

Universidade Federal de Santa Maria
Departamento de Engenharia Química
DEQ 1032 – Engenharia das Reações Químicas Avançadas

Aula 01- Cinética de reações não elementares: Introdução

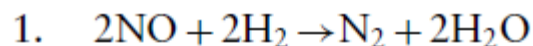
Profa. Dra. Gabriela Carvalho Collazzo
(gabrielacollazzo@gmail.com)



Introdução

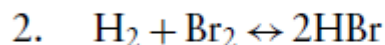
Muitas reações químicas ocorrem em mais de uma ETAPA, e quando isto ocorre os expoentes das concentrações na lei de velocidade, em geral, não guardam qualquer relação com os coeficientes estequiométricos da equação química balanceada.

Exemplificando



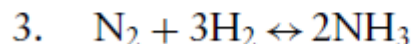
The kinetics is:

$$r_{\text{N}_2} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$



The kinetics is:

$$r_{\text{HBr}} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^n[\text{HBr}]^m$$

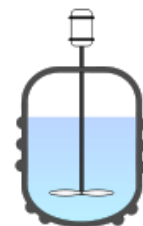


The kinetics is:

$$r_{\text{NH}_3} = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^n[\text{NH}_3]^m$$

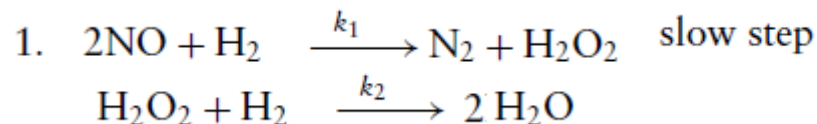
Isto ocorre devido ao fato da equação química global não fornecer nenhuma informação com relação ao mecanismo da reação.

Reações Elementares: uma única etapa



Mas o que é o mecanismo de uma reação??

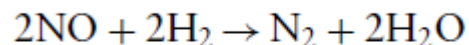
Entende-se por mecanismos a maneira detalhada, etapa por etapa, através da qual os reagentes se transformam em produtos.



A etapa mais lenta é a primeira, logo a taxa de reação é determinada pela etapa mais lenta

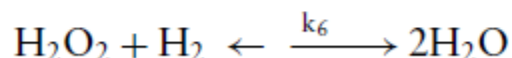
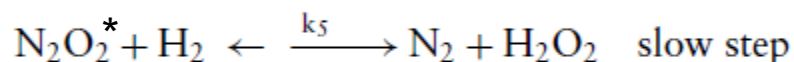
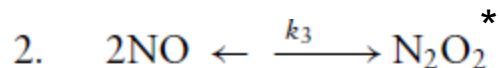
$$r_{\text{N}_2} = k_1[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

The reaction:



The observed rate was:

$$r_{\text{N}_2} = k_1[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

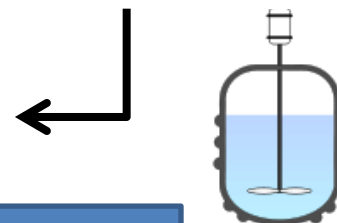


A etapa mais lenta é a segunda, logo a taxa de reação é determinada pela etapa mais lenta.

$$r_{\text{N}_2} = k_5[\text{N}_2\text{O}_2^*][\text{H}_2]$$

↓
unknown

Este é um intermediário ativo o qual não se conhece a concentração, aí surge a necessidade do estudo da cinética das reações não-elementares!



Resumindo ...

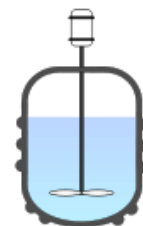
Reações não-elementares podem ser identificadas quando a ordem da cinética da reação não coincide com a estequiometria da reação propriamente dita.

Mas como assim?

As reações são desenvolvidas, experimentalmente, então se encontra uma expressão que define os dados experimentais, ou seja, essa expressão representa os dados experimentais, representa **o comportamento da reação**.

Quando são reações não-elementares, esta expressão que se determina dos dados experimentais, não tem correlação nenhuma com a estequiometria da reação.

Então se não há correlação com a estequiometria, essa expressão nos indica que existe um mecanismo reacional composto por etapas.



