REAÇÕES 1ª ORDEM SEQUENCIAL

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Assim:

$$\begin{cases} \dfrac{dA}{dt} = -k_1 A \\ A(0) = A_0 \end{cases} \qquad A = A_0 e^{-k_1 t}$$

para B

$$\begin{cases} \dfrac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \quad (1) \\ B(0) = B_0 = 0 \end{cases}$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B \quad (2)$$

RESOLUÇÃO

1) MÉTODO DO FATOR INTEGRANTE *

$$\boxed{\begin{aligned} B(t) &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1}\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right] \\ B(t) &= \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2}\left[e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}\right] \end{aligned}}$$

RESOLUÇÃO : FATOR INTEGRANTE

Seja $B = Re^{-k_1 t}$

Logo $\frac{dB}{dt} = e^{-k_1 t}\frac{dR}{dt} - k_1 R e^{-k_1 t}$

Substituindo em (2) temos:

$$e^{-k_1 t}\frac{dR}{dt} - k_1 R e^{-k_1 t} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 R e^{-k_1 t}$$

dividindo por $e^{-k_1 t}$ e rearranjando os termos temos:

$$\frac{dR}{dt} = k_1 A_0 + R(k_1 - k_2)$$

ou

$$\frac{dR}{k_1 A_0 + R(k_1 - k_2)} = dt$$

integrando

$$\frac{1}{(k_1 - k_2)} \ell n(k_1 A_0 + R(k_1 - k_2)) = t + c'$$

$R = Be^{k_1 t}$ $\quad B(0) = 0$

Assim: $c' = \frac{1}{k_1 - k_2} \ell u \, k_1 A_0$

Assim:

$$\ln\left[1 + \frac{(k_1 - k_2)}{k_1 A_0} B e^{k_1 t}\right] = (k_1 - k_2)t$$

ou

$$\left(1 + \frac{(k_1 - k_2)}{k_1 A_0} B e^{k_1 t}\right) = e^{(k_1 - k_2)t}$$

ISOLANDO B CONCLUÍMOS:

$$\boxed{B(t) = \frac{k_1 A_0}{k_1 - k_2}\left(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}\right)}$$

A concentração da espécie c pode ser avaliada pelo balanço de massa

$$\frac{dA}{dt} + \frac{dB}{dt} + \frac{dc}{dt} = 0 \qquad c(0) = c_0 = 0$$

$$dA + dB + dc = 0$$

$$(A_0 - A) + (\cancel{B_0} - B) + (\cancel{c_0} - c) = 0$$

$$c = A_0 - A - B$$

$$\boxed{c = A_0 \left[1 - \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right] - e^{-k_1 t} \right]}$$

ou

$$\frac{d[c]}{dt} = \frac{dc}{dt} = k_2 B$$

$$dc = k_2 B \, dt$$

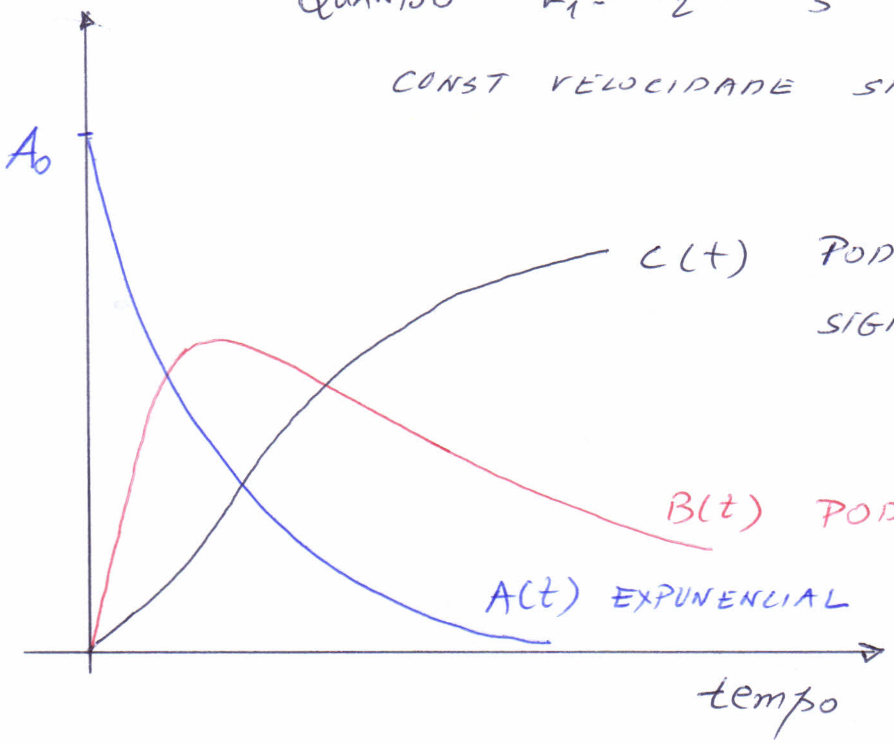
$$\int_{c_0}^{c} dc = k_2 \int_0^t B(t) \, dt \qquad c_0 = 0$$

$$c = k_2 \int_0^t B(t) \, dt$$

ANÁLISE GRÁFICA.

