

Mecanismos de reações



1 de junho de 2022

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

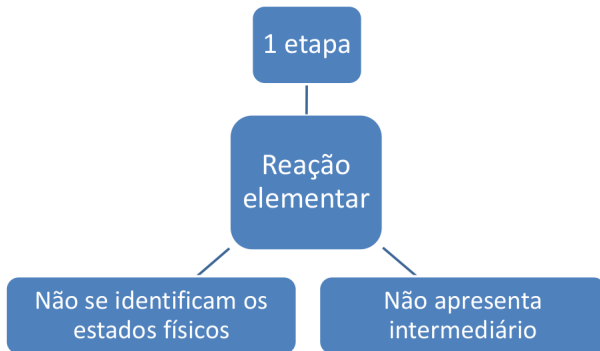
Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas – UFMG

1. Reações elementares
2. Reações elementares consecutivas
3. Aproximação do estado estacionário
4. Etapa determinante da velocidade
5. Pré-equilíbrios
6. Controle Cinético e Termodinâmico de Reações
7. Exemplos de Mecanismos de reação
8. Cinética da polimerização

ELEMENTARES

Reações elementares

- A maior parte das reações ocorre em mais de uma etapa e cada etapa é representada por uma **reação elementar**, que envolve um pequeno número de moléculas ou íons.



Reações elementares

LQCAPF.

- Exemplo



- Molecularidade: n° de moléculas que colidem e reagem em uma reação elementar

- reações unimoleculares: ciclopropano $\longrightarrow$ propeno

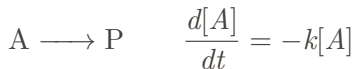


- reações bimoleculares: par de moléculas, átomos ou grupo de átomos que colidem para formar produtos.

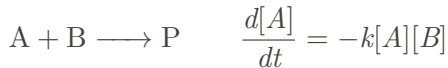
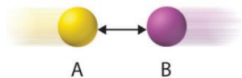
Reações elementares

LQCAPF.

- Para uma reação elementar unimolecular (ou seja, de 1ª ordem em relação ao reagente):



- Para uma reação elementar bimolecular (ou seja, de 2ª ordem em relação ao reagente):



Reações elementares

LQCAPF.

Reação elementar	Molecularidade	Lei de velocidade	Ordem da reação
$A \longrightarrow \text{produtos}$	unimolecular	$v = k[A]$	primeira
$2 A \longrightarrow \text{produtos}$	bimolecular	$v = k[A]^2$	segunda
$A + B \longrightarrow \text{produtos}$	bimolecular	$v = k[A][B]$	segunda
$2 A + B \longrightarrow \text{produtos}$	termolecular	$v = k[A]^2[B]$	terceira
$A + B + C \longrightarrow \text{produtos}$	termolecular	$v = k[A][B][C]$	terceira

Reações elementares

- Exemplo



- Acredita-se que o mecanismo seja uma única etapa elementar



- Este mecanismo é compatível com a Lei de velocidade observada experimentalmente:

$$v = k[\text{CH}_3\text{I}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-]$$

Observação:

- Se a reação é um processo elementar bimolecular $\rightarrow$ apresenta uma cinética de 2ª ordem
- Se a cinética for de 2ª ordem $\rightarrow$ o mecanismo da reação pode ser complexo.

CONSECUTIVAS

Reações elementares consecutivas

- Em algumas reações, passa-se pela formação de um intermediário, I



- Exemplo: mecanismo observado no decaimento radioativo do urânio:



Reações elementares consecutivas

LQCAPF.

