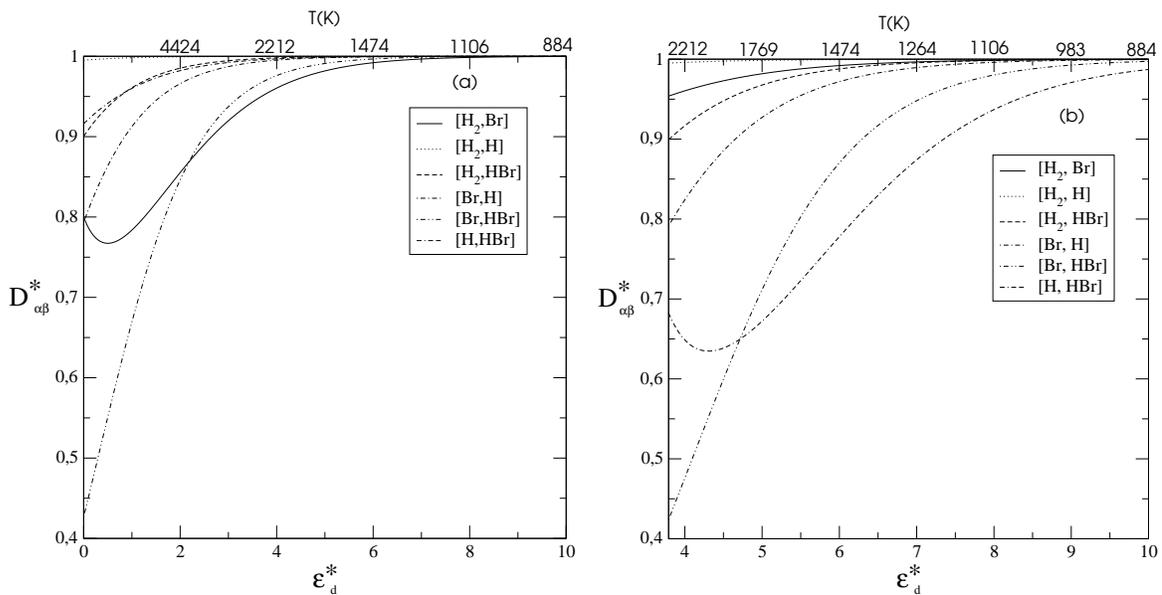


Figura 5.9: Diagrama de $D_{\alpha\beta}$, os coeficientes de difusão, em função da energia de ativação adimensional da reação direta da reação $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando: (a) $E^* = 3,80$; (b) $E^* = -3,80$.

