Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: $aA + bB \longrightarrow \text{Produtos}$

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: $aA + bB \longrightarrow$ Produtos

$$-r_A = k\, C_A^{\alpha}\, C_B^{\beta}$$

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: $aA + bB \longrightarrow$ **Produtos**

$$-r_A = k\,C_A^{\alpha}\,C_B^{\beta}$$

Fazem-se experiências em que $C_A >> C_B$

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: aA + bB $\longrightarrow$ Produtos

$$-r_A = k\, C_A^{\alpha}\, C_B^{\beta}$$

Fazem-se experiências em que $C_A >> C_B$

Neste caso B é o reagente limitante

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: **aA + bB ⟶ Produtos**

$$-r_A = k\, C_A^{\alpha}\, C_B^{\beta}$$

Fazem-se experiências em que $C_A >> C_B$

Neste caso B é o reagente limitante

$C_A \approx$ **Constante**

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: $aA + bB \longrightarrow$ Produtos

$$-r_A = k\,C_A^{\alpha}\,C_B^{\beta}$$

Fazem-se experiências em que $C_A >> C_B$

Neste caso B é o reagente limitante

$C_A \approx$ Constante

$$-r_A = k'\,C_B^{\beta}$$

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: **aA + bB $\longrightarrow$ Produtos**

$$-r_A = k\, C_A^{\alpha}\, C_B^{\beta}$$

Fazem-se experiências em que $C_A >> C_B$

Neste caso B é o reagente limitante

$C_A \approx$ **Constante**

$$-r_A = k'\, C_B^{\beta}$$

$$k' = k\, C_A^{\alpha}$$

Determinação de ordens parciais de reacção

Método das concentrações de excesso

Exemplo: aA + bB $\longrightarrow$ Produtos

$$-r_A = k\, C_A^{\alpha}\, C_B^{\beta}$$

Fazem-se experiências em que $C_A >> C_B$

Neste caso B é o reagente limitante

$C_A \approx$ **Constante**

$$-r_A = k'\, C_B^{\beta}$$

$$k' = k\, C_A^{\alpha}$$

A constante k' e a ordem parcial β podem ser determinadas com o recurso aos métodos diferencial ou integral.

Numa segunda fase, fazem-se experiências em que: $C_B >> C_A$

Numa segunda fase, fazem-se experiências em que: $C_B >> C_A$

Neste caso A é o reagente limitante

Numa segunda fase, fazem-se experiências em que: $C_B >> C_A$

Neste caso A é o reagente limitante $C_B \approx$ **Constante**

Numa segunda fase, fazem-se experiências em que: $C_B >> C_A$

Neste caso A é o reagente limitante $C_B \approx$ **Constante**

$$-r_A = k'' C_A^{\alpha}$$

Numa segunda fase, fazem-se experiências em que: $C_B >> C_A$

Neste caso A é o reagente limitante $C_B \approx$ **Constante**

$$-r_A = k'' C_A^{\alpha} \qquad k'' = k\, C_B^{\beta}$$

Numa segunda fase, fazem-se experiências em que: $C_B >> C_A$

Neste caso **A** é o reagente limitante $C_B \approx$ Constante

$$-r_A = k'' C_A^{\alpha} \qquad k'' = k\, C_B^{\beta}$$

A constante k'' e a ordem parcial α podem ser determinadas com o recurso aos métodos **diferencial** ou **integral**

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Exemplo:

$$aA \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} bB$$

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Exemplo:

$$aA \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} bB$$

Lei cinética (A como reagente de partida):

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Exemplo:

$$aA \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} bB$$

Lei cinética (A como reagente de partida):

$$-r_A = k_d\, C_A^a - k_i\, C_B^b$$

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Exemplo:

$$aA \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} bB$$

Lei cinética (A como reagente de partida):

$$-r_A = k_d\, C_A^a - k_i\, C_B^b$$

$$t \approx 0 \quad C_B \approx 0$$

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Exemplo:

$$aA \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} bB$$

Lei cinética (A como reagente de partida):

$$-r_A = k_d\, C_A^a - k_i\, C_B^b$$

$$t \approx 0 \quad C_B \approx 0$$

$$\therefore \quad -r_{A0} = k_d\, C_{A0}^a$$

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Exemplo:

$$aA \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} bB$$

Lei cinética (A como reagente de partida):

$$-r_A = k_d\, C_A^a - k_i\, C_B^b$$

$$t \approx 0 \quad C_B \approx 0$$

$$\therefore \quad -r_{A0} = k_d\, C_{A0}^a$$

$$\therefore \quad \ln(-r_{A0}) = \ln k_d + a \ln C_{A0}$$

Reacções reversíveis - determinação das constantes cinéticas directa e inversa

Método das velocidades iniciais

Exemplo:

$$aA \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} bB$$

Lei cinética (A como reagente de partida):

$$-r_A = k_d\, C_A^a - k_i\, C_B^b$$

$$t \approx 0 \quad C_B \approx 0$$

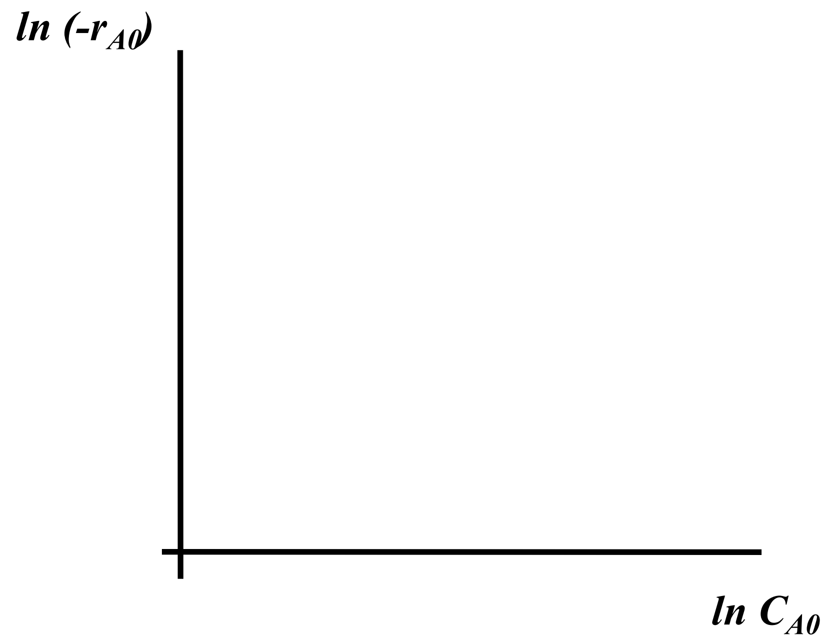
$$\therefore \qquad -r_{A0} = k_d\, C_{A0}^a$$

$$\therefore \quad \ln(-r_{A0}) = \ln k_d + a \ln C_{A0}$$

Para se determinar k_i e b, fazem-se experiências usando-se B como reagente de partida

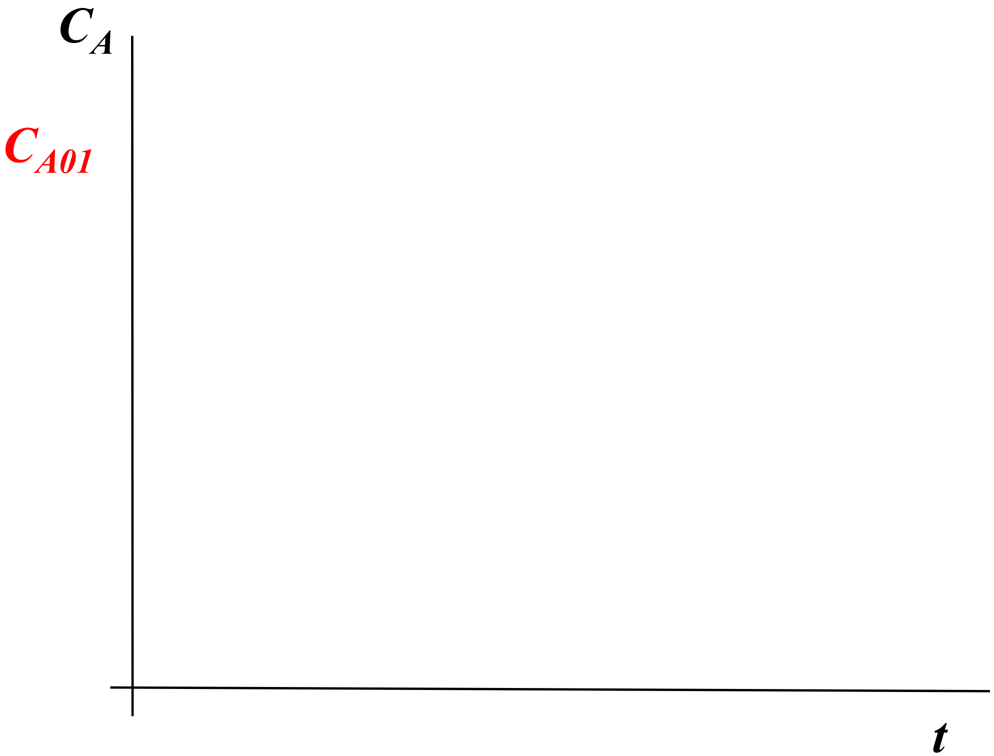
Determinação das velocidades iniciais

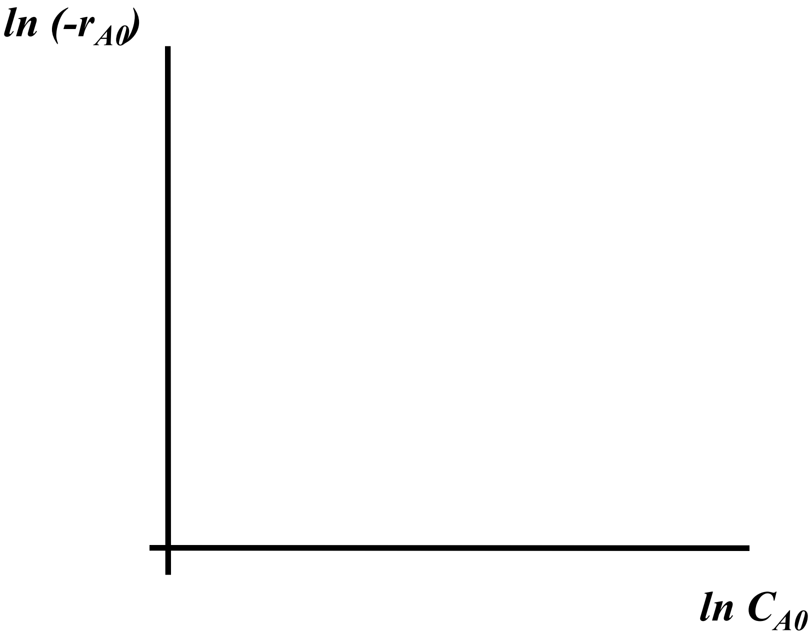
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*



Determinação das velocidades iniciais

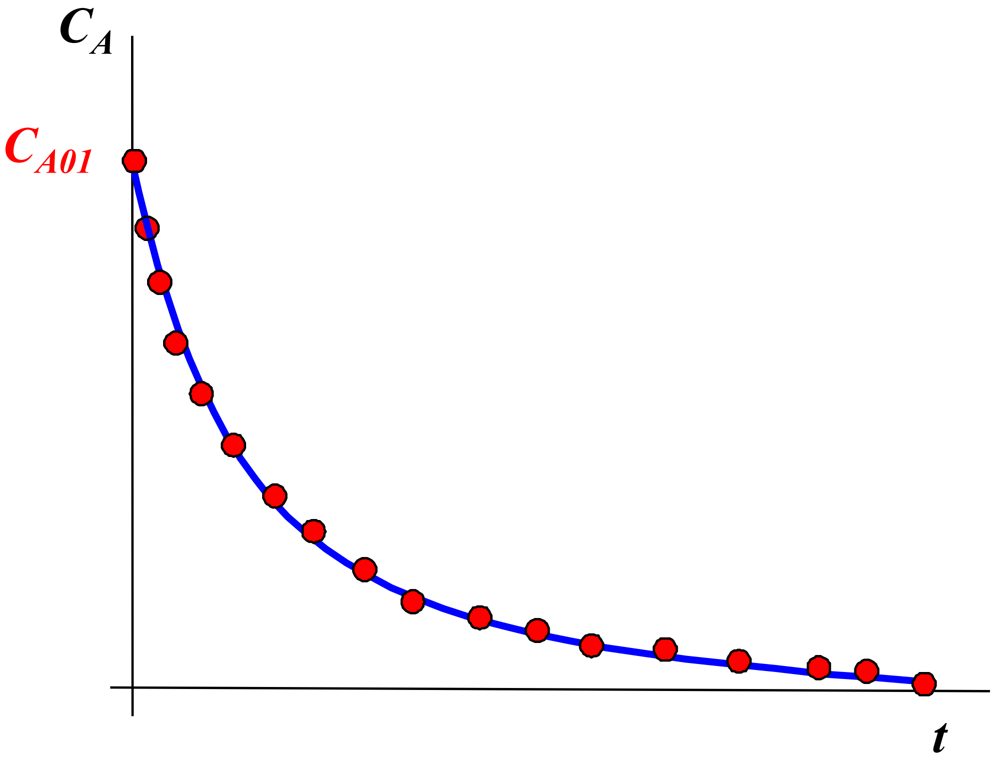
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

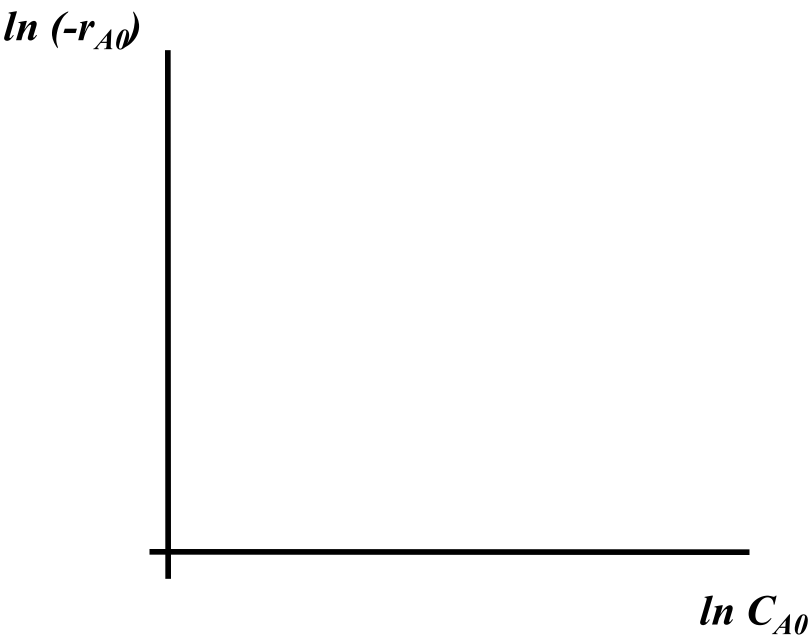




Determinação das velocidades iniciais

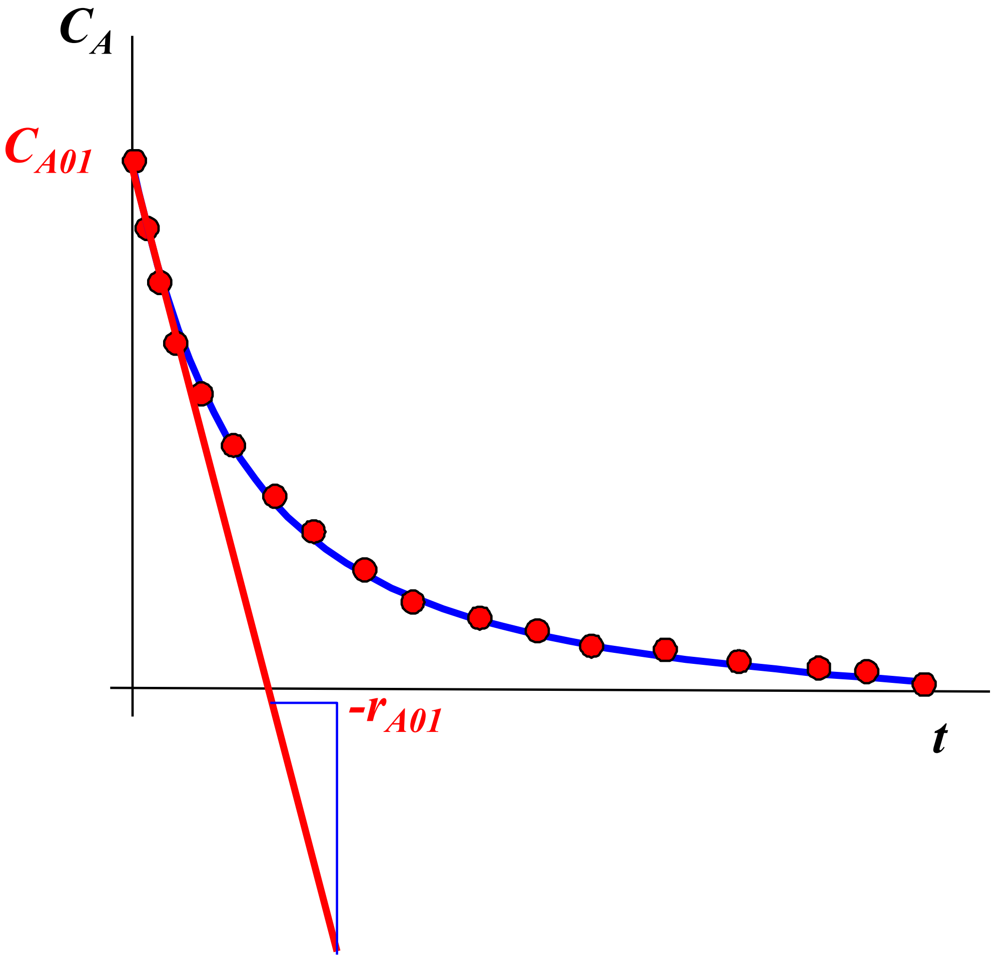
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

