



METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS



Determinação da ordem da reação

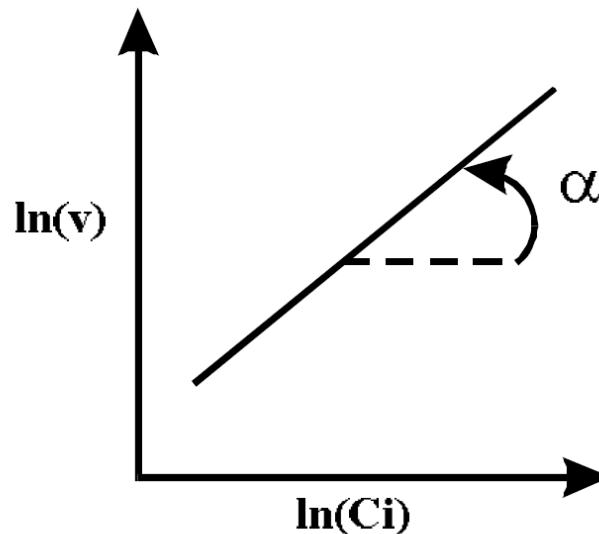
Método diferencial de Van't Hoff:

$$v = k \cdot C^n, \text{ portanto}$$

$$\ln v = \ln k + n \cdot \ln C$$

Graficamente tem-se:

$$t_{0,75} = \frac{2 \cdot \ln 2}{k} \rightarrow \frac{t_{0,75}}{t_{0,5}} = 2$$



$$\operatorname{tg} \alpha = n$$



METMAT

Determinação da ordem da reação

Método Integral:

- A metodologia anterior (há outros como o tempo de meia vida) é ainda uma “herança cultural” da época em que nem se pensava em *TI*
- Na prática a ordem da reação é determinada por métodos estatísticos, escolhendo-se a ordem que melhor se ajusta aos dados experimentais. A escolha é determinada pela ordem que apresentar o maior valor de R^2 estatístico.



1. Os dados cinéticos apresentados na tabela a seguir foram obtidos para a redução do FeO pelo C num sistema escória/ferro fundido, em temperatura constante. Trata-se, portanto, de reação heterogênea. Considere o ferro fundido com 4,5% C e que o consumo de carbono é mínimo, ou seja, o teor de C pode ser considerado constante durante o processo. Isso permite a definição da *constante de velocidade observada (k_{obs})*, onde os parâmetros mantidos constantes durante a reação podem ser agrupados à constante de velocidade (k) originando k_{obs} .

Pede-se:

- Qual é a reação do sistema e quais são as fases e seus respectivos constituintes?
- Mostre que a reação obedece a cinética de primeira ordem em relação ao FeO.
- Qual o teor de FeO após 5 min de reação?

FeO na escória (% massa)	20,00	11,50	9,35	7,10	4,40
Tempo (min)	0	1,0	1,5	2,0	3,0



a) Reação: $\text{FeO} + \underline{\text{C}} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$

b) Se a quantidade de fase metálica seja muito maior que a de fase escória, ou seja, $C_{\text{C}} = \text{cte}$

$$\nu_{\text{FeO}} = \frac{dC_{\text{FeO}}}{dt} = k \cdot C_{\text{C}}^x \cdot C_{\text{FeO}}^y = k_{\text{obs}} \cdot C_{\text{FeO}}^y$$



- Fases: Escória – Metal – Gás
- Constituintes das Fases: FeO e outros óxidos; Fe; C; CO

b)

t(min)	0	1	1,5	2	3	Média
%FeO	20	11,5	9,35	7,1	4,4	
k(n=0)		-8,50	-7,10	-6,45	-5,20	
k(n=1)		-0,55	-0,51	-0,52	-0,50	-0,5208
k(n=2)		0,037	0,038	0,045	0,059	
ln(%FeO)	2,995732	2,442347	2,235376	1,960095	1,481605	
1/%FeO	0,05	0,086957	0,106952	0,140845	0,227273	

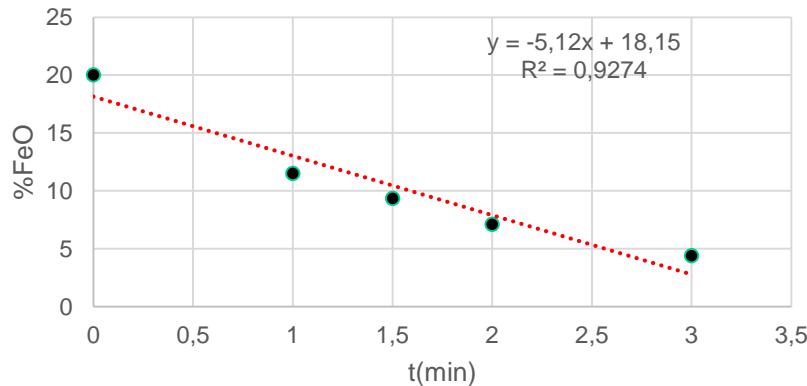
CUIDADO!!



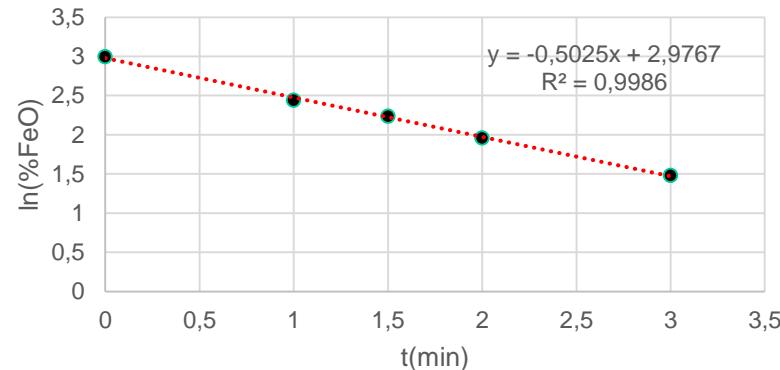
c) Se $k = -0,5208 \text{ min}^{-1}$, então:

