



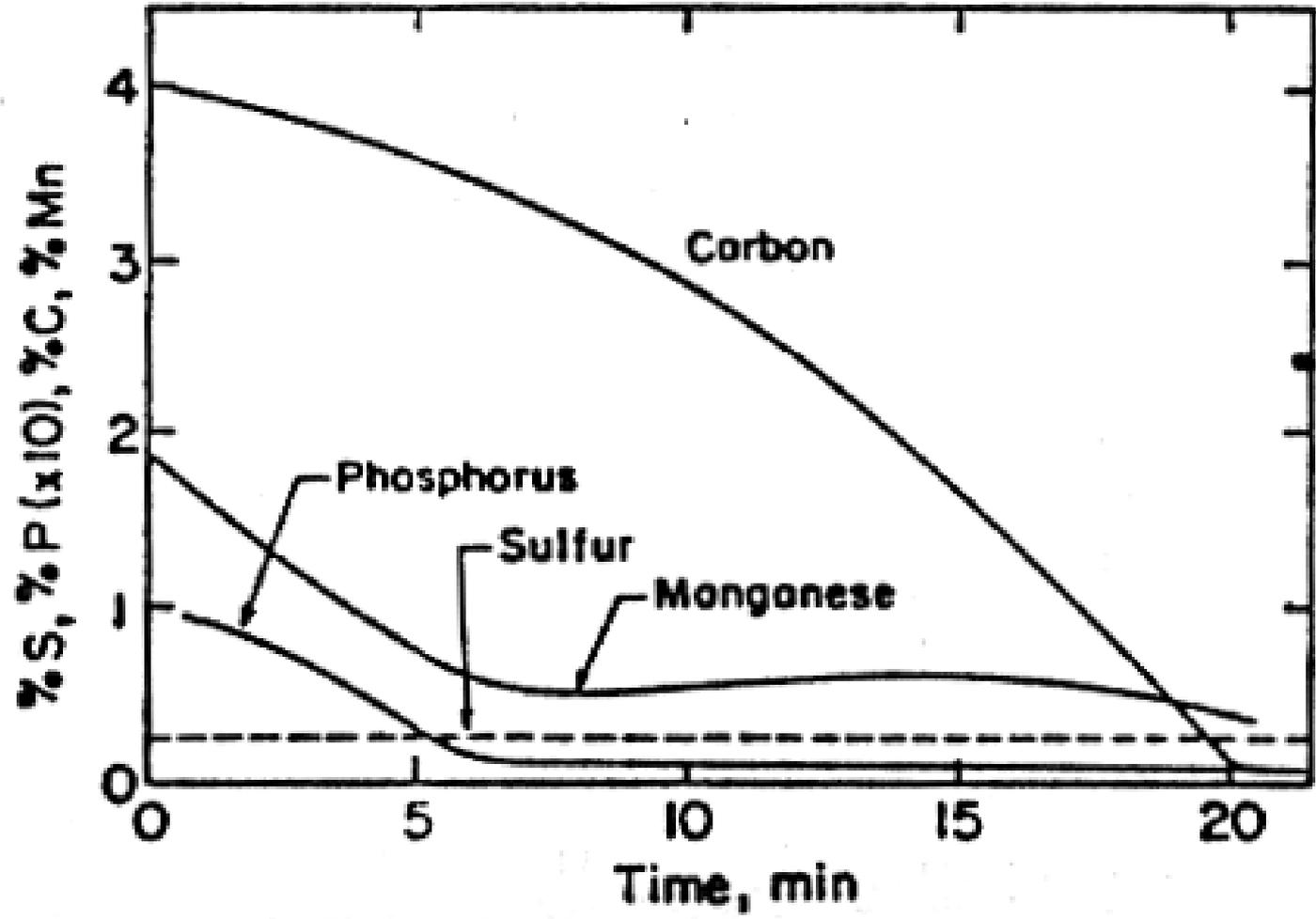
METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

