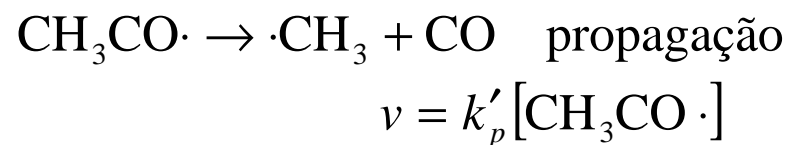
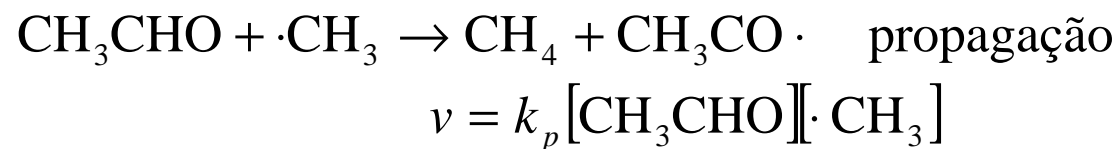
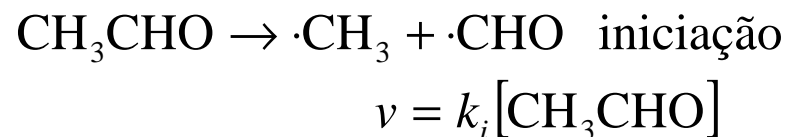
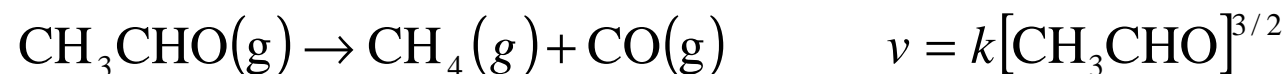


Reações em cadeia

- São reações nas quais o *intermediário em uma etapa gera um intermediário* em uma etapa subsequente, e assim por diante.
- Os *propagadores* da cadeia são os intermediários em uma reação em cadeia.
- Reação em cadeia com radicais: os propagadores são radicais.

Mecanismo da reação de pirólise do acetaldeído: etapas



$$v = k_t[\cdot\text{CH}_3]^2$$

Dedução da lei cinética, usando o método do estado estacionário (permanente, “steady-state”)

$$\frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = k_i[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_p[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k'_p[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] - 2k_t[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]}{dt} = k_p[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k'_p[\text{CH}_3\text{CO}\cdot] = 0$$

$$k_i[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_t[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$[\cdot\text{CH}_3] = \left(\frac{k_i}{2k_t}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_p[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] = k_p \left(\frac{k_i}{2k_t}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Concorda com a lei cinética experimental, mas não explica a formação de subprodutos: acetona ou propanal

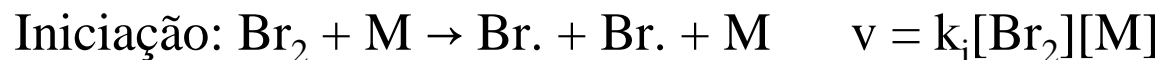
Estequiometria:



Lei de velocidade:

$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

Mecanismo proposto:



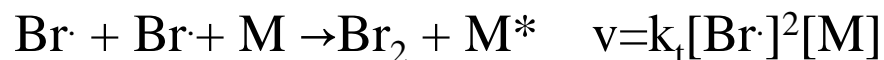
Propagação:



Retardação



Terminação:



Verificação do mecanismo proposto

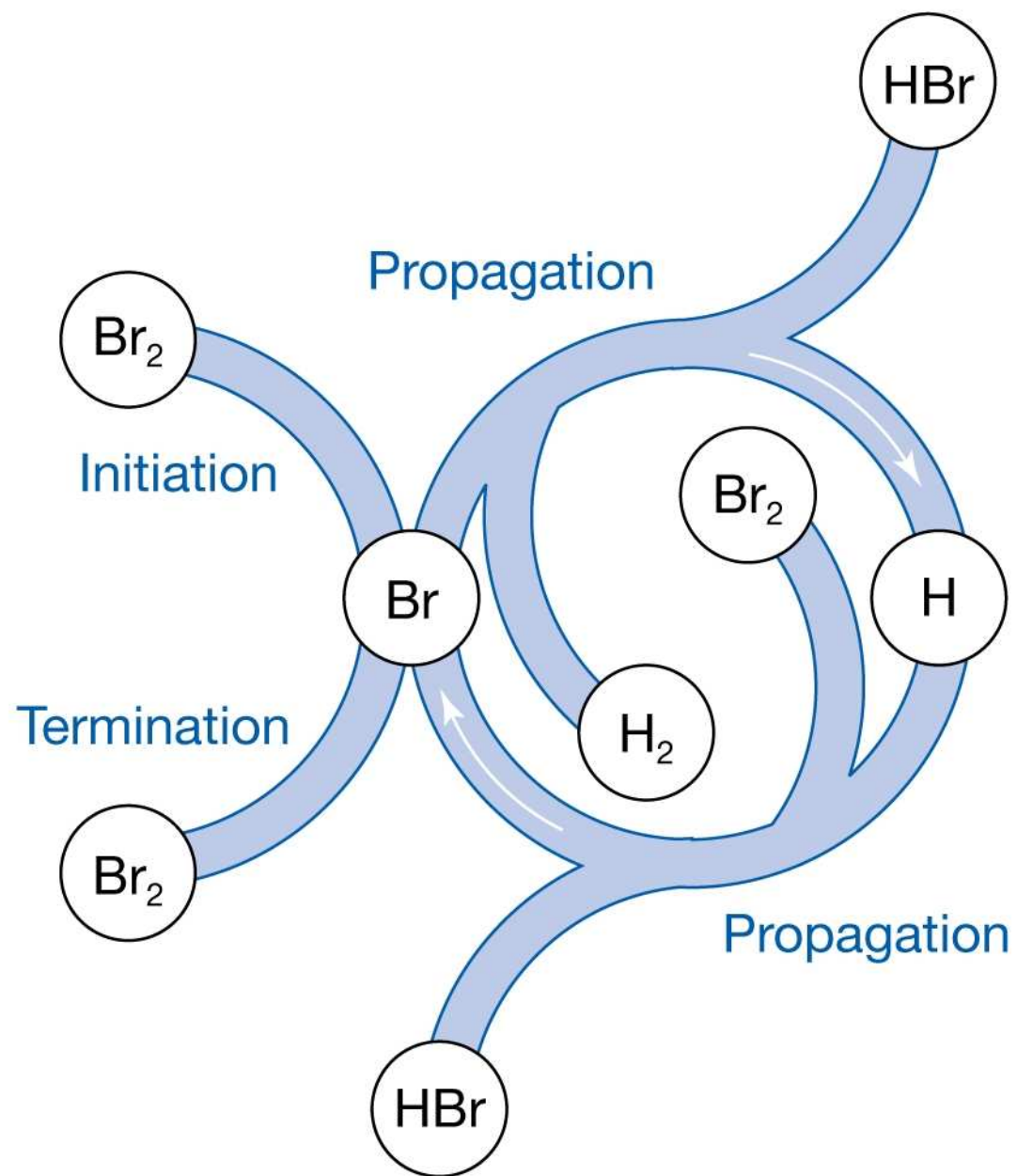
$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_p [\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k'_p [\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_r [\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_i [\text{Br}_2][\text{M}] - k_p [\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k'_p [\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_r [\text{H}\cdot][\text{HBr}] - 2k_t [\text{Br}\cdot]^2 [\text{M}] = 0$$