$$0,5208 = \frac{1}{5} \ln \frac{20\%}{C_{FeO}}$$
$$C_{FeO} = 1,48\%FeO$$

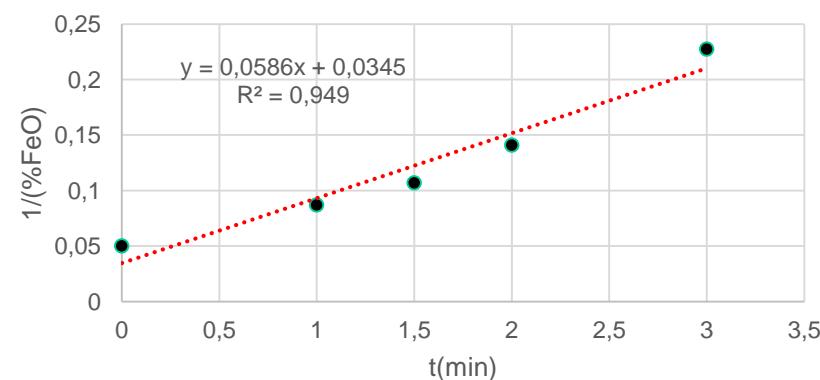
Ordem nula



1^a ordem



2^a ordem



Graficamente $k = -0,5025 \text{ min}^{-1}$, então:

$$0,5025 = \frac{1}{5} \ln \frac{20\%}{C_{FeO}}$$
$$C_{FeO} = 1,62\%FeO$$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Para casa: Para a eliminação de Cu de uma sucata de aço, funde-se a sucata num forno à indução colocando o banho em contato com sulfeto de sódio. Num estudo cinético deste processo os seguintes dados foram obtidos:

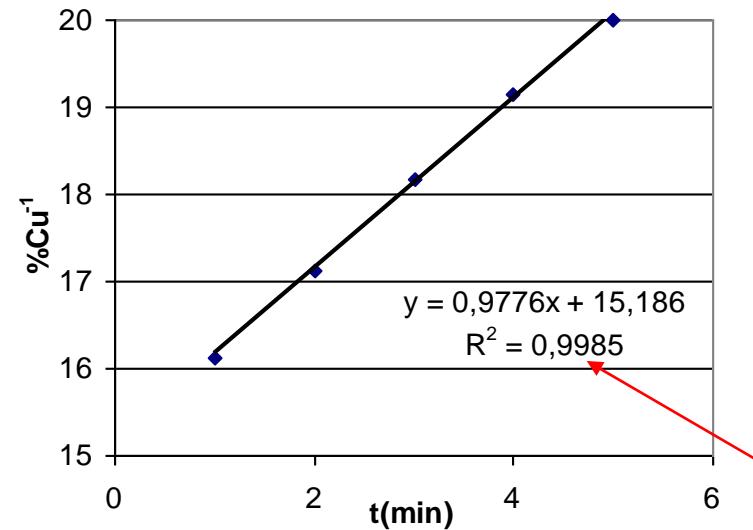
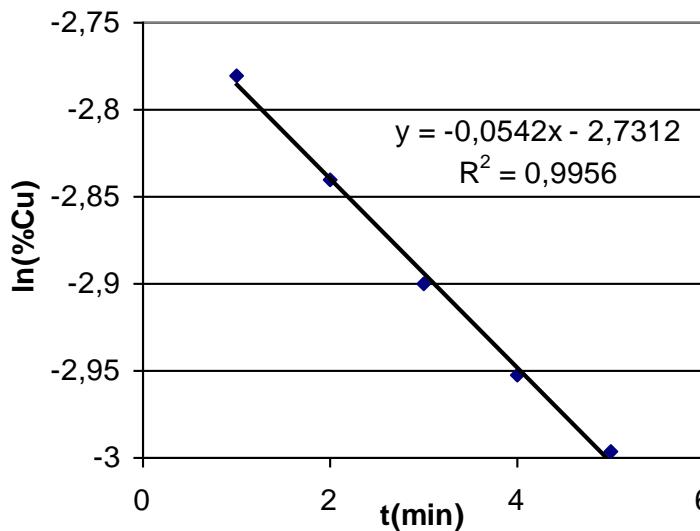
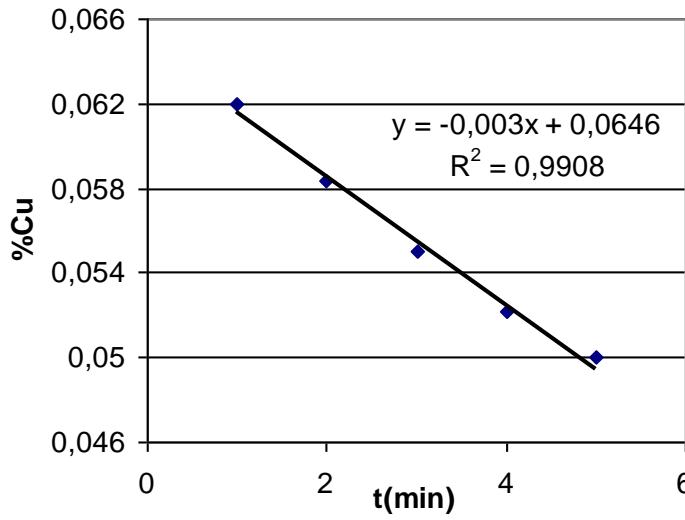
t(min)	1	2	3	4	5
%Cu	0.062	0.0584	0.055	0.0522	0.05

Sabendo-se que a reação de decoperização é $2\text{Cu}_{\text{Fe}} + (\text{Na}_2\text{S}) = (\text{Cu}_2\text{S}) + 2\text{Na}$, pede-se:

- a ordem da reação;
- a constante de velocidade;
- a concentração inicial provável de Cu.



