PROPRIEDADES ADITIVAS

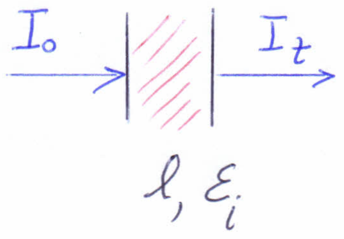
USO EM CINÉTICA QUÍMICA

PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

EXEMPLOS DE PROPRIEDADES ADITIVAS

PRESSÃO $\quad P_i = n_i RT/V = RT[C_i]$

ABSORBÂNCIA: $\quad A_i = \varepsilon_i \ell [C_i]$



$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon_i^{\lambda} \ell [C_i]}$$

$$Abs = -\log(I_t/I_0) = \varepsilon_i^{\lambda} \ell [C_i]$$

CONDUTIVIDADE $\quad \kappa = \lambda_i \sqrt{C_i}$

PARA i COMPONENTES:

$$\boxed{\mathbb{P}_t = \sum_i^N \mathbb{P}_i} \quad \text{(PROPRIEDADE ADITIVA)} \quad (1)$$

SOMA DAS CONTRIBUIÇÕES DOS COMPONENTES (Reagentes e produtos)

RELAÇÃO ENTRE UMA PROPRIEDADE ADITIVA ($\mathbb{P}$) COM O GRAU DE AVANÇO

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD \qquad \left.\begin{matrix} A(0) = A_0 \\ B(0) = B_0 \end{matrix}\right) \neq 0$$

$$\mathbb{P}_0 = A_0 \mathbb{P}_A + B_0 \mathbb{P}_B + \cdots \qquad \left.\begin{matrix} C(0) = C_0 \\ D(0) = D_0 \end{matrix}\right) = 0$$

$$\mathbb{P}_t = (A_0 - ax)\mathbb{P}_A + (B_0 - bx)\mathbb{P}_B + \cdots + cx\,\mathbb{P}_C + dx\,\mathbb{P}_D + \cdots$$

Assim

$t \rightarrow \infty$ (tempo longo) $x \longrightarrow x_\infty \Rightarrow x_{eq}$

$$\mathbb{P}_\infty = (A_0 - ax_\infty)\mathbb{P}_A + (B_0 - bx_\infty)\mathbb{P}_B + \cdots + cx_\infty \mathbb{P}_C + dx_\infty \mathbb{P}_D + \cdots$$

EM TERMOS DAS DIFERENÇAS TEMOS:

$$(\mathbb{P}_0 - \mathbb{P}_t) = ax\,\mathbb{P}_A + bx\,\mathbb{P}_B + \cdots - cx\,\mathbb{P}_C - dx\,\mathbb{P}_D - \cdots$$

$$(\mathbb{P}_0 - \mathbb{P}_\infty) = ax_\infty \mathbb{P}_A + bx_\infty \mathbb{P}_B + \cdots - cx_\infty \mathbb{P}_C - dx_\infty \mathbb{P}_D - \cdots$$

CONCLUINDO:

$$\frac{P_0 - P_t}{P_0 - P_\infty} = \frac{x\,[aP_A + bP_B + \cdots - cP_C - dP_D - \cdots]}{x_\infty\,[aP_A + bP_B + \cdots - cP_C - dP_D - \cdots]}$$

cortando os termos iguais

$$\boxed{\frac{P_0 - P_t}{P_0 - P_\infty} = \frac{x}{x_\infty}} \quad (2)$$

CONCLUSÃO: Quociente da diferença da propriedade aditiva é igual a razão entre os graus de avanço em t e em ∞

FORMA ALTERNATIVA:

$$P_t - P_\infty = (x_\infty - x)\,[aP_A + bP_B - cP_C - dP_D\,]$$

$$\boxed{\frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = \frac{x_\infty - x}{x_\infty} = 1 - x/x_\infty = \frac{[A](t) - [A]_\infty}{A_0 - [A]_\infty}} \quad (3)\ *$$