QUANDO $k_1 \simeq k_2 \simeq k_3$

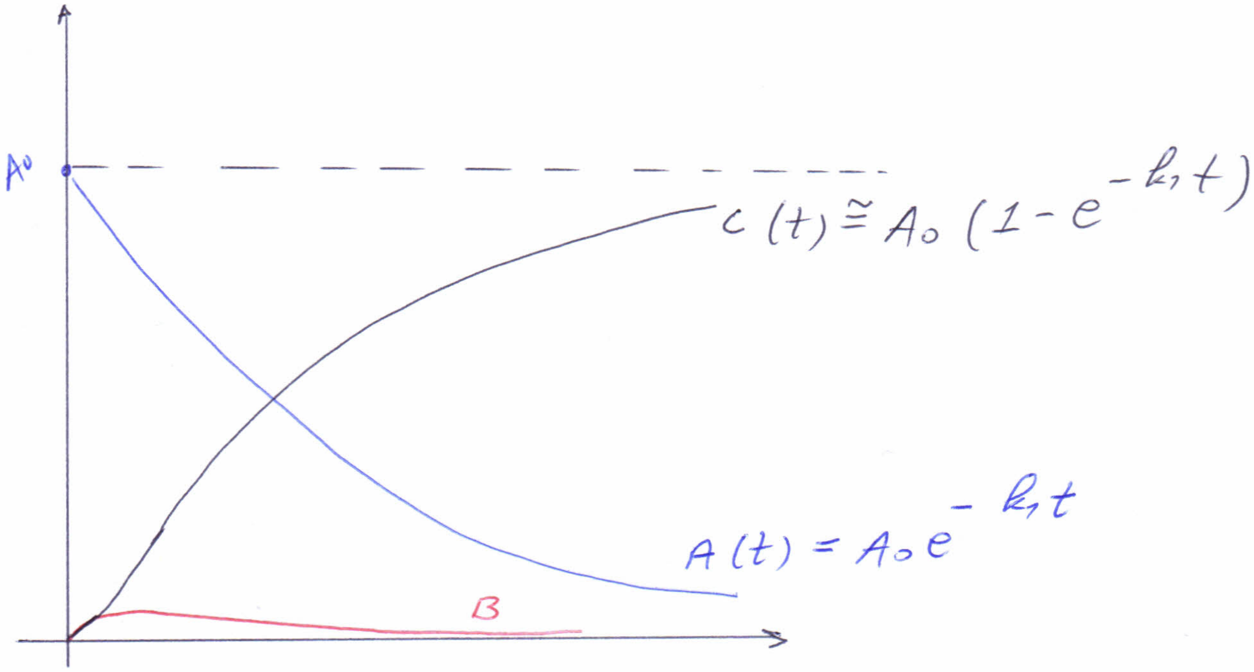
CONST VELOCIDADE SIMILARES



$C(t)$ PODE SER SIGMUIDAL

$B(t)$ PODE APRESENTAR UM MÁXIMO

QUANDO $k_2 \gg k_1$ B É CONSUMIDO MUITO RÁPIDO



$\boxed{B << A, C}$ $B \simeq$ CONST $\frac{dB}{dt} \simeq 0$

$$\frac{dB}{dt} \simeq 0 \Rightarrow k_1 A = k_2 B$$

CONSEQUÊNCIA

$$B = \frac{k_1 A}{k_2} \qquad A = A_0 e^{-k_1 t}$$

COMO $$C(t) = k_2 \int_0^t B(t)\, dt$$

$$C(t) = k_1 A_0 \int_0^t e^{-k_1 t} dt \cong A_0 \left(1 - e^{-k_1 t}\right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(t) \cong A_0 \left(1 - e^{-k_1 t}\right) \\ A(t) = A_0 e^{-k_1 t} \end{array} \right\}$$

Importante

Somente informações sobre k_1 ??

nada sobre k_2 !!