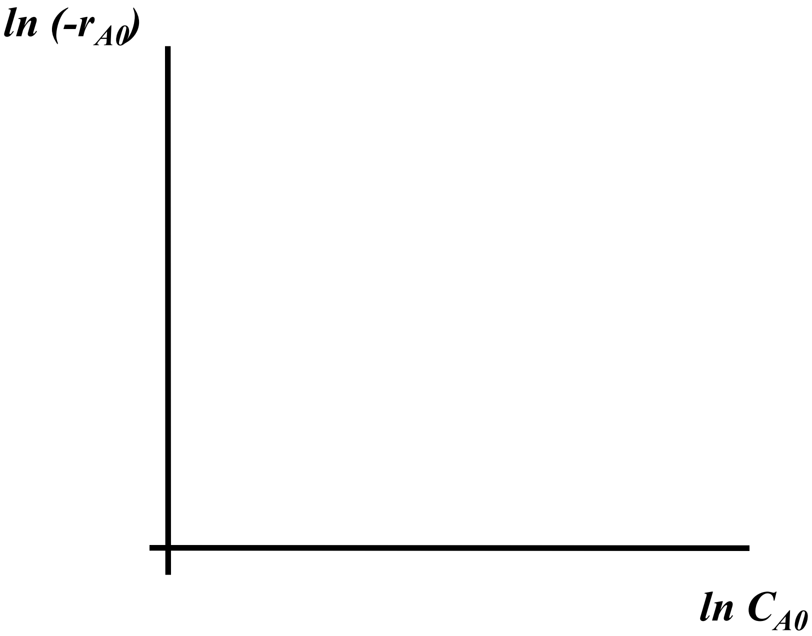




Determinação das velocidades iniciais

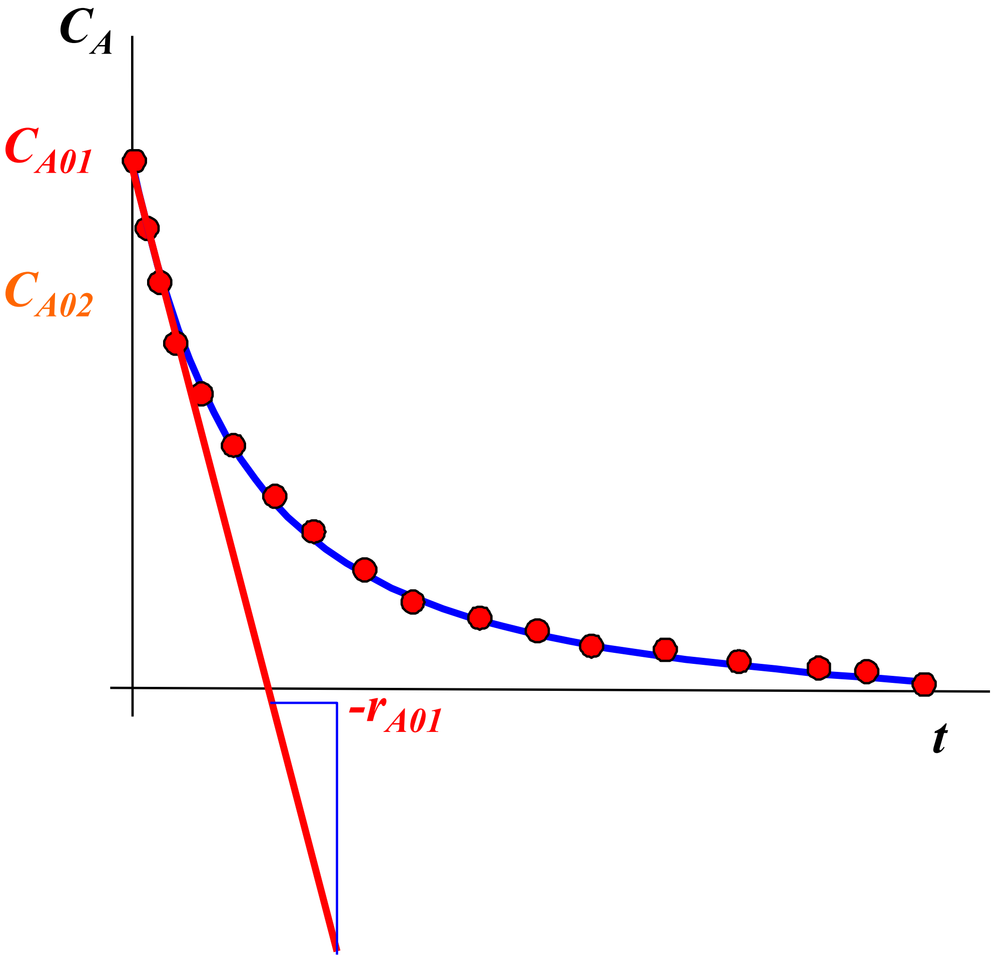
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

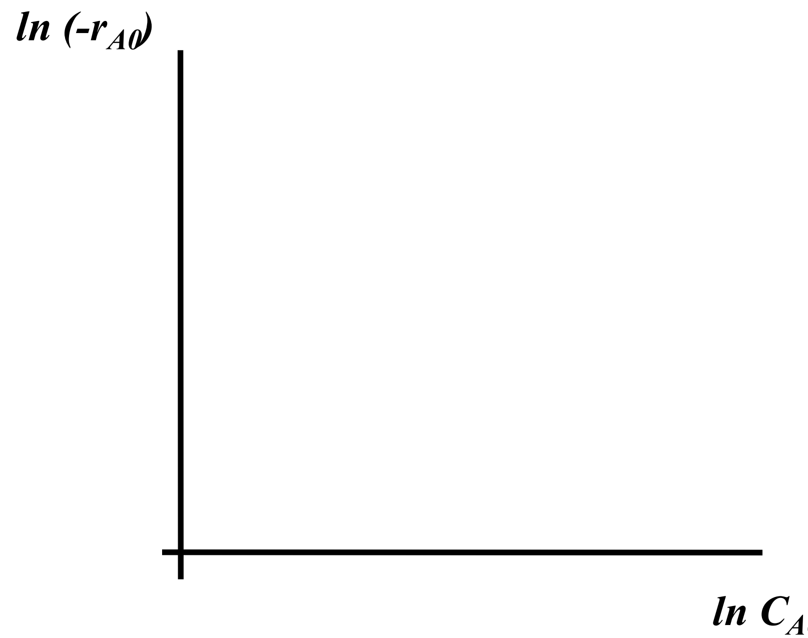




Determinação das velocidades iniciais

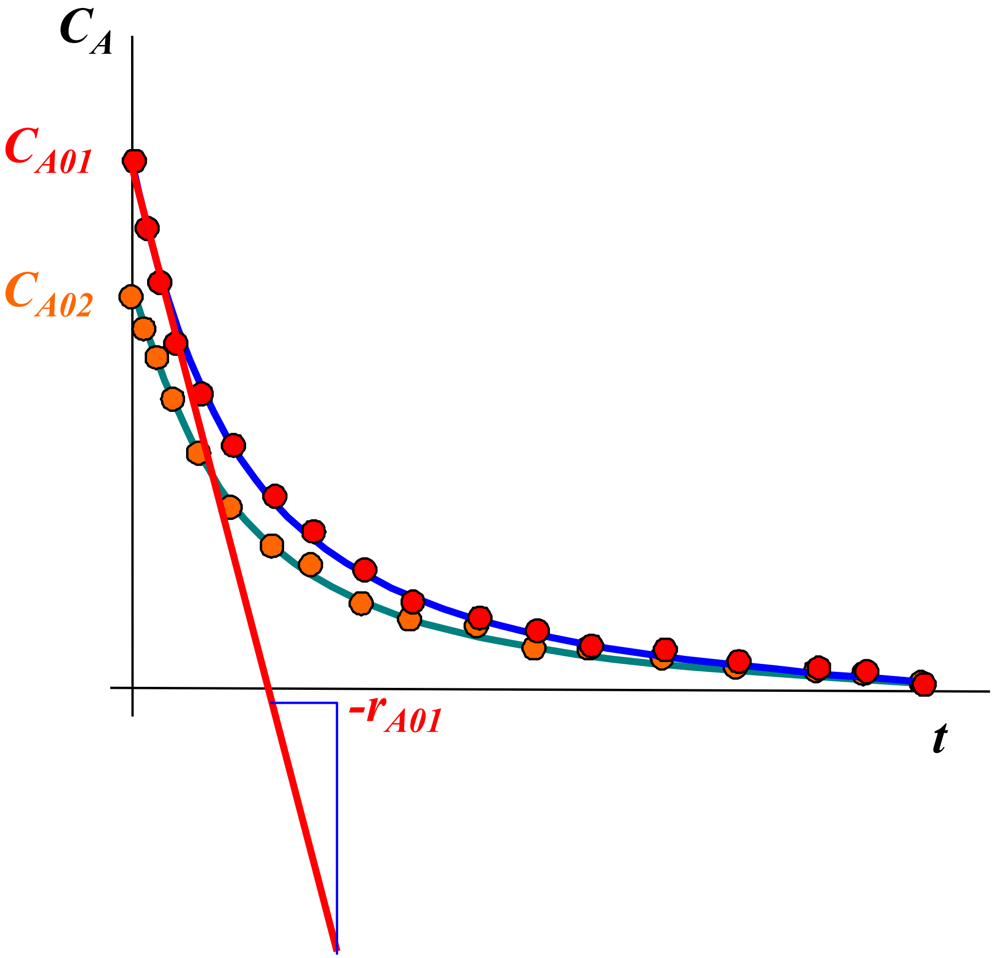
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

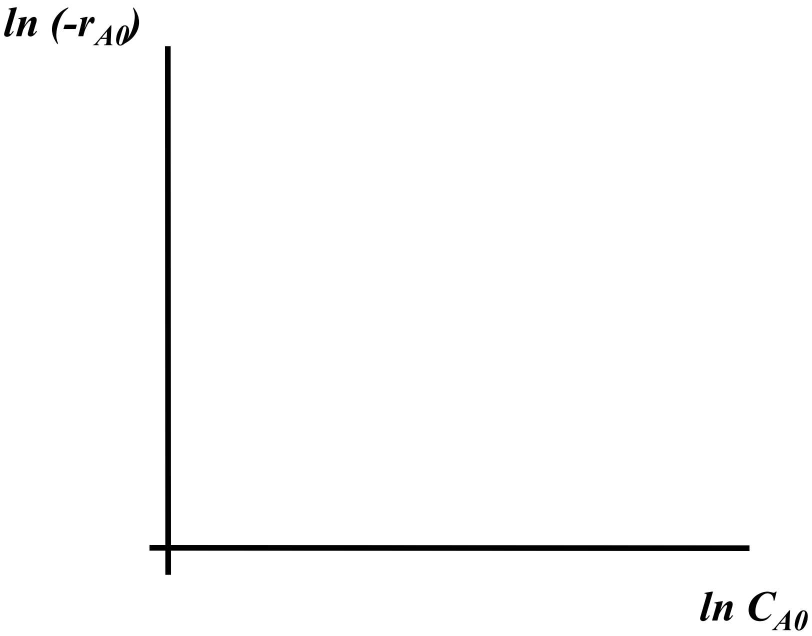




Determinação das velocidades iniciais

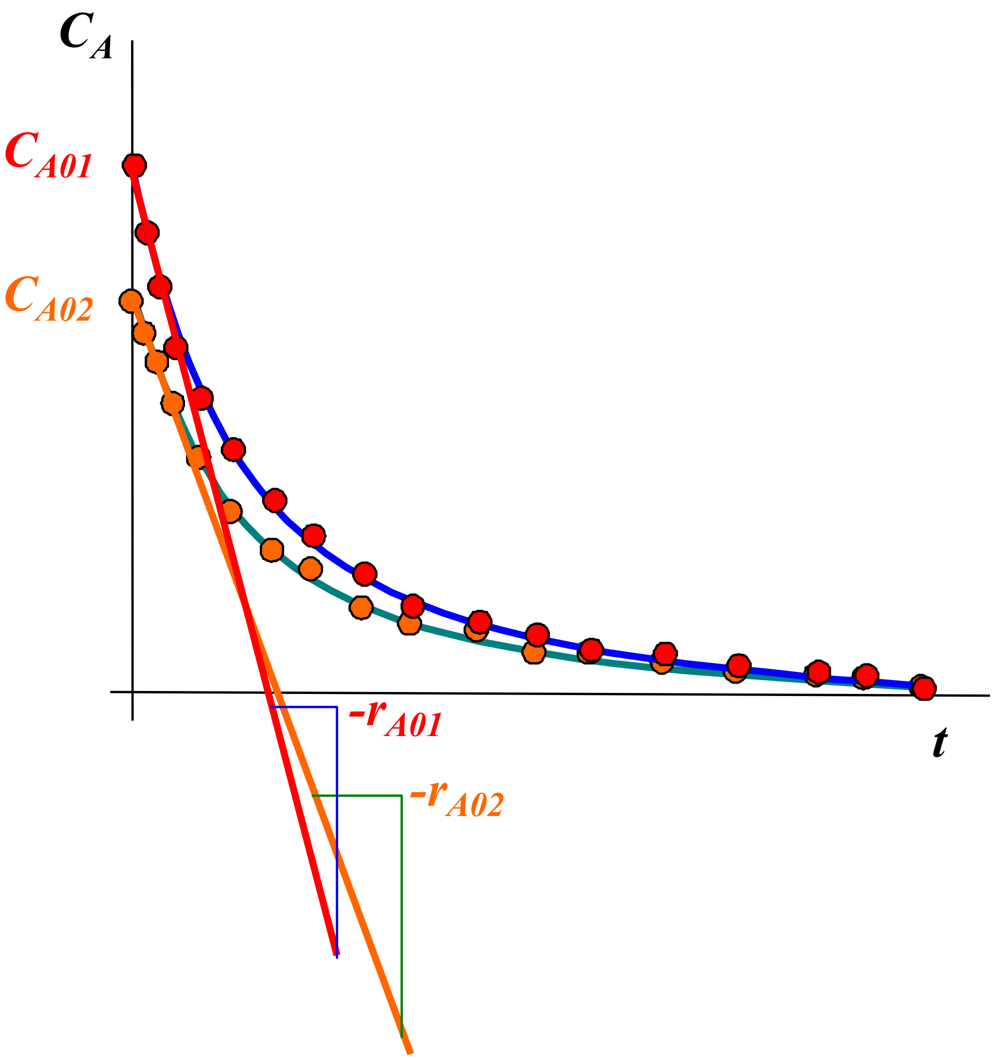
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

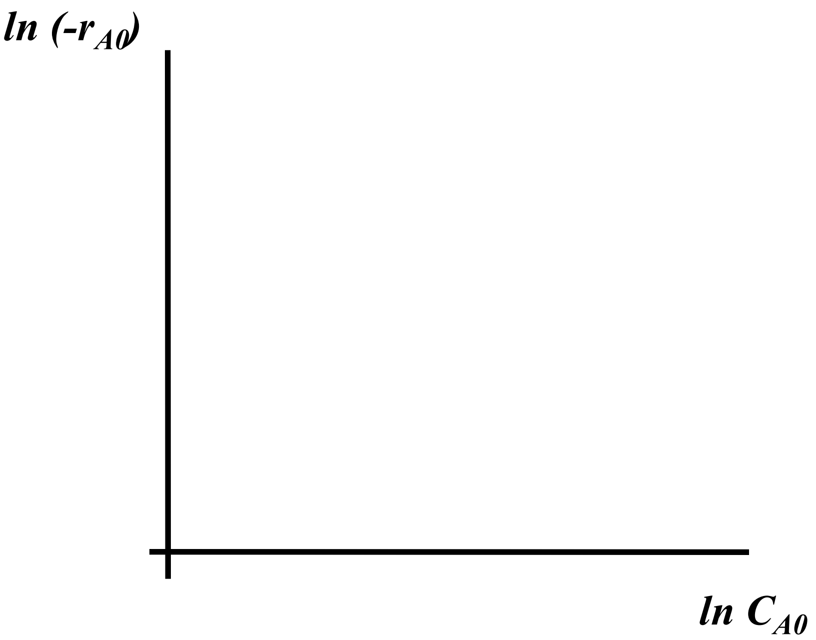




Determinação das velocidades iniciais

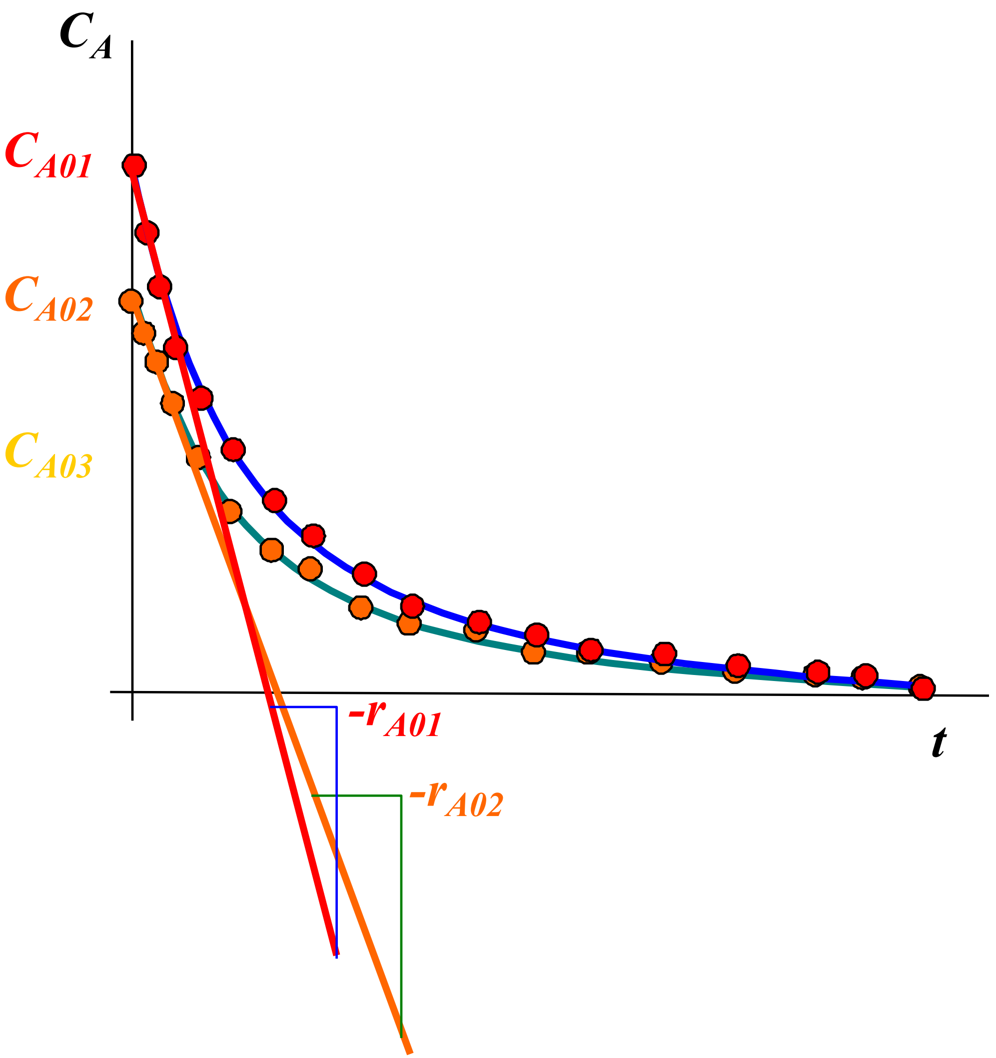
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

