

Escola de Talento do Instituto Principia

Gabriel Moreno Ribeiro

HIPÓTESE DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Orientador: Prof. Juliano Alves Bonacin

Julho de 2025

Agradecimentos

A realização deste trabalho só foi possível graças ao apoio e à orientação de pessoas e instituições que desempenharam um papel fundamental ao longo dessa jornada.

Em primeiro lugar, expresso minha profunda gratidão à **Escola de Talentos do Instituto Principia**, fundada pelo professor **Marcello Guzzo**, por me proporcionar um ambiente de aprendizado estimulante e repleto de oportunidades. A estrutura oferecida e o incentivo à pesquisa foram essenciais para o desenvolvimento deste estudo, permitindo-me expandir meu conhecimento e aprimorar minha trajetória acadêmica.

Agradeço imensamente aos meus professores orientadores, **Juliano Bonacin** e **Benilton Carvalho**, por sua paciência, dedicação e incentivo constante. Sua orientação criteriosa e seu vasto conhecimento foram indispensáveis para a construção deste trabalho, ajudando-me a desenvolver uma compreensão mais profunda sobre a cinética química e a aprimorar minha abordagem científica.

Também sou grato aos meus amigos da **Escola de Talentos do Instituto Principia**, que contribuíram com ideias valiosas e insights durante a concepção e o desenvolvimento deste projeto. Suas sugestões e discussões foram fundamentais para aprimorar minha visão e enriquecer este trabalho.

Estendo meus sinceros agradecimentos aos meus professores do 1º e 2º ano da Escola de Talentos: **Rickson Mesquita**, **André Paschoal**, **Ricardo Matheus** e **Leonardo**, que foram essenciais para minha formação acadêmica ao longo desse percurso. Em especial, agradeço ao professor **Rickson Mesquita**, que me auxiliou imensamente com sua dedicação e conhecimento. Mesmo após sua ida para a Inglaterra, continuamos em contato, e seu apoio contínuo foi de grande valor durante essa jornada.

Agradeço especialmente ao **coordenador Wellington Barbosa**, cuja atenção, compreensão e apoio constante me ajudaram a superar obstáculos e a lidar com os desafios cotidianos com mais segurança e tranquilidade.

Sou igualmente grato aos meus amigos de fora da Escola de Talentos, que, dia após dia, me ajudaram a manter a calma e o equilíbrio emocional diante das dificuldades enfrentadas. Suas presenças foram fundamentais para eu manter a motivação e a resiliência.

Por fim, mas com igual importância, agradeço à minha família, que sempre esteve ao meu lado em cada desafio e conquista. Meu sincero reconhecimento vai especialmente para meus pais, **Felipe Farias Ribeiro** e **Silvana dos Santos Moreno Ribeiro**, e meus irmãos, **Rafael Moreno Ribeiro** e **Felipe Farias Ribeiro Filho**, que, com seu apoio incondicional, foram uma fonte constante de motivação e inspiração ao longo desse processo.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, meu mais sincero **obrigado**.

Resumo

A cinética química é uma área fundamental da química, responsável por estudar a velocidade das reações e os mecanismos que governam os processos químicos. Compreender como as reações ocorrem e quais fatores influenciam sua rapidez é essencial para diversas aplicações científicas e industriais, como no desenvolvimento de catalisadores, na formulação de medicamentos e na otimização de processos químicos. No contexto desse estudo, a hipótese do estado estacionário se destaca como uma das ferramentas mais utilizadas para simplificar o tratamento matemático de reações químicas complexas. Essa hipótese assume que a concentração dos intermediários reacionais permanece aproximadamente constante ao longo do tempo, permitindo a obtenção de expressões mais simples para a velocidade da reação.

Este trabalho apresenta uma análise aprofundada da validade dessa aproximação em diferentes cenários, considerando suas aplicações, vantagens e limitações. São discutidas as condições necessárias para que a hipótese seja aplicável, bem como os possíveis erros decorrentes de sua utilização inadequada. Além da abordagem teórica, inclui-se uma revisão de estudos experimentais que evidenciam tanto a eficácia quanto as restrições dessa metodologia.

A relevância desse estudo reside no fato de que a escolha do modelo cinético adequado é crucial para a correta interpretação dos mecanismos reacionais. Ignorar as limitações da hipótese do estado estacionário pode levar a conclusões equivocadas sobre a dinâmica das reações químicas. Portanto, este trabalho reforça a necessidade de uma análise criteriosa na modelagem de reações, além de sugerir abordagens complementares que podem ser utilizadas para melhorar a precisão da descrição cinética em sistemas mais complexos.

Palavras-chave: cinética química; hipótese do estado estacionário; mecanismos reacionais; modelagem matemática; reações químicas.

Sumário

1	Introdução	4
2	Cinética Química (Revisão Bibliográfica)	5
2.1	Tópico 1 (Velocidades reacionais)	5
2.1.1	Velocidade média de uma espécie	6
2.1.2	Velocidade instantânea de uma espécie	7
2.1.3	Velocidade e estequiometria	9
2.1.4	Velocidade da Reação	9
2.1.5	Análise Dimensional	10
2.2	Tópico 2 (Leis de velocidade)	10
2.3	Tópico 3 (Equações integradas da lei de velocidade)	13
2.4	Tópico 4 (Métodos para a determinação da lei de velocidade)	18
2.4.1	Método das Velocidades Iniciais	18
2.4.2	Método gráfico das equações integradas	19
2.5	Tópico 5 (Dependência de k com a temperatura)	25
2.6	Tópico 6 (Teorias cinéticas)	30
2.6.1	Teoria das Colisões	30
2.6.2	Teoria do estado de transição	31
2.7	Tópico 7 (Mecanismos reacionais)	35
2.7.1	Terminologia	35
2.7.2	Exemplos Interessantes	36
2.7.3	Observações	36
3	Hipótese do Estado Estacionário	43
3.1	Histórico e Contexto	43
3.2	Definição Formal	45
3.3	Exemplos	45
3.3.1	Exemplo 19:	45
3.3.2	Exemplo 20:	46
3.4	Aplicações	48
3.4.1	Equação de Michaelis-Menten	48
3.4.2	Produção de Amônia (Processo Haber-Bosch)	51
3.4.3	Decomposição do ozônio na estratosfera	54
3.4.4	Produção do SO ₃	55
3.5	Validade e Limitações	56
4	Conclusão	56

1 Introdução

A cinética química é o ramo da química responsável pelo estudo da velocidade das reações químicas e dos mecanismos pelos quais os reagentes se transformam em produtos. Essa área, diferente da termodinâmica, permite compreender não apenas “se” uma reação ocorre, mas “como” e “quão rápido” ela acontece, possibilitando o controle de processos industriais, o entendimento de fenômenos naturais e o avanço em pesquisas nas áreas de saúde, meio ambiente e tecnologia.

Este trabalho se fundamenta em diversos autores clássicos e modernos da físico-química e cinética química. A base conceitual da hipótese do estado estacionário foi amplamente discutida por (LAIDLER, 1987), sendo ainda explorada nos mecanismos catalíticos em (ESPENSON, 1995). Para o entendimento dos fundamentos de cinética em soluções e gases, recomenda-se a leitura de (ATKINS; PAULA; KEELER, 2022), (ENGEL; REID, 2013), (LEVINE, 2010) e (CHANG; GOLDSBY, 2011), todos oferecendo abordagens didáticas e teóricas robustas. A obra de (HUGEN; WATSON; RAGATZ, 1967) oferece uma perspectiva prática sobre cinética em engenharia química, enquanto (MARON; LANDO, 2002) e (MCQUARRIE; SIMON, 2017) aprofundam a modelagem matemática e molecular. Outros textos importantes incluem (TROUTON, 2021) e (JENKINS; WILDGOOSE, 1992), que discutem a relação entre termodinâmica e cinética. Para a base estatística e energética das reações, vale consultar (HILL, 1986), especialmente no contexto de energia livre de ativação. A obra clássica de (FROST; PEARSON, 1977) ainda se destaca por discutir diversos exemplos da hipótese do estado estacionário com clareza. Finalmente, a publicação de (HAMMOND, 1955) introduz o conceito de estado de transição de forma pioneira, sendo essencial para entender os fundamentos energéticos das reações.

O primeiro cientista a investigar sistematicamente esse campo foi o alemão Ludwig Ferdinand Wilhelmy, em 1850. Em sua pesquisa pioneira, ele analisou a hidrólise ácida da sacarose — a quebra do açúcar comum (de mesa) em glicose e frutose na presença de ácido. Para acompanhar a reação, Wilhelmy utilizou um polarímetro, instrumento que mede a rotação da luz polarizada causada por substâncias óticamente ativas. Como a sacarose e seus produtos finais possuem diferentes rotações ópticas, ele conseguiu medir com precisão a taxa de reação ao longo do tempo. A partir desses dados, propôs uma equação diferencial que descrevia a velocidade da reação como proporcional à concentração do reagente — uma das primeiras formulações matemáticas de uma lei de velocidade. Seu trabalho, embora subestimado à época, inaugurou a abordagem quantitativa que viria a ser central na cinética química moderna.

Com o avanço das pesquisas, percebeu-se que muitas reações químicas ocorrem por meio de várias etapas sucessivas, chamadas de etapas elementares. Essas etapas frequentemente envolvem a formação de espécies intermediárias altamente reativas e instáveis, chamadas de intermediários reacionais, cuja concentração ao

longo do tempo pode ser difícil de medir ou prever diretamente.

Nesse contexto, destaca-se o princípio do regime estacionário (do inglês *steady-state approximation*), introduzido no início do século XX por Bodenstein. Esse princípio propõe que a concentração dos intermediários reacionais permanece aproximadamente constante durante a maior parte da reação — ou seja, a taxa de formação desses intermediários é quase igual à sua taxa de consumo. Essa aproximação, embora simplificadora, permite deduzir leis de velocidade para mecanismos complexos e tem sido amplamente empregada na modelagem de:

- reações catalíticas, nas quais catalisadores (substâncias que aceleram a reação sem serem consumidas) atuam por meio da formação de intermediários temporários;
- processos bioquímicos, como o mecanismo de Michaelis-Menten, que descreve a ação de enzimas no metabolismo celular;
- fenômenos ambientais, como a decomposição do ozônio na estratosfera, essencial para o entendimento do equilíbrio atmosférico;
- sistemas industriais, como o processo de Haber-Bosch, fundamental na produção de amônia para fertilizantes.

O presente trabalho tem como objetivo explorar a origem, os fundamentos teóricos, as aplicações e as limitações do princípio do regime estacionário no contexto da cinética química. Para isso, serão discutidos desde os aspectos históricos que motivaram seu desenvolvimento até suas aplicações práticas em sistemas reais. Além disso, serão abordadas situações em que a aproximação do estado estacionário pode falhar ou gerar resultados imprecisos, destacando alternativas teóricas e computacionais que vêm sendo propostas como complementos ou substitutos.

A relevância deste estudo se justifica pela presença constante da cinética química em áreas estratégicas como engenharia de processos, farmacologia, bioquímica, ciências ambientais e nanotecnologia. A capacidade de modelar e prever o comportamento dinâmico das reações é essencial para otimizar processos industriais, desenvolver medicamentos eficazes, compreender reações biológicas e enfrentar desafios ambientais globais. Assim, ao aprofundar-se na análise do regime estacionário, este trabalho pretende contribuir para uma compreensão mais sólida e acessível da cinética química, com potencial impacto acadêmico e aplicado.

2 Cinética Química (Revisão Bibliográfica)

2.1 Tópico 1 (Velocidades reacionais)

Neste capítulo, será explorado como a variação da concentração das espécies ao longo do tempo pode ser utilizada para determinar a velocidade de uma reação

química. Serão apresentados exemplos envolvendo a relação entre velocidade e estequiometria, bem como a definição formal da velocidade reacional com base nos coeficientes da equação química balanceada.

2.1.1 Velocidade média de uma espécie

Considere a variação de X (uma espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 1.

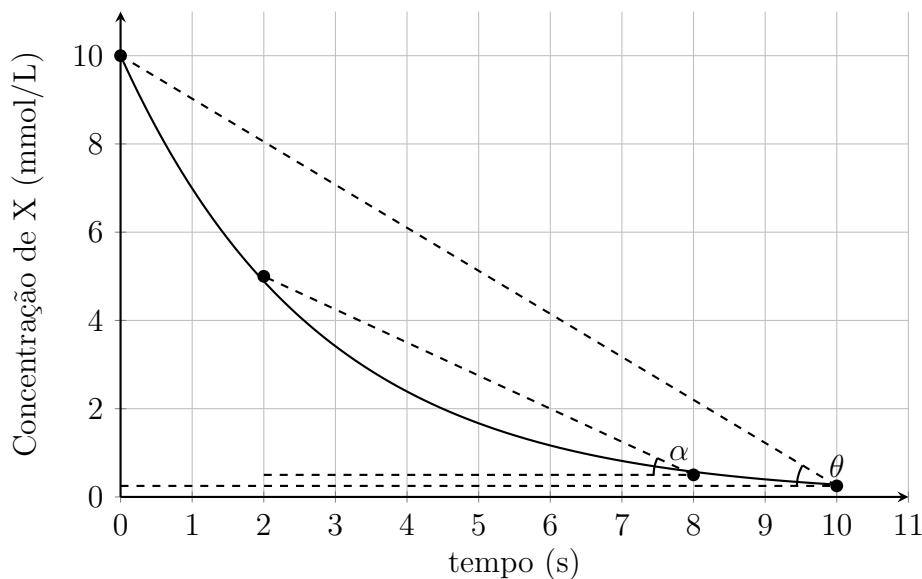


Figura 1: Gráfico da concentração dos reagentes de uma reação genérica em mmol/L em função do tempo em segundos, onde X é uma espécie qualquer

$$-\tan \theta = \bar{v}_{0 \rightarrow 10} = \frac{[X]_{10} - [X]_0}{10 - 0} = \frac{0,25 - 10}{10} = -0,975 \frac{\text{mmol}}{\text{L.s}} \quad (1)$$

$$-\tan \alpha = \bar{v}_{2 \rightarrow 8} = \frac{[X]_8 - [X]_2}{8 - 2} = \frac{0,5 - 5}{6} = -0,75 \frac{\text{mmol}}{\text{L.s}} \quad (2)$$

Perceba que: Como $|\tan \theta| > |\tan \alpha| \rightarrow |\bar{v}_{0 \rightarrow 10}| > |\bar{v}_{2 \rightarrow 8}|$

Obs 1: Foram utilizados os valores negativos das tangentes, pois, os ângulos a serem realmente utilizados, são os complementares àqueles marcados no gráfico

Obs 2: Quando analisamos a variação da concentração de uma espécie química ao longo do tempo, os sinais associados a essa variação possuem significados específicos.

Valores positivos para a variação de concentração ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t}$) indicam que a concentração da espécie está aumentando com o tempo. Isso geralmente ocorre quando a espécie está sendo formada durante a reação, como no caso de um produto.

Por outro lado, valores negativos para a variação de concentração ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t} < 0$) indicam que a concentração da espécie está diminuindo ao longo do tempo. Isso significa que a espécie está sendo consumida, o que é comum para reagentes.

No caso do gráfico apresentado, observa-se uma diminuição da concentração da espécie X com o tempo, o que indica que X está sendo consumido na reação, ou seja, atua como reagente.

Em termos de taxa de reação, define-se a taxa de desaparecimento de uma espécie como:

$$\text{Taxa} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t} \quad (3)$$

O sinal negativo é utilizado para que a taxa resulte em um valor positivo, já que, durante o consumo de um reagente, a variação $\Delta[X]$ é negativa.

2.1.2 Velocidade instantânea de uma espécie

Considere a variação de X (espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 2.

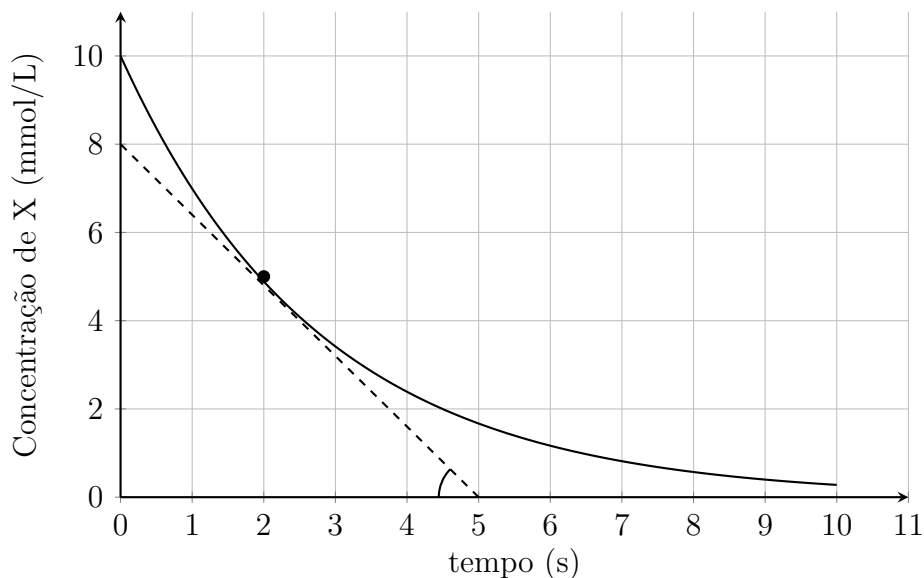


Figura 2: Gráfico da concentração dos reagentes de uma reação genérica em mmol/L em função do tempo em segundos

Cálculo da velocidade instantânea em $t=5s$:

$$\tan \beta = -\frac{d[X]}{dt} = \frac{-8}{5} = -1,6 \frac{\text{mmol}}{\text{L.s}} \quad (4)$$

Obs 3: Outros gráficos possíveis:

Considere a variação da massa dos reagentes (espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 3.

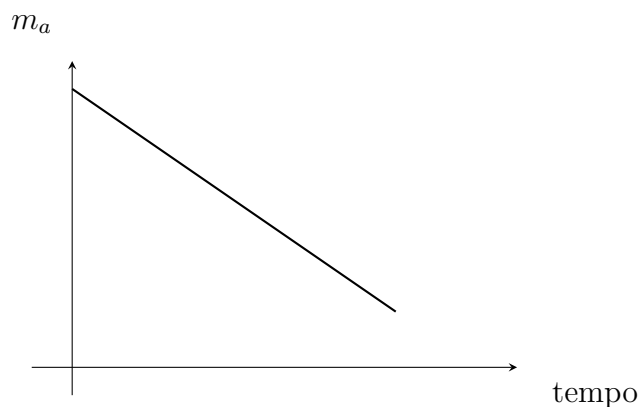


Figura 3: Gráfico da massa dos reagentes de uma reação de ordem 0 em função do tempo

Na figura 3, percebe-se que ele é de uma reação com ordem 0, pois, a velocidade vai ser uma constante: $v=-k$

Ou seja, mesmo adicionando uma quantidade infinita de reagente, a velocidade da reação não vai aumentar, porém, isso será explicado posteriormente.

Agora considere a variação da massa dos reagentes (espécie qualquer) em função do tempo, e observe o seguinte gráfico da Figura 4.

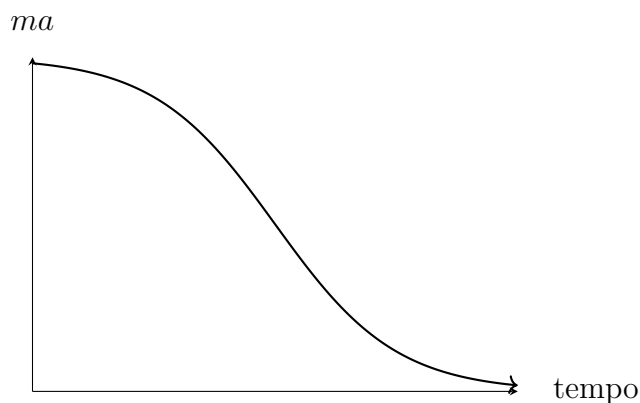


Figura 4: Gráfico da massa dos reagentes de uma reação autocatalítica em função do tempo

A figura 4 representa uma reação autocatalítica/autocatálise, em que o próprio produto atua como catalisador. No início, a velocidade da reação é baixa, pois há pouca quantidade de produto disponível. À medida que os produtos se acumulam, a reação acelera, já que eles catalisam o processo. No entanto, ao final, a velocidade diminui novamente devido à redução da concentração dos reagentes. Esse comportamento gera uma curva com aceleração no meio e desaceleração nos extremos. Logo, essa reação apresenta a seguinte equação de velocidade:

$$V_r = k[R]^r[P]^p \quad (5)$$

Onde $[R]$ e $[P]$ são as concentrações dos reagentes e produtos respectivamente, normalmente em $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

2.1.3 Velocidade e estequiometria

Antes de iniciar o cálculo da velocidade de reação, é importante entender como a variação na concentração de uma espécie química se relaciona com a variação das outras espécies, de acordo com a estequiometria da reação. O exemplo a seguir ilustra como utilizar os coeficientes estequiométricos para determinar as velocidades de diferentes componentes da reação.

Exemplo 1:



$$\text{Dado: } v_{\text{decomposição}(\text{H}_2\text{O}_2)} = -10 \text{ mol/min} \quad (7)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formação}(\text{O}_2)} = +5 \text{ mol/min} \quad (8)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formação}(\text{H}_2\text{O})} = +10 \text{ mol/min} \quad (9)$$

2.1.4 Velocidade da Reação

Agora que entendemos como a velocidade de uma espécie está relacionada com as demais através da estequiometria, vamos introduzir o conceito de velocidade da reação, que leva em conta os coeficientes estequiométricos de forma generalizada.

Exemplo 2:



$$v_{\text{reação}} = \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{d[O_3]}{dt} \right) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right) \quad (11)$$

$$\text{Dado: } v_{\text{decomposição}_{(O_3)}} = -20 \text{ mol/min} \quad (12)$$

$$\Rightarrow v_{\text{decomposição}_{(O_2)}} = +30 \text{ mol/min} \quad (13)$$

Logo, a expressão geral para a velocidade de uma reação, considerando uma equação genérica:



Pode ser escrita como:

$$v_{\text{reação}} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (15)$$

2.1.5 Análise Dimensional

Nesta seção, vamos analisar as diferentes unidades de velocidade de reação utilizadas em cada tipo de sistema, destacando como a análise dimensional varia conforme o estado físico e o contexto da reação.

- Reação homogênea em solução: $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- Reações gasosas: $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou $(\text{atm}.\text{s}^{-1})$
- Reações atmosféricas: $(\text{moléculas.cm}^{-3}.\text{s}^{-1})$
- Reações heterogêneas (em superfícies): $(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$

2.2 Tópico 2 (Leis de velocidade)

Neste capítulo, será abordado o processo de determinação da lei de velocidade de uma reação química a partir de dados experimentais, com ênfase na relação entre as concentrações dos reagentes e a velocidade da reação, além da obtenção da expressão matemática que descreve esse comportamento.

$\Rightarrow$ Lei de velocidade é a equação matemática que relaciona a velocidade da reação com as concentrações das espécies envolvidas (reagentes, produtos e catalisadores).

$\Rightarrow$ Espécies intermediárias não devem constar na lei de velocidade de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), pois, nós não controlamos a quantidade dela que aparece na

reação, diferentemente do catalisador, que pode ser adicionado na lei de velocidade.

Observe:



$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma[D]^\delta[H^+]^\omega \quad (17)$$

- k : constante de velocidade
- α : ordem em relação ao A
- β : ordem em relação ao B
- γ : ordem em relação ao C
- δ : ordem em relação ao D
- ω : ordem em relação ao catalisador H^+

Obs 4: As ordens da reação na lei de velocidade não são, necessariamente, iguais aos coeficientes estequiométricos da equação química balanceada, a menos que a reação química seja elementar. Porém, se a reação não for elementar, as ordens serão os coeficientes da etapa mais lenta da reação; porém, isso será explicado posteriormente. Isso ocorre porque a lei de velocidade é determinada experimentalmente e pode refletir um mecanismo de reação com várias etapas.