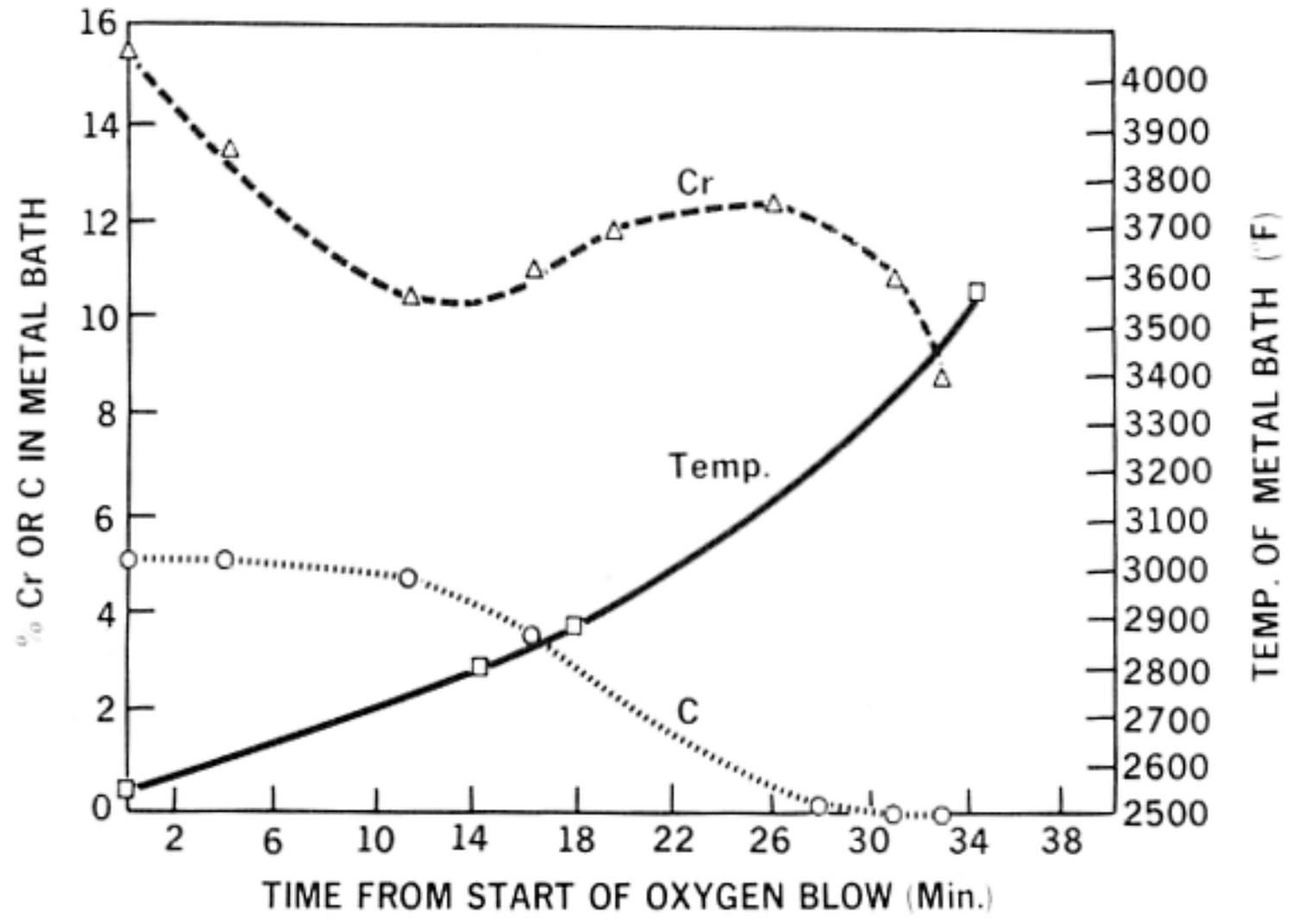
INTRODUÇÃO

- Termodinâmica fornece informações sobre:
 - O estado de equilíbrio;
 - Formas de atuação no sistema;
 - Poucas informações sobre velocidade e;
 - Nenhuma informação sobre a forma como o equilíbrio será alcançado.