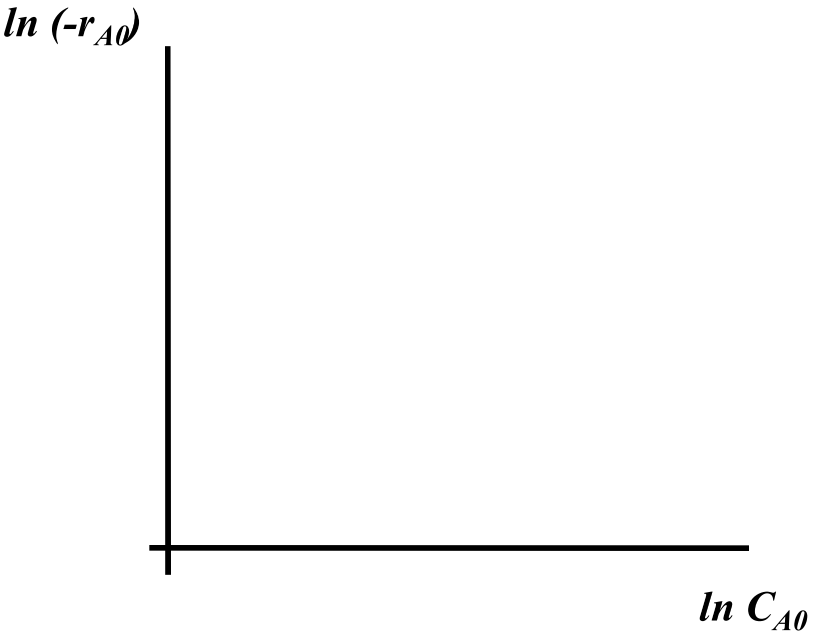




Determinação das velocidades iniciais

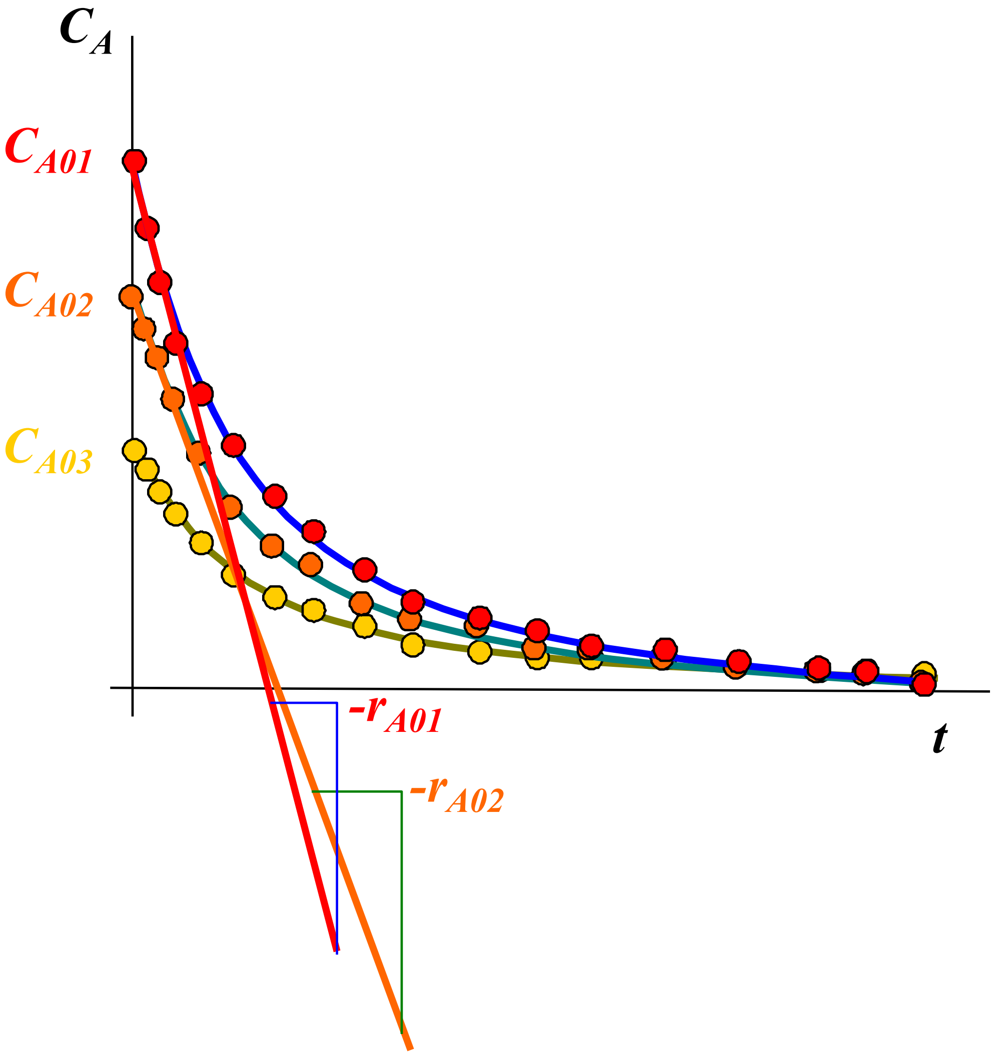
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

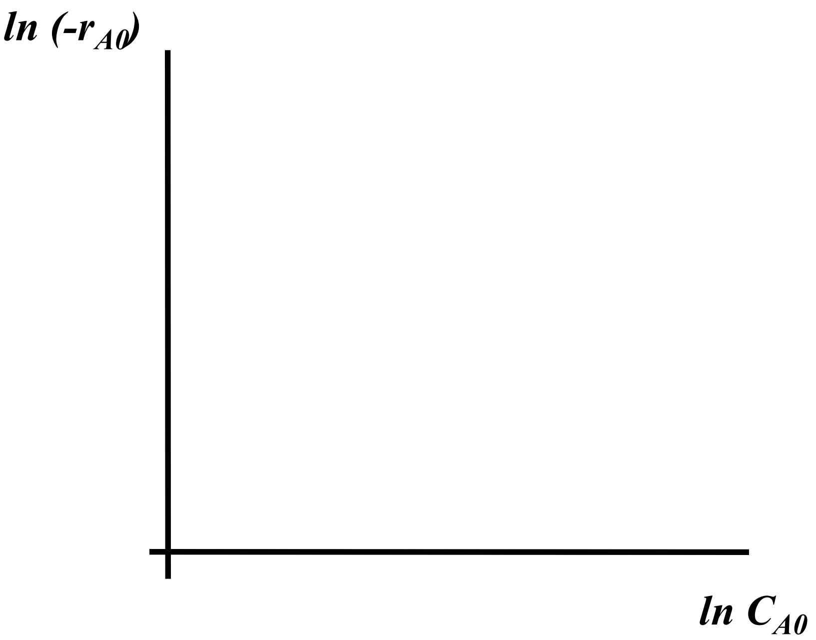




Determinação das velocidades iniciais

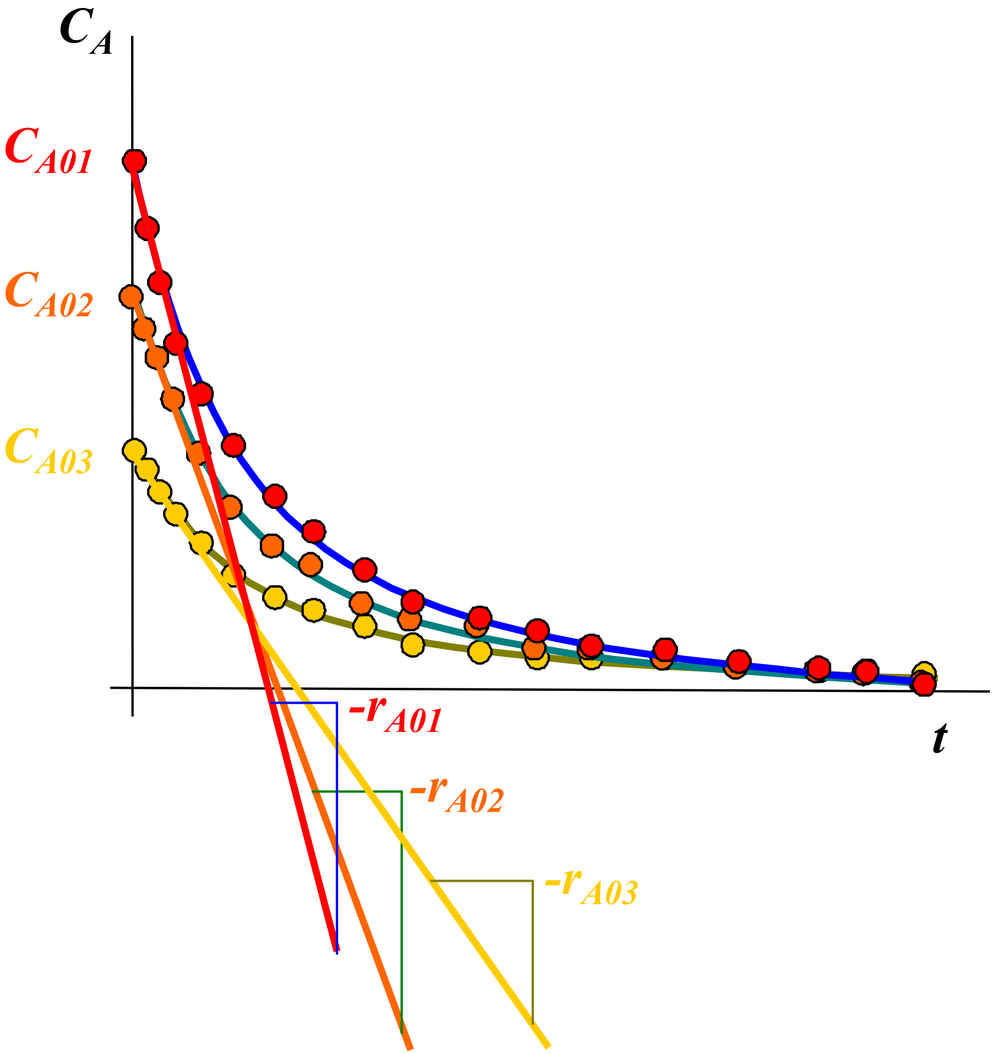
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

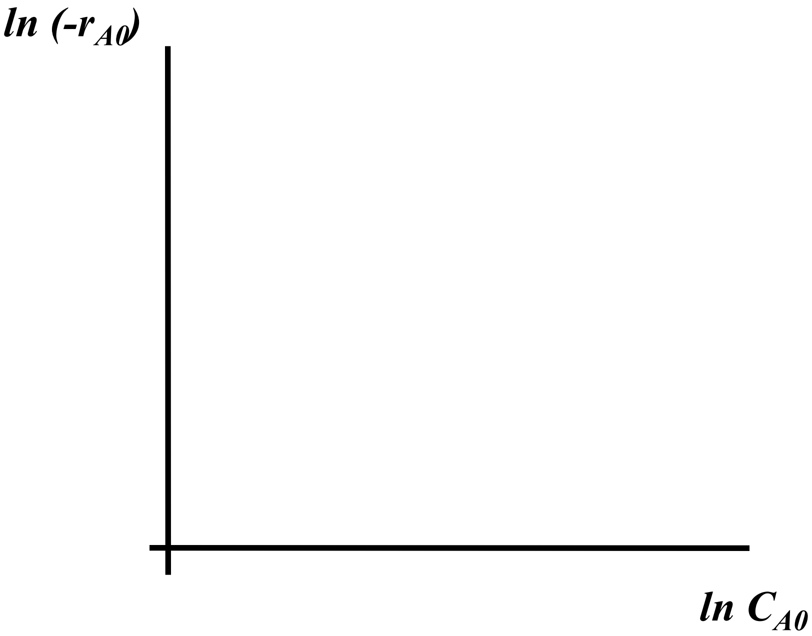




Determinação das velocidades iniciais

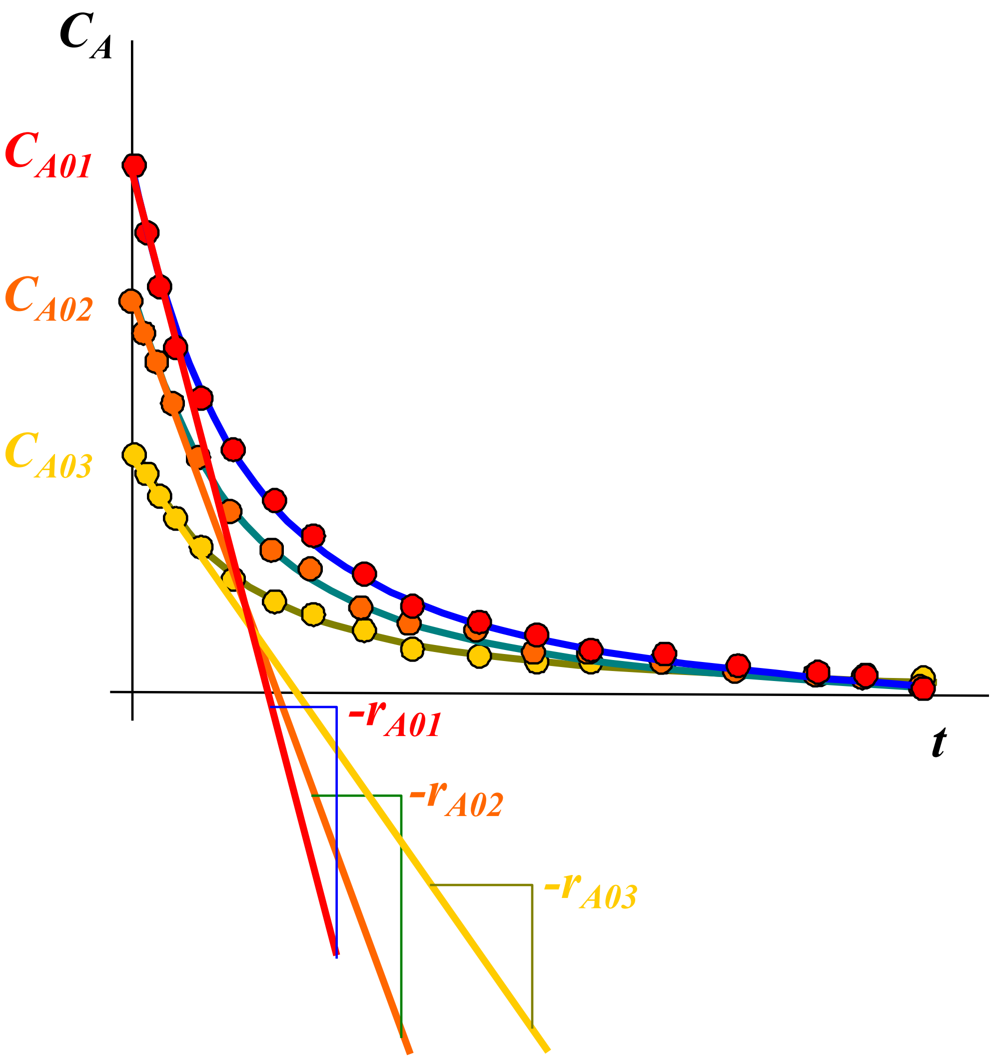
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

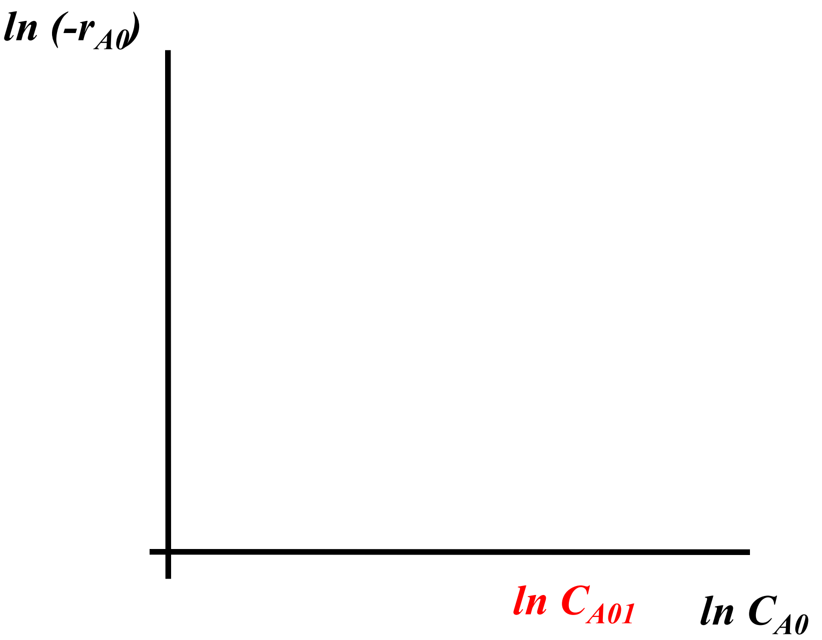




Determinação das velocidades iniciais

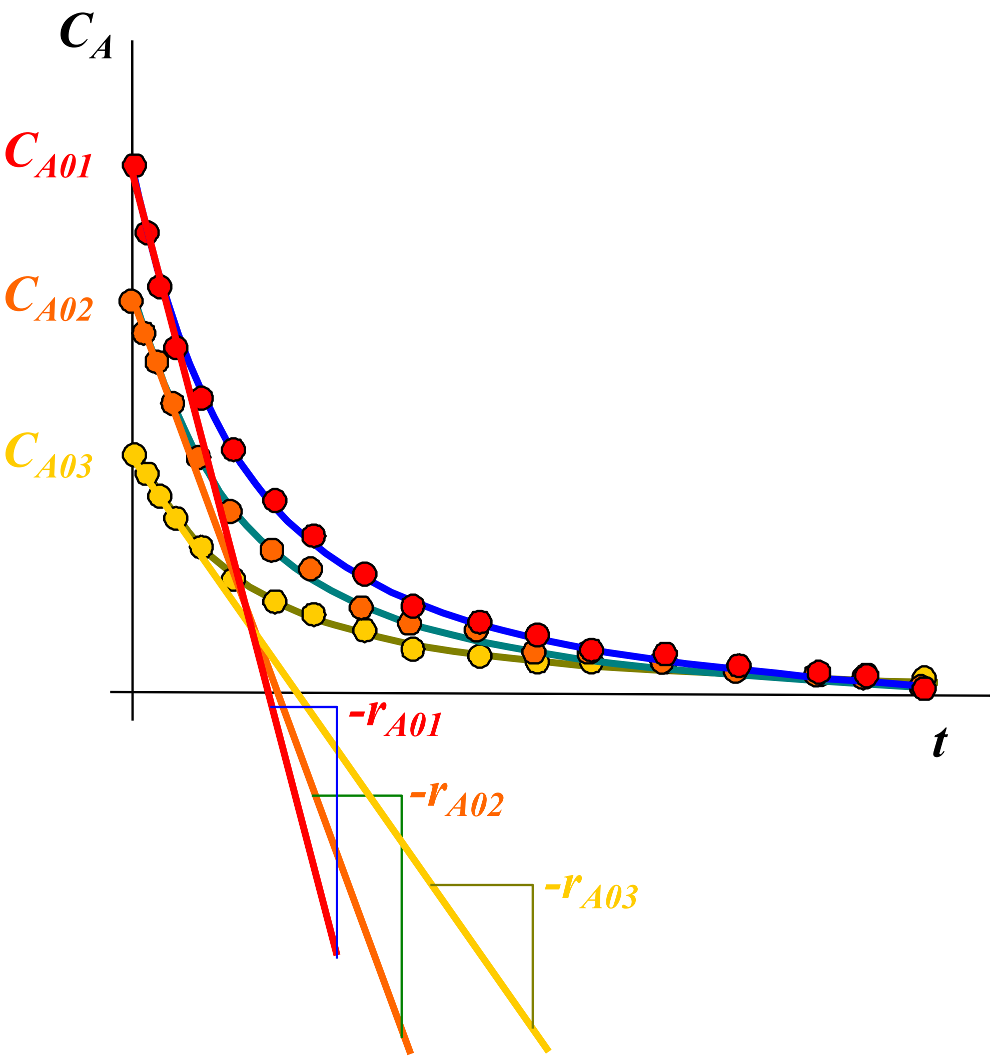
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

