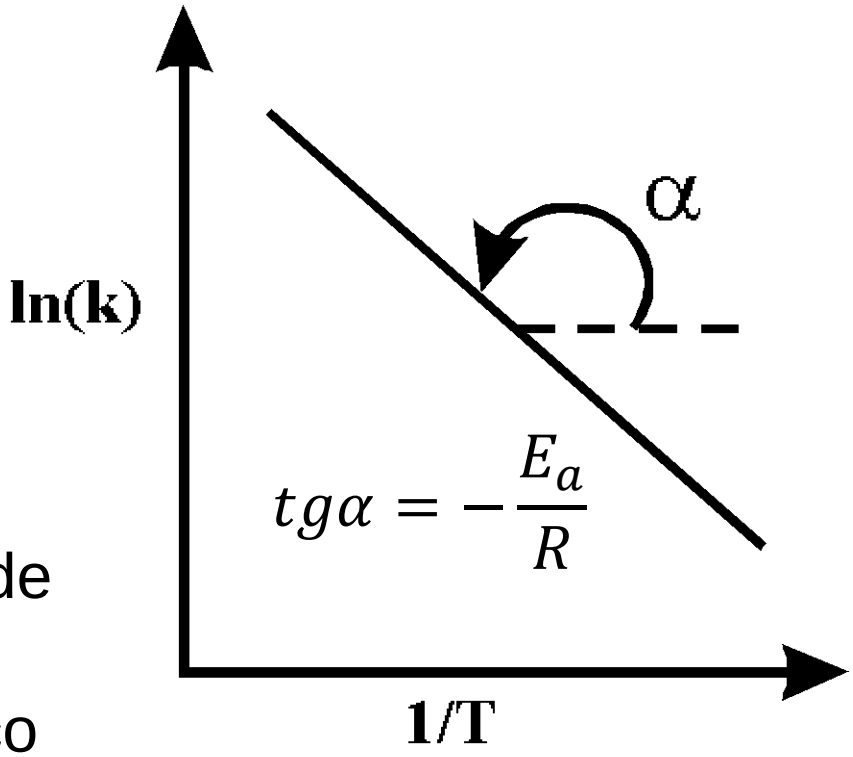
CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

