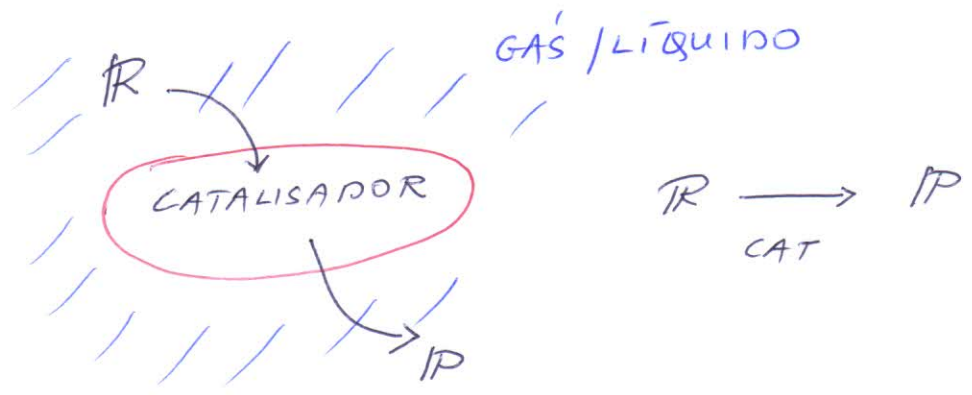


CATALISE HETEROGENEA

REAGENTES: FASE LIVRE (GAS / LIQUIDO)

CATALISADOR: FASE SEPARADA (SOLIDO)

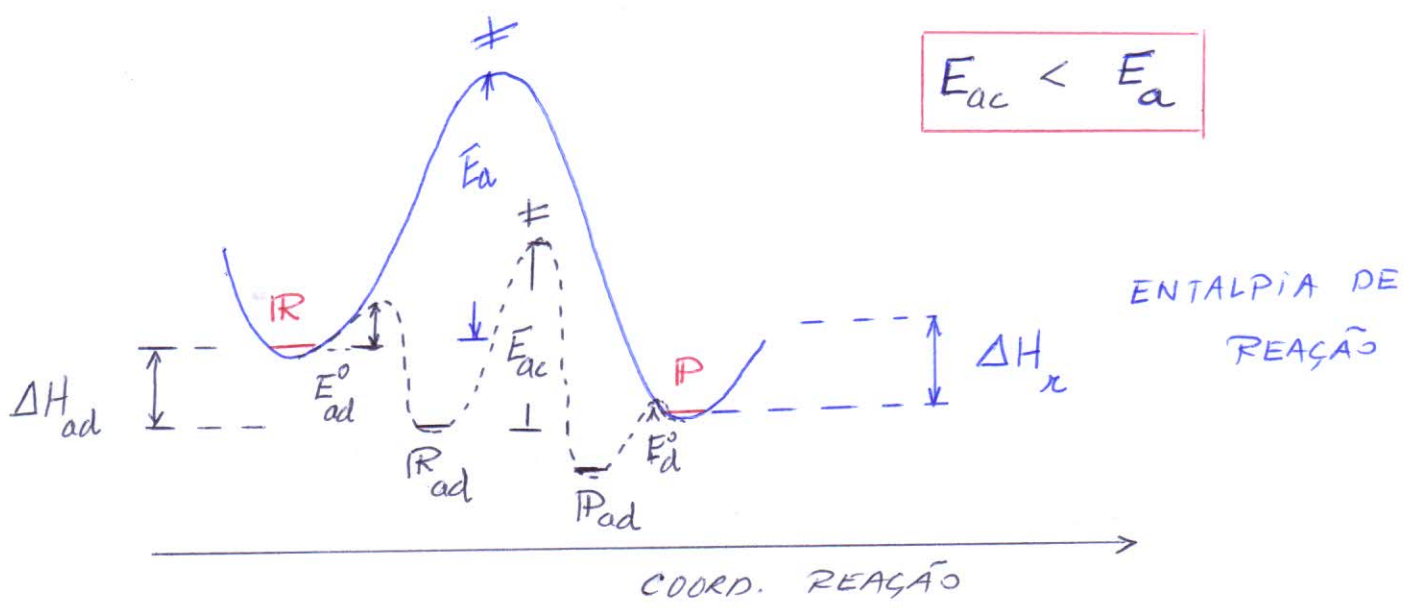


PROCESSOS (ETAPAS)

- (i) DIFUSÃO DOS REAGENTES PARA A SUPERFÍCIE DO CATALISADOR
- (ii) ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE
- (iii) REAÇÃO NA SUPERFÍCIE
- (iv) DESORÇÃO DOS PRODUTOS