- A velocidade de decomposição unimolecular de A (equação 1) é dada por

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A]$$

- Com relação ao intermediário I , podemos observar que ele é formado a uma velocidade $v = k_a[A]$, mas se decompõe a uma velocidade $v = k_b[I]$. Logo, a velocidade global de formação de I é dada por

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (2)$$

Reações elementares consecutivas

- P é formado pela decomposição unimolecular de I , em que

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

- Se no início só houver A , temos $[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$
- Assim, substituindo na equação 2

$$\begin{aligned}\frac{d[I]}{dt} &= k_a[A]_0 e^{-k_a t} - k_b[I] \\ \frac{d[I]}{dt} + k_b[I] &= k_a[A]_0 e^{-k_a t}\end{aligned}$$

Reações elementares consecutivas

- A equação anterior é uma equação diferencial que tem uma forma padrão e, depois de fazermos $[I]_0 = 0$ (inicialmente sem presença de intermediário), a solução da equação é

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

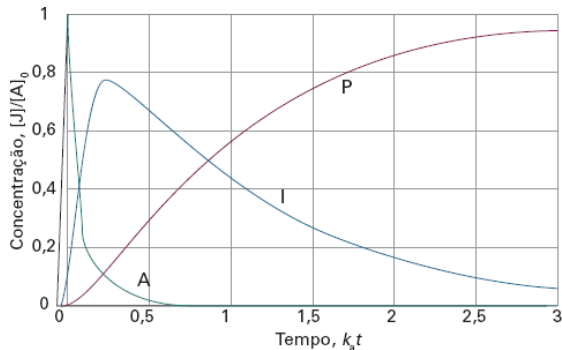
- Como $[A] + [I] + [P] = [A]_0$, temos

$$[P] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0$$

Reações elementares consecutivas

LQCAPF.

- O gráfico a seguir mostra como as concentrações das espécies A , I e P variam com o tempo quando $k_a = 10k_b$.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

ESTADO ESTACIONÁRIO

Aproximação do estado estacionário

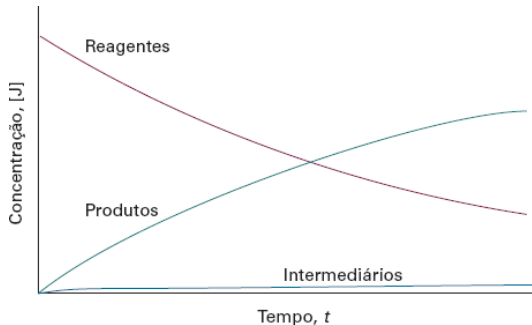
- Quando trabalhamos com reações complexas, muitas vezes é necessário fazer aproximações para encontrar a lei de velocidade de uma reação.
- Dentre essas aproximações uma das principais é a **aproximação do estado estacionário**.

Aproximação do estado estacionário: após um intervalo de tempo inicial, o **período de indução**, no qual a $[I]$ aumenta a partir do zero, as variações das concentrações de todos os intermediários I são muito pequenas durante a maior parte do tempo de avanço da reação.

Aproximação do estado estacionário

LQCAPF.

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Aproximação do estado estacionário

LQCAPF.

- No caso das reações de 1ª ordem consecutivas temos

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad \text{e} \quad \frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

Aproximação do estado estacionário

LQCAPF.

- No caso das reações de 1ª ordem consecutivas temos

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad \text{e} \quad \frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

- Assim

Aproximação do estado estacionário

LQCAPF.

- No caso das reações de 1ª ordem consecutivas temos

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad \text{e} \quad \frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

- Assim

$$k_a[A] - k_b[I] \approx 0$$

Aproximação do estado estacionário

LQCAPF.

- No caso das reações de 1ª ordem consecutivas temos

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad \text{e} \quad \frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

- Assim

$$k_a[A] - k_b[I] \approx 0$$

$$k_a[A] \approx k_b[I]$$

Aproximação do estado estacionário

LQCAPF.

- No caso das reações de 1ª ordem consecutivas temos

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad \text{e} \quad \frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

- Assim

$$k_a[A] - k_b[I] \approx 0$$

$$k_a[A] \approx k_b[I]$$

$$[I] \approx \left(\frac{k_a}{k_b} [A] \right)$$

Aproximação do estado estacionário

- Para que a última expressão seja consistente com a aproximação do estado estacionário, é necessário que $k_a/k_b \ll 1$ (de modo que, embora a $[A]$ dependa do tempo, a dependência da $[I]$ com o tempo é desprezível). Assim

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \approx k_a[A]$$

Aproximação do estado estacionário

- Para que a última expressão seja consistente com a aproximação do estado estacionário, é necessário que $k_a/k_b \ll 1$ (de modo que, embora a $[A]$ dependa do tempo, a dependência da $[I]$ com o tempo é desprezível). Assim

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \approx k_a[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

Aproximação do estado estacionário

LQCAPF.