EFEITO DA TEMPERATURA

- Equação de (Svante - 1889)Arrhenius: $k = k_o.\exp(-\frac{E_a}{R.T})$

$$\ln k = \ln A - (\frac{E_a}{R.T})$$

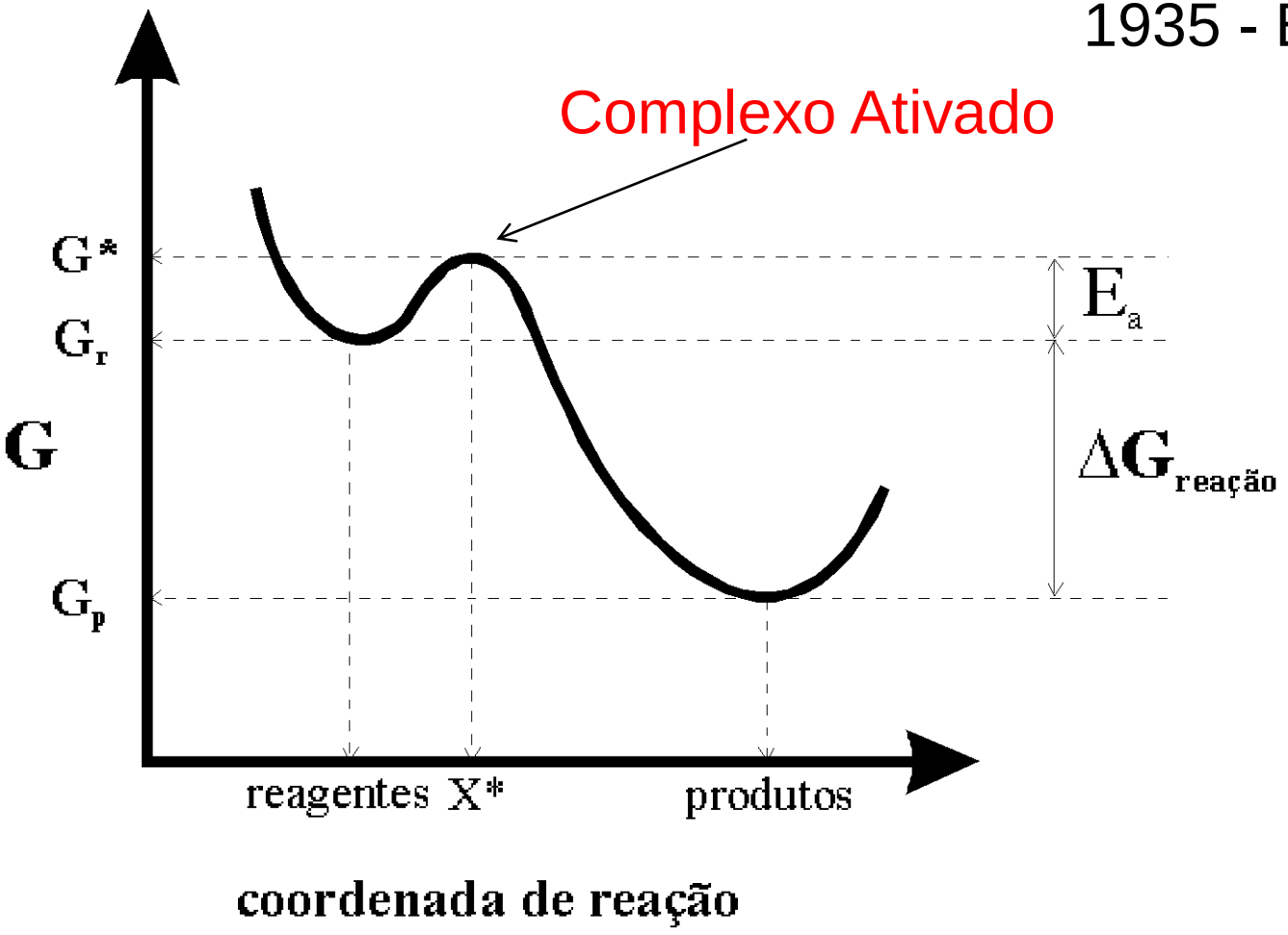


E_a=energia de ativação

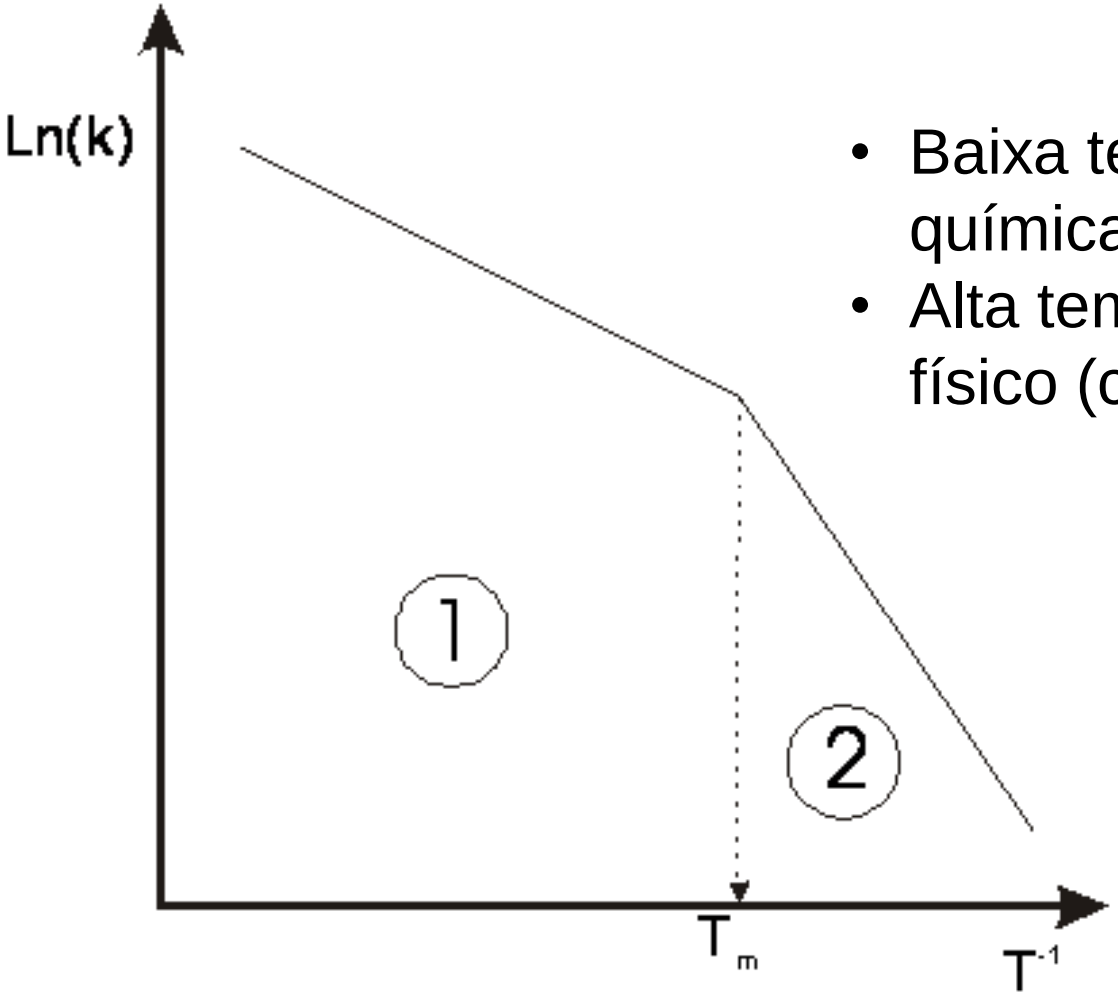
- mostra o grau de dependência da temperatura
- sugere o mecanismo de controle
- mostra alterações de mecanismo de controle
  - E_a<10 kcal/mol → controle físico