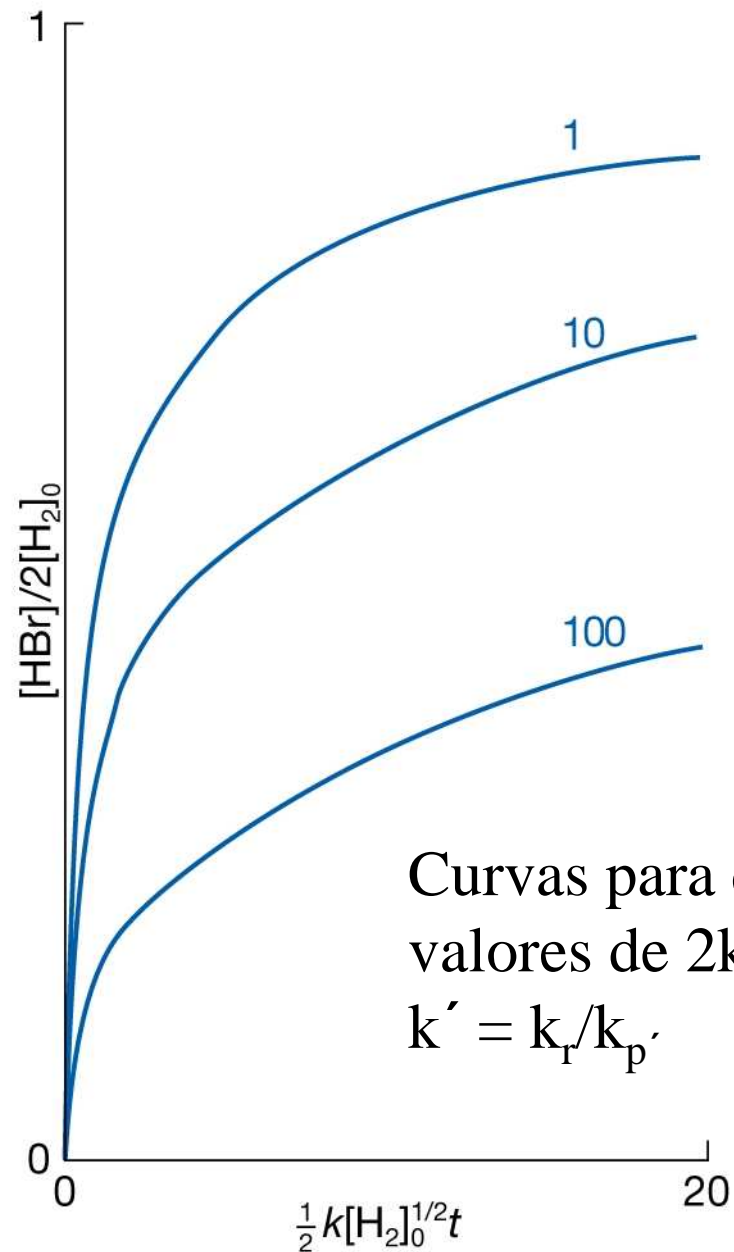
$$[\text{Br}\cdot] = \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \qquad [\text{H}\cdot] = \frac{k_p (k_i / k_t)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k'_p [\text{Br}_2] + k_r [\text{HBr}]}$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_p (k_i / k_t)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_r / k'_p)[\text{HBr}]}$$

$$k = 2k_p \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} \qquad k' = \frac{k_r}{k'_p}$$



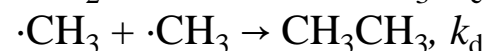
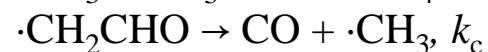
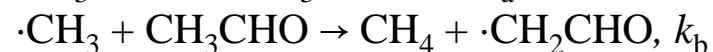
Concentrações
de HBr em
função do
tempo, obtidas
por integração
numérica



Curvas para diferentes
valores de $2k' - 1$
 $k' = k_r/k_p$

P 26.12

Para a decomposição térmica do acetaldeído (etanal) foi proposto o seguinte mecanismo:



Ache a expressão da velocidade de formação do metano e a do desaparecimento do acetaldeído.

$$d[\text{CH}_4]/dt = k_b[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$d[\text{CH}_3\text{CHO}]/dt = -k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_b[\text{CH}_3\text{CHO}][\text{CH}_3]$$

$$d[\cdot\text{CH}_3]/dt = k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_b[\text{CH}_3\text{CHO}][\cdot\text{CH}_3] + k_c[\cdot\text{CH}_2\text{CHO}] - 2k_d[\cdot\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$d[\cdot\text{CH}_2\text{CHO}]/dt = k_b[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_c[\cdot\text{CH}_2\text{CHO}] = 0$$

P 26.12 (continuação)

$$d[.\text{CH}_3]/dt = k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_b[\text{CH}_3\text{CHO}][.\text{CH}_3] + k_c[.\text{CH}_2\text{CHO}] - 2k_d[.\text{CH}_3]^2 = 0$$

$$d[.\text{CH}_2\text{CHO}]/dt = k_b[.\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_c[.\text{CH}_2\text{CHO}] = 0$$

Somando as 2 últimas equações, temos:

$$k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_d[.\text{CH}_3]^2 = 0, \text{ ou } [.\text{CH}_3] = (k_a/2k_d)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

Portanto:

$$d[\text{CH}_4]/dt = k_b (k_a/2k_d)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