EM TERMOS DE CONCENTRAÇÕES

$$[A](t) = A_0 - ax \longrightarrow x = \frac{A_0 - [A](t)}{a}$$

$$[A](\infty) = A_0 - a x_\infty \longrightarrow x_\infty \; \frac{A_0 - [A](\infty)}{a}$$

APLICAÇÃO

(i) Reação de 1^a ordem
ou
pseudo - primeira ordem

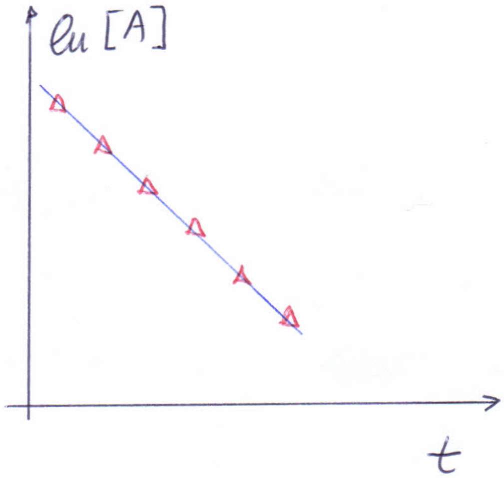
$$A \xrightarrow{k_1} \text{PRODUTOS}$$

$$A(0) = A_0$$

Sabemos que:

$$\boxed{\ln \frac{[A]}{A_0} = - k_1 t} \quad (4)$$

eq. em termos de concentração



EQ. EM TERMOS DE UMA PROPRIEDADE ADITIVA

Considerando $[A]_\infty = 0$ (consumo completo do reagente)

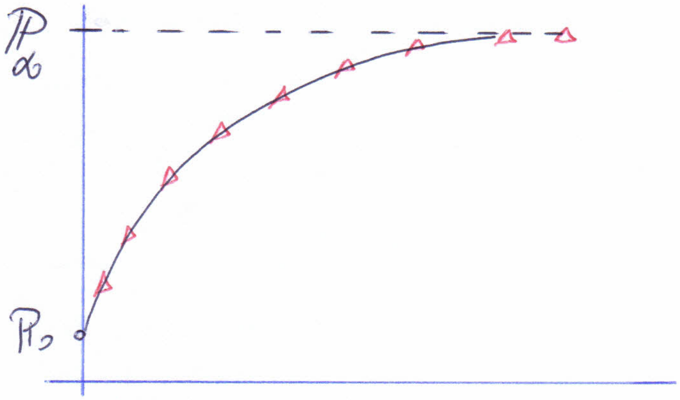
Aplicando em (3)

$$\frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = \frac{[A]_t - [A]_\infty}{[A]_0 - [A]_\infty} \Rightarrow \frac{[A]}{A_0} \quad (5)$$

Assim (5) → (4) e invertendo

$$\boxed{\ln \frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} = k_1 t}$$

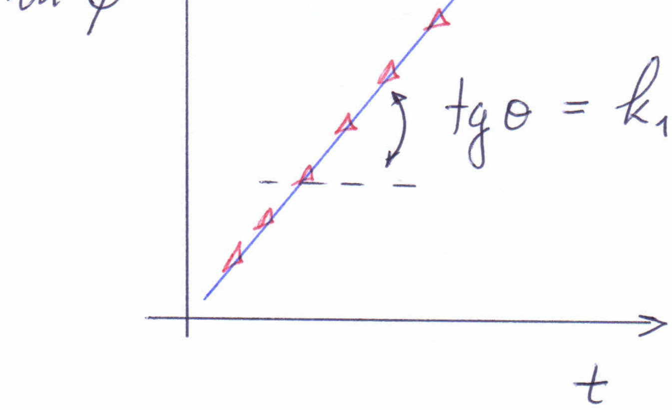
GRAFICAMENTE: Medidas da propriedade aditiva entre $t=0$ ($\mathbb{P}_0$); valores em $\neq t$ $\mathbb{P}(t)$ e uma medida a tempo longo (∞) $\mathbb{P}_\infty$



PROCEDIMENTO: a) Compor a tabela

$\phi = (\mathbb{P}_0 - \mathbb{P}_\infty)/(\mathbb{P}_t - \mathbb{P}_\infty)$	t (tempo)
—	—
—	—
—	—
	—

