Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

Mecanismos complexos – aproximações

Para reações genéricas:

$$2A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C \xrightarrow{k_2} D + E \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} F$$

Intermediário de reação

W. Piang-Siong et al. / Industrial Crops and Products 35 (2012) 203–210

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

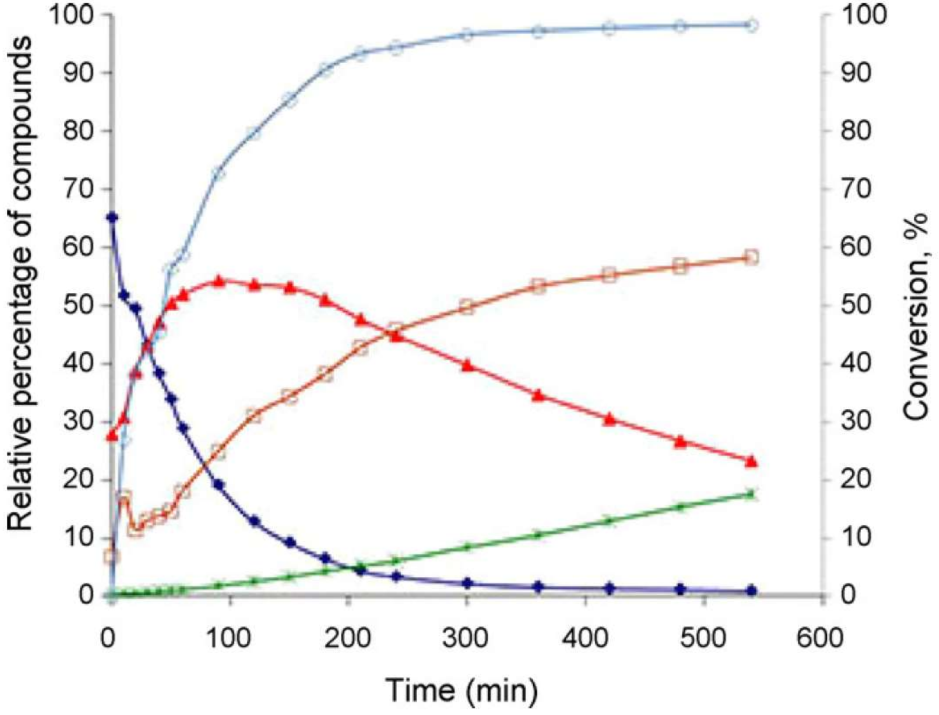
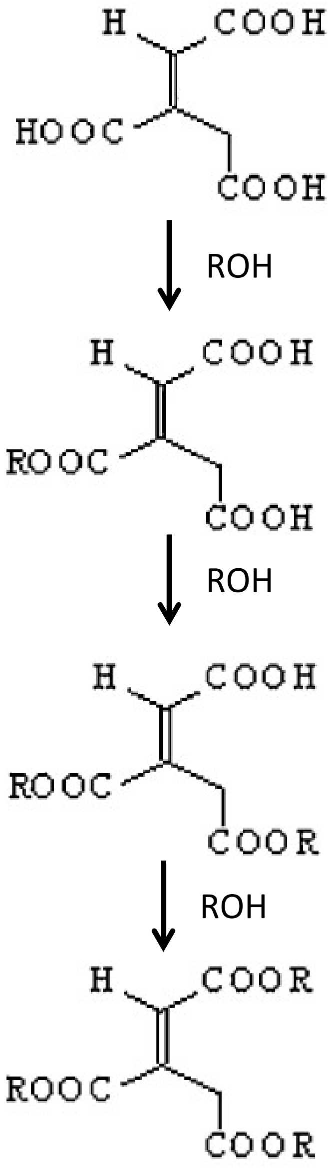


Fig. 8. Esterification of aconitic acid catalyzed by ion-exchange resin, according to method 2 (♦: AA; ▲: MIA; □: DIA; ×: TIA; ○: conversion).



Intermediário de reação

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_a} \mathrm{I} \xrightarrow{k_b} \mathrm{P}$$

Considere $t_0 = 0$ e
$[I]_0 = 0$

Encontre
$[A](t), [I](t)$ e $[P](t)$

$$\begin{cases} \dfrac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \\[2ex] \dfrac{d[I]}{dt} = +k_a[A] - k_b[I] \\[2ex] \dfrac{d[P]}{dt} = +k_b[I] \end{cases}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

Intermediário de reação

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$\frac{d[I]}{dt} = +k_a[A] - k_b[I]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

⇨

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

Se $\frac{dy}{dx} + yf(x) = g(x)$, $y = [I], x = t, f(x) = k_b$ e $g(x) = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$

$$e^{\int f(x)dx} y = \int e^{\int f(x)dx} g(x)dx + C$$

$$e^{\int k_b dt}[I] = \int e^{\int k_b dt} k_a[A]_0 e^{-k_a t} dt + C$$

Intermediário de reação

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

$$e^{\int k_b dt}[I] = \int e^{\int k_b dt}\, k_a[A]_0 e^{-k_a t} dt + C$$

$$[I]e^{k_b t} = \int k_a[A]_0 e^{(kb - k_a)t} dt + C$$

$$[I]e^{k_b t} = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a} e^{(k_b - k_a)t} + C$$

Intermediário de reação

$$[I]e^{\cancel{k_b}t} = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}e^{(\cancel{k_b}-k_a)t} + C$$

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$[I] = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}e^{-k_at} + C, \quad C = -\frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}e^{-k_bt}$$

