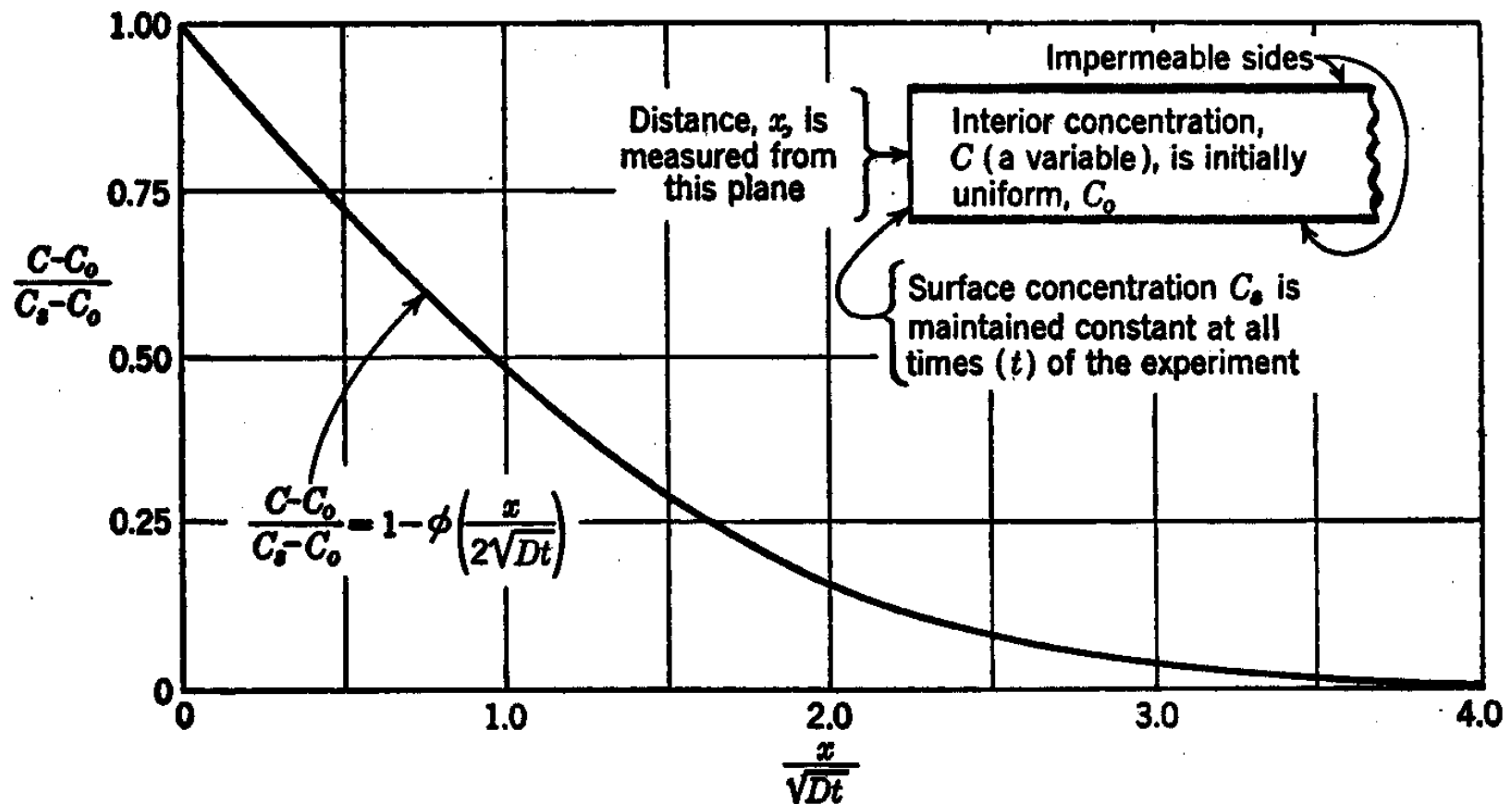




METMAT

CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS



Curva de penetração para a difusão em uma dimensão num **meio semi-infinito**. Coeficiente de difusão constante; condições de contorno indicadas. [Referência: Darken & Gurry - *Physical Chemistry of Metals*, Figura 18-4, p.443]

$(Dt)^{1/2}$: chamado de Distância de Difusão

Condições de contorno:

$t = 0 \Rightarrow c = c_0$ para $0 < x < \infty$

$x = 0 \Rightarrow c = c_s$ para $0 \leq t < \infty$



TABLE 18-1. CONCENTRATION DURING DIFFUSION IN A SEMI-INFINITE MEDIUM*

C = local concentration at distance x from surface after time t

C_0 = initial uniform concentration

C_s = concentration maintained at surface

$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$
0	1.0000	0.9538	0.5000	2.8	0.0477
0.1	0.9436	1.0	0.4795	3.0	0.0399
0.2	0.8875	1.2	0.3961	3.2	0.0236
0.3	0.8320	1.4	0.3222	3.4	0.0162
0.4	0.7773	1.6	0.2579	3.6	0.0109
0.5	0.7237	1.8	0.2031	3.8	0.0072
0.6	0.6714	2.0	0.1573	4.0	0.0047
0.7	0.6206	2.2	0.1198	4.4	0.0019
0.8	0.5716	2.4	0.0897	4.8	0.0007
0.9	0.5245	2.6	0.0660	5.2	0.0002
				5.6	0.0001
				6.0	0.0000