INTRODUÇÃO



INTRODUÇÃO

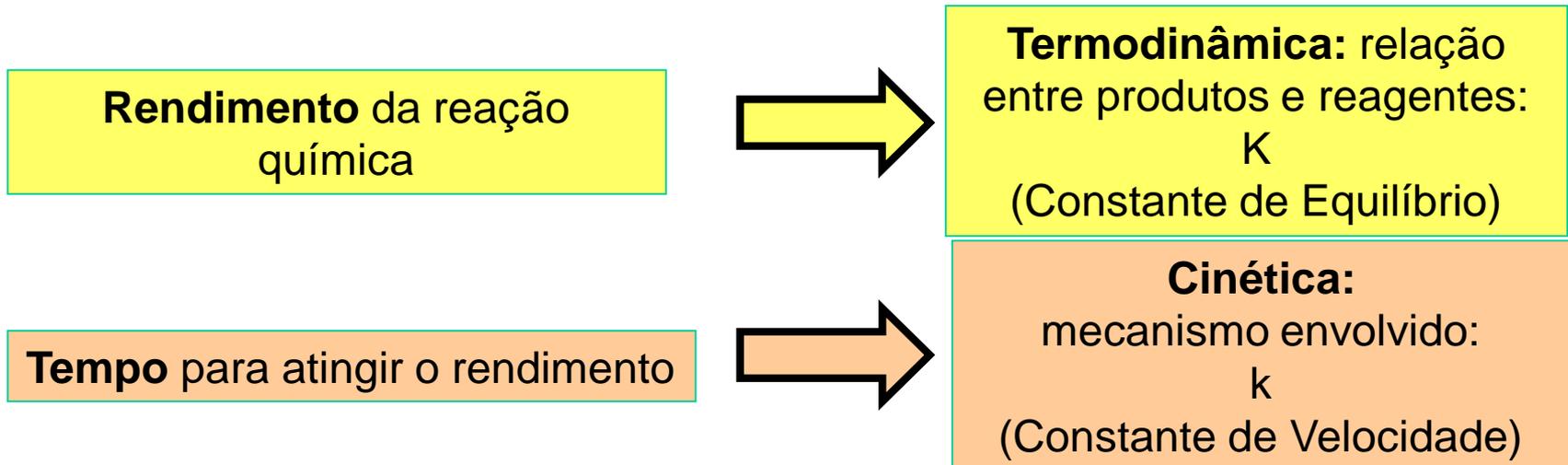




Cinética das Reações

Introdução

- Físico-Química
 - Termodinâmica: composição final do sistema
 - Cinética:
 - variações no **tempo**; velocidade em função do **tempo**
 - Produção em velocidade otimizada



Cinética das Reações

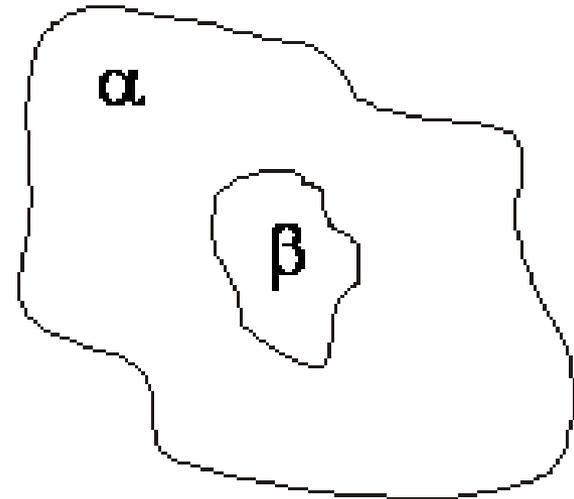
Introdução

- Objetivos da Cinética
 - Quantificar a velocidade da reação (*teórica e/ou empiricamente*)
 - Depende das variáveis de processo (*ver adiante quais são*).
 - Depende de resultados experimentais: o conhecimento da curva de produção em função do tempo permite previsões.
 - Determinar o mecanismo da reação (*conhecimento das etapas reais da reação ou quais os estados do sistema durante a reação*)
 - Depende de pesquisa científica. *Nem sempre é possível chegar ao mecanismo real.*
 - O conhecimento do mecanismo permite alterações no processo e sua otimização.

