

Taxas de reação

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

{ photolysis
catálise / combinação
isomerização
decomposição térmica

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

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

Onde:

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

F, S, T = 1°, 2° e 3° ordem

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

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

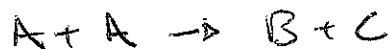


$$\frac{d[A]}{dt} = k_s [A][M] \equiv k_F [A]$$

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

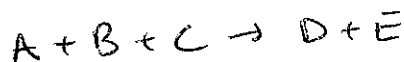
já que $[M]$ é constante.

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

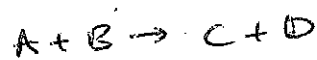
$$\frac{d[M]}{dt} = \underbrace{+ k_s [A][M]}_{\text{produção}} + \underbrace{- k_s [A][M]}_{\text{perda}} = 0$$

Este terceiro corpo ~~está~~ é qq outro 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:

4

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

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

Ou seja, em termos de 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 dos 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

$e^{-E/k_B T}$ é a probabilidade de uma colisão resultar em uma reação. Ou melhor

é a prob $P(E) \propto e^{-E/k_B T}$ em um distrib. de Maxwell-Boltzmann. T = temperatura.

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

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

L_1 | energia crítica
| m
| tamanho

L_2 | depende da orientação
| face dos colares que pode dar
| reação.

modificada

Então, a fórmula estendida de Arrhenius é:

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

Outros Fatores

efe de velocidade

A 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
devida à absorção
de fótons

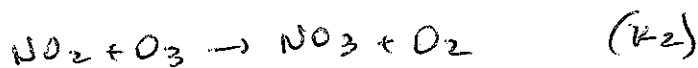
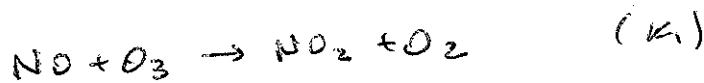
↳ quantum yield
moléculas / fótons

↳ coef de absorção
(mol/cm²)⁻¹ = seção de choque

↳ fluxo de radiação
photons/cm²/µm/s

Soluções Numéricas

A natureza mostra 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:

$$(*) \quad \frac{d[NO_2]}{dt} = +K_1 [NO][O_3] - K_2 [NO_2][O_3] - J [NO_2]$$

Na química as eq são equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem, 1ª 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:

- extensas
- amadas (o + importante)
- com boa taxa

Problemas típicos nas soluções numéricas que não são positivo-definidas, isto é, $\lambda < 0$.
Em geral isso depende do time-step.

① Analítica

Em casos muito simples é possível resolver analiticamente a equação:



$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -J [\text{NO}_2]$$

E a solução é: $[\text{NO}_2]_t = [\text{NO}_2]_0 e^{-Jt}$

Com mais do que algumas eq. não existe, em geral, solução analítica.

② Taylor

Como temos uma proporcionalidade entre a 1ª derivada e a concentração, podemos usar isto:



$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k [\text{NO}][\text{O}_3]$$

$$\frac{d^2[\text{NO}]}{dt^2} = -k \frac{d[\text{NO}]}{dt} [\text{O}_3] - k [\text{NO}] \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$$

$$\frac{d^3[\text{NO}]}{dt^3} = -k \frac{d^2[\text{NO}]}{dt^2} - 2k \frac{d[\text{NO}]}{dt} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} + \frac{d^2[\text{O}_3]}{dt^2}$$

Ai precisamos escrever a mesma pl O_3 , O_2 e NO_2 | 8
além de considerar:

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[O_3]}{dt} = - \frac{d[NO_2]}{dt} = - \frac{d[O_2]}{dt}$$

e pl as segundas derivadas. Agora:

