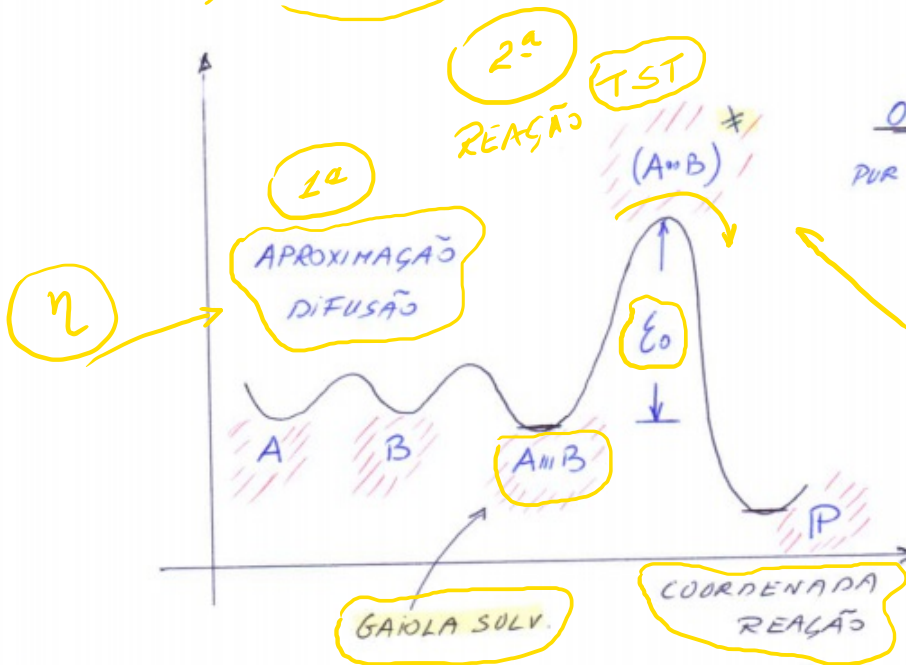
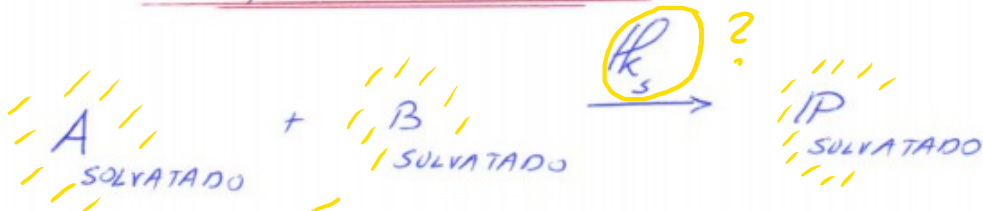
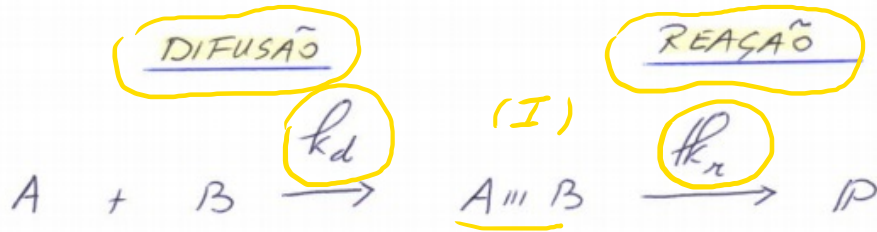


REAÇÃO EM SOLUÇÃO (NA PRESENÇA DE SOLVENTE)



OBS: OS NÍVEIS E PUR TANTO ϵ_0 DEPENDEM DA SOLVATAÇÃO

1 // SOLVENTE COMO UM MEIO CONTÍNUO (CAMPO MÉDIO)



<TEMPO>

$\tau_d \propto 1/k_d$

$\tau_r \propto 1/k_r$

<\tau> = $\tau_d + \tau_r = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} = \frac{k_r + k_d}{k_d \cdot k_r}$ ✓

ou $\langle k \rangle = 1/\langle \tau \rangle = \frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r}$

É O MESMO RESULTADO DA APLICAÇÃO DO EE P/ I ✓

obs: $\langle k \rangle \equiv k_s$

LIMITES PARA A CONST DE VELOCIDADE EM SOLUÇÃO

$k_d \gg k_r$ (DIFUSÃO MAIS RÁPIDA QUE REAÇÃO) ✓

$$\langle k \rangle \Rightarrow k_r$$

PROCESSO LIMITADO POR REAÇÃO

$k_r \gg k_d$ (DIFUSÃO LENTA COM REAÇÃO RÁPIDA) ✓

→ $\langle k \rangle \Rightarrow k_d$

PROCESSO LIMITADO POR DIFUSÃO

LIMITE DE DIFUSÃO

VALOR MÁXIMO PARA A CONSTANTE DE VELOCIDADE

REAÇÕES CONTROLADAS POR DIFUSÃO

Reação em solução

- controladas por difusão ✓
- parcialmente controladas por difusão
- controladas por reação.