Mesmo que as ordens coincidam com os coeficientes estequiométricos, isso não significa que a reação seja elementar, embora aumente essa possibilidade. Para confirmar que uma reação é elementar, é necessário conhecer o seu mecanismo detalhado ou contar com evidências experimentais.

$\Rightarrow$ As ordens assumem os valores 0, 1 ou 2 na maioria das vezes. Contudo, também podem ser negativas ou fracionárias.

Como um exemplo, nas reações de ordem zero, a velocidade da reação não depende da concentração dos reagentes. Isso pode parecer estranho à primeira vista, mas faz sentido quando pensamos no seguinte exemplo:

Imagine uma sala com 100 cadeiras e várias pessoas entrando para se sentar. A “reação química” aqui é o ato de sentar ou levantar da cadeira. No começo, quando há poucas pessoas na sala, mais gente entrando aumenta a chance de ocupar cadeiras vazias — ou seja, a “velocidade” da reação depende da quantidade de pessoas.

Mas agora imagine que a sala ficou lotada de pessoas, digamos 1000. Todas as cadeiras estão ocupadas. Não importa mais quantas pessoas a mais entrem: ninguém mais consegue sentar até que alguém se levante. A partir desse ponto,

a reação (sentar/levantar) depende apenas da disponibilidade das cadeiras, e não da quantidade de pessoas.

Essa saturação é o que acontece em reações de ordem zero, como em processos catalisados por superfícies ou enzimas: quando todos os sítios ativos (Cadeiras) estão ocupados, adicionar mais reagente (Pessoas) não acelera a reação (Sentar/Levantar).

⇒ **As ordens reacionais podem ser complexas.** Será discutido, a seguir, como as ordens reacionais podem apresentar valores fracionários ou até mesmo não inteiros, evidenciando a complexidade que pode existir nas leis de velocidade de determinadas reações.

Exemplo 3:

Essa lei de velocidade vem de uma reação que ocorre em várias etapas e envolve a formação de intermediários. Esse tipo de mecanismo será estudado com mais detalhes no Tópico 3. Porém, por enquanto, apenas considere a seguinte lei de velocidade:

$$v = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + [A]} \quad (18)$$

Observe os limites matemáticos:

- Se $k_2 \gg [A]$, então:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{k_2} = k_3[A][B] \quad (19)$$

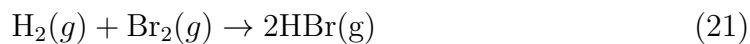
(ordem pseudo-1 em A e 1 em B, global pseudo-2)

- Se $k_2 \ll [A]$, então:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{[A]} = k_1[B] \quad (20)$$

(ordem 1 em B, ordem 0 em A, global 1)

Exemplo 4:



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \quad (22)$$

⇒ **Análise dimensional das constantes de velocidade:** Agora, vamos analisar como a unidade da constante de velocidade varia de acordo com a ordem da reação, mostrando a relação entre a forma da lei de velocidade e as dimensões de k .

Exemplo 5: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

$$\text{dimensão de } k = \frac{\text{mol}}{L \cdot s} \cdot \left(\frac{L}{\text{mol}} \right)^{\alpha+\beta} = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{1-(\alpha+\beta)} \cdot s^{-1} \quad (23)$$

Exemplo 6: $v = k \cdot P_A^\alpha \cdot P_B^\beta$

$$\text{dimensão de } k = \text{atm}^{1-(\alpha+\beta)} \cdot s^{-1} \quad (24)$$

Exemplo 7: $v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$ ⇒ k' é adimensional

k' é adimensional, pois só se pode somar coisas com a mesma dimensão no denominador

$$v = \frac{\text{mol}}{L \cdot s} \Rightarrow \text{dimensão de } k = \frac{\left(\frac{\text{mol}}{L \cdot s} \right) \cdot \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)}{\left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{3/2}} \quad (25)$$

$$\text{dimensão de } k = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{-1/2} \cdot s^{-1} \quad (26)$$

2.3 Tópico 3 (Equações integradas da lei de velocidade)

Esse tópico trata da obtenção das equações integradas das leis de velocidade, a partir das quais se torna possível descrever como a concentração dos reagentes varia com o tempo em diferentes ordens de reação.

⇒ **Objetivo:** Encontrar as equações horárias para cada lei de velocidade e depois manipulá-las de acordo com o que a questão desejar.

⇒ **Método:** Integração das leis de velocidade.

⇒ **Observação:** Quando ocorrer mais de uma espécie na lei de velocidade (equação diferencial), deve-se aplicar um método de redução para apenas uma espécie.

⇒ **Equações Integradas da Cinética**

- Ordem Zero

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k \quad (27)$$

$$\int d[A] = -k \int dt \quad (28)$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (29)$$

- Primeira Ordem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (30)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \quad (31)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (32)$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (33)$$

- Segunda Ordem

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (34)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int dt \quad (35)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (36)$$

- Ordem α

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha \quad (37)$$

$$\int [A]^{-\alpha} d[A] = -k \int dt \quad (38)$$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (\alpha \neq 1) \quad (39)$$

Obs 5: As equações integradas só valem para reações irreversíveis nas quais foi possível escrever a lei de velocidade em função de apenas 1 reagente. Veja alguns exemplos do que acontece quando a lei da velocidade não obedece o proposto:

Exemplo 8: $1A + 1B \rightarrow \text{Produtos}$, com $v = k[A][B]$

- Se $[A]_0 \neq [B]_0$:

$$\text{Eq. diferencial: } \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (40)$$

$$\text{Eq. integrada: } \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = kt \quad (41)$$

- Se $[A]_0 \ll [B]_0$ (isolamento de A):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[B]_0[A] \quad (42)$$

Integrando:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k[B]_0 t \quad (43)$$

- Se $[A]_0 = [B]_0$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (44)$$

Integrando:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (45)$$

Veja que obedece a equação da segunda ordem

Exemplo 9: $1A \xrightleftharpoons[k_{\text{volta}}]{k_{\text{ida}}} 1B$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{ida}}[A] + k_{\text{volta}}[B] \quad (46)$$

Sabendo que $[A](t) + [B](t) = C = [A]_0 + [B]_0$, temos: $[B](t) = C - [A](t)$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_i[A] + k_v(C - [A]) = -(k_i + k_v)[A] + k_v C \quad (47)$$

$$\frac{d[A]}{dt} + (k_i + k_v)[A] = k_v C \quad (48)$$

Essa é uma equação diferencial linear de primeira ordem. Aplicando o fator integrante:

$$\mu(t) = e^{\int (k_i+k_v)dt} = e^{(k_i+k_v)t} \quad (49)$$

Multiplicando a equação por $\mu(t)$:

$$e^{(k_i+k_v)t} \frac{d[A]}{dt} + (k_i + k_v)e^{(k_i+k_v)t} [A] = k_v C e^{(k_i+k_v)t} \quad (50)$$

A equação da esquerda é a derivada do produto:

$$\frac{d}{dt} (e^{(k_i+k_v)t} [A]) = k_v C e^{(k_i+k_v)t} \quad (51)$$

Integrando ambos os lados:

$$\int \frac{d}{dt} (e^{(k_i+k_v)t} [A]) dt = \int k_v C e^{(k_i+k_v)t} dt \quad (52)$$

$$e^{(k_i+k_v)t} [A] = \frac{k_v C}{k_i + k_v} e^{(k_i+k_v)t} + C_1 \quad (53)$$

$$[A](t) = \frac{k_v C}{k_i + k_v} + C_1 e^{-(k_i+k_v)t} \quad (54)$$

Usando a condição inicial $= [A]_0$:

$$[A]_0 = \frac{k_v C}{k_i + k_v} + C_1 \Rightarrow C_1 = [A]_0 - \frac{k_v C}{k_i + k_v} \quad (55)$$

Portanto, a solução final é:

$$[A] = \frac{k_v ([A]_0 + [B]_0) + (k_i [A]_0 - k_v [B]_0) e^{-(k_i+k_v)t}}{k_i + k_v} \quad (56)$$

$\Rightarrow$ **Tempo de Meia-Vida** ($t_{1/2}$): Tempo necessário para que a quantidade do reagente caia pela metade a partir de um determinado ponto de análise.

- Ordem Zero

$$[A] = [A]_0 - kt \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (57)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (58)$$

- Primeira Ordem

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_{1/2}} \right) = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (59)$$

- Segunda Ordem

$$\frac{1}{[A]_{1/2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (60)$$

- Ordem $\alpha \neq 1$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (61)$$

Aplicando $[A] = \frac{[A]_0}{2}$:

$$\left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt_{1/2} \quad (62)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k} \cdot \frac{2^{\alpha-1} - 1}{1-\alpha} \quad (63)$$

$\Rightarrow$ **Tempo de $\frac{1}{n}$ -vida** Tempo necessário para que a quantidade de reagente caia para $\frac{1}{n}$ da quantidade inicial.

- Ordem Zero

$$\frac{[A_0]}{n} = [A_0] - k \cdot t_{1/n} \Rightarrow t_{1/n} = \frac{[A_0](n-1)}{n \cdot k} \quad (64)$$

- Primeira Ordem

$$\ln\left(\frac{1}{n}\right) = -kt_{1/n} \Rightarrow t_{1/n} = \frac{\ln(n)}{k} \quad (65)$$

- Segunda Ordem

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{n}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/n} \Rightarrow t_{1/n} = \frac{(n-1)}{k \cdot [A]_0} \quad (66)$$

- Ordem $\alpha \neq 1$

$$\frac{1}{1-\alpha} \left[\left(\frac{[A]_0}{n}\right)^{1-\alpha} - [A]_0^{1-\alpha} \right] = -kt_{1/n} \quad (67)$$

$$t_{1/n} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k(\alpha-1)} \left(1 - \frac{1}{n^{1-\alpha}} \right) \quad (68)$$

$\Rightarrow$ **Fração Reagida Até um Instante t**

- Ordem Zero

$$f_{\text{reagiu}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt}{[A]_0} \quad (69)$$

- Primeira Ordem

$$f_{\text{reagiu}} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} = 1 - e^{-kt} \quad (70)$$

- Segunda Ordem

$$f_{\text{reagiu}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k[A]_0 t}{1 + k[A]_0 t} \quad (71)$$

- Ordem $\alpha \neq 1$

$$f_{\text{reagiu}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - [1 + (\alpha - 1)k[A]_0^{\alpha-1}t]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (72)$$

Obs 6:

- Em reações de decomposição radioativa (1ª ordem), a meia-vida é constante.
- O tempo de meia-vida depende da ordem da reação.
- Para reações irreversíveis é possível integrar as equações diferenciais diretamente.

2.4 Tópico 4 (Métodos para a determinação da lei de velocidade)

2.4.1 Método das Velocidades Iniciais

São realizados experimentos isotérmicos (para garantir um valor constante de k), nos quais as concentrações são modificadas e os efeitos na velocidade são medidos para posterior comparação.

⇒ **Organização na forma de tabela:**

Exemplo 10

Dados:

$[A]$ (mol.L ⁻¹)	$[B]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
10,0	10,0	100

Considerando a mesma reação, verificou-se também a seguinte correlação:

$[A]$	$[B]$	$v \text{ (mol.L}^{-1}\text{.h}^{-1}\text{)}$
$10.\alpha$	β	$\alpha^\beta.\alpha^\alpha$

E sabendo que $\alpha/\beta = 10$, determine a constante de velocidade (k) e as ordens parciais e globais da reação:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k.[A_1]^\alpha.[B_1]^\beta}{k.[A_2]^\alpha.[B_2]^\beta} \quad (73)$$

Substituindo os valores:

$$\frac{100}{\alpha^\beta.\alpha^\alpha} = \frac{k.10^\alpha.10^\beta}{k.10^\alpha\alpha^\alpha.\beta^\beta} \quad (74)$$

Resolvendo:

$$100 = \left(\frac{10.\alpha}{\beta}\right)^\beta \quad (75)$$

Como sabemos do enunciado que: $\alpha/\beta = 10$, temos:

$$100 = 100^\beta \rightarrow \beta = 1 \rightarrow \alpha = 10 \quad (76)$$

Ordem global:

$$\alpha + \beta = 10 + 1 = 11 \quad (77)$$

Da equação original:

$$100 = k.10^\alpha.10^\alpha \rightarrow k = \frac{10^2}{10^{11}} \quad (78)$$

Logo:

$$k = 10^{-9} \frac{L^{10}}{mol^{10}.h} \quad (79)$$

2.4.2 Método gráfico das equações integradas

Deve-se plotar os valores de $[A] \times t$ ou algum operador das funções de $[A] \times t$ para posterior comparação com os gráficos integrados da equação de velocidade.

Lembrete:

$$\text{Ordem zero: } [A] = [A]_0 - kt$$

$$\text{Ordem um: } \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

$$\text{Ordem dois: } \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Gráfico: $[A]$ vs Tempo (várias ordens)

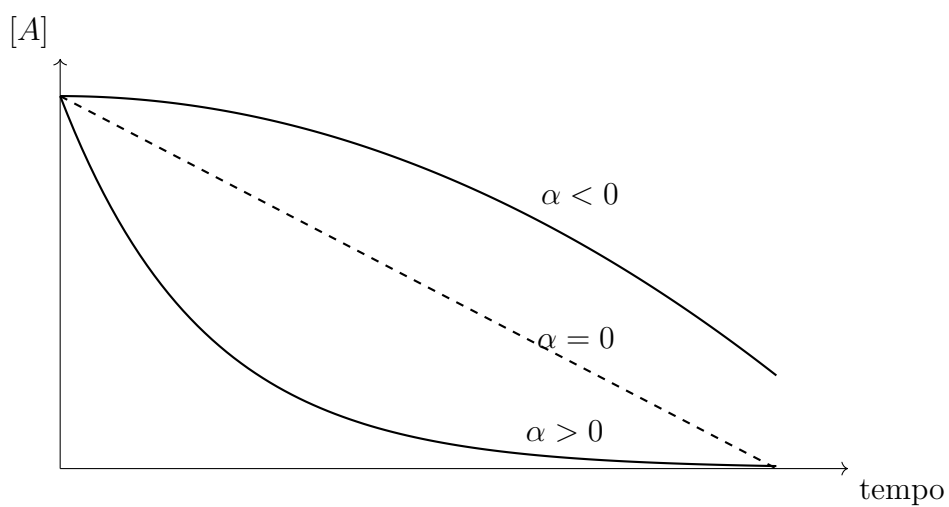


Figura 5: Gráfico da concentração dos reagentes de uma reação genérica em função do tempo

Gráfico: $\ln[A]$ vs Tempo (várias ordens)

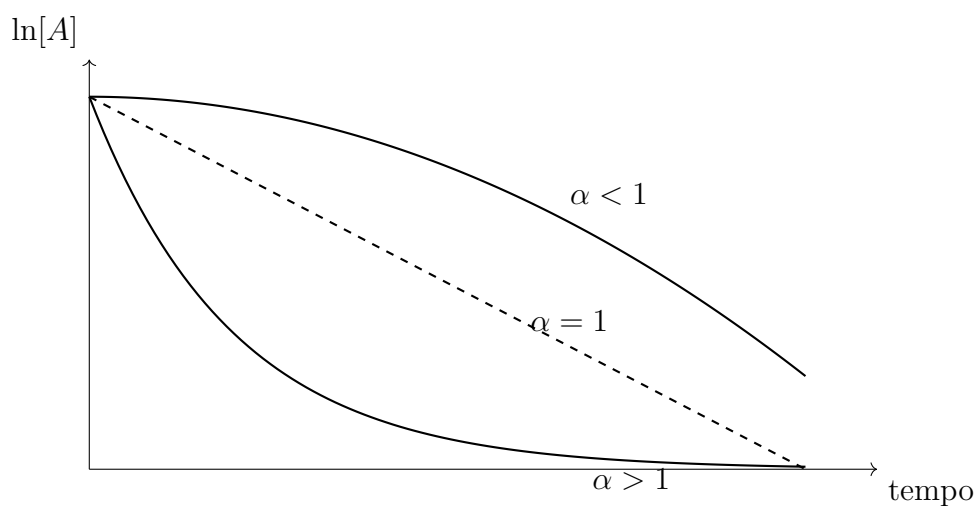


Figura 6: Gráfico do logaritmo natural da concentração dos reagentes de uma reação genérica em função do tempo

Gráfico: $1/[A]$ vs Tempo (várias ordens)

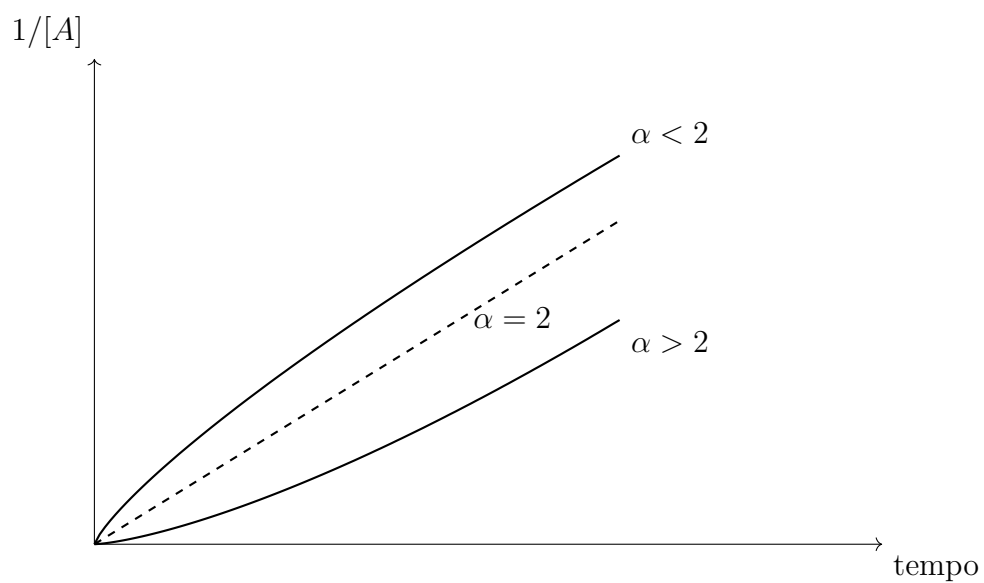


Figura 7: Gráfico de $\frac{1}{(\text{concentração dos reagentes})}$ de uma reação genérica em função do tempo

De forma mais didática:

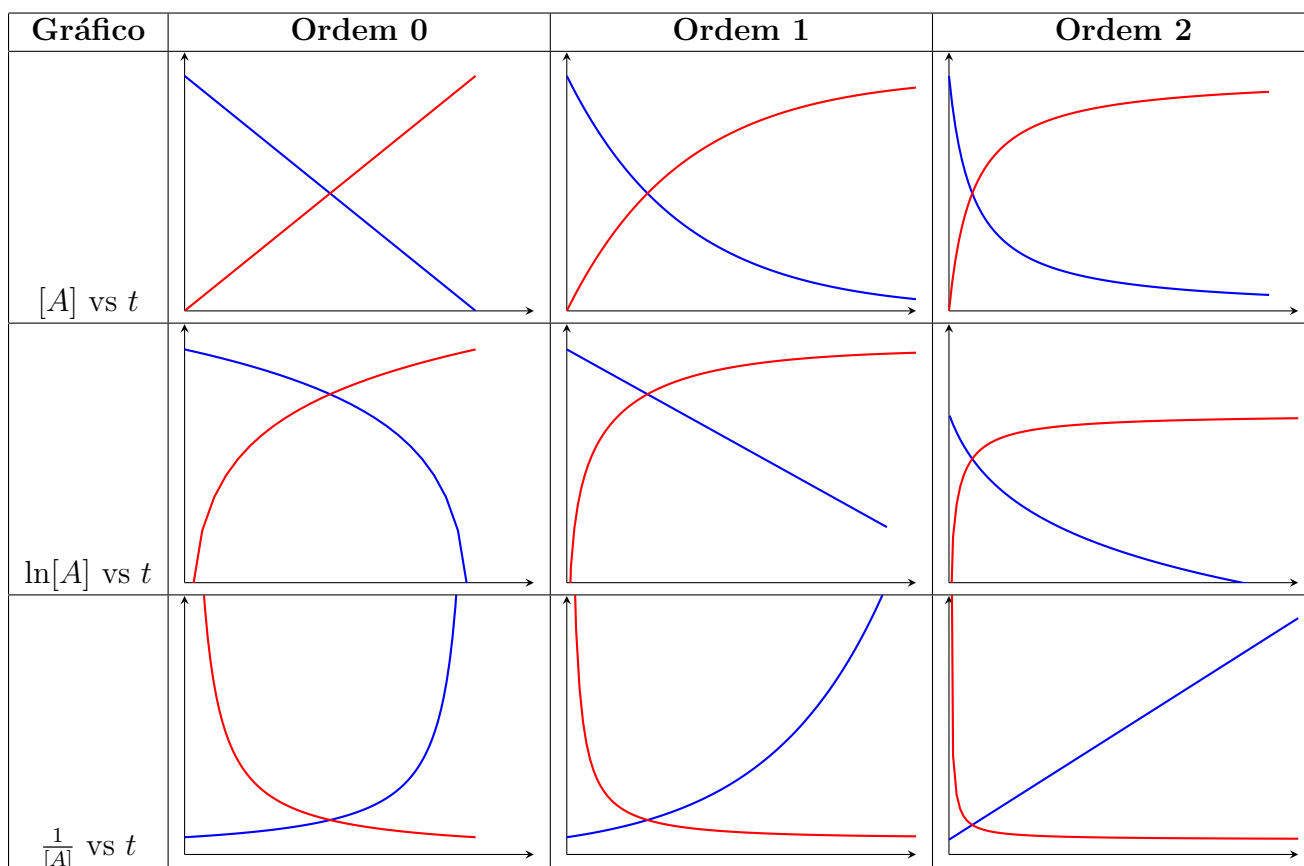


Figura 8: Gráficos teóricos mostrando o decaimento dos reagentes (azul) e formação dos produtos (vermelho) para reações de ordem 0, 1 e 2.

A seguir, analisaremos detalhadamente os gráficos dos seguintes tipos:

$$[A] \text{ vs } t, \quad \ln[A] \text{ vs } t, \quad \frac{1}{[A]} \text{ vs } t$$

para cada ordem, explicando a forma de cada curva ou reta com base na equação diferencial correspondente.

- Gráficos de $[A]$ vs t

$\Rightarrow$ **Ordem 0**

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (80)$$

A concentração do reagente diminui de forma linear com o tempo, pois a velocidade é constante ($v = k$). O gráfico apresenta uma reta decrescente. Como a quantidade de produto formado é diretamente proporcional ao tempo, sua curva

(em vermelho) é uma reta crescente.

⇒ **Ordem 1**

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (81)$$

A concentração diminui **exponencialmente**, pois a velocidade depende da quantidade de reagente ainda presente. O gráfico apresenta uma curva que desce rapidamente no início e desacelera com o tempo. O produto (em vermelho) aumenta de forma complementar, crescendo rapidamente no início e se estabilizando.

⇒ **Ordem 2**

$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} \quad (82)$$

A concentração diminui segundo uma função hiperbólica, pois a velocidade depende do quadrado da concentração do reagente. O gráfico apresenta uma curva que cai de forma mais acentuada no início e vai se achatando, sem jamais tocar o zero. O produto aumenta de forma complementar.

- Gráficos de $\ln[A]$ vs t

⇒ **Ordem 0**

$$\ln[A] = \ln([A]_0 - kt) \quad (83)$$

Este gráfico resulta de aplicar logaritmo a uma função linear, o que gera uma curva não linear. Esse gráfico não serve para linearizar a equação de uma reação de ordem 0, sendo apenas uma transformação matemática sem utilidade prática direta para essa ordem.

⇒ **Ordem 1**

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (84)$$

Este é o gráfico linear característico da ordem 1. Apresenta uma reta decrescente, com coeficiente angular igual a $-k$. Quando se deseja verificar se uma reação é de primeira ordem, este gráfico é o mais utilizado.

