



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

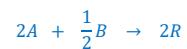
AULA 24

1

Balanços Materiais em Sistemas com Diluição

Problema

Um reator *CSTR* que opera em Estado Estacionário é alimentado simultaneamente por duas correntes: $q_1 = 2,0 \frac{L}{min}$ e $q_2 = 4,0 \frac{L}{min}$. A corrente q_1 é pura no reagente *A* ($C_{A_0} = 2,0 M$), enquanto q_2 é constituída apenas pelo reagente *B* ($C_{B_0} = 3,0 M$). No interior do vaso ocorre a reação indicada a seguir:

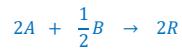
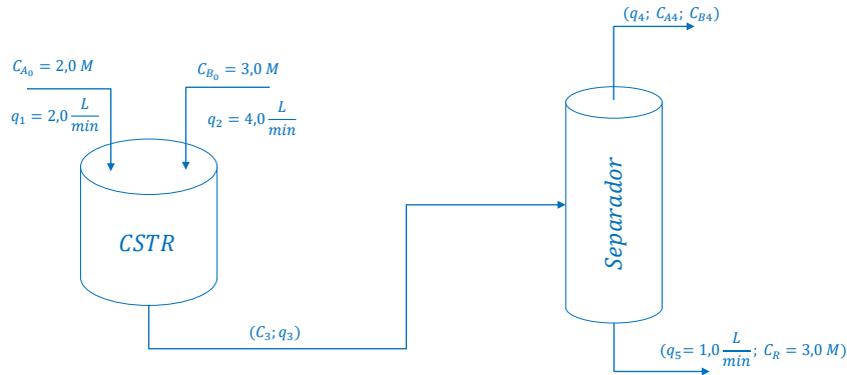


A corrente q_3 deixa o reator em direção a um sistema de separação, desde o qual emana pelo topo, uma corrente (q_4) constituída apenas por *A* e *B*. Deixa também o equipamento, agora pelo fundo, a corrente q_5 ($1,0 \frac{L}{min}$; $C_R = 3,0 M$) que é pura em *R*.

Para essas condições, determine a conversão do reagente limitante.

2

SOLUÇÃO



3

SOLUÇÃO

Inicialmente, é possível calcular as vazões molares dos reagentes envolvidos no processo

$$F_{q_1}^A = C_{A_0} \times q_1 = 2,0 \times 2,0 = 4,0 \text{ mol/min}$$

Bem como,

$$F_{q_2}^B = C_{B_0} \times q_2 = 3,0 \times 4,0 = 12 \text{ mol/min}$$

Feito isso, e para seguirmos com a solução do problema, será necessário fazer duas hipóteses:

Hip. 1: o (R) gerado no reator *CSTR* será separado das quantidades não reagidas de (A) e (B) com eficiência plena (ou seja, de 100%);

Hip. 2: esse produto será retirado do sistema através da corrente de fundo do equipamento.

Note que as hipóteses em questão se apoiam no enunciado do problema (q_4 é formada apenas por (A) e (B) , enquanto q_5 contém somente (R) !)

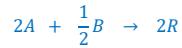
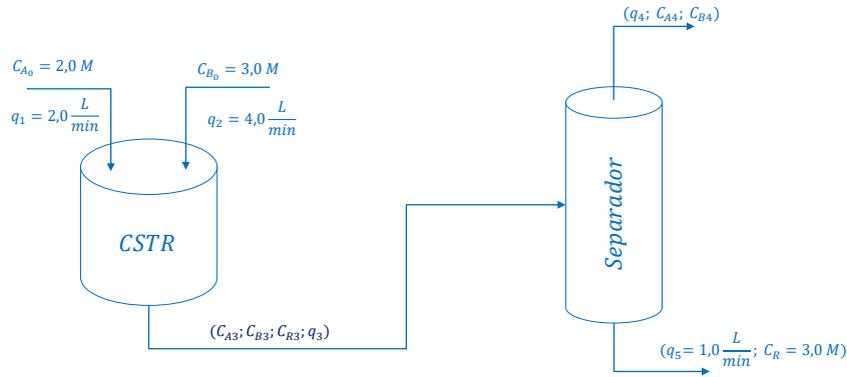
Dessa forma, asseguramos que o (R) presente em q_5 , corresponde integralmente àquele existente em q_3 . Em termos quantitativos, essas vazões molares podem ser estimadas da seguinte por

$$F_{q_5}^R = C_{q_5}^R \times q_5 = 3,0 \times 1,0 = 3,0 \text{ mol/min} = F_{q_3}^R$$

A partir dessa extrapolação, concluímos também que são formados $3,0 \text{ mol/min}$ de R no reator.

