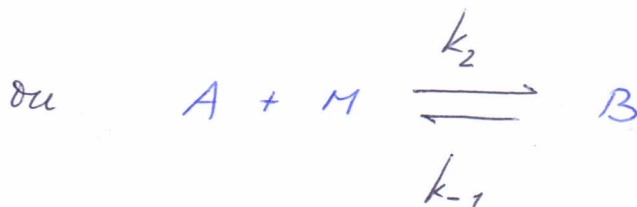
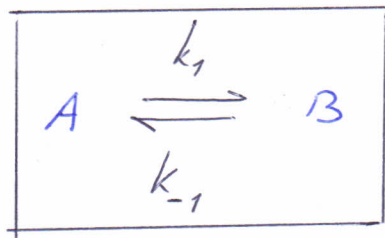


REAÇÕES REVERSÍVEIS



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

(pseudo 1ª ORDEM)

CASO SIMPLIFICADO - ABORDAGEM DIRETA

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

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

$$t \rightarrow \infty$$

$$B = A_\infty + B_\infty - A$$

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

ou

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

$$B_\infty = \frac{k_1 A_\infty}{k_{-1}}$$

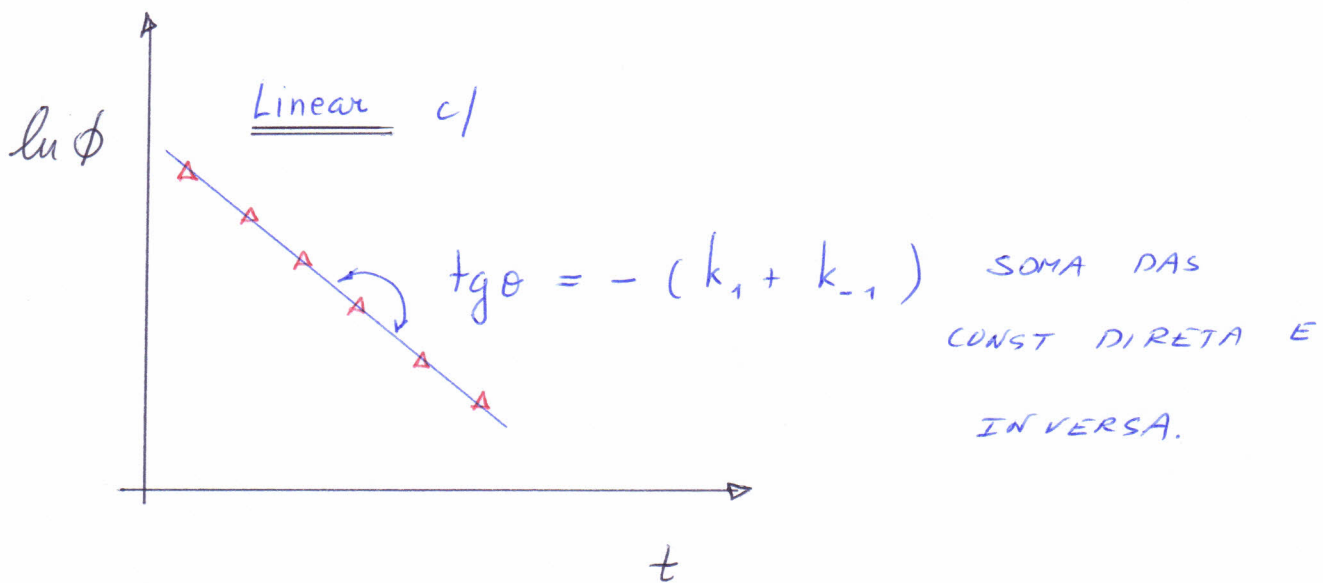
$$(2), (4) \rightarrow (1) \quad k_{-1} B = k_1 A_\infty + k_1 A_\infty - k_{-1} A$$