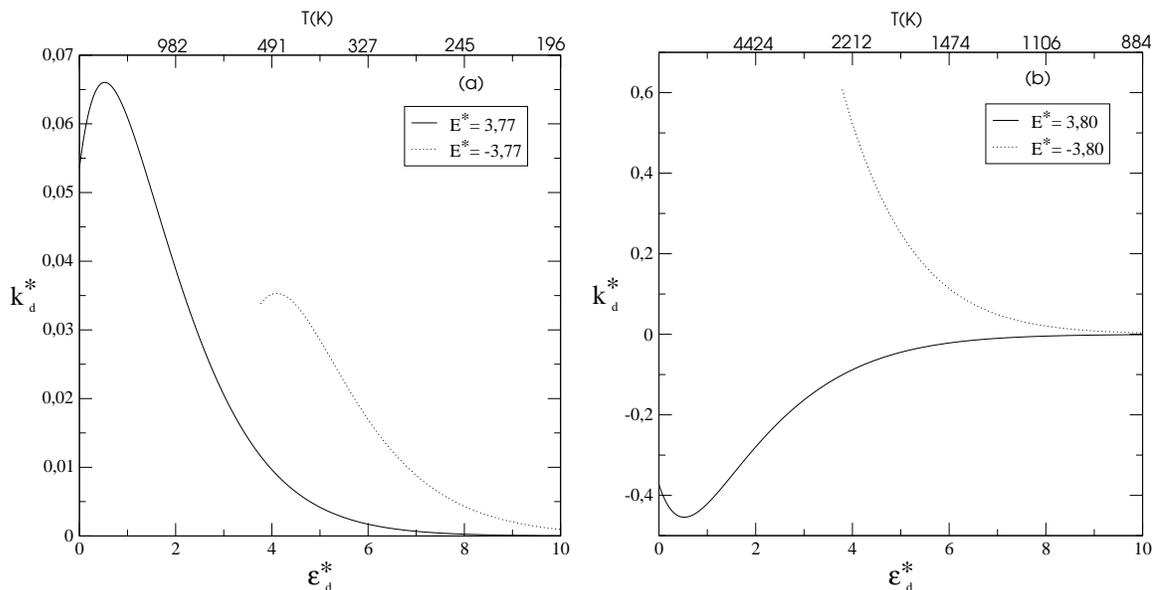


Figura 5.10: Diagrama de k_d^* , o coeficiente adimensional da taxa de reação direta, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e $E^* = -3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^* = 3,80$ e $E^* = -3,80$.

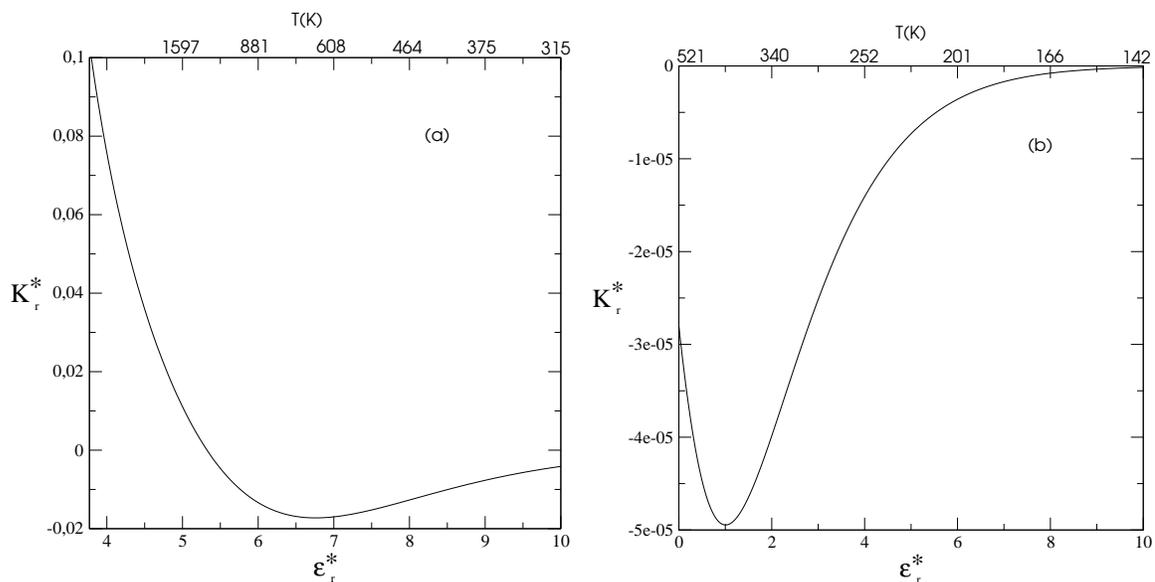


Figura 5.11: Diagrama de k_r^* , o coeficiente adimensional da taxa de reação reversa, em função da energia de ativação adimensional da reação reversa das reações $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando: (a) $E^* = 3,77$ e quando (b) $E^* = -3,77$.