DIAGRAMA

EFEITO ENERGÉTICO



— NÃO CATALISADA
 --- CATALISADA

- R_{ad} : REAGENTE ADSORVIDO
- P_{ad} : PRODUTO ADSORVIDO
- E_{ad}° : barreira p/ ADSORÇÃO
- E_d° : barreira p/ DESORÇÃO

EFEITO ESTÉRICO / ENTROPICO

SUPERFÍCIE ORGANIZA OS REAGENTES EM CONFIGURAÇÃO MAIS EFETIVA PARA REAÇÃO

EM TERMOS DE TST

NAO CATALISADO

$$k = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{-E_a/kT}$$

$$\frac{E_a}{kT} = \frac{E_a}{RT}$$

$$k = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

CATALISADO

$$k_{CAT} = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{Q_{CAT}^\ddagger}{Q_{Rad}} e^{-E_{ac}/kT}$$

$$\frac{E_{ac}}{kT} = \frac{E_{ac}}{RT}$$

$$k_{CAT} = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S_{CAT}^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H_{CAT}^\ddagger/RT}$$

EM GERAL

$$E_{ac} < E_a$$

$$\Delta H_{CAT}^\ddagger < \Delta H^\ddagger$$

$$\Delta S^\ddagger = S^\ddagger - S_R < 0$$

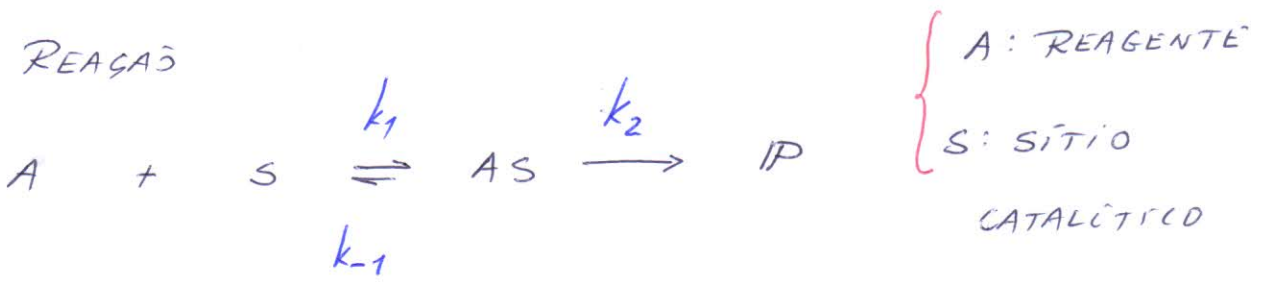
$$\text{MAS } |\Delta S_{CAT}^\ddagger| < |\Delta S^\ddagger|$$

$$\Delta S_{CAT}^\ddagger = S_{CAT}^\ddagger - S_{Rad} < 0$$

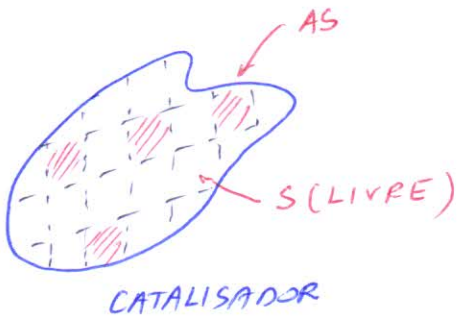
" EM MÓDULO "

CINÉTICA EM CATALISE HETEROGENEA

1) DECOMPOSICAO SIMPLES EM SUPERFICIE.



VELOCIDADE $r = \frac{dP}{dt} = k_2 [AS] = k_2^* \theta$



θ : FRAÇÃO DE SÍTIOS OCUPADOS

$$\left. \begin{array}{l} \theta \propto [AS] \\ (1-\theta) \propto [S] \end{array} \right\} (1)$$

ESTADO ESTACIONÁRIO

$$\frac{d[AS]}{dt} \approx 0 \Rightarrow -k_2[AS] - k_{-1}[AS] + k_1[S][A] \approx 0$$

USANDO (1)

$$\theta = \frac{k_1^*[A]}{k_1^*[A] + k_{-1}^* + k_2^*}$$

$$\left(\frac{1}{r} \right) = \frac{1}{k_2^*} + \frac{k_{-1}^* + k_2^*}{k_2^* \cdot k_1^*[A]}$$