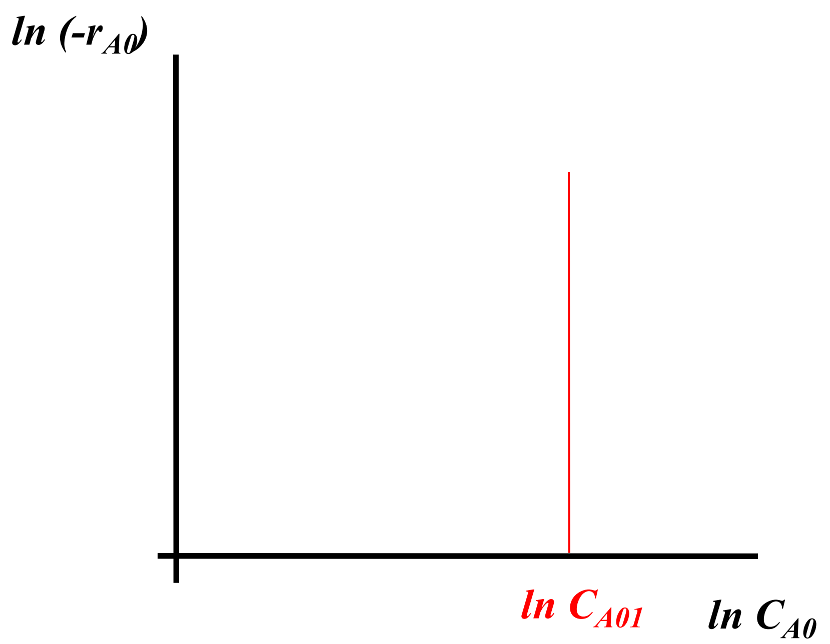




Determinação das velocidades iniciais

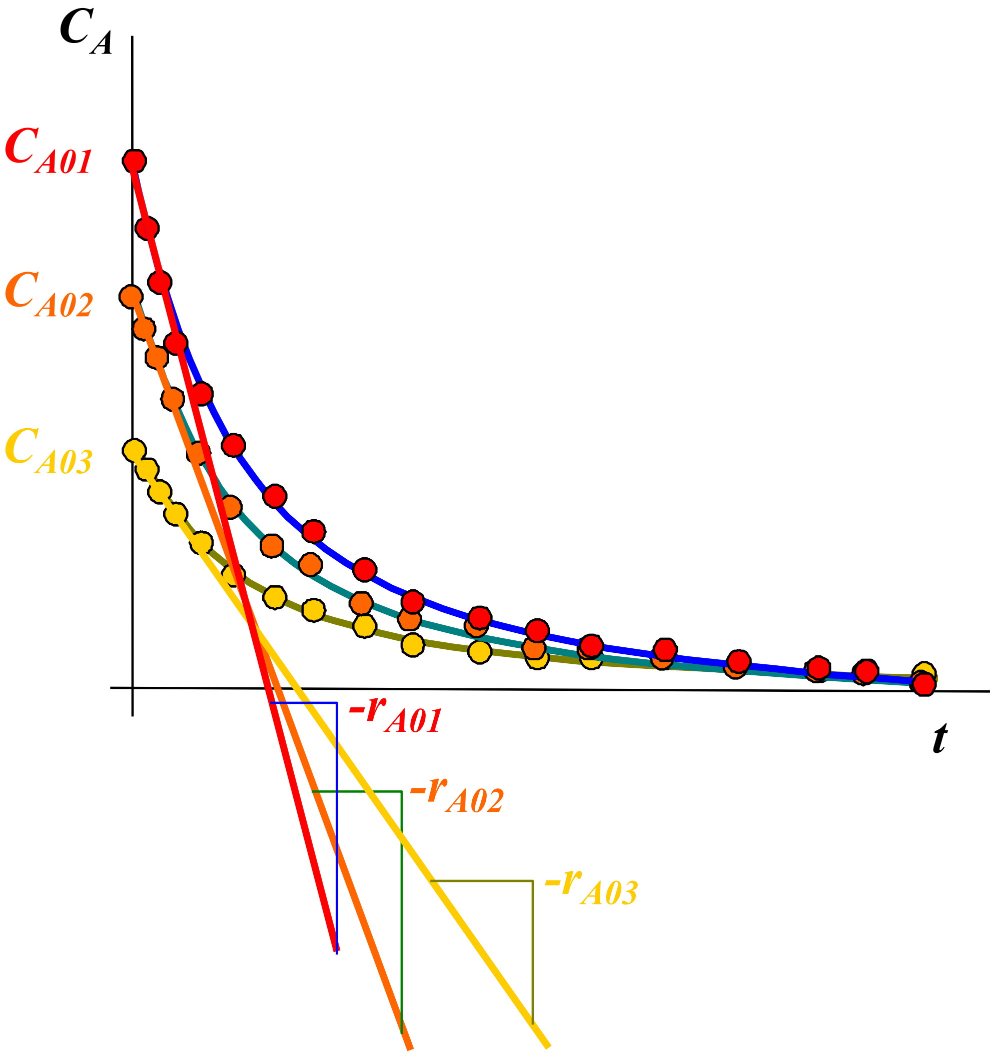
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

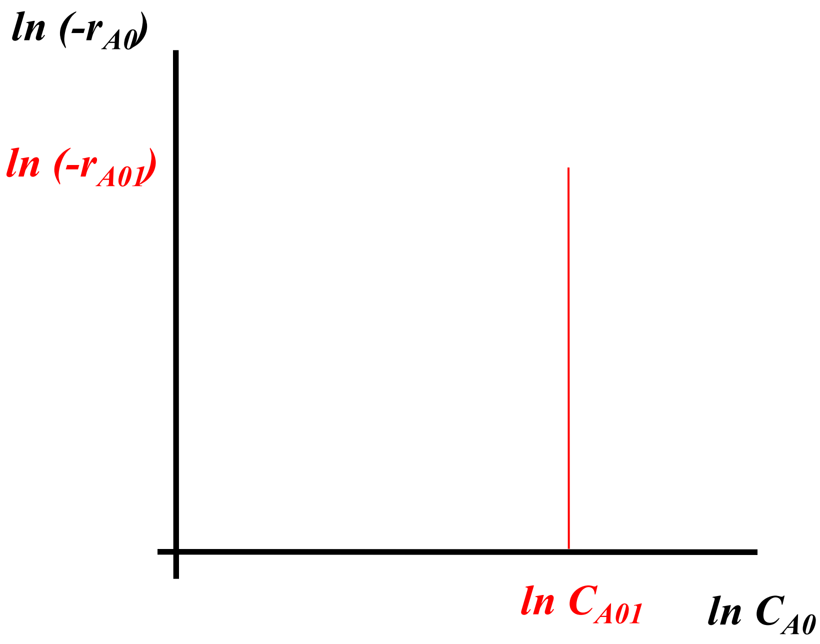




Determinação das velocidades iniciais

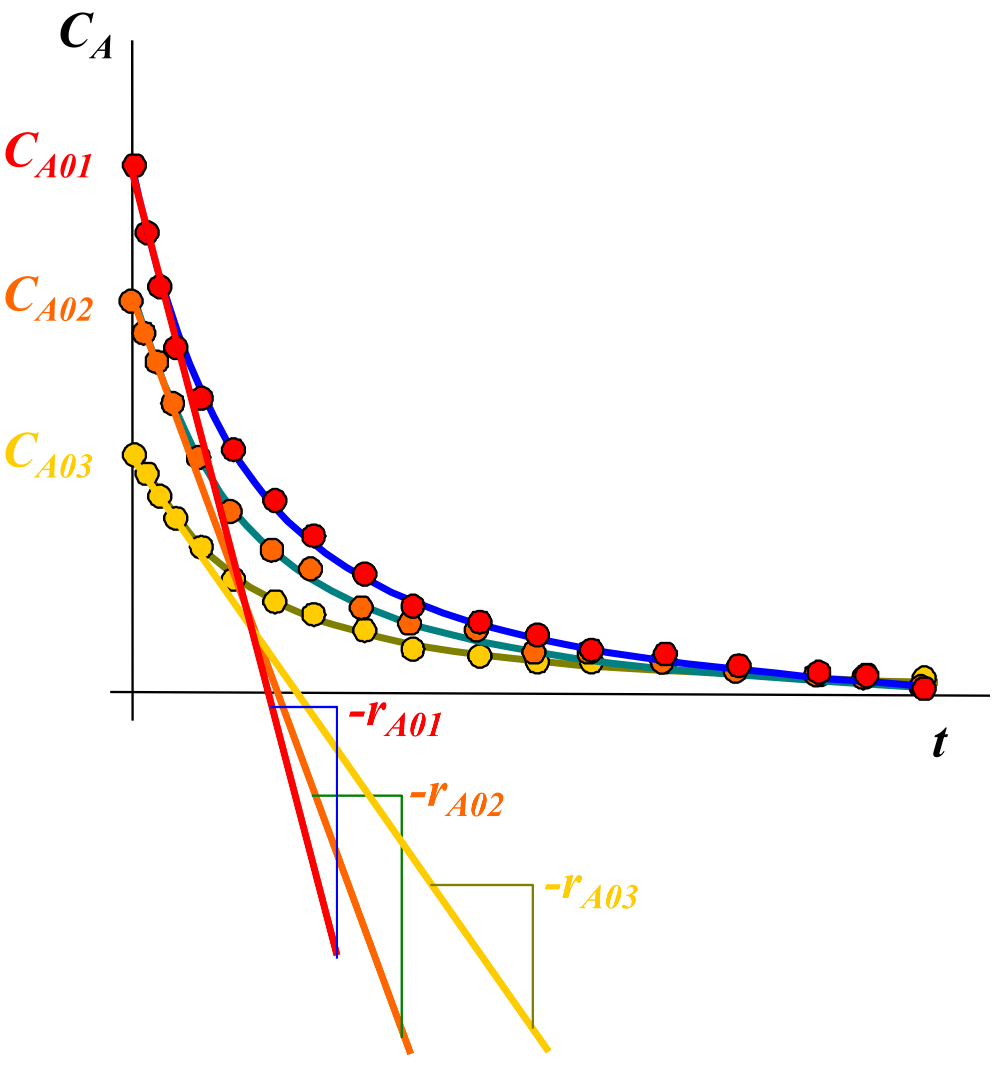
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

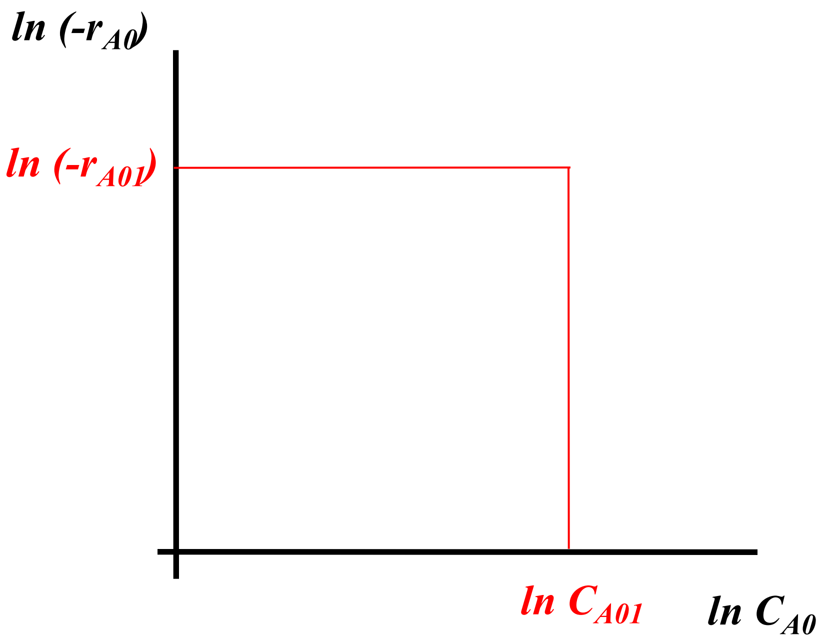




Determinação das velocidades iniciais

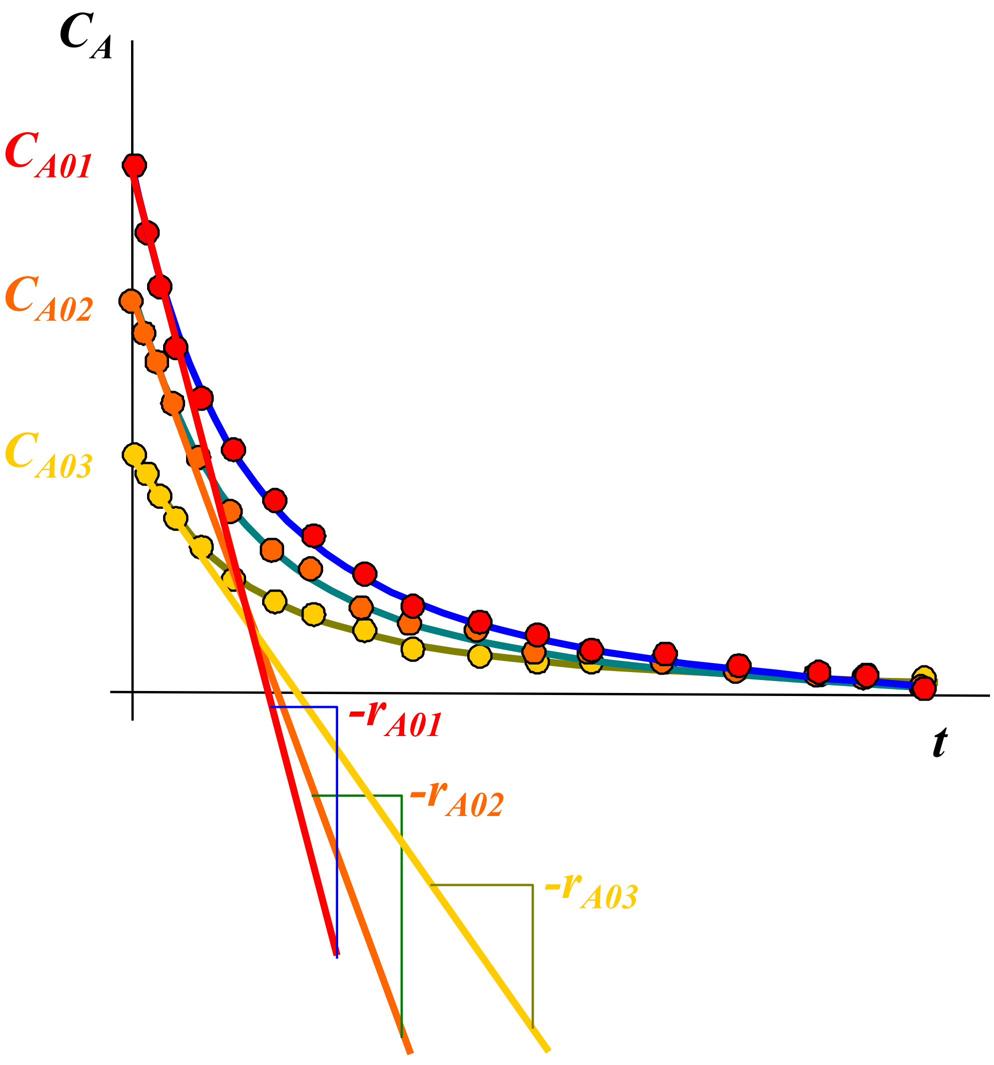
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