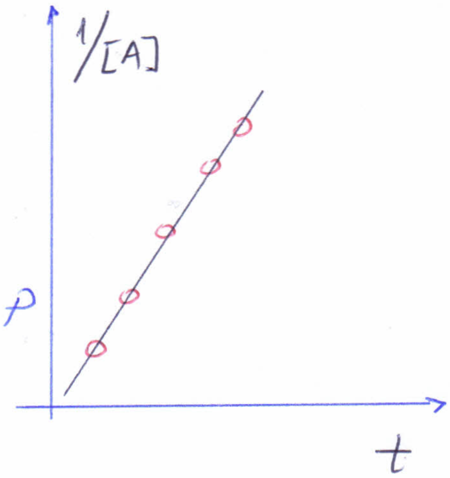
b) Fazer o gráfico



c) Determinar a CONSTANTE DE VELOCIDADE k_1

ii) Reação de 2º ordem $A_0 = B_0$

$$A + B \xrightarrow{k_2} \text{PRODUTOS}$$



Sabemos: $\dfrac{1}{[A]} - \dfrac{1}{A_0} = k_2 t$

tambem se aplica para $A + A \rightarrow P$

APLICANDO PARA PROPRIEDADE ADITIVA

CONDIÇÃO: $\underbrace{[A]_\infty = 0 \quad ; \quad [B]_\infty = 0}_{\text{CONSUMO TOTAL DOS REAGENTES}}$

Usando a eq. em conc. temos

$$\frac{A_0 - [A]}{[A]\,A_0} = k_2 t \quad \text{ou} \quad \frac{A_0}{[A]} - 1 = A_0 k_2 t$$

mas $\dfrac{A_0}{[A]} = \left(\dfrac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} \right)^{-1}$ ou

$$\frac{A_0}{[A]} - 1 = \frac{P_0 - P_\infty}{P_t - P_\infty} - 1 = \frac{P_0 - P_t}{P_t - P_\infty}$$

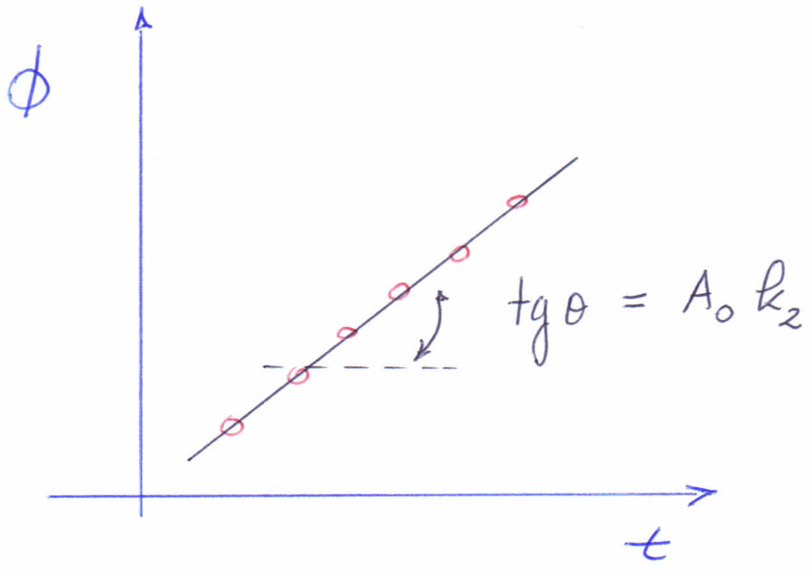
$$\boxed{\frac{P_0 - P_t}{P_t - P_\infty} = A_0 k_2 t}$$

PROCEDIMENTO:

a) Avaliar $\mathbb{P}_\infty$

b) Construir uma tabela $\phi = (\mathbb{P}_0 - \mathbb{P}_t)/(\mathbb{P}_t - \mathbb{P}_\infty)$

c) Fazer o gráfico de ϕ contra t



d) Conhecendo A_0 determine k_2

OBS Quando a medida de $\mathbb{P}_\infty$ é complicada ou difícil de ser realizada podemos usar o método de GUGGENHEIM