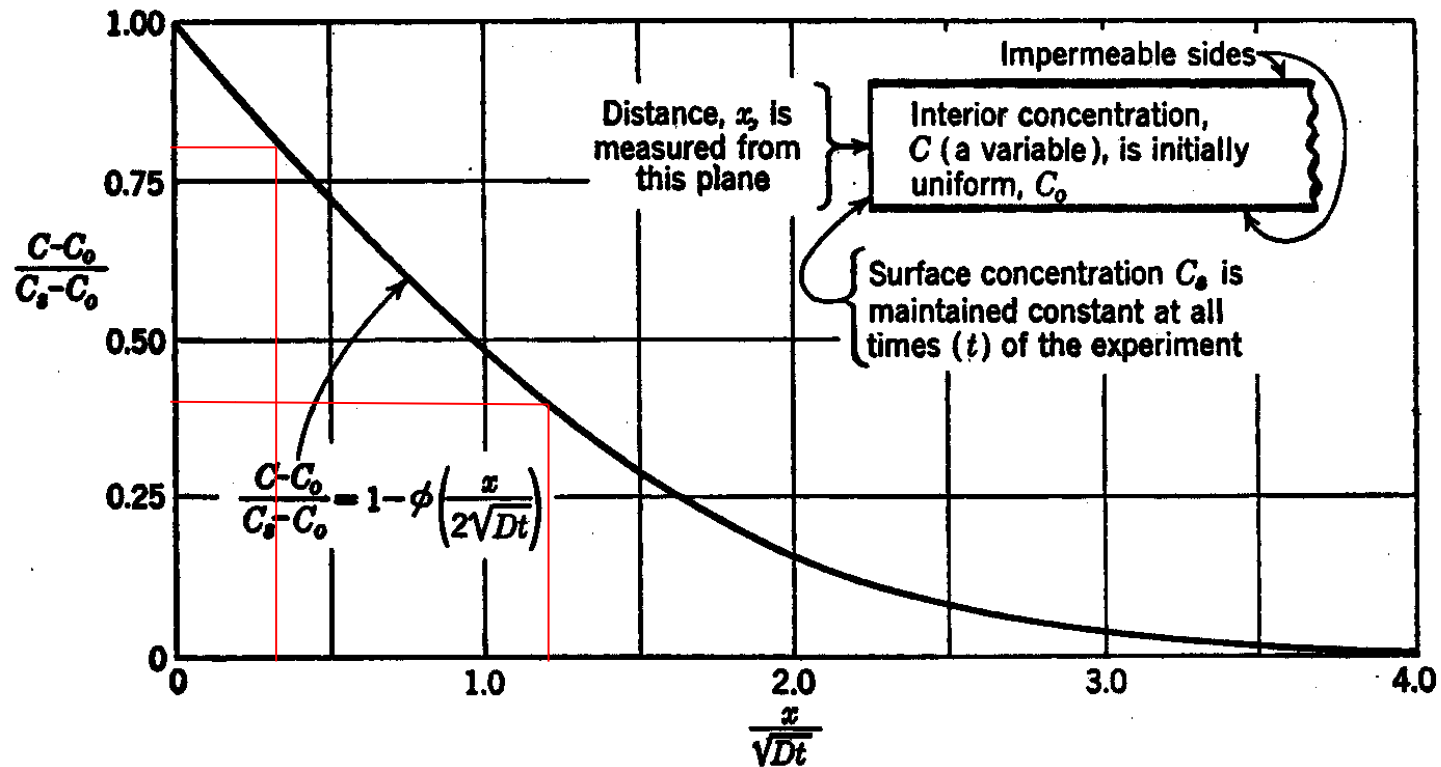
* As in Fig. 18-4.

Uma placa de aço com concentração inicial de carbono $c_o = 0,20\%$ é exposta a 925°C por 1 hora a um gás que mantém a concentração na superfície da peça num valor constante $c_s = 0,50\%$. Utilizando a curva mestra (*Darken & Gurry, cap.18*), calcular a concentração de carbono para $x = 0,01\text{ cm}$ e $x = 0,04\text{ cm}$, sabendo-se que $D = 3 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$.

$$\frac{x}{\sqrt{D \cdot t}} = \frac{0,01}{\sqrt{3 \times 10^{-7} \times 3600}} = 0,304$$

$$\frac{x}{\sqrt{D \cdot t}} = \frac{0,04}{\sqrt{3 \times 10^{-7} \times 3600}} = 1,217$$

