REAÇÕES REVERSÍVEIS

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad (1)$$

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C \qquad (2)$$

GENERICAMENTE :

$$A_1 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} A_3 \cdots \underset{k_{-n}}{\overset{k_n}{\rightleftharpoons}} A_n \qquad (3)$$

Os sistemas (1) e (3) são de 1ª ORDEM LINEAR e a solução depende da magnitude (nº de componentes)

$$\begin{cases} n \leq 2, 3 \text{ (SISTEMA PEQUENO) SOLUÇÃO ANALÍTICA VIA TRANS. LAPLACE, ELIMINAÇÃO VARIÁVEIS} \ldots \\ n > 3 \text{ (SISTEMAS ROBUSTO) MÉTODO MATRICIAL DE AUTOVALORES E AUTOVETORES.}^{*} \end{cases}$$

* Math Comput. Modeling vol. 10, 12, 1988, 901-909

SOLUÇÃO DE (3) POR AUTOVETORES E AUTOVALORES

$$\mathbb{A} = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_n \end{bmatrix} \quad ; \quad \mathbb{A}_0 = \begin{bmatrix} A_{10} \\ A_{20} \\ \vdots \\ A_{n0} \end{bmatrix}$$

Assim (3) na forma diferencial pode ser escrito como:

$$\frac{d\mathbb{A}}{dt} = \mathbb{K}\,\mathbb{A} \qquad \mathbb{A} = \mathbb{A}_0 \quad t = 0$$

$$\mathbb{K}(n,n) = \begin{bmatrix} -k_{11} & k_{21} & k_{31} & \cdots & k_{n1} \\ k_{12} & -k_{22} & & & k_{n2} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ k_{1,n} & k_{2,n} & \cdots & & -k_{n,n} \end{bmatrix}$$

MATRIZ DE CONST DE VELOCIDADE. NO SENTIDO MACROSCÓPICO

$$k_{ii} = k_{i1} + k_{i2} + \cdots + k_{in} \qquad i = 2, \ldots n-1$$

SOLUÇÃO ⟶ SOMA DE EXPONENCIAIS

$$\mathbb{A} = \exp(\mathbb{K}t)\mathbb{A}_0 \quad ; \quad \exp(\mathbb{K}t) = \sum_{i=1}^{n} M_i \exp(\lambda_i t)$$

ONDE: λ_i : AUTOVALORES

λ_i SÃO DISTINTOS ENTÃO:

$$\mathbb{M}_i = \prod_{j \neq i}^{n} (\mathbb{K} - \lambda_j \mathbb{I}) \Big/ \prod_{j \neq i}^{n} (\lambda_i - \lambda_j)$$

$\mathbb{K}$ É DIAGONALIZÁVEL

EXERCÍCIO: (TAREFA)

Encontrar a solução para:

(a) $$\boxed{A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B} \qquad \begin{cases} A(0) = A_0 \\ B(0) = B_0 \end{cases}$$

ou seja

$$\left.\begin{aligned} A(t) &= a_1 e^{-\lambda_1 t} + a_2 e^{-\lambda_2 t} \\ B(t) &= b_1 e^{-\lambda_1 t} + b_2 e^{-\lambda_2 t} \end{aligned}\right) \quad \text{SISTEMA } 2 \times 2$$

VALORES a_i, b_i e λ_i

(b)
$$\begin{tikzcd} A \arrow[r, shift left, "k_1"] \arrow[d] & B \arrow[l, shift left, "k_{-1}"] \arrow[d] \\ P & Q \end{tikzcd}$$

REAÇÕES REVERSÍVEIS

$$\boxed{A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B}$$

ou

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B$$

c/ $[M](0) \gg A_0$

(pseudo 1ª ORDEM)

CASO SIMPLIFICADO – ABORDAGEM DIRETA

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A - k_{-1} B \quad (1) \quad \text{c/} \quad A(0) = A_0 \quad \text{e} \quad B(0) = B_0$$

por conservação: $A_0 + B_0 = A_\infty + B_\infty = A + B$ (2)

$t \to \infty$

$$\frac{dA}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 A_\infty = k_{-1} B_\infty \quad (3)$$

ou

$$\frac{B_\infty}{A_\infty} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (4)$$

