QF531 - Físico-Química II

Leandro Martínez
leandro@iqm.unicamp.br

Forma integrada da cinética de uma reação unimolecular reversível

Consideremos a reação unimolecular reversível da forma

$$\mathsf{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathsf{B}$$

onde k_1 e k_2 são as constantes de velocidade das reações direta e inversa, respectivamente. Usaremos a notação $[\mathsf{A}](t) \equiv [\mathsf{A}]$ e $[\mathsf{B}](t) \equiv [\mathsf{B}]$. A equação diferencial que associa a variação na concentração de A com o as concentrações é

$$-\frac{d[\mathsf{A}]}{dt} = k_1[\mathsf{A}] - k_2[\mathsf{B}] \tag{1}$$

já que A é produzido pela reação inversa e consumido pela reação direta. A estequiometria da reação implica que a soma das concentrações de A e B é constante, em particular igual à soma das duas concentrações no instante inicial,

$$[\mathsf{A}] + [\mathsf{B}] = [\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0$$

De forma que podemos escrever a concentração de B em função das concentrações iniciais e da concentração de A,

$$[\mathsf{B}] = [\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0 - [\mathsf{A}]$$

Substituindo este resultado na Equação 1, temos

$$-\frac{d[\mathsf{A}]}{dt} = k_1[\mathsf{A}] - k_2([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0 - [\mathsf{A}])$$

que pode ser rearranjado na seguinte equação diferencial, dependente apenas da concentração de A:

$$-\frac{d[\mathsf{A}]}{dt} = (k_1 + k_2)[\mathsf{A}] - k_2([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0)$$

A solução desta equação é obtida da seguinte forma: Chamemos $d[\mathsf{A}]/dt = [\mathsf{A}]'$, e passemos tudo o que está no lado direito para o lado esquerdo:

$$\frac{[\mathsf{A}]'}{(k_1 + k_2)[\mathsf{A}] - k_2([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0)} = -1 \tag{2}$$

Notamos, aqui, que temos uma equação da forma

$$\frac{y'}{ay - b} = -1$$

com $y = [\mathsf{A}]$, $a = (k_1 + k_2)$ e $b = k_2([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0)$. A integral é obtida notando que o lado esquerdo é justamente a derivada do logaritmo de $ay - b$ multiplicada por $1/a$,

$$\frac{1}{a}\frac{d}{dt}\ln(ay - b) = \frac{1}{a}\left(\frac{1}{ay - b} \times a \times \frac{dy}{dt}\right) = \frac{y'}{ay - b}$$

onde $y' = dy/dt$. Portanto, retomando a equação do problema,

$$\frac{[\mathsf{A}]'}{(k_1 + k_2)[\mathsf{A}] - k_2([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0)} = \frac{1}{k_1 + k_2}\frac{d}{dt}\ln\{(k_1 + k_2)[\mathsf{A}] - k_2([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0)\}$$

ou, substituindo na Equação 2,

$$\frac{1}{k_1 + k_2}\frac{d}{dt}\ln\{(k_1 + k_2)[\mathsf{A}] - k_2([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0)\} = -1$$

que se arranja em

$$\frac{d}{dt}\ln\{(k_1+k_2)[\mathsf{A}]-k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)\}=-(k_1+k_2)$$

Integrando em relação a t dos dois lados,

$$\ln\{(k_1+k_2)[\mathsf{A}]-k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)\}=-(k_1+k_2)t+C \tag{3}$$

onde C é, por hora, uma constante indeterminada. Aplicando a exponencial em ambos os termos,

$$(k_1+k_2)[\mathsf{A}]-k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)=e^{-(k_1+k_2)t+C}=e^Ce^{-(k_1+k_2)t}$$

E esta equação pode ser rearranjada para obter a concentração de A em função do tempo e das constantes,

$$[\mathsf{A}]=\frac{k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)}{k_1+k_2}+\frac{e^C}{k_1+k_2}e^{-(k_1+k_2)t} \tag{4}$$

No limite de $t\to\infty$, temos $[\mathsf{A}]\to[\mathsf{A}]_{eq}$, portanto, com o segundo termo da direita se anulando,

$$[\mathsf{A}]_{eq}=\frac{k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)}{k_1+k_2} \tag{5}$$