SIMILAR MICHAELIS - MENTEN

CASOS LIMITE

a) $k_2^* \gg k_1^*[A] + k_{-1}^*$

$r = k_1^*[A] \quad (1^\circ \text{ ORDEM})$

" PROCESSO CONTROLADO PELA TAXA DE ADSORÇÃO "
 $\theta \ll 1$ SUPERFÍCIE ESCASSAMENTE OCUPADA

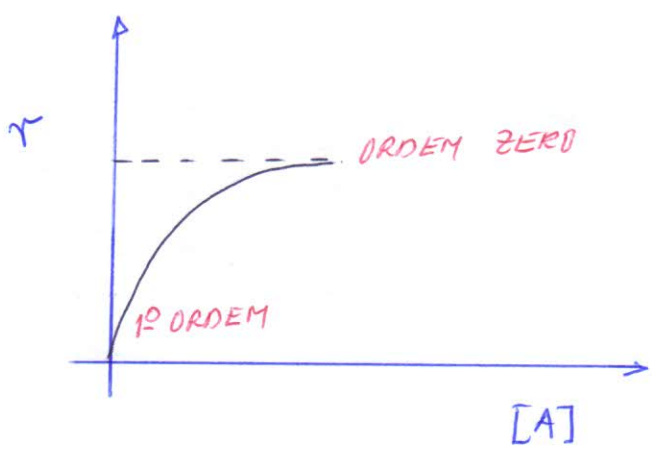
b) $k_2 \ll k_1^*[A] + k_{-1}^*$

$\theta = \frac{k_1^*[A]}{k_1^*[A] + k_{-1}^*} = \frac{K[A]}{K[A] + 1}$

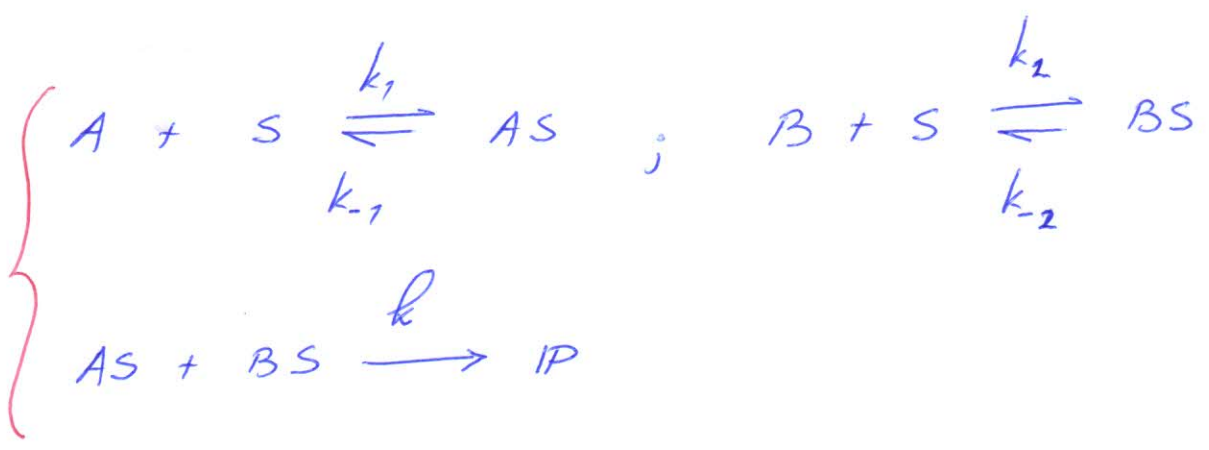
ISOTERMA ADSORÇÃO

$r = k_2^* \theta = \frac{k_2 K[A]}{K[A] + 1}$

$[A] \uparrow \quad \theta \rightarrow 1 \quad r = k_2^* \quad (\text{ORDEM ZERO})$



REAÇÕES BIMOLECULARES EM SUPERFÍCIE



SEJA: $\left\{ \begin{array}{l} \theta_a : \text{FRAÇÃO SÍTIOS OCUPADOS C/ A} \\ \theta_b : \text{FRAÇÃO SÍTIOS OCUPADOS C/ B} \\ \theta_v : \text{FRAÇÃO SÍTIOS VAZIOS} \end{array} \right.$

$\theta_v = 1 - \theta_a - \theta_b$

VELOCIDADE REAÇÃO

$$r = k \theta_a \theta_b$$

CALCULANDO θ_a e θ_b NO ESTADO ESTACIONÁRIO

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[A_S]}{dt} &= k_1[A]\theta_r - k_{-1}\theta_a - k_{a_b}\theta_a\theta_b \approx 0 \\ \frac{d[B_S]}{dt} &= k_2[B]\theta_r - k_{-2}\theta_b - k_{a_b}\theta_a\theta_b \approx 0 \end{aligned} \right.$$

$$\theta_r = 1 - \theta_a + \theta_b \quad (\text{CONSERVAÇÃO})$$

RESOLUÇÃO NA COND. R NÃO É ELEVADO

$$\theta_a \approx k_1[A]\theta_r \quad ; \quad \theta_b \approx k_2[B]\theta_r$$