$$\frac{C_x - C_o}{C_s - C_o} = \frac{C_x - 0,2}{0,5 - 0,2}$$



- Para 0,01 cm: 0,45% C ;
- Para 0,04 cm: 0,317% C

TABLE 18-1. CONCENTRATION DURING DIFFUSION IN A SEMI-INFINITE MEDIUM*

C = local concentration at distance x from surface after time t

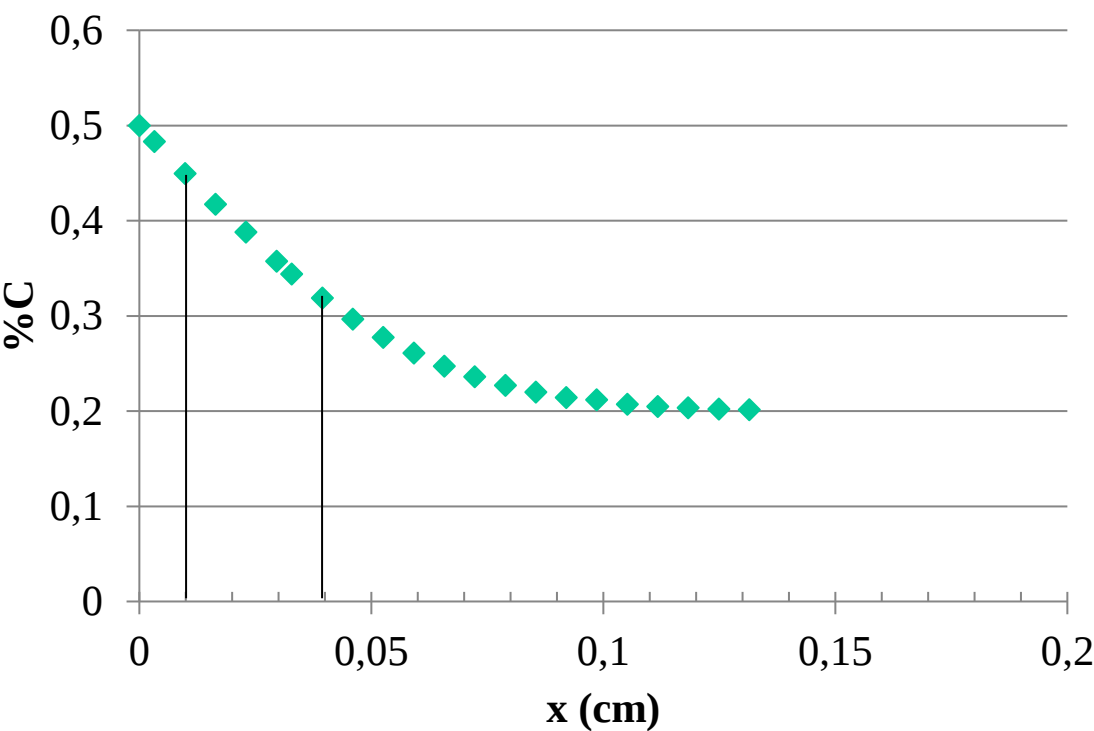
C_0 = initial uniform concentration

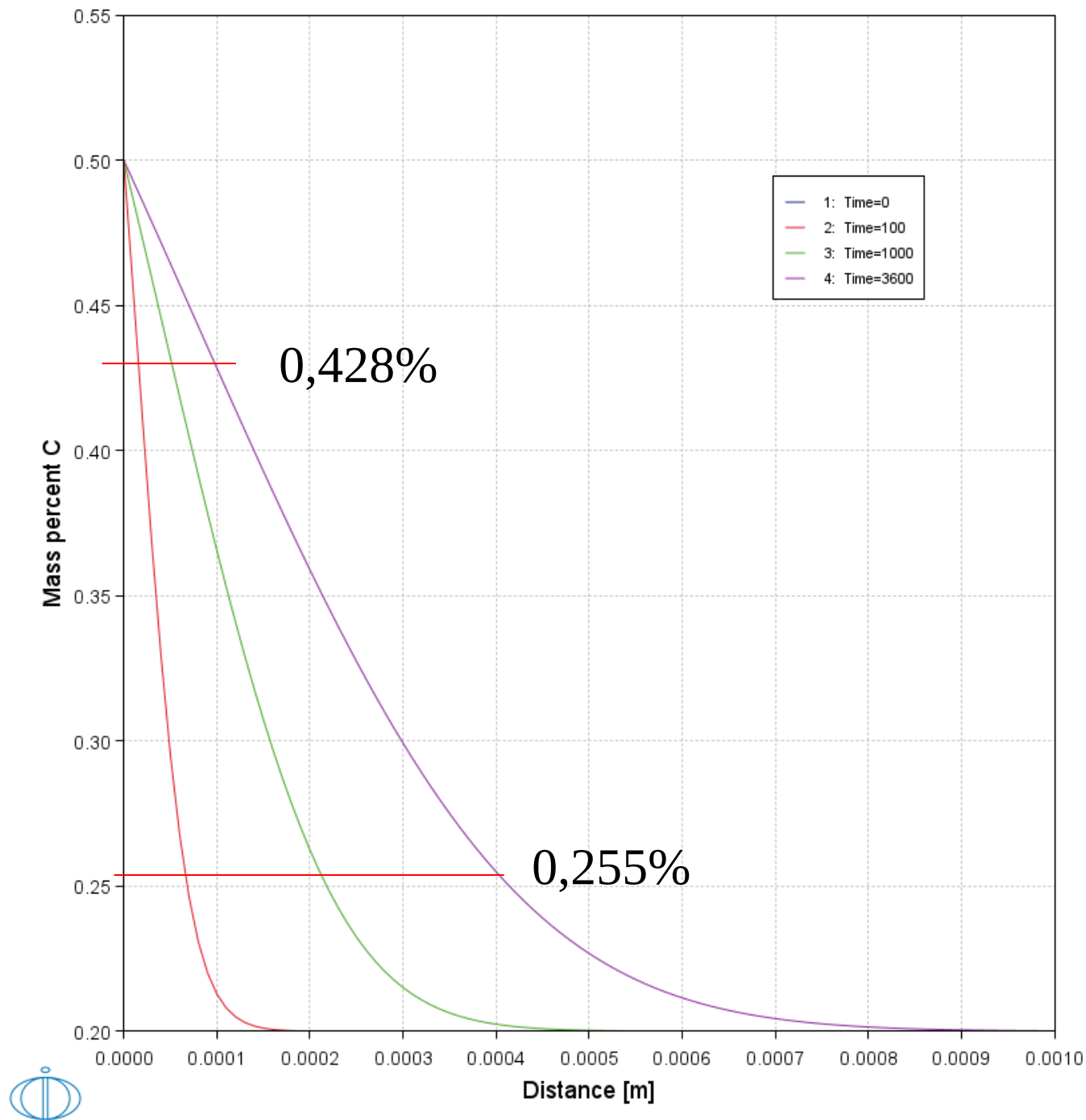
C_s = concentration maintained at surface

$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C - C_0}{C_s - C_0}$
0	1.0000	0.9538	0.5000	2.8	0.0477
0.1	0.9436	1.0	0.4795	3.0	0.0399
0.2	0.8875	1.2	0.3961	3.2	0.0236
0.3	0.8320	1.4	0.3222	3.4	0.0162
0.4	0.7773	1.6	0.2579	3.6	0.0109
0.5	0.7237	1.8	0.2031	3.8	0.0072
0.6	0.6714	2.0	0.1573	4.0	0.0047
0.7	0.6206	2.2	0.1198	4.4	0.0019
0.8	0.5716	2.4	0.0897	4.8	0.0007
0.9	0.5245	2.6	0.0660	5.2	0.0002
				5.6	0.0001
				6.0	0.0000

* As in Fig. 18-4.

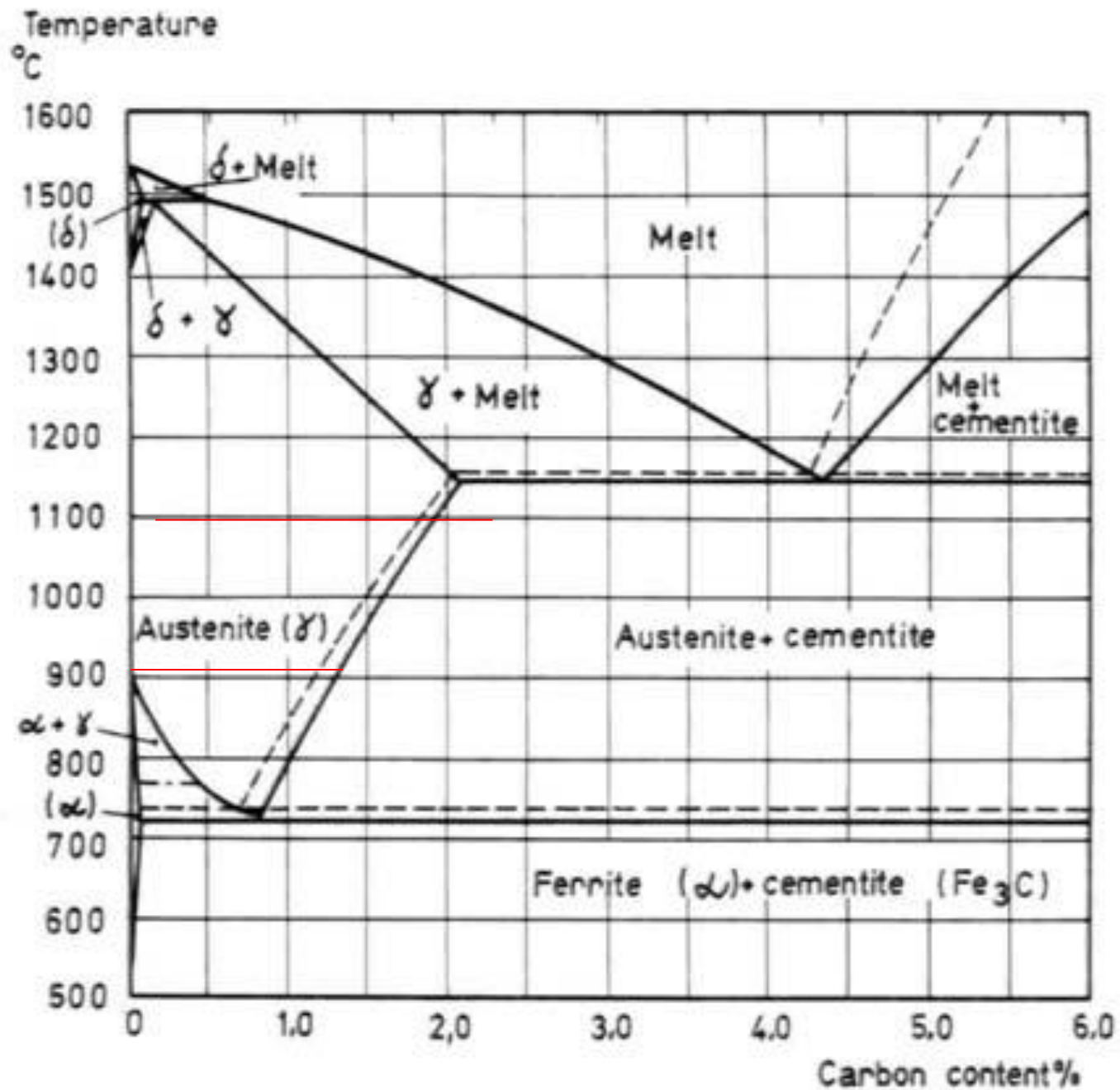
x	0,01 cm	0,04 cm
$x/(\sqrt{Dt})$	0,3	1,2
$(c-c_0)/(c_s-c_0)$	0,8	0,4
c	0,44 %C	0,32 %C