- Para que a última expressão seja consistente com a aproximação do estado estacionário, é necessário que $k_a/k_b \ll 1$ (de modo que, embora a $[A]$ dependa do tempo, a dependência da $[I]$ com o tempo é desprezível). Assim

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \approx k_a[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

$$[P] \approx k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt$$

Aproximação do estado estacionário

- Para que a última expressão seja consistente com a aproximação do estado estacionário, é necessário que $k_a/k_b \ll 1$ (de modo que, embora a $[A]$ dependa do tempo, a dependência da $[I]$ com o tempo é desprezível). Assim

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \approx k_a[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

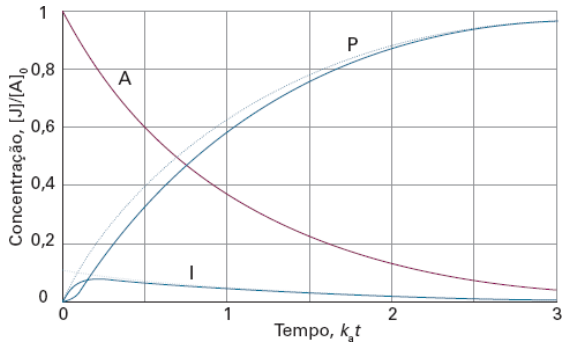
$$[P] \approx k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt$$

$$[P] = (1 - e^{-k_a t})[A]_0$$

Reações elementares consecutivas

LQCAPF.

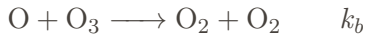
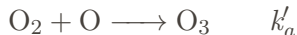
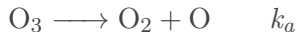
- O gráfico a seguir mostra como as concentrações das espécies A , I e P variam com o tempo quando $k_b = 20k_a$.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

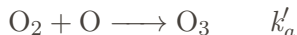
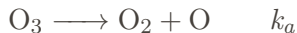
Exercício

- Deduza a lei de velocidade da cinética de decomposição do ozônio, segundo a reação $2 \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$ com base no seguinte mecanismo (incompleto):



Exercício

- Deduza a lei de velocidade da cinética de decomposição do ozônio, segundo a reação $2 \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$ com base no seguinte mecanismo (incompleto):



DETERMINANTE

Etapa determinante da velocidade

LQCAPF.



Imagem disponível em UC Davis ChemWiki, CC BY-NC-SA 3.0 US

Etapa determinante da velocidade

- A etapa mais lenta do mecanismo controla a velocidade da reação global:

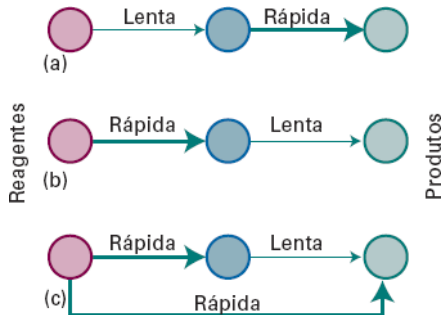


- Se $k_a \ll k_b$, a primeira etapa é a que determina a velocidade da reação.
- Logo, a velocidade de formação de P somente depende da etapa 1:

$$[P] \approx k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t})[A]_0$$

Etapa determinante da velocidade

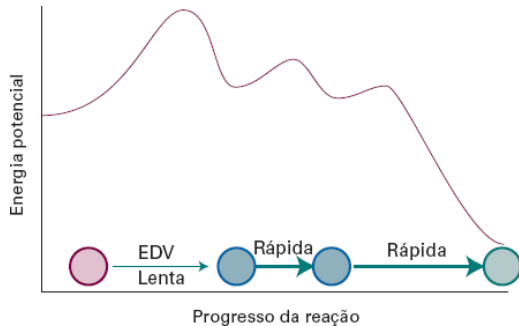
LQCAPF.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Etapa determinante da velocidade