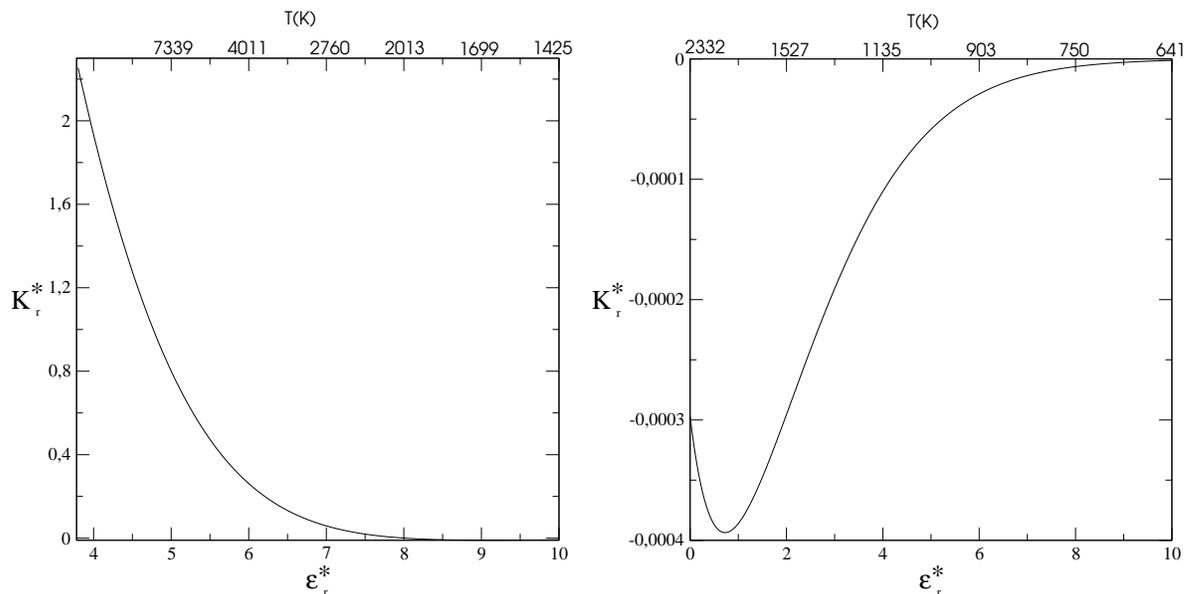


Figura 5.12: Diagrama de k_r^* , o coeficiente adimensional da taxa de reação reversa, em função da energia de ativação adimensional da reação reversa das reações $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando: (a) $E^* = 3,80$ e quando (b) $E^* = -3,80$.

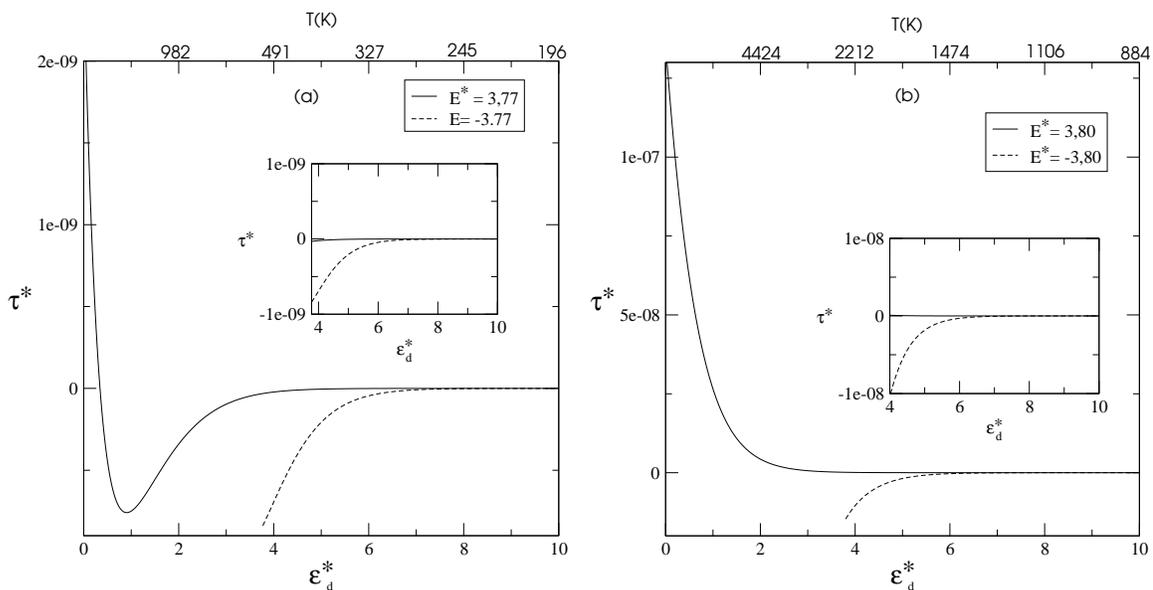


Figura 5.13: Diagrama de \mathcal{T}^* , a taxa adimensional de reação, em função da energia de ativação adimensional da reação direta das reações: (a) $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ quando $E^* = 3,77$ e quando $E^* = -3,77$; (b) $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$ quando $E^* = 3,80$ e quando $E^* = -3,80$.