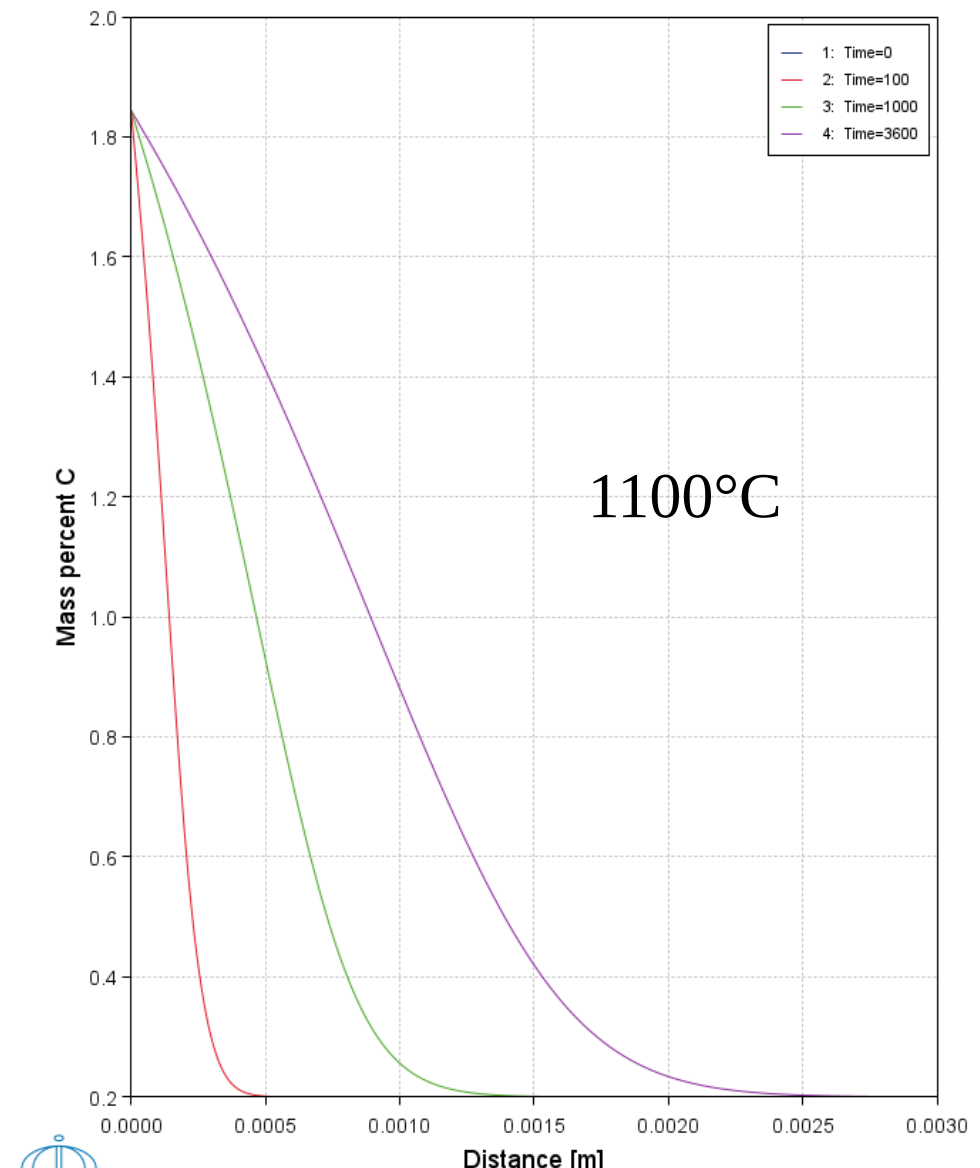
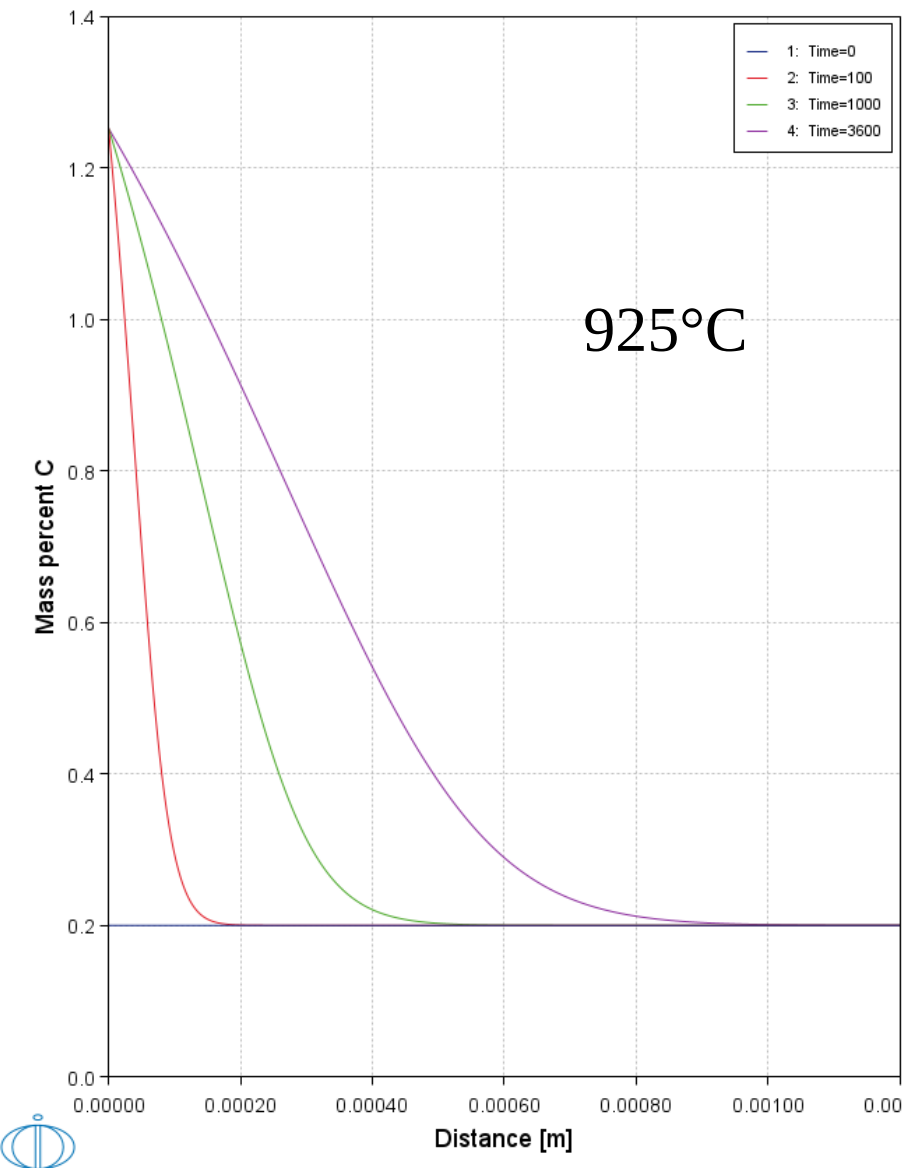