⇒ **Ordem 2**

$$\ln[A] = \ln\left(\frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}}\right) \quad (85)$$

Como se aplica logaritmo a uma função hiperbólica, o resultado é uma curva não linear. Este gráfico não é adequado para identificar uma reação de segunda ordem.

- Gráficos de $\frac{1}{[A]}$ vs t

⇒ **Ordem 0**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 - kt} \quad (86)$$

Como se trata do inverso de uma função linear decrescente, o gráfico assume a forma de uma curva hiperbólica crescente. Este gráfico não é linear e não serve para identificação da ordem 0.

⇒ **Ordem 1**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 e^{-kt}} \quad (87)$$

O inverso de uma exponencial decrescente gera uma curva crescente que acelera com o tempo. Assim, o gráfico de $\frac{1}{[A]}$ vs t para uma reação de primeira ordem é não linear e não é útil para determinação direta da ordem.

⇒ **Ordem 2**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (88)$$

Este é o gráfico linear característico da ordem 2. A equação é uma reta com coeficiente angular igual a k , facilitando a identificação da ordem da reação experimentalmente.

⇒ **Resumo Geral:**

Ordem da Reação	Gráfico Linear Característico
Ordem 0	$[A]$ vs t
Ordem 1	$\ln[A]$ vs t
Ordem 2	$\frac{1}{[A]}$ vs t

Figura 9: Tabela mostrando o gráfico linear característico de cada ordem

Cada tipo de gráfico oferece uma ferramenta para verificar experimentalmente a ordem de uma reação. O gráfico que apresentar uma reta indica a ordem correta, desde que os dados experimentais estejam bem coletados e a reação seja de ordem simples.

2.5 Tópico 5 (Dependência de k com a temperatura)

⇒ Equação de Arrhenius (empírica)

A história da equação de Arrhenius começa com Svante Arrhenius, nascido em 1859 na Suécia, um jovem com grande aptidão para matemática e ciências naturais. Durante seus estudos na Universidade de Uppsala e no Instituto Real de Tecnologia de Estocolmo, Arrhenius passou a se interessar profundamente pelos fenômenos físico-químicos. Em 1884, em sua tese de doutorado, ele propôs a revolucionária ideia de que substâncias iônicas se dissociam espontaneamente em íons quando dissolvidas em água, mesmo na ausência de corrente elétrica — uma teoria que, apesar da resistência inicial, lançou as bases da dissociação eletrolítica. A partir daí, ele começou a se debruçar sobre outra questão intrigante: por que a velocidade das reações químicas aumenta com a temperatura? Na época, sabia-se empiricamente que o calor acelerava as reações, mas não havia uma explicação matemática clara para isso.

Arrhenius, imerso em um meio científico influenciado pelas ideias de van 't Hoff sobre equilíbrio e pela teoria cinética dos gases, teve um insight crucial: talvez nem todas as moléculas reagissem, mas apenas aquelas com energia suficiente para superar uma barreira — o que ele viria a chamar de energia de ativação. Inspirado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, que descreve a distribuição de energias moleculares em um gás, Arrhenius deduziu que a fração de moléculas com energia igual ou superior à energia de ativação seria proporcional a uma função exponencial:

$$f = e^{-E_a/RT} \quad (89)$$

Com isso, ele propôs em 1889 uma equação que expressa a constante de velocidade k como o produto entre um fator pré-exponencial A (relacionado à frequência e orientação correta das colisões) e esse termo exponencial, resultando na fórmula:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (90)$$

Parâmetros de Arrhenius (empíricos):

- A : Fator pré-exponencial (Fator de frequência)
- E_a : Energia de ativação

Apesar de inicialmente contestado, Arrhenius acabou sendo reconhecido por seu brilhantismo, recebendo o Prêmio Nobel de Química em 1903, principalmente por sua teoria da dissociação iônica, embora sua equação cinética tenha se tornado igualmente fundamental. A equação de Arrhenius permanece até hoje como um dos pilares da cinética química — mesmo tendo sido “substituída” como será visto posteriormente por ser “simples” demais — sendo essencial para a compreensão

de reações em laboratório, processos industriais, fenômenos biológicos e até transformações atmosféricas.

⇒ **Equação logaritmada**

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da equação (90), obtemos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (91)$$

Essa é uma equação linear da forma:

$$y = mx + b$$

Onde:

- $y = \ln k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{R}$ (inclinação da reta)
- $b = \ln A$ (intercepto com o eixo y)

Aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação (90), obtemos:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (92)$$

Já, essa é uma equação linear da forma:

$$y = mx + b$$

Onde:

- $y = \log k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{2,3R}$ (inclinação da reta)
- $b = \log A$ (intercepto com o eixo y)

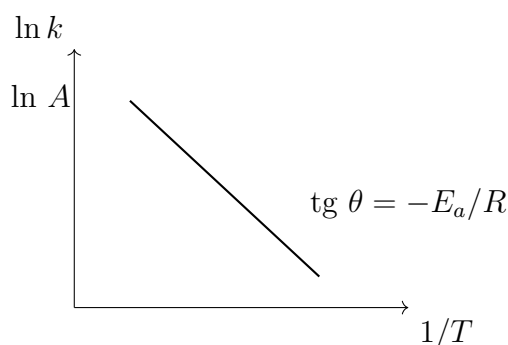


Figura 10: Gráfico do logaritmo natural da constante cinética k vs T^{-1}

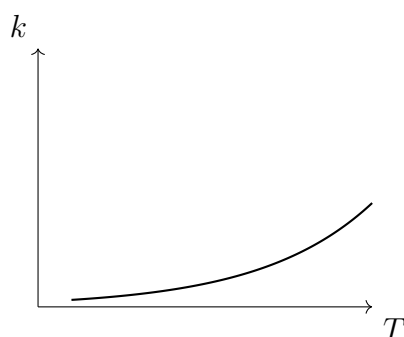


Figura 11: Gráfico da constante cinética k vs T

Em uma reação química, os reagentes precisam superar uma barreira de energia chamada **energia de ativação** (E_a) para se transformarem em produtos. Nem todas as moléculas possuem essa energia, mas a *distribuição de Maxwell-Boltzmann* mostra que, ao elevar a temperatura do sistema, aumenta a fração de moléculas com energia cinética suficiente para reagir.

Esse aumento na energia média das moléculas implica:

- Maior frequência de colisões eficazes;
- Maior velocidade da reação;
- Aumento da constante de velocidade k .

O gráfico de $\ln k$ em função de $1/T$, como visto anteriormente, produz uma reta descendente com inclinação negativa:

$$\text{inclinação} = -\frac{E_a}{R} \quad (93)$$

Esse gráfico permite determinar experimentalmente a energia de ativação. Além disso, mostra claramente que:

- Um aumento da temperatura (ou seja, uma diminuição de $1/T$) resulta em um aumento de $\ln k$, e portanto de k ;
- Reações com maior E_a são mais sensíveis à variação de temperatura (retas mais inclinadas);
- Reações com baixo E_a têm comportamento menos dependente da temperatura.

Com base na equação de Arrhenius e na distribuição de Boltzmann, conclui-se que a constante de velocidade k aumenta com a temperatura porque:

- Mais moléculas adquirem energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação;
- A equação mostra que k cresce de forma exponencial com T , refletindo esse comportamento físico-químico.

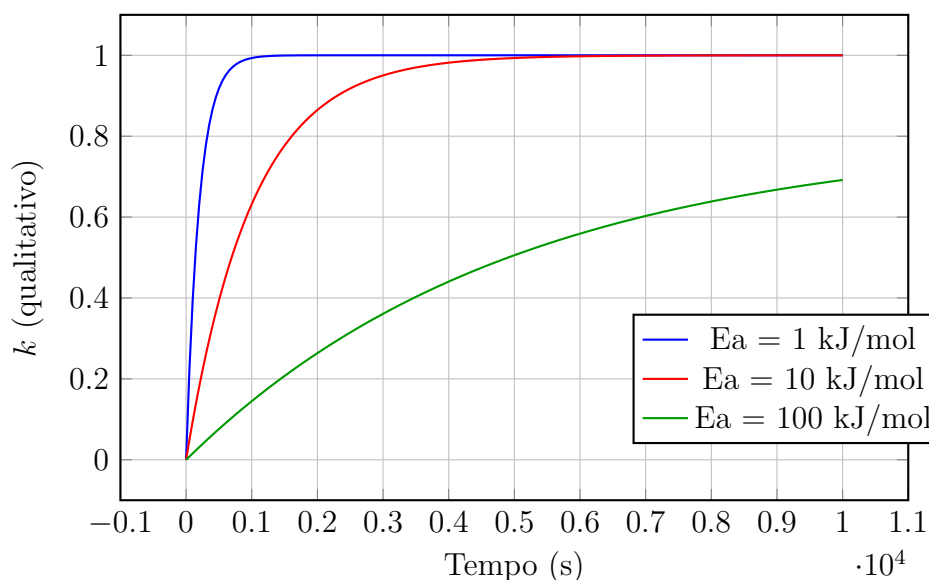


Figura 12: Gráfico da constante cinética k (qualitativo) vs tempo em segundos

$\Rightarrow$ Quando a energia de ativação E_a aumenta:

- A fração de moléculas com energia suficiente para reagir, dada por $e^{-E_a/RT}$ diminui;
- Isso implica que menos moléculas participam da reação por unidade de tempo;
- Consequentemente, a constante de velocidade k diminui, e a reação ocorre mais lentamente.

⇒ Tempo para Atingir o Valor Máximo de k

Embora k seja uma constante para uma dada temperatura, em muitos contextos experimentais (como reações complexas ou medidas cinéticas em função do tempo), observamos a evolução da velocidade ao longo do tempo.

⇒ Para reações com alta energia de ativação:

- O número de colisões eficazes no início é muito pequeno;
- Leva mais tempo para que uma quantidade significativa de moléculas adquira energia suficiente para superar E_a ;
- Isso significa que a **velocidade da reação demora mais para atingir seu valor máximo**;
- Portanto, a reação é mais lenta tanto no início quanto ao longo de seu progresso.

O aumento da energia de ativação dificulta o acesso dos reagentes ao estado de transição, reduzindo a frequência de colisões eficazes. Segundo a equação de Arrhenius, esse aumento em E_a torna a constante de velocidade k exponencialmente menor, o que se traduz em uma reação que:

- É mais lenta;
- Demora mais para atingir sua velocidade efetiva;
- Requer mais tempo para a conversão significativa de reagentes em produtos.

⇒ **Regra de Van't Hoff**

A regra de Van't Hoff afirma que a constante de velocidade k varia com a temperatura segundo a equação:

$$k_T = k_{\text{ambiente}} \cdot 2^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (94)$$

Onde:

- k_T é a constante de velocidade na nova temperatura T ,
- k_{ambiente} é a constante de velocidade a 298 K (temperatura ambiente),
- $\Delta T = T - 298$ representa a variação de temperatura em Kelvin.

2.6 Tópico 6 (Teorias cinéticas)

2.6.1 Teoria das Colisões

Postulados:

- Para que haja reação química, deve haver colisão entre os reagentes.

Consequência:

$$v_{\text{reação}} \propto F_{\text{colisões}} \propto \sqrt{T}; \quad [\text{Reagentes}], \text{ área superficial, pressão de gases} \quad (95)$$

Para que a colisão seja efetiva, dois critérios devem ser obedecidos:

1. Possuir $E \geq E_{\text{at}}$

Consequência:

$$v_{\text{reação}} \propto e^{-E_{\text{at}}/RT} \quad (\text{de acordo com Boltzmann}) \quad (96)$$

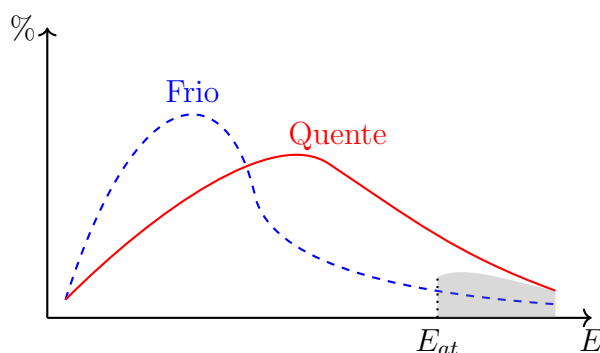


Figura 13: Gráfico da distribuição normal de Maxwell-Boltzmann

Após o aquecimento, a fração de moléculas com $E \geq E_{\text{at}}$ aumenta exponencialmente, o que justifica o acréscimo na velocidade da reação.

2. Possuir orientação espacial favorável à formação dos produtos.

- Análise empírica:

$$p \text{ (fator estérico)} = \frac{k_{\text{experimental}}}{k_{\text{teórico}}}$$

- $k_{\text{teórico}}$: considera-se que todas as colisões possuem a mesma geometria

– Quando $p \ll 1$: geometria da colisão complexa

- Quando $p \approx 1$: geometria da colisão simples
- Quando $p > 1 \Rightarrow$ Curiosidade: Mecanismo do Arpão

Como dito anteriormente, a equação de Arrhenius (90), ficou ultrapassada com o tempo, por não considerar a teoria das colisões, por isso, foi estimada uma constante de velocidade para reações bimoleculares que obedece essa teoria, de acordo com a seguinte equação:

$$k_{bimolecular} = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \cdot e^{\frac{-E_{at}}{RT}} \quad (97)$$

Onde μ é a massa reduzida.

Comparando a equação (numero da equação do K bimolecular) com a equação (numero da equação de arrhenius, percebe-se que o fator pré exponencial A vale:

$$A = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \quad (98)$$

2.6.2 Teoria do estado de transição

Nesta teoria, a E_{at} e a orientação espacial favorável são alcançadas no decorrer da coordenada da reação (específico de cada reação).

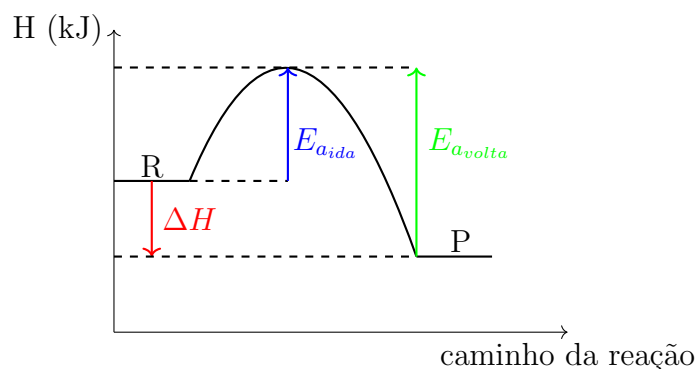


Figura 14: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica

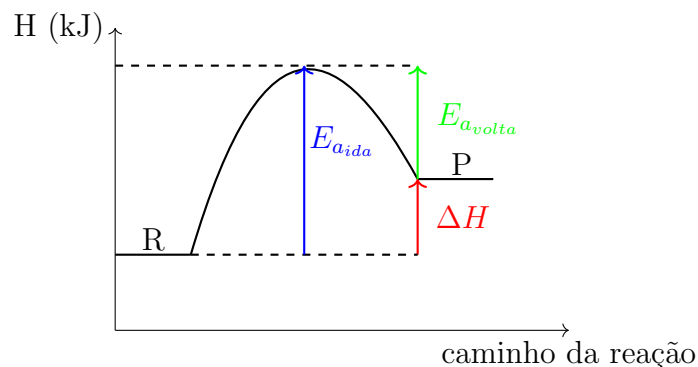


Figura 15: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação endotérmica

Onde:

- ΔH : seta que vai dos reagentes até os produtos.
- Ea_{ida} : seta que vai dos reagentes até o pico.
- Ea_{volta} : seta que vai dos produtos até o pico.
- O ponto mais alto do gráfico representa o complexo ativado (conceito a ser explicado posteriormente)

A variação de entalpia (ΔH) é a diferença de energia entre os produtos e os reagentes. No gráfico, é representada por uma seta vertical que vai dos reagentes até os produtos.

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \quad (99)$$

De forma prática, também podemos calcular a ΔH utilizando as energias de ativação da ida e da volta:

$$\Delta H = Ea_{ida} - Ea_{volta} \quad (100)$$

Essa equação mostra que a variação total de energia da reação depende das duas energias de ativação (ida e volta).

- Se $\Delta H < 0$, a reação é exotérmica: libera energia e os produtos têm menos energia que os reagentes.
- Se $\Delta H > 0$, a reação é endotérmica: absorve energia e os produtos têm mais energia que os reagentes.

O complexo ativado, também conhecido como estado de transição, é uma configuração molecular altamente instável e de energia máxima, que ocorre durante o processo de transformação dos reagentes em produtos. Ele corresponde ao ponto de maior energia potencial ao longo do caminho da reação.

Esse conceito é central na Teoria do Estado de Transição, que propõe que toda reação química passa por esse estado antes de formar os produtos. No gráfico de energia de uma reação, o complexo ativado está localizado no pico da curva, ou seja, no ponto de maior energia entre os reagentes e os produtos. Ele não é um intermediário isolável, mas sim um estado efêmero e transitório.

A representação convencional utiliza o símbolo de adaga dupla:



Onde $[\ddagger]$ representa o complexo ativado.

O complexo ativado é uma configuração onde algumas ligações químicas antigas estão se quebrando, enquanto novas ligações estão se formando. Ele possui uma geometria específica e uma distribuição eletrônica particular, diferente tanto dos reagentes quanto dos produtos. É altamente instável devido à sua energia potencial muito elevada.

Fisico-quimicamente, o complexo ativado apresenta as seguintes características: é o ponto de energia potencial máxima no caminho da reação, possui um tempo de vida extremamente curto (da ordem de 10^{-13} segundos ou menos), é altamente instável e não pode ser isolado.

A energia de ativação (E_a) é a energia necessária para que os reagentes atinjam o estado de transição. Assim, podemos definir:

$$E_a = E_{[\ddagger]} - E_R \quad (102)$$

Onde $E_{[\ddagger]}$ é a energia do complexo ativado e E_R é a energia dos reagentes.

Portanto, quanto maior a energia do complexo ativado em relação aos reagentes, maior será a barreira energética e, conseqüentemente, mais lenta será a reação.

Estimativa da constante k de acordo com a teoria das colisões

Considere a variação da energia livre de gibbs em função da coordenada da reação, e observe o seguinte gráfico da Figura 16.

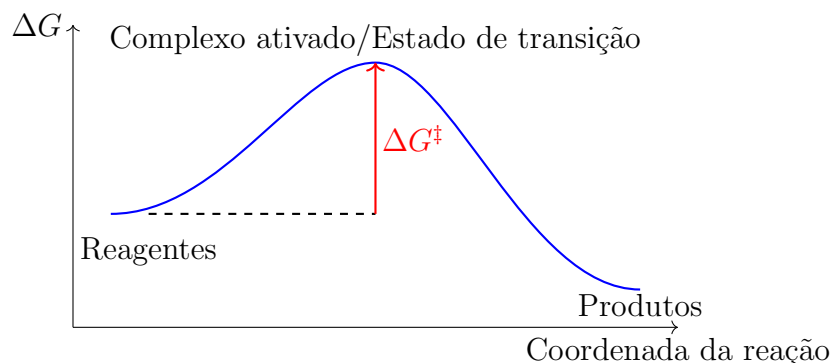


Figura 16: Gráfico da Energia Livre de Gibbs (ΔG) x Coordenada da Reação

Exemplo 11: Reação que segue o modelo do gráfico acima:



Similarmente ao modelo de Arrhenius, a Teoria de Estado de Transição, propõe a seguinte dependência da constante cinética k com a temperatura:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (103)$$

Onde k é a constante de velocidade, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck, $\Delta G^\ddagger$ é a variação de energia livre de Gibbs do complexo ativado, e R é a constante dos gases.

A constante k desta teoria introduz um fator com dependência linear com a temperatura. Ao contrário do fator de frequência de Arrhenius “A”. Ademais, o modelo nos permite entender melhor o conceito de energia de ativação e construir uma ponte entre a teoria e o experimento. Mais além, a energia livre de ativação é um parâmetro dependente da temperatura ao contrário do parâmetro “Ea” de Arrhenius.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (104)$$

Esse modelo mostra que a formação do complexo ativado é o fator determinante da velocidade da reação.

É importante destacar a diferença entre o complexo ativado e um intermediário de reação. O complexo ativado é um estado de transição não isolável, localizado no ponto de máxima energia, com vida extremamente curta, enquanto um intermediário pode ser isolado, possui uma energia intermediária e uma vida relativamente maior.

Já, os catalisadores desempenham um papel crucial ao diminuir a energia do complexo ativado, facilitando a formação do estado de transição e, consequentemente, aumentando a velocidade da reação. Sem o catalisador, a energia de ativação é maior, enquanto com o catalisador, essa energia é reduzida.

2.7 Tópico 7 (Mecanismos reacionais)

Neste capítulo, será discutida a construção e a análise de mecanismos reacionais, com ênfase na identificação das etapas elementares, na definição das espécies intermediárias e na formulação de leis de velocidade compatíveis com os dados experimentais.

2.7.1 Terminologia

- **Reação (etapa) elementar:** ocorre em apenas uma etapa. Nestes casos, as ordens da reação são iguais aos coeficientes estequiométricos dos reagentes.
- **Etapla determinante da lei de velocidade:**

Exemplo 12: A Fábrica de Cookies

Para entender o conceito de etapa determinante da velocidade (ou etapa lenta), imagine uma fábrica de cookies com duas etapas principais de produção:

1. **Produção da massa crua dos cookies:** uma máquina mistura os ingredientes e molda os cookies crus. Esta máquina é muito rápida, conseguindo produzir até 1000 kg/h de massa crua.
2. **Assar os cookies:** em seguida, os cookies crus vão para um forno que os assa. No entanto, este forno tem uma capacidade limitada, conseguindo assar apenas 300 kg/h.

Mesmo que a máquina de massa consiga entregar 1000 kg de cookies crus por hora, o forno só consegue assar 300 kg/h. Isso significa que a etapa de assar limita toda a produção da fábrica. Assim, a velocidade global da produção é:

$$\text{Velocidade global} = 300 \text{ kg/h}$$

Esse exemplo ilustra o conceito de etapa lenta em uma reação química: não importa quão rápidas sejam as outras etapas, a etapa mais lenta (o forno, nesse caso) é a que determina a velocidade final do processo.

Essa ideia se aplica a reações químicas compostas por várias etapas. A velocidade da reação global depende da etapa mais lenta — chamada de etapa determinante da velocidade da reação.

- **Molecularidade:** é o número de espécies químicas que efetivamente reagem em uma etapa elementar.

2.7.2 Exemplos Interessantes

1. Reações Unimoleculares

Exemplo 12:



A luz (representada por $h\nu$) fornece energia para quebrar a molécula de ozônio (O_3), formando oxigênio molecular (O_2) e oxigênio atômico (O).

2. Reações bimoleculares

Exemplo 13:



Exemplo 14:



Exemplo 15:

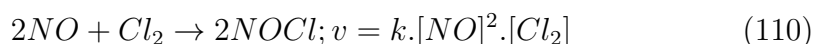


3. Reações trimoleculares

Exemplo 16:



Exemplo 17:



2.7.3 Observações

A.1) Reação Elementar:

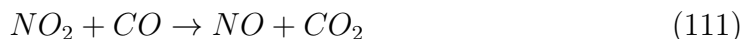
Uma reação elementar é aquela que ocorre em uma única etapa, sem formação de intermediários. Os reagentes se transformam diretamente em produtos por meio de uma única colisão eficaz entre as espécies envolvidas.

As principais características de uma reação elementar são:

- Ocorre em apenas uma etapa;
- A equação química representa diretamente o evento molecular;

- A lei da velocidade pode ser escrita diretamente a partir da equação.

Exemplo 18: Reação elementar



Essa equação indica que uma molécula de dióxido de nitrogênio reage com uma molécula de monóxido de carbono, produzindo uma molécula de monóxido de nitrogênio e uma de dióxido de carbono. Sendo elementar, essa reação ocorre em uma única colisão entre as duas moléculas e a sua lei de velocidade é expressa por:

$$v = k.[NO_2].[CO] \quad (112)$$

Para uma reação genérica elementar do tipo:



A lei da velocidade é dada por:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (114)$$

Onde v é a velocidade da reação, k é a constante de velocidade, e $[A]$ e $[B]$ são as concentrações dos reagentes. Os expoentes a e b são os próprios coeficientes estequiométricos da reação — o que só é válido quando ela é elementar.