Para conhecer a cinética desse tipo de reação é necessário conhecer as etapas intermediárias (as quais são consideradas elementares) e consequentemente, indicar quais ou qual dessas etapas é determinante no processo global e assim indicar qual é a lei de velocidade.

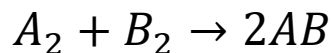
Sempre o mecanismo tem que gerar uma lei de velocidade que seja coerente com os dados experimentais!



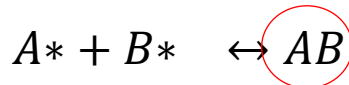
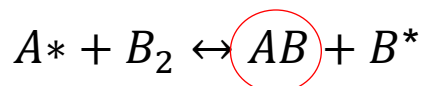
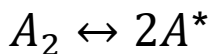
Como se explicam as reações não-elementares?

Moléculas estáveis dificilmente reagem, mas quando formam radicais livres ou complexos intermediários, estas espécies, que são muito reativas, combinam-se facilmente com as moléculas ou com outras espécies intermediárias, reagindo em etapas sucessivas ou paralelas.

Estes mecanismos intermediários têm que ser conhecidos para determinar a cinética da reação.

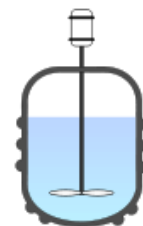


Reação global!



Mecanismos: 3 etapas

Este mecanismo proposto é, então, analisado em função de observações experimentais, a fim de assegurar que expressa, de fato, a reação química, etapa por etapa.



Surgem os intermediários ativos: as formas intermediárias são radicais, íons ou moléculas que não são detectadas de uma forma simples em uma análise do meio reacional. Portanto, com estes intermediários é possível postular para uma determinada reação química não-elementar uma série de estágios elementares (etapas) que permitam explicar a sua cinética.

As reações não-elementares que apresentam as formas intermediárias ativas, normalmente são reações em cadeia, nas quais um intermediário ativo é formado na primeira reação, chamada etapa de iniciação. Em seguida, ataca o reagente, formando um produto e outros intermediários na chamada etapa de propagação. Ocasionalmente, o intermediário ativo pode ser consumido na etapa final.



Quem são os intermediários ativos?

Radicais livres: Átomos livres ou fragmentos moleculares contendo um ou mais elétrons não emparelhados, em geral instáveis e extremamente reativos.

Íons e substâncias polares: Átomos, moléculas ou fragmentos moleculares carregados eletricamente

Complexos de transição: As numerosas colisões entre as moléculas reagentes resultam numa ampla distribuição de energia entre as moléculas. Isso pode resultar em ligações tensionadas, formas moleculares instáveis, que podem se decompor em outros produtos ou, por meio de colisões posteriores, regenerar moléculas no estado normal.



Reforçando o conceito dos intermediários

A partir da constatação experimental que muitas reações químicas não podiam ser analisadas de forma simplificada a partir de dados experimentais, verificou-se no início do século XX a necessidade de criar uma base teórica para a Cinética Química que possibilitasse o estudo de tais reações.

Portanto, para explicar a cinética das reações não-elementares supõe-se que deveriam existir "formas intermediárias ativas" que explicariam teoricamente a maneira como a reação ocorria.

As formas intermediárias ativas são radicais, íons ou moléculas que não são detectadas de uma maneira simples em uma análise do meio reacional e que explicam o comportamento das reações químicas não elementares.

Portanto, a partir da "criação teórica" destes intermediários ativos, é possível para uma determinada reação química não-elementar postular uma série de estágios elementares que permitam explicar a sua cinética.



Até há pouco tempo, os intermediários ativos representavam elementos hipotéticos para explicação racional de certas ocorrências cinéticas, sem evidências diretas de sua real existência.

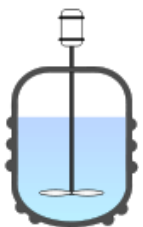
Recentemente, entretanto, com o desenvolvimento de técnicas experimentais mais sensíveis (análises espectroscópicas de alta resolução e congelamento de reações em baixas temperaturas), a existência de muitos radicais livres foi diretamente verificada. Atualmente, tais substâncias explicam numerosas reações.



As reações globais que não seguem leis de velocidade de reação elementares geralmente envolvem um mecanismo de várias reações.