METMAT





PARA CASA

A extremidade de uma barra semi-infinita (*barra chata: apenas uma direção significativa de fluxo*) de **ferro puro** é colocada em equilíbrio com **grafite pura a 1000°C**, correspondendo a uma concentração superficial $c_s = 1,5\%$ em peso. A difusividade do carbono no ferro a 1000°C é $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

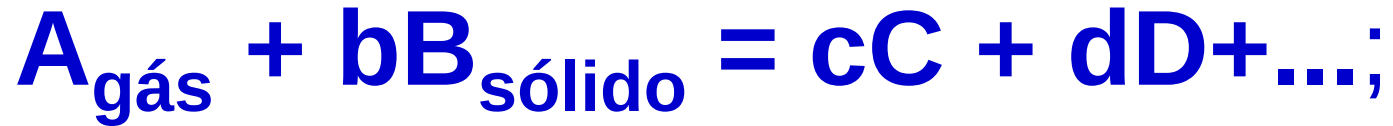
(a) Calcular a concentração de carbono na barra a **1mm** da superfície após **1h** e após **100h**.

(b) Repetir o cálculo para o caso em que o ferro contém inicialmente **0,5%C**.

(c) Uma vez que a profundidade é sempre a mesma, faça um gráfico do teor de C em função do tempo para as duas concentrações iniciais. A inclinação é a velocidade de carbonetação. Por que a inclinação é diferente?

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

- Condições:
 - Reação de 1ª ordem;
 - Reação irreversível do ponto de vista cinético: concentração nula dos reagentes gasosos na interface de reação;
 - Reação base:
$$\mathbf{A}_{\text{gás}} + \mathbf{bB}_{\text{sólido}} = \mathbf{cC} + \mathbf{dD} + \dots;$$
 - Se o produto de reação for um sólido, ele deve possuir uma densidade semelhante ao sólido B.

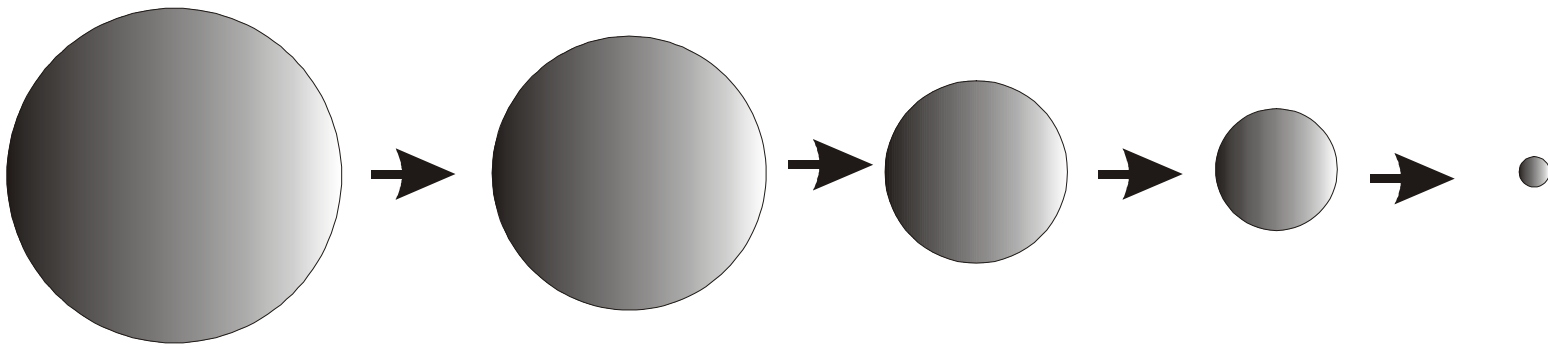


- $1\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$
- $1\text{C} + 1\text{CO}_2 = 2\text{CO}$
- $1\text{C} + 1\text{O}_2 = \text{CO}_2$
- $1\text{C} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}$

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

CONFIGURAÇÃO FÍSICA

Produto de reação é um gás ou um sólido friável
(não permanece na superfície da partícula)

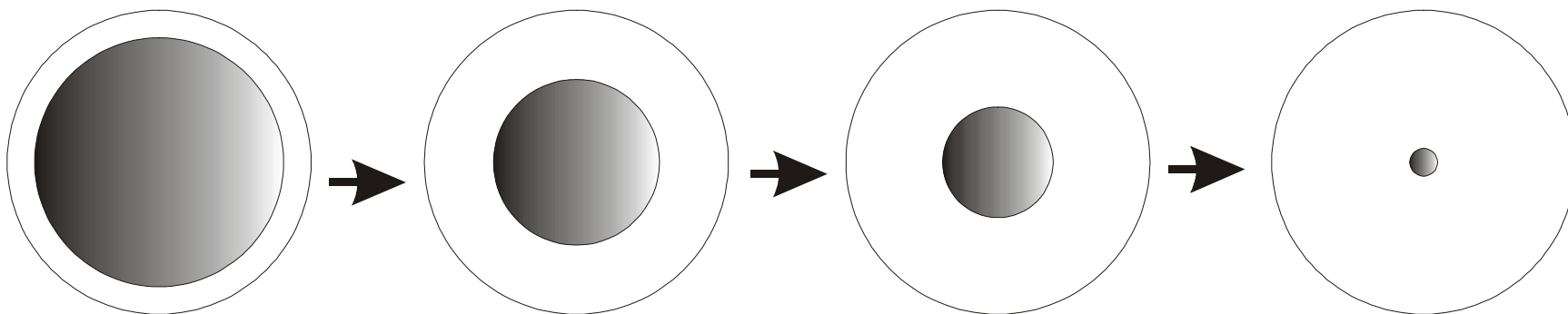


- Controle por:
 - Transporte de massa na camada gasosa
 - Reação química na interface

REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

CONFIGURAÇÃO FÍSICA

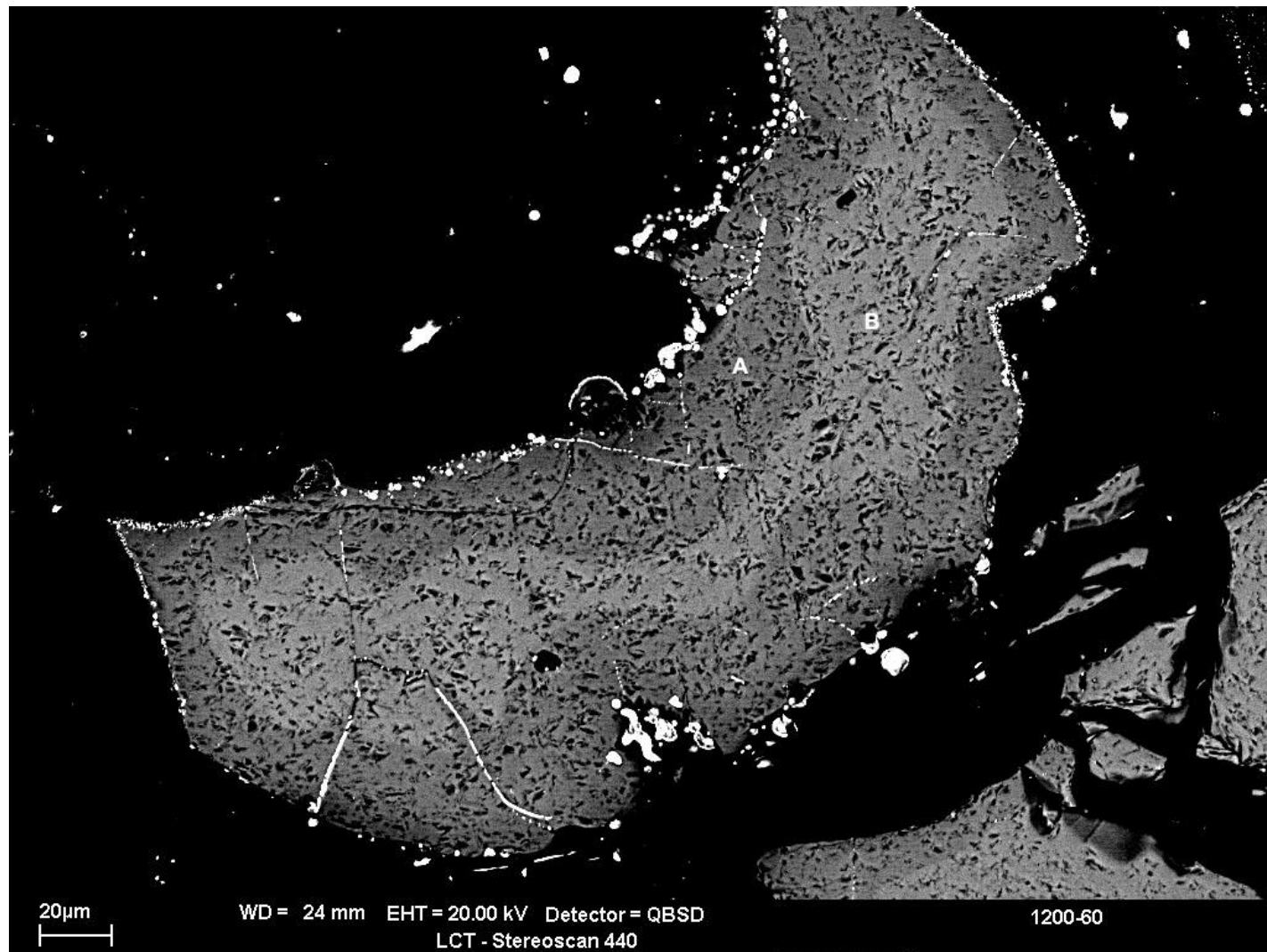
Produto de reação é um sólido não friável
(aderente à superfície)



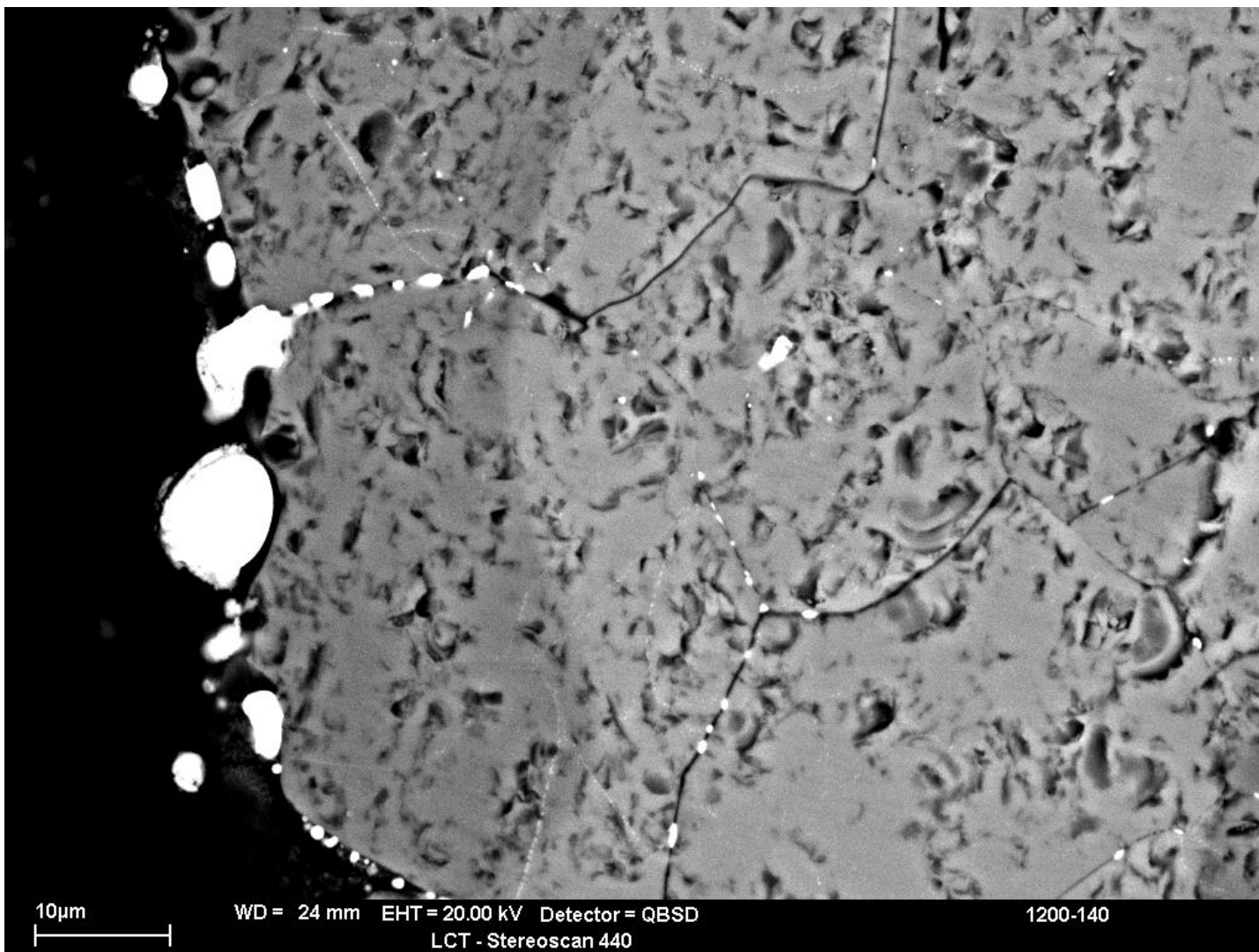
- Controle por:

