

Taxas de reações

É a taxa de variação temporal da concentração de um reagente em uma reação química. Observe-se que esta taxa depende da concentração dos reagentes, não a reação de que tipo for:

{ photolysis
colisão / combinação
ionização
decomposição térmica

o Coeficiente de proporcionalidade é uma característica da reação química e é medido no laboratório:

$$\frac{d[A]}{dt} = \text{taxa de reação} = \begin{cases} k_F [A] & A \rightarrow \dots \\ k_S [A][B] & A+B \rightarrow \dots \\ k_T [A][B][C] & A+B+C \rightarrow \dots \end{cases}$$

Onde:

[] significa concentração em número $\# / \text{cm}^3$

F, S, T = 1°, 2° e 3° ordem

k = coeficiente da reação: s^{-1} , $\text{s}^{-1} (\# / \text{cm}^3)$, $\text{s}^{-1} (\# / \text{cm}^3)^{-2}$...

Em uma reação onde [M] é constante, podemos multiplicá-la pelo coeficiente:



$$\frac{d[A]}{dt} = k_s [A][M] \equiv k_f [A]$$

o pseudo coeficiente de 1º ordem $k_f = k_s [M]$

já que $[M]$ é constante.

Em uma reação bi-molecular, A é perdido duas vezes:



$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -2 k_s [A][A] = -2k [A]^2$$

Em uma reação de consumo as taxas são iguais:



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

Nota que M é realmente constante pois

$$\frac{d[M]}{dt} = \underbrace{+ k_s [A][M]}_{\text{produção}} + \underbrace{- k_f [A][M]}_{\text{perda}} \equiv 0$$

Este terceiro corpo ~~está~~ é qq outra molécula do ar, portanto:

$$[M] = N_{ar} = \frac{P_a}{k_B T}$$

Medidas

Para determinar os coeficientes de reação k é preciso medir no laboratório. Em qual caso se usa uma reação do tipo:



onde $[A] \ll [B]$. Assim, a reação é limitada pela concentração do que se quer medir e também podemos considerar $[B] = \text{cte}$ durante a reação.

Ou seja:

$$\frac{d[A]_t}{dt} = -k [A]_t [B]_{\text{cte}}$$

$$\Rightarrow k = \frac{-1}{[B]_0 \cdot t} \ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right)$$

Medindo $[A]_t$ podemos determinar o coef. k !

Temperatura

A variação da ~~coeficiente~~ constante de velocidade com a temperatura é dada pela eq de

Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT}, \text{ onde } E = \text{J/mol}$$

$$R = 8.31 \text{ J/K/mol}$$

Da seja, em termos da energia necessária em cada colisão (molécula) temos:

$$\frac{E/N_A}{k_B T} = \frac{E}{k_B T}, \text{ onde } k_B \text{ é a constante de Boltzmann}$$

$$E = \text{J/molécula}$$

E ou E é a energia mínima necessária (ativação) para uma reação ocorrer. $k_B T$ é a energia média das moléculas em um gás à temperatura T .

Esta equação foi proposta por Van Hoff em 1884, mas levou o nome de Arrhenius por que foi ele que deu a interpretação física em 1889.

A é o número de ~~colisões~~ ^{colisões} por segundo
 $e^{-E/RT}$ é a probabilidade de uma colisão resultar em uma reação, Ou melhor é a prob $P(E \geq E)$ em um distrib. de Maxwell-Boltzmann. T = temperatura.

Na verdade Hoff / Arrhenius pensaram que k fosse uma constante, mas na verdade é:

$$A = \text{freq de colisões} \times \text{factor "steric"}$$

L_1 | energia crítica
 $\left\{ \begin{array}{l} m \\ \text{tamanho} \end{array} \right.$

L_2 | depende da orientação
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{posição das colinas que pode dar reação.} \end{array} \right.$

Então, a fórmula ^{modificada} extendida de Arrhenius é:

$$k = \tilde{A} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad -1 < m < 1 \quad (\text{observado})$$

Outros Fatores

A ^{taxa de velocidade} ~~taxa de reação~~ também pode depender de outros fatores como: pressão, radiação solar, etc...

Por exemplo, a taxa de fotólise é dada por:

$$J = \int 4\pi I(\lambda) b(\lambda) Y(\lambda) d\lambda$$

moléculas
 [segundo]

taxa de produção devido à absorção de fótons

\hookrightarrow quantum yield
 moléculas / fótons

\hookrightarrow coef de absorção
 $(\text{mol/cm}^2)^{-1} = \text{seção de choque}$

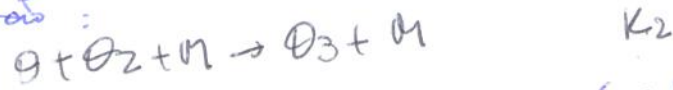
\hookrightarrow fluxo de radiação
 photons / cm^2 / $\mu\text{m} / \text{s}$

Solução Numérica

26

A natureza mostrou pra gente as equações que regem a produção de O_3 na Troposfera. Algumas

equações são:



A partir destas equações podemos fazer uma equação p/ cada um dos elementos:

$$(*) \quad \frac{d[NO_2]}{dt} = +K_1 [NO][O_3] - K_3 [NO_2][O] - J [NO_2]$$

Na química as eq são equações diferenciais ordinárias de 1º ordem, 1º grau e homogêneas.

Por isso temos um problema de valor inicial, e precisamos simplesmente integrar no tempo equações como (*)

Mas precisamos que as soluções numéricas sejam:

- estáveis
- acurados (o + importante)
- conserve massa