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

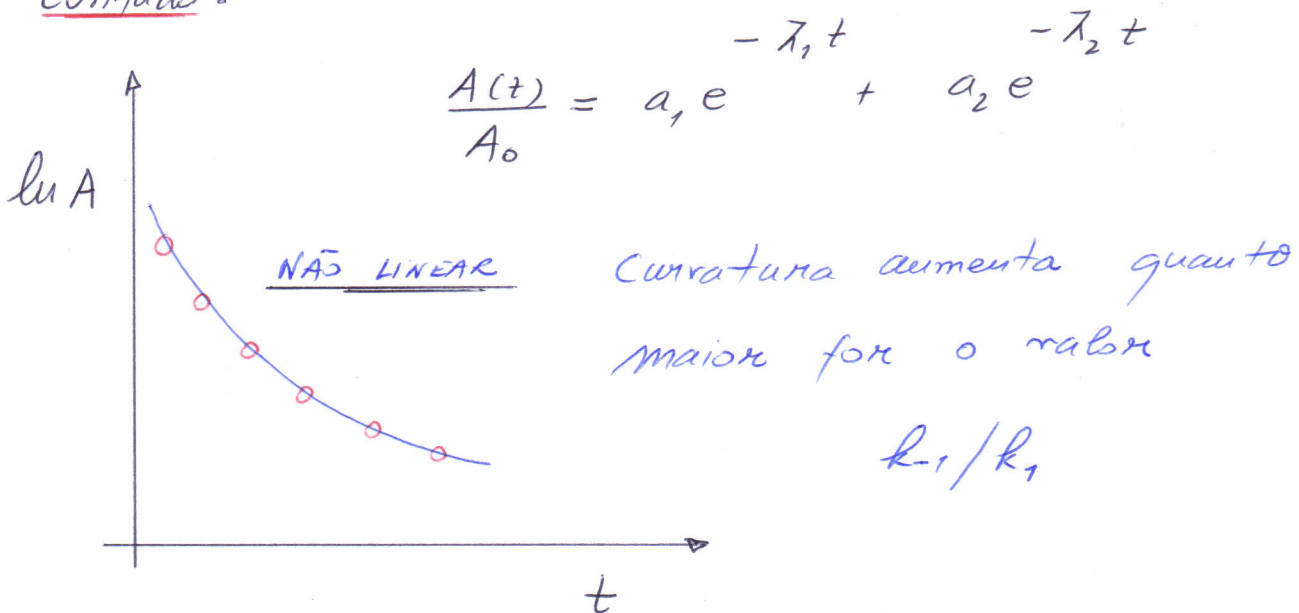
Resolvido (5) (integrando entre 0 e t)

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

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



Contudo:



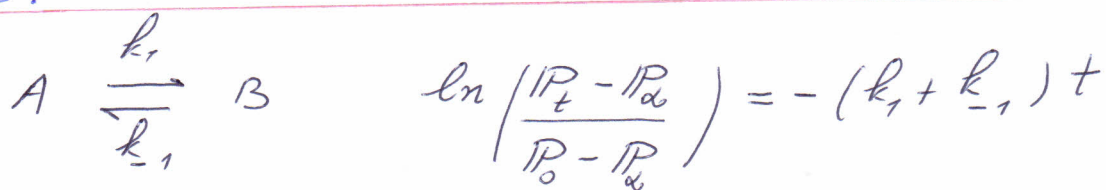
$$A(t) = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) e^{- (k_1 + k_{-1}) t}$$

EM TERMOS DE UMA PROPRIEDADE ADITIVA IP

$$\ln \left(\frac{A - A_{\infty}}{A_0 - A_{\infty}} \right) = \ln \left(\frac{IP_t - IP_{\infty}}{IP_0 - IP_{\infty}} \right) = - (k_1 + k_{-1}) t$$

SOMA DAS CONST

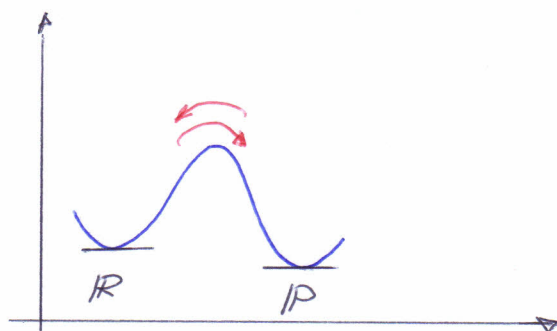
NOTE QUE O RESULTADO É IGUAL AO OBTIDO PARA UMA CINÉTICA DE 1º ORDEM IRREVERSÍVEL CUM $\neq$ NA CONSTANTE NO CASO É A SOMA E IP_{∞} REFERE-SE AO VALOR DA PROPRIEDADE ADITIVA NO EQUILÍBRIO E NÃO DE 100 % DE CONVERSÃO.



EXEMPLOS CLÁSSICOS

(i) MUTAROTAÇÃO DA GLUCOSE / H_2O α Glucose $\rightleftharpoons$ β Glucose

(ii) Racemização de bifenilo substituído



(iii) ISOMERIZAÇÃO
ALCENOS