- Transporte de massa na camada gasosa
- Transporte de massa na camada de produto
- Reação química na interface

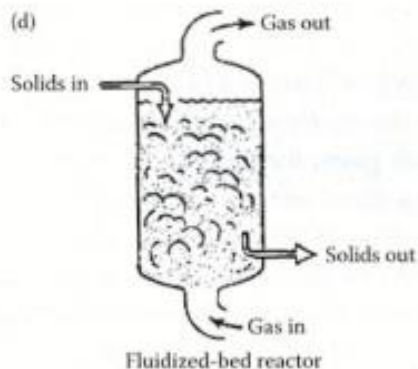
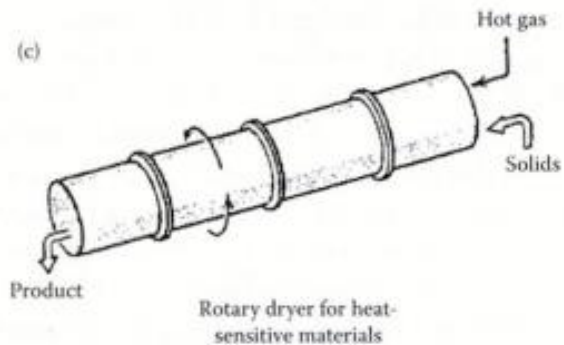
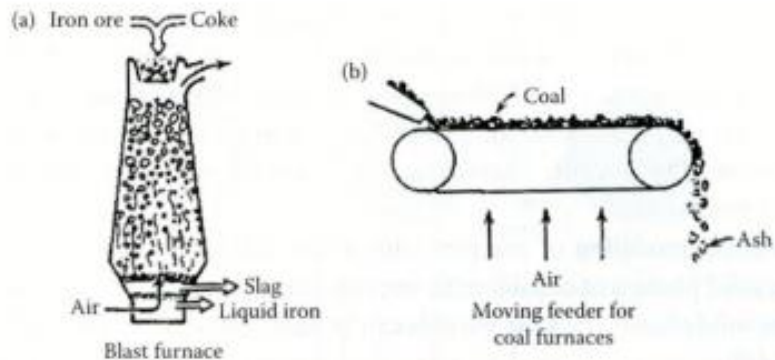
REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



REAÇÕES SÓLIDO-GÁS



EXEMPLOS

- $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$
- $CaC_2(s) + N_2(g) = CaCN_2(s) + C$
- $2 ZnS(s) + 3O_2(g) = 2 ZnO(s) + 2SO_2(g)$
- Reações de lixiviação

