

MÉTODO DE GUGGENHEIM

CINÉTICA 1^a OU PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

PRINCÍPIO: QUANDO A MEDIDA DE P_0 NÃO É REALIZADA PODEMOS CONTORNAR O PROBLEMA COM AQUISIÇÃO SERIAL DE DADOS (MEDIDAS) EM t E $t + \tau$ ONDE τ É UM INTERVALO CONSIDERÁVEL ($\tau \geq 2 \cdot t_{1/2}$).

t	P
0	P_0
t_1	P_1
t_2	P_2
t_3	P_3
\vdots	\vdots
t_i	P_i
\vdots	\vdots
t_j	P_j
\vdots	\vdots
t_k	P_k

NOTE QUE

$\tau' = \tau$ COM UM DESLOCAMENTO DE UM INCREMENTO DA TABELA.

OBS: AS MEDIDAS DEVEM SER FEITAS EM VARIACÕES CONSTANTE

DO TEMPO OU $\Delta t = t_{i+1} - t_i = \text{CONST}$

APLICANDO:

$$(1) \quad (P_{ob} - P_t) = (P_{ob} - P_0) e^{-kt}$$

EQ. BÁSICA
1ª ou PSEUDO 1ª

EM OBSERVAÇÕES EM $t + \tau$

$$(2) \quad (P_{ob} - P_{t+\tau}) = (P_{ob} - P_0) e^{-k(t+\tau)}$$

SUBTRAINDO (2) - (1)

$$(P_{t+\tau} - P_t) = (P_{ob} - P_0) e^{-kt} * (1 - e^{-k\tau})$$

APLICANDO LN

$$\ln(P_{t+\tau} - P_t) = \underbrace{\ln(P_{ob} - P_0) + \ln(1 - e^{-k\tau})}_{CONST.} - kt$$

CONCLUINDO

$$\ln(P_{t+\tau} - P_t) = -kt + CONST$$

JACS 59 699 (1937)

REAÇÕES DE 2.º ORDEM

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

$$P_t - P_\infty$$

$$\frac{P_0 - P_{t+\tau}}{P_{t+\tau} - P_\infty} = A_0 k_2 (t + \tau)$$

$$P_{t+\tau} - P_\infty$$

$$P_t = P_0 + A_0 k_2 t (P_\infty - P_t)$$

$$P_{t+\tau} = P_0 + A_0 k_2 (t + \tau) (P_\infty - P_{t+\tau})$$

$$P_t - P_{t+\tau} = A_0 k_2 t (P_\infty - P_t) - A_0 k_2 (t + \tau) (P_\infty - P_{t+\tau})$$

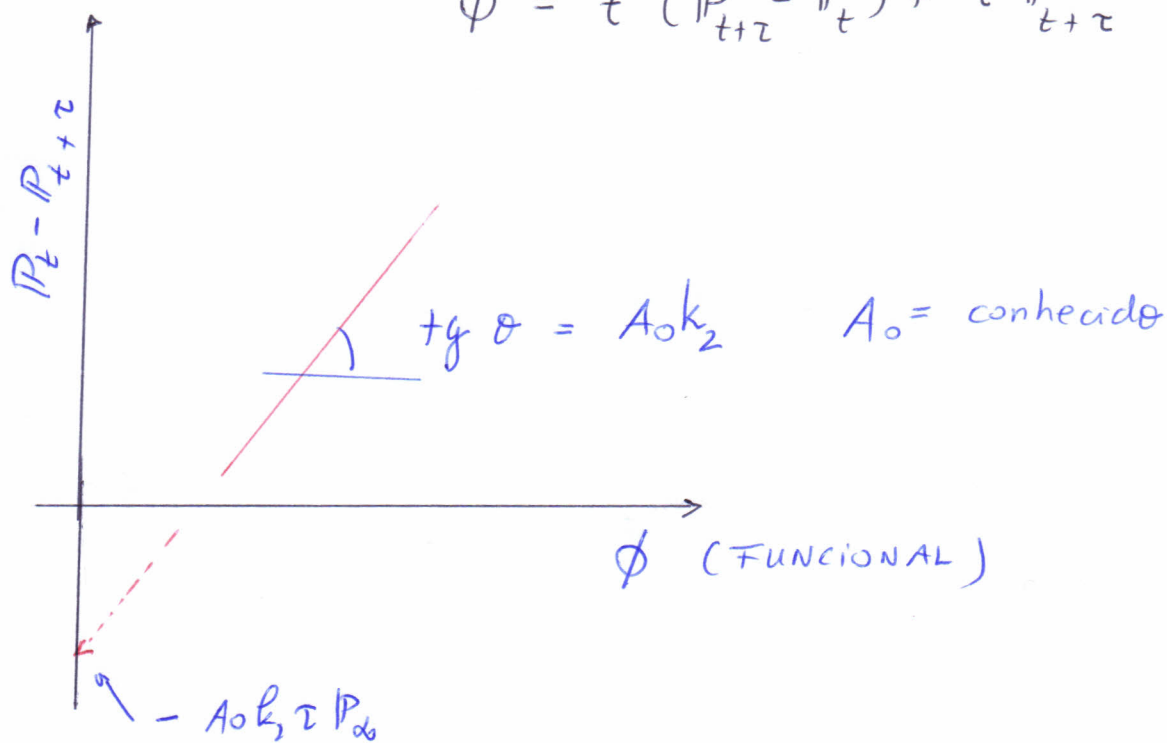
$$P_t - P_{t+\tau} = \cancel{A_0 k_2 t P_\infty} - A_0 k_2 t P_t - \cancel{A_0 k_2 t P_\infty} + A_0 k_2 t P_{t+\tau} \\ - A_0 k_2 \tau P_\infty + A_0 k_2 \tau P_{t+\tau}$$

$$(P_t - P_{t+\tau}) = A_0 k_2 [t(P_{t+\tau} - P_t) + \tau P_{t+\tau}] - A_0 k_2 \tau P_\infty$$

ou

$$(P_t - P_{t+\tau}) = A_0 k_2 \phi - \underbrace{A_0 k_2 \tau P_\infty}_{\text{CONST}}$$

$$\phi = t(P_{t+\tau} - P_t) + \tau P_{t+\tau}$$



Ver: J. Chem Educ. 57(2) 160 (1980)