Como pode ser verificado à medida que a temperatura diminui, os coeficientes de viscosidade cisalhante, condutividade térmica e difusão tendem ao valor unitário, exceção são os

coeficientes adimensionais da taxa de reação direta e da taxa de reação reversa que tendem a zero. A razão de termo-difusão de cada constituinte da mistura tende aos valores da razão de termo-difusão da mistura inerte à medida que a temperatura decresce. Tais comportamentos estão relacionados ao fato do número de colisões reativas diminuírem nas regiões de baixa temperatura, o que leva os coeficientes de transporte calculados a se aproximarem dos valores referentes aos coeficientes de transporte de uma mistura quaternária de gases inertes.

Como caso limite possível para os sistemas reativos quaternários temos o sistema reativo binário, com $A=B$ e $C=D$, portanto a reação torna-se $A + A \rightleftharpoons C + C$. Nestes casos, deve-se levar em consideração que as integrais reativas obtidas para a reação quaternária são multiplicadas pelo fator dois, uma vez que temos duas colisões reativas possíveis. Os resultados encontrados quando se faz este caso limite são compatíveis com os obtidos por Alves e Kremer [36].

5.3 Resumo

Neste trabalho foram investigados os pontos listados a seguir relativos aos sistemas gasosos quaternários reativos $H_2 + Cl \rightleftharpoons HCl + H$ e $H_2 + Br \rightleftharpoons H + HBr$, que se encontram próximos ao estado de equilíbrio químico:

- Estudo dos coeficientes de transporte (viscosidade cisalhante, condutividade térmica, difusão e razão de termo-difusão) quando as misturas são consideradas inertes e quando são consideradas reativas, em função da temperatura.
- Análise dos coeficientes da taxa de reação direta e da taxa de reação reversa, além da taxa de reação das misturas.
- Verificação das Relações de Reciprocidade de Onsager.

Ficou demonstrado neste trabalho que as reações químicas perturbam o transporte de massa, de momento linear e de energia da mistura, sendo que esta perturbação é maior na região de alta temperatura, onde o número de eventos reativos ocorre em maior quantidade. Tal fato indica que a liberação de energia para o meio (reação exotérmica) ou a absorção de energia do meio (reação endotérmica) pelas moléculas devido a reação química, provoca um decréscimo nesses coeficientes de transporte.

Como sugestões de trabalhos futuros podem ser citados:

- Análise do comportamento dos coeficientes de transporte para outros sistemas gasosos quaternários reativos, cujos constituintes interajam através do potencial da esfera rígida.
- Investigação dos coeficientes de transporte (viscosidade cisalhante, condutividade térmica, razão de termo-difusão, difusão e coeficientes da taxa de reação direta e reversa) para misturas quaternárias reativas próximas ao estado de equilíbrio químico, em função do número de moléculas de cada constituinte.
- Determinação dos coeficientes de transporte acima mencionados para uma mistura binária reativa através da teoria cinética relativística dos gases.

Apêndice A

Coeficientes de Transporte para Misturas Quaternárias Inertes

Viscosidade de Cisalhamento

A viscosidade de cisalhamento indica o transporte de momento linear durante as colisões entre os constituintes que fazem parte do sistema gaoso. Através da multiplicação da equação (4.20) por $S_{5/2}^{(0)}(C_\alpha^2)\xi_{<i}^\alpha\xi_{>j}^\alpha$ e realizando posterior integração em $d\mathbf{c}_\alpha$ encontra-se

$$-10m_\alpha n_\alpha \left(\frac{kT^2}{m_\alpha} \right)^2 = \sum_{\text{beta}=A}^D I_{\alpha\beta}^E,$$

onde

$$I_{\alpha\beta}^E = \frac{32\sqrt{2\pi}(kT)^{5/2}[2b_0^\beta + (-5 - 3m_\beta/m_\alpha)b_0^\alpha]n_\beta n_\alpha \sqrt{m_\beta/m_\alpha}d_{\alpha\beta}^2}{3M^{3/2}}.$$

A equação obtida é válida para $\alpha = A, B, C$ e D . Dessa forma, pode-se construir um sistema de quatro equações algébricas através do qual se encontram os valores de b_0^A, b_0^B, b_0^C e b_0^D .