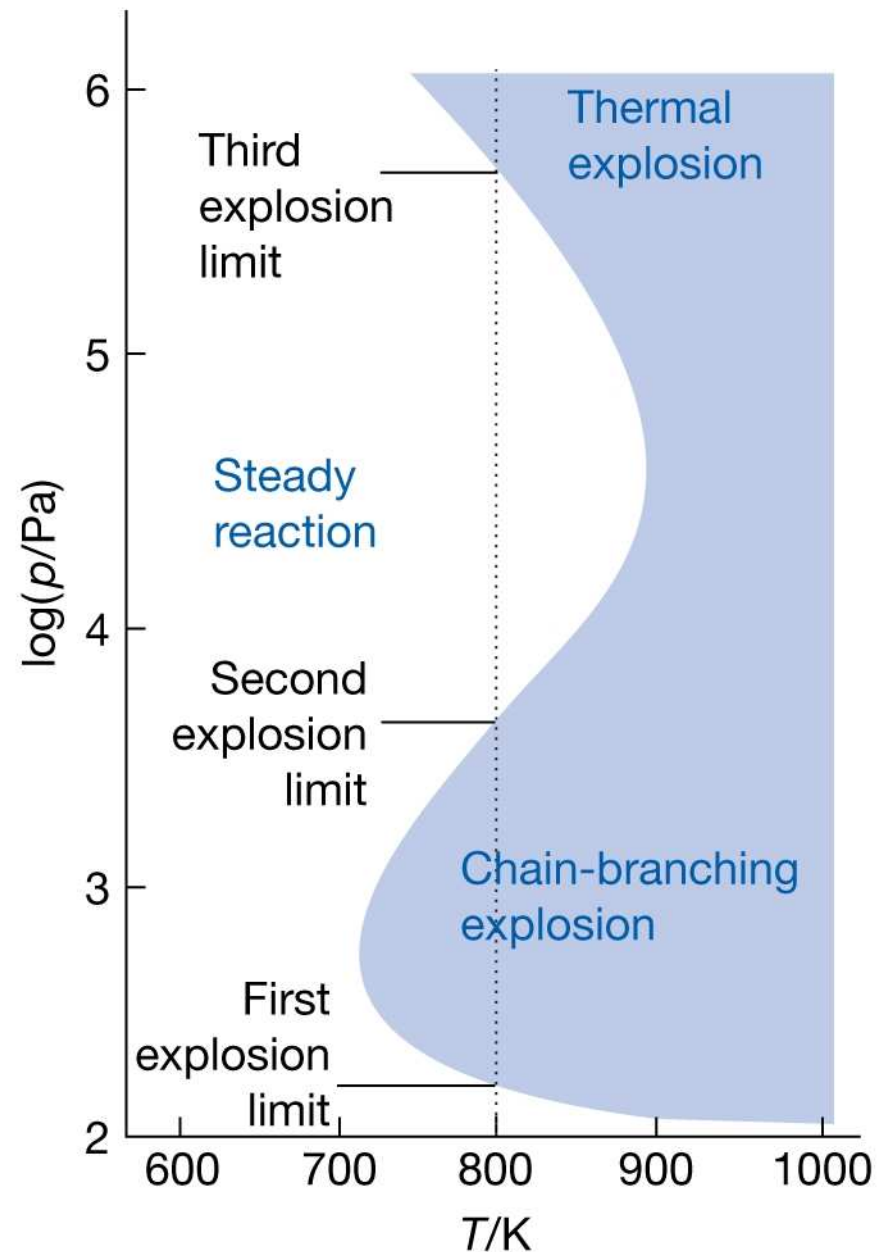
$$d[\text{CH}_3\text{CHO}]/dt = -k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_b (k_a/2k_d)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

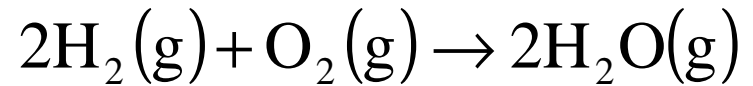
$$d[\text{CH}_3\text{CHO}]/dt \approx -k_b (k_a/2k_d)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Explosões: reações em cadeia, muito exotérmicas

- $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - Reação simples com mecanismo complexo, ainda incompletamente elucidado
- $$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
- $$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot \quad v = \text{constante } (v_{\text{Inicial}})$$
- $$\text{H}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O} \quad v = k_p [\text{H}_2] [\cdot\text{OH}]$$
- $$\cdot\text{O}_2 \cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \cdot\text{O}\cdot + \cdot\text{OH} \quad v = k_b [\cdot\text{O}_2 \cdot] [\text{H}\cdot]$$
- $$\cdot\text{O}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H} \quad v = k'_b [\cdot\text{O}\cdot] [\text{H}_2]$$
- $$\text{H}\cdot + \text{parede} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 \quad v = k_t [\text{H}\cdot]$$
- $$\text{H}\cdot + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}^* \quad v = k'_t [\text{H}\cdot] [\text{O}_2] [\text{M}]$$

Abaixo do primeiro limite: reação suave, os propagadores são extintos nas paredes.
Primeiro limite: os propagadores reagem antes de serem extintos nas paredes.
Segundo limite: o aumento na concentração aumenta a velocidade de terminação (aumento de colisões triplas) e a reação se torna suave.
Terceiro limite: reações muito rápidas, comportamento explosivo.





$$v_{\text{rad}} = d[\text{H.}]/dt$$

$$v_{\text{rad}} = v_{\text{inicial}} + k_p[\text{OH.}][\text{H}_2] - k_b[\text{H.}][\text{O}_2] + k_b'[\text{.O.}][\text{H}_2] - k_t[\text{H.}] - k_t'[\text{H.}][\text{O}_2][\text{M}]$$

$$d[\text{OH.}]/dt = -k_p[\text{OH.}][\text{H}_2] + k_b[\text{H.}][\text{O}_2] + k_b'[\text{.O.}][\text{H}_2] = 0$$

$$d[\text{.O.}]/dt = k_b[\text{H.}][\text{O}_2] - k_b'[\text{.O.}][\text{H}_2] = 0$$

$$[\text{OH.}] = 2k_b[\text{H.}][\text{O}_2] / k_p[\text{OH.}][\text{H}_2]$$

$$[\text{.O.}] = k_b[\text{H.}][\text{O}_2] / k_b'[\text{H}_2]$$

A velocidade de formação dos radicais é, portanto:

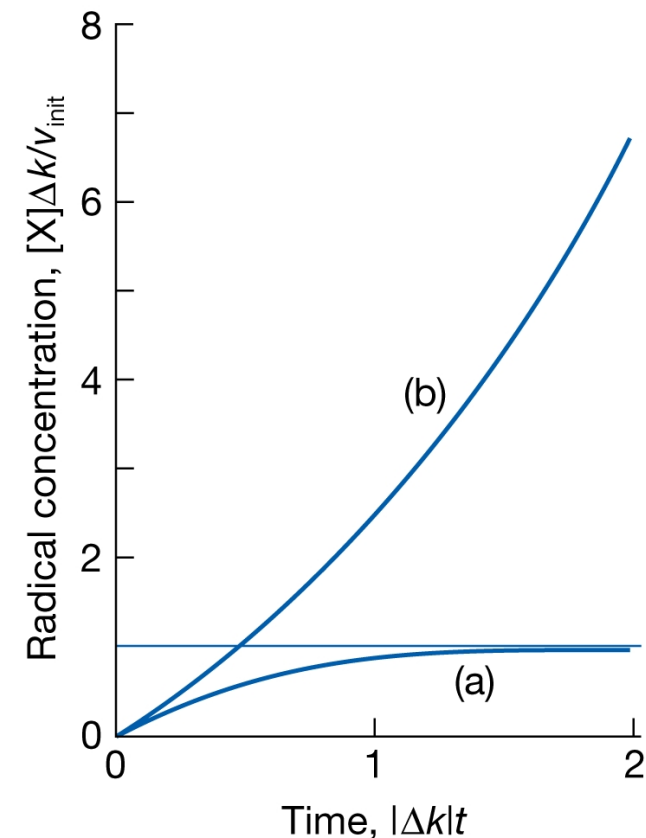
$$v_{\text{rad}} = v_{\text{inicial}} + (2k_b[\text{O}_2] - k_t - k_t'[\text{H.}][\text{O}_2][\text{M}])[\text{H.}]$$

$$k_{\text{ram}} = 2k_b[\text{O}_2] \quad \text{e} \quad k_{\text{term}} = k_t + k_t'[\text{O}_2][\text{M}]$$

$$v_{\text{rad}} = v_{\text{inicial}} + (k_{\text{ram}} - k_{\text{term}})[\text{H.}]$$

