Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Engenharia Ambiental – 1º semestre - 2019

# PQI 3221:
## CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

## Aula 16



# CINETICA QUIMICA

## Mecanismos de Reação

A equação química balanceada fornece informações sobre o início e o fim da reação.

Já o **Mecanismo de Reação** permite conhecer aspectos estruturais importantes sobre como esta ocorre, ou seja, qual a 'trajetória' cumprida pela reação no processo de conversão de reagentes em produtos.

Essa abordagem será particularmente importante para os casos em que a conversão de reagentes em produtos não ocorrer em mais do que uma etapa

Isso quer dizer que os Mecanismos de Reação fornecem um quadro mais bem detalhado sobre como as ligações químicas dos reagentes se quebram, e como aquelas que originam produtos se formam a medida que a reação avança. Para compreender melhor o conceito de Mecanismo de Reação é preciso no entanto, e preliminarmente, conceituar **Etapa Elementar**

Etapa Elementar: processo cujo desenvolvimento ocorre em etapa única. Assim sendo, a trajetória de uma reação química pode ser representada, no nível molecular, por um conjunto de etapas elementares

Portanto, o Mecanismo de Reação consiste do encadeamento de Etapas Elementares que leva um reagente a se transformar em produto



## Mecanismos de Reação

Em outras palavras, e por exemplo, suponha a reação de formação de $NO_{2(g)}$ a partir de $NO_{(g)}$ e $O_2$:

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

Ela aparenta ocorrer em etapa única mas, conforme a transformação avança é possível identificar a partir de determinações experimentais, a presença de $N_2O_2$ no meio reacional

Essa situação sugere que o processo ocorra segundo um Mecanismo de Reação. Uma possibilidade capaz de explicar tal evolução seria a de descrevê-la sob a forma de duas etapas elementares consecutivas:

Etapa Elementar 1 : $NO + NO \longrightarrow \cancel{N_2O_2}$

Etapa Elementar 2: $\cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ (+)

Reação Global $\mathbf{2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2}$

Se uma transformação ocorre a partir de diferentes etapas elementares, as equações que representam cada um desses estágios devem ser somadas de modo a gerar a Equação Global do processo!

## Etapas Elementares

Quando uma reação ocorre sob a forma de Mecanismo de Reação é natural (e até esperado) que apareçam compostos **intermediários** ao longo das etapas que o constituem

Conceitua-se como intermediários às espécies químicas que fazem parte do Mecanismo de Reação, mas que não irão figurar na Equação Global balanceada do processo. Isso ocorre pelo fato de o intermediário formado em uma (ou mais) etapa(s) elementar(es), ser(em) consumido(s) em outra(s) do Mecanismo de Reação

Em geral isso ocorre na etapa subsequente àquela em que ocorreu sua geração. No entanto, não há impedimento de que um intermediário apareça mais do que uma vez ao longo do Mecanismo de Reação. O que importa, de fato, é que ao final do mecanismo seu balanço material esteja em Estado Estacionário.

Obs.: catalisadores não são intermediários! Eles são introduzidos no sistema, ao invés de serem formados ali.

Etapa Elementar 1 : $NO + NO \longrightarrow N_2O_2$

(+)

Etapa Elementar 2: $N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$

Reação Global $\mathbf{2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2}$



## Variação de Energia ao longo de uma reação: Processo com Múltiplas Etapas

Suponha o processo de formação de $HCl_{(g)}$ a partir de $H_2$ e ICl, ambos também em fase gasosa.
As determinações experimentais exploratórias realizadas durante a evolução dessa transformação sugeriram que a mesma ocorra sob a forma de um Mecanismo de Reação.

Tendo em vista as características dos intermediários identificados, uma possibilidade bastante plausível seria que o mecanismo fosse composto por duas etapas elementares com as seguintes características:

Etapa Elementar 1: $H_{2(g)} + 2ICl_{(g)} \longrightarrow HCl_{(g)} + HI_{(g)} + ICl_{(g)}$

(+)

Etapa Elementar 2: $HCl_{(g)} + HI_{(g)} + ICl_{(g)} \longrightarrow I_{2(g)} + 2HCl_{(g)}$

Reação Global $H_{2(g)} + 2ICl_{(g)} \longrightarrow I_{2(g)} + 2HCl_{(g)}$

## Variação de Energia ao longo de uma reação: Processo com Múltiplas Etapas

Olhando com mais cuidado, nota-se, porém, que essa rota de obtenção de $HCl_{(g)}$ apresenta características ligeiramente diferentes daquelas que se podia observar a primeira vista

Ao retirar amostras do reator com frequência maior do que a anterior os pesquisadores que avaliavam o processo perceberam a presença de compostos não identificados nas determinações preliminares. Essa situação foi atribuída ao caráter de instabilidade que estes apresentam!