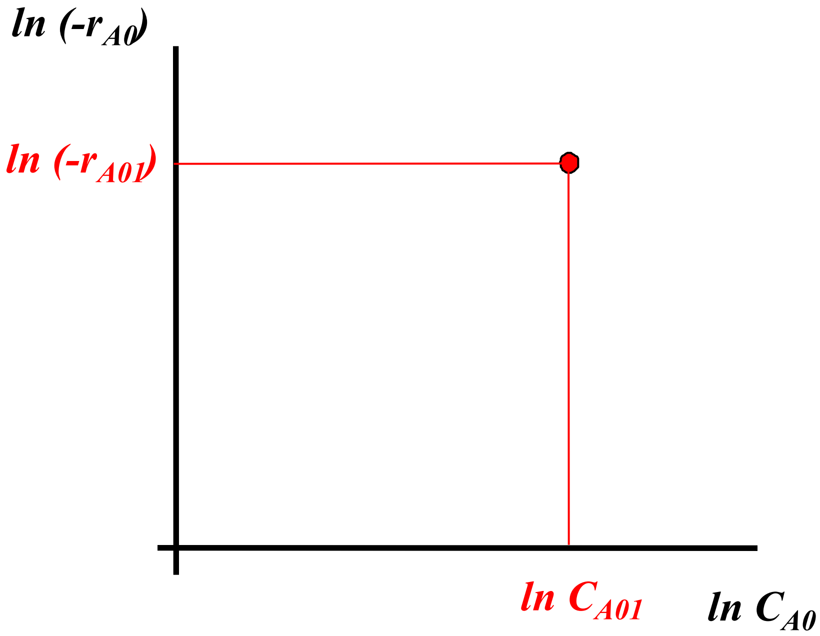




Determinação das velocidades iniciais

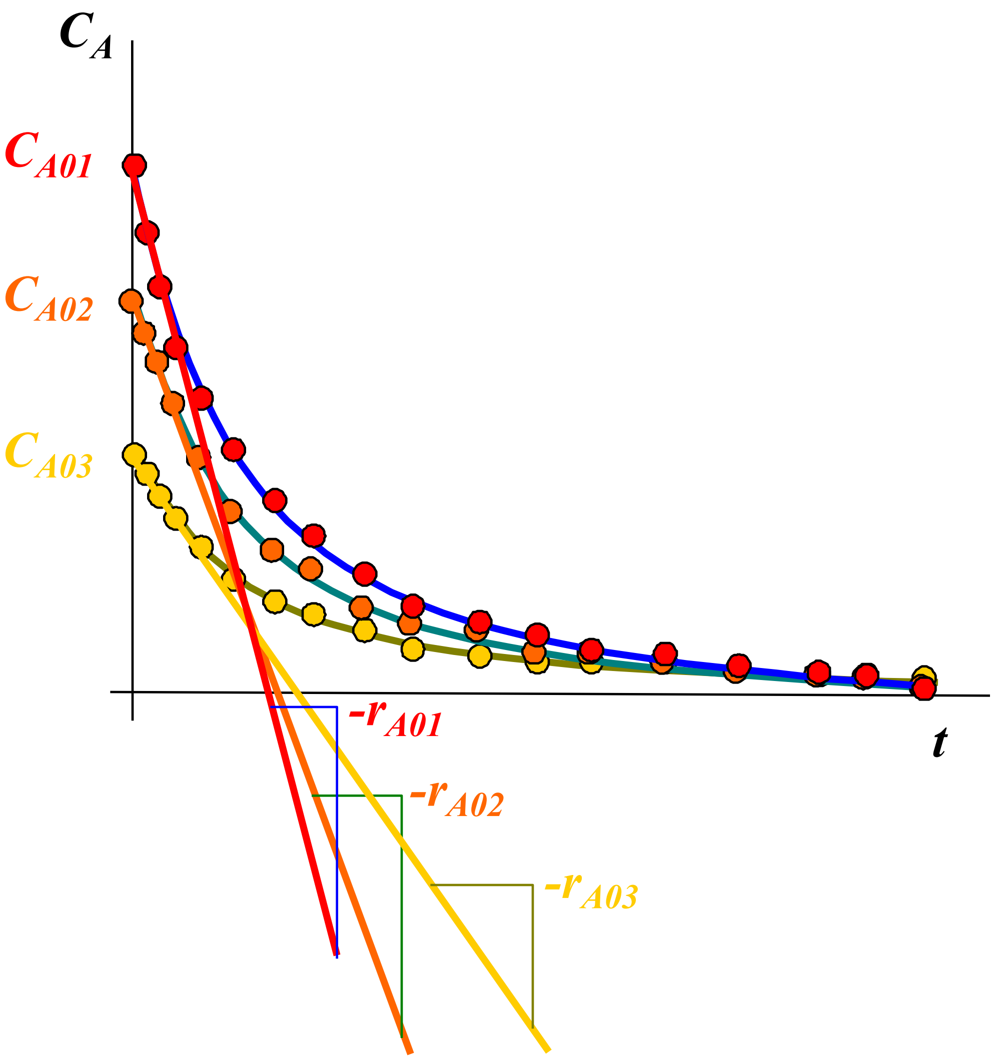
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

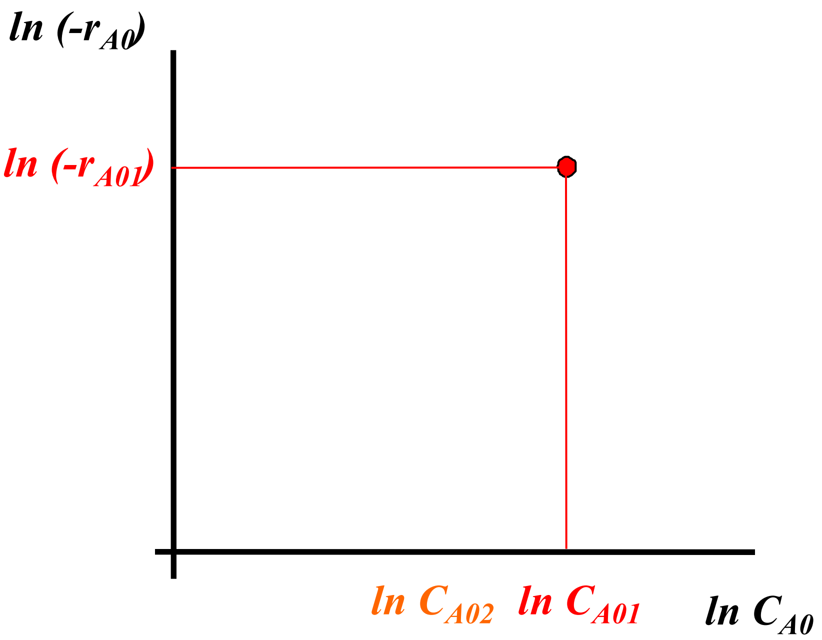




Determinação das velocidades iniciais

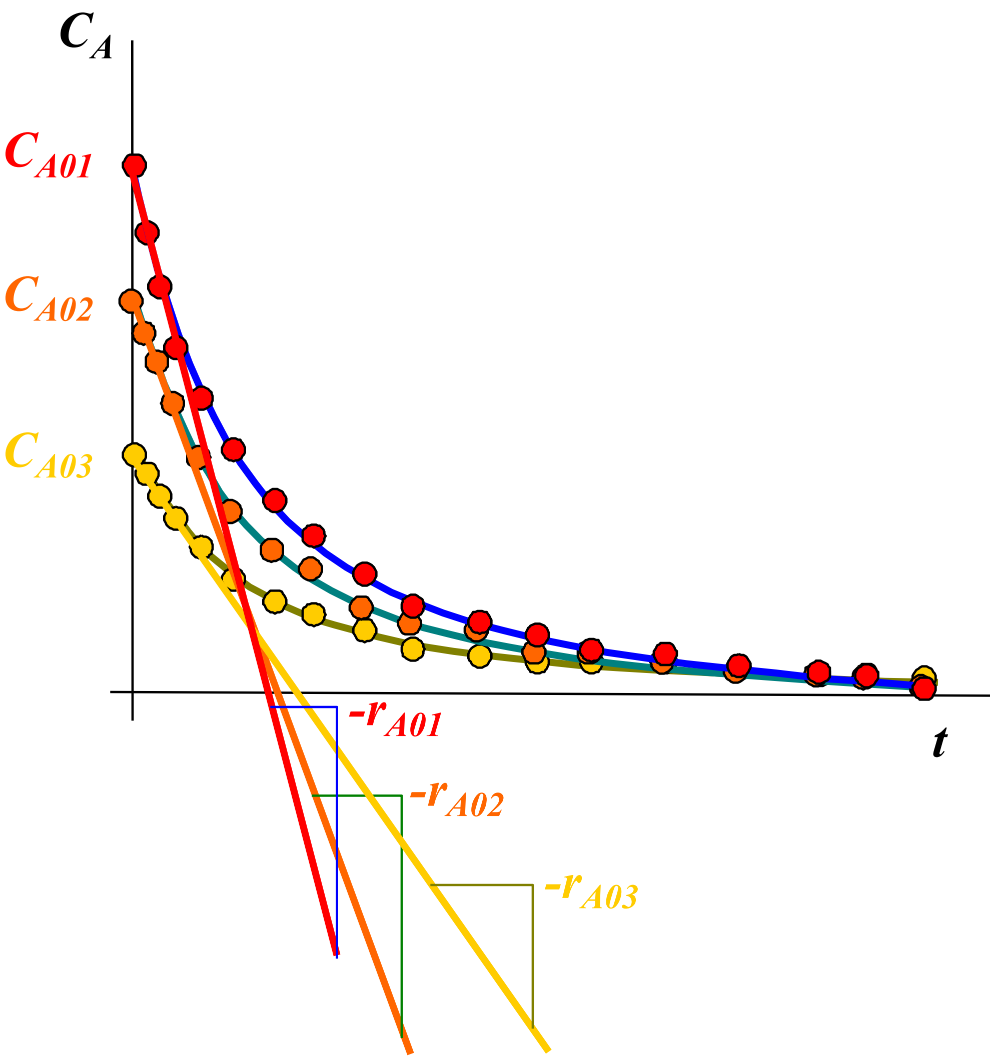
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

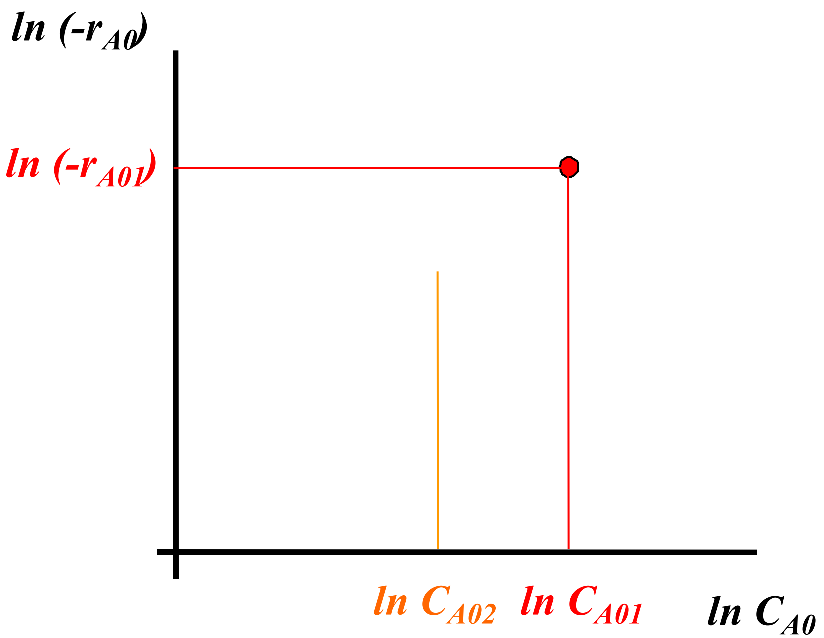




Determinação das velocidades iniciais

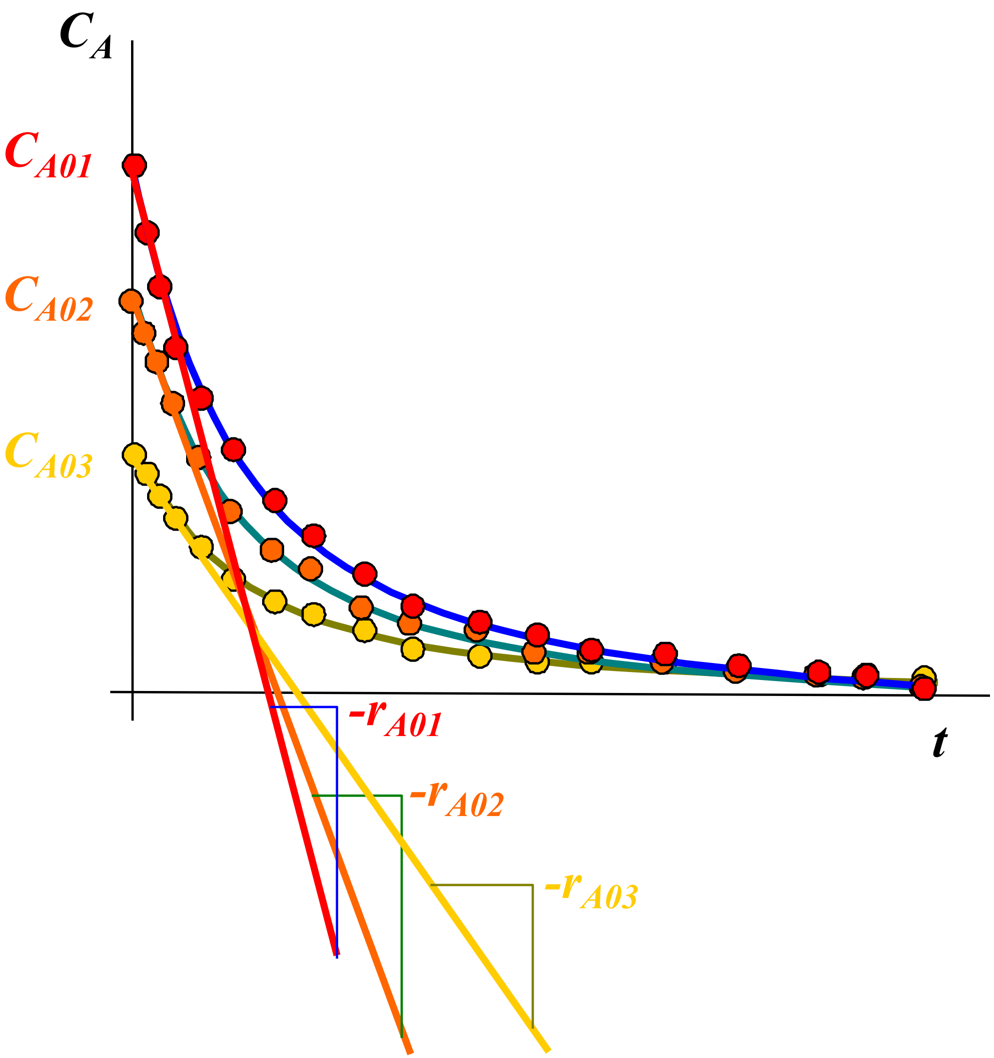
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

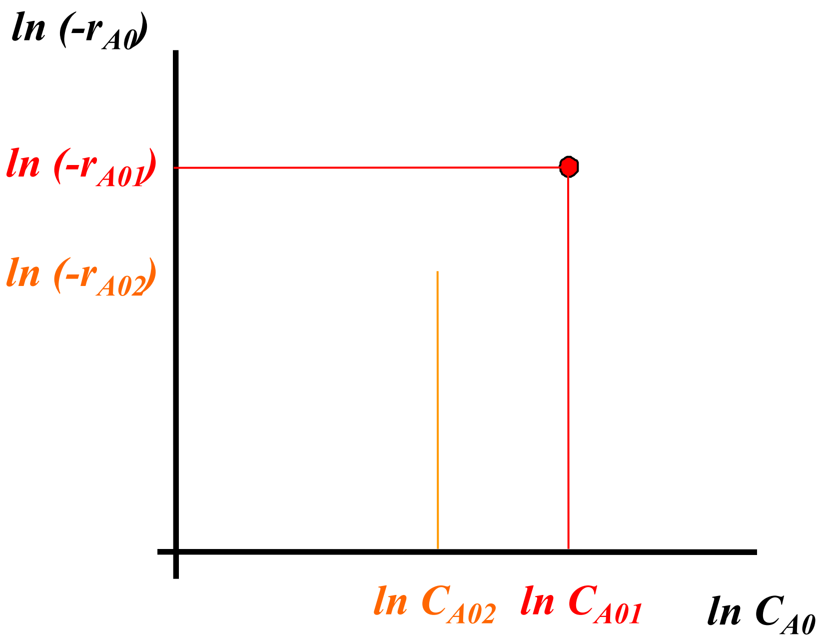




Determinação das velocidades iniciais

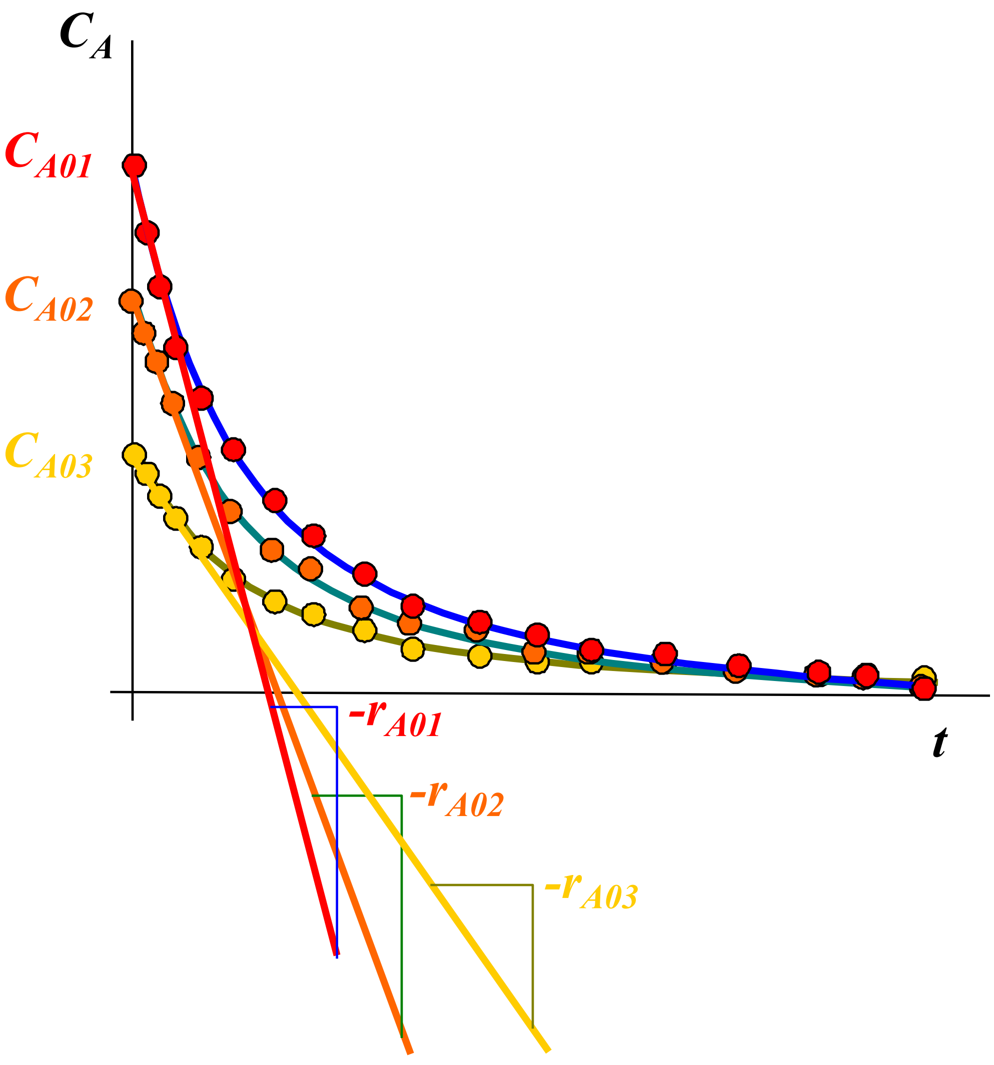
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