Em reações que não são elementares, os expoentes da lei de velocidade (ordens) devem ser determinados experimentalmente, pois não coincidem necessariamente com os coeficientes da equação balanceada.

A seguir será dado um exemplo a ser utilizado em todos os "tipos de reação" a serem tratados posteriormente:



A lei de velocidade é dada por:

$$v = k[A][B]^2 \quad (116)$$

Por ser elementar, essa reação possui o seguinte gráfico:

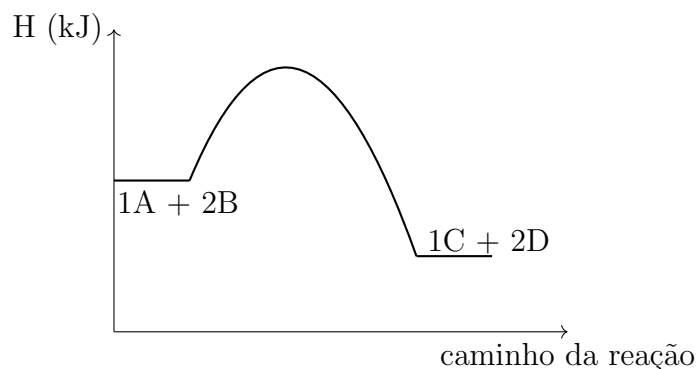


Figura 17: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica elementar irreversível

A.2) Equilíbrio Elementar:

Um equilíbrio elementar é aquele que ocorre a partir de uma única etapa elementar reversível, ou seja, a reação direta e a reação inversa acontecem em um único processo de colisão entre as espécies químicas.

Nesse tipo de equilíbrio, tanto a reação direta quanto a inversa são elementares, o que significa que suas leis de velocidade podem ser escritas diretamente a partir da equação química.

Exemplo de equilíbrio elementar:



Como se trata de uma reação elementar, a velocidade da reação direta é:

$$v_{ida} = k_1[A][B]^2 \quad (118)$$

E a velocidade da reação inversa é:

$$v_{volta} = k_{-1}[C][D]^2 \quad (119)$$

No equilíbrio químico, as velocidades da reação direta e da inversa são iguais:

$$v_{ida} = v_{volta} \quad (120)$$

$$k_1[A]_{eq}[B]_{eq}^2 = k_{-1}[C]_{eq}[D]_{eq}^2 \quad (121)$$

Podemos então obter a expressão da constante de equilíbrio $K_{equilíbrio}$:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A]_{eq}[B]_{eq}^2}{[C]_{eq}[D]_{eq}^2} \quad (122)$$

Essa expressão mostra que, em equilíbrios elementares, a constante de equilíbrio é dada pela razão entre as constantes de velocidade da reação direta e da reação inversa.

Esse tipo de equilíbrio é fundamental para o estudo da cinética e da termodinâmica química, pois permite relacionar diretamente as leis de velocidade com a posição do equilíbrio.

Por ser elementar, essa reação possui o seguinte gráfico:

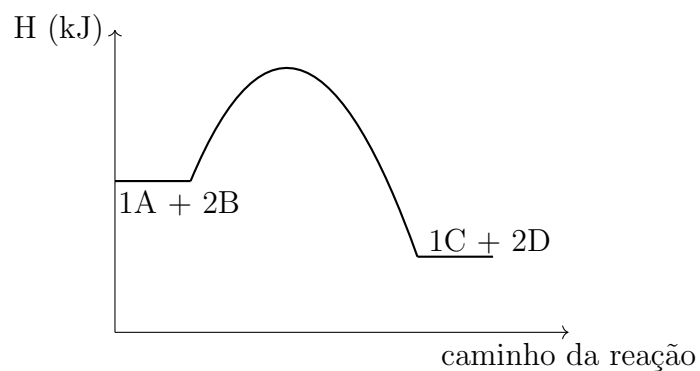
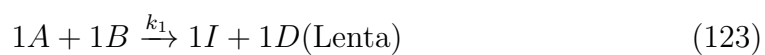


Figura 18: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica elementar reversível

B.1) Reação não-elementar sem intermediário na etapa lenta



Por não ser elementar, essa reação possui o seguinte gráfico:

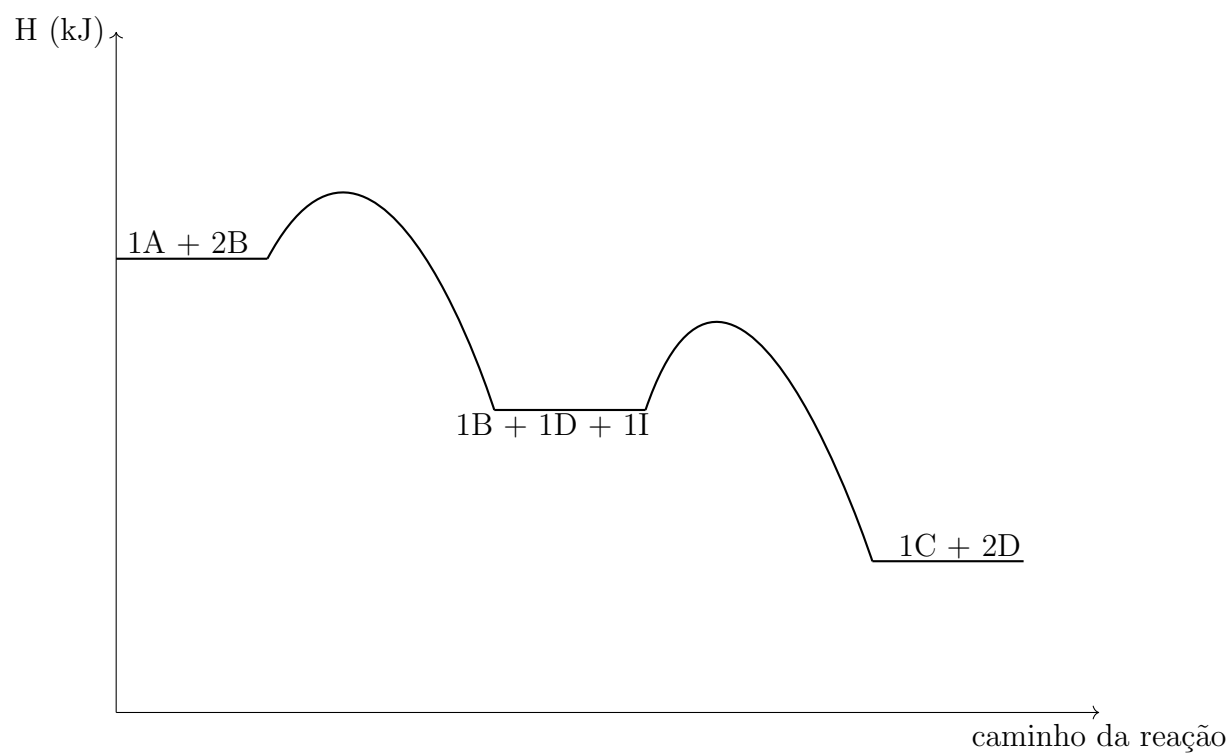


Figura 19: Gráfico de energia vs caminho da reação de uma reação exotérmica não elementar irreversível

Perfil de energia:

- Intermediário: $1\text{ B} + 1\text{ D} + 1\text{ I}$
- Energias de ativação:

E_{a1} = Energia de ativação da etapa 1

E_{a2} = Energia de ativação da etapa 2

Velocidade da reação:

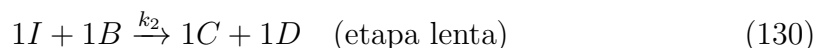
$$v_R = k_1[A]^1[B]^1 \quad (126)$$

Portanto:

$$k_{\text{direto}} = k_1 \quad (127)$$

$$E_{a,\text{direto}} = E_{a1} \quad (128)$$

B.2) Reação não-elementar com intermediário na etapa lenta (Pré-Equilíbrio)



A velocidade da reação global depende portanto, da concentração do intermediário I , logo:

$$v_r = k_2[B][I] \quad (132)$$

Como a primeira etapa do mecanismo ocorre em equilíbrio rápido, e considerando as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada), não é apropriado expressar a lei da velocidade em função da concentração de intermediários. Isso se deve ao fato de que tais espécies são altamente reativas e sua concentração não pode ser diretamente controlada ou medida experimentalmente.

Dessa forma, aplicamos a aproximação do pré-equilíbrio, que permite expressar a concentração do intermediário $[I]$ em função das concentrações dos reagentes e produtos da etapa em equilíbrio. A constante de equilíbrio para essa etapa é dada por:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D] \cdot [I]}{[A][B]} = K_{eq} \quad (133)$$

Isolando $[I]$, obtemos:

$$[I] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]} \quad (134)$$

Substituindo a equação (134) na (132):

$$v = k_2[B] \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[A][B]}{[D]} \right) \quad (135)$$

Agrupando as constantes, temos:

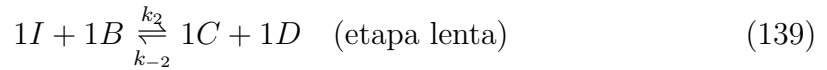
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{[A][B]^2}{[D]} \quad (136)$$

Portanto, a velocidade da reação é diretamente proporcional ao quadrado da concentração de B , à concentração de A e inversamente proporcional à concentração de D . Essa dependência é típica de um processo de auto-inibição, pois o produto D aparece no denominador, ou seja, sua presença reduz a velocidade da reação.

A constante observada de velocidade $k_{\text{observado}}$ pode ser expressa em termos das constantes elementares e das energias de ativação. Usando a equação de Arrhenius (90):

$$k_{\text{observado}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \cdot e^{\frac{E_{a-1} - (E_{a1} + E_{a2})}{RT}} \quad (137)$$

C.1) Reação não-elementar com intermediário na etapa lenta (Pré-Equilíbrio)



Essa reação tem como lei de velocidade:

$$v_{\text{direto}} = k_2 \cdot [I] \cdot [B] \quad (141)$$

Como o intermediário não deve ser adicionado na lei da velocidade, temos pela aproximação do pré-equilíbrio:

$$\frac{[I][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (142)$$

$$[I] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-1} \cdot [D]} \quad (143)$$

Substituindo a equação (143) em (141)

$$v_{\text{direto}} = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot [A][B]^2}{k_{-1} \cdot [D]} \quad (144)$$

Se considerarmos agora a reação no sentido inverso, a lei de velocidade será:

$$v_{\text{inverso}} = k_{-2} \cdot [C] \cdot [D] \quad (145)$$

Portanto, a constante de equilíbrio global pode ser obtida pela razão entre a constante direta e a inversa, assumindo condições de equilíbrio:

$$K_{\text{equilíbrio}_{global}} = \frac{k_{ida}}{k_{volta}} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}} \quad (146)$$

C.2) Reação não-elementar com intermediário (Hipótese do estado estacionário)

Considere o Mecanismo:



Porém, percebe-se que nesse mecanismo em nenhum momento se foi especificado qual a etapa lenta da reação, sendo assim impossível determinar qual a lei de velocidade da reação sem utilizar uma aproximação chamada: **Hipótese do Estado Estacionário**.

Essa aproximação permite simplificar a descrição matemática de sistemas complexos ao assumir que a concentração dos intermediários reacionais permanece praticamente constante ao longo do tempo. Por sua relevância teórica e aplicabilidade prática em cinética química, a hipótese do estado estacionário será discutida com maior profundidade em uma seção dedicada exclusivamente a ela:

3 Hipótese do Estado Estacionário

3.1 Histórico e Contexto

A Hipótese do Estado Estacionário (H.E.E.) surgiu no início do século XX, num momento em que a química física se consolidava como disciplina teórica. Ela foi introduzida em 1913 pelo químico alemão Max Bodenstein, que investigava a fotodecomposição de gases, particularmente do cloro. Em seus estudos sobre reações complexas que envolviam intermediários reativos de curta duração, Bodenstein percebeu que, após um breve período inicial, a concentração dessas espécies intermediárias tornava-se praticamente constante ao longo do tempo. Embora sua formulação original tivesse um caráter mais prático do que teórico, essa observação

viria a se tornar um dos pilares da análise cinética de reações multietapa. A proposta de Bodenstein foi inicialmente pouco reconhecida, mas acabou se mostrando essencial para a compreensão das chamadas reações em cadeia, cujo desenvolvimento cresceria exponencialmente nas décadas seguintes.

Nos anos 1920 e 1930, a hipótese foi resgatada e sistematizada por dois pesquisadores que a levaram a um novo patamar: o russo Nikolay Nikolaevich Semenov e o britânico Cyril Norman Hinshelwood. Trabalhando de forma independente em lados opostos da Europa, ambos aplicaram a hipótese de Bodenstein ao estudo de reações gasosas altamente energéticas, particularmente aquelas relacionadas à combustão e a processos explosivos. Semenov, físico-químico de formação, desenvolveu na União Soviética uma teoria detalhada das reações em cadeia ramificadas, nas quais intermediários como radicais livres se multiplicam durante o processo, levando a um crescimento acelerado da reação. Para construir seus modelos matemáticos, ele partiu da premissa de que os intermediários atingem rapidamente uma concentração quase constante — ideia central da H.E.E. Em 1931, Semenov fundou o Instituto de Físico-Química da Academia de Ciências da URSS, onde criou uma das mais importantes escolas de cinética química do século XX.

Ao mesmo tempo, na Universidade de Oxford, Cyril Hinshelwood explorava mecanismos de reações gasosas que envolviam espécies instáveis e etapas sucessivas. Ele aplicou com precisão a hipótese do estado estacionário para explicar os dados experimentais de reações como a oxidação do hidrogênio e a decomposição do ozônio, contribuindo decisivamente para transformar a cinética química em uma ciência quantitativa e mecanística. Hinshelwood demonstrou como, mesmo sem conhecer diretamente as concentrações dos intermediários, era possível prever a velocidade das reações e seu comportamento frente a variações de pressão, temperatura ou concentração inicial dos reagentes. A convergência dos trabalhos de Hinshelwood e Semenov, baseada em uma hipótese inicialmente pouco valorizada, levou à formulação de modelos altamente eficazes para descrever sistemas químicos complexos.

Em reconhecimento às suas contribuições pioneiras e complementares para a compreensão dos mecanismos das reações químicas, Cyril Hinshelwood e Nikolay Semenov receberam conjuntamente o Prêmio Nobel de Química em 1956. O prêmio marcou o reconhecimento definitivo da hipótese do estado estacionário como uma das ferramentas fundamentais da cinética química moderna e consolidou o trabalho de Bodenstein como ponto de partida para uma das mais fecundas linhas de pesquisa do século XX. A trajetória dessa hipótese, que começou como uma ideia auxiliar para simplificar cálculos, tornou-se um conceito central na descrição de reações multietapa e reações em cadeia, influenciando áreas como a catálise, a bioquímica, a engenharia química e a ciência dos materiais.

3.2 Definição Formal

A hipótese assume que, para um intermediário reativo I em uma reação química multietapa, sua concentração atinge rapidamente um valor quase constante:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0. \quad (150)$$

Ou seja, a taxa de formação de I é aproximadamente igual à sua taxa de consumo

Essa hipótese deve ser utilizada quando:

1. O intermediário é altamente reativo e tem uma vida útil muito curta;
2. O intermediário se forma e se consome a taxas similares;
3. A reação ocorre em condições de estado estacionário (após a fase inicial transitória);
4. Se deve demonstrar a ordem complexa da reação;
5. Não se sabe qual é a etapa lenta da reação.

3.3 Exemplos

3.3.1 Exemplo 19:

Considere um mecanismo de reação em duas etapas:



A variação da concentração de I no tempo é:

$$\frac{d[I]}{dt} = V_{formação} + V_{consumo} = k_1[A] + (-k_2[I]) \quad (154)$$

Pela hipótese do estado estacionário:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (155)$$

Logo:

$$k_1[A] = k_2[I] \quad (156)$$

Isolando $[I]$:

$$[I] = \frac{k_1[A]}{k_2} \quad (157)$$

A taxa de formação do produto B é:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[I] \quad (158)$$

Substituindo $[I]$:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (159)$$

Como:

$$V_{reação} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (160)$$

Temos:

$$V_{reação} = k_1[A] \quad (161)$$

Essa equação mostra que a reação se comporta como uma reação de primeira ordem com respeito a A .

3.3.2 Exemplo 20:

Considere o Mecanismo:



Obs 7: A Equação Global não é reversível, pois a equação (163) também não é, ou seja, se em um mecanismo com 1000 etapas, nos tivermos 999 que são reversíveis e 1 irreversível, a equação global será irreversível também.

Escrevendo a velocidade da reação global:

$$V_{reacional} = \frac{1}{1} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} \quad (165)$$

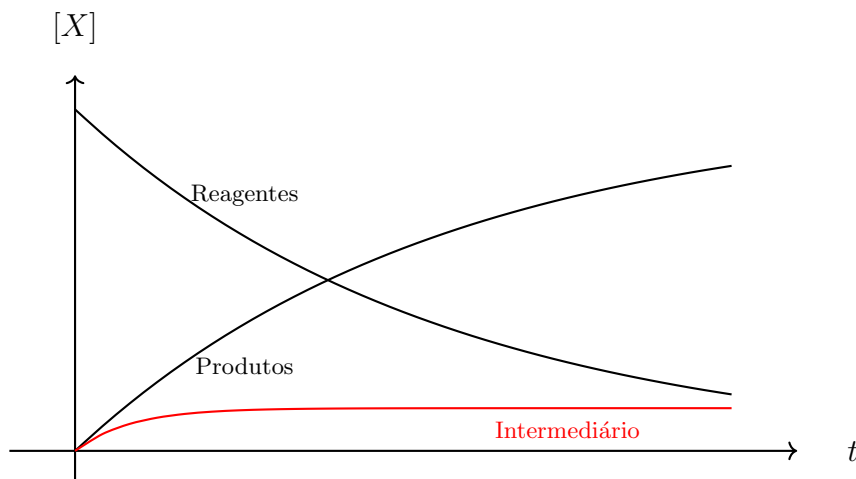


Figura 20: Gráfico de $[X]$ (concentração em mol.L^{-1}) x t (tempo) da reação do exemplo 20

Percebe-se pelo gráfico que a hipótese do estado estacionário é válida para este caso, pois a taxa de consumo do intermediário é aproximadamente 0.

Escrevendo a taxa de formação do intermediário:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [D] \cdot [I] - k_2 \cdot [B] \cdot [I] \quad (166)$$

Pela hipótese do estado estacionário:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (167)$$

Logo:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [D] \cdot [I] - k_2 \cdot [B] \cdot [I] \approx 0 \quad (168)$$

Isolando $[I]$:

$$[I] \approx \frac{k_1 [A] [B]}{k_{-1} [D] + k_2 [B]} \quad (169)$$

Pela equação (165), temos:

$$V_{\text{reacional}} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = +k_2 \cdot [B] \cdot [I] \quad (170)$$

Obs: A velocidade pode ser calculada usando qualquer taxa de formação/consumo, seja de A, B, C ou D, porém por uma análise rápida no mecanismo percebe-se que fazendo por C é muito mais simples, pois ele tem somente uma equação que forma/consome ele, enquanto o A tem 2, o B tem 3 e o D tem 3.

(169) em (170):

$$V_{reacional} \approx \frac{k_1 \cdot k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D] + k_2[B]} \quad (171)$$

Obs 8: Se $k_{-1} \cdot [D] \ll k_2[B]$

$$V_{reacional} = k_1 \cdot [A][B] \quad (172)$$

Vale-se ressaltar que isso ocorre se a 1ª etapa fosse a lenta do mecanismo

Obs 9: Se $k_2 \cdot [B] \ll k_{-1}[D]$

$$V_{reacional} = \frac{k_1 \cdot k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D]} \quad (173)$$

Vale-se ressaltar que isso ocorre se a 2ª etapa fosse a lenta do mecanismo

3.4 Aplicações

3.4.1 Equação de Michaelis-Menten

A equação de Michaelis-Menten é uma das mais importantes na bioquímica e na cinética química. Ela descreve a velocidade de uma reação enzimática em função da concentração do substrato, sendo fundamental para entender como enzimas catalisam reações e como seu comportamento pode ser quantificado em termos experimentais. Desenvolvida por Leonor Michaelis e Maud Menten em 1913, a equação permanece como um modelo clássico amplamente utilizado em biologia molecular, farmacologia e bioengenharia.

Essa equação permite obter parâmetros essenciais como a $V_{\max}$ (a velocidade máxima da reação quando a enzima está saturada) e a K_m (constante de Michaelis, que indica a afinidade da enzima pelo substrato; valores menores significam maior afinidade)

Consideramos o seguinte mecanismo enzimático:



Onde E é a enzima livre, S o substrato, ES o complexo enzima-substrato e P o produto. As constantes k_1 , k_{-1} e k_2 representam as taxas das respectivas reações.

Pela hipótese do estado estacionário:

$$\frac{d[ES]}{dt} \approx 0 \quad (177)$$

A taxa de formação de $[ES]$ é dada por:

$$\text{Taxa de formação} = k_1[E][S] \quad (178)$$

Enquanto a taxa de decomposição (pela dissociação e formação de produto) é:

$$\text{Taxa de decomposição} = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (179)$$

Pelo estado estacionário:

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (180)$$

Utilizamos a conservação da enzima total:

$$[E_0] = [E] + [ES] \Rightarrow [E] = [E_0] - [ES] \quad (181)$$

Substituindo na equação do estado estacionário:

$$k_1([E_0] - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (182)$$

Distribuindo:

$$k_1[E_0][S] - k_1[ES][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (183)$$

Isolando $[ES]$:

$$k_1[E_0][S] = [ES](k_1[S] + k_{-1} + k_2) \quad (184)$$

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \quad (185)$$

Definimos a constante de Michaelis:

$$K_{\text{michaelis}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (186)$$

Assim, obtemos:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (187)$$

A velocidade da reação é:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (188)$$

Substituindo a expressão de $[ES]$:

$$v = k_2 \cdot \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (189)$$

Definindo $V_{\text{máxima}} = k_2[E_0]$, temos:

$$v = \frac{V_{\text{max}}[S]}{K_m + [S]} \quad (190)$$

Essa é a equação de Michaelis-Menten. Ela descreve como a velocidade da reação depende da concentração do substrato. Algumas interpretações importantes dessa equação são:

- Quando $[S] \ll K_m$, a equação se reduz a:

$$v \approx \frac{V_{\text{max}}}{K_m}[S] \quad (191)$$

O que indica comportamento de primeira ordem em relação ao substrato.

- Quando $[S] = K_m$:

$$v = \frac{V_{\text{max}}}{2} \quad (192)$$

O que justifica a interpretação de K_m como a concentração de substrato para a qual a velocidade é metade da máxima.

- Quando $[S] \gg K_m$:

$$v \approx V_{\text{max}} \quad (193)$$

O que indica saturação enzimática: o aumento da concentração de substrato não eleva mais a velocidade.

