



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 25

MECANISMOS DE REAÇÃO

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

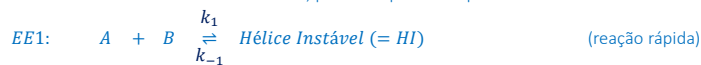
Faça as hipóteses que julgar necessárias para embasar seu raciocínio

3

SOLUÇÃO

a) Determinação r_{global} : Solução Trivial

Tendo em conta os dados do enunciado, podemos perceber que



$$r_{global} \approx r_2 = k_2 C_{HI}$$

No entanto, como *HI* é um intermediário e assim, a lei de velocidade global não poderia estar expressa em termos dessa substância dada sua transitoriedade no processo

A solução trivial tem algumas especificidades:

Especificidade 1: aplicação, apenas para mecanismos que compreendem reações em equilíbrio;

Especificidade 2: validade da solução para a condição de equilíbrio (ou seja, apenas uma das inúmeras situações em que o mecanismo se estabelece!)

O problema em questão tem essas características. Aqui, *EE1* tende à condição de equilíbrio e assim, é possível supor que, ao ser atingido esse estágio

$$r_d = r_i$$

portanto,

$$k_1 C_A C_B = k_{-1} C_{HI} \rightarrow C_{HI} = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A C_B$$

4

SOLUÇÃO

Substituindo a expressão de C_{HI} naquela que descreve a velocidade global teremos

$$r_{global} = r_2 = k_2 C_{HI} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} C_A C_B$$

Ou seja,

$$r_{global} = \left(k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \right) C_A C_B = k_{global}$$

b) Determinação r_{global} : Solução Rigorosa

Assim como ocorre para a solução trivial, o fato de $EE2$ ser a etapa lenta do mecanismo faz com que

$$r_{global} \approx r_2 = k_2 C_{HI}$$

Agora, para tratar o mesmo problema a partir do enfoque rigoroso, façamos um balanço componente para HI :

$$A = E - S + G - C$$

Observe que essa abordagem vale para qualquer momento do processo, e não apenas para o equilíbrio! Por se tratar de um intermediário, será sempre possível afirmar que

$$E = S = 0$$

5

SOLUÇÃO

Assim sendo,

$$\frac{dC_{HI}}{dt} = k_1 C_A C_B - (k_{-1} C_{HI} + k_2 C_{HI})$$

No entanto, e além disso, a taxa de acúmulo de qualquer intermediário em um mecanismo de reação é nula!

Logo,

$$k_1 C_A C_B = k_{-1} C_{HI} + k_2 C_{HI}$$

$$k_1 C_A C_B = C_{HI} (k_{-1} + k_2)$$

$$C_{HI} = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} C_A C_B$$

Substituindo mais uma vez a expressão de C_{HI} naquela que descreve a velocidade global teremos

$$r_{global} = \left(k_2 \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} \right) C_A C_B = k_{global}$$

6

SOLUÇÃO

Comparando as duas soluções percebe-se haver uma ligeira (?) diferença entre as abordagens

Solução Trivial:

$$r_{global} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} C_A C_B$$

Solução Rigorosa:

$$r_{global} = k_2 \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} C_A C_B$$

Quando a análise é feita de maneira rigorosa, ou seja, não se restringindo a condição de equilíbrio para a qual *EE1* fatalmente irá convergir, *EE2* (etapa lenta do mecanismo) apresenta ainda mais ascendência sobre a expressão de r_{global} , uma vez, além de multiplicar o quociente entre as constantes, (k_2) também integra seu denominador.

c) Para que o processo se torne mais rápido seria bastante importante coibir a recomposição de *A* e *B* a partir da degradação de *HI*. Essa ação faria com que

$$k_{-1} \rightarrow 0$$

Com isso,

$$r_{global} \approx k_1 C_A C_B$$

d) Por fim, para qualquer das formas de solução adotadas neste caso, a expressão global de velocidade apresenta *Ordem Global* $n = 2$

7

Mecanismos de Reação com Varias Etapas

Problema

Considere o mecanismo genérico de reação que transforma (*A*) em (*P*), constituído pelas três Etapas Elementares indicadas a seguir. Após a realização de 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.



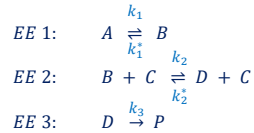
Pede-se:

- Para essas condições, determine a expressão de velocidade global da reação. Aplique o método rigoroso de solução, e justifique sua resposta a partir de hipóteses que respaldem o raciocínio;
- Ensaio laboratoriais adicionais foram realizados em condições mais elevadas de pressão. 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 antes, com pressões brandas. A reação complementar também mostrou ser rápida. Para esse contexto, determine a expressão de velocidade global de formação de (*P*), também pelo método rigoroso;
- Para o caso do item (b), qual a influência da reação complementar no valor de r_{global} ?

9

SOLUÇÃO

Para começar, analisemos o mecanismo em mais detalhes:



Como *EE1* e *EE2* são etapas consideradas rápidas em relação a *EE3*, esta última condicionará a velocidade global de reação. Assim sendo:

$$r_{global} \approx r_3 = k_3 \cdot C_D$$

No entanto, como (*D*) é um intermediário do processo, a expressão de r_{global} não pode ser descrita em função dele, mas sim, em função de concentração dos reagentes envolvidos na transformação; ou seja, (e apenas) em termos de variações das concentrações de (*A*) e/ou (*C*)

Para tanto, deve-se inicialmente elaborar um balanço componente de (*D*) tentando expressar sua variações de concentração a partir daquelas que ocorrem com ambos os reagentes.