Pois $[I]_0 = 0$ e $[I]_t = 0$ se $k_b = k_a$

$$[I] = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}e^{-k_at} - \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}e^{-k_bt}$$

Intermediário de reação

$$[I] = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}\left(e^{-k_a t} - e^{-k_b t}\right)$$

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

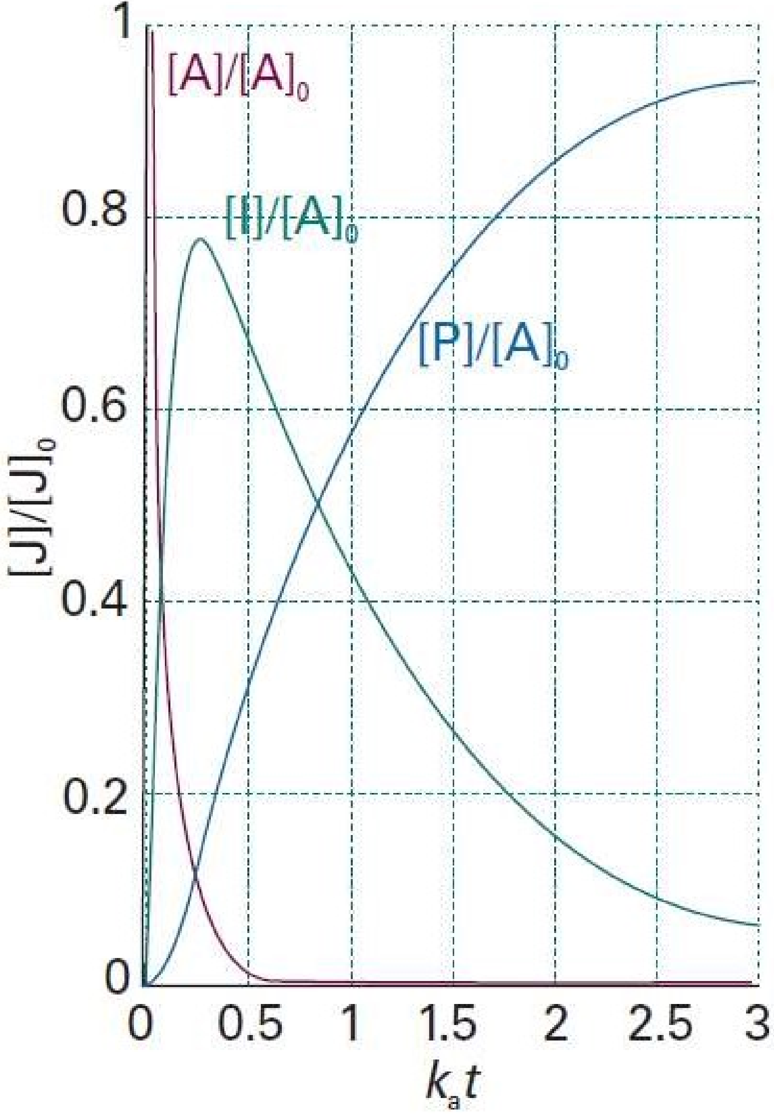
Por balanço de massa $[A]_0 = [P] + [A] + [I] = 0$

$$[P] = [A]_0\left\{1 + \frac{k_a e^{-k_a t} - \ k_b e^{-k_b t}}{k_b - k_a}\right\}$$

$$[A] = \ [A]_0 e^{-k_a t}$$

Intermediário de reação

$k_a = 10k_b$



$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

$$[I] = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}(e^{-k_a t} - e^{-k_b t})$$

$$[P] = [A]_0 \left\{1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a}\right\}$$

É possível encontrar t_{max} e $[I]_{max}$?

Intermediário de reação

Considere $k_a >> k_b$

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$[I] = \frac{k_a[A]_0}{k_b - k_a}(e^{-k_a t} - e^{-k_b t})$$

$$\lim_{k_a \to \infty}[I] = \underbrace{\frac{k_a}{k_b - k_a}}_{\frac{k_a}{-k_a}}\underbrace{[A]_0}_{[I]_0}(\underbrace{e^{-k_a t}}_{0} - e^{-k_b t})$$