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS



- 2^a ordem
- $k = -0,9776 \text{ min}^{-1}$
- $1/C_o = 15,186 \Rightarrow C_o = 0,066\%$



Exercício

A variação da concentração de FeO em uma escória com o tempo está apresentada na tabela a seguir. Calcule a ordem a reação pelo método diferencial. Estime também a constante de velocidade.

t(min)	0	1,0	1,5	2,0	3,0
%FeO	20	11,50	9,35	7,10	4,40

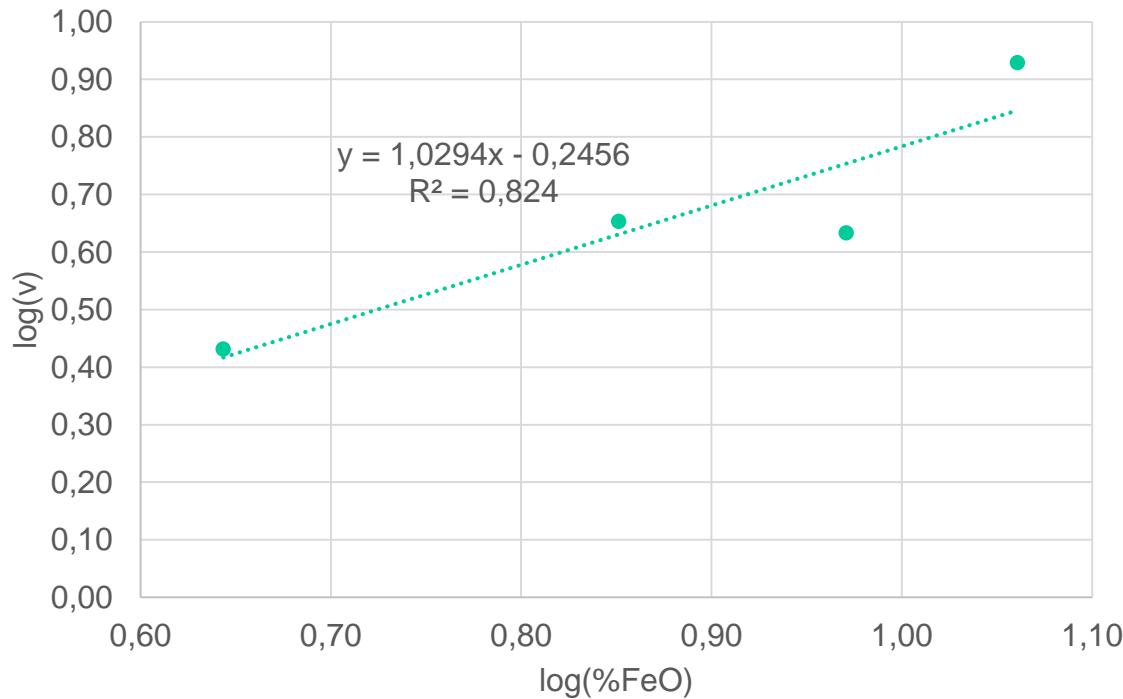


Exercício

t(min)	0	1,0	1,5	2,0	3,0
%FeO	20	11,50	9,35	7,10	4,40
v(%FeO/min)		8,5	4,3	4,5	2,7
Log%FeO		1,06	0,97	0,85	0,64
Logv		0,93	0,63	0,65	0,43



t(min)	0,00	1,00	1,50	2,00	3,00
%FeO	20,00	11,50	9,35	7,10	4,40
v(%FeO/min)		8,50	4,30	4,50	2,70
log%FeO		1,06	0,97	0,85	0,64
logv		0,93	0,63	0,65	0,43



$n=1,03$ (primeira ordem)

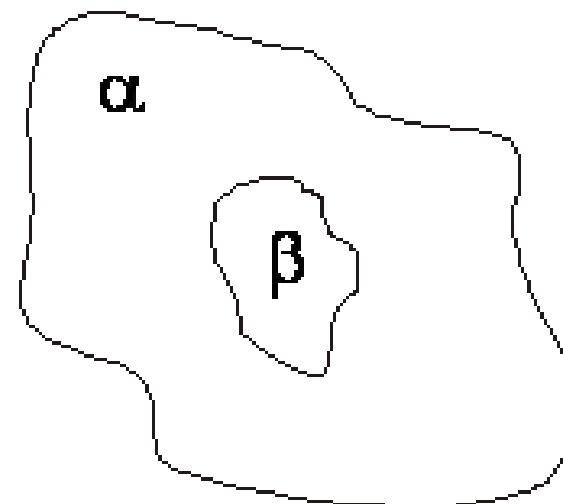
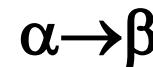
$\log(k) = -0,2456$ ou $k = 0,57 \text{ min}^{-1}$



METMAT

TIPOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

- Reações homogêneas:
 - ocorrem no interior de uma fase
 - demandam uma grande quantidade de energia → são raras (gases, supersaturação)



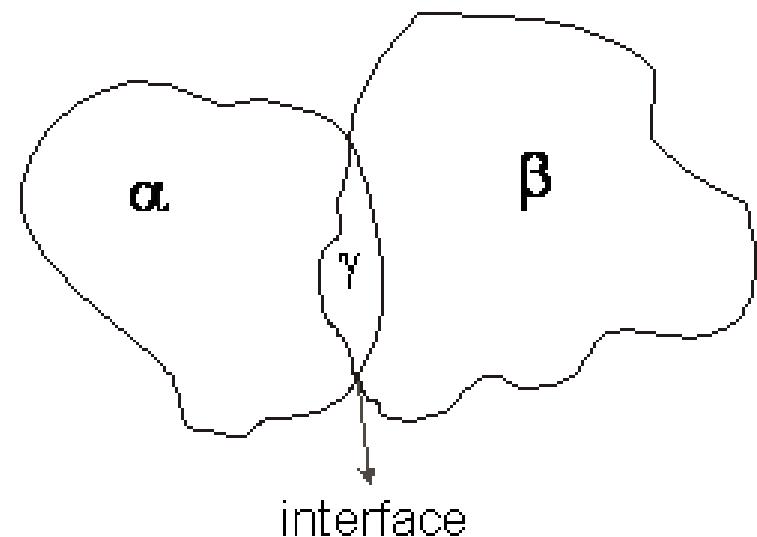
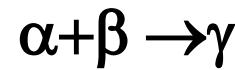
Não será abordado nesta disciplina