TIPOS DE REAÇÕES QUÍMICAS



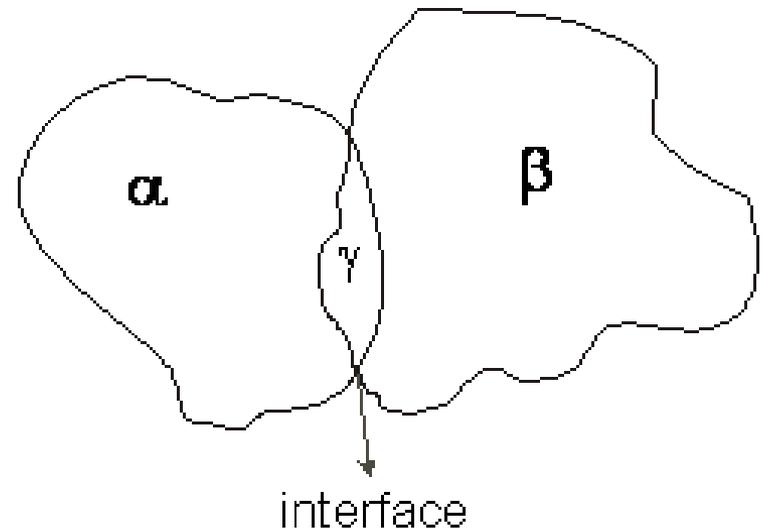
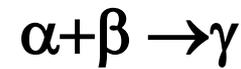
- Reações homogêneas:
 - ocorrem no interior de uma fase (*implica uniformidade de T , P e composição*)
 - demandam uma grande quantidade de energia \rightarrow são raras (gases, supersaturação)



Não será abordado nesta disciplina

TIPOS DE REAÇÕES QUÍMICAS

- Reações heterogêneas:
 - ocorrem numa interface entre fases
 - demandam uma quantidade menor de energia → são a maioria
 - variáveis: $C_{\text{reagentes}}$, T , tamanho da interface, parâmetros de **Transferência de Calor e Transporte de Massa**





Velocidade de Reação: Definição

A, B, C, ... são componentes de uma reação:

- Medir a velocidade em relação a B é:
 - medir a relação entre o número de mols de B transformados por unidade de tempo
 - velocidade sempre é um número positivo

$$v_B = \frac{dn_B}{dt} = \frac{\text{número de mols de B formados}}{\text{tempo}}$$

→ quando B é produto: $v_B = \frac{dn_B}{dt}$

→ quando B é reagente: $v_B = \left(-\right) \frac{dn_B}{dt}$



Relação entre as velocidades tomando-se os diferentes componentes da reação



$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c}$$

$$-\frac{dn_A}{V \cdot dt \cdot a} = -\frac{dn_B}{V \cdot dt \cdot b} = \frac{dn_C}{V \cdot dt \cdot c}$$

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c}$$

$$v_A = \frac{a}{b} v_B = \frac{a}{c} v_C$$

Modos de Expressar a Velocidade Efeito do Tamanho do Sistema

NORMALIZAÇÃO DA VELOCIDADE

Cuidado com características do processo

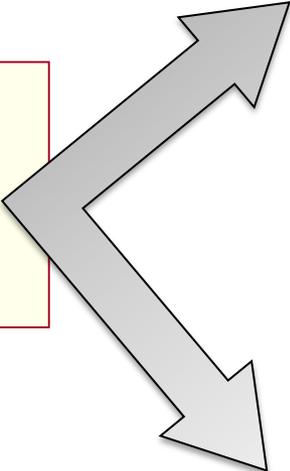
- Um volume de 2 L produz $20 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ de produto por reação
 - Um volume de 3 L produz $30 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}$ de produto por reação
- Se a reação é a mesma, a velocidade também é a mesma.
- O que mudou foi o **tamanho** do sistema.
- Levando-se em conta o tamanho do sistema, a velocidade é a mesma:

$$10 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$$

Procedimento para Análise Cinética: $A \rightarrow B$

V constante...