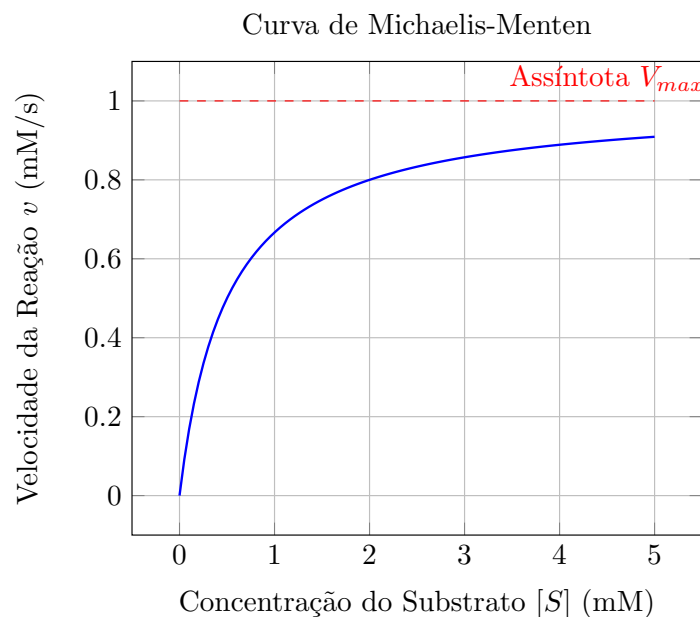


Figura 21: Gráfico da equação de Michaelis-Menten mostrando que a curva se aproxima de uma reta para grandes valores de $[S]$.

A equação de Michaelis-Menten pode ser compreendida de forma didática se compararmos uma enzima a uma pessoa em um rodízio de comida, como uma churrascaria. Nessa analogia, a enzima (E) é a pessoa comendo, o substrato (S) representa os pedaços de carne servidos pelos garçons, e a velocidade da reação (v) corresponde à velocidade com que a pessoa come. Quando há pouca carne sendo servida ($[S] \ll K_m$), a pessoa está com fome e come imediatamente tudo que chega, ou seja, a velocidade de consumo é proporcional à quantidade de carne servida. Quando a taxa de chegada de carne aumenta e atinge um ponto onde $[S] = K_m$, a pessoa começa a desacelerar, pois já não está mais faminta, e sua velocidade de comer é metade da velocidade máxima ($V_{\max}/2$). Por fim, quando há carne demais sendo servida ($[S] \gg K_m$), a pessoa já está quase cheia e sua velocidade de comer se estabiliza em $V_{\max}$, pois, mesmo com mais carne sendo oferecida, ela não consegue comer mais rápido.

3.4.2 Produção de Amônia (Processo Haber-Bosch)

A.1) Contexto Histórico:

O processo Haber-Bosch foi desenvolvido por Fritz Haber em 1908 e posteriormente escalado industrialmente por Carl Bosch a partir de 1910 na Alemanha. Ele surgiu em um contexto de escassez de fontes naturais de nitrogênio fixado, como o salitre do Chile, essencial para a fabricação de fertilizantes e explosivos.

O processo revolucionou a agricultura ao possibilitar a produção em larga escala de fertilizantes nitrogenados, aumentando drasticamente a produtividade agrícola global.

A.2) Importância da Produção de Amônia

A amônia (NH_3) é a base de diversos produtos:

- Fertilizantes, se não existissem somente um terço da população seria alimentada (nitrato de amônio, ureia)
- Explosivos (TNT, nitroglicerina)
- Produtos farmacêuticos e de limpeza
- Matéria-prima para a indústria química

Estima-se que mais de 50% do nitrogênio presente no corpo humano atual tenha origem na amônia sintética produzida por esse processo. É considerado um dos processos químicos mais importantes da história da humanidade.

A.3) Equação Global da Reação



A reação é exotérmica e ocorre com diminuição do número de mols gasosos (4 mols reagentes $\rightarrow$ 2 mols produtos), sendo favorecida por:

- Baixas temperaturas (equilíbrio)
- Altas temperaturas (cinética)
- Altas pressões (equilíbrio)

Contudo, há um conflito entre **termodinâmica e cinética**, como será discutido a seguir.

A.4) Influência da Temperatura



A reação global de síntese de amônia é exotérmica e envolve a redução do número de mols gasosos (4 mols reagentes $\rightarrow$ 2 mols produtos), o que tem importantes implicações na resposta do sistema às variações de temperatura.

A.4.1) Visão Termodinâmica (Equilíbrio Químico):

De acordo com o Princípio de Le Châtelier, se um sistema em equilíbrio for perturbado, ele tenderá a reagir no sentido de minimizar essa perturbação.

Neste caso, temos uma reação exotérmica, ou seja, libera calor:



Assim:

- Aumentar a temperatura adiciona calor ao sistema $\Rightarrow$ o equilíbrio desloca-se para a esquerda (formação de reagentes), diminuindo o rendimento em amônia.
- Reduzir a temperatura remove calor $\Rightarrow$ o equilíbrio desloca-se para a direita (formação de produtos), aumentando a produção de amônia.

A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é descrita pela equação de van 't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (197)$$

Como $\Delta H^\circ < 0$ (reação exotérmica), temos:

$$\text{Se } T \uparrow \Rightarrow K \downarrow$$

Portanto, em termos de **rendimento de equilíbrio**, temperaturas mais baixas são preferidas.

A.4.2) Visão Cinética (Velocidade de Reação):

Apesar de o equilíbrio ser favorecido em temperaturas baixas, a reação entre N_2 e H_2 possui uma barreira de energia de ativação elevada, principalmente devido à forte ligação tripla do nitrogênio molecular:



O aumento da temperatura acelera o movimento das moléculas, aumentando a fração com energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação, segundo a equação de Arrhenius (X)

Assim, aumentar a temperatura acelera significativamente a taxa da reação, permitindo que o sistema atinja o equilíbrio mais rapidamente.

A.4.3) Temperatura Ideal:

Há, portanto, um dilema:

- Temperaturas baixas $\Rightarrow$ favorecem o equilíbrio, mas a reação é muito lenta.
- Temperaturas altas $\Rightarrow$ a reação ocorre rapidamente, mas o equilíbrio é deslocado para os reagentes.

Na prática, a indústria opta por uma temperatura intermediária, normalmente entre 673 K e 723 K (400–450 °C), que oferece um bom balanço entre:

- Velocidade adequada da reação (cinética razoável)
- Rendimento aceitável de amônia (equilíbrio ainda favorável)

Esse compromisso é viável graças ao uso de catalisadores metálicos (ferro com promotores), que **reduzem a energia de ativação**, tornando a reação mais rápida mesmo em temperaturas mais moderadas.

Temperatura	Cinética	Equilíbrio
Alta ($T \uparrow$)	Velocidade alta ($k \uparrow$)	Rendimento baixo ($K_{eq} \downarrow$)
Baixa ($T \downarrow$)	Velocidade baixa ($k \downarrow$)	Rendimento alto ($K_{eq} \uparrow$)
Intermediária	Compromisso	Compromisso

Tabela 1: Influência da temperatura na cinética e no equilíbrio da reação de síntese de amônia.

A.5) Condições Industriais

- Temperatura: 400–450 °C
- Pressão: 150–300 atm
- Catalisador: ferro com promotores
- Conversão por ciclo: 15–20%
- Reutilização dos gases não reagidos (recirculação)

A.6) Impactos Globais

- Aumento da população mundial sustentado pela produção em massa de alimentos
- Contribuição para a Revolução Verde
- Dependência energética e questões ambientais (emissão de CO_2 e NO_x)

3.4.3 Decomposição do ozônio na estratosfera

A decomposição do ozônio na estratosfera, processo que protege a vida na Terra contra a radiação ultravioleta. Essa decomposição envolve duas etapas principais. A primeira é a fotodissociação do ozônio (O_3) pela luz ultravioleta, gerando oxigênio molecular (O_2) e oxigênio atômico (O):



A segunda etapa ocorre quando o oxigênio atômico formado reage com outra molécula de ozônio, gerando mais oxigênio molecular:



O oxigênio atômico (O) é um intermediário reacional, formado e consumido rapidamente. Pela hipótese do estado estacionário, assumimos que a taxa de O se mantém praticamente constante, ou seja:

$$\frac{d[O]}{dt} \approx 0 \quad (201)$$

Assim, podemos escrever a taxa de formação de O igual à taxa de seu consumo. Se a primeira reação tem constante de velocidade k_1 e a segunda k_2 , e a luz está constante, temos:

$$k_1[O_3] = k_2[O][O_3] \quad (202)$$

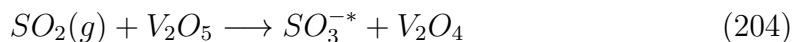
Resolvendo para $[O]$, obtemos:

$$[O] = \frac{k_1}{k_2} \quad (203)$$

Com isso, é possível substituir essa concentração na equação da taxa global e prever o impacto de catalisadores ou poluentes na velocidade de destruição do ozônio.

3.4.4 Produção do SO_3

Outro exemplo clássico da aplicação da hipótese do estado estacionário está no processo de produção de trióxido de enxofre (SO_3) na fabricação de ácido sulfúrico via catálise heterogênea com pentóxido de vanádio (V_2O_5). A reação ocorre em duas etapas. Primeiro, o dióxido de enxofre reage com o catalisador, formando um complexo intermediário adsorvido, que chamaremos de SO_3^{-*} :



Esse intermediário é instável e rapidamente se decompõe para formar SO_3 gasoso, liberando o catalisador regenerado:



Como SO_3^{-*} é uma espécie intermediária de vida curta, usamos a hipótese do estado estacionário para ela. Assim:

$$\frac{d[SO_3^{-*}]}{dt} \approx 0 \quad (206)$$

Se a primeira reação tem constante k_1 e a segunda k_2 , e considerando a concentração do catalisador constante, temos:

$$k_1[SO_2] \cdot [V_2O_5] = k_2[SO_3^{-*}] \quad (207)$$

Resolvendo para $[SO_3^{-*}]$:

$$[SO_3^{-*}] = \frac{k_1}{k_2}[SO_2].[V_2O_5] \quad (208)$$

A taxa de formação do produto final SO_3 depende da decomposição do intermediário, logo:

$$v = k_2[SO_3^{-*}] = k_1[SO_2].[V_2O_5] \quad (209)$$

Esse resultado mostra que, apesar do mecanismo ter duas etapas, a velocidade global pode ser expressa de forma simples, graças à hipótese do estado estacionário. Esse tipo de análise é essencial para otimizar processos industriais e reduzir custos e impactos ambientais.

3.5 Validade e Limitações

A hipótese do estado estacionário não é universalmente válida. Suas limitações incluem:

- **Fases iniciais da reação:** a concentração do intermediário pode variar rapidamente.
- **Intermediários de longa duração:** a hipótese pode não ser válida.
- **Reações reversíveis rápidas:** pode ser necessário o uso da aproximação de pré-equilíbrio explicada anteriormente.

4 Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo compreender, de forma abrangente e crítica, a hipótese do estado estacionário no contexto da cinética química, analisando seus fundamentos teóricos, aplicações práticas e limitações. A partir de uma sólida revisão bibliográfica, foi possível contextualizar historicamente o surgimento dessa hipótese e compreender sua importância para o desenvolvimento de modelos que descrevem o comportamento dinâmico das reações químicas, especialmente aquelas que ocorrem em múltiplas etapas e envolvem intermediários instáveis.

Ao longo do estudo, observou-se que a hipótese do estado estacionário constitui uma ferramenta poderosa para a simplificação matemática de mecanismos reacionais complexos. Sua principal contribuição reside na possibilidade de descrever, com boa aproximação, a velocidade de reações multietapas por meio da suposição de que a concentração dos intermediários reacionais se mantém aproximadamente constante durante a maior parte do processo. Tal suposição, quando aplicada corretamente, facilita não apenas a dedução de leis de velocidade, mas também a

interpretação dos mecanismos envolvidos em reações catalisadas, bioquímicas ou ambientais, como as analisadas neste trabalho.

Contudo, ficou evidente que a aplicação dessa hipótese requer cautela. A validade da aproximação depende de uma análise criteriosa do sistema em estudo, sendo necessário verificar se as condições para sua utilização, como a existência de uma etapa lenta dominante e a rápida formação e consumo dos intermediários, estão de fato presentes. Em situações em que essas premissas não se aplicam, outras abordagens, como o modelo de pré-equilíbrio ou a resolução numérica de sistemas diferenciais, devem ser consideradas para garantir a fidelidade da modelagem cinética.

Este trabalho também ressaltou o papel didático e científico da hipótese do estado estacionário, especialmente no contexto educacional. Ao apresentar uma forma acessível de lidar com reações complexas, essa hipótese auxilia estudantes e pesquisadores a desenvolverem uma visão mais estruturada sobre os mecanismos reacionais e a lógica subjacente às leis de velocidade.

Conclui-se, portanto, que o estudo da hipótese do estado estacionário não apenas enriquece a compreensão da cinética química, como também proporciona ferramentas conceituais valiosas para a pesquisa científica aplicada. Espera-se que esta monografia contribua para a formação de uma base teórica sólida, estimulando futuras investigações sobre a modelagem de reações químicas em diferentes contextos, e reforçando a importância do pensamento crítico na escolha e aplicação de modelos científicos.

Referências

- ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. *Físico-Química*. 11. ed. [S.l.]: Bookman, 2022. Capítulo sobre cinética química, hipótese do estado estacionário.
- CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. *Química*. 11. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2011. Didático, aborda a cinética de forma acessível.
- ENGEL, T.; REID, P. *Physical Chemistry*. 3. ed. [S.l.]: Pearson, 2013. Capítulo completo sobre cinética química e mecanismos.
- ESPENSON, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. 2. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1995. Livro focado em reações complexas e hipóteses cinéticas.
- FROST, A. A.; PEARSON, R. G. *Cinética e Mecanismo de Reações*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 1977. Inclui hipótese do estado estacionário com muitos exemplos.
- HAMMOND, G. S. The theory of transition states. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 2, p. 334–338, 1955.
- HILL, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. [S.l.]: Dover, 1986. Útil para conexão entre cinética e termodinâmica estatística.

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A. *Chemical Process Principles: Part III: Kinetics and Catalysis*. [S.l.]: John Wiley Sons, 1967. Muito usado em engenharia química, com abordagem prática.

JENKINS, H. D.; WILDGOOSE, G. *Chemical Thermodynamics at a Glance*. [S.l.]: Blackwell Publishing, 1992. Contém seção de cinética e equilíbrio químico.

LAIDLER, K. J. *Chemical Kinetics*. 3. ed. [S.l.]: Harper Row, 1987. Obra clássica sobre cinética química e mecanismos reacionais.

LEVINE, I. N. *Físico-Química*. 6. ed. [S.l.]: LTC, 2010. Livro referência em físico-química, com tratamento rigoroso.

MARON, S. H.; LANDO, J. B. *Físico-Química*. [S.l.]: LTC, 2002. Tratamento clássico e detalhado de cinética.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Física Química: Uma Abordagem Molecular*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 2017. Forte abordagem matemática, ideal para hipóteses como a do estado estacionário.

TROUTON, N. T. *Modern Physical Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2021. Seções atualizadas sobre cinética de reações em fase gasosa e solução.

Talent's School at Principia's Institute

Gabriel Moreno Ribeiro

STEADY-STATE HYPOTHESIS

Advisor: Juliano Alves Bonacin

2025 July

Acknowledgments

The completion of this work was only possible thanks to the support and guidance of individuals and institutions that played a fundamental role throughout this journey.

First and foremost, I express my deep gratitude to the **Escola de Talentos of Instituto Principia**, founded by Professor **Marcello Guzzo**, for providing me with a stimulating learning environment full of opportunities. The structure offered and the encouragement for research were essential for the development of this study, allowing me to expand my knowledge and enhance my academic journey.

I am immensely grateful to my academic advisors, **Juliano Bonacin** and **Benilton Carvalho**, for their patience, dedication, and constant encouragement. Their rigorous guidance and vast knowledge were indispensable for the construction of this work, helping me develop a deeper understanding of chemical kinetics and improve my scientific approach.

I also extend my gratitude to my friends from the **Escola de Talentos of Instituto Principia**, who contributed valuable ideas and insights during the conception and development of this project. Their suggestions and discussions were fundamental in broadening my perspective and enriching this work.

My sincere thanks also go to my teachers from the 1st and 2nd years at Escola de Talentos: **Rickson Mesquita**, **André Paschoal**, **Ricardo Matheus**, and **Leonardo**, who were essential to my academic formation throughout this journey. In particular, I thank Professor **Rickson Mesquita**, who helped me immensely with his dedication and expertise. Even after moving to England, we remained in contact, and his continuous support was of great value during this journey.

I especially thank **Coordinator Welington Barbosa**, whose attention, understanding, and constant support helped me overcome obstacles and deal with everyday challenges with greater confidence and calmness.

I am equally grateful to my friends outside the Escola de Talentos, who, day after day, helped me maintain emotional balance and calm in the face of the difficulties encountered. Their presence was essential in helping me maintain motivation and resilience.

Finally, but with equal importance, I thank my family, who has always been by my side in every challenge and achievement. My sincere appreciation goes especially to my parents, **Felipe Farias Ribeiro** and **Silvana dos Santos Moreno Ribeiro**, and my brothers, **Rafael Moreno Ribeiro** and **Felipe Farias Ribeiro Filho**, whose unconditional support has been a constant source of motivation and inspiration throughout this process.

To all who, directly or indirectly, contributed to the completion of this work, my most sincere **thank you**.

Abstract

Chemical kinetics is a fundamental area of chemistry, responsible for studying the rate of reactions and the mechanisms that govern chemical processes. Understanding how reactions occur and which factors influence their speed is essential for various scientific and industrial applications, such as catalyst development, drug formulation, and the optimization of chemical processes. Within this study's context, the steady-state hypothesis stands out as one of the most widely used tools for simplifying the mathematical treatment of complex chemical reactions. This hypothesis assumes that the concentration of reactive intermediates remains approximately constant over time, allowing for simpler expressions for the reaction rate.

This paper presents an in-depth analysis of the validity of this approximation in different scenarios, considering its applications, advantages, and limitations. It discusses the necessary conditions for the hypothesis to be applicable, as well as the potential errors resulting from its improper use. In addition to the theoretical approach, it includes a review of experimental studies that highlight both the effectiveness and the limitations of this methodology.

The relevance of this study lies in the fact that selecting the appropriate kinetic model is crucial for correctly interpreting reaction mechanisms. Ignoring the limitations of the steady-state hypothesis can lead to misleading conclusions about reaction dynamics. Therefore, this work reinforces the need for a careful analysis when modeling reactions and suggests complementary approaches that can be used to improve the accuracy of kinetic descriptions in more complex systems.

Keywords: chemical kinetics; steady-state hypothesis; reaction mechanisms; mathematical modeling; chemical reactions.

Summary

1	Introduction	4
2	Chemical Kinetics (Literature Review)	5
2.1	Topic 1 (Reaction Rates)	5
2.1.1	Average rate of a species	6
2.1.2	Instantaneous rate of a species	7
2.1.3	Rate and Stoichiometry	9
2.1.4	Reaction Rate	9
2.1.5	Dimensional Analysis	10
2.2	Topic 2 (Rate Laws)	10
2.3	Topic 3 (Integrated Rate Laws)	13
2.4	Topic 4 (Methods for Determining the Rate Law)	18
2.4.1	Initial Rates Method	18
2.4.2	Graphical Method of Integrated Rate Laws	19
2.5	Topic 5 (Temperature Dependence of k)	24
2.6	Topic 6 (Kinetic Theories)	29
2.6.1	Collision Theory	29
2.6.2	Transition State Theory	31
2.7	Topic 7 (Reaction Mechanisms)	33
2.7.1	Terminology	33
2.7.2	Interesting Examples	34
2.7.3	Remarks	35
3	Steady-State Hypothesis	41
3.1	Historical Background and Context	41
3.2	Formal Definition	42
3.3	Examples	43
3.3.1	Example 19:	43
3.3.2	Example 20:	44
3.4	Applications	45
3.4.1	Michaelis-Menten Equation	45
3.4.2	Ammonia Production (Haber-Bosch Process)	49
3.4.3	Decomposition of Ozone in the Stratosphere	51
3.4.4	Production of SO_3	52
3.5	Validity and Limitations	53
4	Conclusion	53

1 Introduction

Chemical kinetics is the branch of chemistry responsible for studying the rate of chemical reactions and the mechanisms by which reactants are transformed into products. This field allows us to understand not only “if” a reaction occurs but also “how” and “how fast” it happens, enabling control over industrial processes, understanding natural phenomena, and advancing research in health, environmental science, and technology.

This work is grounded in both classical and modern authors of physical and chemical kinetics. The conceptual basis of the steady-state hypothesis was extensively discussed by (LAIDLER, 1987), and further explored in catalytic mechanisms in (ESPENSON, 1995). To understand kinetics in solutions and gases, the following works are highly recommended: (ATKINS; PAULA; KEELER, 2022), (ENGEL; REID, 2013), (LEVINE, 2010), and (CHANG; GOLDSBY, 2011), all of which offer robust theoretical and didactic approaches. (HOUGEN; WATSON; RAGATZ, 1967) offers a practical perspective on kinetics in chemical engineering, while (MARON; LANDO, 2002) and (MCQUARRIE; SIMON, 2017) delve into mathematical and molecular modeling. Other important texts include (TROUTON, 2021) and (JENKINS; WILDGOOSE, 1992), which discuss the relationship between thermodynamics and kinetics. For the statistical and energetic basis of reactions, (HILL, 1986) is particularly valuable, especially regarding free energy of activation. The classic work by (FROST; PEARSON, 1977) remains relevant for clearly explaining several examples of the steady-state hypothesis. Finally, the publication by (HAMMOND, 1955) introduces the concept of the transition state in a pioneering way, essential for understanding the energetic fundamentals of reactions.

The first scientist to systematically investigate this field was the German Ludwig Ferdinand Wilhelmy, in 1850. In his pioneering research, he analyzed the acid hydrolysis of sucrose—the breakdown of common sugar (sucrose) into glucose and fructose in the presence of acid. To monitor the reaction, Wilhelmy used a polarimeter, an instrument that measures the rotation of polarized light caused by optically active substances. Since sucrose and its final products have different optical rotations, he was able to precisely measure the reaction rate over time. From this data, he proposed a differential equation describing the reaction rate as proportional to the reactant concentration—one of the first mathematical formulations of a rate law. Although his work was undervalued at the time, it inaugurated the quantitative approach that would become central to modern chemical kinetics.

As research progressed, it became clear that many chemical reactions occur through multiple successive steps, called elementary steps. These steps often involve the formation of highly reactive and unstable species known as reaction intermediates, whose concentrations over time can be difficult to measure or predict directly.

In this context, the steady-state approximation, introduced in the early 20th century by Bodenstein, stands out. This principle proposes that the concentration of reaction intermediates remains approximately constant during most of the reaction—that is, the rate of formation of these intermediates is nearly equal to their rate of consumption. Although it is a simplifying approximation, it allows the derivation of rate laws for complex mechanisms and has been widely used in the modeling of:

- catalytic reactions, in which catalysts (substances that speed up the reaction without being consumed) act through the formation of temporary intermediates;
- biochemical processes, such as the Michaelis-Menten mechanism, which describes enzyme activity in cellular metabolism;
- environmental phenomena, such as the decomposition of ozone in the stratosphere, essential for understanding atmospheric balance;
- industrial systems, such as the Haber-Bosch process, fundamental in ammonia production for fertilizers.

This paper aims to explore the origin, theoretical foundations, applications, and limitations of the steady-state approximation in the context of chemical kinetics. For this purpose, it will discuss historical aspects that motivated its development, as well as its practical applications in real systems. Additionally, situations where the steady-state approximation may fail or produce inaccurate results will be addressed, highlighting theoretical and computational alternatives that have been proposed as complements or substitutes.

The relevance of this study is justified by the constant presence of chemical kinetics in strategic areas such as process engineering, pharmacology, biochemistry, environmental science, and nanotechnology. The ability to model and predict the dynamic behavior of reactions is essential for optimizing industrial processes, developing effective drugs, understanding biological reactions, and tackling global environmental challenges. Thus, by delving into the analysis of the steady-state regime, this work seeks to contribute to a deeper and more accessible understanding of chemical kinetics, with potential academic and applied impact.

2 Chemical Kinetics (Literature Review)

2.1 Topic 1 (Reaction Rates)

This chapter will explore how the variation in species concentration over time can be used to determine the rate of a chemical reaction. Examples will be presented involving the relationship between rate and stoichiometry, as well as the

formal definition of reaction rate based on the coefficients of the balanced chemical equation.

2.1.1 Average rate of a species

Consider the variation of species X as a function of time, and observe the graph in Figure 1.