METMAT

TIPOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

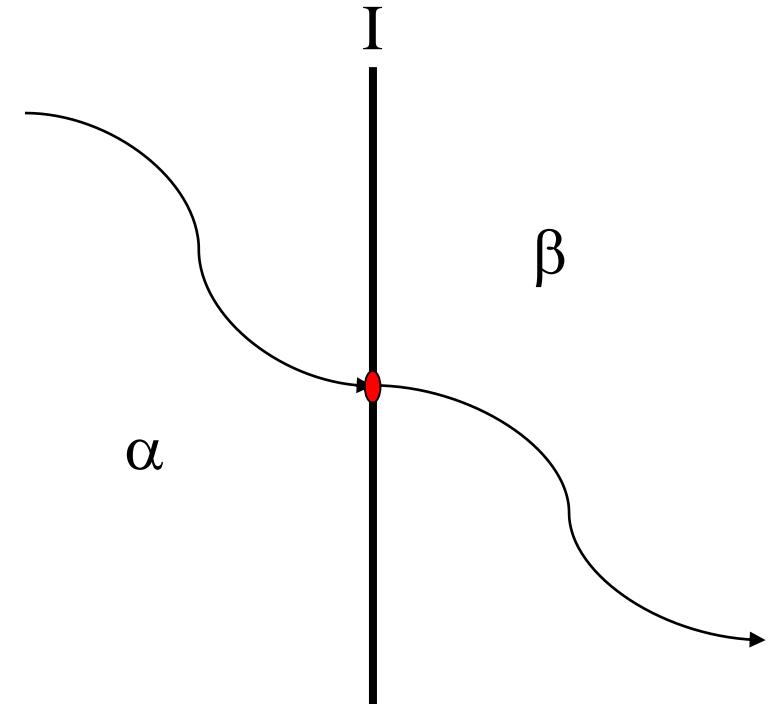
- Reações heterogêneas:
 - ocorrem numa interface entre fases
 - demandam uma quantidade menor de energia → são a maioria





REAÇÕES HETEROGÊNEAS

- Etapas básicas (em série):
 - 1) Transporte dos reagentes até a interface (convecção e difusão)
 - 2) Reação química
 - 3) Transporte dos produtos para longe da interface (convecção e difusão)

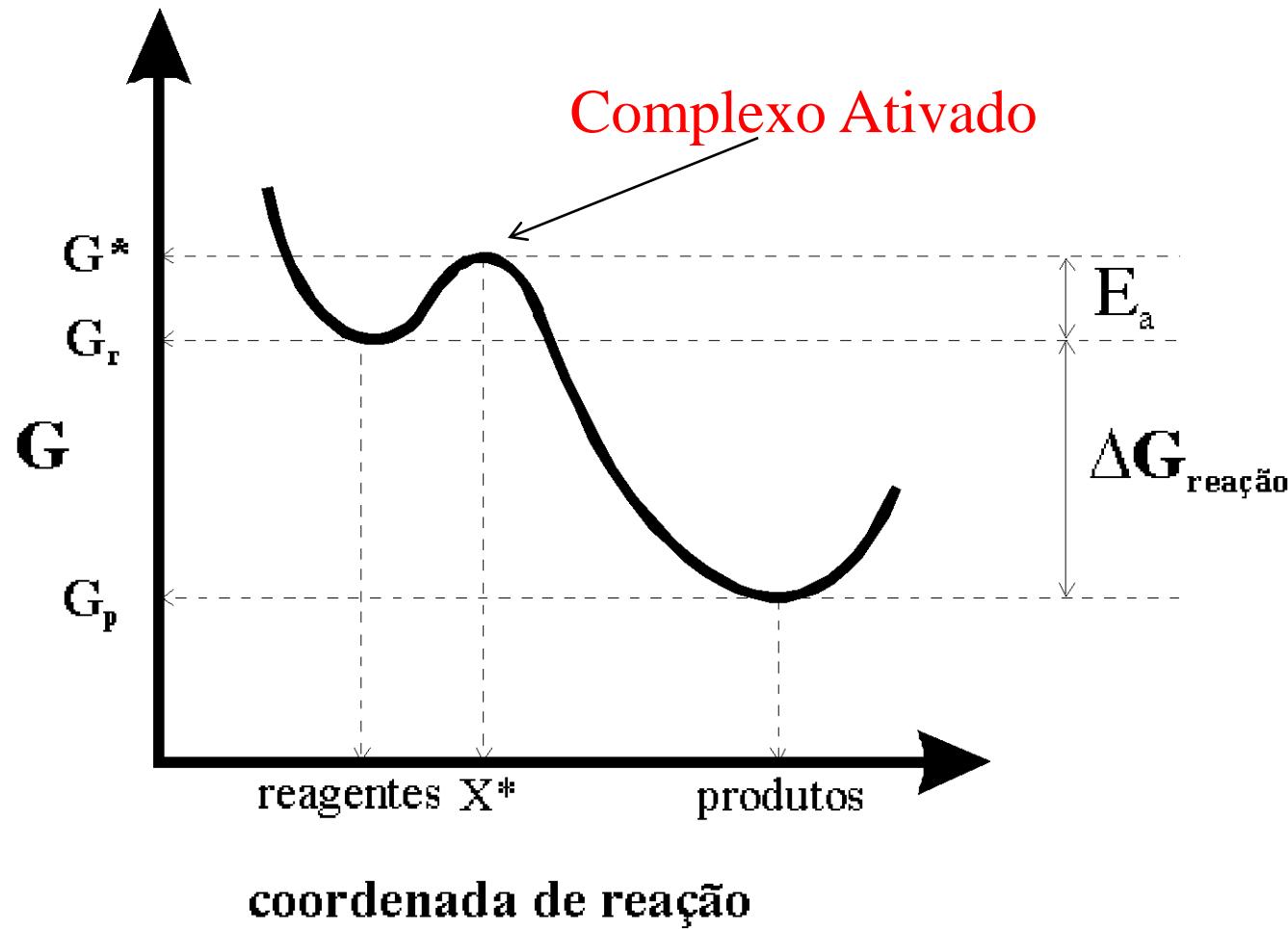


A etapa mais lenta determinará a velocidade global do sistema se elas forem em série.