$$v_B = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = \dots$$



resultado empírico:
ajuste estatístico
fornece a **equação
cinética empírica**



modelo cinético:
fornece a **equação cinética
teórica**

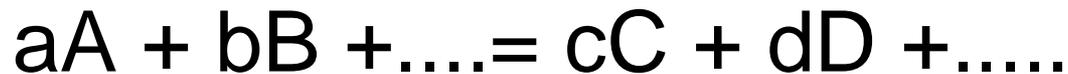
- **Bibliografia:**

- LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. New York, John Wiley & Sons, 1972 (Copyright: 1972, 1962).
Ou: LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition, United States of America, John Wiley & Sons, c1999. [541.124^L576c3]
- SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics. International Student Edition*. Second Edition, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, LTD, 1970. [541.124 Sm61c2]



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Abordagens:
 - Empírica
 - Semi-empírica
 - Mecanística



$$\frac{1}{a} \cdot \left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \frac{1}{b} \cdot \left(-\frac{dC_B}{dt}\right) = \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{dC_C}{dt}\right) = \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{dC_D}{dt}\right)$$

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Variáveis cinéticas:
 - Concentração
 - Volume
 - Perda ou ganho de massa
 - Propriedades elétricas/magnéticas
 - Dureza
 - ...

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Matemáticação:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \dots$$

- $x+y+\dots = n =$ ordem da reação ($0 \leq n \leq 2$): indica o grau de dependência da composição
- $k =$ constante de velocidade

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

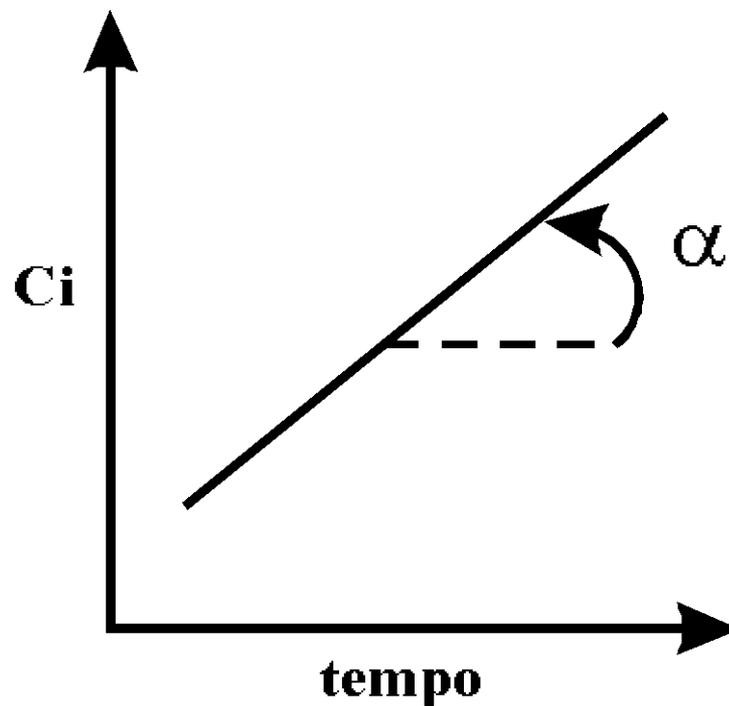
VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Reações de ordem nula

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^0 = k \Rightarrow$$

$$dC_i = k \cdot dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} dC_i = k \cdot \int_0^t dt$$

$$C_i^t - C_i^0 = k \cdot t$$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