Concentrações baixas de O_2 : terminação domina a ramificação, reação suave

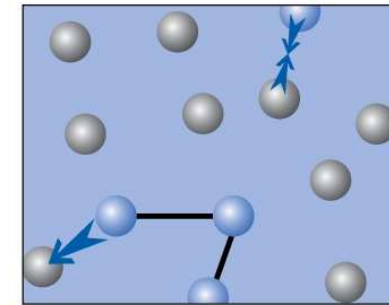
Concentrações altas de O_2 : ramificação domina, reação explosiva



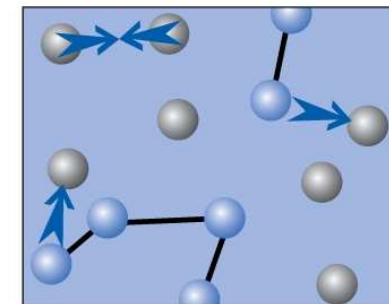
Cinética de polimerização: condensação

A cadeia é iniciada pela
condensação de dois
monômeros, podendo haver
condensação de oligômeros

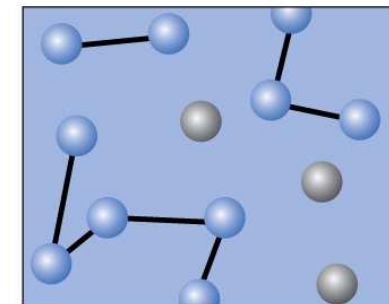
Polimerização por condensação:
poliamida, poliéster, poliuretana,
policarbonato



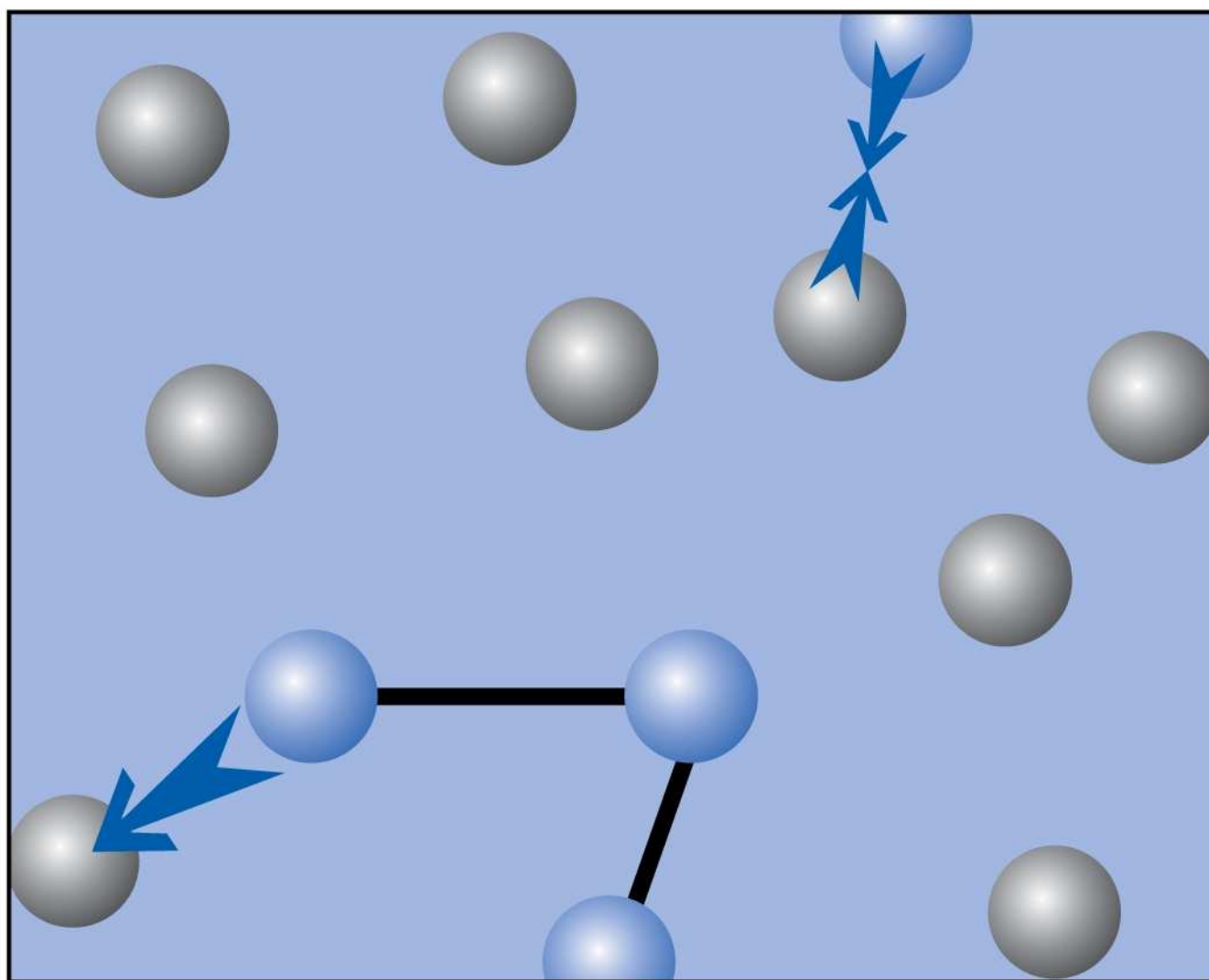
(a)