(podemos mostrar que esta é a concentração de equilíbrio de A por outros argumentos, e faremos isso depois). Com isto, podemos escrever

$$[\mathsf{A}]=[\mathsf{A}]_{eq}+\frac{e^C}{k_1+k_2}e^{-(k_1+k_2)t} \tag{6}$$

Para determinar a constante e^C, voltemos à Equação 3, no tempo $t=0$, quando $[\mathsf{A}]=[\mathsf{A}]_0$,

$$\ln\{(k_1+k_2)[\mathsf{A}]_0-k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)\}=C$$

logo

$$e^C=(k_1+k_2)[\mathsf{A}]_0-k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)$$

ou, dividindo tudo por k_1+k_2, temos

$$\frac{e^C}{k_1+k_2}=[\mathsf{A}]_0-\frac{k_2([\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0)}{k_1+k_2}$$

O último termo à direita é, novamente, $[\mathsf{A}]_{eq}$, e podemos substituir $e^C/(k_1+k_2)$ diretamente na Equação 7, para obter

$$[\mathsf{A}]=[\mathsf{A}]_{eq}+([\mathsf{A}]_0-[\mathsf{A}]_{eq})e^{-(k_1+k_2)t} \tag{7}$$

Esta é a solução que procuramos, que mostra um decaimento exponencial no qual em $t=0$ temos $[\mathsf{A}]=[\mathsf{A}]_0$ e no qual a concentração converge para $[\mathsf{A}]_{eq}$ quando $t\to\infty$.

Concentrações de equilíbrio

Sabemos que a constante de equilíbrio é

$$K=\frac{[\mathsf{A}]_{eq}}{[\mathsf{B}]_{eq}}$$

pelo balanço de massas,

$$[\mathsf{B}]_{eq}=[\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0-[\mathsf{A}]_{eq}$$

portanto

$$K=\frac{[\mathsf{A}]_{eq}}{[\mathsf{A}]_0+[\mathsf{B}]_0-[\mathsf{A}]_{eq}}$$

mas também sabemos que a constante de equilíbrio pode ser escrita como função das constantes de velocidade das reações,

$$K = \frac{k_2}{k_1}$$

então

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[\mathsf{A}]_{eq}}{[\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0 - [\mathsf{A}]_{eq}}$$

que pode ser rearranjado em

$$[\mathsf{A}]_{eq} = \frac{k_2}{k1 + k_2}([\mathsf{A}]_0 + [\mathsf{B}]_0)$$

o que é equivalente ao resultado usado na Equação 5.