$$\lim_{k_a \to \infty}[I] = [I]_0 e^{-k_b t}$$

Intermediário de reação

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

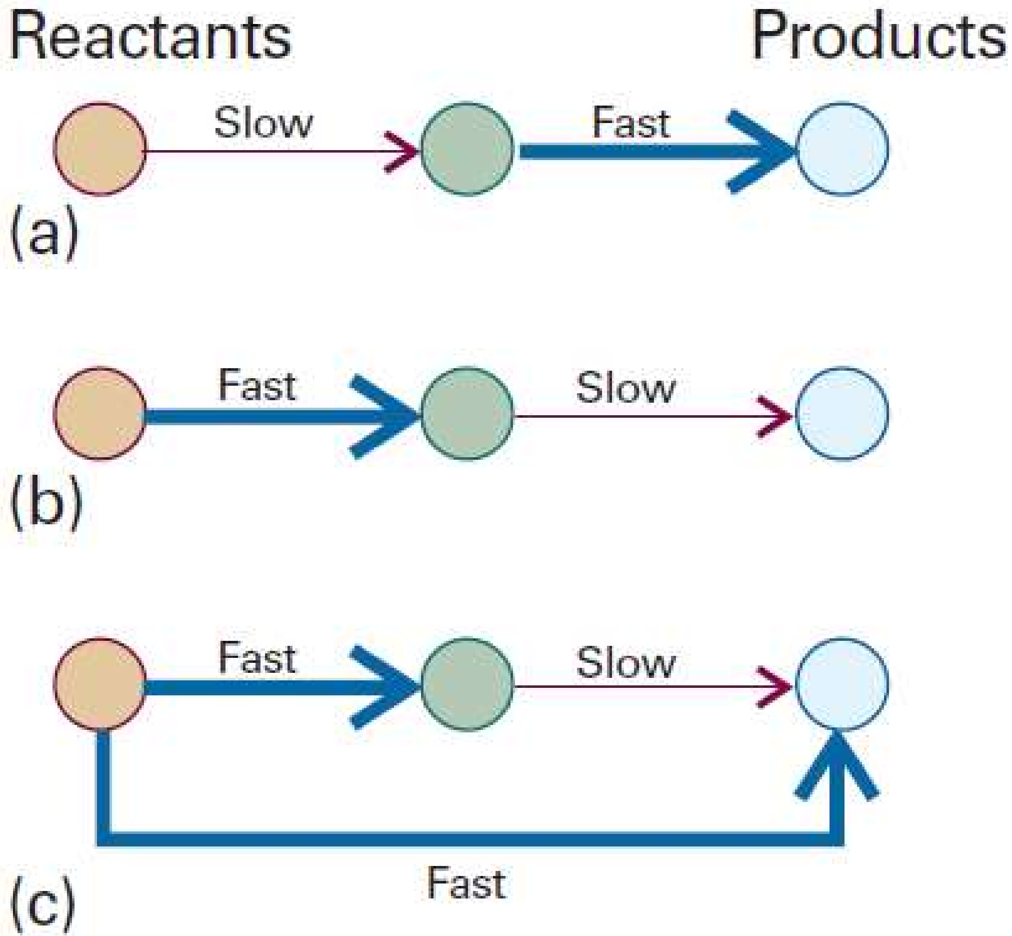
Considere $k_b >> k_a$

$$[P] = [A]_0 \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\}$$

$$\lim_{k_b \to \infty} [P] = [A]_0 \left\{ 1 + \frac{\cancelto{0}{k_a e^{-k_b t}} - k_b e^{-k_a t}}{\cancelto{k_b}{k_b - k_a}} \right\}$$

$$\lim_{k_b \to \infty} [P] = [A]_0 \left(1 - e^{-k_a t} \right)$$

Etapa determinante da reação



$k_b >> k_a$

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$\lim_{k_a \to \infty} [P] = [A]_0 (1 - e^{-k_b t})$$

Estado estacionário

$$A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$$

Considere $t_0 = 0$ e $[I]_0 = 0$

Encontre $[A](t), [I](t)$ e $[P](t)$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_a[A] \\ \frac{d[I]}{dt} &= +k_a[A] - k_b[I] \\ \frac{d[P]}{dt} &= +k_b[I] \end{aligned} \right.$$

$$\boxed{\frac{d[I]}{dt} = 0} = +k_a[A] - k_b[I]$$

Estado estacionário

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 = +k_a[A] - k_b[I]$$

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_a} \mathrm{I} \xrightarrow{k_b} \mathrm{P}$$

$$k_a[A] = k_b[I] \quad \Rightarrow \quad [I] = \frac{k_a[A]}{k_b}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = +k_b[I] = k_b \frac{k_a[A]}{k_b}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