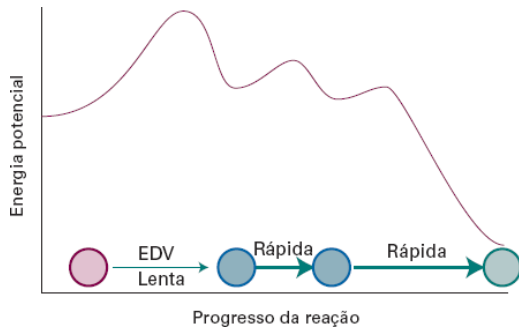
LQCAPF.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Etapa determinante da velocidade

LQCAPF.



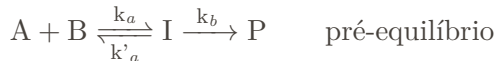
Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

OBS: Entretanto, uma etapa determinante da velocidade pode também surgir devido à concentração baixa de um reagente crucial e não necessita corresponder à etapa com a maior barreira de ativação.

PRÉ-EQUILÍBRIOS

Pré-equilíbrios

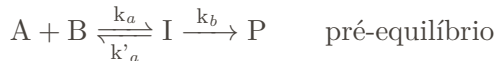
- Considere que o intermediário da reação atinja o seguinte equilíbrio:



- Com $k'_a \gg k_b$, o que chamamos de **equilíbrio rápido**.

Pré-equilíbrios

- Considere que o intermediário da reação atinja o seguinte equilíbrio:



- Com $k'_a \gg k_b$, o que chamamos de **equilíbrio rápido**.
- A constante de equilíbrio é dada por

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} \quad \text{com} \quad K = \frac{k_a}{k'_a}$$

- A velocidade de formação de P será

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b K[A][B]$$

- ou

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[A][B] \quad \text{com} \quad k_r = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

Pré-equilíbrios

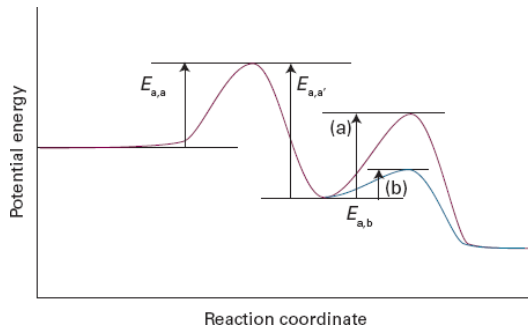
LQCAPF.

- No caso em que ocorrem pré-equilíbrios rápidos, existe a possibilidade rara de a constante de velocidade global diminuir com o aumento de temperatura.

$$k_r = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

- Se k'_a aumenta mais rapidamente com a temperatura que $k_a k_b$, então k_r diminui.

No exemplo a seguir temos um caso em que a energia de ativação pode ser negativa



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

$$k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

$$k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

Aplicando a equação de Arrhenius à equação anterior temos

$$k_r = \frac{A_a e^{-E_{aa}/RT} A_b e^{-E_{ab}/RT}}{A_{a'} e^{-E_{a'}/RT}}$$

$$k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

Aplicando a equação de Arrhenius à equação anterior temos

$$k_r = \frac{A_a e^{-E_{aa}/RT} A_b e^{-E_{ab}/RT}}{A_{a'} e^{-E_{aa'}/RT}}$$

$$k_r = \frac{A_a A_b}{A_{a'}} e^{-(E_{aa} + E_{ab} - E_{aa'})/RT}$$

Pré-equilíbrios

$$k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

Aplicando a equação de Arrhenius à equação anterior temos

$$k_r = \frac{A_a e^{-E_{aa}/RT} A_b e^{-E_{ab}/RT}}{A_{a'} e^{-E_{aa'}/RT}}$$

$$k_r = \frac{A_a A_b}{A_{a'}} e^{-(E_{aa} + E_{ab} - E_{aa'})/RT}$$

$$E_a = E_{aa} + E_{ab} - E_{aa'}$$

CONTROLES

Controle Cinético e Termodinâmico de Reações

LQCAPF.