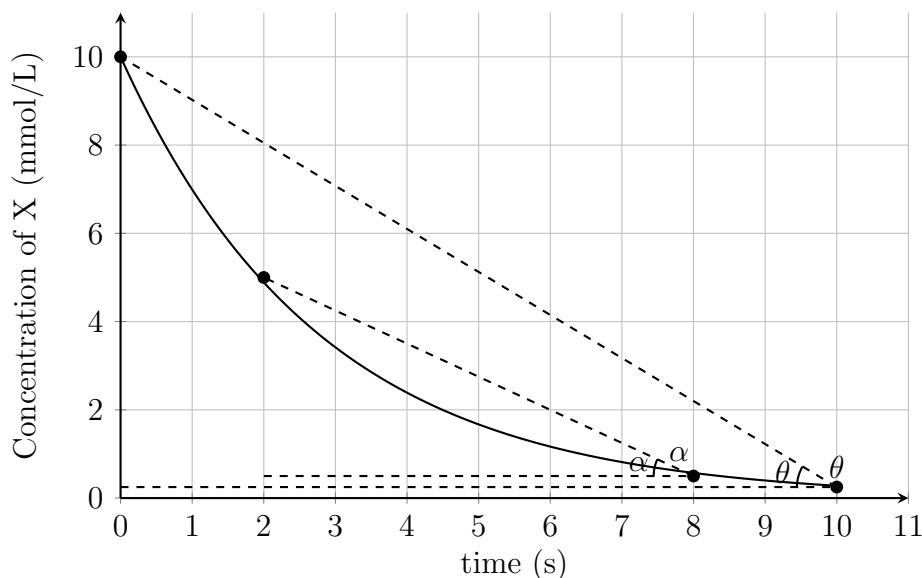


Figure 1: Concentration vs. time graph for a generic reactant in mmol/L, where X is an arbitrary species

$$-\tan \theta = \bar{v}_{0 \rightarrow 10} = \frac{[X]_{10} - [X]_0}{10 - 0} = \frac{0.25 - 10}{10} = -0.975 \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \quad (1)$$

$$-\tan \alpha = \bar{v}_{2 \rightarrow 8} = \frac{[X]_8 - [X]_2}{8 - 2} = \frac{0.5 - 5}{6} = -0.75 \frac{\text{mmol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \quad (2)$$

Notice that: Given the fact that $|\tan \theta| > |\tan \alpha| \rightarrow |\bar{v}_{0 \rightarrow 10}| > |\bar{v}_{2 \rightarrow 8}|$

Note 1: The negative tangents were used because the actual angles to be used are the complements of those marked on the graph.

Note 2: When analyzing the change in concentration of a chemical species over time, the signs associated with this change have specific meanings.

Positive values for concentration variation ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t}$) indicate that the concentration is increasing over time. This typically occurs when the species is being formed during the reaction, such as a product.

On the other hand, negative values ($\frac{\Delta[X]}{\Delta t} < 0$) indicate that the species is being consumed—typical of a reactant.

In the given graph, the concentration of species X decreases with time, indicating that X is being consumed in the reaction, i.e., it acts as a reactant.

The rate of disappearance is defined as:

$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t} \quad (3)$$

The negative sign ensures a positive rate value, since the concentration variation of a consumed species is negative.

2.1.2 Instantaneous rate of a species

Now consider the variation of species X as a function of time, and observe the graph in Figure 2.

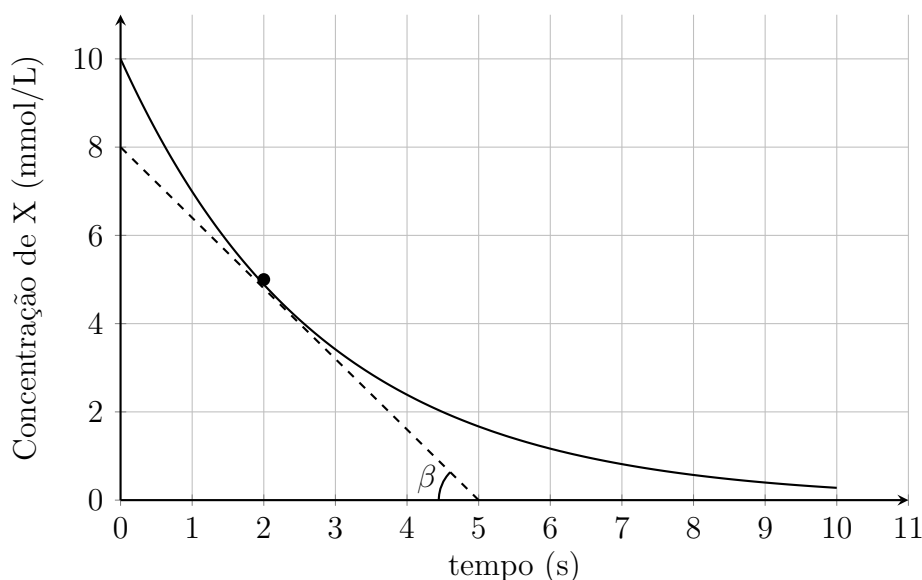


Figure 2: Concentration vs. time graph for a generic reactant in mmol/L

Instantaneous rate at $t = 5$ s:

$$\tan \beta = -\frac{d[X]}{dt} = \frac{-8}{5} = -1.6 \frac{\text{mmol}}{\text{L}\cdot\text{s}} \quad (4)$$

Note 3: Other possible (but atypical) graphs:

Consider a plot of the mass of reactants as a function of time. Observe Figure 3:

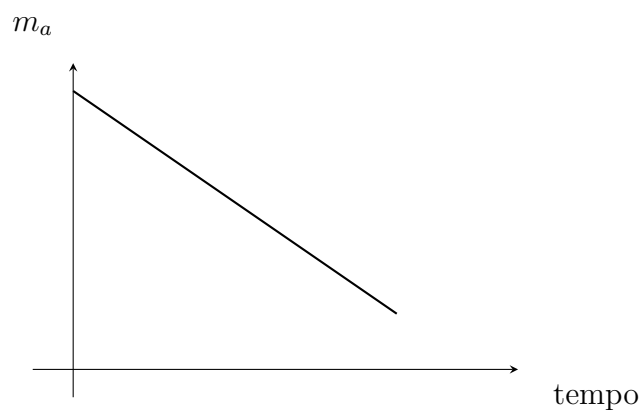


Figure 3: Mass vs. time graph for a zero-order reaction

In Figure 3, the graph corresponds to a zero-order reaction, since the rate is constant:

$$v = -k$$

That is, even if an infinite amount of reactant is added, the rate does not increase. This will be further explained in the next sections.

Now consider a plot of mass vs. time for an autocatalytic reaction, as in Figure 4:

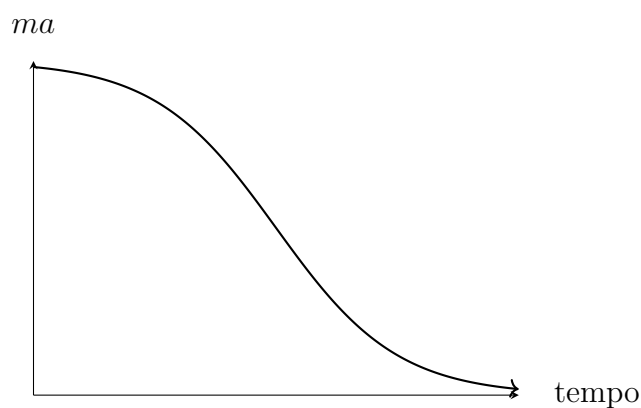


Figure 4: Mass vs. time graph for an autocatalytic reaction

Figure 4 represents an autocatalytic reaction, where the product itself acts as a catalyst.

At the beginning, the reaction rate is low due to the small amount of product available. As the product accumulates, the reaction speeds up. Eventually, the rate decreases again due to the depletion of the reactants.

This behavior creates a curve with acceleration in the middle and deceleration at the extremes.

Thus, the reaction follows the rate law:

$$v_r = k[R]^r[P]^p \quad (5)$$

Where $[R]$ and $[P]$ are the concentrations of reactants and products, respectively, usually in mol/L.

2.1.3 Rate and Stoichiometry

Before starting the calculation of the reaction rate, it is important to understand how the concentration change of one chemical species relates to the change in others, according to the stoichiometry of the reaction. The following example illustrates how to use stoichiometric coefficients to determine the rates of different components of the reaction.

Example 1:



$$\text{Given: } v_{\text{decomposition}(\text{H}_2\text{O}_2)} = -10 \text{ mol/min} \quad (7)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formation}(\text{O}_2)} = +5 \text{ mol/min} \quad (8)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formation}(\text{H}_2\text{O})} = +10 \text{ mol/min} \quad (9)$$

2.1.4 Reaction Rate

Now that we understand how the rate of one species is related to others through stoichiometry, let's introduce the concept of reaction rate, which takes into account the stoichiometric coefficients in a generalized way.

Example 2:



$$v_{\text{reaction}} = \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{d[O_3]}{dt} \right) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right) \quad (11)$$

$$\text{Given: } v_{\text{decomposition}_{(O_3)}} = -20 \text{ mol/min} \quad (12)$$

$$\Rightarrow v_{\text{formation}_{(O_2)}} = +30 \text{ mol/min} \quad (13)$$

Therefore, the general expression for the rate of a reaction, considering a generic equation:



Can be written as:

$$v_{\text{reaction}} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad (15)$$

2.1.5 Dimensional Analysis

In this section, we will analyze the different units of reaction rate used in each type of system, highlighting how dimensional analysis varies depending on the physical state and context of the reaction.

- Homogeneous reaction in solution: $(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$
- Gaseous reactions: $(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$ or $(\text{atm}.\text{s}^{-1})$
- Atmospheric reactions: $(\text{molecules.cm}^{-3}.\text{s}^{-1})$
- Heterogeneous reactions (on surfaces): $(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$

2.2 Topic 2 (Rate Laws)

In this chapter, the process of determining the rate law of a chemical reaction from experimental data will be addressed, with emphasis on the relationship between the concentrations of reactants and the reaction rate, in addition to obtaining the mathematical expression that describes this behavior.

$\Rightarrow$ Rate law is the mathematical equation that relates the reaction rate to the concentrations of the species involved (reactants, products, and catalysts).

$\Rightarrow$ Intermediate species should not appear in the rate law according to IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), since we do not control the amount of them that appears in the reaction, unlike

the catalyst, which can be added to the rate law.

Observe:



$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma[D]^\delta[H^+]^\omega \quad (17)$$

- k : rate constant
- α : order with respect to A
- β : order with respect to B
- γ : order with respect to C
- δ : order with respect to D
- ω : order with respect to the catalyst H^+

Note 4: The reaction orders in the rate law are not necessarily equal to the stoichiometric coefficients of the balanced chemical equation, unless the chemical reaction is elementary. However, if the reaction is not elementary, the orders will be the coefficients of the slowest step of the reaction; but this will be explained later. This happens because the rate law is determined experimentally and may reflect a reaction mechanism with multiple steps.

Even if the orders coincide with the stoichiometric coefficients, this does not mean that the reaction is elementary, although it increases this possibility. To confirm that a reaction is elementary, it is necessary to know its detailed mechanism or have experimental evidence.

$\Rightarrow$ The orders usually take values 0, 1, or 2. However, they can also be negative or fractional.

As an example, in zero-order reactions, the reaction rate does not depend on the concentration of the reactants. This may seem strange at first, but it makes sense when we think of the following example:

Imagine a room with 100 chairs and several people entering to sit. The "chemical reaction" here is the act of sitting or standing up from the chair. At first, when there are few people in the room, more people entering increases the chance of occupying empty chairs — that is, the "rate" of the reaction depends on the number of people.

But now imagine that the room is crowded with people, say 1000. All chairs are occupied. It no longer matters how many more people enter: no one else can sit until someone gets up. From this point on, the reaction (sitting/standing) depends only on the availability of chairs, not on the number of people.

This saturation is what happens in zero-order reactions, such as in surface-catalyzed processes or enzyme-catalyzed reactions: when all active sites (Chairs) are occupied, adding more reactant (People) does not speed up the reaction (Sitting/Standing).

⇒ **Reaction orders can be complex.** We will discuss next how reaction orders can have fractional or even non-integer values, highlighting the complexity that may exist in the rate laws of certain reactions.

Example 3:

This rate law comes from a reaction that occurs in multiple steps and involves the formation of intermediates. This type of mechanism will be studied in more detail in Topic 3. For now, just consider the following rate law:

$$v = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + [A]} \quad (18)$$

Observe the mathematical limits:

- If $k_2 \gg [A]$, then:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{k_2} = k_3[A][B] \quad (19)$$

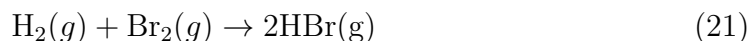
(pseudo-1st order in A and 1st order in B, overall pseudo-2nd order)

- If $k_2 \ll [A]$, then:

$$v \approx \frac{k_1[A][B]}{[A]} = k_1[B] \quad (20)$$

(1st order in B, 0 order in A, overall 1st order)

Example 4:



$$v = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]} \quad (22)$$

⇒ **Dimensional analysis of rate constants:** Now, let's analyze how the unit of the rate constant varies according to the order of the reaction, showing the relationship between the form of the rate law and the dimensions of k .

Example 5: $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

$$\text{dimension of } k = \frac{\text{mol}}{L.s} \cdot \left(\frac{L}{\text{mol}} \right)^{\alpha+\beta} = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{1-(\alpha+\beta)} .s^{-1} \quad (23)$$

Example 6: $v = k \cdot P_A^\alpha \cdot P_B^\beta$

$$\text{dimension of } k = atm^{1-(\alpha+\beta)} .s^{-1} \quad (24)$$

Example 7: $v = \frac{k[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]} \Rightarrow k'$ is dimensionless

k' is dimensionless because only quantities with the same dimension can be summed in the denominator.

$$v = \frac{\text{mol}}{L.s} \Rightarrow \text{dimension of } k = \frac{\left(\frac{\text{mol}}{L.s} \right) \cdot \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)}{\left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{3/2}} \quad (25)$$

$$\text{dimension of } k = \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)^{-1/2} .s^{-1} \quad (26)$$

2.3 Topic 3 (Integrated Rate Laws)

This topic deals with the derivation of the integrated rate equations, which make it possible to describe how the concentration of reactants varies with time for different reaction orders.

$\Rightarrow$ **Objective:** Find the time-concentration equations for each rate law and then manipulate them according to what the problem asks.

$\Rightarrow$ **Method:** Integration of rate laws.

$\Rightarrow$ **Note:** When more than one species appears in the rate law (differential equation), a reduction method must be applied to express the rate law in terms of only one species.

$\Rightarrow$ Integrated Rate Equations

- Zero Order

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^0 = -k \quad (27)$$

$$\int d[A] = -k \int dt \quad (28)$$

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (29)$$

- First Order

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (30)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt \quad (31)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (32)$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad \Rightarrow \quad \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \quad (33)$$

- Second Order

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (34)$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int dt \quad (35)$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (36)$$

- Order α

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^\alpha \quad (37)$$

$$\int [A]^{-\alpha} d[A] = -k \int dt \quad (38)$$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (\alpha \neq 1) \quad (39)$$

Note 5: The integrated rate equations are only valid for irreversible reactions where it was possible to write the rate law as a function of only one reactant. See some examples of what happens when the rate law does not meet this condition:

Example 8: $1A + 1B \rightarrow \text{Products}$, with $v = k[A][B]$

- If $[A]_0 \neq [B]_0$:

$$\text{Differential Eq.: } \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (40)$$

$$\text{Integrated Eq.: } \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = kt \quad (41)$$

- If $[A]_0 \ll [B]_0$ (pseudo-first order approximation for A):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[B]_0[A] \quad (42)$$

Integrating:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k[B]_0 t \quad (43)$$

- If $[A]_0 = [B]_0$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (44)$$

Integrating:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (45)$$

Observe that it matches the second-order equation

Example 9: $1 \text{ A} \xrightleftharpoons[k_{\text{reverse}}]{k_{\text{forward}}} 1 \text{ B}$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{forward}}[A] + k_{\text{reverse}}[B] \quad (46)$$

Knowing that $[A](t) + [B](t) = C = [A]_0 + [B]_0$, we have: $[B](t) = C - [A](t)$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_r(C - [A]) = -(k_f + k_r)[A] + k_r C \quad (47)$$

$$\frac{d[A]}{dt} + (k_f + k_r)[A] = k_r C \quad (48)$$

This is a first-order linear differential equation. Applying the integrating factor:

$$\mu(t) = e^{\int (k_f + k_r) dt} = e^{(k_f + k_r)t} \quad (49)$$

Multiplying the equation by $\mu(t)$:

$$e^{(k_f + k_r)t} \frac{d[A]}{dt} + (k_f + k_r)e^{(k_f + k_r)t}[A] = k_r C e^{(k_f + k_r)t} \quad (50)$$

The left side is the derivative of the product:

$$\frac{d}{dt} (e^{(k_f+k_r)t} [A]) = k_r C e^{(k_f+k_r)t} \quad (51)$$

Integrating both sides:

$$\int \frac{d}{dt} (e^{(k_f+k_r)t} [A]) dt = \int k_r C e^{(k_f+k_r)t} dt \quad (52)$$

$$e^{(k_f+k_r)t} [A] = \frac{k_r C}{k_f + k_r} e^{(k_f+k_r)t} + C_1 \quad (53)$$

$$[A](t) = \frac{k_r C}{k_f + k_r} + C_1 e^{-(k_f+k_r)t} \quad (54)$$

Using the initial condition $= [A]_0$:

$$[A]_0 = \frac{k_r C}{k_f + k_r} + C_1 \Rightarrow C_1 = [A]_0 - \frac{k_r C}{k_f + k_r} \quad (55)$$

Therefore, the final solution is:

$$[A] = \frac{k_r ([A]_0 + [B]_0) + (k_f [A]_0 - k_r [B]_0) e^{-(k_f+k_r)t}}{k_f + k_r} \quad (56)$$

$\Rightarrow$ **Half-Life Time** ($t_{1/2}$): Time required for the amount of reactant to fall by half from a given point of analysis.

- Zero Order

$$[A] = [A]_0 - kt \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \quad (57)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (58)$$

- First Order

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_{1/2}} \right) = kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (59)$$

- Second Order

$$\frac{1}{[A]_{1/2}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (60)$$

- Order $\alpha \neq 1$

$$[A]^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt \quad (61)$$

Applying $[A] = \frac{[A]_0}{2}$:

$$\left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{1-\alpha} = [A]_0^{1-\alpha} + (1-\alpha)kt_{1/2} \quad (62)$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k} \cdot \frac{2^{\alpha-1} - 1}{1-\alpha} \quad (63)$$

$\Rightarrow \frac{1}{n}$ -**life Time** Time required for the amount of reactant to fall to $\frac{1}{n}$ of the initial amount.

- Zero Order

$$\frac{[A_0]}{n} = [A_0] - k.t_{1/n} \quad \Rightarrow \quad t_{1/n} = \frac{[A_0](n-1)}{n.k} \quad (64)$$

- First Order

$$\ln\left(\frac{1}{n}\right) = -kt_{1/n} \quad \Rightarrow \quad t_{1/n} = \frac{\ln(n)}{k} \quad (65)$$

- Second Order

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{n}} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/n} \quad \Rightarrow \quad t_{1/n} = \frac{(n-1)}{k.[A]_0} \quad (66)$$

- Order $\alpha \neq 1$

$$\frac{1}{1-\alpha} \left[\left(\frac{[A]_0}{n}\right)^{1-\alpha} - [A]_0^{1-\alpha} \right] = -kt_{1/n} \quad (67)$$

$$t_{1/n} = \frac{[A]_0^{1-\alpha}}{k(\alpha-1)} \left(1 - \frac{1}{n^{1-\alpha}} \right) \quad (68)$$

$\Rightarrow$ **Fraction Reacted Until Time t**

- Zero Order

$$f_{\text{reacted}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt}{[A]_0} \quad (69)$$

- First Order

$$f_{\text{reacted}} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} = 1 - e^{-kt} \quad (70)$$

- Second Order

$$f_{\text{reacted}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k[A]_0 t}{1 + k[A]_0 t} \quad (71)$$

- Order $\alpha \neq 1$

$$f_{\text{reacted}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - [1 + (\alpha - 1)k[A]_0^{\alpha-1}t]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (72)$$

Note 6:

- In radioactive decay reactions (first order), the half-life is constant.
- The half-life time depends on the reaction order.
- For irreversible reactions, it is possible to integrate the differential equations directly.

2.4 Topic 4 (Methods for Determining the Rate Law)

2.4.1 Initial Rates Method

Isothermal experiments are carried out (to ensure a constant value of k), in which the concentrations are modified and the effects on the reaction rate are measured for further comparison.

$\Rightarrow$ **Organization in Table Form:**

Example 10

Data:

$[A]$ (mol.L ⁻¹)	$[B]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
10.0	10.0	100

Considering the same reaction, the following correlation was also observed:

$[A]$	$[B]$	v (mol.L ⁻¹ .h ⁻¹)
$10.\alpha$	β	$\alpha^\beta.\alpha^\alpha$

Given that $\alpha/\beta = 10$, determine the rate constant (k), the partial orders, and the overall reaction order:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k.[A_1]^\alpha.[B_1]^\beta}{k.[A_2]^\alpha.[B_2]^\beta} \quad (73)$$

Substituting the values:

$$\frac{100}{\alpha^\beta \cdot \alpha^\alpha} = \frac{k \cdot 10^\alpha \cdot 10^\beta}{k \cdot 10^\alpha \alpha^\alpha \cdot \beta^\beta} \quad (74)$$

Solving:

$$100 = \left(\frac{10 \cdot \alpha}{\beta} \right)^\beta \quad (75)$$

Knowing from the statement that: $\alpha/\beta = 10$, we have:

$$100 = 100^\beta \rightarrow \beta = 1 \rightarrow \alpha = 10 \quad (76)$$

Overall order:

$$\alpha + \beta = 10 + 1 = 11 \quad (77)$$

From the original equation:

$$100 = k \cdot 10^\alpha \cdot 10^\alpha \rightarrow k = \frac{10^2}{10^{11}} \quad (78)$$

Therefore:

$$k = 10^{-9} \frac{L^{10}}{mol^{10} \cdot h} \quad (79)$$

2.4.2 Graphical Method of Integrated Rate Laws

One should plot the values of $[A] \times t$ or some operator of the functions of $[A] \times t$ for later comparison with the integrated rate law graphs.