  - E_a>100 kcal/mol → controle químico

EFEITO DA TEMPERATURA

1935 - Eyring



EFEITO DA TEMPERATURA



- Baixa temperatura (2): reação química
- Alta temperatura (1): fenômeno físico (convecção, difusão,...)

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:

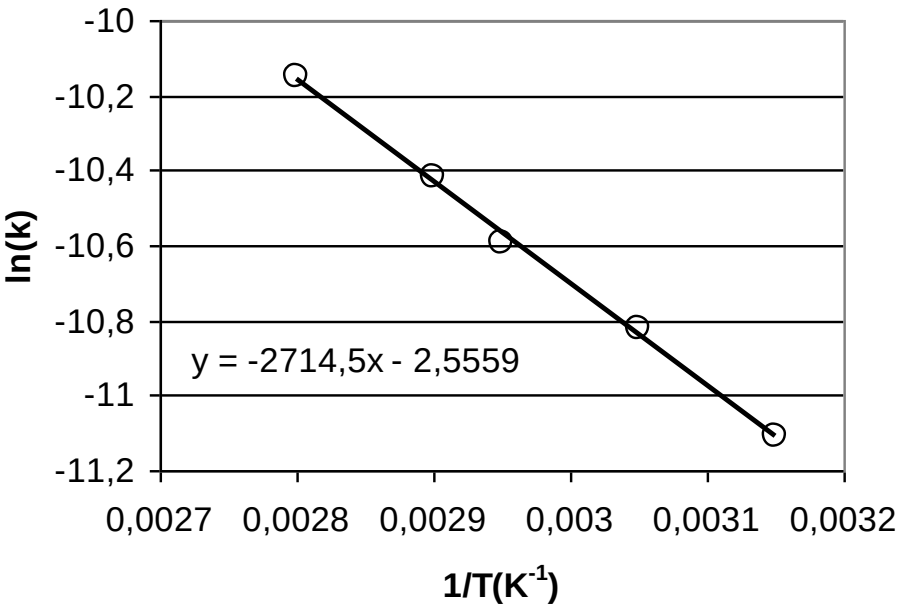
$1/T(K^{-1})(x10^3)$	2,8	2,9	2,95	3,05	3,15
$k(s^{-1})(x10^5)$	3,9	3,0	2,5	2,0	1,5