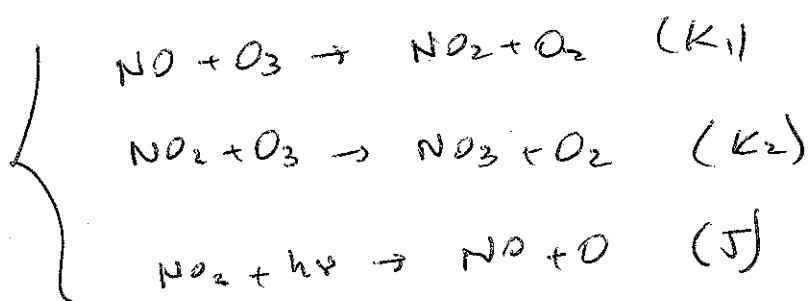
$$N(t+\Delta t) = N(t_0) + \Delta t \frac{dN}{dt}(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2N}{dt^2} + \dots$$

Podemos substituir tendo e resolver! Complicado!!

Precisa de muitos termos e Δt pequeno pois
o prob. em química é stiff.

③ Forward Euler

Podemos usar um FE no tempo e resolver
explicitamente:



$$\Rightarrow \frac{d[NO_2]}{dt} = K_1 [NO][O_3] - K_2 [NO_2][O_3] - J [NO_2]$$

Expandindo a derivada:

$$\frac{[NO_2]_t - [NO_2]_{t-1}}{\Delta t} = \underbrace{k_1 [NO]_{t-1} [O_3]_{t-1}}_{\text{prod.}} - \underbrace{k_2 [NO_2]_{t-1} [O_3]_{t-1}}_{\text{perda}}$$

Portanto:

$$[NO_2]_t = [NO_2]_{t-1} + \Delta t \text{ Prod}(t-1) - \Delta t \text{ Loss}(t-1)$$

- Curva mais exatamente
- rápido pois é explícito no tempo.

O problema é que precisa de um $\Delta t \ll 1$ se não $[I] < 0$ p/ espéculos rápidas.

④ Implícitas

Podemos fazer um Back-Euler apenas na variável de interesse, isto é

$$\frac{[NO_2]_t - [NO_2]_{t-1}}{\Delta t} = k_1 [NO]_{t-1} [O_3]_{t-1} - k_2 [NO_2]_t [O_3]_{t-1} - 5 [NO_2]_t$$

↑↑

Balance $[NO_2]$ em cada passo

110

Vamos definir P e L :

$$P_{t-1} = k_1 [NO]_{t-1} [O_3]_{t-1}$$

$$L_{t,t-1} = -k_2 [NO_2]_t [O_3]_{t-1} - J [NO_2]_t$$

$$= -[NO_2]_t \left\{ \underbrace{+k_2 [O_3]_{t-1} + J}_{\Lambda_{t-1}} \right\}$$

Λ_{t-1} loss coefficient implícito.

Então:

$$[NO_2]_t = [NO_2]_{t-1} + \Delta t (P_{t-1} - \Lambda_{t-1} [NO_2]_t)$$

Resolvendo:

$$[NO_2]_t = \frac{[NO_2]_{t-1} + \Delta t P_{t-1}}{1 + \Delta t \Lambda_{t-1}}$$

- definido positivo (all $[] > 0$ sempre)
- incondicionalmente estável
- Δt grande pode ser usado

Porém

- Não conserva massa (o pulm. é a linearização diferente nos $[]$ diferentes)

⑤ Quasi-steady-state

Da solução anterior, temos:

$$\frac{d}{dt} [\text{NO}_2]_t = P_{t-1} - \Lambda_{t-1} [\text{NO}_2]_t$$

Tomando $\Delta t \rightarrow 0$ e resolvendo analiticamente, temos:

$$[\text{NO}_2]_t = [\text{NO}_2]_{t-\Delta t} e^{-\Delta t \Lambda_{t-\Delta t}} + \frac{P_{t-\Delta t}}{\Lambda_{t-\Delta t}} (1 - e^{-\Delta t \Lambda_{t-\Delta t}})$$

A solução é diferente se $\Lambda = 0$ ou $\Lambda \gg 1$.

Este método é um pouco mais preciso que o anterior, mas envolve o cálculo de $\exp()$ e por isso o custo é alto!

⑥ Métodos Implícitos.