Reminder:

$$\begin{aligned} \text{Zero Order: } [A] &= [A]_0 - kt \\ \text{First Order: } \ln[A] &= \ln[A]_0 - kt \\ \text{Second Order: } \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + kt \end{aligned}$$

Graph: $[A]$ vs Time (Various Orders)

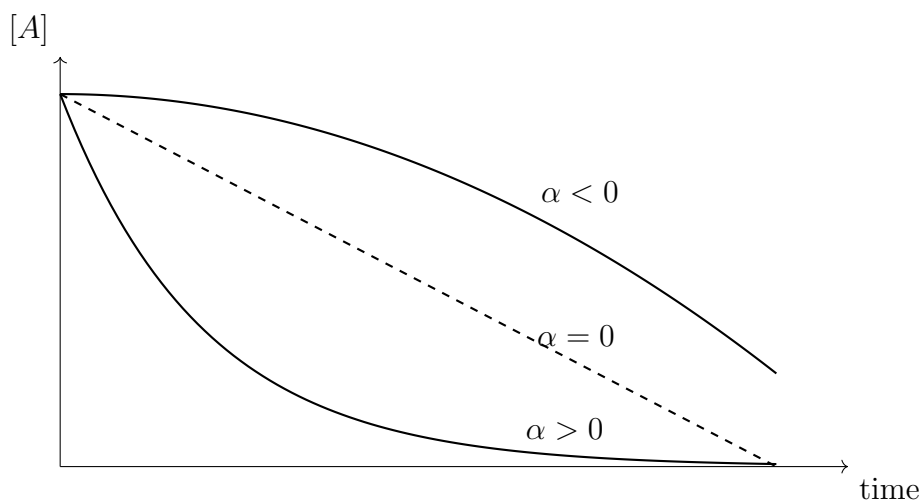


Figure 5: Graph of reactant concentration of a generic reaction as a function of time

Graph: $\ln[A]$ vs Time (Various Orders)

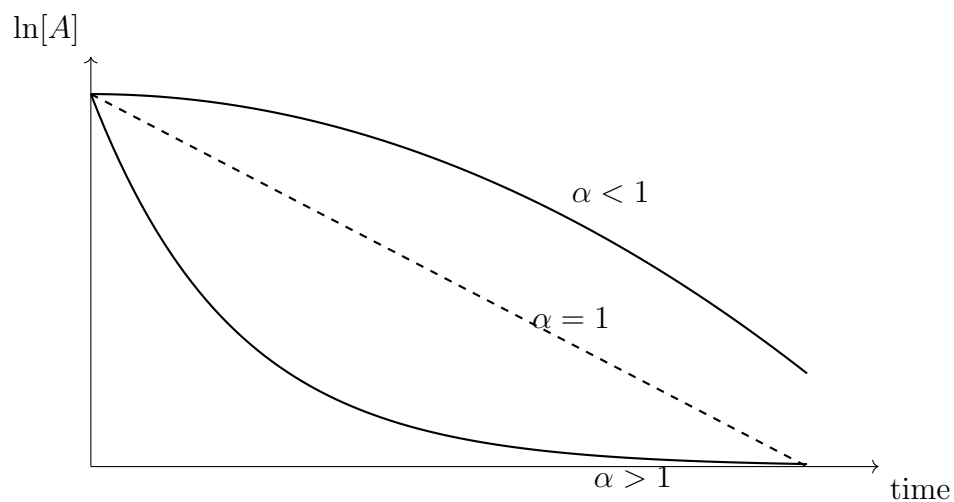


Figure 6: Graph of the natural logarithm of the reactant concentration of a generic reaction as a function of time

Graph: $1/[A]$ vs Time (various orders)

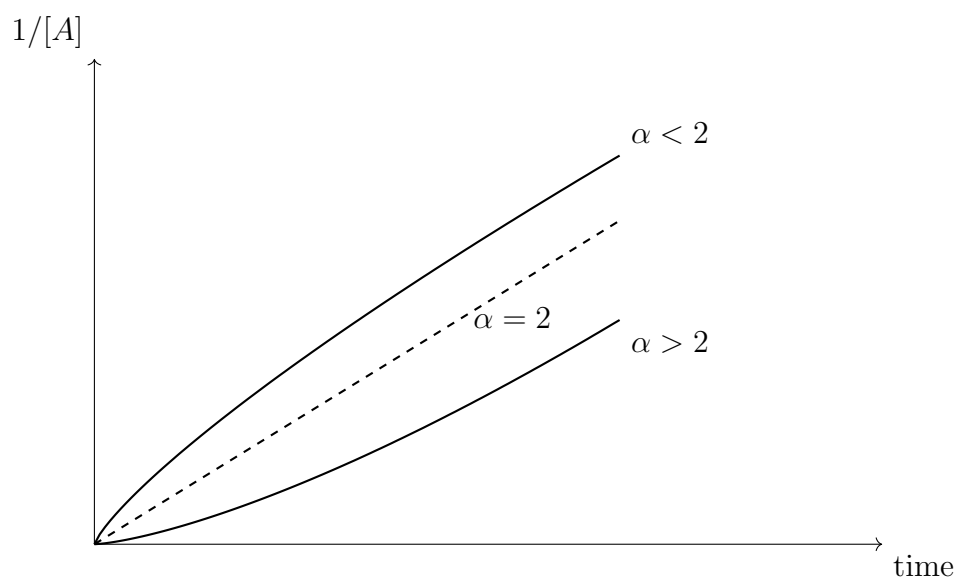


Figure 7: Graph of $\frac{1}{(\text{reactant concentration})}$ of a generic reaction as a function of time

In a more didactic format:

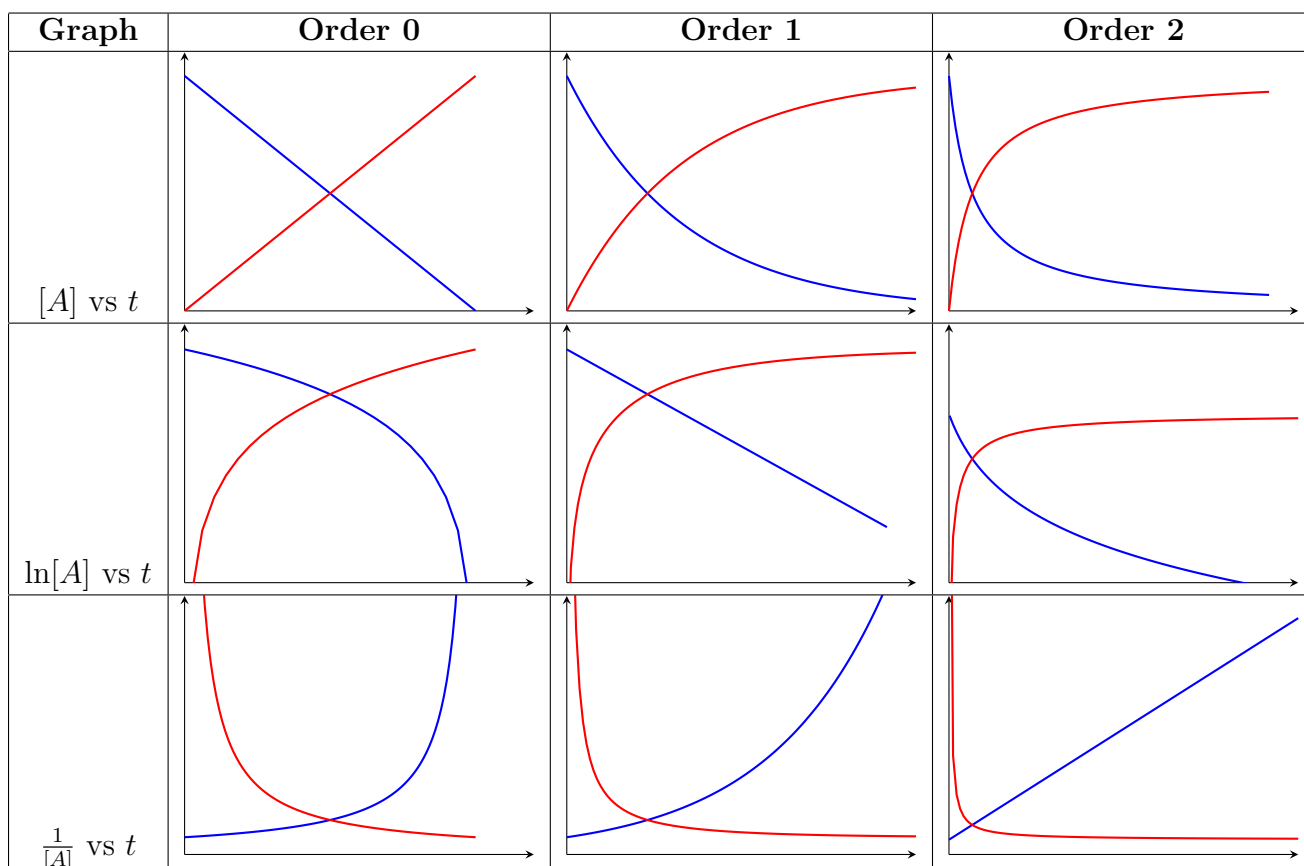


Figure 8: Theoretical graphs showing the decay of reactants (blue) and formation of products (red) for reactions of order 0, 1, and 2.

Next, we will analyze in detail the graphs of the following types:

$$[A] \text{ vs } t, \quad \ln[A] \text{ vs } t, \quad \frac{1}{[A]} \text{ vs } t$$

for each reaction order, explaining the shape of each curve or line based on the corresponding differential equation.

• **Graphs of $[A]$ vs t**

⇒ **Order 0**

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (80)$$

The reactant concentration decreases linearly over time, as the rate is constant ($v = k$). The graph shows a decreasing straight line. Since the amount of product formed is directly proportional to time, its curve (in red) is an increasing straight

line.

⇒ **Order 1**

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (81)$$

The concentration decreases **exponentially**, since the rate depends on the amount of reactant still present. The graph shows a curve that decreases rapidly at first and then levels off. The product (in red) increases in a complementary fashion.

⇒ **Order 2**

$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} \quad (82)$$

The concentration decreases according to a hyperbolic function, since the rate depends on the square of the reactant concentration. The curve falls sharply at the start and then flattens out, never reaching zero.

- **Graphs of $\ln[A]$ vs t**

⇒ **Order 0**

$$\ln[A] = \ln([A]_0 - kt) \quad (83)$$

This graph results from applying a logarithm to a linear function, yielding a nonlinear curve. It is not useful for linearizing a zero-order reaction; it is simply a mathematical transformation.

⇒ **Order 1**

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (84)$$

This is the characteristic linear plot for a first-order reaction. It shows a straight decreasing line with slope $-k$. This graph is the most commonly used to test if a reaction is first order.

⇒ **Order 2**

$$\ln[A] = \ln\left(\frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}}\right) \quad (85)$$

Applying a logarithm to a hyperbolic function results in a nonlinear curve. This graph is not appropriate for identifying a second-order reaction.

• **Graphs of $\frac{1}{[A]}$ vs t**

⇒ **Order 0**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 - kt} \quad (86)$$

As the inverse of a decreasing linear function, this graph is a growing hyperbolic curve. It is nonlinear and not useful for determining a zero-order reaction.

⇒ **Order 1**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0 e^{-kt}} \quad (87)$$

The inverse of an exponential decay results in a growing curve that accelerates over time. This graph is nonlinear and not practical for first-order identification.

⇒ **Order 2**

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (88)$$

This is the characteristic linear plot of a second-order reaction. The equation describes a straight line with slope k , making it easy to identify second-order behavior experimentally.

⇒ **Summary Table:**

Reaction Order	Characteristic Linear Plot
Order 0	$[A]$ vs t
Order 1	$\ln[A]$ vs t
Order 2	$\frac{1}{[A]}$ vs t

Figure 9: Table showing the characteristic linear plot for each reaction order

Each graph type offers a tool to verify a reaction's order experimentally. The graph that forms a straight line indicates the correct order, assuming well-collected data and a simple reaction order.

2.5 Topic 5 (Temperature Dependence of k)

⇒ **Arrhenius Equation (empirical)**

The history of the Arrhenius equation begins with Svante Arrhenius, born in 1859 in Sweden, a young man with great aptitude for mathematics and natural sciences. During his studies at the University of Uppsala and the Royal Institute of Technology in Stockholm, Arrhenius became deeply interested in physicochemical phenomena. In 1884, in his doctoral thesis, he proposed the revolutionary idea that ionic substances dissociate spontaneously into ions when dissolved in water, even in the absence of an electric current — a theory that, despite initial resistance, laid the foundation for the theory of electrolytic dissociation. From there, he turned his attention to another intriguing question: why does the rate of chemical reactions increase with temperature? At the time, it was known empirically that heat accelerated reactions, but there was no clear mathematical explanation for this.

Arrhenius, immersed in a scientific environment influenced by van 't Hoff's ideas on equilibrium and the kinetic theory of gases, had a crucial insight: perhaps not all molecules react, but only those with enough energy to overcome a barrier — what he would come to call the activation energy. Inspired by the Maxwell-Boltzmann distribution, which describes the energy distribution of molecules in a gas, Arrhenius deduced that the fraction of molecules with energy equal to or greater than the activation energy would be proportional to an exponential function:

$$f = e^{-E_a/RT} \quad (89)$$

He then proposed, in 1889, an equation expressing the rate constant k as the product of a pre-exponential factor A (related to the frequency and proper orientation of collisions) and this exponential term, resulting in the formula:

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (90)$$

Arrhenius Parameters (empirical):

- A : Pre-exponential factor (Frequency factor)
- E_a : Activation energy

Although initially contested, Arrhenius was eventually recognized for his brilliance, receiving the Nobel Prize in Chemistry in 1903, primarily for his theory of ionic dissociation — though his kinetic equation became equally fundamental. The Arrhenius equation remains to this day one of the cornerstones of chemical kinetics — even though it has been "replaced," as will be seen later, for being "too simple" — and is essential for understanding reactions in laboratories, industrial processes, biological phenomena, and even atmospheric transformations.

⇒ Logarithmic Form of the Equation

Taking the natural logarithm of both sides of equation (90), we get:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (91)$$

This is a linear equation of the form:

$$y = mx + b$$

Where:

- $y = \ln k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{R}$ (slope of the line)
- $b = \ln A$ (y-intercept)

Taking the base-10 logarithm of both sides of equation (90), we get:

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (92)$$

Again, a linear equation of the form:

$$y = mx + b$$

Where:

- $y = \log k$
- $x = \frac{1}{T}$
- $m = -\frac{E_a}{2.3R}$ (slope of the line)
- $b = \log A$ (y-intercept)

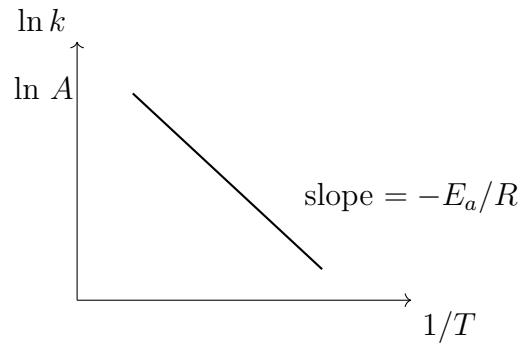


Figure 10: Plot of natural logarithm of rate constant k vs $1/T$

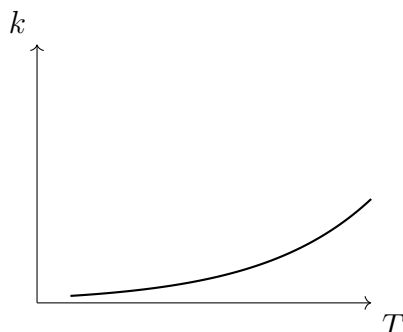


Figure 11: Plot of rate constant k vs T

In a chemical reaction, the reactants must overcome an energy barrier called **activation energy** (E_a) to transform into products. Not all molecules have this energy, but the *Maxwell-Boltzmann distribution* shows that increasing the system's temperature increases the fraction of molecules with sufficient kinetic energy to react.

This increase in the average energy of molecules implies:

- Higher frequency of effective collisions;
- Higher reaction rate;
- Increase in the rate constant k .

The graph of $\ln k$ as a function of $1/T$, as previously shown, yields a straight line with a negative slope:

$$\text{slope} = -\frac{E_a}{R} \quad (93)$$

This graph allows for the experimental determination of the activation energy. It also clearly shows that:

- An increase in temperature (i.e., a decrease in $1/T$) results in an increase in $\ln k$, and therefore in k ;
- Reactions with higher E_a are more sensitive to temperature changes (steeper slopes);
- Reactions with low E_a show less temperature dependence.

Based on the Arrhenius equation and the Boltzmann distribution, we conclude that the rate constant k increases with temperature because:

- More molecules acquire sufficient energy to overcome the activation barrier;
- The equation shows that k increases exponentially with T , reflecting this physicochemical behavior.

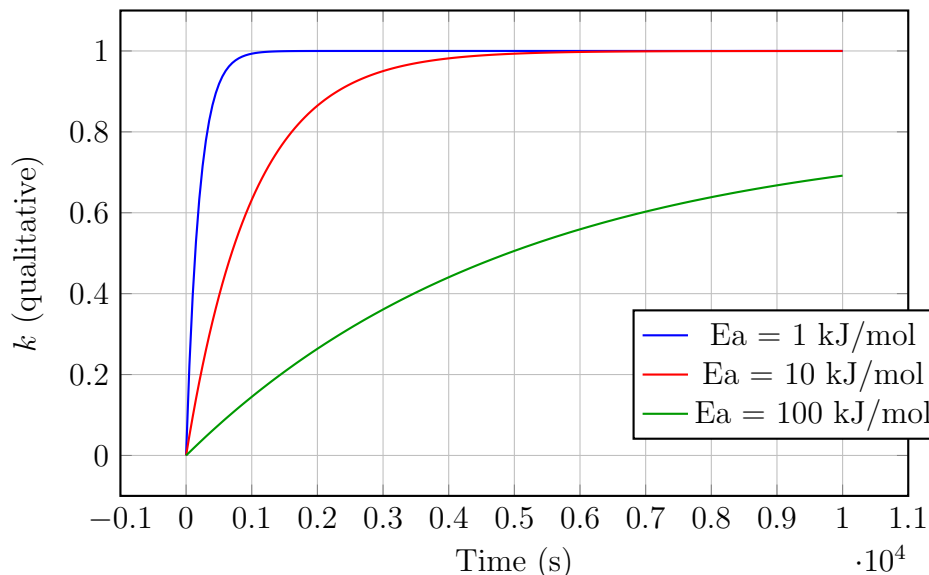


Figure 12: Qualitative plot of rate constant k vs time in seconds

⇒ When the activation energy E_a increases:

- The fraction of molecules with sufficient energy to react, given by $e^{-E_a/RT}$, decreases;
- This means fewer molecules participate in the reaction per unit time;
- Consequently, the rate constant k decreases, and the reaction proceeds more slowly.

⇒ Time to Reach Maximum Value of k

Although k is a constant at a given temperature, in many experimental contexts (such as complex reactions or kinetic measurements over time), we observe the evolution of the rate over time.

⇒ For reactions with high activation energy:

- The number of effective collisions at the beginning is very small;
- It takes more time for a significant number of molecules to acquire sufficient energy to overcome E_a ;
- This means the **reaction rate takes longer to reach its maximum value**;
- Therefore, the reaction is slower both at the beginning and throughout its progress.

Increasing the activation energy makes it more difficult for reactants to reach the transition state, reducing the frequency of effective collisions. According to the Arrhenius equation, this increase in E_a makes the rate constant k exponentially smaller, which translates to a reaction that:

- Is slower;
- Takes longer to reach its effective rate;
- Requires more time for significant conversion of reactants into products.

⇒ **Van't Hoff Rule**

Van't Hoff's rule states that the rate constant k varies with temperature according to the equation:

$$k_T = k_{\text{ambient}} \cdot 2^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (94)$$

Where:

- k_T is the rate constant at the new temperature T ,
- k_{ambient} is the rate constant at 298 K (room temperature),
- $\Delta T = T - 298$ represents the temperature change in Kelvin.

2.6 Topic 6 (Kinetic Theories)

2.6.1 Collision Theory

Postulates:

- For a chemical reaction to occur, there must be a collision between the reactants.

Consequence:

$$v_{\text{reaction}} \propto F_{\text{collisions}} \propto \sqrt{T}; \quad [\text{Reactants}], \text{ surface area, gas pressure} \quad (95)$$

For a collision to be effective, two criteria must be met:

1. **Possess $E \geq E_a$**

Consequence:

$$v_{\text{reaction}} \propto e^{-E_a/RT} \quad (\text{according to Boltzmann}) \quad (96)$$

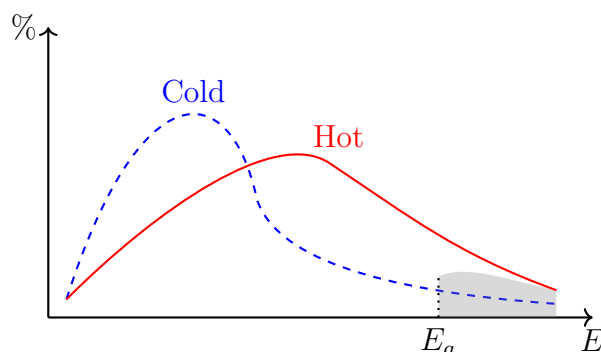


Figure 13: Maxwell-Boltzmann distribution graph

After heating, the fraction of molecules with $E \geq E_a$ increases exponentially, which explains the increase in reaction rate.

2. **Have a spatial orientation favorable for product formation.**

- Empirical analysis:

$$p \text{ (steric factor)} = \frac{k_{\text{experimental}}}{k_{\text{theoretical}}}$$

- $k_{\text{theoretical}}$: assumes all collisions have the same geometry
 - When $p \ll 1$: complex collision geometry
 - When $p \approx 1$: simple collision geometry
 - When $p > 1 \Rightarrow$ Curiosity: Harpoon Mechanism

As previously stated, the Arrhenius equation (90) became outdated over time as it does not consider collision theory. Thus, a rate constant was estimated for bimolecular reactions that follow this theory, given by the equation:

$$k_{\text{bimolecular}} = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (97)$$

Where μ is the reduced mass.

Comparing equation (bimolecular k equation number) with equation (Arrhenius equation number), we find that the pre-exponential factor A equals:

$$A = \mu \cdot \sigma \cdot \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_a \quad (98)$$

2.6.2 Transition State Theory

In this theory, the E_a and favorable spatial orientation are achieved along the reaction coordinate (specific to each reaction).

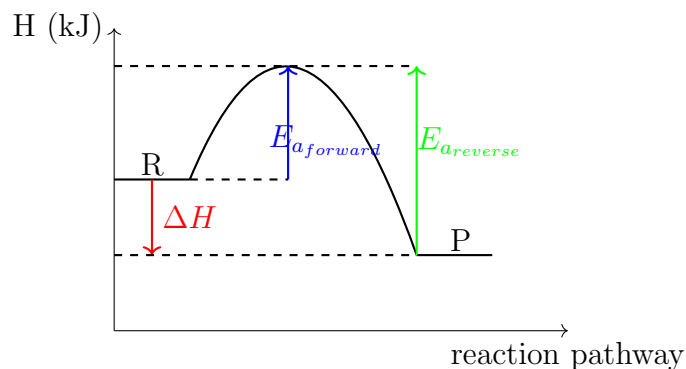


Figure 14: Energy vs. reaction pathway for an exothermic reaction

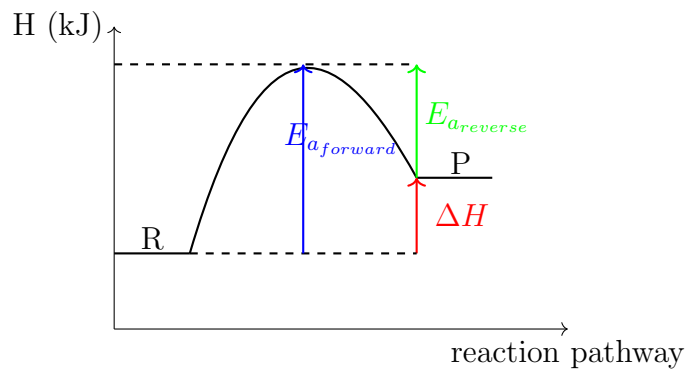


Figure 15: Energy vs. reaction pathway for an endothermic reaction

Where:

- ΔH : arrow from reactants to products
- $E_{a_{\text{forward}}}$: arrow from reactants to the peak

- Ea_{reverse} : arrow from products to the peak
- The highest point on the graph represents the activated complex (to be explained)

$$\Delta H = H_{\text{products}} - H_{\text{reactants}} \quad (99)$$

We can also calculate ΔH using the activation energies:

$$\Delta H = Ea_{\text{forward}} - Ea_{\text{reverse}} \quad (100)$$

- If $\Delta H < 0$, the reaction is exothermic
- If $\Delta H > 0$, the reaction is endothermic

The activated complex, or transition state, is a high-energy, unstable molecular configuration. It represents the highest energy point between reactants and products.

It is denoted by:



Where $[\ddagger]$ is the activated complex.

It has a very short lifetime (10^{-13} s or less) and cannot be isolated.

$$E_a = E_{[\ddagger]} - E_R \quad (102)$$

The higher the energy barrier, the slower the reaction.