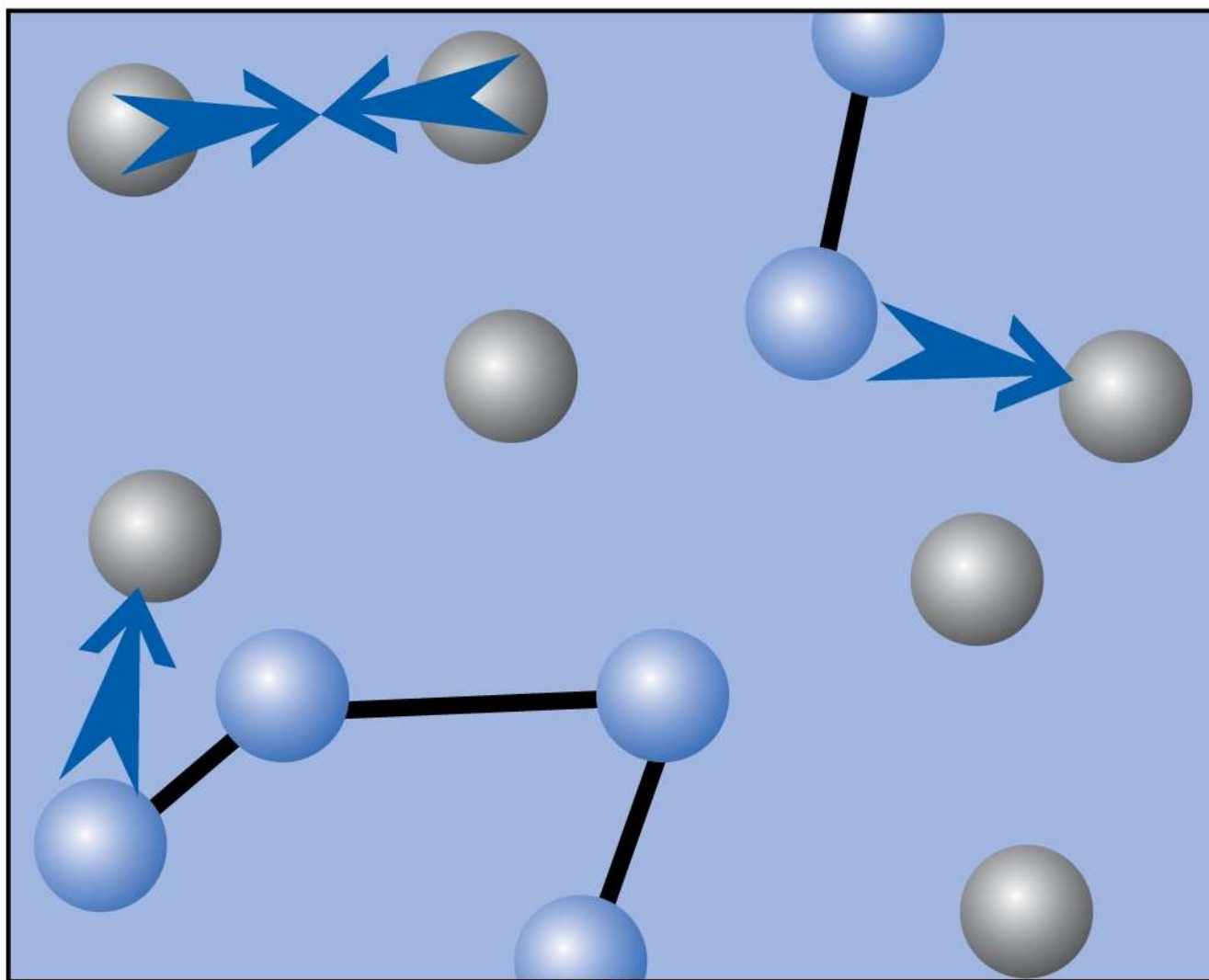
(b)



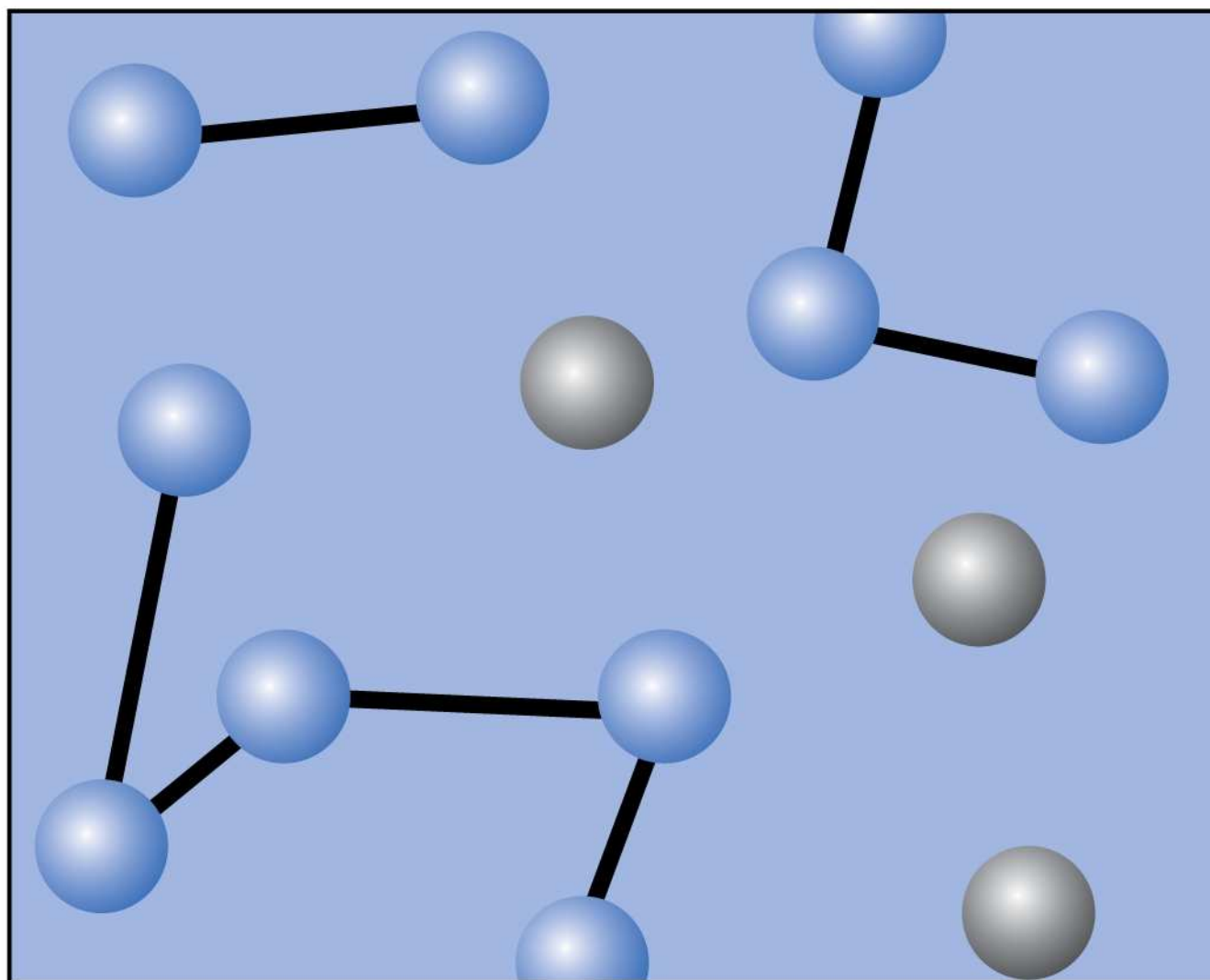
(c)



(a)