Uma análise mais cuidadosa revelou se tratarem de **Complexos Ativos**, gerados apenas no Estado de Transição. Esse achado revê o equacionamento do Mecanismo de Reação que, por conta disso, passou a ter quatro etapas elementares

Etapa Elementar 1: $H_{2(g)} + 2ICl_{(g)} \longrightarrow$ X (= Estado de Transição 1)

Etapa Elementar 2: X (= Estado de Transição 1) $\longrightarrow HCl_{(g)} + HI_{(g)} + ICl_{(g)}$ (+)

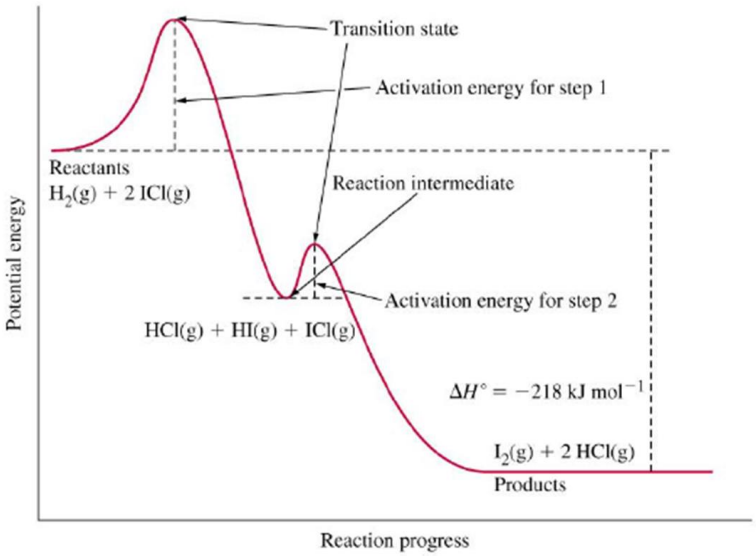
Etapa Elementar 3: $HCl_{(g)} + HI_{(g)} + ICl_{(g)} \longrightarrow$ Y (= Estado de Transição 2)

Etapa Elementar 4: Y (= Estado de Transição 2) $\longrightarrow I_{2(g)} + 2HCl_{(g)}$

Reação Global $H_{2(g)} + 2ICl_{(g)} \longrightarrow I_{2(g)} + 2HCl_{(g)}$



## Variação de Energia ao longo de uma reação: Processo com Múltiplas Etapas



## Molecularidade

Denomina-se Molecularidade ao número de moléculas reagentes presentes em uma etapa elementar. Assim sendo, serão chamados de processos do tipo:

Unimolecular: aqueles cuja(s) etapa(s) elementar(es) envolve(m) uma molécula

Bimolecular: aqueles cuja(s) etapa(s) elementar(es) envolve(m) duas moléculas

Termolecular: aqueles cuja(s) etapa(s) elementar(es) envolve(m) três moléculas

Observação:
Não é comum vermos processos termoleculares. Estatísticamente, a ocorrência dos mesmos é improvável!

A lei de velocidade para uma etapa elementar é determinada por sua Molecularidade. Assim e, em linhas gerais:

Processos unimoleculares são de 1ª Ordem, e assim, sucessivamente,

Processos bimoleculares são de 2ª Ordem e

Processos termoleculares são de 3ª Ordem (...)



## Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Leis de velocidade para mecanismos de várias etapas

TABELA 14.3 Etapas elementares e suas leis de velocidade

| Molecularidade | Etapa elementar | Lei de velocidade |
|---|---|---|
| *Uni*molecular | $A \longrightarrow$ produtos | Velocidade = $k[A]$ |
| *Bi*molecular | $A + A \longrightarrow$ produtos | Velocidade = $k[A]^2$ |
| *Bi*molecular | $A + B \longrightarrow$ produtos | Velocidade = $k[A][B]$ |
| *Ter*molecular | $A + A + A \longrightarrow$ produtos | Velocidade = $k[A]^3$ |
| *Ter*molecular | $A + A + B \longrightarrow$ produtos | Velocidade = $k[A]^2[B]$ |
| *Ter*molecular | $A + B + C \longrightarrow$ produtos | Velocidade = $k[A][B][C]$ |

## Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Em processos de transformação que ocorrem segundo diferentes etapas, é usual que uma delas seja mais lenta do que as demais. Por conta disso, a etapa em questão costuma ser determinante para a velocidade global da reação

A velocidade global não poderá ser superior a velocidade da etapa elementar mais lenta do mecanismo que descreve o processo. Portanto, é plausível afirmar que esta etapa governa a cinética global da reação

Exemplo: considere-se a reação em fase gasosa de produção de oxido de nitrogênio e gás carbônico a partir de dióxido de nitrogênio e monóxido de carbono. Sabe-se que essa transformação ocorre segundo um mecanismo de reação, cuja expressão global aparece indicada a seguir:

$$NO_{2(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

Após a realização de determinações empíricas, foi possível perceber que a Lei de Velocidade Global ($r_{global}$) do processo será de 2ª. ordem com relação a $NO_2$ e que CO não influi na cinética da transformação

Assim,

$$r_{global} = k[NO_2]^2$$



## Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Ensaios laboratoriais mais acurados indicaram que o mecanismo de reação compreende duas etapas elementares. São elas:

Etapa Elementar EE1:

$$NO_{2(g)} + NO_{2(g)} \longrightarrow NO_{3(g)} + NO_{(g)} \qquad r_{EE1} = k_1[NO_2]^2$$

Etapa Elementar EE2:

$$NO_{3(g)} + CO_{(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} + CO_{2(g)} \qquad r_{EE2} = k_2[NO_3][CO]$$

Note que nesse arranjo, $NO_3$ se configura como um intermediário de processo. Por conta disso, ele é gerado em EE1 na mesma proporção que será consumido depois em EE2. Essa condição projeta:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0$$

Ou seja, o balanço está em Estado Estacionário com relação a $[NO_3]$!

## Mecanismos de Reação com Varias Etapas

A partir dessas observações, formulou-se uma proposta capaz de explicar o funcionamento do Mecanismo de Reação. Esta se baseia nas seguintes condicionantes:

$$Ea_{EE1} > Ea_{EE2} \quad \rightarrow \quad k_1 < k_2$$

Assim sendo,

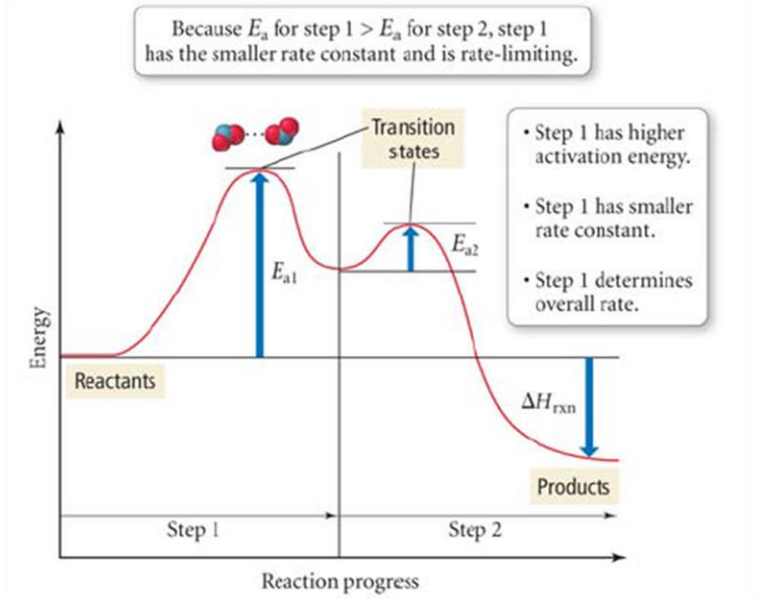
$$r_{EE1} < r_{EE2}$$

Por conta disso,

EE1 = Etapa Elementar determinante do mecanismo

Logo,
a lei de velocidade de EE1 influencia de tal forma a lei de velocidade global da reação que se poderia afirmar que

$$r_{EE1} \rightarrow r_{global}$$



## Diagrama de Energia para Mecanismo com duas etapas elementares