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

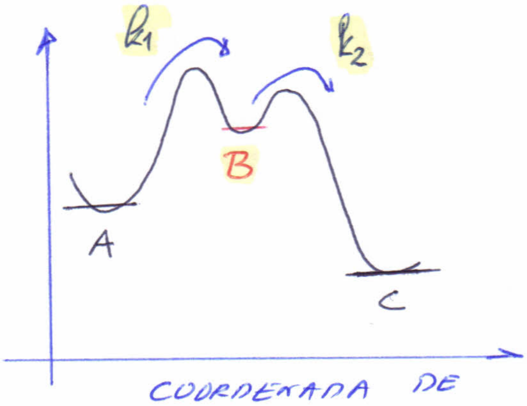
↓

" INTERMEDIÁRIO "

PONTO CHAVE PARA

HIPÓTESE ESTADO ESTACIONÁRIO

" ETAPA 1 É A DETERMINANTE "



COORDENADA DE REAÇÃO

MECANISMO DE REAÇÃO E

HIPÓTESE DE ESTADO ESTACIONÁRIO

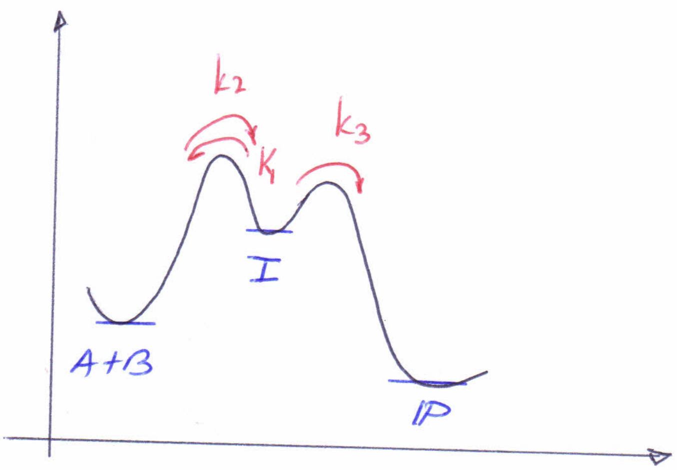
MECANISMO: CONJUNTO DE ETAPAS ELEMENTARES

ETAPAS ELEMENTARES:

NÍVEL MOLECULAR
- UNIMOLECULARES $A \xrightarrow{k_1}$
- BIMOLECULARES $A + B \xrightarrow{k_2}$
- TERMOLECULARES $A + B + C \xrightarrow{k_3}$

EXEMPLO SIMPLES

$$A + B \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} I \xrightarrow{k_3} \underbrace{P}_{\text{PRODUTOS}}$$



COORDENADA DE REAÇÃO

EQS DE VELOCIDADE:

$$-\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k_2 A.B - k_1 I \quad (1) \qquad A(0) = A_0 \quad B(0) = B_0$$

$$-\frac{dI}{dt} = (k_1 + k_3) I - k_2 AB \quad (2) \qquad I(0) = 0$$

$$-\frac{dP}{dt} = k_3 I \quad (3) \quad P(0) = 0 \qquad P(t) = k_3 \int_0^t I\, dt$$

A CONDIÇÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO SE APLICA SOMENTE AOS INTERMEDIÁRIOS (velocidade NULA p/ I)

$$\boxed{\frac{dI}{dt} \simeq 0} \quad \text{por (2)} \quad I \simeq \frac{k_2 AB}{k_1 + k_3} \quad (4)$$

SUBSTITUINDO (4) → (1)

$$-\frac{dA}{dt} = k_2 AB - \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_3} AB = \left(k_2 - \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_3}\right) AB$$

$$* \begin{cases} -\dfrac{dA}{dt} = \left(\dfrac{k_2 k_3}{k_1 + k_3}\right) AB = k' AB \qquad k' = \dfrac{k_2 k_3}{k_1 + k_3} \\ A(0) = A_0 \\ B(0) = B_0 \end{cases}$$

* Problema já resolvido

EXEMPLIFICANDO

$B_0 \gg A_0$ (pseudo-ordem) $\left\{ \begin{array}{l} B_0 : \text{EXCESSO} \\ A : \text{LIMITANTE} \end{array} \right.$

$$A = A_0 \, e^{-k''t} \qquad k'' = k' B_0$$

COMO FICA A FORMAÇÃO DO PRODUTO ?

$$P = k_3 \int_0^t \frac{k_2 B_0}{k_1 + k_3} A_0 \, e^{-k''t} \, dt$$

$$P = \frac{A_0 k_3 k_{-2} B_0}{k'' k_{-1} + k_3} \left(1 - e^{-k''t} \right)$$

$$A_0 \frac{k_3 k_2 B_0}{k''(k_1 + k_3)} = A_0 \frac{k_3 k_2 \cancel{B_0}}{k' \cancel{B_0} (k_1 + k_3)} = \frac{A_0 k_3 k_2}{k'(k_1 + k_3)}$$

$$\frac{A_0 \cancel{k_3 k_2}}{\frac{\cancel{k_2 k_3}}{\cancel{(k_1 + k_3)}} \cdot \cancel{(k_1 + k_3)}} = A_0$$

CONCLUINDO

$$P = A_0 \left(1 - e^{-k''t} \right) \; ; \qquad k'' = \frac{k_2 k_3}{k_1 + k_3} B_0$$