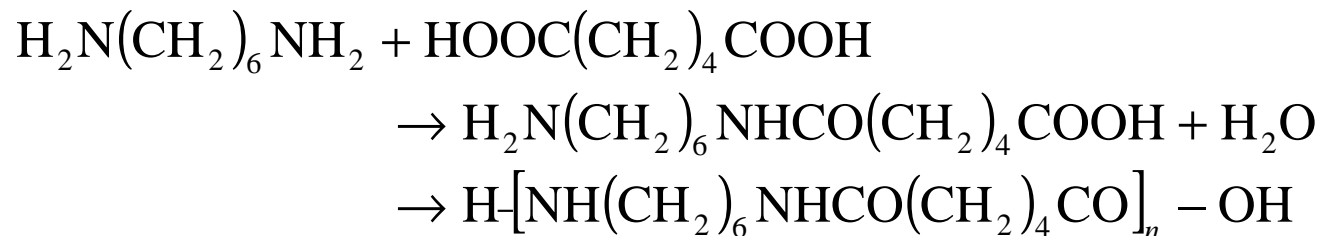
(b)



(c)

Polimerização por condensação

Poliamida = polimerização por condensação de amida com poliácido



Poliéster = polimerização por condensação de 1 hidroxíácido HO- M - COOH

$$\text{Eq.26.5a} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k[\text{OH}][A]$$

$$\text{Eq.26.7} \quad p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

$$\text{Eq.26.5b} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

p = fração dos grupos $[A]$ que condensaram

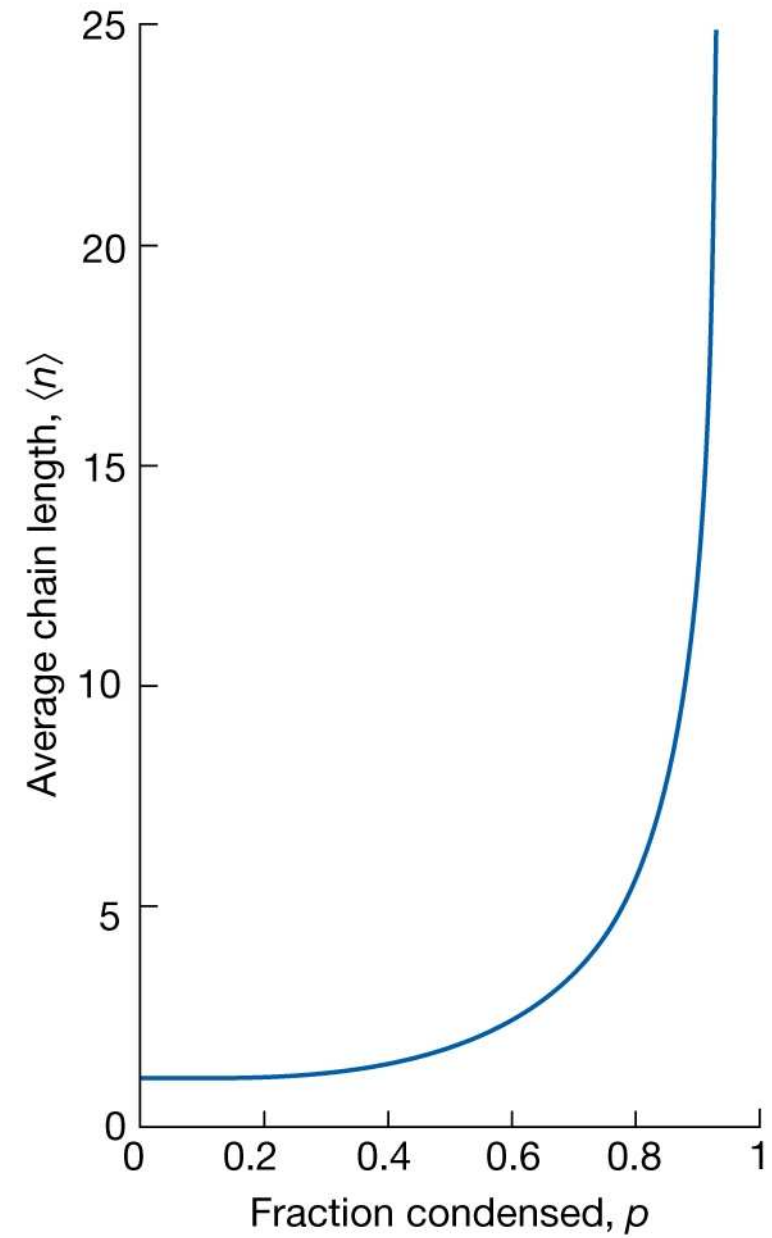
$$\text{Eq.26.6} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

$$\text{Eq.26.8a} \quad \langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1 - p}$$

$\langle n \rangle$ grau de polimerização

$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p}$$

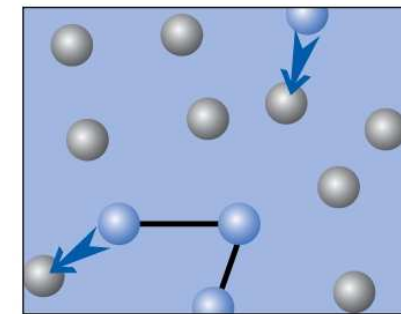
$$\langle n \rangle = 1 + kt[A]_0$$



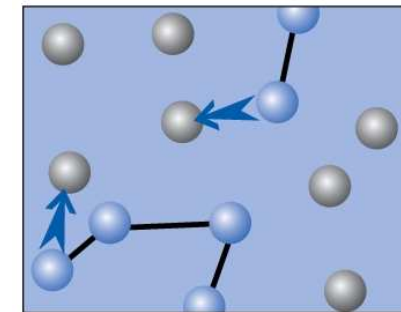
Cinética de polimerização em cadeia:

As cadeias crescem pela incorporação de monômeros a uma cadeia já existente

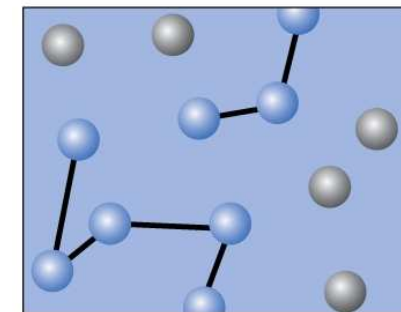
Exemplos: polimerização por adição do eteno, metacrilato de metila e do estireno