A viscosidade cisalhante da mistura quaternária inerte é dada por, conforme (4.34)

$$\mu^I = kT \sum_{\alpha=A}^D n_\alpha b_0^\alpha.$$

Condutividade térmica

A condutividade térmica está vinculada ao transporte de energia durante as colisões que ocorrem entre os constituintes da mistura. Fazendo a multiplicação da equação integral (4.49) por $S_{3/2}^{(1)}(C_\alpha^2)\xi_i^\alpha$ e procedendo posterior integração em $d\mathbf{c}_\alpha$ obtém-se

$$-\frac{15}{2} \frac{n_\alpha kT}{m_\alpha} = \sum_{\beta=A}^D I_{\alpha\beta}^E,$$

onde

$$I_{\alpha\beta}^E = \frac{-2n_\alpha n_\beta (kT)^{3/2} d_{\alpha\beta}^2 \sqrt{2\pi} (30\tilde{a}_1^\alpha m_\beta m_\alpha^2 + 16\tilde{a}_1^\alpha m_\beta^2 m_\alpha - 27\tilde{a}_1^\beta m_\alpha^2 m_\beta + 13\tilde{a}_1^\alpha m_\beta^3)}{(m_\alpha + m_\beta)^{5/2} m_\alpha^{3/2} m_\beta^{1/2}}.$$

Esta equação é válida para $\alpha = A, B, C$ e D e conseqüentemente, pode-se construir um sistema de quatro equações algébricas através do qual se encontram os valores de $\tilde{a}_1^A, \tilde{a}_1^B, \tilde{a}_1^C$ e \tilde{a}_1^D .

A condutividade térmica da mistura quaternária inerte, conforme (4.48), é dada por

$$\lambda = \frac{5}{2} k^2 T \sum_{\alpha=A}^D \frac{n_\alpha}{m_\alpha} \tilde{a}_1^\alpha.$$

Coeficientes de Difusão

Os coeficientes de difusão relacionam o transporte de massa entre dois constituintes da mistura devido as colisões que se estabelecem entre eles. Procedendo a multiplicação da eq.(4.35) por $m_\alpha \xi_i^\alpha / kT$ e realizando a integração em $d\mathbf{c}_\alpha$, obtém-se:

$$3n(kT)^2 d_i^\alpha = \sum_{\beta=A}^D I_E^{\alpha\beta},$$

sendo

$$I_E^{\alpha\beta} = -8n_\alpha n_\beta (kT)^{3/2} d_{\alpha\beta}^2 \sqrt{2\pi m_{\alpha\beta}} (u_i^\alpha - u_i^\beta).$$

Após algumas manipulações algébricas, os coeficientes de difusão $D_{\alpha\beta}^{I(1)}$ que aparecem em 4.37, para uma mistura quaternária inerte, são determinados pela seguinte relação

$$D_{\alpha\beta}^{I(1)} = \frac{3\sqrt{2}}{16n} \sqrt{\frac{kT}{\pi}} \sqrt{\frac{m_\alpha + m_\beta}{m_\alpha m_\beta}} \left(\frac{d_\alpha + d_\beta}{2} \right)^{-2}.$$

Apêndice B

Polinômios de Sonine

Os polinômios de Sonine, $S_m^{(n)}(x)$, são definidos pela expansão

$$S_m^{(n)}(x) = \sum_{p=0}^n (-x)^p (m+n)_{n-p} / p! (n-p)!,$$

com

$$S_m^{(0)}(x) = 1 \quad \text{e} \quad S_m^{(1)} = m + 1 - x.$$

Entre os polinômios de Sonine, as seguintes relações são verificadas

$$\begin{cases} \int_0^\infty e^{-x} S_m^{(p)}(x) S_m^{(q)}(x) x^m dx = 0 & (p \neq q), \\ \int_0^\infty e^{-x} S_m^{(p)}(x) S_m^{(q)}(x) x^m dx = \Gamma(m+p+1)/p! & (p = q). \end{cases}$$