- Considere a formação de dois produtos em reações competitivas:



Controle Cinético e Termodinâmico de Reações

- Considere a formação de dois produtos em reações competitivas:



- Antes do equilíbrio (controle cinético):

$$\frac{[P_2]}{[P_1]} = \frac{k_{r2}}{k_{r1}}$$

Controle Cinético e Termodinâmico de Reações

LQCAPF.

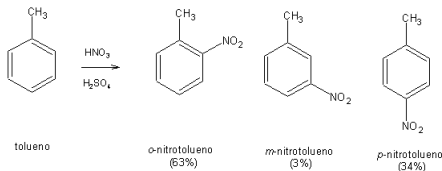
- Considere a formação de dois produtos em reações competitivas:



- Antes do equilíbrio (controle cinético):

$$\frac{[P_2]}{[P_1]} = \frac{k_{r2}}{k_{r1}}$$

- Exemplo:



Controle Cinético e Termodinâmico de Reações

LQCAPF.

- Após o equilíbrio: a proporção de produtos será determinada pela termodinâmica, sendo que a proporção relativa entre produtos passa a ser controlada pela Energia de Gibbs.
- Exemplo: alquilação de Friedel-Crafts do tolueno com brometo de benzila, a 25°C, com GaBr₃ como catalisador

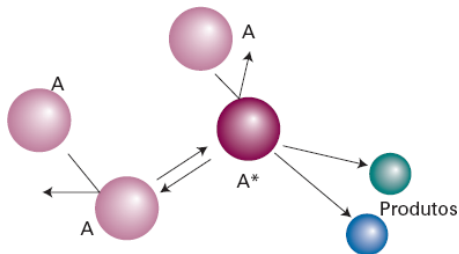
Tempo/s	% orto-	% meta-	% para-
0,01	40	21	39
10	23	46	31

MECANISMOS

Exemplos de Mecanismos de reação

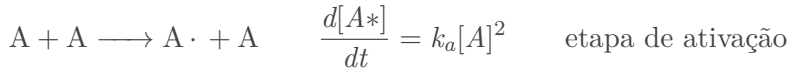
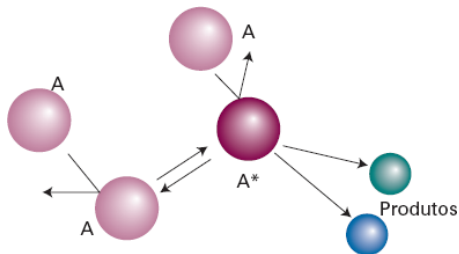
LQCAPF.

- Reações unimoleculares: Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood



Exemplos de Mecanismos de reação

- Reações unimoleculares: Mecanismo de Lindemann-Hinshelwood



Exemplos de Mecanismos de reação

- Assim,

$$\frac{d[A*]}{dt} = k_a[A]^2 - k'_a[A][A*] - k_b[A*] \approx 0 \quad \text{aproximação do estado estacionário}$$

Exemplos de Mecanismos de reação

- Assim,

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k'_a[A][A^*] - k_b[A^*] \approx 0 \quad \text{aproximação do estado estacionário}$$

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k'_a[A]}$$

Exemplos de Mecanismos de reação

- Assim,

$$\frac{d[A*]}{dt} = k_a[A]^2 - k'_a[A][A*] - k_b[A*] \approx 0 \quad \text{aproximação do estado estacionário}$$

$$[A*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k'_a[A]}$$

- Acontece que

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

Exemplos de Mecanismos de reação

- Logo, quando $k'_a[A][A^*] \gg k_b[A^*]$, temos

$$k'_a[A] + k_b \approx k'_a[A]$$

Exemplos de Mecanismos de reação

- Logo, quando $k'_a[A][A^*] \gg k_b[A^*]$, temos

$$k'_a[A] + k_b \approx k'_a[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]^2}{k'_a [A]}$$

Exemplos de Mecanismos de reação

LQCAPF.

