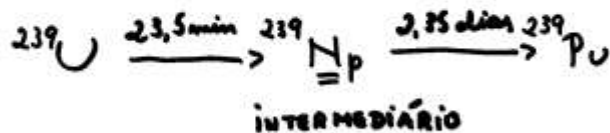
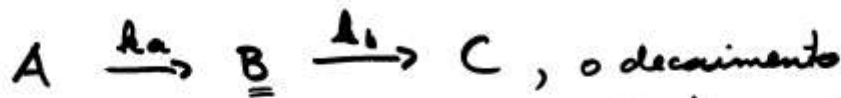


REAÇÕES CONSECUTIVAS



radioativo em uma família com as meia-vidas:

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

$k_b \gg k_a, e^{-k_b t} \ll e^{-k_a t}$
 $k_b - k_a \approx k_b$
 etapa determinante da velocidade

- Variações da concentração com o tempo:

(1) • $\frac{d[A]}{dt} = -k_a [A]$ decomposição unimolecular de A (não é repost)

(2) • o intermediário B: $\frac{d[B]}{dt} = \underbrace{k_a [A]}_{\text{vel. de formação de B}} - \underbrace{k_b [B]}_{\text{vel. de decaimento a C}}$

(3) • C é formado pelo decaimento unimolecular de B:

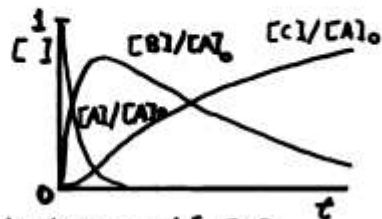
$$\frac{d[C]}{dt} = k_b [B]$$

- inicialmente só A presente, $\therefore [A] = [A]_0$ lei de 1ª ordem
 $[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$

- $[B]_0 = 0$ a solução é: $[B] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$
substituir em (2)

e para qualquer tempo: $[A] + [B] + [C] = [A]_0$

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

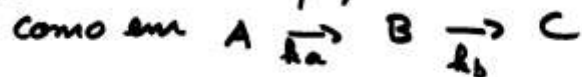


a conc. [B] sobe a um máximo e decai; a [C] sobe de zero até $[A]_0$

Em alguns estudos podemos usar métodos de resolução por integração numérica e em outros adotar:

A APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO

- as concentrações e variações de velocidade dos intermediários são constantes ou pequenas. ($d[C]/dt = 0$)



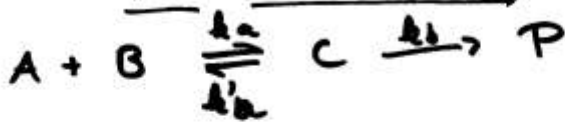
$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_a [A] - k_b [B] \therefore k_a [A] = k_b [B] = 0$$

e $[B] = \frac{k_a [A]}{k_b}$ \rightarrow substitui na (3) anterior

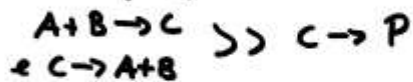
fornece que $\frac{d[C]}{dt} = k_b [B] = k_a [A]$

$\therefore C$ é formado por um decaimento de 1^a ordem com constante de velocidade k_a , a etapa determinante da reação.

PRÉ-EQUILÍBRIO



C - intermediário surge qdo:



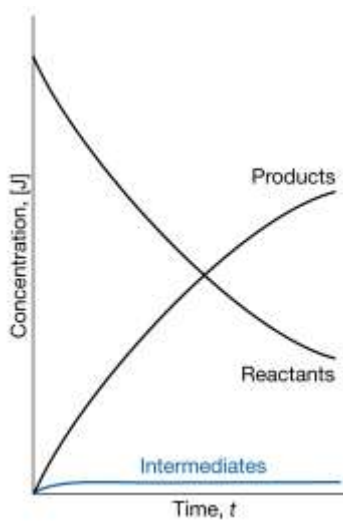
A, B e C no equilíbrio: $K = \frac{[C]}{[A][B]} \Rightarrow$ com $K = \frac{k_a}{k'_a}$

\therefore a reação de $C \rightarrow P$ é muito lenta para afetar o equilíbrio

$\therefore \frac{d[P]}{dt} = k_b [C] = k_b K [A][B] \rightarrow$ 2^a ordem

então $\frac{d[P]}{dt} = k [A][B]$ e $k = k_b K = \frac{k_b k_a}{k'_a}$

- exemplo de gráfico do estado de estacionário ou estado permanente em uma dada reação:



Podemos observar neste gráfico a concentração constante, e praticamente desprezível dos intermediários, durante o avanço do tempo de reação.