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

ISOLANDO $\theta_r \approx (1 + K_1[A] + K_2[B])^{-1}$

ASSIM:

$$\left\{ \begin{aligned} \theta_a &= \frac{K_1[A]}{1 + K_1[A] + K_2[B]} \\ \theta_b &= \frac{K_2[B]}{1 + K_1[A] + K_2[B]} \end{aligned} \right.$$

8

CONCLUINDO $\gamma = k \theta_a \theta_b$

$$\gamma = \frac{k k_1 k_2 [A][B]}{(1 + k_1 [A] + k_2 [B])^2}$$

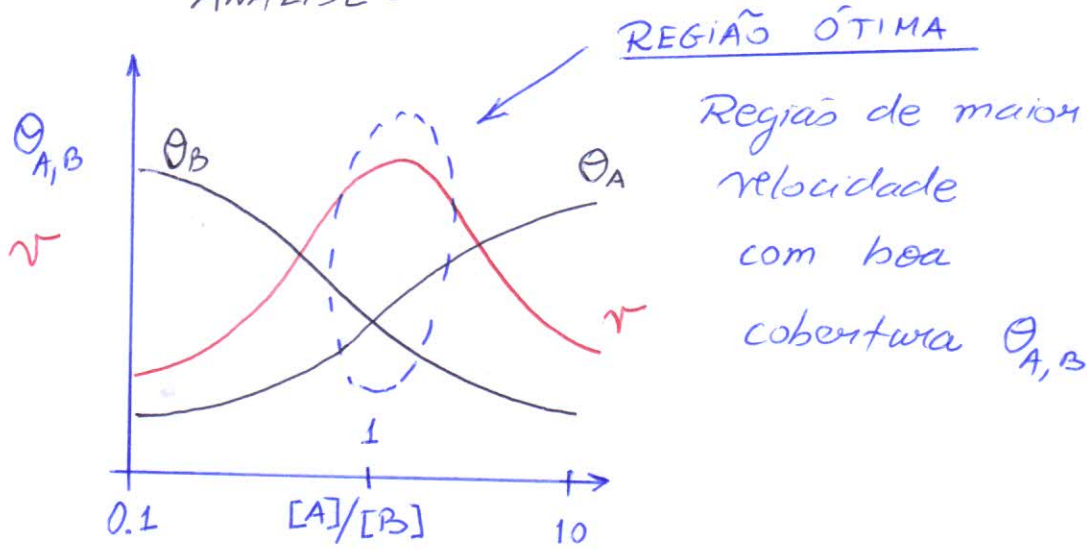
CASOS ESPECIAIS $k_1 [A] \approx k_2 [B] \ll 1$

SUPERFÍCIE ESCASSAMENTE COBERTA

$$\theta_{a,b} \ll 1$$

$$\gamma \approx k k_1 k_2 [A][B] \quad (2^{\text{a}} \text{ ORDEM})$$

ANÁLISE:

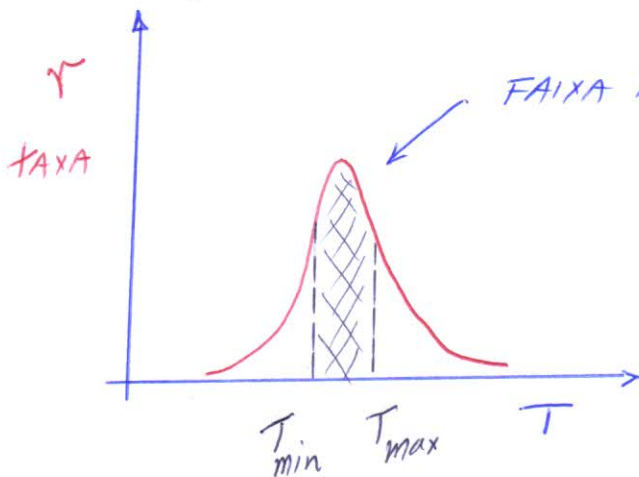


$$TAXA (r) = \frac{k k_1 k_2 [A][B]}{(1 + k_1[A] + k_2[B])^2}$$

$$k(T) = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{Q^\ddagger}{Q_{Rad}} \cdot e^{-E_{ac}/kT} \Rightarrow A e^{-E_a/RT}$$

$$K_i(T) \Rightarrow \text{Eq de van't Hoff} \quad \frac{d \ln K_i}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{ad,i}}{RT^2}$$

(i) EFEITO DE TEMPERATURA



(ii) EFEITO SABATIER

INTERAÇÃO CATALISADOR ADSORBATO NÃO MUITO FORTE NEM MUITO FRACO
"RECEITA DO BOM CAFÉ"

