



METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

FRAÇÃO DE REAÇÃO

$$\alpha = \frac{V_{inicial} - V_{nãoreagido}}{V_{inicial}}$$

$$\alpha = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \Rightarrow$$

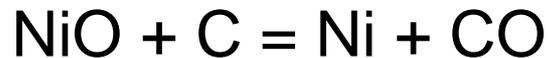
$$1 - \alpha = \frac{r^3}{r_0^3} \Rightarrow r^3 = (1 - \alpha) \cdot r_0^3 \Rightarrow$$

$$r = r_0 \cdot (1 - \alpha)^{1/3}$$

FRAÇÃO DE REAÇÃO

Para uma reação química
Balança termo-gravimétrica

$$\alpha = \frac{m_{inicial} - m_t}{m_{perda\ máxima}} = \frac{m_{inicial} - m_t}{\%perda_{max} \cdot m_{inicial}}$$



75g 12g 59g

87g 59g

Perda máxima = 28g

$\%perda_{max} = 32,2\%$

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

- É uma abordagem semi-empírica
- Considera um **fluxo** molar em uma das fases
- Fluxo é sempre proporcional à *força motriz* (“driving force”) que o cria

$$Fluxo = \frac{\partial(\text{forçamotriz})}{S \cdot \partial t}$$

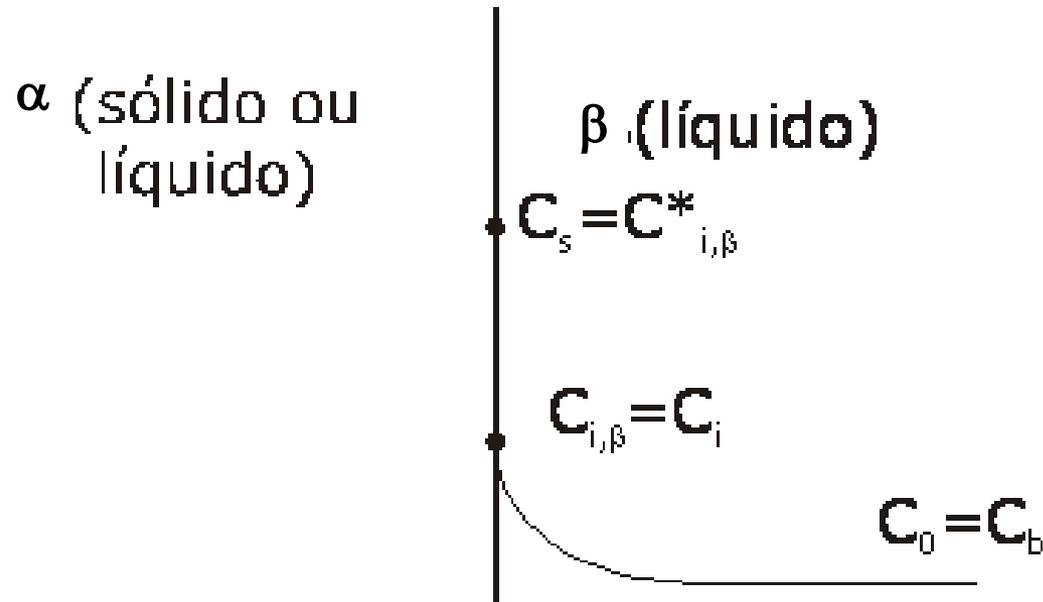
$$J = k \cdot \text{"força motriz"} = \frac{\text{"força motriz"}}{\frac{1}{k}}$$

