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

# PQI 3221:
## CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

## Aula 18



# CINETICA QUIMICA

## Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Problema:

Experimentos realizados '*in vitro*' a partir de amostras de sequenciamento genético sugerem que o processo de renaturação de uma hélice dupla de DNA a partir das suas cadeias constituintes apresente o seguinte mecanismo

$$A + B \rightleftharpoons \textit{Hélice Instável} \qquad \text{(reação rápida)}$$

$$\textit{Hélice Instável} \longrightarrow \textit{Hélice Estável} \qquad \text{(reação lenta)}$$

Tendo em vista as informações apresentadas acima, pede-se:

a) Deduzir a provável Lei de Velocidade Global de formação da hélice estável de DNA pelo método trivial;
b) Repita o processo pelo método rigoroso. Quais as diferenças dessa abordagem com relação a anterior
c) Que sugestão você daria para que o processo se tornasse mais eficiente?
d) O valor da ordem global de reação

Faça as hipóteses que julgar necessárias para embasar seu raciocínio



## Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Problema:

Considere o mecanismo genérico de reação que transforma A em P, o qual, de sua parte, é constituído pelas Etapas Elementares que indicadas a seguir. Após ensaios experimentais sabe-se que as transformações de A em B e de B em D são etapas rápidas do mecanismo. O mesmo porém, não pode ser dito para a transformação de D em produto.

$$\text{Etapa Elementar 1:} \quad A \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$\text{Etapa Elementar 2:} \quad B + C \underset{k_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} D + C$$

$$\text{Etapa Elementar 3:} \quad D \xrightarrow{k_3} P$$

Pede-se:

a) Para essas condições, determine a expressão de velocidade global para a reação. Justifique sua resposta a partir de hipóteses que respaldem o raciocínio;

b) Ensaios laboratoriais adicionais foram realizados em condições de pressão mais elevadas. Nessa situação, muito embora os equilíbrios das etapas EE1 e EE2 se mantivessem intactos e EE3 permanecesse sendo a única etapa lenta do processo, percebeu-se a presença de uma espécie química E no meio reacional. Essa constatação ocorreu conjuntamente à de uma diminuição mais acentuada de D do que se percebera nos testes anteriores. Admitindo que a reação complementar também fosse rápida qual a expressão de velocidade global para a formação de P quando a geração e os consumos de D se equilibrassem?

c) Para o caso do item (b), qual a influência da reação complementar no valor de $r_{global}$?