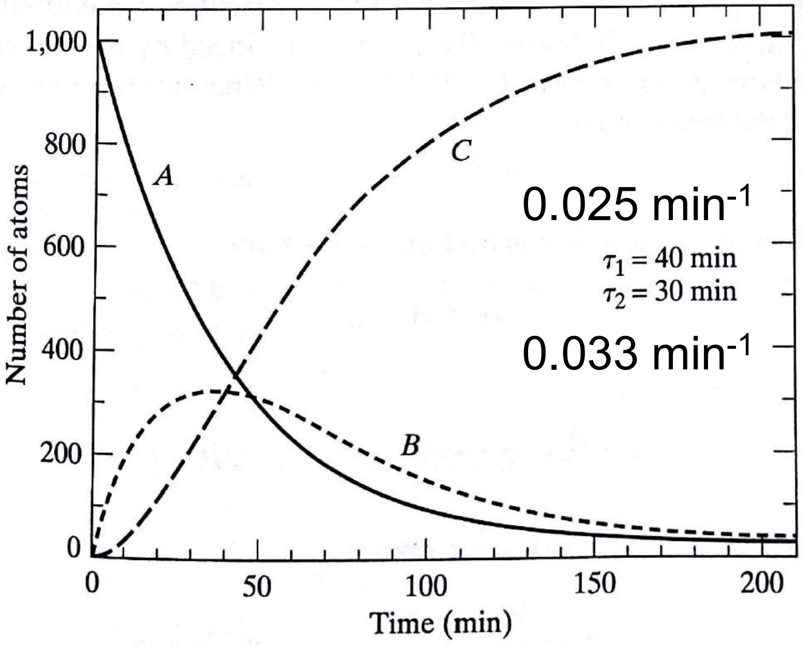
$$\Downarrow$$

$$[P] = [A]_0(1 - e^{-k_a t})$$

Vale para k_b grande: formação = consumo

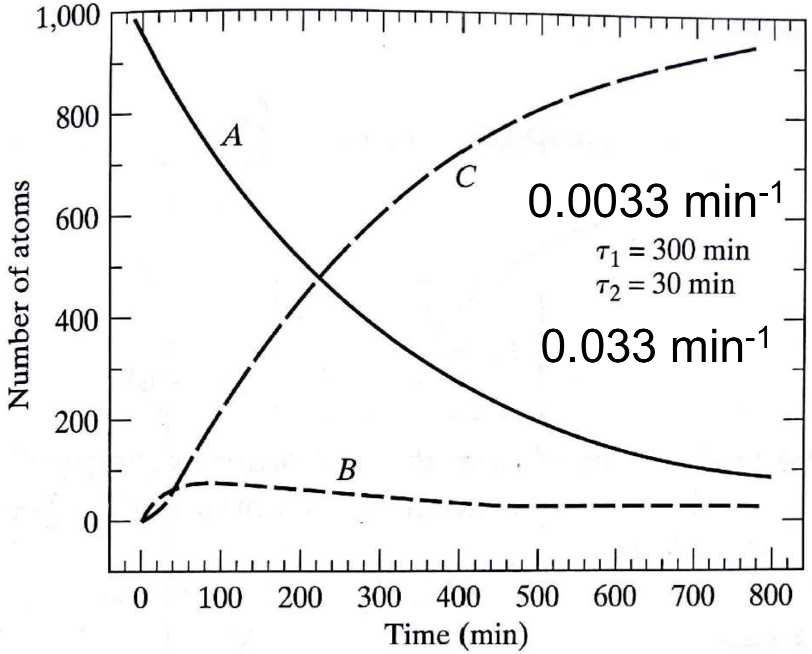
Estado estacionário - teste

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$



0.025 min^{-1}

0.033 min^{-1}

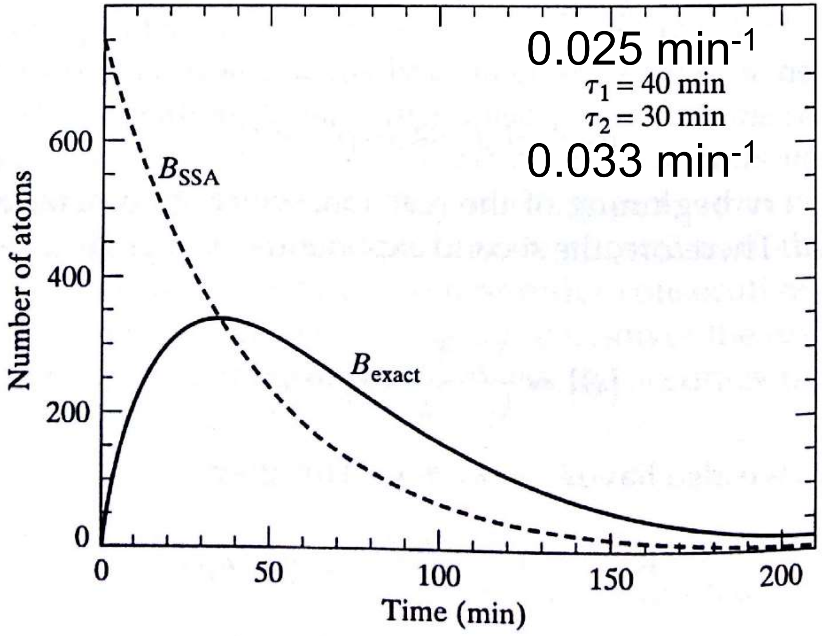


0.0033 min^{-1}

0.033 min^{-1}

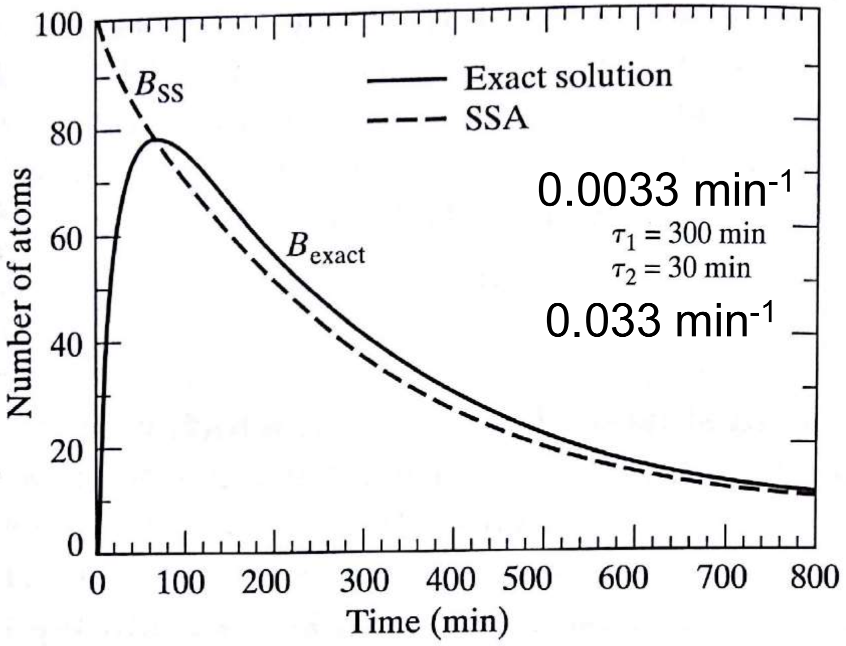
Estado estacionário - teste

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$



0.025 min^{-1}

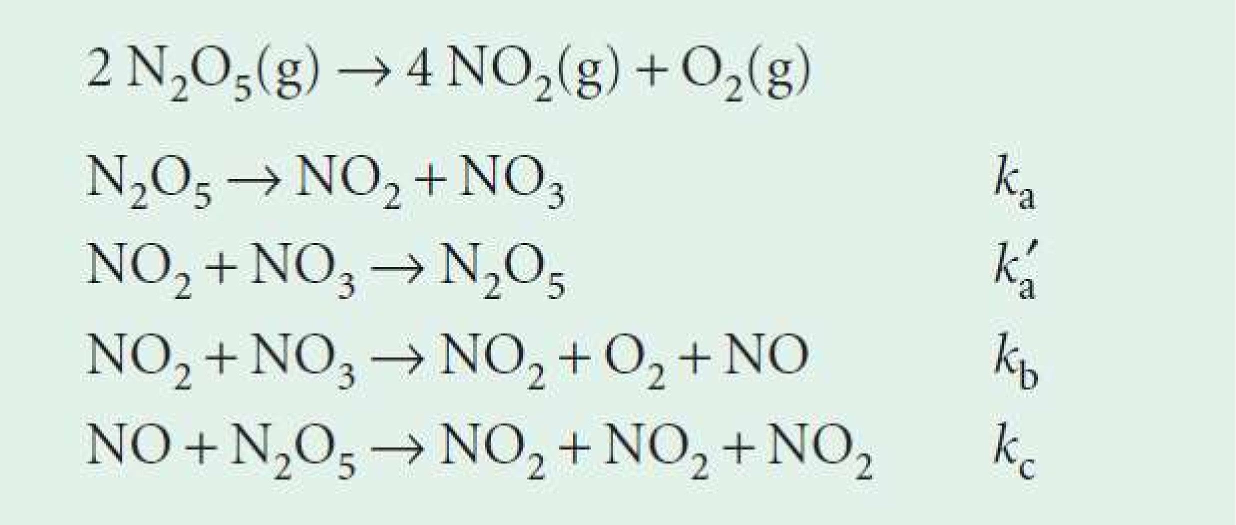
0.033 min^{-1}



0.0033 min^{-1}

0.033 min^{-1}

Decomposição do N_2O_5



$2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$	
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	k_a
$NO_2 + NO_3 \rightarrow N_2O_5$	k_a'
$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + NO$	k_b
$NO + N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_2 + NO_2$	k_c

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = ?$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = +ka[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - kb[NO_2][NO_3] \approx 0 \quad \text{I}$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = +kb[NO_2][NO_3] - kc[NO][N_2O_5] \approx 0 \quad \text{II}$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -ka[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - kc[NO][N_2O_5]$$

