

LQCAPF.

Reações nas vizinhanças do equilíbrio



25 de abril de 2022

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

- Analisando uma reação em que A forma B e a reação direta e a inversa são ambas de primeira ordem (como é o caso de certas reações de isomerização)
- $A \rightleftharpoons B$

- Analisando uma reação em que A forma B e a reação direta e a inversa são ambas de primeira ordem (como é o caso de certas reações de isomerização)
- $A \rightleftharpoons B$



- Analisando uma reação em que A forma B e a reação direta e a inversa são ambas de primeira ordem (como é o caso de certas reações de isomerização)
- $A \rightleftharpoons B$



- A concentração de A se reduz pela reação direta, mas aumenta com a reação inversa. Logo

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] + k'_r[B]$$

- Se a concentração inicial de A for $[A]_0$, e inicialmente não existir B, teremos em qualquer instante $[A] + [B] = [A]_0$. Assim,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] + k'_r([A]_0 - [A]) = -(k_r + k'_r)[A] + k'_r[A]_0$$

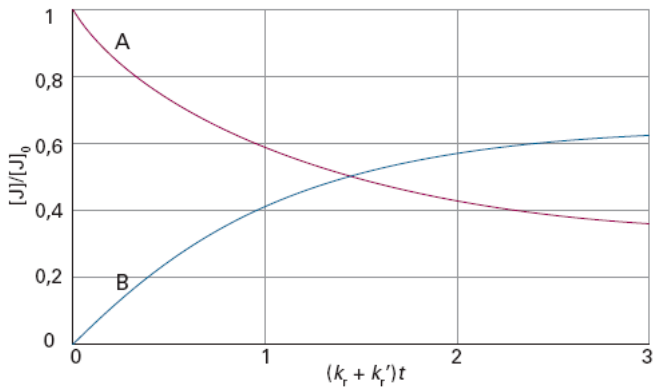
- Se a concentração inicial de A for $[A]_0$, e inicialmente não existir B, teremos em qualquer instante $[A] + [B] = [A]_0$. Assim,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] + k'_r([A]_0 - [A]) = -(k_r + k'_r)[A] + k'_r[A]_0$$

- A solução dessa equação é

$$[A] = \frac{k'_r + k_r e^{-(k'_r + k_r)t}}{k_r + k'_r} [A]_0$$

- Demonstração em <https://youtu.be/y-D-MwaFR-U>



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

- Quando $t \rightarrow \infty$, as concentrações atingem os valores de equilíbrio

- Quando $t \rightarrow \infty$, as concentrações atingem os valores de equilíbrio

$$[A]_{eq} = \frac{k'_r}{k_r + k'_r} [A]_0$$

- Quando $t \rightarrow \infty$, as concentrações atingem os valores de equilíbrio

$$[A]_{eq} = \frac{k_r'}{k_r + k_r'} [A]_0$$

$$[B]_{eq} = [A]_0 - [A] = \frac{k_r}{k_r + k_r'} [A]_0$$

- Quando $t \rightarrow \infty$, as concentrações atingem os valores de equilíbrio

$$[A]_{eq} = \frac{k_r'}{k_r + k_r'} [A]_0$$

$$[B]_{eq} = [A]_0 - [A] = \frac{k_r}{k_r + k_r'} [A]_0$$

- A constante de equilíbrio é então dada por

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

- A mesma expressão pode ser obtida lembrando-se que, no equilíbrio, a velocidade da reação direta é igual à da reação inversa

$$k_r[A]_{eq} = k'_r[B]_{eq}$$

- A mesma expressão pode ser obtida lembrando-se que, no equilíbrio, a velocidade da reação direta é igual à da reação inversa

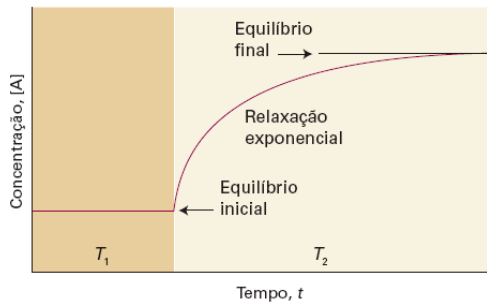
$$k_r[A]_{eq} = k'_r[B]_{eq}$$

- A expressão para a constante de equilíbrio em termos das constantes de velocidade é válida para reações de qualquer ordem.
- No entanto, devemos lembrar que a constante de equilíbrio é adimensional. Assim, por exemplo, em uma reação $A + B \longrightarrow C$ cuja reação direta é de segunda ordem ($v = k_r[A][B]$) e inversa de primeira ordem ($v = k'_r[C]$) temos

$$K = \frac{[C]_{eq}/c^0}{([A]_{eq}/c^0)([B]_{eq}/c^0)} = \left(\frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} \right) c^0 = \frac{k_r}{k'_r} c^0$$