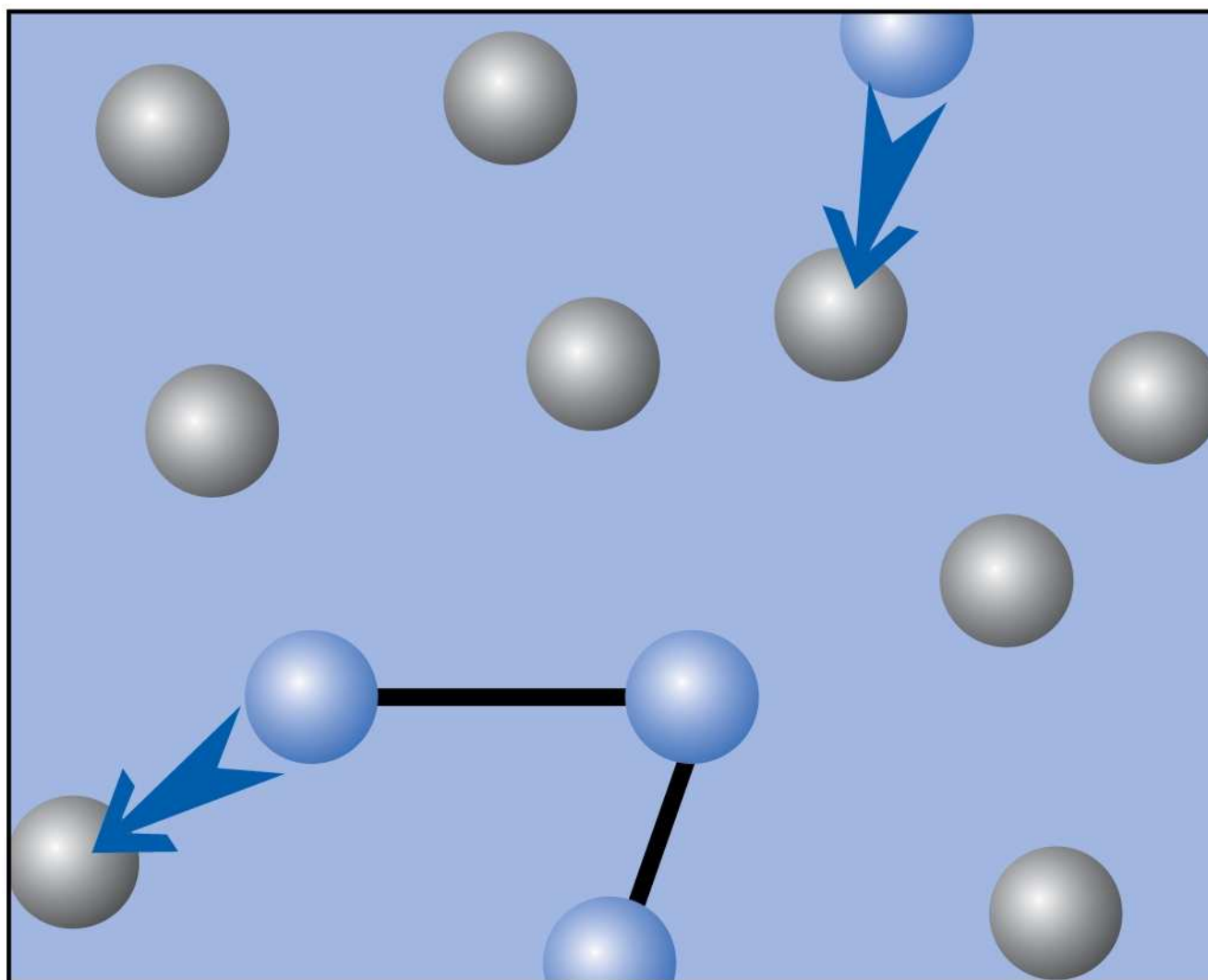
(a)



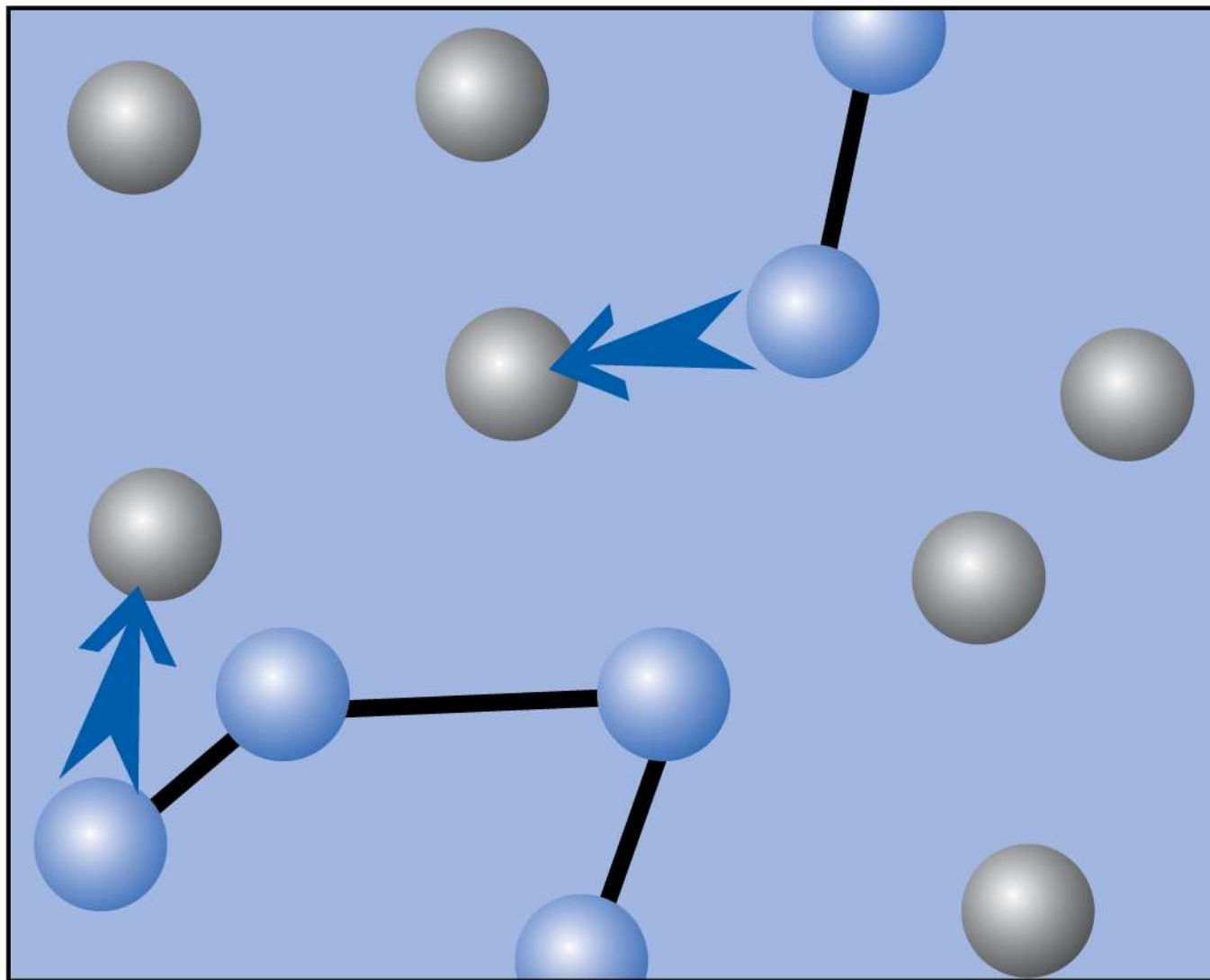
(b)