Apêndice C

Integrais Reativas

Abaixo encontram-se as integrais reativas utilizadas no cálculo dos coeficientes de viscosidade de cisalhamento das misturas reativas

$$I_R^{AB} [b_0^\alpha S_{5/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_{<i}^\alpha \xi_{>j}^\alpha] = -\frac{16}{3} n_A n_B \sqrt{2(\pi kT)^{5/2} m_B} dr^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{kT}\right) \frac{1}{\sqrt{m_A M^{3/2}}} \\ \left[\left(10 + \frac{m_D \epsilon_d^2}{kT^2 m_A} + \frac{15 m_A}{4 m_B} + 6 \frac{m_B}{m_A} + 4 \frac{m_B \epsilon_d}{m_A kT} + 5 \frac{\epsilon_d}{kT} \right) b_A^0 \right. \\ \left. + \left(-\frac{1}{4} + \frac{\epsilon_d^2}{kT^2} - \frac{\epsilon_d}{kT} \right) b_B^0 - \frac{15 m_C}{4 m_B} b_0^C - \frac{15 m_D}{4 m_B} b_0^D \right].$$

$$I_R^{CD} [b_0^\alpha S_{5/2}^{(0)}(C_\alpha^2) \xi_{<i}^\alpha \xi_{>j}^\alpha] = \frac{16}{3} n_A n_B \sqrt{2(\pi kT)^{5/2} m_B} dr^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_d}{kT}\right) \frac{1}{\sqrt{m_A M^{3/2}}} \\ \left[\frac{15 m_A}{4 m_B} b_0^A + \frac{15}{4} b_0^B - \left(10 + 5E^* + \frac{2m_D E^* \epsilon_d}{kT m_C} + \frac{m_D E^{*2}}{m_C} + 4 \frac{m_D E^*}{m_C} + \frac{m_D \epsilon_d^2}{kT^2 m_C} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{15 m_C}{4 m_D} + 4 \frac{m_D \epsilon_d}{kT m_C} + 6 \frac{m_D}{m_C} + 5 \frac{\epsilon_d}{kT} \frac{m_D}{m_B} \right) b_0^C \right. \\ \left. - \left(-\frac{1}{4} + E^{*2} + 2E^* \frac{\epsilon_d}{kT} - \frac{\epsilon_d}{kT} - E^* + \frac{\epsilon_d^2}{2kT} \right) b_0^D \frac{m_D}{m_B} \right].$$

Referências Bibliográficas

- [1] S. Chapman and T. G. Cowling, *The mathematical theory of nonuniform gases*, Cambridge University Press, Cambridge, (1970).
- [2] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis and R. B. Bird, *Molecular Theory of Liquids and Gases*, Wiley and Sons, New York, (1964).
- [3] G. M. Kremer, *Uma Introdução a Equação de Boltzmann*, Notas de aula a serem publicadas pela EDUSP, (2003).
- [4] M. N. Kogan, *Rarefied Gas Dynamics*, Plenum Press, New York, (1969).
- [5] H. A. Kramers, *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions*, *Physica* **7** 284 (1940).
- [6] I. Prigogine and E. Xhrouet, *On the perturbation of Maxwell distribution function by chemical reactions in gases*, *Physica* **15** 913 (1949).
- [7] I. Prigogine and M. Mahieu, *Sur la perturbation de la distribution de Maxwell par des réactions chimiques en phase gazeuse*, *Physica* **16** 51 (1950).
- [8] R. D. Present, *Note on the simple collision theory of bimolecular reactions*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **41** 415 (1955).
- [9] K. Takayanagi, *On the Theory of Chemically Reacting Gas*, *Progr. Theoret. Phys.* (Kyoto) **6** 486 (1951).
- [10] J. Ross and P. Mazur, *Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics*, *J. Chem. Phys.* **35** 19 (1960)
- [11] B. Shizgal, "Non-Equilibrium Effects in Gas Phase Reactions", Tese, Columbia University, (1968).
- [12] D. G. Napier, "Far-From-Equilibrium Gas Kinetic Theory; Reactive Systems and Sound Propagation", Tese, University of British Columbia (1997).
- [13] B. Shizgal and M. Karplus, *Nonequilibrium Contributions to the rate of reactions I. Perturbation of the velocity distribution function*, *J. Chem. Phys.* **52** 4262 (1970).
- [14] B. Shizgal and M. Karplus, *Nonequilibrium Contributions to the rate of reactions II. Isolated multicomponent systems*, *J. Chem. Phys.* **54** 4345 (1971).