- Logo, quando $k'_a[A][A^*] \gg k_b[A^*]$, temos

$$k'_a[A] + k_b \approx k'_a[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]^2}{k'_a [A]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k'_a} [A] = k_r [A] \quad \text{com} \quad k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a}$$

- Nesse caso temos uma cinética de 1ª ordem

Exemplos de Mecanismos de reação

LQCAPF.

- Quando $k_b[A^*] \gg k'_a[A][A^*]$, temos

$$k'_a[A] + k_b \approx k_b$$

Exemplos de Mecanismos de reação

- Quando $k_b[A^*] \gg k'_a[A][A^*]$, temos

$$k'_a[A] + k_b \approx k_b$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b} = k_a [A]^2$$

Exemplos de Mecanismos de reação

LQCAPF.

- Quando $k_b[A^*] \gg k'_a[A][A^*]$, temos

$$k'_a[A] + k_b \approx k_b$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b} = k_a [A]^2$$

- Nesse caso temos uma cinética de 2ª ordem.
- A justificativa física dessa mudança de ordem é que em baixas pressões a etapa determinante da velocidade é a formação bimolecular de A^* .

Exemplos de Mecanismos de reação

- Se escrevermos a lei de velocidade completa, temos

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[A] \quad \text{com} \quad k_r = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]}$$

Exemplos de Mecanismos de reação

LQCAPF.

- Se escrevermos a lei de velocidade completa, temos

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[A] \quad \text{com} \quad k_r = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]}$$

- A expressão da constante de velocidade efetiva, k_r , pode ser reescrita como

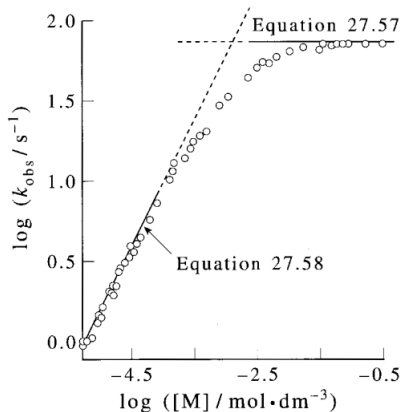
$$\frac{1}{k_r} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]}$$

- Assim, um teste da teoria consiste em fazer o gráfico de $1/k_r$ contra $1/[A]$ e verificar se se obtém um comportamento linear na faixa de baixas pressões.

Exemplos de Mecanismos de reação

LQCAPF.

- Exemplo: reação de isomerização do metilisocianeto.



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

POLIMERIZAÇÃO

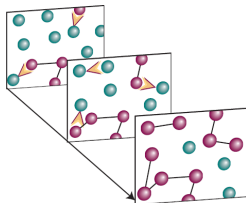
Cinética da polimerização

LQCAPF.

- Polimerização por condensação: 2 monômeros quaisquer podem se unir em qualquer instante, sendo que o crescimento do polímero não fica restrito a cadeias em formação.
- Polimerização em cadeia: um monômero ativado ataca outro monômero, se ligando a ele, e essa unidade formada ataca outro monômero de forma sucessiva.

Polimerização por condensação

LQCAPF.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

- Exemplo



- Massa molar média aumenta com o tempo
- https://www.youtube.com/watch?v=A_1l06m4b1Y

Polimerização por condensação

LQCAPF.

- A polimerização por condensação avança, comumente, por uma reação de condensação, na qual, em cada etapa, há a eliminação de uma molécula pequena (em geral, H_2O)
- Exemplo: $HO - R - COOH + HO - R - COOH$
- Na ausência de um catalisador, pode-se considerar que a condensação seja um processo de segunda ordem global nas concentrações dos grupos $-OH$ e $-COOH$ (ou A) e escrever:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[OH][A]$$

Polimerização por condensação

LQCAPF.