Decomposição do N_2O_5

I $k_a[N_2O_5] - k'_a[NO_2][NO_3] - kb[NO_2][NO_3] = 0$ ➡

➡ $-kb[NO_2][NO_3] = -k_a[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3]$

II $kb[NO_2][NO_3] - kc[NO][N_2O_5] = 0$ ➡ $kb[NO_2][NO_3] = kc[NO][N_2O_5]$

Substituindo I e II na expressão de

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -ka[N_2O_5] - \; k'_a[NO_2][NO_3] - kc[NO][N_2O_5]$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -2k_c[NO][N_2O_5]$$

I $-kb[NO_2][NO_3] = -k_a[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3]$

$$+k_a[N_2O_5] = +kb[NO_2][NO_3] + k'_a[NO_2][NO_3]$$

$$k_a[N_2O_5] = (k_b + k'_a)[NO_2][NO_3] \quad \Rightarrow \quad [NO_2][NO_3] = \frac{k_a}{(k_b + k'_a)}[N_2O_5]$$

II $kb[NO_2][NO_3] = kc[NO][N_2O_5]$

$$-k_c[NO][N_2O_5] = -ka[N_2O_5] + k'_a[NO_2][NO_3]$$

$$-k_c[NO][N_2O_5] = -ka[N_2O_5] + k'_a\frac{k_a}{(k_b+k'_a)}[N_2O_5]$$

$$-k_c[NO][N_2O_5] = -ka[N_2O_5] + k'_a \frac{k_a}{(k_b+k'_a)}[N_2O_5]$$

$$-k_c[NO][N_2O_5] = \left(-ka + \frac{k'_a k_a}{(k_b+k'_a)}\right)[N_2O_5]$$

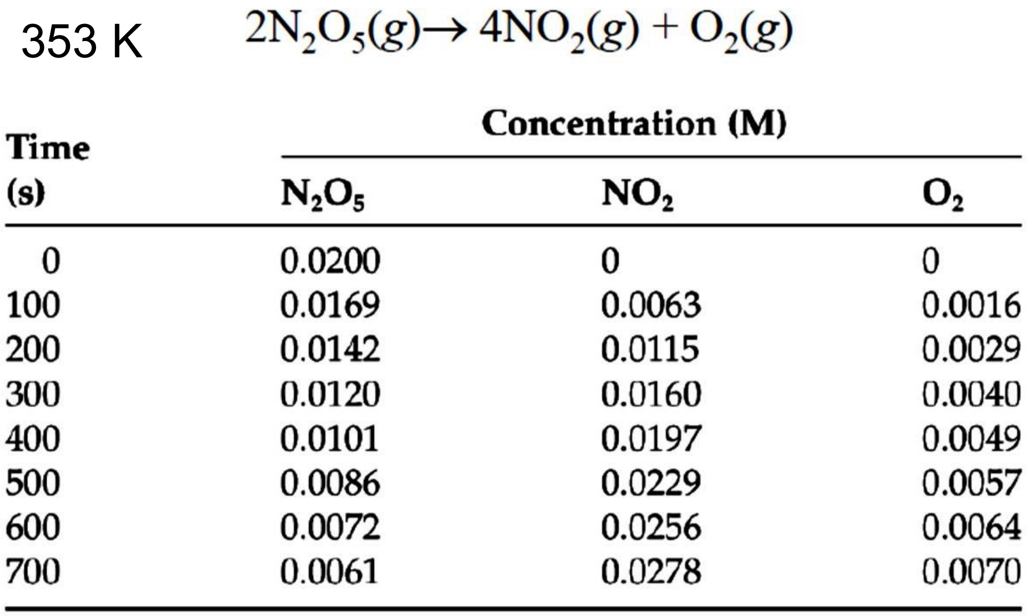
$$-k_c[NO][N_2O_5] = \left(\frac{-ka\left(k_b+k'_a\right)}{(k_b+k'_a)} + \frac{k'_a k_a}{(k_b+k'_a)}\right)[N_2O_5]$$