Lembre-se: catalisadores também são reagentes de processo!

10

SOLUÇÃO

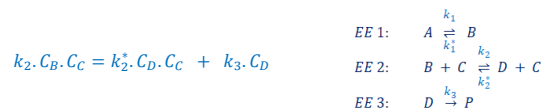
Balanço componente: (*D*)

$$A = E - S + G - C$$

Por se tratar de um intermediário, podemos considerar que

$$[A_D] = [E_D] = [S_D] = 0$$

Por conta disso, teremos então:



Isolando C_D na expressão chega-se a

$$C_D = \frac{k_2}{(k_2^* \cdot C_C + k_3)} \cdot C_B \cdot C_C$$

Ok, mas mesmo que (*C*) esteja presente na expressão que descreve o comportamento cinético de (*D*), a outra espécie que coexiste ali (*B*), é também um intermediário no mecanismo

Portanto, devemos fazer um balanço componente para (*B*), a fim de descrever seu comportamento em termos de reagentes

11

SOLUÇÃO

Balço componente: (B)

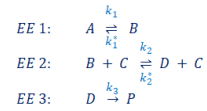
$$A = E - S + G - C$$

Por se tratar de um intermediário, mais uma vez devemos considerar que

$$[A_B] = [E_B] = [S_B] = 0$$

Por conta disso, teremos então:

$$k_1 \cdot C_A + k_2^* \cdot C_D \cdot C_C = k_1^* \cdot C_B + k_2 \cdot C_B \cdot C_C$$



Isolando C_B na expressão chega-se a

$$C_B = \frac{k_1 \cdot C_A + k_2^* \cdot C_D \cdot C_C}{(k_1^* + k_2 \cdot C_C)}$$

12

SOLUÇÃO

Substituindo agora o valor de C_B na expressão em que C_D foi isolado, obteremos uma relação do tipo

$$C_D = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot C_C}{(k_1^* + k_2 \cdot C_C) \cdot (k_2^* \cdot C_C + k_3)}$$

Por fim, substituindo C_D na expressão geral de velocidade, chegaremos a

$$r_{global} = k_3 \cdot \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_A \cdot C_C}{(k_1^* + k_2 \cdot C_C) \cdot (k_2^* \cdot C_C + k_3)}$$

Note que o objetivo final foi atingido, uma vez que a expressão de r_{global} aparece descrita apenas em função das variações das concentrações das espécies reagente A e C

13

SOLUÇÃO

Quando a pressão do reator foi elevada, *EE1* e *EE2* ainda se mantêm mais rápidas que *EE3*. No entanto, constata-se o aparecimento de mais uma etapa de reação (*EE4*) na qual (*D*) passa a originar um homólogo (*E*). Essa transformação também ocorre em velocidade superior àquela desenvolvida por *EE3*

Na falta de maiores informações, há duas possibilidades para descrever *EE4*:



Note que a despeito de como a *EE4* se desenvolve, em qualquer dessas duas opções, haverá uma competição entre (*P*) e (*E*) por (*D*)

Ao examinar a situação na qual a espécie química (*E*) é apenas gerada a partir de (*D*) (ou seja, *EE4*), e realizando balanços componentes para todos os intermediários envolvidos no processo, chegaremos a uma expressão do tipo

$$C_D = \frac{k_2}{(k_2^* \cdot C_C + k_3 + k_4)} \cdot C_B \cdot C_C$$

14

SOLUÇÃO

A partir disso, teremos que

$$C_D = \frac{k_2 \cdot k_1}{(k_2^* \cdot C_C + k_3 + k_4) \cdot (k_1^* + k_2 \cdot C_C) - (k_2 \cdot k_2^* \cdot C_C^2)} \cdot C_A \cdot C_C$$

Ao substituir o valor de C_D na expressão de r_{global} chegaremos a

$$r_{global} = k_3 \cdot \frac{k_2 \cdot k_1}{(k_2^* \cdot C_C + k_3 + k_4) \cdot (k_1^* + k_2 \cdot C_C) - (k_2 \cdot k_2^* \cdot C_C^2)} \cdot C_A \cdot C_C$$

Notem que, mais uma vez, as expectativas de descrever o mecanismo foram alcançadas, ao fazer com que equação de r_{global} passasse a depender, apenas as concentrações de espécies reagentes do processo

Por fim, nota-se que a presença de uma reação paralela àquela que hipoteticamente origina (*E*) a partir de (*D*) poderá acarretar em interferências de dois níveis sobre o funcionamento do mecanismo. São elas:

- Como k_4 aparece no denominador da expressão uma aumento de sua contribuição (p.e. devido a elevação de temperatura dentro do reator), resultaria em diminuição de r_{global} . Isso é lógico, devido a competição entre (*E*) e (*P*) por (*D*);
- A presença do termo $(k_2 \cdot k_2^* \cdot C_C^2)$ no denominador da expressão também eleva (talvez de maneira ainda mais intensa) a dependência de r_{global} do equilíbrio estabelecido em *EE2*

15