METMAT

EFEITO DA TEMPERATURA





EFEITO DA TEMPERATURA

- Equação de Arrhenius: $k = k_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$

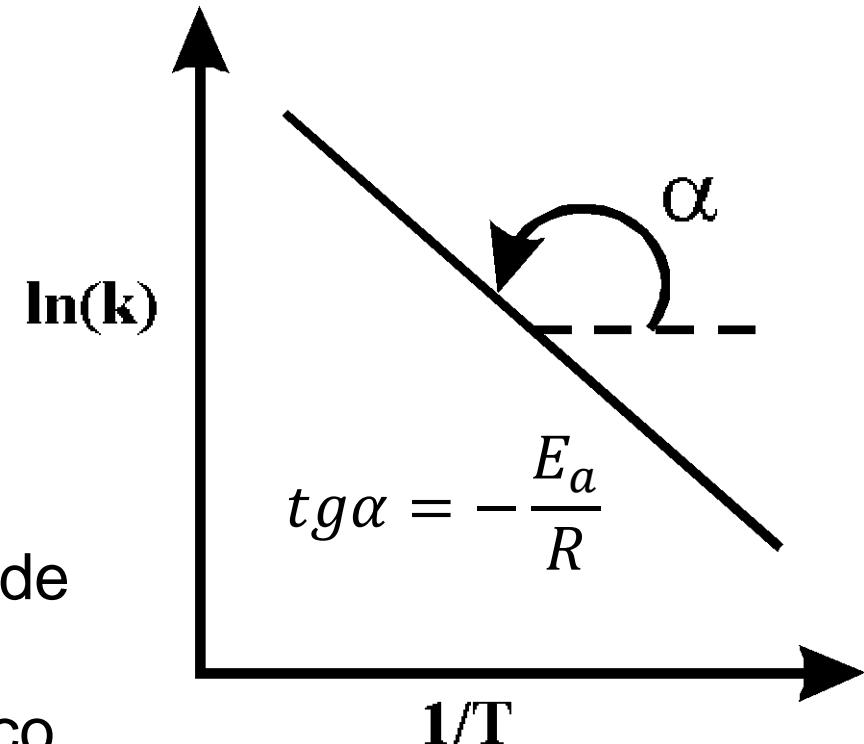
$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

E_a =energia de ativação

- mostra o grau de dependência da temperatura
- sugere o mecanismo de controle
- mostra alterações de mecanismo de controle

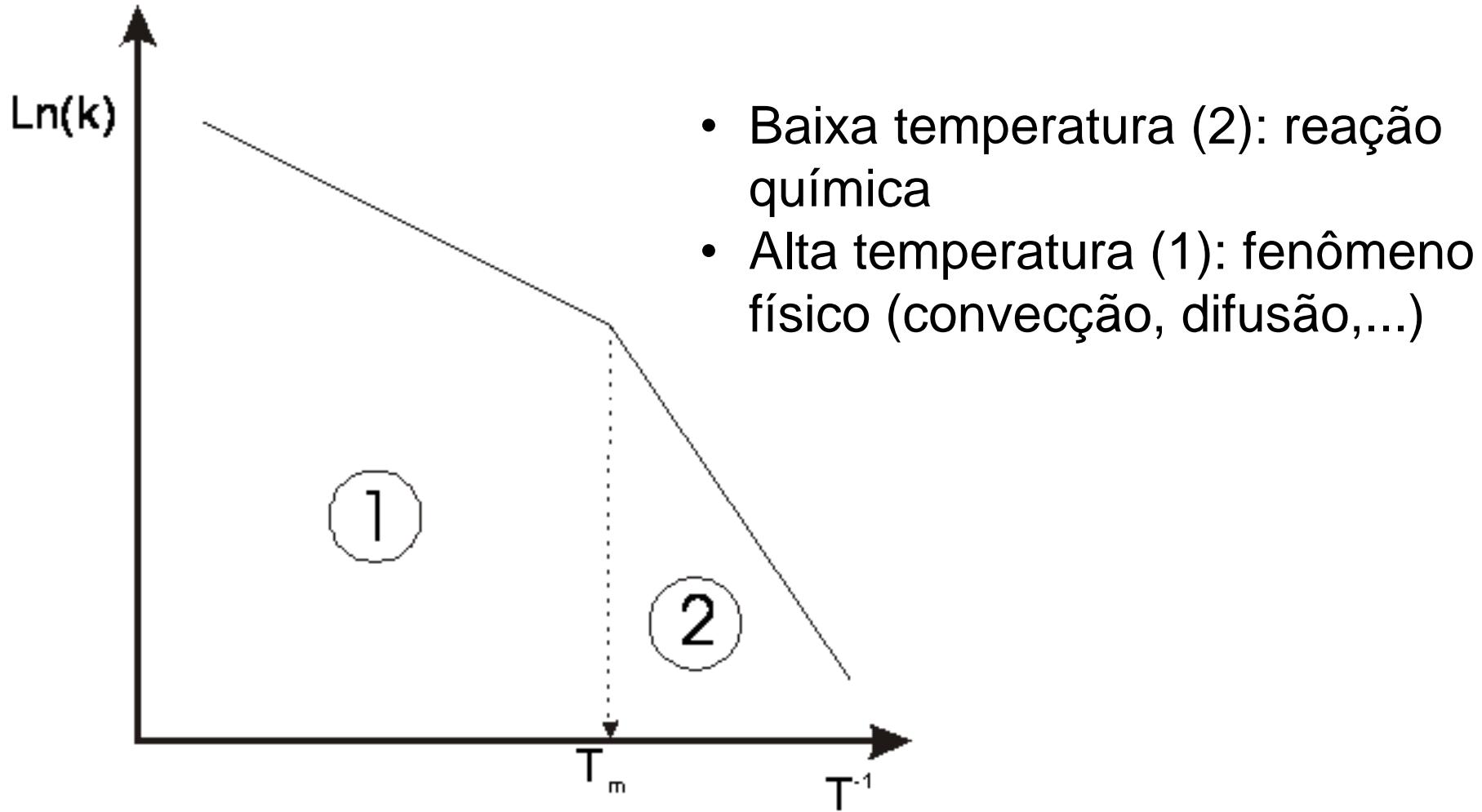
- $E_a < 10$ kcal/mol \rightarrow controle físico