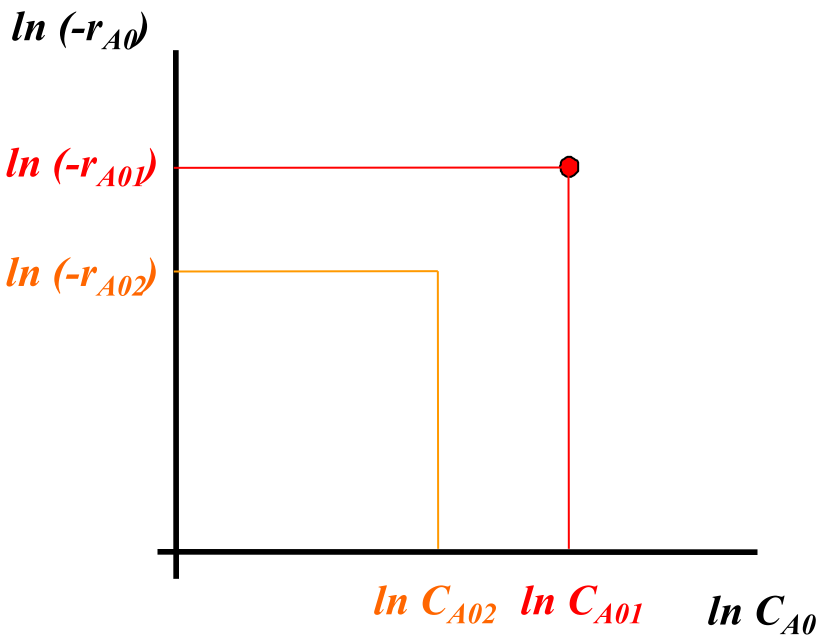




Determinação das velocidades iniciais

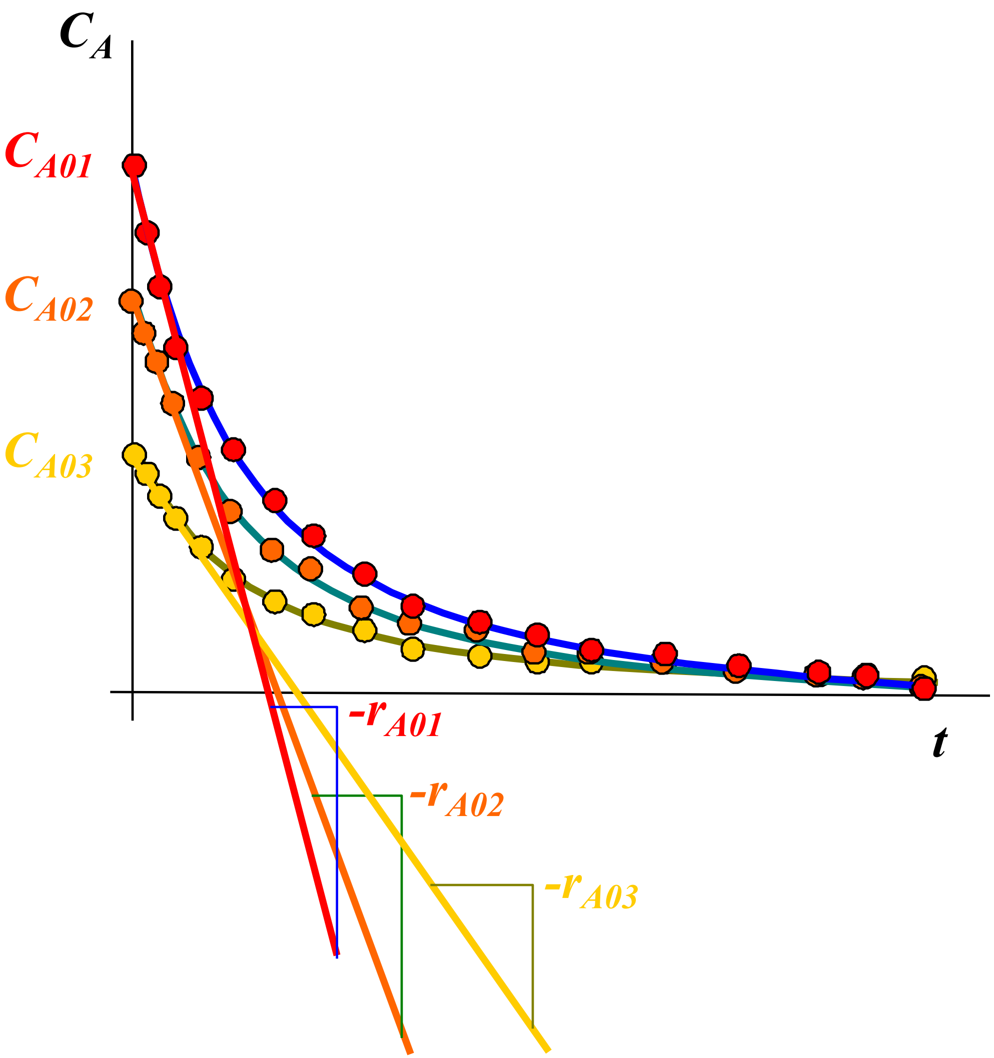
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

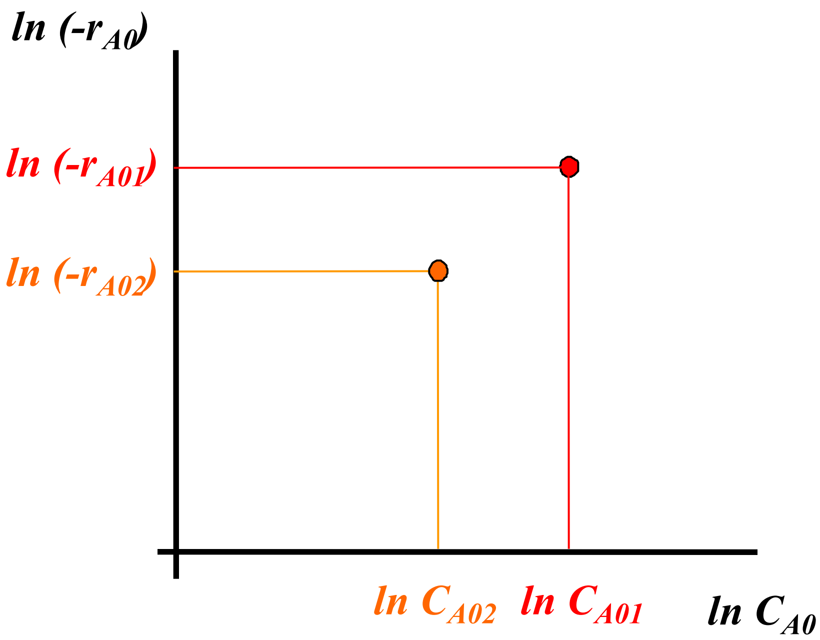




Determinação das velocidades iniciais

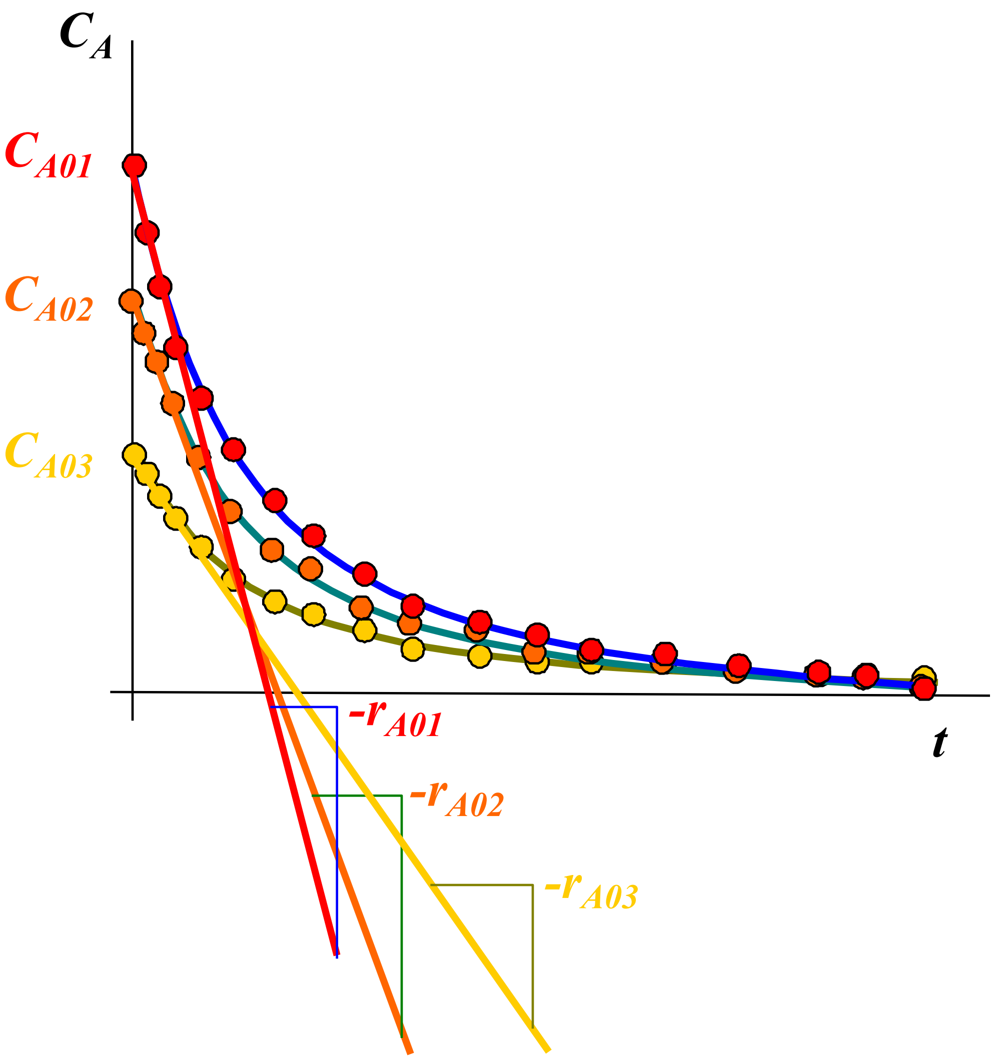
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

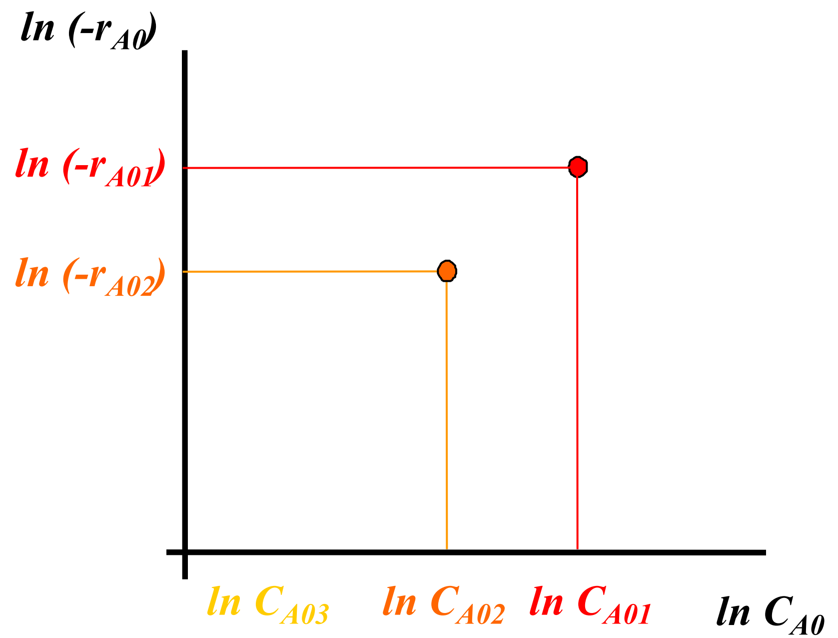




Determinação das velocidades iniciais

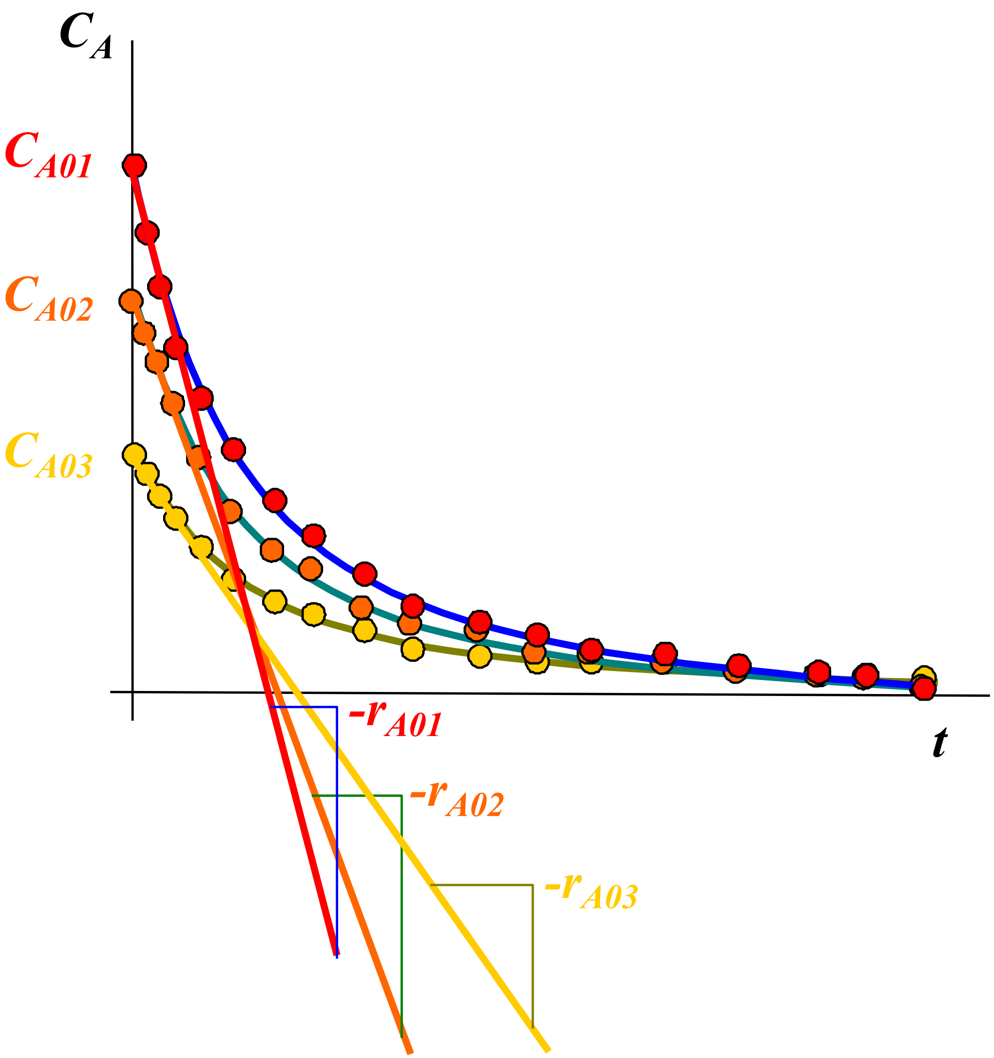
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

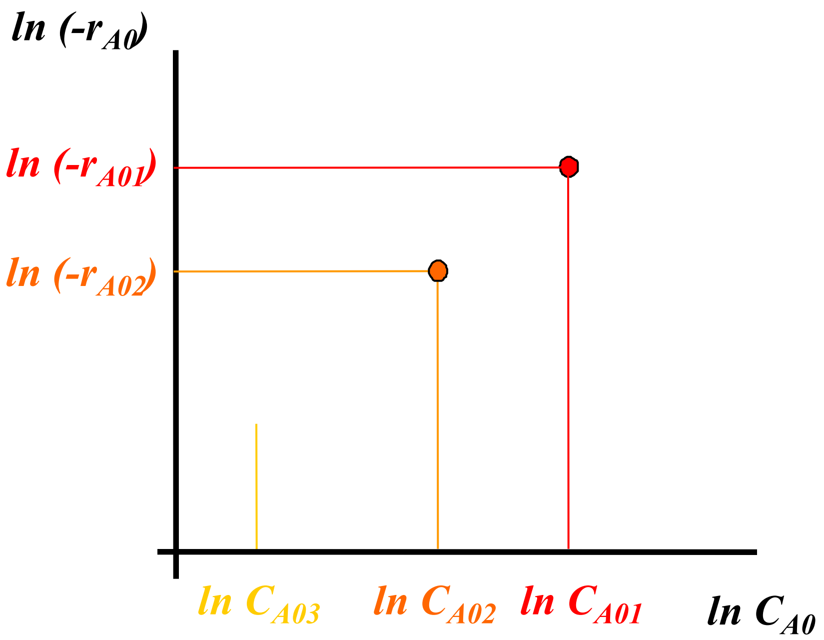




Determinação das velocidades iniciais

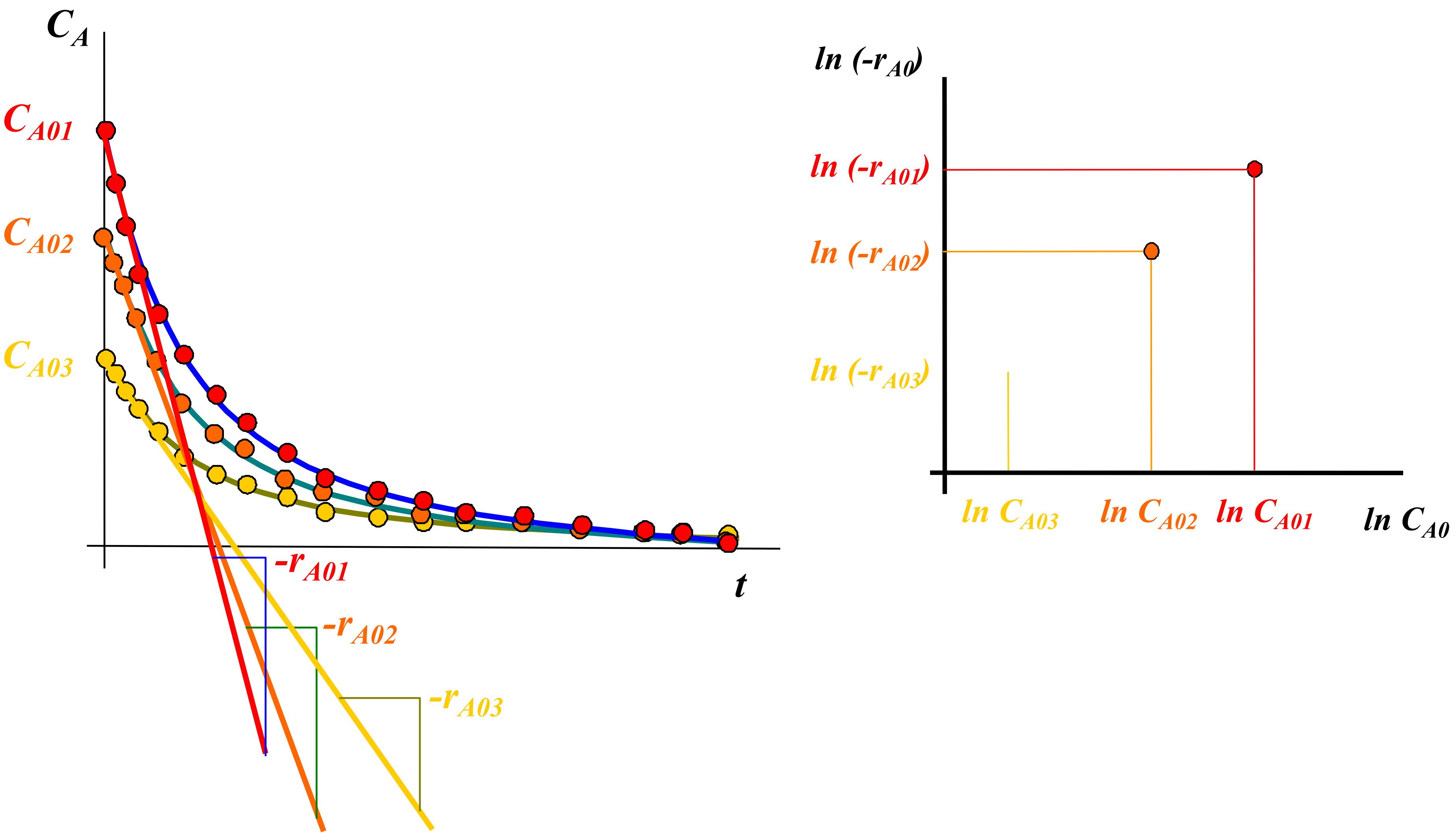
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*