Exemplo: As velocidades das reações direta e inversa para uma reação de dimerização foram observadas como $8,0 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (segunda ordem) e $2,0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (primeira ordem). Determine a constante de equilíbrio para a dimerização.

- O termo relaxação significa o retorno de um sistema ao estado de equilíbrio.
- Caracteriza o processo em que uma reação, depois de ser, em geral, bruscamente deslocada do equilíbrio pela imposição de novas condições externas, se ajusta à composição de equilíbrio compatível com as novas condições.



Fonte: Físico-Química Vol. 2. P. Atkins e J. de Paula.

- Vamos analisar o caso em que as velocidades da reação são alteradas por um salto de temperatura.
- Uma maneira de provocar o salto de temperatura é descarregar um capacitor através do sistema, que se fez condutor pela adição de íons.
- Descargas de lasers e de micro-ondas também podem ser usadas.
- Saltos de temperatura entre 5 e 10 K podem ser alcançados em aproximadamente $1 \mu s$ usando-se descargas elétricas.
- A energia alta de saída de lasers pulsados é suficiente para gerar saltos de temperatura entre 10 e 30 K dentro de nanossegundos em sistemas aquosos.

- Considere um equilíbrio de primeira ordem nos dois sentidos



- Considere um equilíbrio de primeira ordem nos dois sentidos



- Nesse caso, para o novo equilíbrio temos

$$k_r[A]_{eq} = k'_r[B]_{eq}$$

- Considere um equilíbrio de primeira ordem nos dois sentidos



- Nesse caso, para o novo equilíbrio temos

$$k_r[A]_{eq} = k'_r[B]_{eq}$$

- Se chamarmos de x o afastamento da $[A]$ em relação ao novo equilíbrio temos

$$[A] = [A]_{eq} + x$$

$$[B] = [B]_{eq} - x$$

- A velocidade da reação para o estabelecimento do novo equilíbrio é dada por

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_r[A] + k'_r[B] \\ &= -k_r([A]_{eq} + x) + k'_r([B]_{eq} - x) \\ &= -k_r[A]_{eq} - k_rx + k'_r[B]_{eq} - k'_rx \\ &= -(k_r + k'_r)x\end{aligned}$$

- Como $d[A]/dt = dx/dt$ temos

- Como $d[A]/dt = dx/dt$ temos

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= -(k_r + k'_r)x \\ \ln \frac{x}{x_0} &= -(k_r + k'_r)t \\ x &= x_0 e^{-(k_r + k'_r)t}\end{aligned}$$

em que x_0 é o afastamento em relação ao equilíbrio imediatamente depois do salto de temperatura.

- Como $d[A]/dt = dx/dt$ temos

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= -(k_r + k'_r)x \\ \ln \frac{x}{x_0} &= -(k_r + k'_r)t \\ x &= x_0 e^{-(k_r + k'_r)t}\end{aligned}$$

em que x_0 é o afastamento em relação ao equilíbrio imediatamente depois do salto de temperatura.

- Fazendo

$$\tau = \frac{1}{k_r + k'_r}$$

temos

$$x = x_0 e^{-t/\tau}$$

em que τ é chamado de **tempo de relaxação**.

Exemplo: A constante de equilíbrio para a autoprotólise da água,
 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$,
é $K_w = a(\text{H}^+)a(\text{OH}^-) = 1,008 \times 10^{-14}$ a 298 K, em que utilizamos a expressão exata em termos de atividades. Depois de um salto de temperatura, a reação retorna ao equilíbrio com um tempo de relaxação de $37 \mu\text{s}$, a 298 K e no $\text{pH} \simeq 7$. Sendo a reação direta de primeira ordem e a inversa de segunda ordem global, calcule as constantes de velocidade de cada uma dessas reações.