- [15] B. Shizgal and M. Karplus, *Nonequilibrium Contributions to the rate of reactions III. Isothermal multicomponent systems*, J. Chem. Phys. **54** 4357 (1971).
- [16] D. G. Napier and B. Shizgal, *Nonequilibrium effects in model reactive systems; the role of species temperatures*, Physical Review E **52** 3797 (1995).
- [17] B. Shizgal and D. G. Napier, *Nonequilibrium effects in a reactive systems; the effect of reaction prods and the validity of the Chapman-Enskog method*, Physica A **223** 50 (1996).
- [18] W. Nernst, *Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle*, Festchrift-Ludwig Boltzmann, Ann. Phys. 904 (1904).
- [19] E. U. Franck, *Zur Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit un d Dissoziation des Fluors*, Zeitschrift für Elektrochemie, **55** 643 (1951).
- [20] E. U. Franck, *Zur Wärmeleitung in Gemischen chemisch reagierender Gase*, Zeitschrift physik. Chem. **201** 16 (1952).
- [21] E.U. Franck and W. Spalthoff, *Das abnorme Wärmeleitvermögen gasförmigen Fluorwasserstoffs*, Naturwissenschaften **22** 580 (1953).
- [22] E. U. Franck and W. Spalthoff, *Über die Relaxationseinflüsse auf den Wärmetransport in dissozirendem Brom und Fluor*, Zeitschrift für Electrochemie **58** 375 (1954).
- [23] J. N. Butler and R. S. Brokaw, *Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium*, J. Chem. Phys. **26** 1636 (1957).
- [24] R. S. Brokaw, *Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. II*, J. Chem. Phys. **32** 1005 (1960).
- [25] R. S. Brokaw, *Thermal conductivity and chemical kinetics*, J. Chem. Phys. **35** 1569 (1961).
- [26] B. C. Eu and K. W. Li, *Kinetic theory of reacting systems*, Physica A **88** 135 (1977).
- [27] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Transport Equations for Chemical Reactions in an Inhomogeneous Gas Phase*, Fluid Dyn. **7** 473 (1973).
- [28] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Transfer Equations in Chemically Reacting Inhomogeneous Gases*, Fluid Dyn. **9** 603 (1974).
- [29] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Theory of nonequilibrium phenomena in chemically reacting gas mixture*, Sov. Phys. Dokl. **18** 449 (1974).
- [30] V. M. Zhdanov and P. P. Skachkov, *Transfer equations in chemically reacting inhomogeneous gases*, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Mekh. Zihidk. Gaza **4** 125 (1974).
- [31] B. V. Alexeev, A. Chikhaoui and I. T. Grushin, *Application of the generalized Chapman-Enskog method to the transport-coefficient calculation in a reacting gas mixture*, Phys. Review E **49** 2809 (1994).

- [32] B. V. Alexeev, *The generalized Boltzmann-Equation*, Physica A **216** 459 (1995).
- [33] J. Popielawski, *On the theory of interaction between chemical reaction and viscous flow in dilute gases*, J. Chem. Phys. **83** 2 (1985).
- [34] G. M. Kremer and I. Müller, *Thermal Conductivity and Dynamic Pressure in Extended Thermodynamics of Chemically Reacting Mixture of Gases*, Ann. Henri Poincaré, **69** 309 (1998).
- [35] G. M. Kremer and I. Müller, *On the effect of a chemical reaction on heat conduction and dynamic pressure*, Acta Mech. **132** 37 (1999).
- [36] G. M. Alves and G. M. Kremer, *Effect of chemical reactions on the coefficients of binary mixtures*, J. Chem. Phys. **117** 2205 (2002).
- [37] K. Kabin and B. D. Shizgal, *Velocity distributions of energetic atoms in planetary exospheres from dissociative recombination*, J. Geophysical Research, **107** E7 (2002).
- [38] D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Chichester, (1998).
- [39] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 5th. Edition, Oxford, Oxford University Press (1997).
- [40] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Dover, New York, (1984).
- [41] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London (1949).
- [42] J. C. Light, J. Ross and K. E. Shuler, *Rate Coefficients, Reaction Cross Sections and Microscopic Reversibility*, in Kinetic Processes in Gases and Plasmas, Ed. by A. R. Hochstim, Academic Press, (1969), pp 281-321.
- [43] S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, New York, Mc-Graw-Hill, (1941).
- [44] G. Kürgerl, *Solution of the Boltzmann equation for a reacting gas mixtures*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **342** 413 (1993).
- [45] S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, New York, McGraw-Hill Book Company, (1960).
- [46] G. M. Alves, "Reações Químicas em Sistemas Gasosos- Um Estudo sobre os Fenômenos de Transporte", Tese, UFPR, (2003).