



METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Determinação da ordem da reação

Método diferencial de Van't Hoff:

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

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

Método Integral: teste das 3 ordens; avaliação estatística pelo R^2

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.

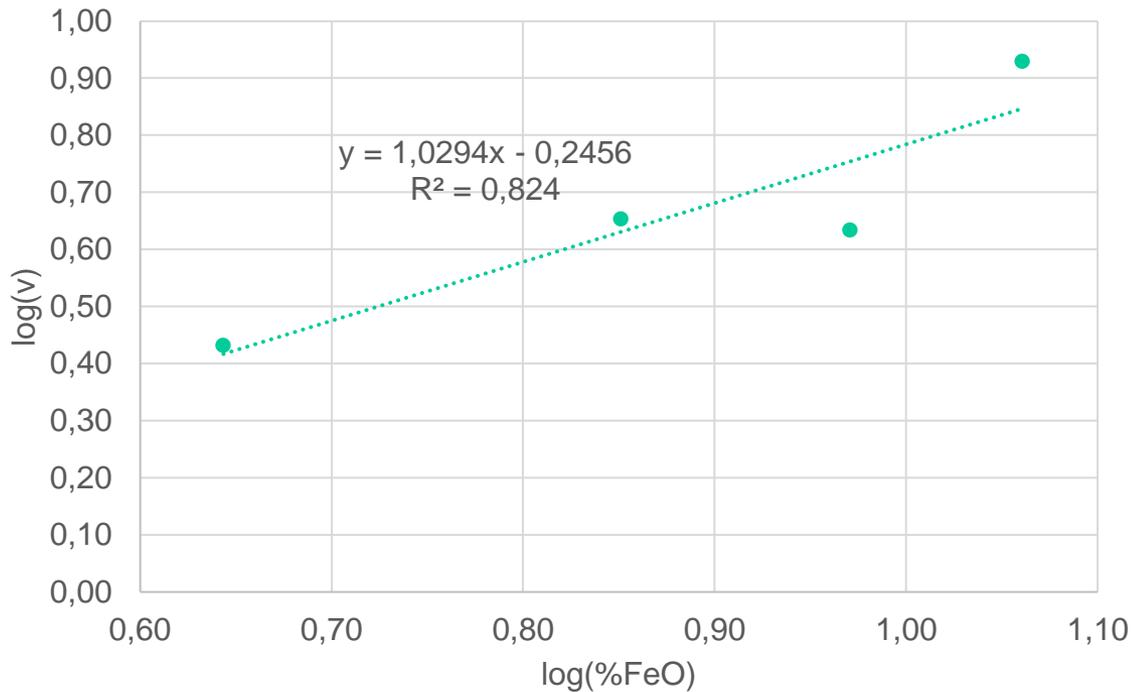
t(min)	0	1,0	1,5	2,0	3,0
%FeO	20	11,50	9,35	7,10	4,40

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



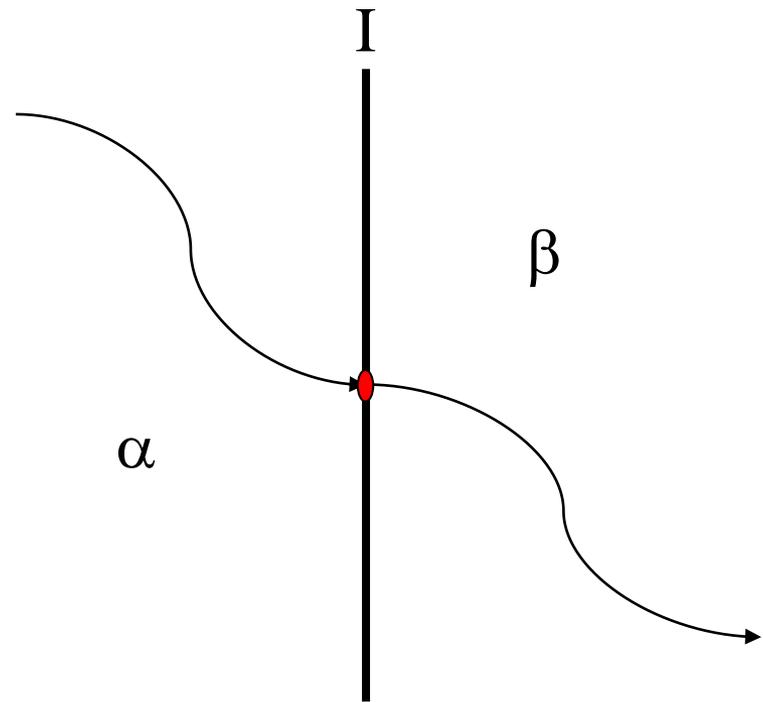
$n=1,03$ (primeira ordem)

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

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.