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

EFEITO DA TEMPERATURA

$$-\frac{E_a}{R} = -2714{,}5 \Rightarrow E_a = 5393{,}7 cal/mol$$

$$\ln A = -2{,}5559 \Rightarrow A = 0{,}0776 s^{-1}$$



$$\therefore k = 0{,}0776.\exp(-\frac{5393{,}7}{R.T})$$

$$\therefore k = 0{,}0776.\exp(-\frac{5393{,}7}{1{,}987.673})$$

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

REAÇÕES HETEROGÊNEAS

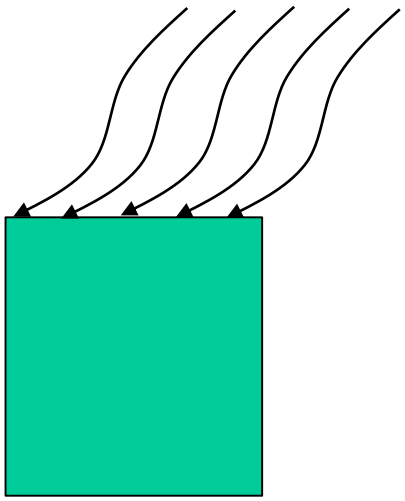
- Constante de velocidade:
  - Não leva em consideração o <u>tamanho da interface</u>

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

  - **Como considerar as questões geométricas?**

REAÇÕES HETEROGÊNEAS

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



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

Independente das condições geométricas

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

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 ($d_{aço\ líquido}$=7.2g/cm^3). Os resultados obtidos foram:

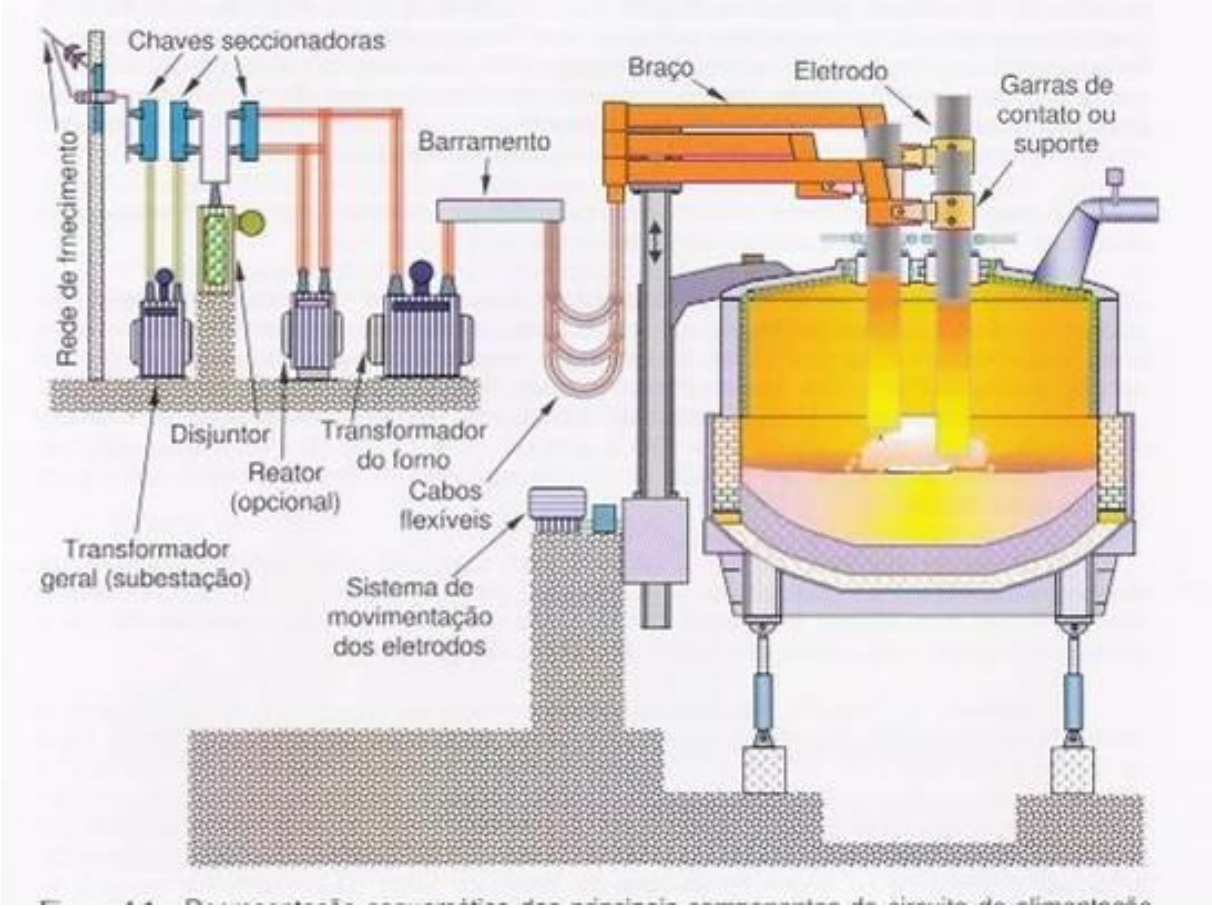
θ(ºC)	Tempo(minutos)			
	0	**10**	**20**	**30**
1550	0.09	0.07	0.055	0.03
1600	0.09	0.06	0.04	0.02
1650	0.09	0.05	0.03	0.01