$$-k_c[NO][N_2O_5] = \left(-\frac{k_a k_b}{(k_b+k'_a)} - \frac{k'_a k_a}{(k_b+k'_a)} + \frac{k'_a k_a}{(k_b+k'_a)}\right)[N_2O_5]$$

$$\left.\begin{aligned} -k_c[NO][N_2O_5] &= \left(-\frac{k_a k_b}{(k_b+k'_a)}\right)[N_2O_5] \\ \frac{d[N_2O_5]}{dt} &= -2k_c[NO][N_2O_5] \end{aligned}\right\} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = -2\left(\frac{k_a k_b}{(k_b + k'_a)}\right)[N_2O_5]$$

Decomposição do N_2O_5

353 K



$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$

Time (s)	Concentration (M) N_2O_5	NO_2	O_2
0	0.0200	0	0
100	0.0169	0.0063	0.0016
200	0.0142	0.0115	0.0029
300	0.0120	0.0160	0.0040
400	0.0101	0.0197	0.0049
500	0.0086	0.0229	0.0057
600	0.0072	0.0256	0.0064
700	0.0061	0.0278	0.0070

Chemistry - McMurray & Fay

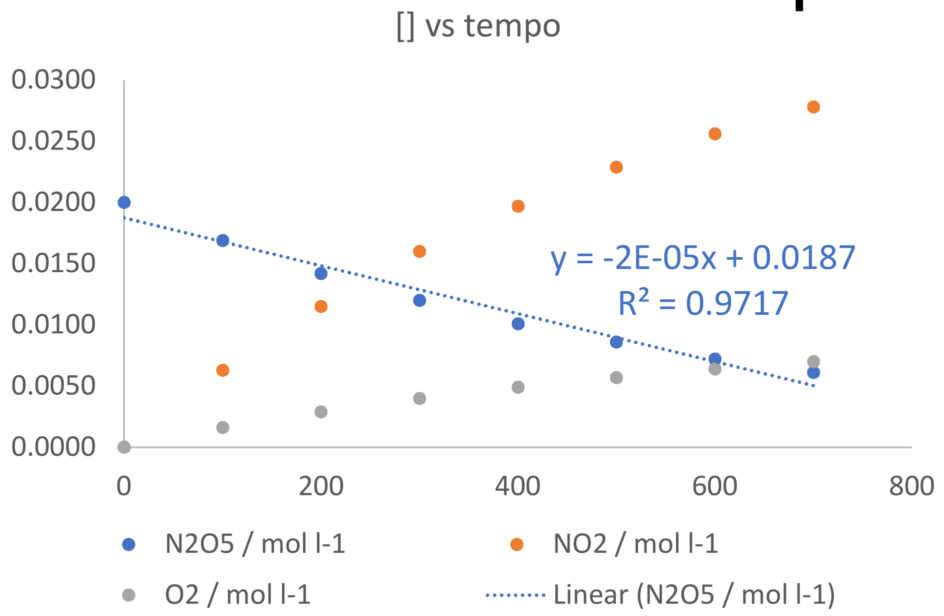
$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -2\left(\frac{ka\,kb}{ka' + kb}\right)[N_2O_5]$$

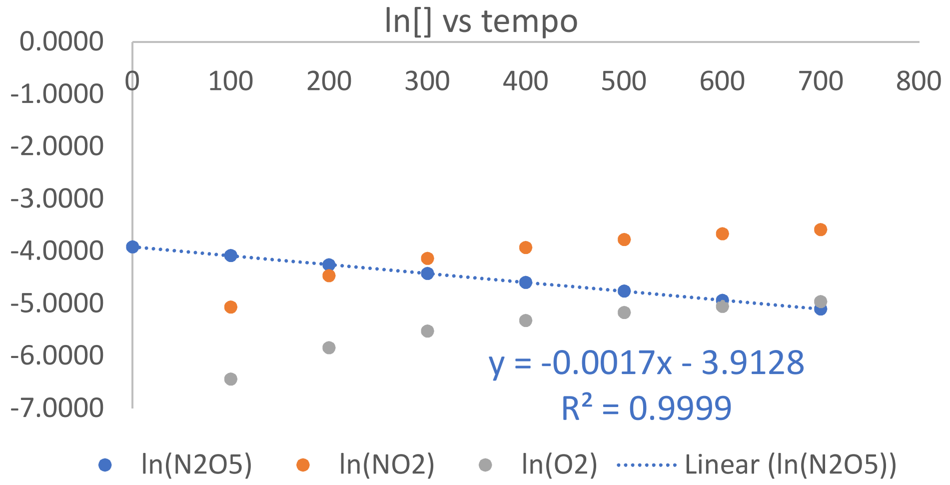
$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k^*[N_2O_5]$$