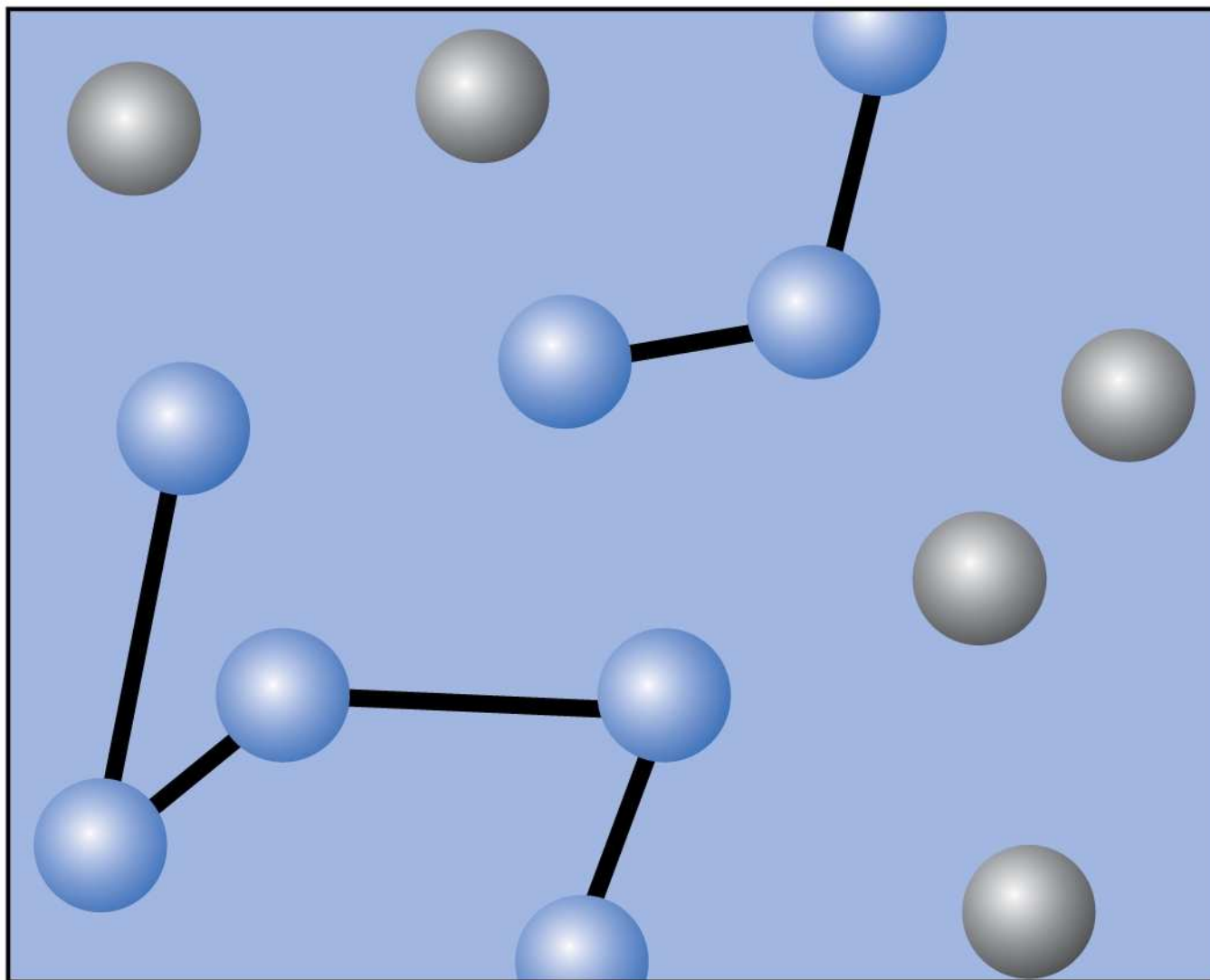
(c)



(a)



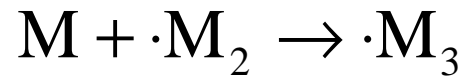
(b)



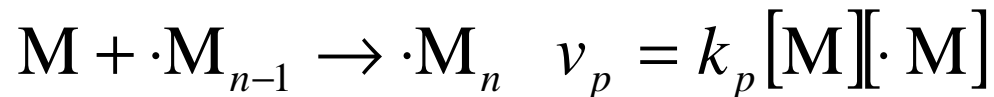
(c)

Mecanismo da Polimerização em cadeia:

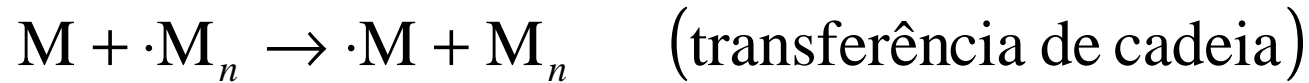
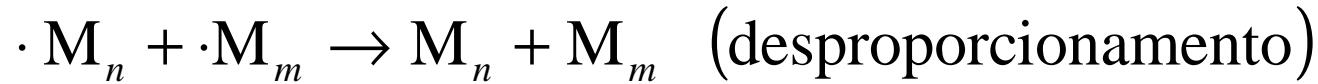
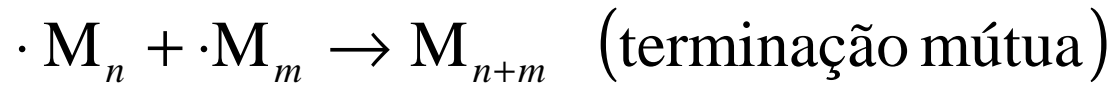
$$v = k[I]^{1/2}[M]$$



\vdots



$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt} \right)_{\text{produção}} = 2fk_i[I]$$



$$v_t = k_t [\cdot M]^2$$

$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt} \right)_{\text{terminação}} = -2k_t [\cdot M]^2$$

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2fk_i[I] - 2k_t[\cdot M]^2 = 0$$

$$[\cdot M] = \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

$$v_p = k_p [\cdot M][M] = k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

Comprimento cinético de cadeia e grau de polimerização

$$\nu = \frac{\text{número de unidades de monômero consumidas}}{\text{número de centros ativos produzidos}}$$

$$\nu = \frac{\text{velocidade de propagação das cadeias}}{\text{velocidade de produção de radicais}}$$

$$\nu = \frac{k_p [\cdot M][M]}{2k_t [M \cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [\cdot M]}$$

$$\nu = k[M][I]^{-1/2} \quad k = \frac{1}{2} k_p (fk_i k_t)^{-1/2}$$

$$\langle n \rangle = 2\nu = 2k[M][I]^{-1/2}$$

CARACTERÍSTICAS DE POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO EM CADEIA

CONDENSAÇÃO

- Crescimento da macromolécula é lento
- Os monômeros desaparecem rapidamente do meio reacional
- O aumento da massa molar do polímero ocorre durante todo o curso da reação, de forma que alta massa só acontece no final da polimerização

EM CADEIA

- Formação rápida de uma macromolécula, o centro reativo cresce rapidamente até atingir alta massa molecular
- Concentração dos monômeros decresce durante a polimerização, enquanto o número de macromoléculas aumenta, em qualquer momento a mistura reacional contém monômeros, macromoléculas e cadeias em crescimento
- A concentração das espécies ativas é baixa em qualquer instante (ordem de 10^{-8} moles/L)