- No entanto, como existe um grupo $-OH$ para cada grupo $-COOH$, temos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2$$

Polimerização por condensação

LQCAPF.

- No entanto, como existe um grupo $-OH$ para cada grupo $-COOH$, temos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2$$

- Admitindo que a constante de velocidade da reação de condensação é independente do comprimento da cadeia, então k_r permanece constante durante todo o decorrer da reação e a resolução da equação anterior nos leva a

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_r t [A]_0}$$

Polimerização por condensação

- No entanto, como existe um grupo $-OH$ para cada grupo $-COOH$, temos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2$$

- Admitindo que a constante de velocidade da reação de condensação é independente do comprimento da cadeia, então k_r permanece constante durante todo o decorrer da reação e a resolução da equação anterior nos leva a

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_r t [A]_0}$$

- A fração, p , dos grupos $-COOH$ que sofreram condensação no instante t é obtida por

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k_r t [A]_0}{1 + k_r t [A]_0}$$

Polimerização por condensação

LQCAPF.

- O **Grau de polimerização** ($\langle N \rangle$) é definido como número médio de resíduos de monômeros por molécula do polímero.

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

Polimerização por condensação

- O **Grau de polimerização** ($\langle N \rangle$) é definido como número médio de resíduos de monômeros por molécula do polímero.

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

- Quando expressamos p em termos da constante de velocidade temos

$$\langle N \rangle = 1 + k_r t [A]_0$$

Polimerização por condensação

LQCAPF.

- O **Grau de polimerização** ($\langle N \rangle$) é definido como número médio de resíduos de monômeros por molécula do polímero.

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

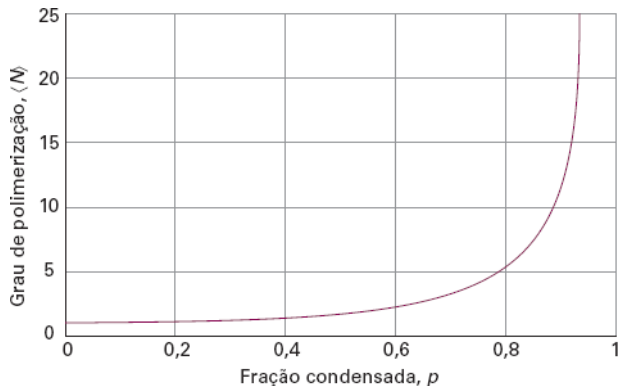
- Quando expressamos p em termos da constante de velocidade temos

$$\langle N \rangle = 1 + k_r t [A]_0$$

- O comprimento médio aumenta linearmente com o tempo.
- Quanto mais demorado for o processo de polimerização por condensação, maior será a massa molar média do produto.

Polimerização por condensação

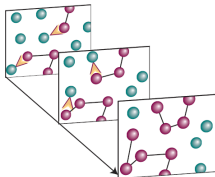
LQCAPF.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

Polimerização em cadeia

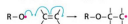
LQCAPF.



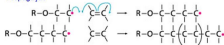
Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

- Exemplo

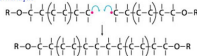
Iniciação



Propagação



Terminação



- Rendimento aumenta com o tempo
- https://www.youtube.com/watch?v=o_bWyFISsqI

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Em uma reação em cadeia, um intermediário da reação produzido em uma etapa produz um intermediário na etapa subsequente, e este, por sua vez, gera outro intermediário, e assim sucessivamente.