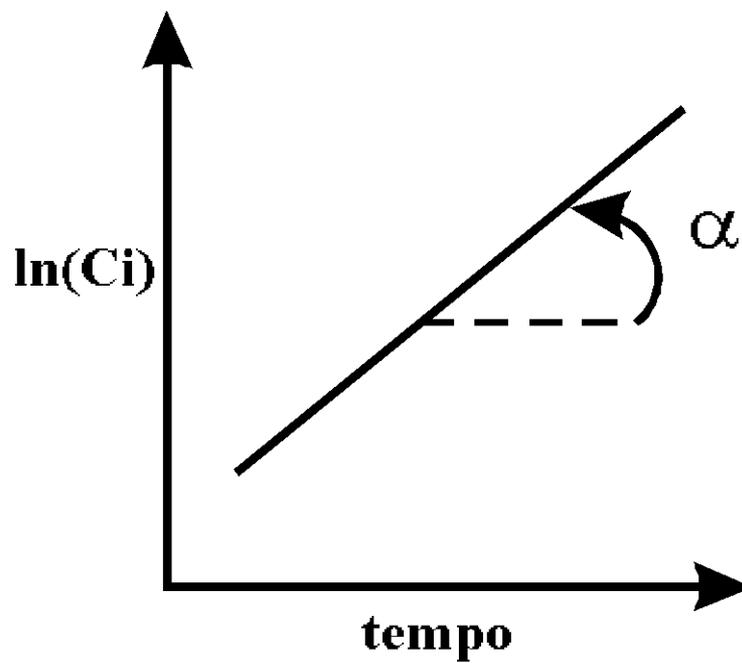
- Reações de primeira ordem

$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^1 \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i}{C_i} = k \cdot dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i} = k \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln C_i^t - \ln C_i^0 = k \cdot t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{C_i^t}{C_i^0}\right) = k \cdot t$$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

- Reações de segunda ordem

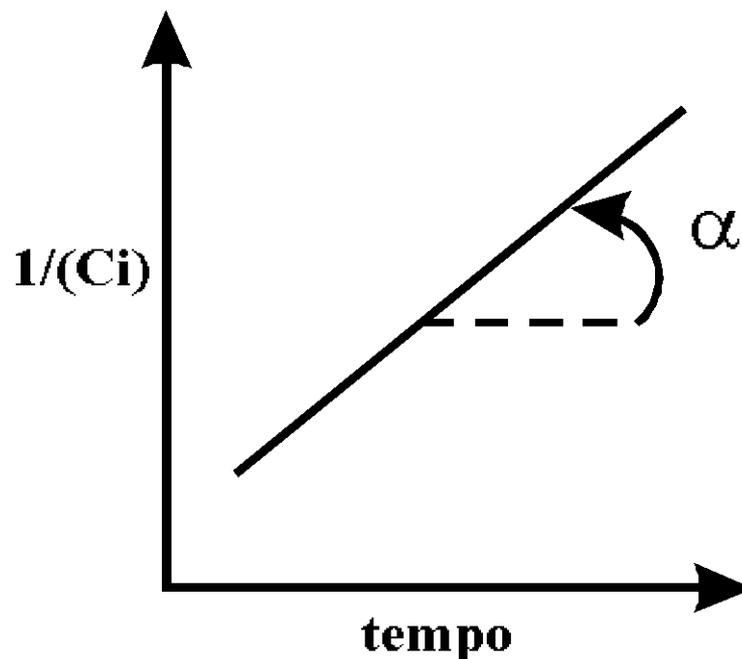
$$v_i = \frac{dC_i}{dt} = k \cdot C_i^2 \Rightarrow$$

$$\frac{dC_i}{C_i^2} = k \cdot dt \Rightarrow \int_{C_i^0}^{C_i^t} \frac{dC_i}{C_i^2} = k \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{1}{C_i^0} - \frac{1}{C_i^t} = k \cdot t$$

ou

$$\frac{1}{C_i^t} - \frac{1}{C_i^0} = -k \cdot t$$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Reações de segunda ordem ($n = 2$) em dois componentes, sendo 1 em cada



$$v_A = \frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A^1 \cdot C_B^1$$

$$\frac{1}{C_{A,0} - C_{B,0}} \cdot \ln \frac{C_{A,t} \cdot C_{B,0}}{C_{A,0} \cdot C_{B,t}} = k \cdot t$$