ou

$$J = \text{"força motriz"} / k^{-1}$$

- k = coeficiente de fluxo de massa
- k^{-1} = resistência ao fluxo

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO



$$J_{RQ} = k_{RQ} \cdot (C_s - C_i)$$

$$J_{TM} = k_{TM} \cdot (C_i - C_b)$$

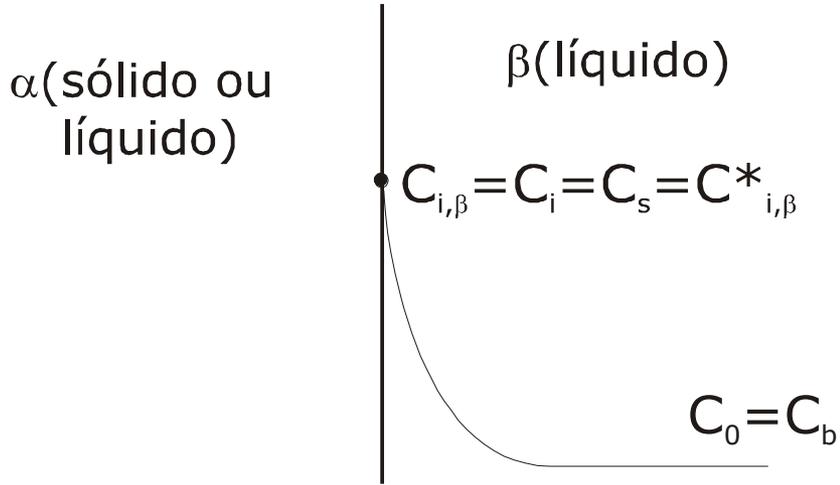
C = concentração molar (mol/volume)



REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

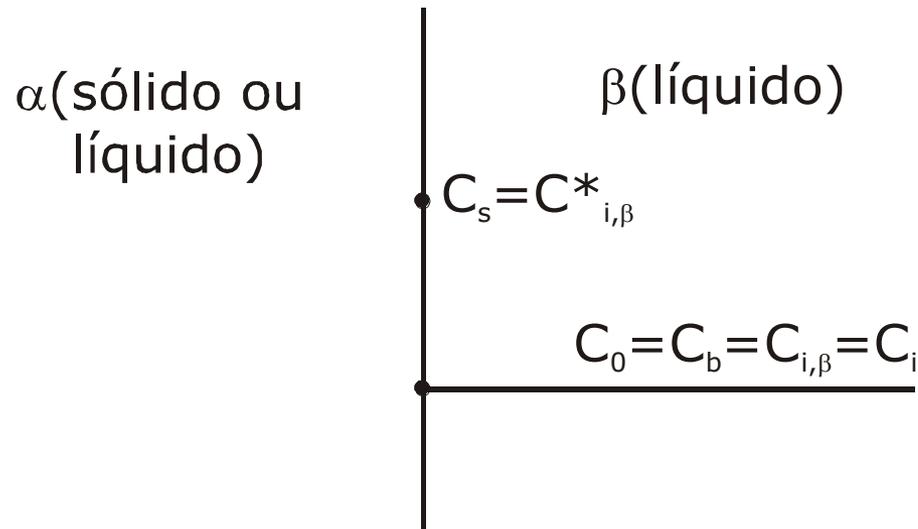
$$J_{total} = \frac{(C_s - C_b)}{\frac{1}{k_{total}}} = \frac{(C_s - C_b)}{\frac{1}{k^{RQ}} + \frac{1}{k^{TM}}}$$

$k^{RQ} \gg k^{TM} \Rightarrow \mathbf{J = k^{TM} \cdot (C_s - C_b)}$
CONTROLE POR TRANSPORTE DE MASSA