4

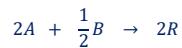
SOLUÇÃO



5

SOLUÇÃO

Olhando em mais detalhes a reação,



notaremos que o reagente (A) é consumido na mesma proporção estequiométrica em que (R) se forma. Portanto,

$$\text{Consumo de A} = \Delta F_A = (F_{q_1}^A - F_{q_3}^A) = F_{q_3}^R = 3,0 \text{ mol/min}$$

Por outro lado, A e B reagem segundo a proporção estequiométrica

$$2A : \frac{1}{2}B$$

Assim, é possível estimar o consumo de B no reator como

$$\text{Consumo de B} = \Delta F_B = \left(\frac{3,0 \times \frac{1}{2}}{2} \right) = 0,75 \text{ mol/min} = (F_{q_2}^B - F_{q_3}^B)$$

(A) é alimentado ao sistema com vazão molar menor do que (B); além disso, este ativo também consumido em maior quantidade do seu homólogo. Assim sendo, (A) o reagente limitante. Diante disso,

$$X_A = \frac{\Delta F_A}{F_{q_1}^A} = \frac{(F_{q_1}^A - F_{q_3}^A)}{F_{q_1}^A} = \frac{3,0}{4,0} = 0,75 = 75\%$$

6

MECANISMOS DE REAÇÃO

7

Mecanismos de Reação

Uma equação química balanceada fornece apenas informações sobre o início e o fim da reação

Já um Mecanismo de Reação permite conhecer aspectos estruturais importantes sobre como esta ocorre, ou seja, qual o caminho percorrido pela transformação durante o processo de conversão de reagentes em produtos

Essa abordagem é particularmente importante para os casos em que a conversão de reagentes em produtos se dá em mais do que uma etapa; ou seja, para a grande maioria das reações do tipo induzidas (ou não espontâneas)

Assim, os Mecanismos de Reação fornecem um quadro detalhado sobre como as ligações químicas dos reagentes se quebram, e como aquelas que originam produtos irão se formar a medida que a reação avança

Para compreender melhor o conceito de Mecanismo de Reação é preciso antes conceituar Etapa Elementar

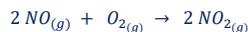
Etapa Elementar: processo (ou mis uma vez, transformação) cujo desenvolvimento se dá em etapa única

Assim, e segundo essa abordagem, a trajetória de uma reação química pode ser descrita no nível molecular, por um conjunto de etapas elementares sucessivas. Portanto, o Mecanismo de Reação consiste do encadeamento de várias Etapas Elementares que leva um reagente a se transformar em produto

8

Mecanismos de Reação

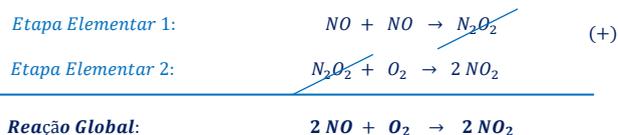
Por exemplo, suponha a reação de formação de $NO_{2(g)}$ a partir de $NO_{(g)}$ e $O_{2(g)}$:



A primeira vista, ela aparenta ocorrer em etapa única!

No entanto, ao ser simulada em condições laboratoriais, os cientista puderam identificar a presença de N_2O_2 no meio reacional conforme a transformação avançava

Essa situação sugeriu que o processo ocorresse segundo um Mecanismo de Reação. Uma possibilidade capaz de explicar tal evolução era a de que a transformação se desse por meio de duas etapas elementares consecutivas:



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

9

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 espécies químicas presentes no Mecanismo de Reação, que, no entanto, **não** figuram na Equação Global balanceada do processo. Isso ocorre pelo fato de o(s) intermediário(s) que é (são) formado(s) em uma (ou mais) etapa(s) elementar(es) do processo, ser(em) também consumido(s) em outra(s) etapa(s) do mesmo 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 (e desapareça) mais do que uma vez ao longo do Mecanismo de Reação. O que importa, é que ao final do mecanismo seu balanço material esteja em Estado Estacionário.