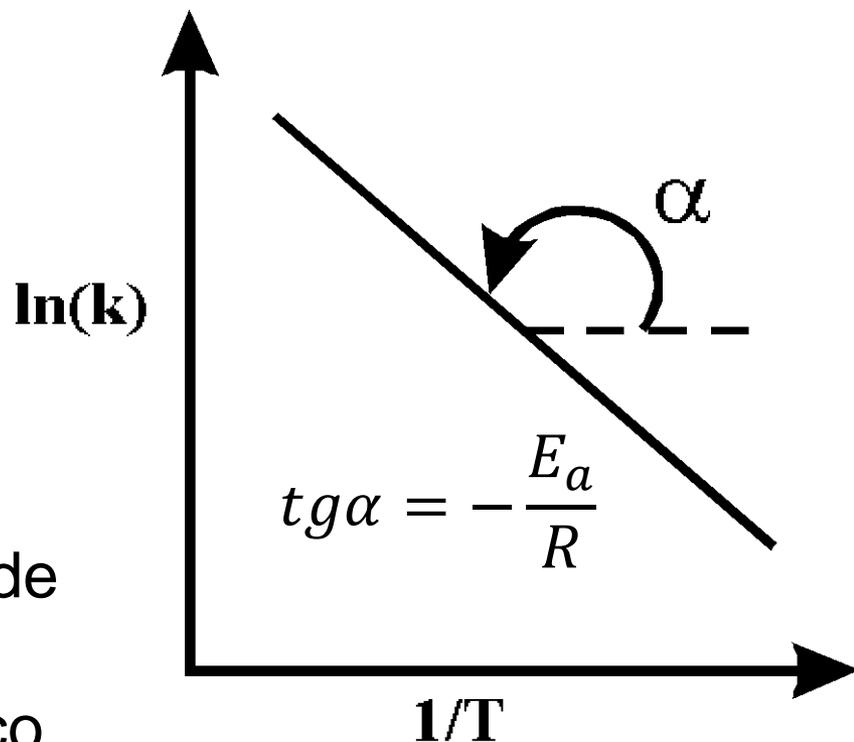
EFEITO DA TEMPERATURA

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

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

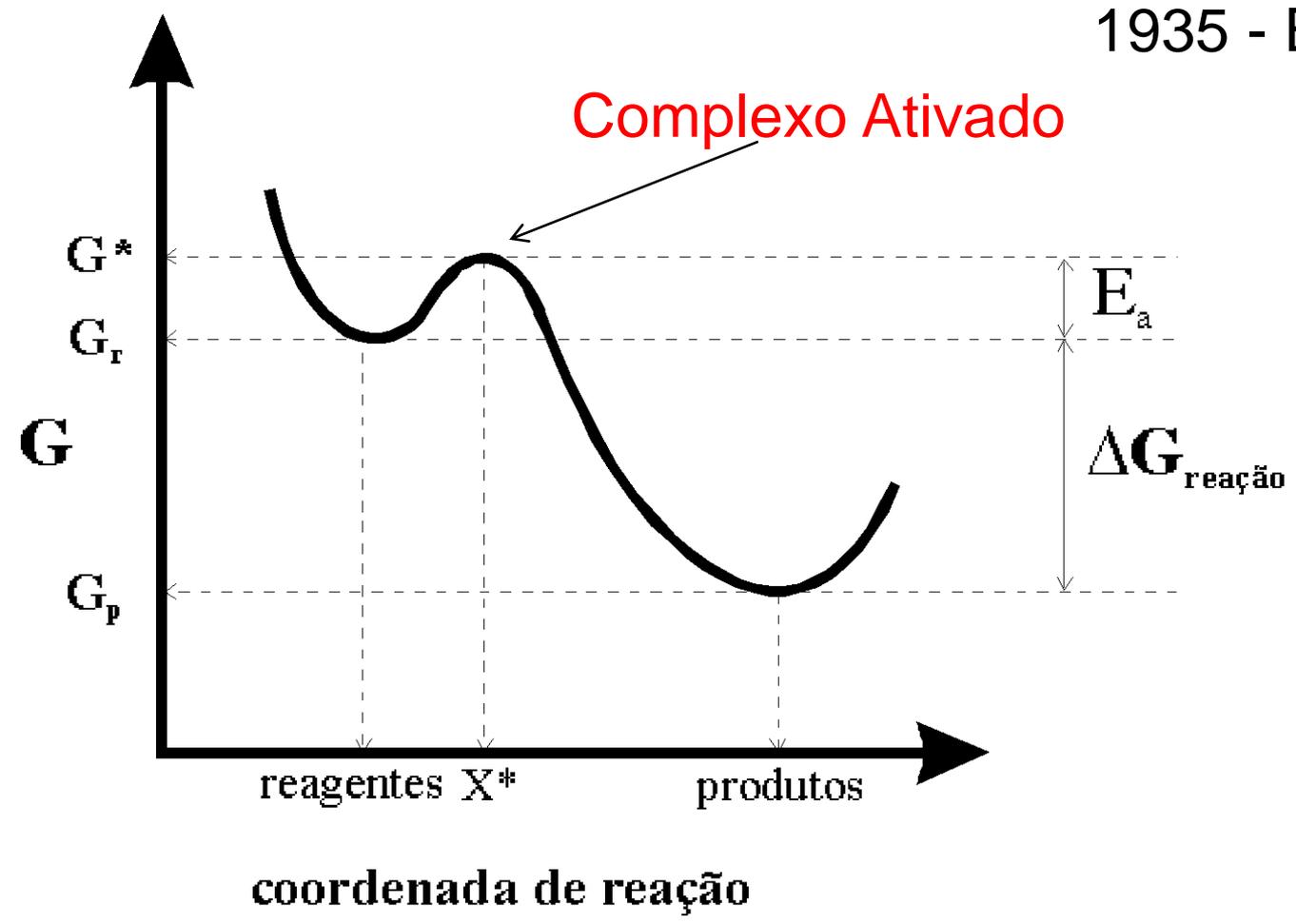
E_a = energia de ativação

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