- $E_a > 100$ kcal/mol \rightarrow controle químico





EFEITO DA TEMPERATURA





EFEITO DA TEMPERATURA

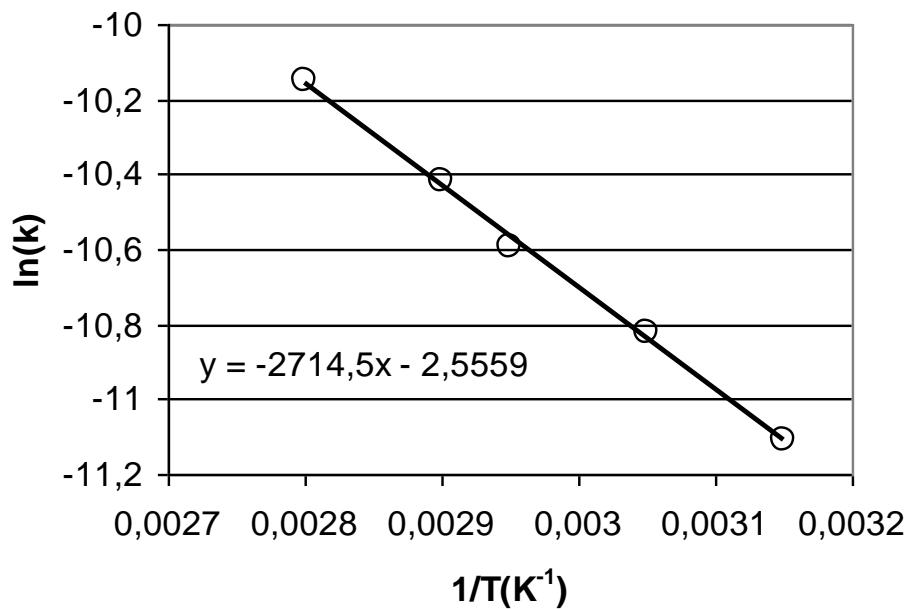
Calcule a energia de ativação da “cementação” do Fe pelo Cu numa solução de sulfato de Cu a partir dos seguintes dados:

$1/T(K^{-1}) \times 10^3$	2,8	2,9	2,95	3,05	3,15
$k(s^{-1}) \times 10^5$	3,9	3,0	2,5	2,0	1,5

Qual será a constante de velocidade do processo a 400°C?



EFEITO DA TEMPERATURA



$$-\frac{E_a}{R} = -2714,5 \Rightarrow E_a = 5393,7 \text{ cal/mol}$$
$$\ln A = -2,5559 \Rightarrow A = 0,0776 s^{-1}$$
$$\therefore k = 0,0776 \cdot \exp\left(-\frac{5393,7}{R \cdot T}\right)$$

$$\therefore k = 0,0776 \cdot \exp\left(-\frac{5393,7}{1,987,673}\right)$$

$$k_{673} = 0,00137 \text{ s}^{-1}$$



REAÇÕES HETEROGÊNEAS

- Constante de velocidade:
 - Não leva em consideração o tamanho da interface

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^n$$

- Como considerar as questões geométricas?



REAÇÕES HETEROGÊNEAS

- Variáveis
 - Área da interface: aumenta k
 - Volume de sistema: diminui k

$$k = \beta \cdot \frac{S}{V}$$

Independente das condições geométricas

$$\frac{dC_i}{dt} = \beta \cdot \frac{S}{V} \cdot C_i^n$$

β = coeficiente de transferência de massa
 S/V = área específica



REAÇÕES HETEROGÊNEAS

Foram realizadas experiências de dessulfuração de aço num forno a resistência vertical. Foi utilizado um cadinho de MgO com 1" de altura e 1" de diâmetro contendo 20 g de aço e 20 g de escória ($d_{\text{aço líquido}}=7.2\text{g/cm}^3$). Os resultados obtidos foram:

$\theta(\text{°C})$	Tempo(minutos)			
	0	10	20	30
1550	0.09	0.07	0.055	0.03
1600	0.09	0.06	0.04	0.02
1650	0.09	0.05	0.03	0.01