Observação Importante: Catalisadores **não** são intermediários! Eles são reagentes, e portanto participam da reação – gerando inclusive intermediários –, mas até o final do processo irão recompor sua forma original

10

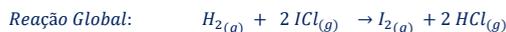
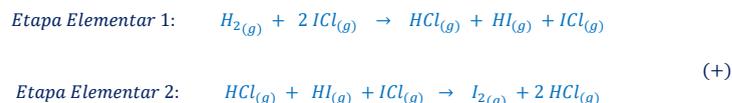
Variação de Energia ao longo de uma reação: Processo com Múltiplas Etapas

Vejamos agora outro aspecto associado aos mecanismos de reação.

Suponha o processo de formação de $HCl_{(g)}$ a partir de H_2 e ICl , ambos também em fase gasosa

As análises exploratórias realizadas durante a evolução dessa transformação sugeriram que ela ocorre sob a forma de um Mecanismo de Reação

Tendo em vista as características dos intermediários que foram identificados, uma possibilidade bastante plausível é que o mecanismo seja composto pelas seguintes etapas elementares:



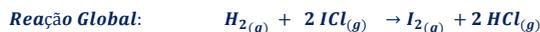
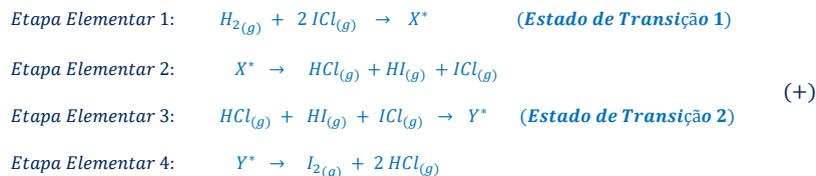
11

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

Olhando com mais cuidado o mecanismo, nota-se que a rota apresenta características ligeiramente diferentes daquelas que se podia observar a primeira vista

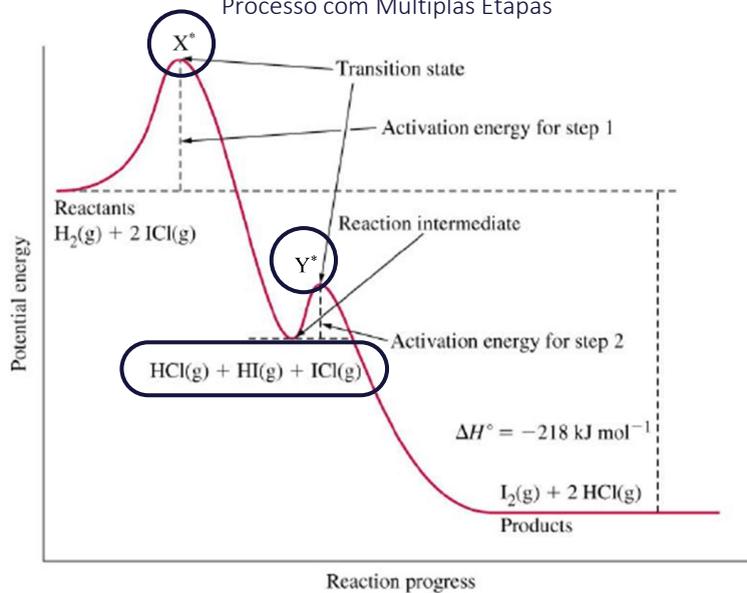
Ao retirar amostras do reator com frequência maior do que a anterior, os pesquisadores notaram a presença de compostos não identificados nas determinações preliminares. Essa situação foi atribuída ao caráter de instabilidade que os mesmos apresentam!

Uma análise ainda mais cuidadosa revelou que estes se trataram-se de Complexos Ativos, gerados apenas no Estado de Transição. Esse achado faz rever o equacionamento do Mecanismo de Reação, que em função dessas circunstâncias passa a ter quatro etapas elementares



12

Varição de Energia ao longo de uma reação:
Processo com Múltiplas Etapas



13

Molecularidade

Denomina-se Molecularidade ao número de moléculas reagentes presentes em uma etapa elementar.