REAÇÕES HETEROGÊNEAS

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

1. A energia de ativação;
2. A constante de velocidade do processo realizado a 1580ºC 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 $m_{aço}/m_{escória}$ 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?

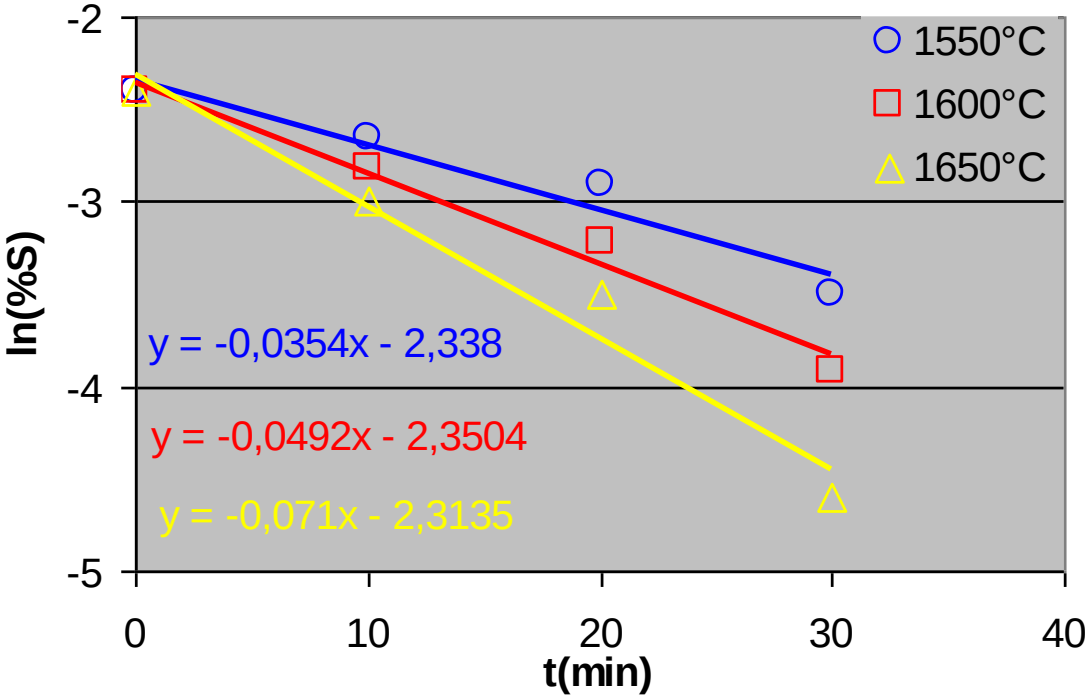
REAÇÕES HETEROGÊNEAS



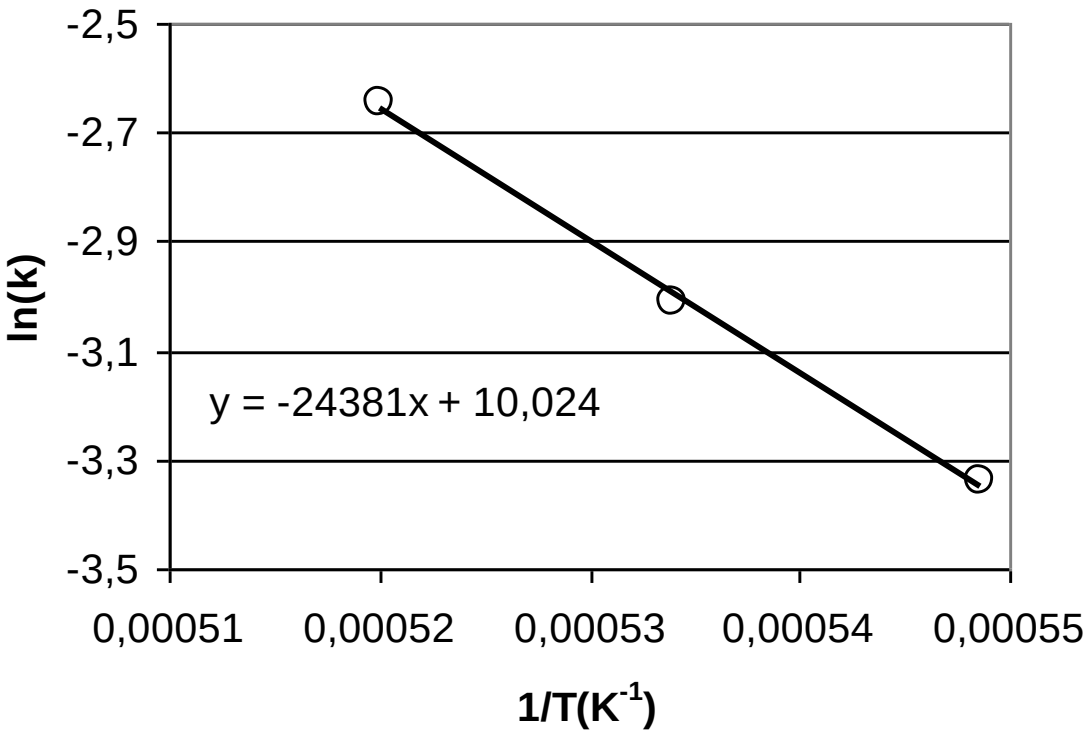
REAÇÕES HETEROGÊNEAS

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

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 cal/mol**

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

REAÇÕES HETEROGÊNEAS

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

$$k_{1853} = 22561.\exp\left(\frac{24381}{1853}\right)$$

$$k_{1853K} = \beta.\frac{S_{interface}}{V_{sistema}} =$$

$$= \beta.\frac{\pi.(0{,}5.2{,}54)^2}{\frac{20}{7{,}2}} = \beta.1{,}824$$

$k_{1853K} = 0{,}044\ \text{min}^{-1}$(para o lab)

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

REAÇÕES HETEROGÊNEAS

- Para o forno elétrico a arco:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi . r^2}{\frac{\pi . h}{6} . (3 . r^2 + h^2)} =$$

$$= \frac{\pi . 100^2}{\frac{\pi . 30}{6} . (3 . 100^2 + 30^2)} = 0{,}065$$

$$\therefore k_{1853K}^{FE} = 0{,}024 . 0{,}065$$

$$\mathbf{k^{FEA}_{1853K} = 0{,}0016\ min^{-1}}$$