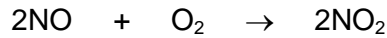




UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
P2 - Cinética Química – EI8 – 13/11/2007

O composto NO se decompõe segundo a estequiometria:



Esta reação foi submetida a uma série de testes em laboratório e as seguintes observações experimentais foram verificadas para a velocidade de consumo do reagente NO:

No início da reação:

A - ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente NO e

B – a velocidade é independente da concentração do O₂.

No final da reação:

C - ela parece ser de primeira ordem em relação ao reagente O₂ e

D – a velocidade é diretamente proporcional à concentração do NO₂

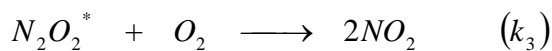
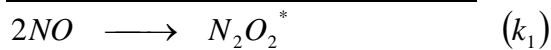
Dois prováveis mecanismos foram propostos para tentar explicar a velocidade desta reação.

Mecanismo I	Mecanismo II
2NO → N ₂ O ₂ [*] (etapa 1)	NO + O ₂ → NO ₂ + O [*] (etapa 1)
N ₂ O ₂ [*] → 2NO (etapa 2)	NO ₂ + O [*] → NO + O ₂ (etapa 2)
N ₂ O ₂ [*] + O ₂ → 2NO ₂ (etapa 3)	NO + O [*] → NO ₂ (etapa 3)

Determine a equação de velocidade de cada um dos mecanismos e verifique se todas as observações experimentais são válidas para algum dos mecanismos.

Qual a sua conclusão?

Desenvolvimento do Mecanismo I



$$\boxed{\frac{r_{\text{NO}}}{2} = r_{\text{N}_2\text{O}_2^*}}$$

$$r_{\text{NO}} = -2k_1[\text{NO}]^2 + 2k_2[\text{N}_2\text{O}_2^*]$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}_2^*} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2^*] - k_3[\text{N}_2\text{O}_2^*][\text{O}_2]$$

Aplicando o princípio do estado estacionário, tem-se que:

$$k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2^*] - k_3[\text{N}_2\text{O}_2^*][\text{O}_2] = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{[\text{N}_2\text{O}_2^*] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]}}$$

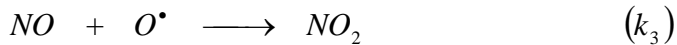
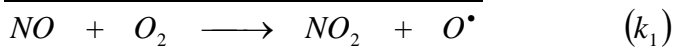
$$r_{\text{NO}} = -2k_1[\text{NO}]^2 + 2k_2 \left(\frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]} \right) \quad \Rightarrow \quad r_{\text{NO}} = \frac{-2k_1k_2[\text{NO}]^2 + 2k_1k_2[\text{NO}]^2 - 2k_1k_3[\text{O}_2][\text{NO}]^2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]}$$

$$\boxed{r_{\text{NO}} = \frac{-2k_1k_3[\text{O}_2][\text{NO}]^2}{k_2 + k_3[\text{O}_2]}}$$



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
P2 - Cinética Química – EI8 – 13/11/2007

Desenvolvimento do Mecanismo II



$$r_{NO} = -k_1[NO][O_2] + k_2[NO_2][O^\bullet] - k_3[NO][O^\bullet]$$

$$r_{O^\bullet} = +k_1[NO][O_2] - k_2[NO_2][O^\bullet] - k_3[NO][O^\bullet]$$

Aplicando o princípio do estado estacionário, tem-se que:

$$k_1[NO][O_2] - k_2[NO_2][O^\bullet] - k_3[NO][O^\bullet] = 0 \quad \Rightarrow \quad [O^\bullet] = \frac{k_1[NO][O_2]}{k_2[NO_2] + k_3[NO]}$$

$$r_{NO} = -k_1[NO][O_2] + (k_2[NO_2] - k_3[NO]) \left(\frac{k_1[NO][O_2]}{k_2[NO_2] + k_3[NO]} \right)$$

$$r_{NO} = \frac{-k_1 k_2 [NO][NO_2][O_2] + k_1 k_2 [NO][NO_2][O_2] - 2k_1 k_3 [NO]^2 [O_2]}{k_2 [NO_2] + k_3 [NO]} \quad \Rightarrow \quad r_{NO} = \frac{-2k_1 k_3 [NO]^2 [O_2]}{k_2 [NO_2] + k_3 [NO]}$$

Análise das Observações Experimentais

	MECANISMO I	MECANISMO II
<i>Equação de velocidade</i>	$r_{NO} = \frac{-2k_1 k_3 [O_2][NO]^2}{k_2 + k_3 [O_2]}$	$r_{NO} = \frac{-2k_1 k_3 [NO]^2 [O_2]}{k_2 [NO_2] + k_3 [NO]}$
No início da reação:	$k_2 + k_3 [O_2] \approx k_3 [O_2]$ $r_{NO} = -2k_1 [NO]^2$	$k_2 [NO_2] + k_3 [NO] \approx k_3 [NO]$ $r_{NO} = -2k_1 [NO][O_2]$
A) <i>V independente</i> $[O_2]$	OK	Não
B) <i>Parece ser</i> $[NO]$	Não	OK
No final da reação:	$k_2 + k_3 [O_2] \approx k_2$ $r_{NO} = \frac{-2k_1 k_3 [O_2][NO]^2}{k_2}$	$k_2 [NO_2] + k_3 [NO] \approx k_2 [NO_2]$ $r_{NO} = \frac{-2k_1 k_3 [NO]^2 [O_2]}{k_2 [NO_2]}$
C) <i>Parece ser</i> $[O_2]$	OK	OK
D) $V \propto [NO_2]$	Não	Não

Conclusão

Nenhum dos mecanismos explica as observações experimentais apuradas