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Em uma reação em cadeia, um intermediário da reação produzido em uma etapa produz um intermediário na etapa subsequente, e este, por sua vez, gera outro intermediário, e assim sucessivamente.
- Há três tipos básicos de etapas de reação no processo de polimerização em cadeia:

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Em uma reação em cadeia, um intermediário da reação produzido em uma etapa produz um intermediário na etapa subsequente, e este, por sua vez, gera outro intermediário, e assim sucessivamente.
- Há três tipos básicos de etapas de reação no processo de polimerização em cadeia:
 - Iniciação
 - É a etapa mais lenta da reação
 - Toda energia fornecida à reação é usada na decomposição do iniciador
 - Formação do radical monomérico
 - Propagação
 - Etapa com velocidade alta e constante
 - Formação do radical polimérico
 - Se o monômero não for simétrico, apresenta configurações cabeça-cabeça, cabeça-cauda, cauda-cauda
 - Terminação
 - Acoplamento ou combinação
 - Encontro de dois radicais poliméricos

Polimerização em cadeia

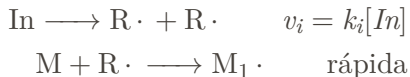
LQCAPF.

- Exemplo: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}\cdot + \text{CH}_2=\text{CHX} \longrightarrow -\text{CH}_2\text{CHXCH}_2\text{CHX}\cdot$

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Exemplo: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}\cdot + \text{CH}_2=\text{CHX} \longrightarrow -\text{CH}_2\text{CHXCH}_2\text{CHX}\cdot$
- Iniciação:

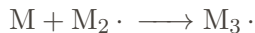
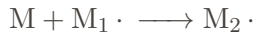
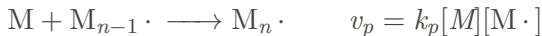


em que In é o iniciador, $\text{R}\cdot$ é o radical produzido por In e $\text{M}_1\cdot$ é um radical do monômero.

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Propagação:

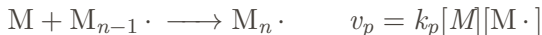

$$\vdots$$


Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Propagação:



$$\vdots$$


- Como essa cadeia de reações se propaga rapidamente, a velocidade de crescimento da concentração total de radicais é igual à velocidade da etapa de iniciação que é a determinante da velocidade. Logo

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

em que f é a fração de radicais $R \cdot$ bem sucedidos em iniciar uma cadeia.

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Terminação:

- Terminação mútua



- Desproporcionamento



- Transferência de cadeia



Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Supondo que ocorra terminação mútua temos

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

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Supondo que ocorra terminação mútua temos

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

- A velocidade de variação da concentração dos radicais, por esse processo, é dada por

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

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Supondo que ocorra terminação mútua temos

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

- A velocidade de variação da concentração dos radicais, por esse processo, é dada por

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

- Aplicando a aproximação do estado estacionário obtemos

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

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Supondo que ocorra terminação mútua temos

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

- A velocidade de variação da concentração dos radicais, por esse processo, é dada por

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

- Aplicando a aproximação do estado estacionário obtemos

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

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

Polimerização em cadeia

- Como $v_p = k_p[M][M\cdot]$, a velocidade de polimerização é dada por

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

com

$$k_r = k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Comprimento cinético da cadeia, λ

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

Polimerização em cadeia

- Comprimento cinético da cadeia, λ

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

- Comprimento cinético da cadeia em termos das velocidades das reações

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

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Comprimento cinético da cadeia, λ

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

- Comprimento cinético da cadeia em termos das velocidades das reações

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

- Logo

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

Polimerização em cadeia

LQCAPF.

- Substituindo $[M\cdot]$ temos

$$\lambda = \frac{k_p[M]}{2k_t} \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{-1/2} [In]^{-1/2} = \frac{k_p}{2} (fk_i k_t)^{-1/2} [M][In]^{-1/2}$$

Polimerização em cadeia

- Substituindo $[M\cdot]$ temos

$$\lambda = \frac{k_p[M]}{2k_t} \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{-1/2} [In]^{-1/2} = \frac{k_p}{2} (fk_i k_t)^{-1/2} [M][In]^{-1/2}$$

- Como uma molécula de polímero se forma pela combinação de duas cadeias poliméricas, o grau de polimerização é dado por

$$\langle N \rangle = 2\lambda = k_p (fk_i k_t)^{-1/2} [M][In]^{-1/2}$$