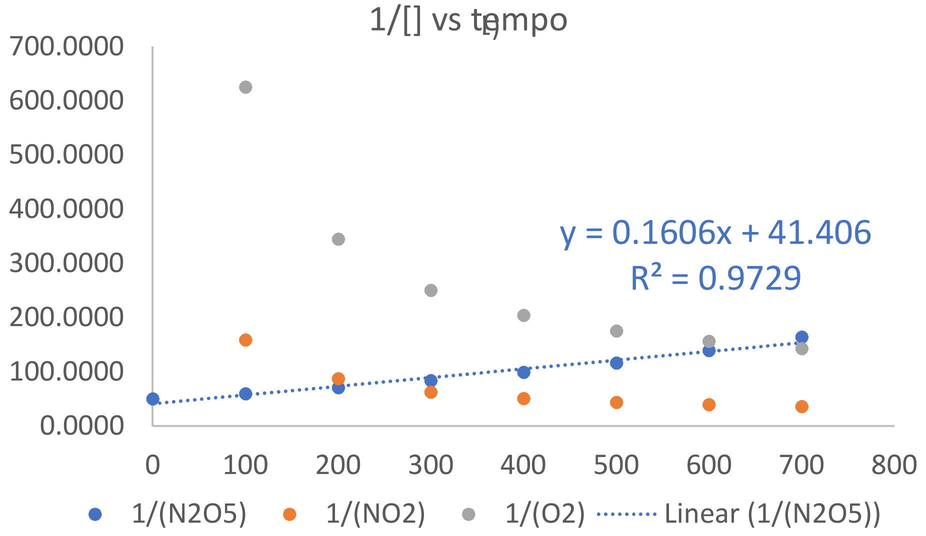
Como verificar validade?

Diversos experimentos
Concentrações iniciais diferentes
Temperaturas diferentes
Avaliar reações elementares separadamente