Comportamento no tempo

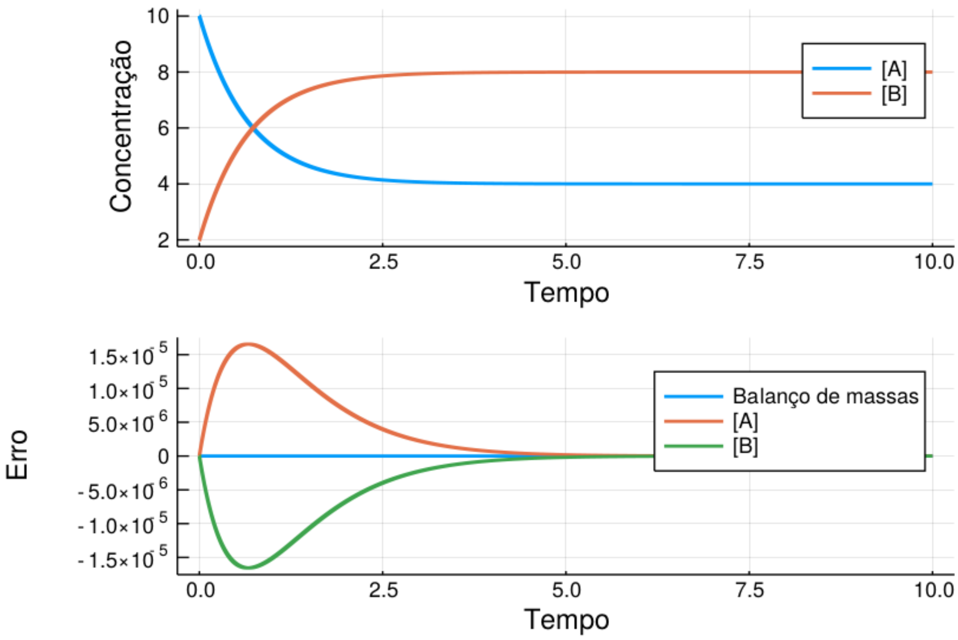
As soluções, portanto são da forma

$$[\mathsf{A}] = [\mathsf{A}]_{eq} + ([\mathsf{A}]_0 - [\mathsf{A}]_{eq})e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$[\mathsf{B}] = [\mathsf{B}]_{eq} + ([\mathsf{B}]_0 - [\mathsf{B}]_{eq})e^{-(k_1+k_2)t}$$

Que consiste em um sistema no qual as concentrações de A e B tem valores iniciais $[\mathsf{A}]_0$ e $[\mathsf{B}]_0$ e convergem para tempos grandes para as concentrações de equilíbrio $[\mathsf{A}]_{eq}$ e $[\mathsf{B}]_{eq}$, ambos de forma exponencial, e satisfazendo o balanço de massas, que diz que a soma das concentrações devem ser constante.

A figura abaixo mostra o resultado de uma simulação das equações diferenciais envolvidas, que possuem os comportamentos esperados. Também mostramos os erros na simulação (que são muito pequenos) no balanço de massas e na concordância com as soluções analíticas que mostramos aqui. Nesta simulação usamos $[\mathsf{A}]_0 = 10$, $[\mathsf{B}]_0 = 2$, $k_1 = 1.0$ e $k_2 = 0.5$.



Para quem tiver curiosidade, o programa que faz esta simulação e gera esta figura está na página seguinte.

```julia
using Plots

function kinrev(CA0,CB0,k1,k2,time)

  dt = 1.e-5
  nsteps = round(Int64,time/dt)
  t = Vector{Float64}(undef,nsteps)
  CA = Vector{Float64}(undef,nsteps)
  CB = Vector{Float64}(undef,nsteps)
  error = Matrix{Float64}(undef,nsteps,3)

  K = k2/k1
  CAeq = (CA0+CB0)*(K/(1+K))
  CBeq = CA0 + CB0 - CAeq

  t[1] = 0.
  CA[1] = CA0
  CB[1] = CB0
  error[1,1] = 0.
  error[1,2] = 0.
  error[1,3] = 0.
  for i in 2:nsteps
    t[i] = t[i-1] + dt
    CA[i] = CA[i-1] - ( k1*CA[i-1] - k2*CB[i-1] )*dt
    CB[i] = CB[i-1] + ( k1*CA[i-1] - k2*CB[i-1] )*dt
    error[i,1] = ( CB0 + CA0 ) - ( CA[i] + CB[i] )
    error[i,2] = ( (CA0-CAeq)*exp(-(k1+k2)*t[i]) + CAeq ) - CA[i]
    error[i,3] = ( (CB0-CBeq)*exp(-(k2+k1)*t[i]) + CBeq ) - CB[i]
  end

  return t, CA, CB, error

end

CA0 = 10.
CB0 = 2.
k1 = 1.0
k2 = 0.5
time = 10

t, CA, CB, error = kinrev(CA0,CB0,k1,k2,time)

plot(layout=(2,1))

plot!(t,CA,label="[A]",linewidth=2,subplot=1)
plot!(t,CB,label="[B]",linewidth=2,subplot=1)
plot!(xlabel="Tempo",ylabel="Concentracao",subplot=1)

plot!(t,error[:,1],label="Balanço de massas",linewidth=2,subplot=2)
plot!(t,error[:,2],label="[A]",linewidth=2,subplot=2)
plot!(t,error[:,3],label="[B]",linewidth=2,subplot=2)
plot!(xlabel="Tempo",ylabel="Erro",subplot=2)

savefig("./kinrev.pdf")
```

[Clique para baixar o código]