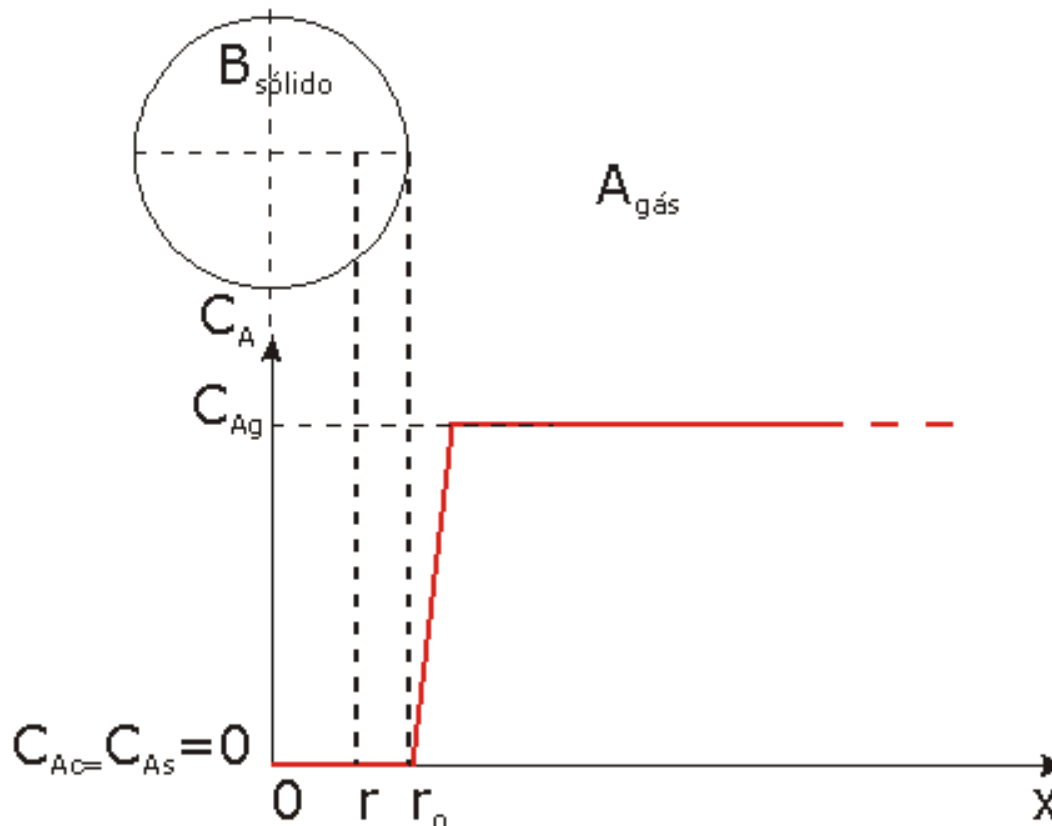
REAÇÕES SÓLIDO-GÁS

Etapas controladoras

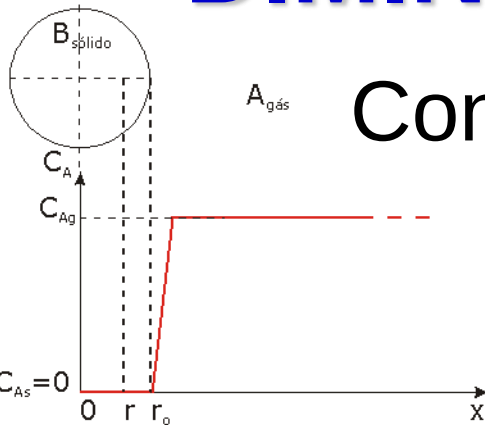
- **Tamanho variável:**
 - Transporte de massa no gás
 - Reação química
- **Tamanho constante**
 - Transporte de massa no gás
 - Transporte de massa na camada de produto
 - Reação química

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por TM na camada gasosa



MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

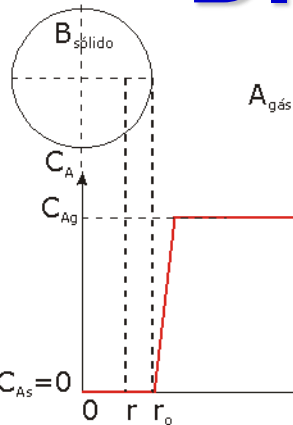
$$J_A = k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag})$$

$$A_{\text{gás}} + bB_{\text{sólido}} = cC + dD + \dots$$

$$J_A = \frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\frac{dm}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_B \cdot \frac{dV}{M_B}}{dt}$$

$$J_A = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\frac{\rho_B \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr}{M_B}}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{M_B} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 dr}{dt}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO



Controle por TM na camada gasosa

$$k^{TM} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{MB} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt}$$

$$Sh = \frac{k^{TM} \cdot r}{D_{Ag}} \Rightarrow k^{TM} = \frac{2 \cdot D_{Ag}}{r}$$

$$Sh = 2,0 + 0,6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Correlação de Frössling
(convecção/difusão)

Para fluidos estagnados $Re=0$ e dessa forma $Sh=2$

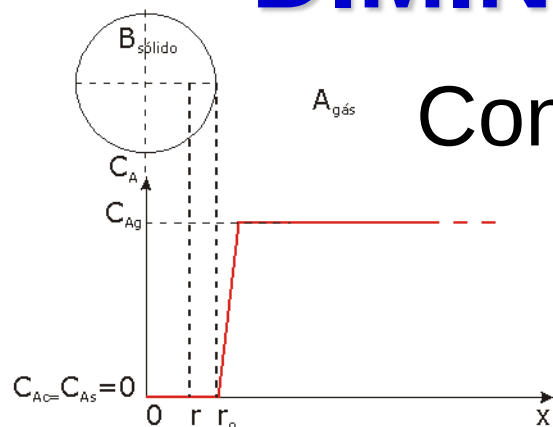
$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad \text{dinâmica}$$

$$Re = \frac{v \cdot \phi \cdot \rho}{\eta}$$

Difusão viscosa/Difusão de massa

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por TM na camada gasosa



$$\frac{2 \cdot D_{Ag}}{r} \cdot (C_{As} - C_{Ag}) = \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \frac{\rho_{MB} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}{dt} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_{r_0}^r r \cdot dr = - \frac{2 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB}} \cdot \int_0^t dt \Rightarrow$$

$$\frac{r^2}{2} - \frac{r_0^2}{2} = - \frac{2 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB}} \cdot t$$

ou

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{4 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB} \cdot r_0^2} \cdot t$$

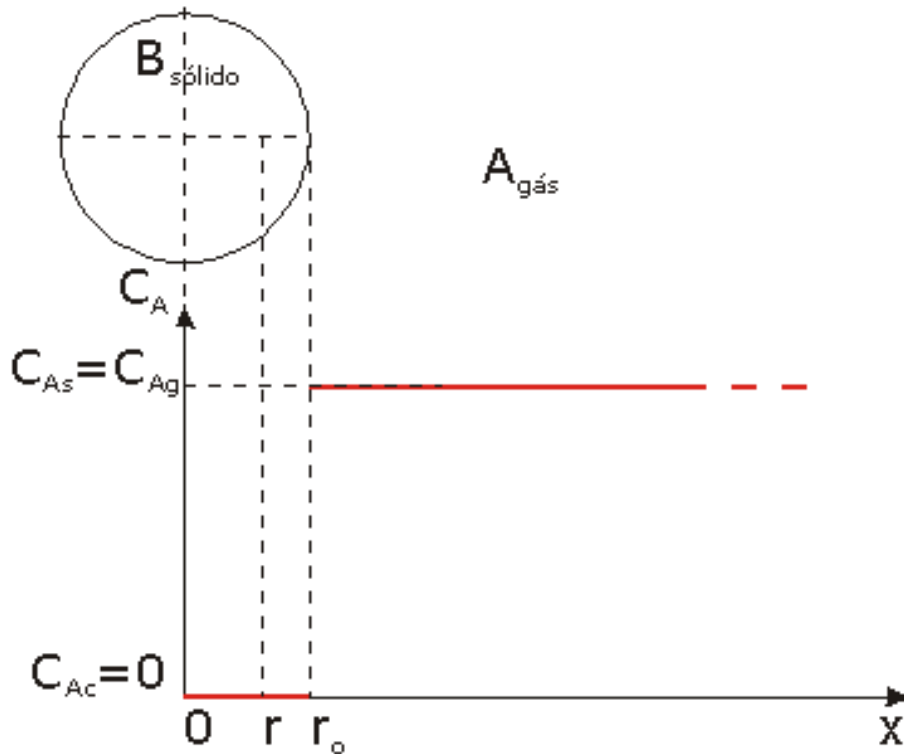
$$k_{cin} = \frac{4 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}}{\rho_{MB} \cdot r_0^2}$$

O tempo total de reação (τ) será ($\alpha = 1$):

$$\tau = \frac{\rho_{MB} \cdot r_0^2}{4 \cdot D_{Ag} \cdot b \cdot C_{Ag}} = \frac{1}{k_{cin}}$$

MODELO DA ESFERA DIMINUINDO DE TAMANHO

Controle por RQ na interface



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

$$k_{cin}^{RQ} = \frac{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}}{\rho_{M_B} \cdot r_0}$$

$$\tau = \frac{\rho_{M_B} \cdot r_0}{b \cdot k^{RQ} \cdot C_{Ag}} = \frac{1}{k_{cin}}$$

Para casa

- Derivar a equação de velocidade:
Tamanho variável com controle por RQ
na interface