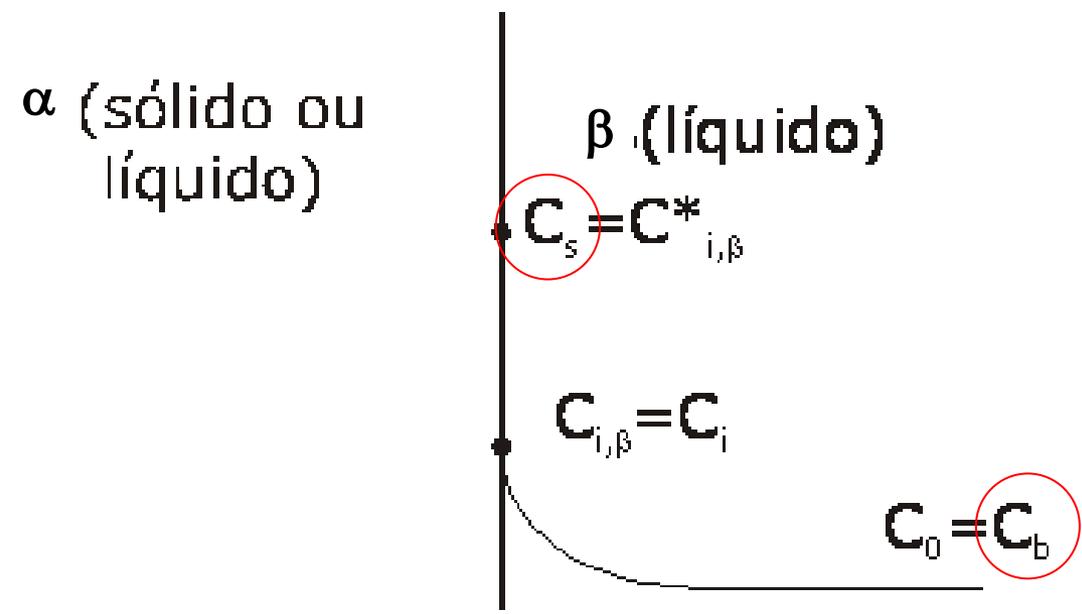
REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

Se $k^{TM} \gg k^{RQ} \Rightarrow J = k^{RQ} \cdot (C_s - C_b)$
CONTROLE POR REAÇÃO QUÍMICA





REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO



$$J_{TOTAL} = k^i \cdot (C_s - C_b)$$

C = concentração molar (mol/volume)

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

Considerando uma reação sólido (esfera)-líquido, tem-se:

$$J_i = k^i \cdot (C_s - C_b)$$

$$J_i = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{\text{sólido}} \cdot dV}{M_{\text{sólido}}}$$

$$J_i = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{\text{sólido}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr}{M_{\text{sólido}} dt} = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_{\text{sólido}}} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr}{dt}$$

$$\rho_M = \rho/M = \textit{densidade molar}$$

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

Considerando uma reação sólido (esfera)-líquido, tem-se:

$$J_i = \frac{\rho_{M_{\text{sólido}}} \cdot dr}{dt} = k^i \cdot (C_s - C_b) \Rightarrow$$

$$-\int_{r_0}^r dr = \frac{k^i \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow r_0 - r = \frac{k^i \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}}} \cdot t \Rightarrow$$

$$1 - \frac{r}{r_0} = \frac{k^i \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}} \cdot r_0} \cdot t$$

$$r = r_0 \cdot (1 - \alpha)^{1/3}$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k^i \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{\text{sólido}}} \cdot r_0} \cdot t$$

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

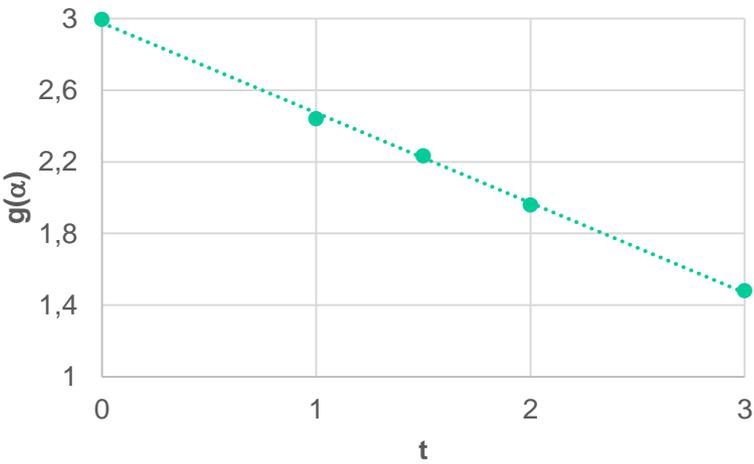
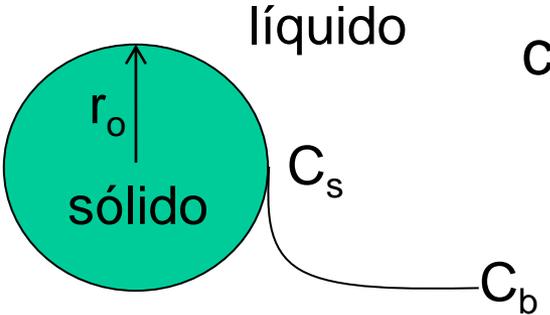
Considerando uma reação sólido (esfera)-líquido, tem-se:

$$g(\alpha) = k_{cinético} \cdot t$$

Variável
cinética

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

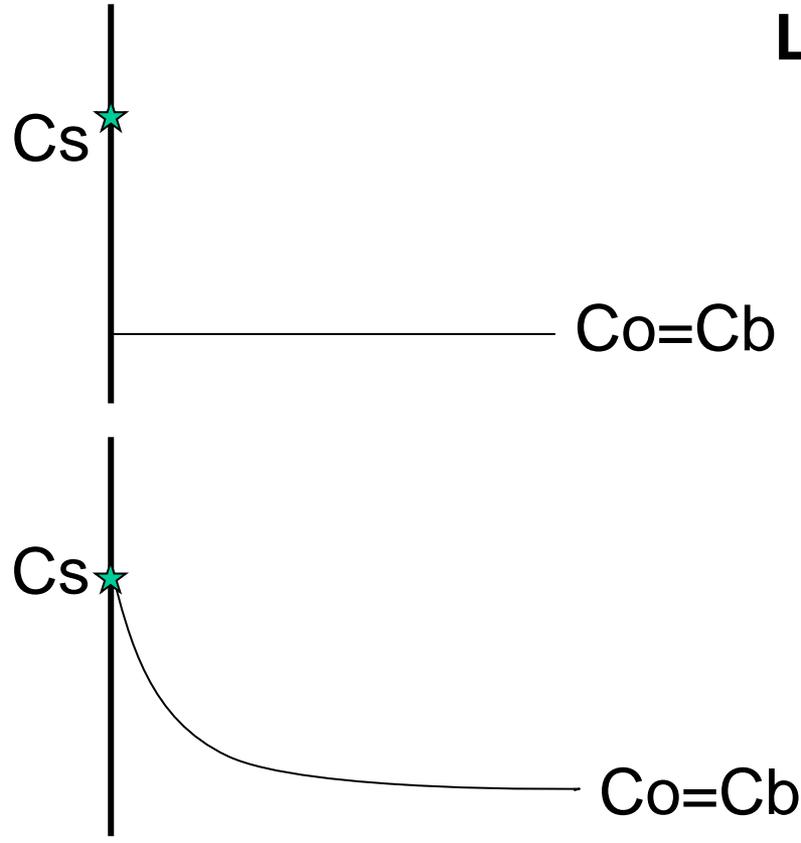
$$k_{cinético} = \frac{k^i \cdot (C_s - C_b)}{\rho M_{sólido} \cdot r_o}$$



- k_{cinético} depende*
- $T(E_a - k^i)$
 - $C_s - C_b$
 - r_o



REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO



Limitação da abordagem:
gradiente constante

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k^i \cdot (C_s - C_b)}{\rho_{M_{sólido}} \cdot r_o} \cdot t$$

Consequência: não há
variação da composição
química $\rightarrow V_{líquido} \uparrow \uparrow$

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

Um banho de Fe a 1600°C está contido num cadinho de alumina. Uma esfera de C de 10 mm de diâmetro é colocada no banho. Calcule o tempo necessário para a dissolução da partícula num banho com um teor de C com metade da saturação.