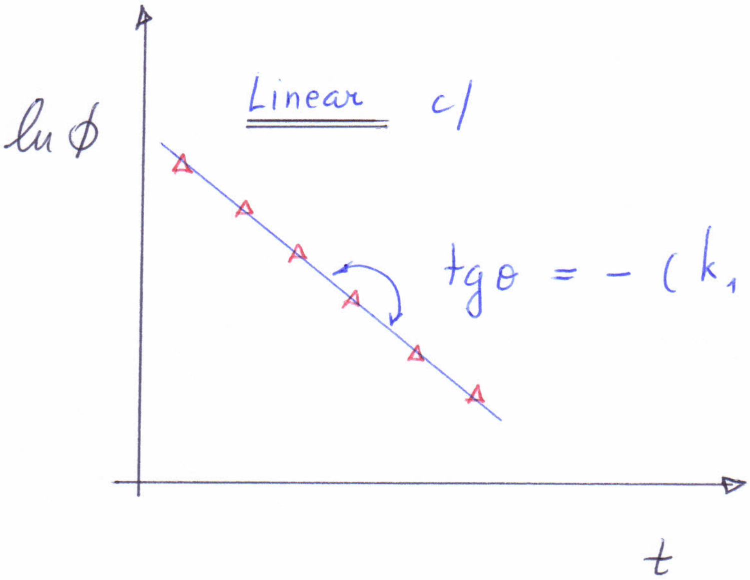
(2), (4) $\rightarrow$ (1)

$$-\frac{dA}{dt} = (k_1 + k_{-1})(A - A_\infty) \quad (5)$$

Resolvendo (5) (integrando entre 0 e t)

$$\ln\left(\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = -(k_1 + k_{-1})\,t$$

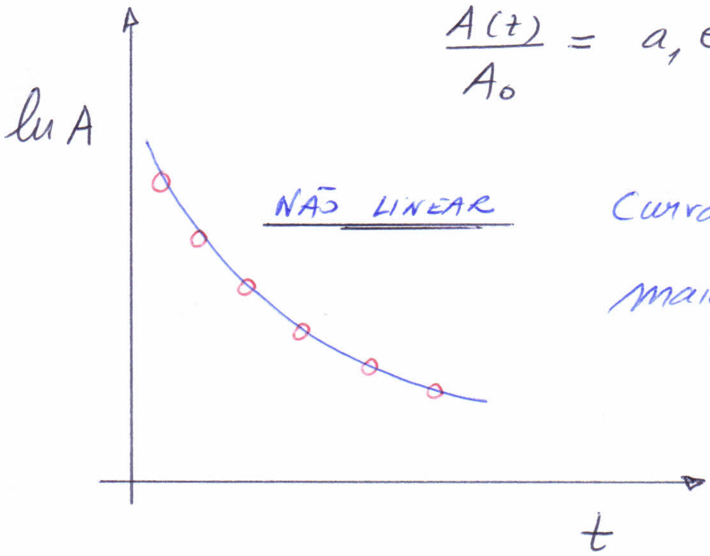
Assim: $\phi = \dfrac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$



$tg\theta = -(k_1 + k_{-1})$ SOMA DAS CONST DIRETA E INVERSA.

Contudo:

$$\frac{A(t)}{A_0} = a_1 e^{-\lambda_1 t} + a_2 e^{-\lambda_2 t}$$



Curvatura aumenta quanto maior for o valor k_{-1}/k_1

$$A(t) = A_\infty + (A_0 - A_\infty)\,e^{-(k_1 + k_{-1})t}$$

EM TERMOS DE UMA PROPRIEDADE ADITIVA $\mathbb{P}$

$$\ln\left(\frac{A-A_\infty}{A_0-A_\infty}\right)=\ln\left(\frac{\mathbb{P}_t-\mathbb{P}_\infty}{\mathbb{P}_0-\mathbb{P}_\infty}\right)=-\underbrace{(k_1+k_{-1})}_{\boxed{\text{SOMA DAS CONST}}}t$$

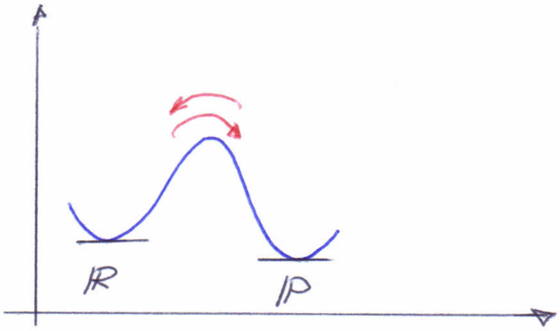
NOTE QUE O RESULTADO É IGUAL AO OBTIDO PARA UMA CINÉTICA DE 1º ORDEM IRREVERSÍVEL COM ≠ NA CONSTANTE NO CASO É A SOMA E $\mathbb{P}_\infty$ REFERE-SE AO VALOR DA PROPRIEDADE ADITIVA NO EQUILÍBRIO E NÃO DE 100 % DE CONVERSÃO.

$$\boxed{A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad \ln\left(\frac{\mathbb{P}_t-\mathbb{P}_\infty}{\mathbb{P}_0-\mathbb{P}_\infty}\right)=-(k_1+k_{-1})t}$$

EXEMPLOS CLÁSSICOS

(i) MUTAROTAÇÃO DA GLICOSE / H_2O α Glicose $\rightleftharpoons$ β Glicose

(ii) Racemização de bifenilo substituído



(iii) ISOMERIZAÇÃO ALCENOS