Para desenvolver leis de velocidade de reação para as reações não-elementares:

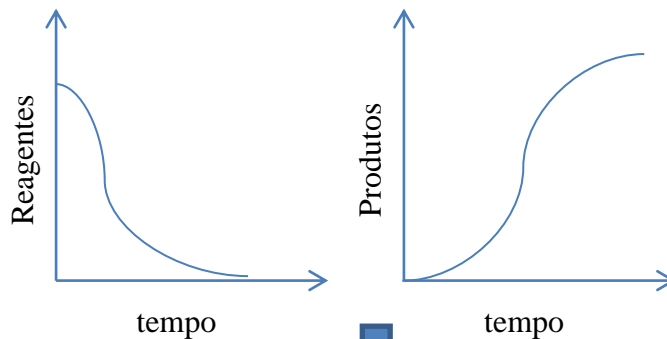
- Escolhemos os intermediários ativos e um mecanismo de reação
- Escrevemos uma lei de velocidade de reação elementar para cada reação do mecanismo
- Escrevemos as velocidades de reação resultantes para cada espécie
- Aplicamos a hipótese de estado pseudo-estacionário aos intermediários ativos a fim de desenvolver uma lei de velocidade de reação que seja coerente com a observação experimental.



Reação

Reagentes
Produtos

Acompanhar o perfil de concentração de uma destas espécies.



Precisamos de um modelo que represente este comportamento

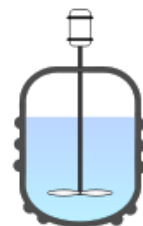
Supõem um mecanismo

Deduz uma lei de velocidade

SE **LEI = EXPERIMENTAL OK!**

SENÃO

Refazer o mecanismo até encontrar um modelo satisfatório.





Kinetics and mechanism of gas-phase reaction of $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ with OH radicals in an environmental reaction chamber at 253–328 K

L. Chen^{a,*}, T. Uchimaru^a, S. Kutsuna^a, K. Tokuhashi^a, A. Sekiya^a, H. Okamoto^b

^aNational Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

^bAGC Chemicals, Asahi Glass Co., Ltd., 1150 Hazawa, Yokohama, Kanagawa 221-8755, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 November 2010

In final form 1 December 2010

Available online 4 December 2010

ABSTRACT

The atmospheric chemistry of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{H}$ was studied in an 11.5-dm³ environmental reaction chamber by means of Fourier transform infrared spectroscopy. Using a relative rate method, we determined the Arrhenius expression for the rate constant of the reaction of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{H}$ with OH radicals to be $(4.32 \pm 1.87) \times 10^{-13} \exp[-(1540 \pm 130)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 253–328 K. At 298 K, COF_2 was a sole product in a molar yield of (1.02 ± 0.11) in terms of carbon.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

Rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with ethylene and halogenated ethylene compounds

Carleton J. Howard

Aeronomy Laboratory, NOAA Environmental Research Laboratories, Boulder, Colorado 80302

(Received 27 July 1976)

Rate constants are reported for the reactions of OH radicals with six different ethylene compounds: C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, CH_2CF_2 , C_2HCl_2 , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$, and C_2Cl_4 . Measurements are made with a discharge-flow system using laser magnetic resonance detection of OH. Rate constants are given for the reactions in a helium buffer gas over the range 0.7–7 torr at 296 K. The mechanism for the reactions appears to involve an attack by the OH radical on one of the carbon atoms, thus breaking the pi bond. The resulting activated complex may be stabilized by collision with a buffer molecule or in some cases may form a new product by ejecting a Cl atom. All of the reactions show some mixed bimolecular and termolecular behavior with some becoming totally bimolecular within the range studied. The reactions are all very fast with rate coefficients in the range $(2\text{--}6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$, except for C_2Cl_4 which is about $1.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{molecule-s}$. The application of these rates and mechanisms to atmospheric chemistry is discussed.