A molecularidade permite estabelecer uma classificação própria para os processos reacionais.
São processos

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. Estatisticamente, a ocorrência dos mesmos é improvável!

A lei de velocidade para uma etapa elementar é determinada por sua Molecularidade. Portanto 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 (...)

14

Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Leis de velocidade para mecanismos de várias etapas

Molecularidade	Etapa elementar	Lei de velocidade
Unimolecular	$A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]$
Bimolecular	$A + A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2$
Bimolecular	$A + B \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B]$
Termolecular	$A + A + A \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^3$
Termolecular	$A + A + B \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2[B]$
Termolecular	$A + B + C \longrightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B][C]$

15

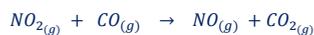
Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Em processos de transformação que se desenvolvem a partir de 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 razoável afirmar que esta etapa 'governa' a cinética global da reação

Exemplo:

Considere a reação em fase gasosa de síntese de óxido de nitrogênio e gás carbônico a partir da interação entre 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:



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

Potanto,

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

16

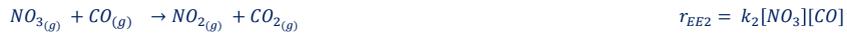
Mecanismos de Reação com Varias Etapas

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

Etapa Elementar 1:



Etapa Elementar 2:



Note que nesse arranjo, NO_3 se configura como intermediário de processo. Por conta disso, ele é gerado em *EE1* na mesma proporção que será consumido em *EE2*. Esse comportamento indica que:

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

Ou seja, o balanço componente de $[NO_3]$ ao longo da reação ocorre em Estado Estacionário!

17

Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Partindo-se da observação fenomenológica foi possível então formula uma proposta capaz de explicar a forma de funcionamento do Mecanismo de Reação. Esta se baseia nas seguintes condicionantes:

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

Assim sendo,

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

Por conta disso,

$$EE1 = \textit{Etapa Elementar determinante do mecanismo}$$

Logo,

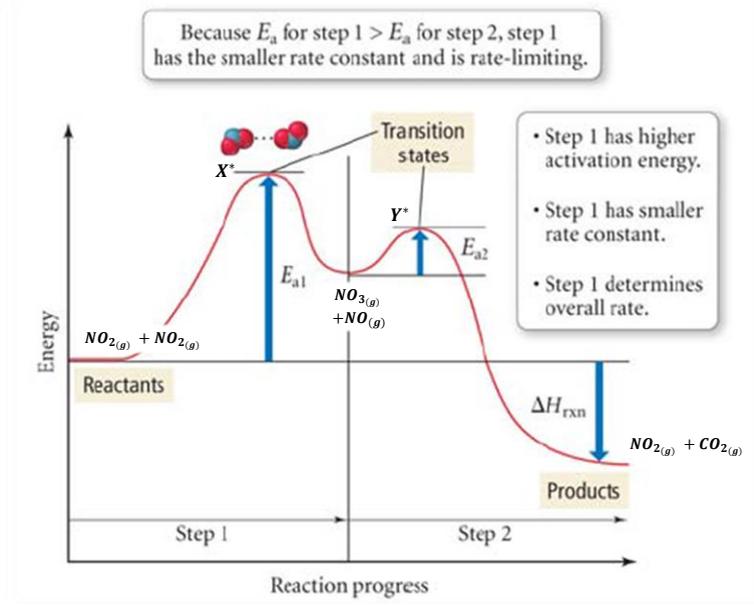
A partir disso, se a lei de velocidade de *EE1* influencia nesta medida a lei de velocidade global da reação, seria então razoável afirmar que

$$r_{EE1} = k_1[NO_2]^2 \approx r_{global}$$

Justificando assim as constatações empíricas!

18

Diagrama de Energia para Mecanismo com duas etapas elementares



19

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 apresenta o seguinte mecanismo



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

- Deduzir a provável Lei de Velocidade Global de formação da hélice estável de DNA pelo método trivial
- Repita o processo pelo método rigoroso. Quais as diferenças entre essa abordagem e a anterior?
- Indicar uma intervenção capaz de tornar o processo mais rápido
- O valor da ordem global de reação

Faça as hipóteses que julgar necessárias para embasar seu raciocínio

20