Dados: $m_{\text{Fe}}=10$ kg; $\rho_{\text{Fe(l)}}=7$ g/cm³; $\rho_{\text{C}}=2,2$ g/cm³; $k=10^{-3}$ m/s; $\%C_{\text{saturação}}=5,4\%$; $\phi_{\text{cadinho}}=55$ cm

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

$$g(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{cin} \cdot t$$

$$k_{cin} = k \cdot (C_s - C_b) / \rho_{Mc} \cdot r_o$$

$$\rho_{Mc} = 2,2/12 = 0,1833 \text{ mol/cm}^3$$

$$r_o = 0,5 \text{ cm}$$

$$k = 10^{-3} \text{ m/s} = 0,1 \text{ cm/s}$$

$$V_{banho} = 10000/7 = 1428,57 \text{ cm}^3$$

$$m_{Cs} = 0,054 \cdot 10000 = 540 \text{ g} \Rightarrow n_{Cs} = 540/12 = 45 \text{ moles}$$

$$m_{Cb} = 0,027 \cdot 10000 = 270 \text{ g} \Rightarrow n_{Cb} = 270/12 = 22,5 \text{ moles}$$

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

$$C_s = 45/1428,57 = 0,0315 \text{ mol/cm}^3$$

$$C_b = 22,5/1428,57 = 0,0158 \text{ mol/cm}^3$$

Para $\alpha = 1$ (dissolução total da partícula)

$$1 - (1 - 1)^{1/3} = 1 = [10^{-1} \times (0,0315 - 0,0158) / 0,1833 \cdot 0,5] \cdot t$$

$$\Rightarrow t = 58 \text{ s}$$

$$m_{\text{esfera}} = (4 \times \pi \times 0,5^3 / 3) \times 2,2 = 1,15 \text{ g,}$$

$$m_{\text{Cb}} = 0,027 \times 10000 = 270 \text{ g}$$

REAÇÕES FASE CONDENSADA-LÍQUIDO

Para casa

Deseja-se aumentar o teor de C de um banho de ferro fundido a 1600°C adicionando grafite em pó com um diâmetro médio de 0,5 mm. Calcule o tempo total de dissolução de cada partícula.[12]

Dados: controle por reação química; $k_{RQ}=10^{-2}$ m/s;
 $\rho_{\text{FeI}}=7,2$ g/cm³; $\rho_{\text{gra}}=2,2$ g/cm³; %C_{saturação}=5,4%;
%C_{inicial}=4%; $m_{\text{banho}}=12$ kg

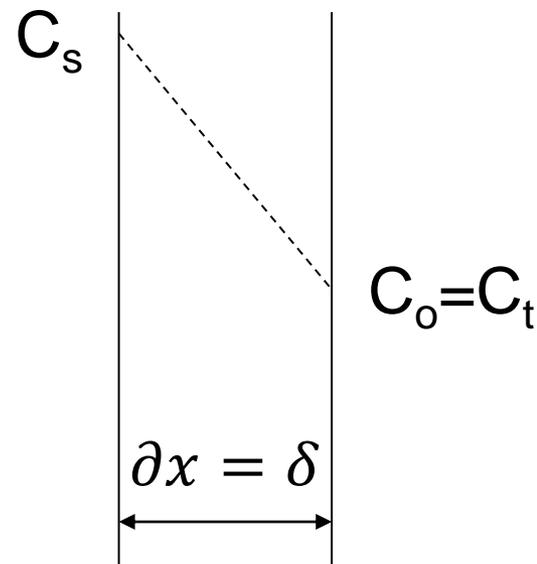
DIFUSÃO EM FASES FLUIDAS

CONTROLE POR DIFUSÃO

Gradiente
contrário
ao fluxo

$$\text{Fluxo} = J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

1ª lei de Fick
(regime permanente)