Kinetics of the Gas-Phase Thermal Chlorination of Methane

V. N. Rozanov and Yu. A. Treger

Sintez Research and Engineering Center, Moscow, Russia

e-mail: RozanovVN@yandex.ru

Received December 21, 2009

Abstract—Based on information concerning the rate constants of elementary steps corrected with consideration for experimental data obtained under laboratory, pilot-plant, and industrial conditions, the kinetics of the gas-phase process of thermal chlorination of methane was considered. The form of the rate equation of the process depends on the mode of chain termination. Of four possible variants, cross termination with the participation of a chlorine atom and a hydrocarbon radical and quadratic-law termination on hydrocarbon radicals are significant under industrial conditions. The fractions of the participation of either of these variants at various degrees of chlorine conversion were determined. Rate equations were found to describe the chlorination of methane, methyl chloride, methylene chloride, and chloroform with cross and quadratic-law chain terminations. The overall kinetic order of these equations with respect to reactants was 1.5. Combined equations that imply the simultaneous occurrence of cross and quadratic-law chain terminations were proposed.

DOI: 10.1134/S0023158410050034

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 31, NUMBER 2

AUGUST, 1959

Kinetics and Mechanism of Ethylene Oxide Decomposition at High Temperatures*

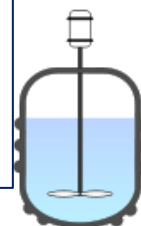
L. CROCCO, I. GLASSMAN, AND I. E. SMITH

Department of Aeronautical Engineering, Princeton University, Princeton, New Jersey

(Received February 11, 1959)

In a new flow reactor designed for the study of reaction kinetics at high temperatures, the rates of decomposition of ethylene oxide were measured to temperatures approaching its adiabatic decomposition point ($\sim 1200^\circ\text{K}$). This device is unique in that it follows the reaction process, not by a freezing technique usually employed in flow systems, but by tracing the temperature history of the reaction.

The ethylene oxide decomposition study showed that the kinetics followed an over-all first-order mechanism and the over-all activation energy was 42 ± 2 kcal/mole. The results were found to be independent of the amount of fuel injected, the velocity of the inert carrier gas, and the inert gas itself. A free radical decomposition mechanism consistent with the experimental results is postulated.





Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cherd

ICHEME
ADVANCING
CHEMICAL
ENGINEERING
WORLDWIDE

Coal gasification in the presence of lithium orthosilicate. Part 1: Reaction kinetics



Michele D. Domenico^a, Suélen M. Amorim, Gabriela C. Collazzo,
Humberto J. José, Regina F.P.M. Moreira

Laboratory of Energy and Environmental Processes, Department of Chemical Engineering and Food Engineering,
Federal University of Santa Catarina, P.O. Box 476, CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil

Applied Thermal Engineering 110 (2017) 1200–1211



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Thermal Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apthermeng



Research Paper

A detailed non-isothermal kinetic study of elephant grass pyrolysis from different models



G.C. Collazzo^a, C.C. Broetto^b, D. Perondi^b, J. Junges^b, A. Dettmer^b, A.A. Dornelles Filho^c, E.L. Foletto^a,
M. Godinho^{b,*}

^a Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil

^b Postgraduate Program in Engineering Processes and Technologies, University of Caxias Do Sul, 95070-560 Caxias Do Sul, RS, Brazil

^c Department of Mathematics and Statistics, University of Caxias Do Sul, 95070-560 Caxias Do Sul, RS, Brazil





Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling

Michele D. Domenico, Gabriela C. Collazzo, Tatiana R. Pacioni, Humberto J. José & Regina F. P. M. Moreira

To cite this article: Michele D. Domenico, Gabriela C. Collazzo, Tatiana R. Pacioni, Humberto J. José & Regina F. P. M. Moreira (2018): Gasification of Brazilian coal-chars with CO₂: effect of samples' properties on reactivity and kinetic modeling, Chemical Engineering Communications, DOI: [10.1080/00986445.2018.1477763](https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1477763)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1477763>

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7710-0>



Critical analysis of non-isothermal kinetics of poultry litter pyrolysis

Janaína Junges¹ · Gabriela Carvalho Collazzo² · Daniele Perondi¹ · Adalberto Ayjara Dornelles Filho³ · Suelem Daiane Ferreira¹ · Aline Dettmer⁴ · Eduardo Osório¹ · Marcelo Godinho⁵ 

Received: 15 September 2017 / Accepted: 22 August 2018
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2018