... para $C_{A,0} \neq C_{B,0}$

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Resumo dos formatos das equações de velocidade

Ordem n	Forma diferencial	Forma integrada
0	$\frac{dC}{dt} = k$	$C = C_o + k.t$
1	$\frac{dC}{dt} = k.C^1$	$\ln C = \ln C_o + k.t$
$n \neq 1$	$\frac{dC}{dt} = k.C^n$	$C^{1-n} = C_o^{1-n} - k.(n-1)t$



VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Num processo experimental de refino de aço sob vácuo para estudar a cinética de evaporação de Mn a 1590°C obtiveram-se os seguintes resultados:

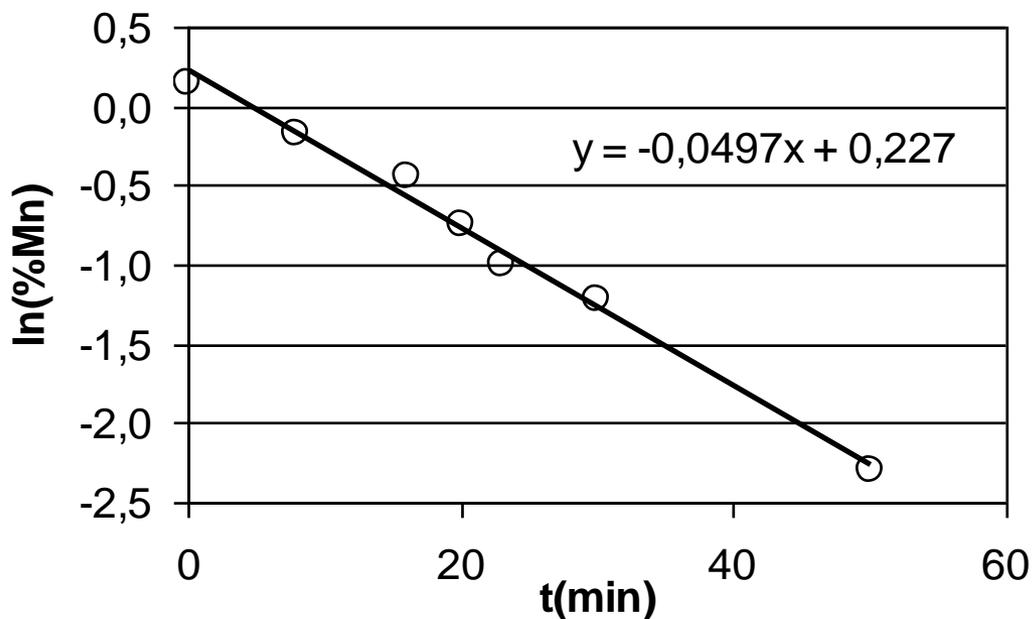
t(min)	0	8	16	20	23	30	50
Mn(%)	1.16	0.845	0.64	0.477	0.37	0.296	0.1

Tratando-se de uma reação que obedece a uma cinética de 1ª ordem, pede-se determinar:

- a) A constante de velocidade da reação;
- b) O tempo necessário para se atingir 0.05% de Mn partindo-se de uma concentração inicial de 1.0% Mn.

VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

t(min)	0	8	16	20	23	30	50
ln(%Mn)	0,148	-0,168	-0,446	-0,740	-0,994	-1,217	-2,303



$$k = -0,0497 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln\left(\frac{C_i^t}{C_i^0}\right) = k \cdot t \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{0,05}{1}\right) = -0,0497 \cdot t \Rightarrow$$

$$t = 60,28 \text{ min}$$