$$J = -\frac{D}{\delta} \cdot (C_t - C_s)$$

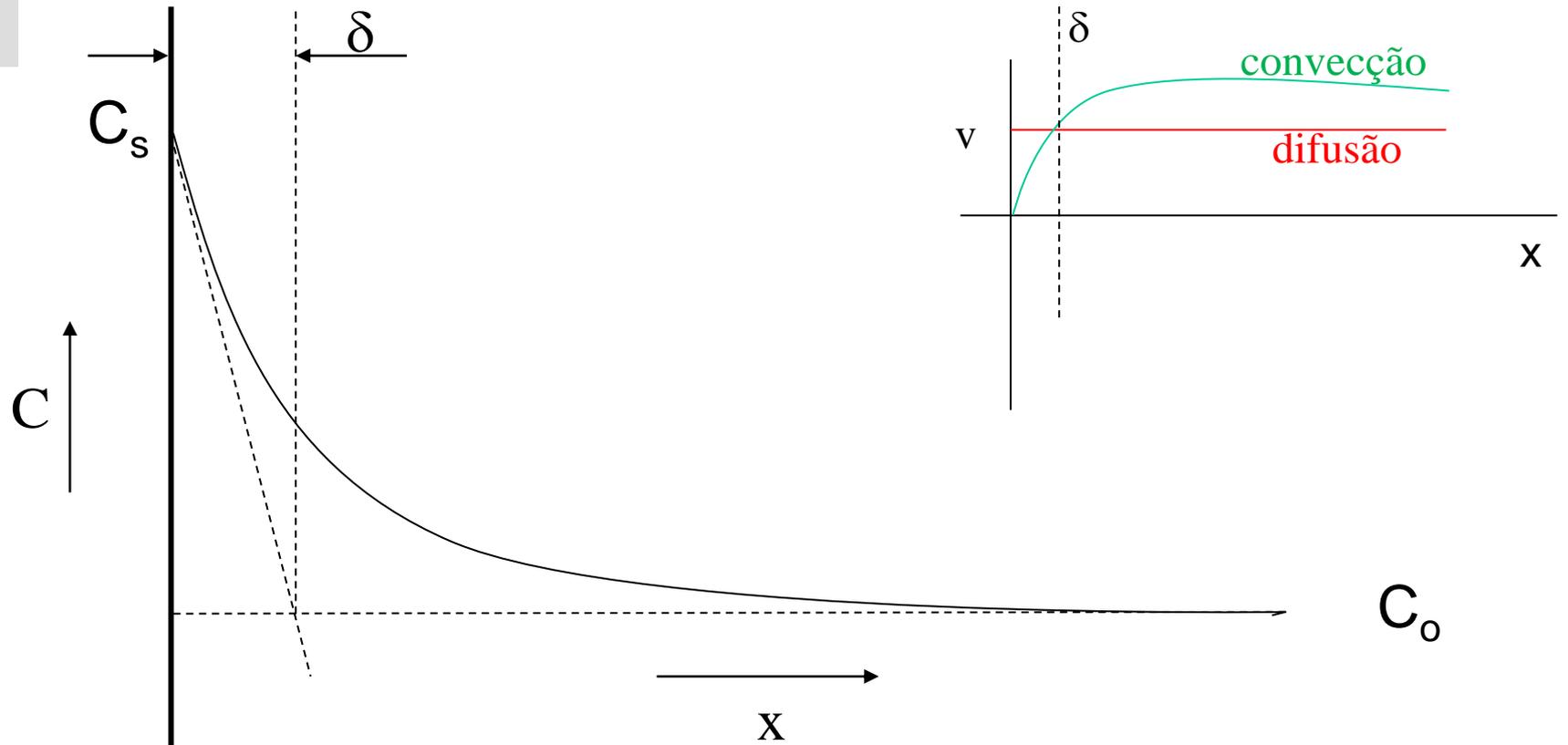
$$J = \frac{dn}{S \cdot dt} = \frac{d\left(\frac{m}{M}\right)}{S \cdot dt} = \frac{d\left(\frac{\rho \cdot V}{M}\right)}{S \cdot dt} = \frac{V \cdot d\rho_M}{S \cdot dt} = \frac{V \cdot dC}{S \cdot dt} = -\frac{D}{\delta} \cdot (C_t - C_s)$$

DIFUSÃO EM FASES FLUIDAS

$$\frac{V \cdot dC}{S \cdot dt} = -\frac{D}{\delta} \cdot (C_t - C_s) \Rightarrow \int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{(C_t - C_s)} = -\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \int_0^t dt$$

$$\ln\left(\frac{C_t - C_s}{C_0 - C_s}\right) = -\frac{S}{V} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot t$$

Teoria da camada limite de Nerst



- δ {
- Geométrico
 - Físico