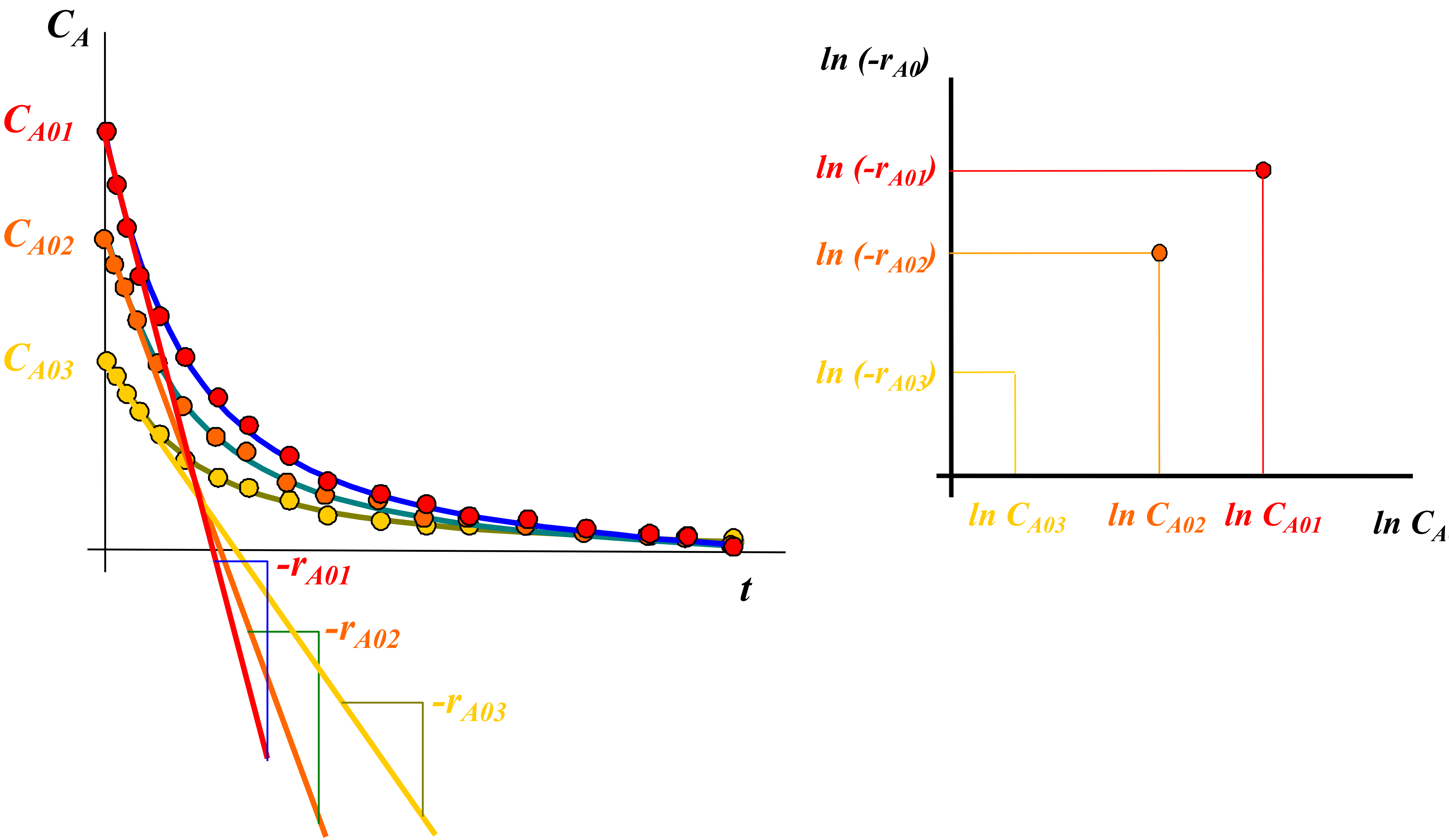
Determinação das velocidades iniciais

Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*



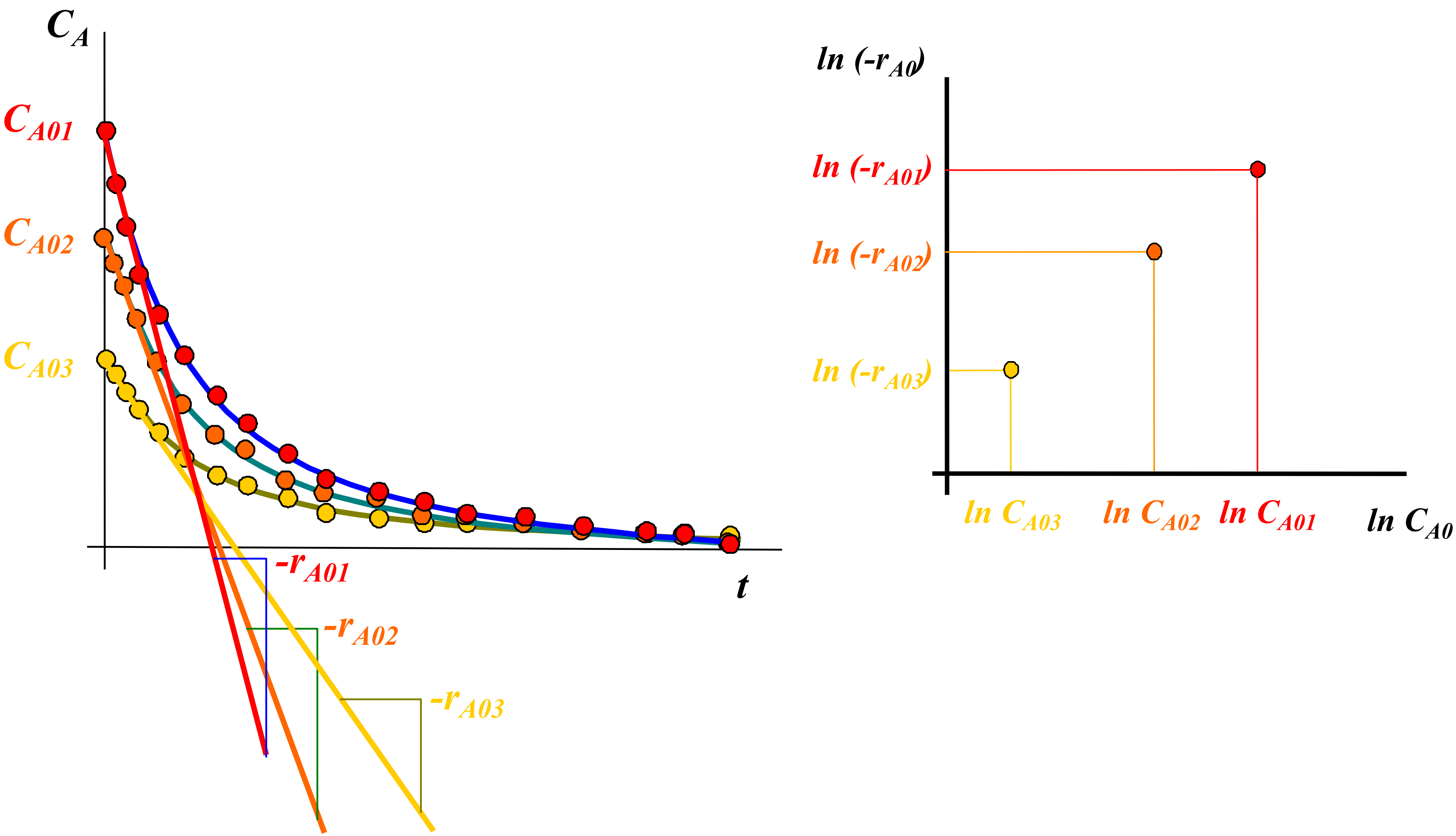
Determinação das velocidades iniciais

Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*



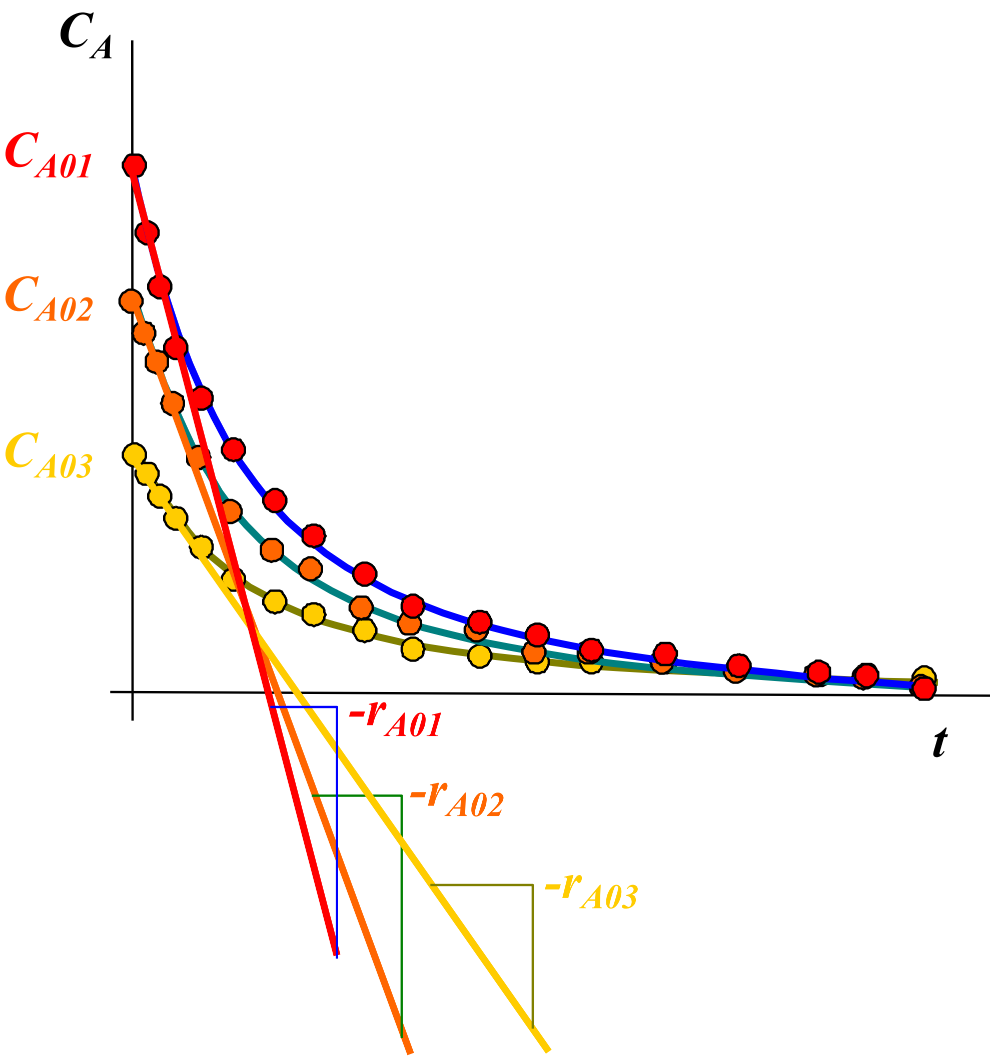
Determinação das velocidades iniciais

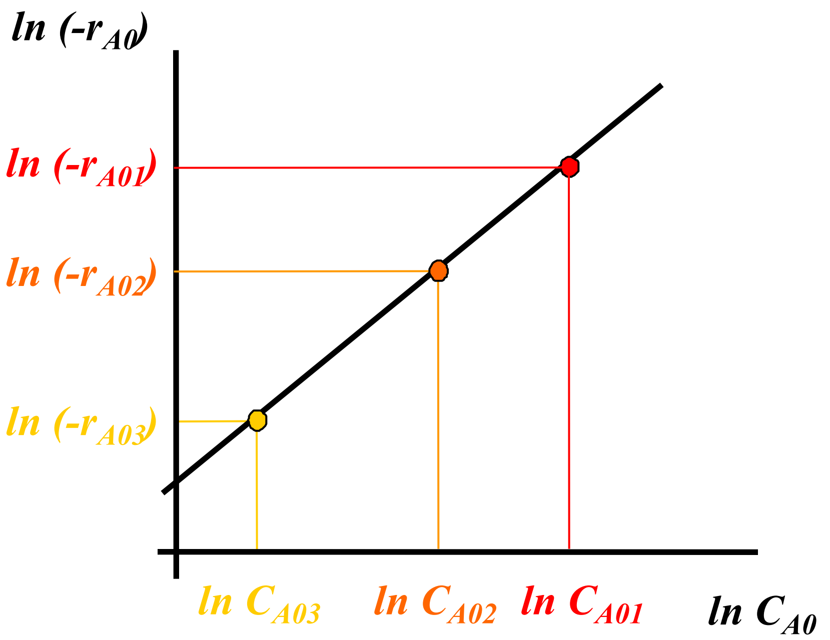
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*



Determinação das velocidades iniciais

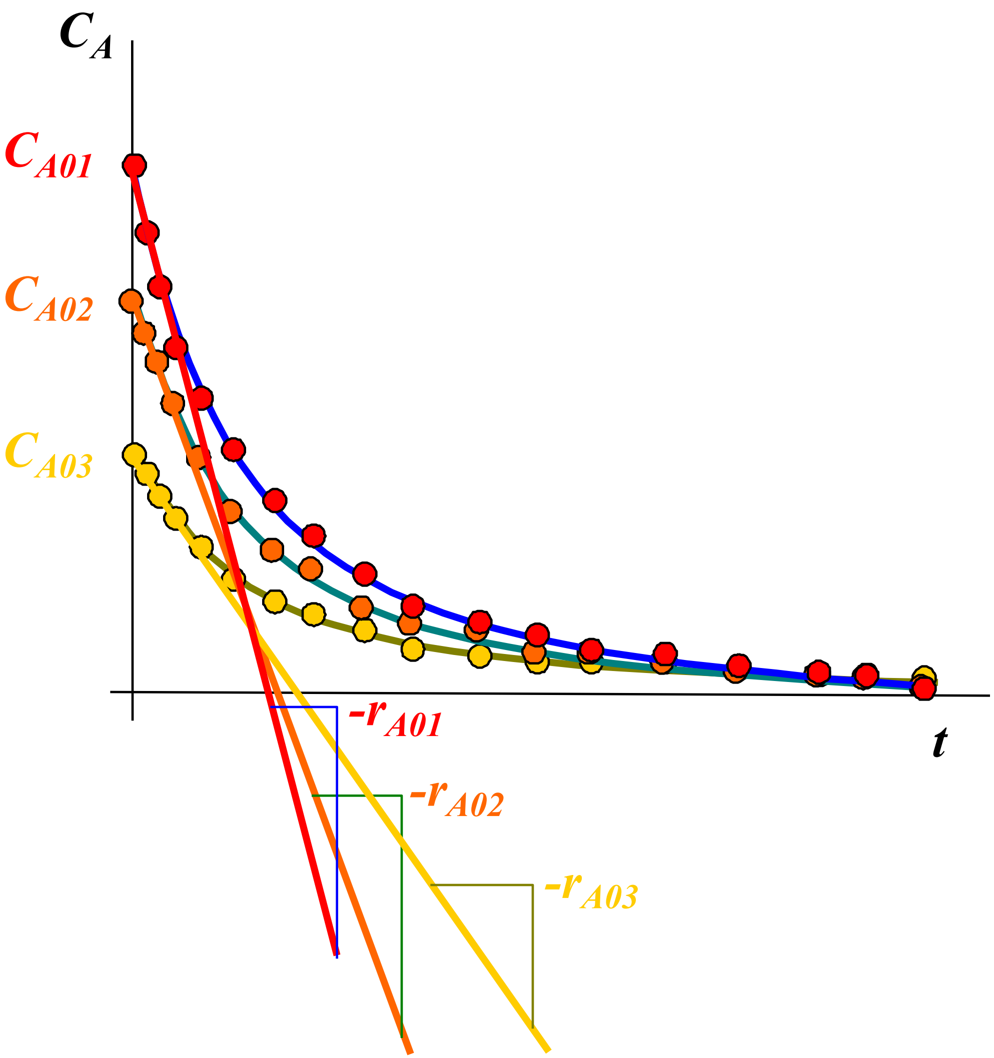
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