REAÇÕES HETEROGÊNEAS

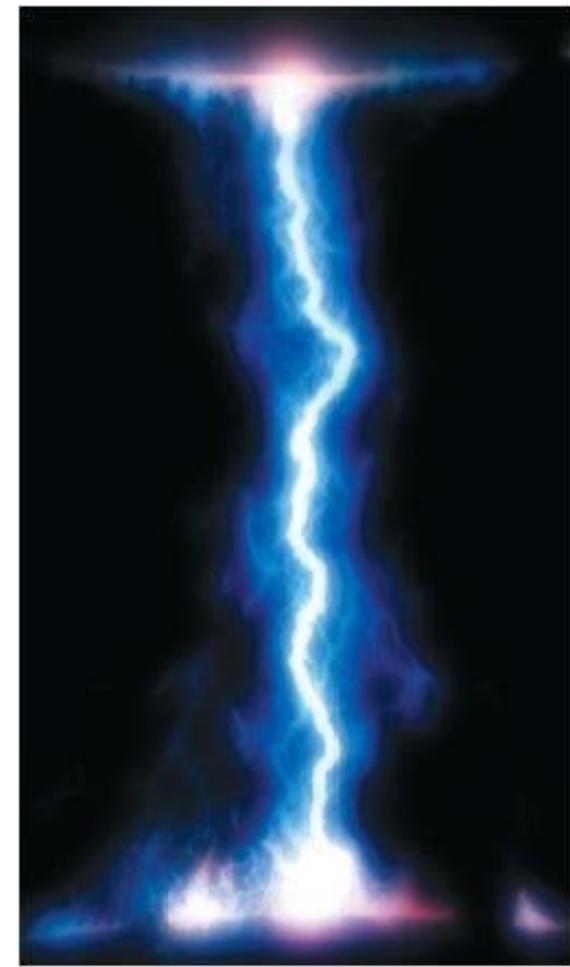
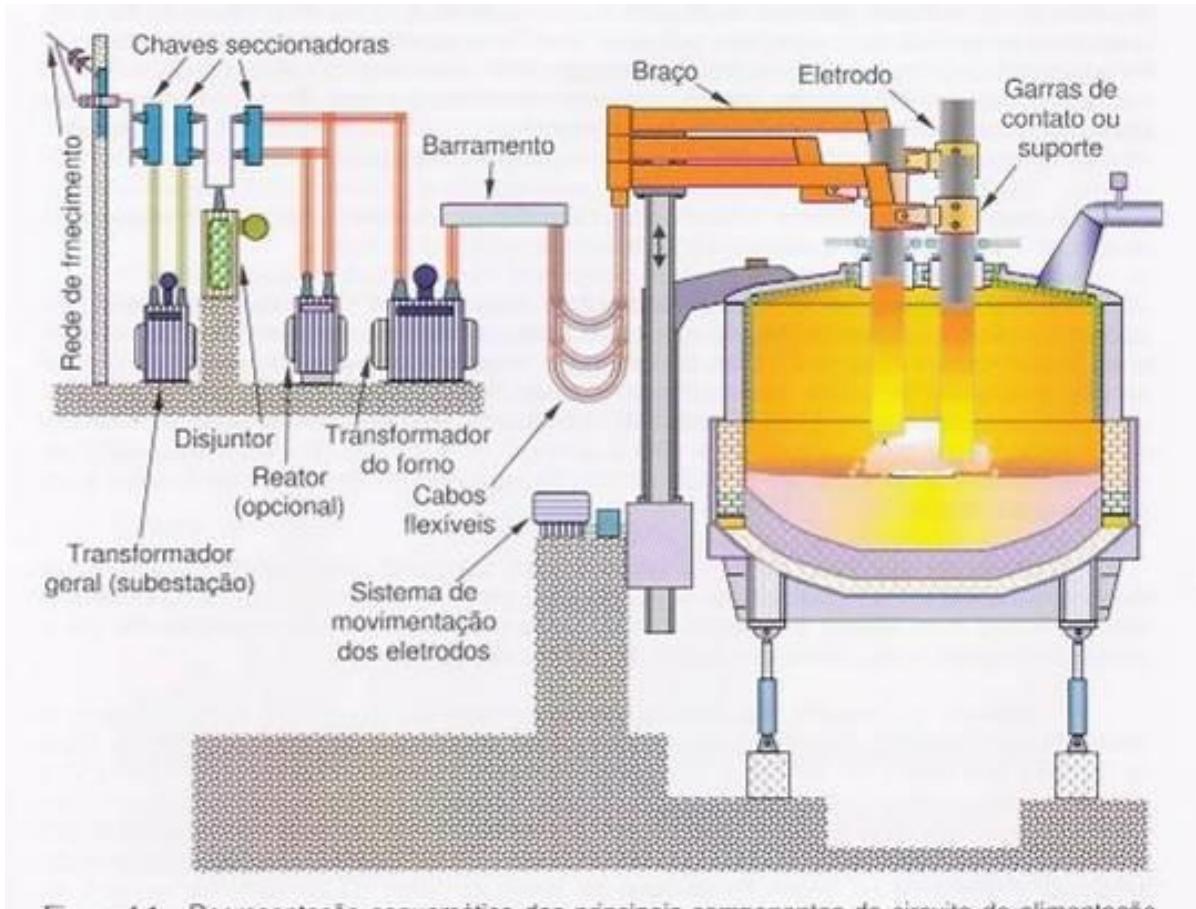
Sabendo que o processo em questão obedece a uma cinética de 1^a ordem, pede-se:

1. A energia de ativação;
2. A constante de velocidade do processo realizado a 1580°C num forno elétrico a arco em que o metal está contido num cadinho de MgO semi-hemisférico de 30cm de altura e 2m de diâmetro tendo sido utilizada a mesma relação $m_{\text{aço}}/m_{\text{escória}}$ do ensaio em laboratório;
3. Quais são as limitações da aplicação das experiências realizadas num forno elétrico a arco;
4. A reação é limitada por um processo físico ou químico?