controle reacional versus controle difusional. ✓

1.ª lei da difusão (lei de Fick)

fluxo $J \equiv \frac{dn}{dt} \equiv$ variação do n.º de mols dn no intervalo dt de partículas por uma área A (1)

$J = \frac{dn}{dt} = - DA \frac{dc}{dx}$ (2) (fluxo e na direção de menor gradiente)

area

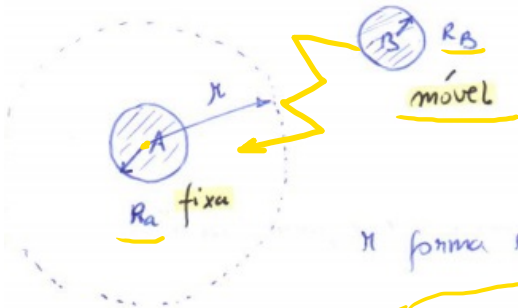
coeficiente de difusão.

gradiente



REAÇÕES ENTRE ESPÉCIES NÃO IÔNICAS (A e B)

REAÇÃO



r forma uma superfície a redor de A

$$A = 4\pi r^2$$

$$\underline{J_B} = \frac{dn_B}{dt} = 4\pi r^2 D_B \left(\frac{dc_B}{dr} \right)_{(3)}$$

gradiente é tomado em referência a aumento de r

$c_B \equiv$ conc. local de moléculas de B ✓

$$\left(\frac{dc_B}{dn}\right) = \frac{J_B}{4\pi D_B r^2} \quad \text{integrando} \quad (4)$$

$$c_B = - \frac{J_B}{4\pi D_B r} + c' \quad (5)$$

condições de contorno

$r = 0$ c_B é a conc. anaeróbica $[B]$

$$c_B = - J_B / 4\pi D_B r + [B] \quad (6)$$

Considerando mobilidade relativa A e B

$$C_B = - \frac{J_B}{4\pi (D_A + D_B) \kappa} + [B] \quad (7)$$

↑
SINA

VARIÁVEL DE C_B COM κ (Ver figura transparente)

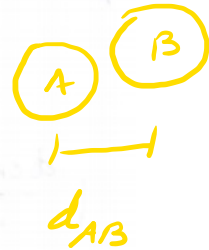
REAÇÕES CONTROLADAS TOTALMENTE POR DIFUSÃO

(A)

reação imediata quando $\kappa = \kappa_{AB} = d_{AB}$

→ $d_{AB} \sim R_A + R_B$

reação no 1º encontro.



1 PAR

$\kappa = d_{AB}$ (distância de contato) $\Rightarrow c_B = 0$

FLUXO

Então:

$J_B = 4\pi (D_A + D_B) d_{AB} [B]$ (8)

(A) (B)

velocidade de reação $v = J_B [A]$ (9)

$$\left\{ \begin{array}{l} v = 4\pi (D_A + D_B) d_{AB} [A][B] \quad \checkmark \quad (10) \text{ LIMITE} \\ \text{DIFUSIONAL} \\ v = k [A][B] \quad \checkmark \quad (11) \end{array} \right.$$

$R_A + R_B$

$$k_0 = 4\pi (D_A + D_B) d_{AB} \quad (12) \quad \text{POR MOLÉCULA}$$

SOMA DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO

$$D_i \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1} \text{)} \rightarrow k_0 = \text{m}^3 \text{ s}^{-1} \times \bar{N} \times 1000 \equiv \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$i = A, B$

$\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$

UNIDADES TRADICIONAIS

Aplicações da eq. de Stokes

$$(13) \quad D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad \left(\begin{array}{l} \text{aplicavel quando a molecula do} \\ \text{soluto e muito maior que as} \\ \text{de solvente} \end{array} \right)$$

η = viscosidade DO SOLVENTE (TABELADA, $\eta(T)$)
 r_i = raio da partícula (especie i) (ESFERAS)

$$D_A + D_B = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (14)$$

MUTUAL

assumindo $d_{AB} = r_A + r_B$ ✓ (SOMA DOS RAIOS MOLECULARES)

medido

$$k_D = \frac{2kT}{3\eta} \left(\frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \right) \quad (15)$$

$k_D(T) \uparrow \quad T \uparrow$

e no caso $\mu_A \approx \mu_B$ APROXIMAÇÃO

$$\bar{N} R = R$$

$$k_0 = \frac{8RT}{3\eta}$$

(16) por molécula $\times \bar{N} \times 1000$

EX. 6

$$H_2O \quad 25^\circ C \quad k_0 \approx 7 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = \frac{8000 RT}{3\eta}$$

$$(\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$$

$$\eta : \text{Pa} \cdot \text{s}$$

k_d

LIMITE
DIFUSIVO
NAL