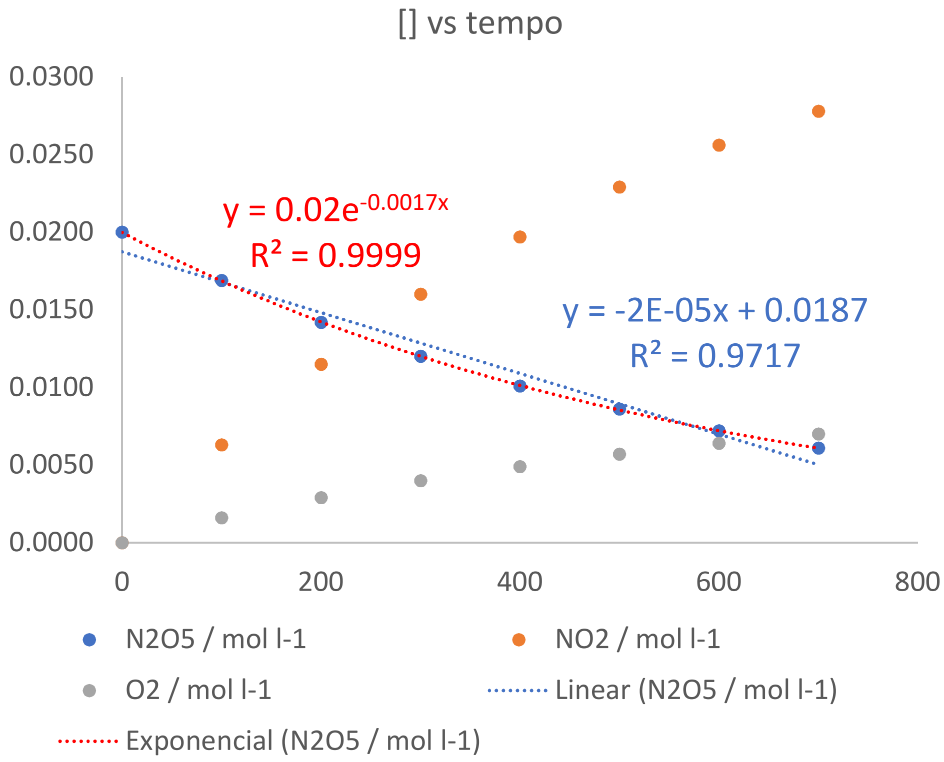
Decomposição do N_2O_5

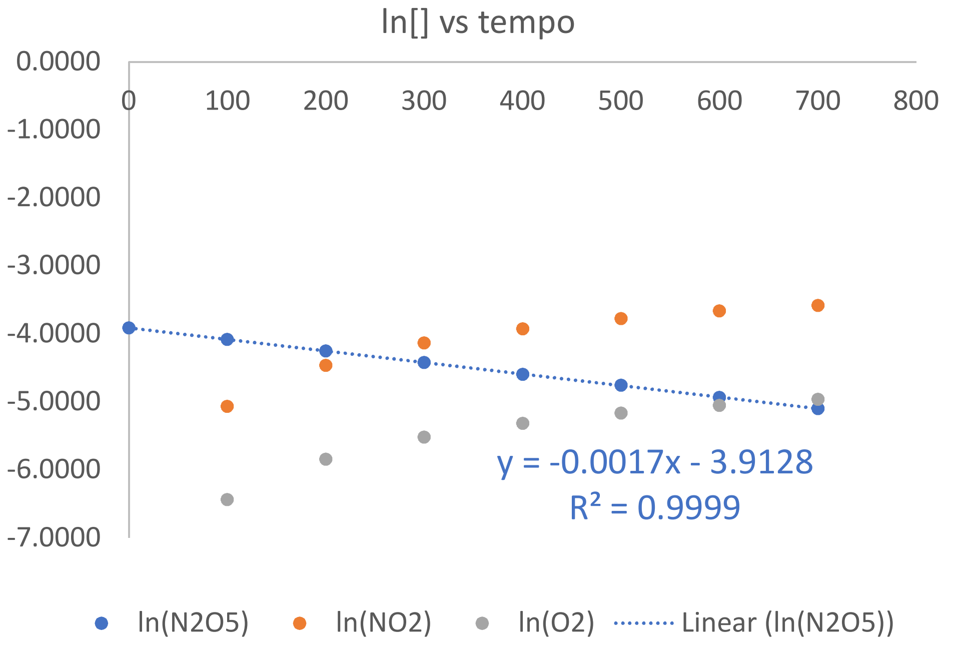






Decomposição do N_2O_5





$$2\ (ka\ kb/ka' + kb) = 4{,}8\ 10^{-5}\ s^{-1}$$

298 K $$exp = 3{,}4\ 10^{-5}\ s^{-1}$$

https://kinetics.nist.gov/kinetics/

Pré-equilíbrio

$$A+B \underset{k_{a'}}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} I \xrightarrow{k_b} P$$

$$\frac{d[P]}{dt} = +k_b[I]$$

Se k_a e $k_{a'}$ >> k_b, [I] praticamente não é consumido por k_b

Condição de pré-equilíbrio

$$K = \boxed{\frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_a}{k_{a'}}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k_{a'}}[A][B]$$

Pode ser feito pelo estado estacionário?

Pré-equilíbrio por estado estacionário

$$A+B \underset{k_{a'}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_b} P \qquad \frac{d[P]}{dt} = +k_b[I]$$

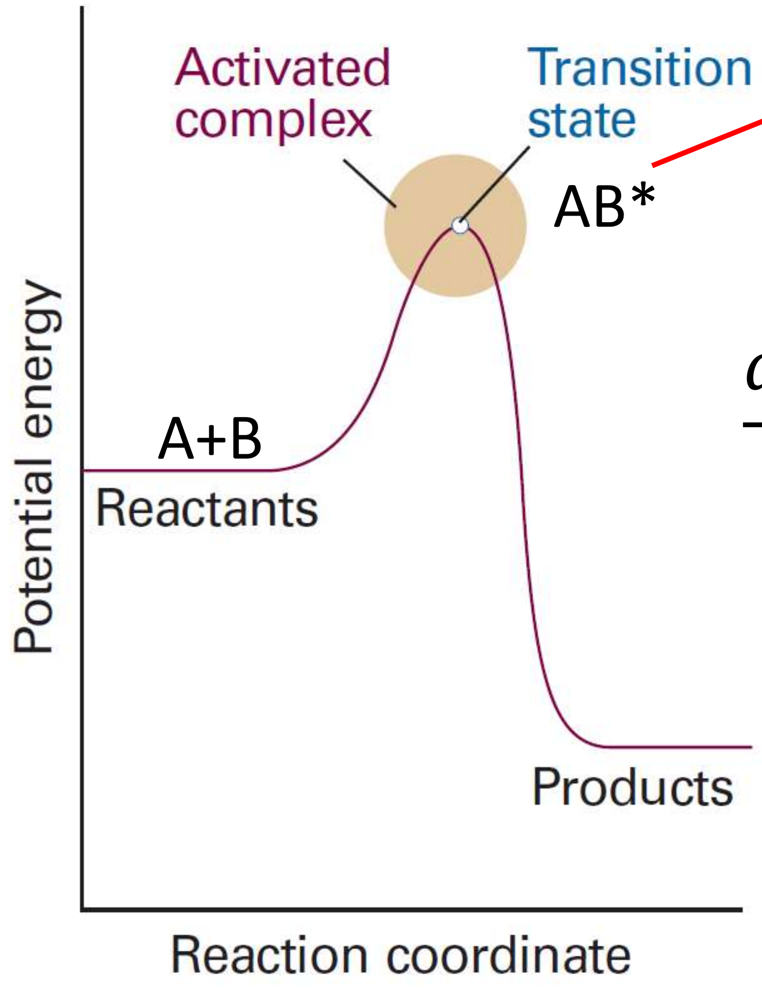
$$\frac{d[I]}{dt} = 0 = k_a[A][B] - k_{a'}[I] - k_b[I]$$

$$[I] = \frac{k_a[A][B]}{k_{a'} + k_b}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k_{a'} + k_b}[A][B]$$

Se k_a e $k_{a'} >> k_b$ ⇨ $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k_{a'}}[A][B]$

Como acontece uma reação química?



Formação de um complexo ativado

$$A+B \underset{k_{a'}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} AB^* \xrightarrow{k_2} P$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[AB^*] \qquad [AB^*] = \frac{k_a}{k_{a'}}[A][B]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 \frac{k_a}{k_{a'}}[A][B]$$

$$\updownarrow$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{exp}[A][B]$$

Mecanismos complexos

- Intermediário
- Estado estacionário
- Pré-equilíbrio
- Ver outros tipos:
  - Catálise enzimática
  - Reações em cadeia
  - Explosões
  - Polimerização
  - Reações oscilantes
  - Catálise

Cap. 23 – Atkins
Seção 16.13. 16.16
e 16.17 - Levine