METMAT

REAÇÕES HETEROGÊNEAS

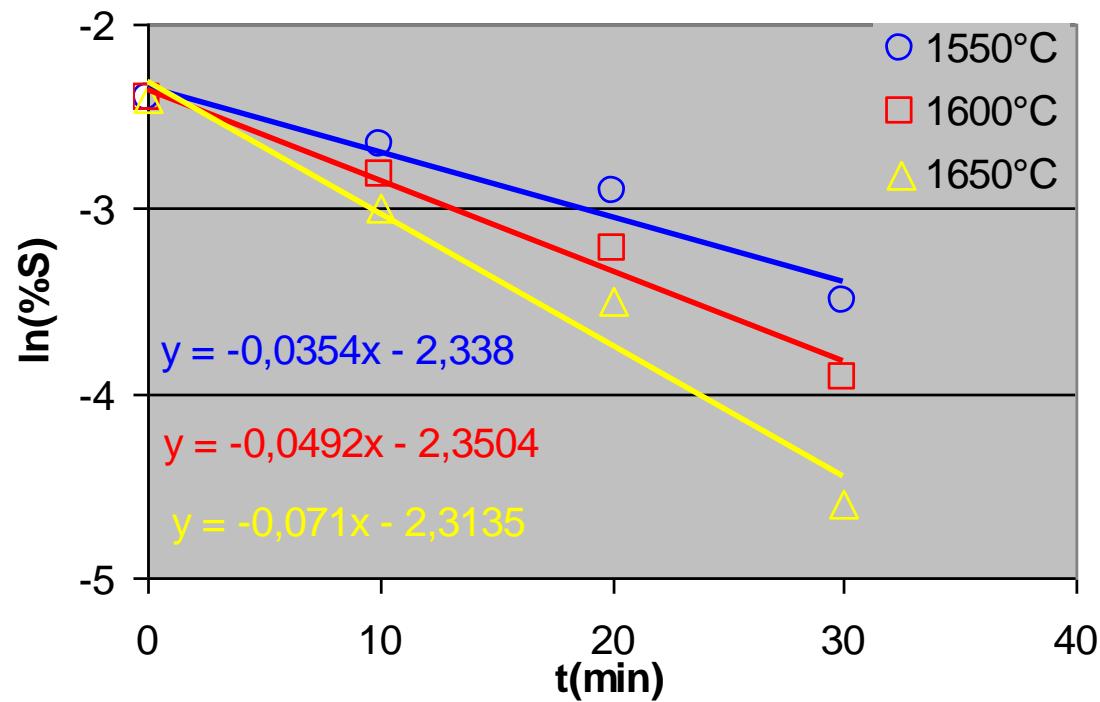




REAÇÕES HETEROGÊNEAS

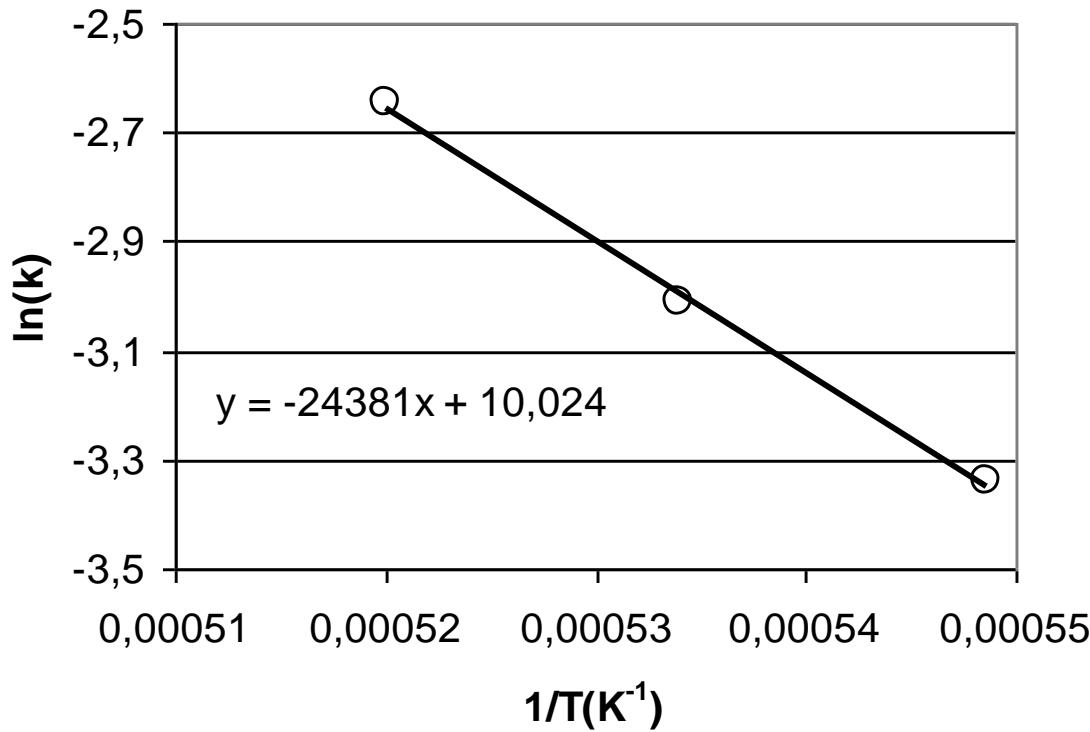
$$\ln \%S_t - \ln \%S_o = k \cdot t$$

T(K)	k(min ⁻¹)
1823	-0,0354
1873	-0,0492
1923	-0,0710





REAÇÕES HETEROGÊNEAS



Controlado por
mecanismo
misto

$$-\frac{E_a}{R} = -24381 \Rightarrow E_a = 48.445 \text{ cal/mol}$$

$$\ln A = 10,024 \Rightarrow A = 22561 \text{ min}^{-1}$$



REAÇÕES HETEROGÊNEAS

$$\begin{aligned}k_{1853K} &= \beta \cdot \frac{S_{\text{interface}}}{V_{\text{sistema}}} = \\&= \beta \cdot \frac{\pi \cdot (0,5 \cdot 2,54)^2}{\frac{20}{7,2}} \\&= \beta \cdot 1,824\end{aligned}$$

$$k_T = 22561 \cdot \exp\left(-\frac{24381}{T}\right)$$

$$k_{1853} = 22561 \cdot \exp\left(\frac{24381}{1853}\right) \quad k_{1853K} = 0,044 \text{ min}^{-1} (\text{para o lab})$$



REAÇÕES HETEROGÊNEAS

$$0,044 = \beta \cdot 1,824 \Rightarrow \beta_{1853K} = 0,024 \text{ cm/min}$$

- Para o forno elétrico a arco:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi \cdot r^2}{\frac{\pi \cdot h}{6} \cdot (3 \cdot r^2 + h^2)} = \frac{\pi \cdot 100^2}{\frac{\pi \cdot 30}{6} \cdot (3 \cdot 100^2 + 30^2)} = 0,065$$
$$\therefore k_{1853K}^{FE} = 0,024 \cdot 0,065$$

$$k_{1853K}^{FE} = 0.0016 \text{ min}^{-1}$$