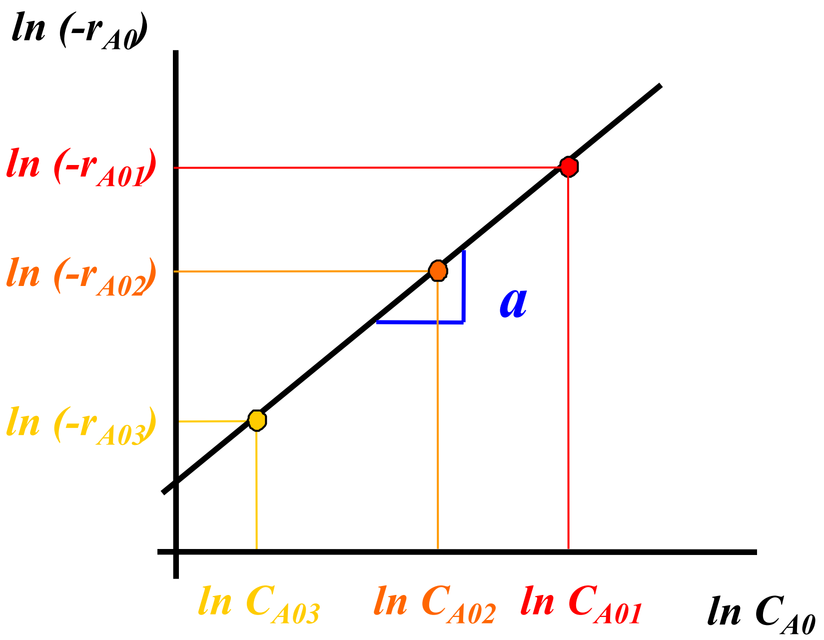




Determinação das velocidades iniciais

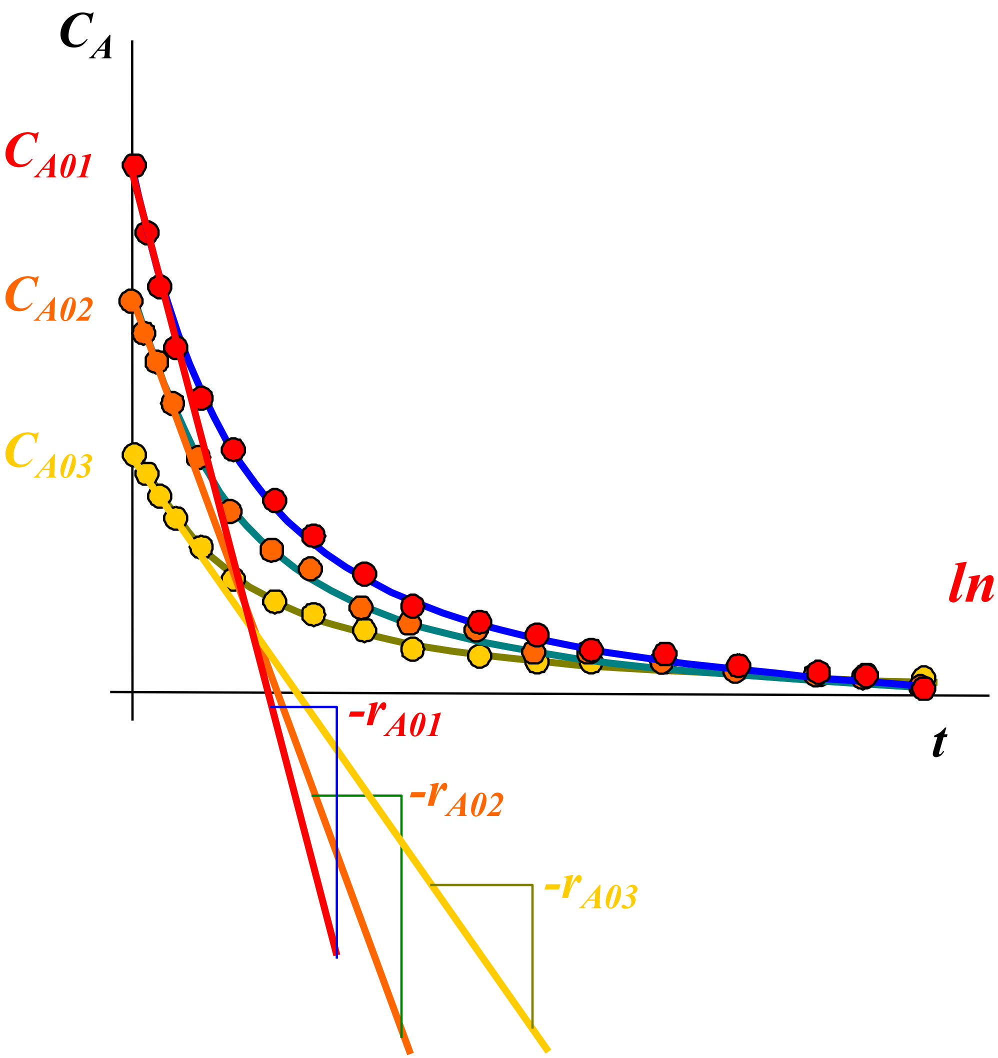
Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*

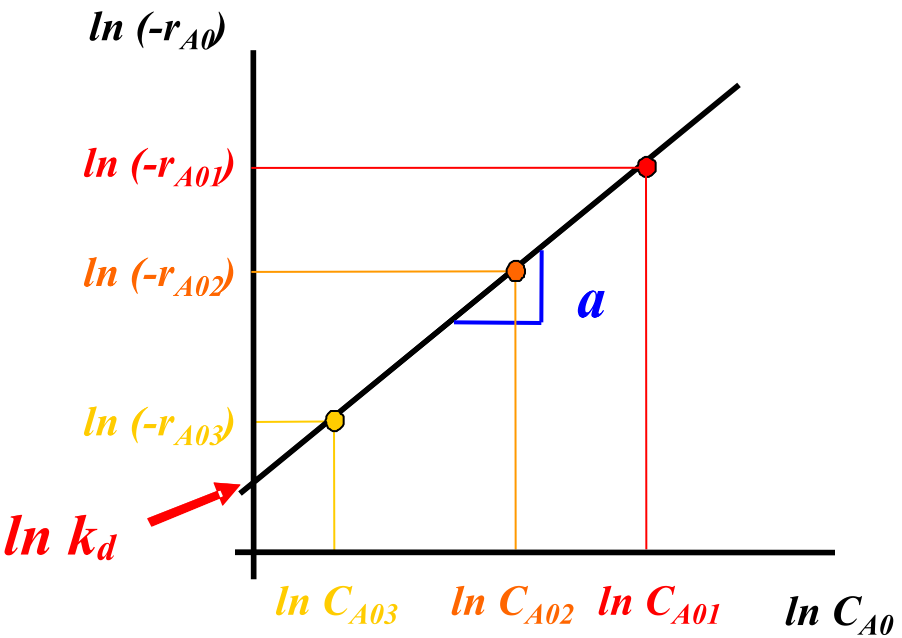




Determinação das velocidades iniciais

Exemplo: dados obtidos em reactor *Batch*





Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ Produtos

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ **Produtos**

Lei cinética (reacção de ordem n):

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ Produtos

Lei cinética (reacção de ordem n): $-r_A = k\,C_A^n$

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ Produtos

Lei cinética (reacção de ordem n): $$-r_A = k\,C_A^n$$

Balanço molar ao reactor *Batch*:

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ **Produtos**

Lei cinética (reacção de ordem n): $$-r_A = k\,C_A^n$$

Balanço molar ao reactor *Batch*: $$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ **Produtos**

Lei cinética (reacção de ordem n): $-r_A = k\,C_A^n$

Balanço molar ao reactor *Batch*: $r_A = \dfrac{dC_A}{dt}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\,C_A^n$$

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ **Produtos**

Lei cinética (reacção de ordem n): $-r_A = k\,C_A^n$

Balanço molar ao reactor *Batch*: $r_A = \dfrac{dC_A}{dt}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\,C_A^n \qquad \therefore \qquad \frac{dC_A}{C_A^n} = -k\,dt$$

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ **Produtos**

Lei cinética (reacção de ordem n): $-r_A = k\,C_A^n$

Balanço molar ao reactor *Batch*: $r_A = \dfrac{dC_A}{dt}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\,C_A^n \qquad \therefore \qquad \frac{dC_A}{C_A^n} = -k\,dt \qquad \therefore \qquad -k\int_0^t dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n}$$

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: **A** $\longrightarrow$ **Produtos**

Lei cinética (reacção de ordem n): $$-r_A = k\,C_A^n$$

Balanço molar ao reactor *Batch*: $$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\,C_A^n \quad \therefore \quad \frac{dC_A}{C_A^n} = -k\,dt \quad \therefore \quad -k\int_0^t dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} \quad \therefore \quad k\int_0^t dt = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{C_A^n}$$

Ordem global de reacção – método dos tempos de meia vida

Tempo de meia vida – $t_{1/2}$ – tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza a metade

Exemplo: $A \longrightarrow$ **Produtos**

Lei cinética (reacção de ordem n): $$-r_A = k\,C_A^n$$

Balanço molar ao reactor *Batch*: $$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k\,C_A^n \qquad \therefore \quad \frac{dC_A}{C_A^n} = -k\,dt \qquad \therefore \quad -k\int_0^t dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} \qquad \therefore \quad k\int_0^t dt = \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{C_A^n}$$

$$\therefore \quad t = \frac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$$

Ao tempo de meia vida:

(1-n) =declive

Ao tempo de meia vida: $$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{t}_{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{A}} = \frac{\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{A}0}}{2}$$

(1-n) =declive

Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \Leftrightarrow C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

(1-n) =declive

Ao tempo de meia vida:

$$t = t_{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad C_A = \frac{C_{A0}}{2}$$

$$t = \frac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)}$$

(1-n) =declive

Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \Leftrightarrow C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n} \cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)}$$

(1-n) =declive

Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \Leftrightarrow C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n} \cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n}\, k(1-n)} C_{A0}^{1-n}$$

(1-n) =declive

Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n} \cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n}\, k(1-n)} C_{A0}^{1-n}$$

$$\therefore \quad \ln t_{1/2} = \ln \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n}\, k(1-n)} + (1-n)\ln C_{A0}$$

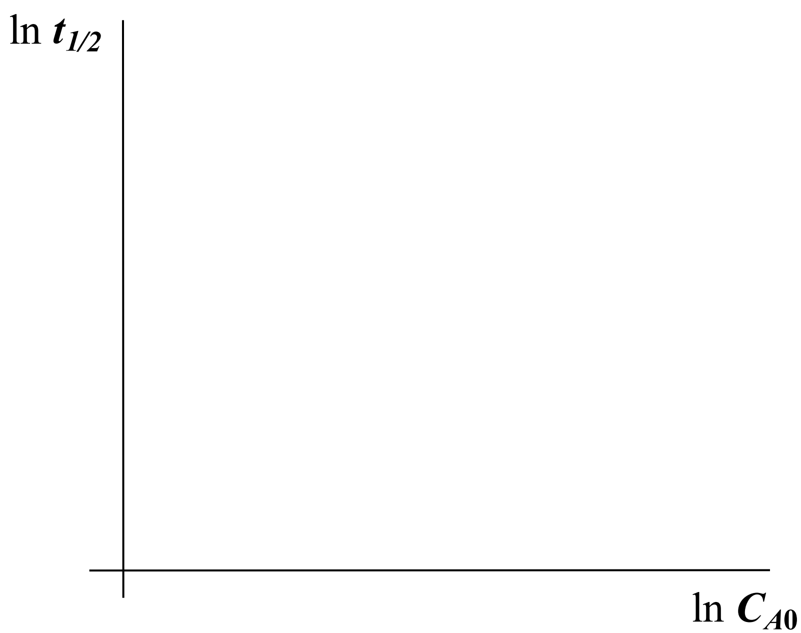
(1-n) =declive

Ao tempo de meia vida: $\quad t = t_{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad C_A = \dfrac{C_{A0}}{2} \qquad\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n} \cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n} k(1-n)} C_{A0}^{1-n}$$

$$\therefore \quad \ln t_{1/2} = \ln \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n} k(1-n)} + (1-n) \ln C_{A0}$$

(1-n) =declive

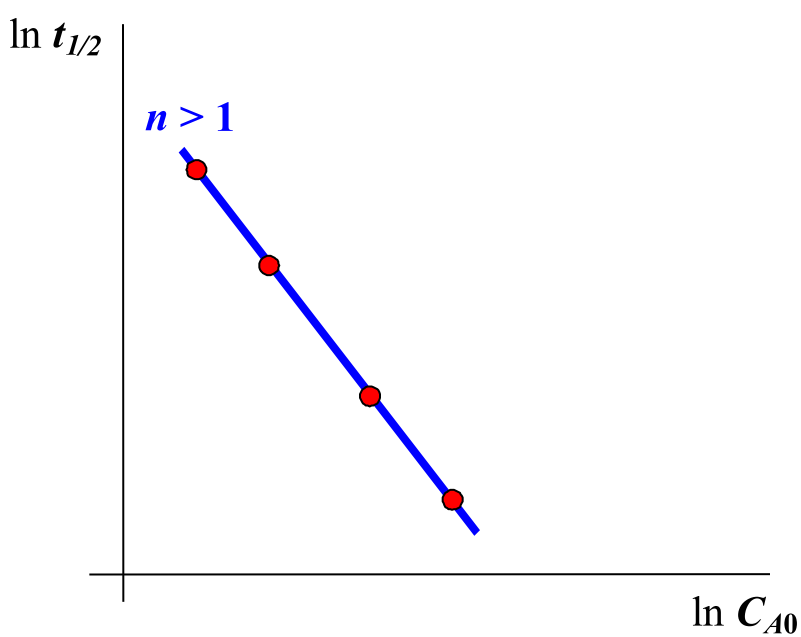


Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \Leftrightarrow C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n}\cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\left(2^{1-n}-1\right)}{2^{1-n}k(1-n)}C_{A0}^{1-n}$$

$$\therefore \quad \ln t_{1/2} = \ln\frac{\left(2^{1-n}-1\right)}{2^{1-n}k(1-n)} + (1-n)\ln C_{A0}$$

(1-n) =declive

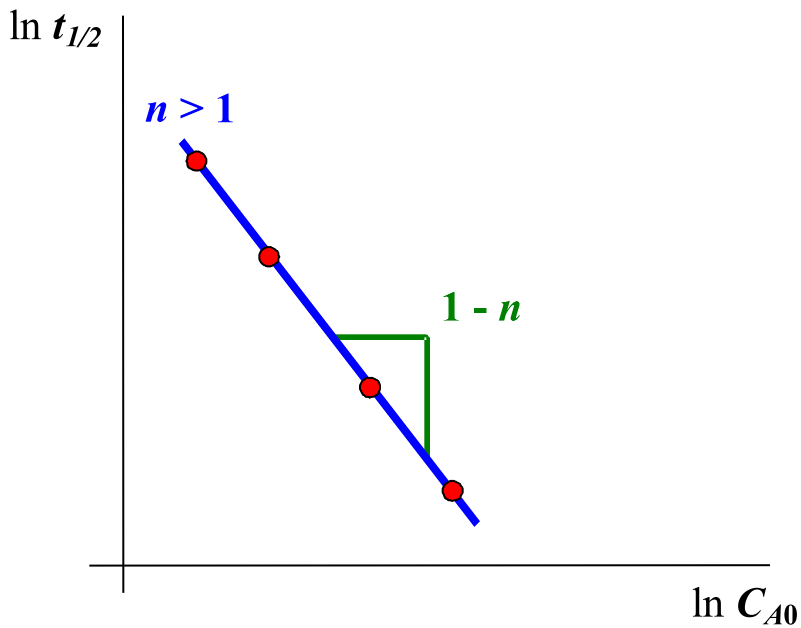


Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \quad \Leftrightarrow \quad C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n} \cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n} k(1-n)} C_{A0}^{1-n}$$

$$\therefore \quad \ln t_{1/2} = \ln \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n} k(1-n)} + (1-n) \ln C_{A0}$$

(1-n) =declive

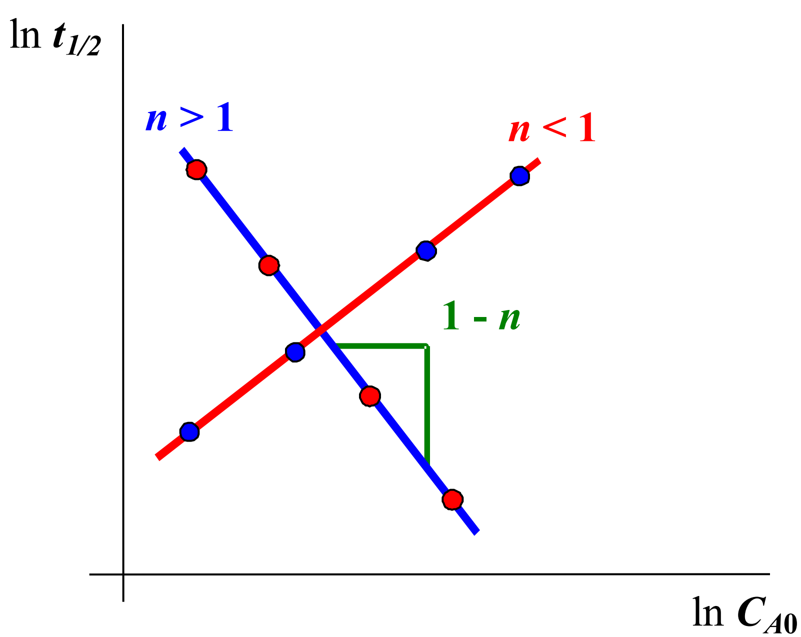


Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \Leftrightarrow C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n}\cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\left(2^{1-n}-1\right)}{2^{1-n}k(1-n)}C_{A0}^{1-n}$$

$$\therefore \quad \ln t_{1/2} = \ln \frac{\left(2^{1-n}-1\right)}{2^{1-n}k(1-n)} + (1-n)\ln C_{A0}$$

(1-n) =declive



Ao tempo de meia vida: $t = t_{1/2} \Leftrightarrow C_A = \dfrac{C_{A0}}{2}$ $\qquad t = \dfrac{C_{A0}^{1-n} - C_A^{1-n}}{k(1-n)}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{C_{A0}^{1-n} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\dfrac{2^{1-n} \cdot C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}} - \dfrac{C_{A0}^{1-n}}{2^{1-n}}}{k(1-n)} = \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n} k(1-n)} C_{A0}^{1-n}$$

$$\therefore \quad \ln t_{1/2} = \ln \frac{\left(2^{1-n} - 1\right)}{2^{1-n} k(1-n)} + (1-n) \ln C_{A0}$$

(1-n) =declive