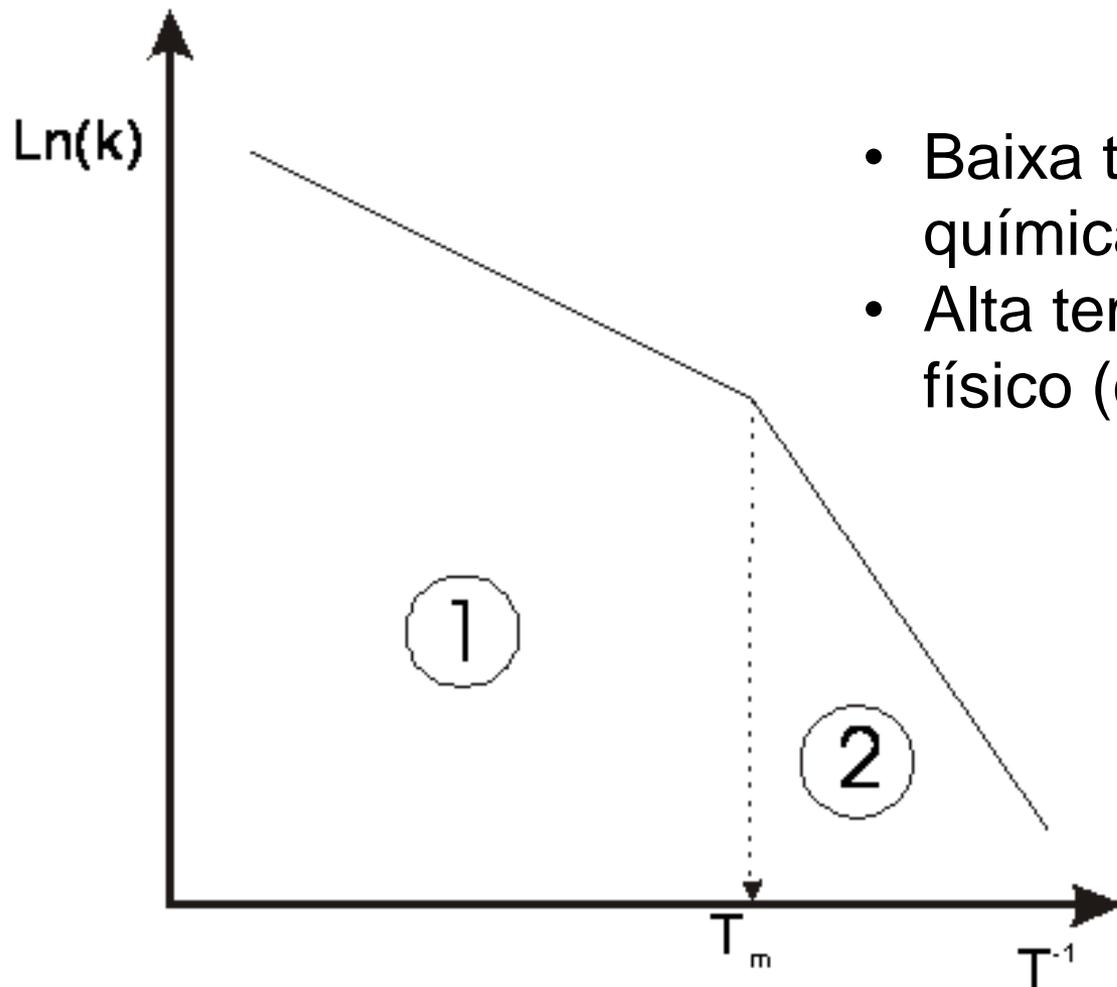


EFEITO DA TEMPERATURA

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:

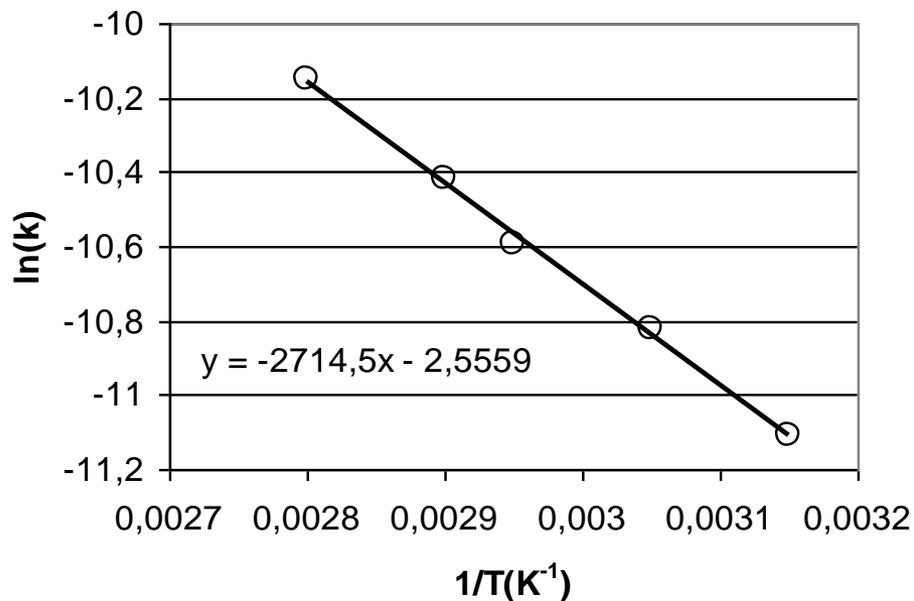
$1/T(K^{-1})(\times 10^3)$	2,8	2,9	2,95	3,05	3,15
$k(s^{-1})(\times 10^5)$	3,9	3,0	2,5	2,0	1,5

Qual será a constante de velocidade do processo a $400^{\circ}C$?

EFEITO DA TEMPERATURA

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

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



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

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

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