Estimation of the rate constant k based on collision theory

Consider the variation of Gibbs free energy along the reaction coordinate, and observe the following graph:

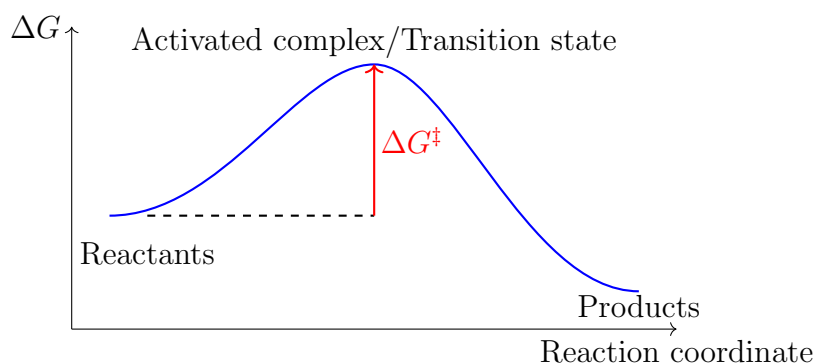


Figure 16: Gibbs Free Energy (ΔG) vs. Reaction Coordinate

Example 11: Reaction matching the above model:



Similar to Arrhenius' model, Transition State Theory proposes the following dependence of the rate constant k on temperature:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (103)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (104)$$

This model shows that the formation of the activated complex is the determining factor in the reaction rate.

It is important to distinguish between an activated complex and an intermediate: the former is non-isolable and short-lived; the latter can be isolated and has a longer lifetime.

Catalysts lower the energy of the transition state, reducing the activation energy and speeding up the reaction.

2.7 Topic 7 (Reaction Mechanisms)

This chapter will discuss the construction and analysis of reaction mechanisms, with an emphasis on identifying elementary steps, defining intermediate species, and formulating rate laws consistent with experimental data.

2.7.1 Terminology

- **Elementary reaction (step):** occurs in a single step. In these cases, the reaction orders are equal to the stoichiometric coefficients of the reactants.
- **Rate-determining step:**

Example: The Cookie Factory

To understand the concept of the rate-determining step (or slow step), imagine a cookie factory with two main production stages:

1. **Cookie dough production:** a machine mixes the ingredients and shapes the raw cookies. This machine is very fast, capable of producing up to 1000 kg/h of raw dough.
2. **Baking the cookies:** next, the raw cookies go into an oven for baking. However, the oven has limited capacity and can only bake 300 kg/h.

Even if the dough machine can deliver 1000 kg of raw cookies per hour, the oven can only bake 300 kg/h. This means the baking stage limits the entire factory's output. Thus, the overall production rate is:

$$\text{Overall rate} = 300 \text{ kg/h}$$

This example illustrates the concept of the slow step in a chemical reaction: no matter how fast the other steps are, the slowest one (the oven, in this case) determines the final rate of the process.

This idea applies to chemical reactions with multiple steps. The overall reaction rate depends on the slowest step — called the rate-determining step.

- **Molecularity:** the number of chemical species that effectively react in an elementary step.

2.7.2 Interesting Examples

1. Unimolecular Reactions

Example 12:



Light (represented by $h\nu$) provides the energy needed to break the ozone molecule (O_3), forming molecular oxygen (O_2) and atomic oxygen (O).

2. Bimolecular Reactions

Example 13:



Example 14:



Example 15:

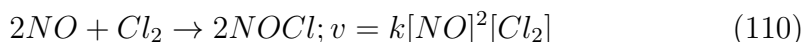


3. Termolecular Reactions

Example 16:



Example 17:



2.7.3 Remarks

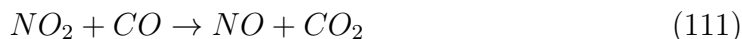
A.1) Elementary Reaction:

An elementary reaction is one that occurs in a single step, without the formation of intermediates. The reactants transform directly into products through a single effective collision between the involved species.

The main characteristics of an elementary reaction are:

- It occurs in only one step;
- The chemical equation directly represents the molecular event;
- The rate law can be written directly from the equation.

Example 18: Elementary reaction



This equation indicates that one molecule of nitrogen dioxide reacts with one molecule of carbon monoxide, producing one molecule of nitric oxide and one of carbon dioxide. Being elementary, this reaction occurs in a single collision between the two molecules, and its rate law is expressed as:

$$v = k[NO_2][CO] \quad (112)$$

For a generic elementary reaction of the type:



The rate law is given by:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (114)$$

Where v is the reaction rate, k is the rate constant, and $[A]$ and $[B]$ are the reactant concentrations. The exponents a and b are the stoichiometric coefficients — which is valid only for elementary reactions.

In reactions that are not elementary, the rate law exponents (orders) must be determined experimentally, as they do not necessarily match the coefficients from the balanced equation.

Next is an example to be used in all "reaction types" discussed later:



The rate law is given by:

$$v = k[A][B]^2 \quad (116)$$

Being elementary, this reaction has the following graph:

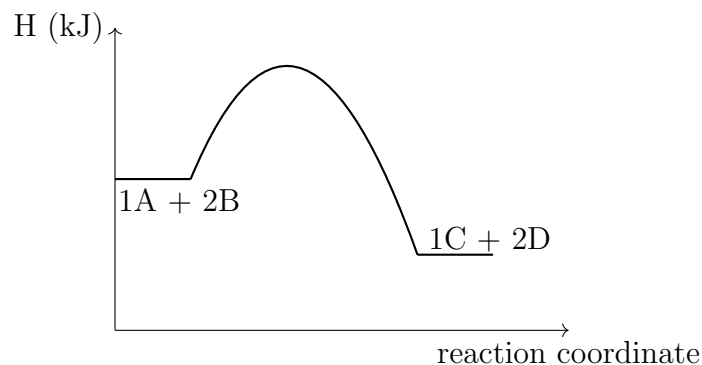


Figure 17: Energy vs. reaction coordinate for an irreversible exothermic elementary reaction

A.2) Elementary Equilibrium:

An elementary equilibrium occurs through a single reversible elementary step, i.e., both the forward and reverse reactions happen in a single collision event between the chemical species.

In this type of equilibrium, both the forward and reverse reactions are elementary, which means their rate laws can be written directly from the chemical equation.

Example of an elementary equilibrium:



As this is an elementary reaction, the forward rate is:

$$v_{\text{forward}} = k_1[\text{A}][\text{B}]^2 \quad (118)$$

And the reverse rate is:

$$v_{\text{reverse}} = k_{-1}[\text{C}][\text{D}]^2 \quad (119)$$

At chemical equilibrium, the forward and reverse rates are equal:

$$v_{\text{forward}} = v_{\text{reverse}} \quad (120)$$

$$k_1[\text{A}]_{eq}[\text{B}]_{eq}^2 = k_{-1}[\text{C}]_{eq}[\text{D}]_{eq}^2 \quad (121)$$

We can then obtain the expression for the equilibrium constant $K_{\text{equilibrium}}$:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{A}]_{eq}[\text{B}]_{eq}^2}{[\text{C}]_{eq}[\text{D}]_{eq}^2} \quad (122)$$

This expression shows that, in elementary equilibria, the equilibrium constant is given by the ratio of the rate constants of the forward and reverse reactions.

This type of equilibrium is fundamental for the study of chemical kinetics and thermodynamics, as it directly links rate laws to equilibrium position.

Being elementary, this reaction has the following graph:

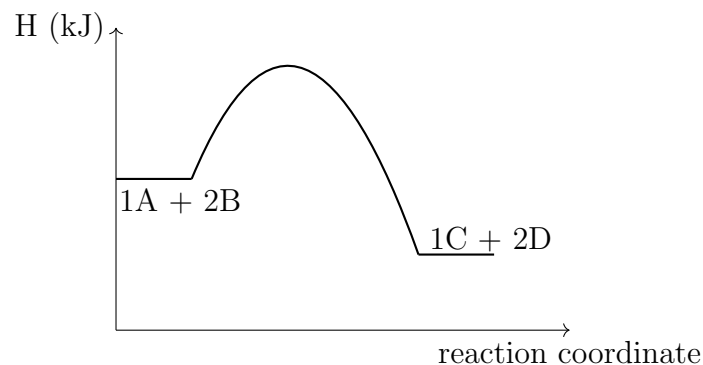
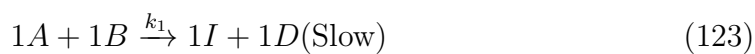


Figure 18: Energy vs. reaction coordinate for a reversible exothermic elementary reaction

B.1) Non-elementary reaction without intermediate in the slow step



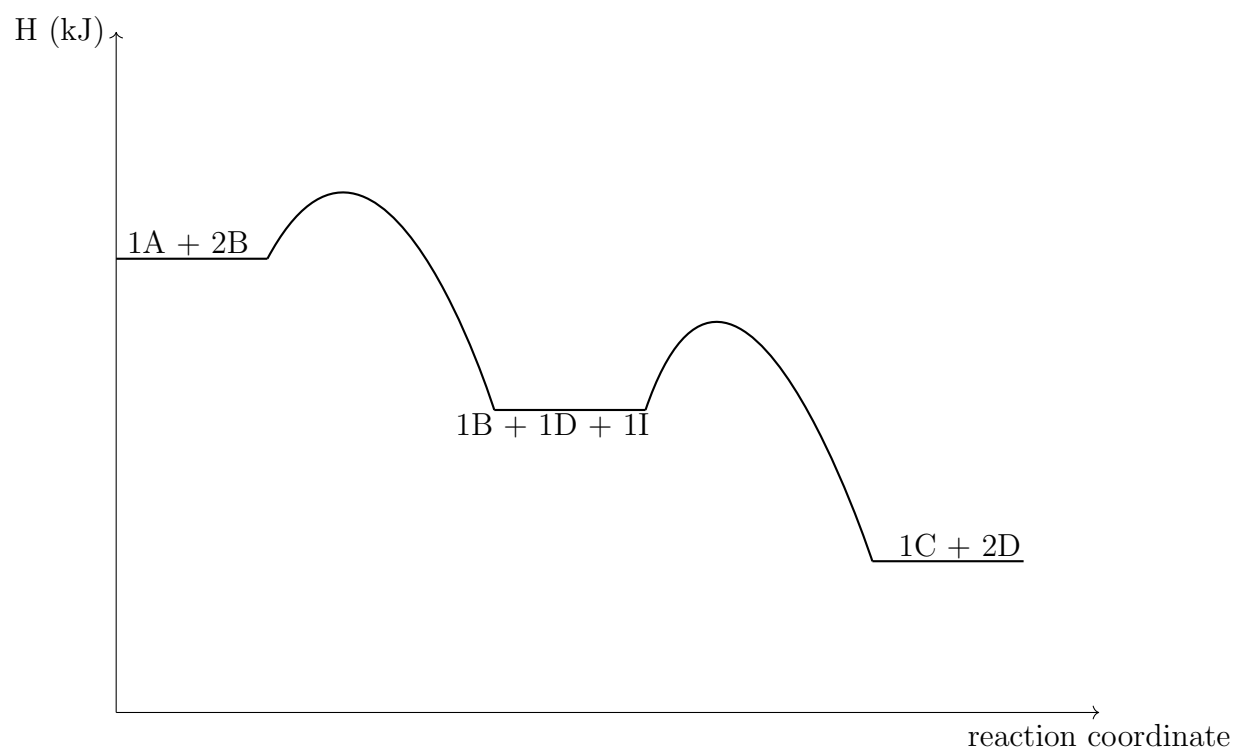


Figure 19: Energy vs reaction coordinate graph of a non-elementary, irreversible exothermic reaction

Energy Profile:

- Intermediate: $1\text{ B} + 1\text{ D} + 1\text{ I}$
- Activation Energies:

E_{a1} = Activation energy of step 1

E_{a2} = Activation energy of step 2

Reaction Rate:

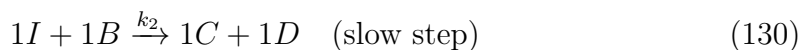
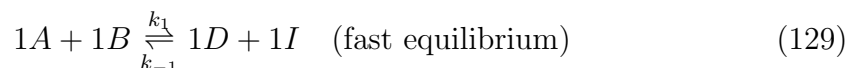
$$v_R = k_1[A]^1[B]^1 \quad (126)$$

Therefore:

$$k_{\text{forward}} = k_1 \quad (127)$$

$$E_{a,\text{forward}} = E_{a1} \quad (128)$$

B.2) Non-elementary reaction with intermediate in the slow step (Pre-equilibrium)



The global reaction rate therefore depends on the concentration of the intermediate I , so:

$$v_r = k_2[B][I] \quad (132)$$

Since the first step of the mechanism occurs in fast equilibrium, and according to the recommendations of IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), it is not appropriate to express the rate law in terms of the concentration of intermediates. This is because such species are highly reactive and their concentration cannot be directly controlled or measured experimentally.

Thus, we apply the pre-equilibrium approximation, which allows expressing the intermediate concentration $[I]$ in terms of the concentrations of the reactants and products in the equilibrium step. The equilibrium constant for this step is given by:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D] \cdot [I]}{[A][B]} = K_{eq} \quad (133)$$

Solving for $[I]$, we get:

$$[I] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]} \quad (134)$$

Substituting equation (134) into (132):

$$v = k_2[B] \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[A][B]}{[D]} \right) \quad (135)$$

Grouping the constants:

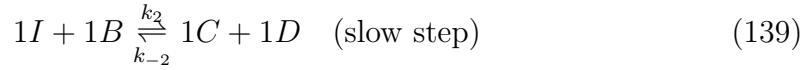
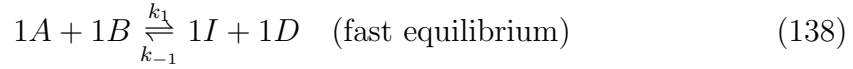
$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[A][B]^2}{[D]} \quad (136)$$

Thus, the rate is directly proportional to the square of the concentration of B , to the concentration of A , and inversely proportional to the concentration of D . This dependence is typical of an auto-inhibition process, since the product D appears in the denominator, meaning its presence slows the reaction rate.

The observed rate constant k_{obs} can be expressed in terms of the elementary rate constants and activation energies. Using the Arrhenius equation (90):

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \cdot e^{\frac{E_{a-1} - (E_{a1} + E_{a2})}{RT}} \quad (137)$$

C.1) Non-elementary reaction with intermediate in the slow step (Pre-equilibrium)



The rate law is:

$$v_{\text{forward}} = k_2[I][B] \quad (141)$$

As the intermediate must not appear in the rate law, we use the pre-equilibrium approximation:

$$\frac{[I][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (142)$$

$$[I] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}[D]} \quad (143)$$

Substituting equation (143) into (141):

$$v_{\text{forward}} = \frac{k_2 k_1 [A][B]^2}{k_{-1}[D]} \quad (144)$$

Considering now the reverse reaction, the rate law is:

$$v_{\text{reverse}} = k_{-2}[C][D] \quad (145)$$

Therefore, the global equilibrium constant can be obtained by the ratio between the forward and reverse rate constants, assuming equilibrium:

$$K_{\text{eq, global}} = \frac{k_{\text{forward}}}{k_{\text{reverse}}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \quad (146)$$

C.2) Non-elementary reaction with intermediate (Steady-State Hypothesis)

Consider the mechanism:



However, it is noticed that this mechanism does not specify which step is the rate-determining one. Therefore, it is impossible to determine the rate law without using an approximation called the **Steady-State Hypothesis**.

This approximation allows simplifying the mathematical description of complex systems by assuming that the concentration of reactive intermediates remains nearly constant over time. Due to its theoretical relevance and practical applicability in chemical kinetics, the steady-state hypothesis will be discussed in more depth in a section dedicated exclusively to it:

3 Steady-State Hypothesis

3.1 Historical Background and Context

The Steady-State Hypothesis (S.S.H.) emerged in the early 20th century, at a time when physical chemistry was consolidating as a theoretical discipline. It was introduced in 1913 by the German chemist Max Bodenstein, who was investigating the photodecomposition of gases, particularly chlorine. In his studies on complex reactions involving short-lived reactive intermediates, Bodenstein noticed that after a brief initial period, the concentration of these intermediates became nearly constant over time. Although his original formulation was more practical than theoretical, this observation would become one of the pillars of the kinetic analysis of multistep reactions. Bodenstein's proposal was initially little recognized but eventually proved essential for understanding chain reactions, whose development would grow exponentially in the following decades.

In the 1920s and 1930s, the hypothesis was revisited and systematized by two researchers who took it to a new level: Russian chemist Nikolay Nikolaevich Semenov and British chemist Cyril Norman Hinshelwood. Working independently on opposite sides of Europe, both applied Bodenstein's hypothesis to the study of highly energetic gas-phase reactions, particularly those related to combustion and explosive processes. Semenov, a physical chemist by training, developed in the

Soviet Union a detailed theory of branched chain reactions, in which intermediates such as free radicals multiply during the process, leading to an accelerated reaction. To build his mathematical models, he assumed that intermediates rapidly reach a nearly constant concentration — the core idea of the S.S.H. In 1931, Semenov founded the Institute of Physical Chemistry of the USSR Academy of Sciences, where he established one of the most important schools of chemical kinetics of the 20th century.

Meanwhile, at the University of Oxford, Cyril Hinshelwood was exploring the mechanisms of gas-phase reactions involving unstable species and successive steps. He precisely applied the steady-state hypothesis to explain experimental data from reactions such as the oxidation of hydrogen and the decomposition of ozone, decisively contributing to the transformation of chemical kinetics into a quantitative and mechanistic science. Hinshelwood demonstrated how, even without directly knowing the concentrations of intermediates, it was possible to predict reaction rates and their behavior with respect to variations in pressure, temperature, or initial concentration of reactants. The convergence of the works of Hinshelwood and Semenov, based on a hypothesis initially little appreciated, led to the formulation of highly effective models to describe complex chemical systems.

In recognition of their pioneering and complementary contributions to the understanding of reaction mechanisms, Cyril Hinshelwood and Nikolay Semenov jointly received the Nobel Prize in Chemistry in 1956. The award marked the definitive recognition of the steady-state hypothesis as one of the fundamental tools of modern chemical kinetics and established Bodenstein's work as the starting point for one of the most fruitful research lines of the 20th century. What began as an auxiliary idea to simplify calculations became a central concept in the description of multistep and chain reactions, influencing fields such as catalysis, biochemistry, chemical engineering, and materials science.

3.2 Formal Definition

The hypothesis assumes that, for a reactive intermediate I in a multistep chemical reaction, its concentration quickly reaches a nearly constant value:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0. \quad (150)$$

In other words, the rate of formation of I is approximately equal to its rate of consumption.

This hypothesis should be used when:

1. The intermediate is highly reactive and has a very short lifetime;
2. The intermediate is formed and consumed at similar rates;
3. The reaction occurs under steady-state conditions (after the initial transient phase);

4. One wants to demonstrate the complex order of the reaction;
5. The slow (rate-determining) step of the reaction is unknown.

3.3 Examples

3.3.1 Example 19:

Consider a two-step reaction mechanism:



The rate of change in the concentration of I is:

$$\frac{d[I]}{dt} = V_{formation} + V_{consumption} = k_1[A] + (-k_2[I]) \quad (154)$$

By the steady-state hypothesis:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (155)$$

Therefore:

$$k_1[A] = k_2[I] \quad (156)$$

Solving for $[I]$:

$$[I] = \frac{k_1[A]}{k_2} \quad (157)$$

The rate of formation of product B is:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[I] \quad (158)$$

Substituting $[I]$:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (159)$$

Since:

$$V_{reaction} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (160)$$

We have:

$$V_{reaction} = k_1[A] \quad (161)$$

This equation shows that the reaction behaves as a first-order reaction with respect to A .

3.3.2 Example 20:

Consider the mechanism:



Note 7: The overall equation is not reversible because equation (163) is not reversible. That is, even if a mechanism has 1,000 steps and 999 are reversible, if only one is irreversible, the overall equation will be irreversible.

Writing the rate of the global reaction:

$$V_{\text{reaction}} = \frac{1}{1} \frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{-d[B]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} \quad (165)$$

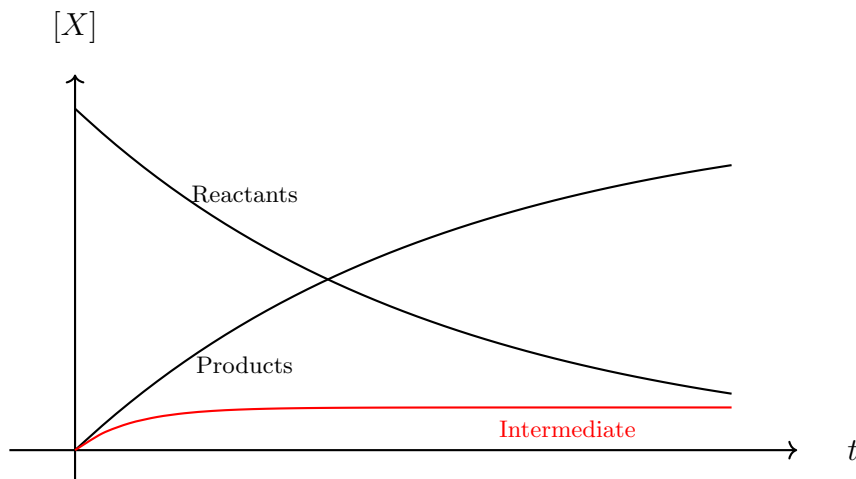


Figure 20: Graph of $[X]$ (concentration in mol.L^{-1}) vs. t (time) for the reaction in Example 20

It is evident from the graph that the steady-state hypothesis is valid in this case, since the consumption rate of the intermediate is approximately zero.

Writing the rate of formation of the intermediate:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[D][I] - k_2[B][I] \quad (166)$$

By the steady-state hypothesis:

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (167)$$

Therefore:

$$k_1[A][B] - k_{-1}[D][I] - k_2[B][I] \approx 0 \quad (168)$$

Solving for $[I]$:

$$[I] \approx \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}[D] + k_2[B]} \quad (169)$$

From equation (165), we have:

$$V_{reaction} = \frac{1}{1} \frac{d[C]}{dt} = +k_2[B][I] \quad (170)$$

Note: The rate can be calculated using any formation/consumption term — for A, B, C, or D. However, a quick analysis of the mechanism shows it's easier to use C, since it appears in only one step, while A appears in 2, B in 3, and D in 3 steps.

Substituting (169) into (170):

$$V_{reaction} \approx \frac{k_1 k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D] + k_2[B]} \quad (171)$$

Note 8: If $k_{-1}[D] \ll k_2[B]$

$$V_{reaction} = k_1[A][B] \quad (172)$$

It is important to note that this happens when the 1st step is the rate-limiting step.

Note 9: If $k_2[B] \ll k_{-1}[D]$

$$V_{reaction} = \frac{k_1 k_2 [A][B]^2}{k_{-1}[D]} \quad (173)$$

This occurs when the 2nd step is the rate-limiting step.

3.4 Applications

3.4.1 Michaelis-Menten Equation

The Michaelis-Menten equation is one of the most important in biochemistry and chemical kinetics. It describes the rate of an enzymatic reaction as a function of the substrate concentration, and is fundamental to understanding how enzymes

catalyze reactions and how their behavior can be quantified experimentally. Developed by Leonor Michaelis and Maud Menten in 1913, the equation remains a classic model widely used in molecular biology, pharmacology, and bioengineering.

This equation allows us to obtain essential parameters such as $V_{\max}$ (the maximum reaction rate when the enzyme is saturated) and K_m (the Michaelis constant, which indicates the enzyme's affinity for the substrate; lower values mean higher affinity).

We consider the following enzymatic mechanism:



Where E is the free enzyme, S the substrate, ES the enzyme-substrate complex, and P the product. The constants k_1 , k_{-1} , and k_2 represent the rate constants of the respective reactions.

According to the steady-state hypothesis:

$$\frac{d[ES]}{dt} \approx 0 \quad (177)$$

The formation rate of $[ES]$ is given by:

$$\text{Formation rate} = k_1[E][S] \quad (178)$$

While the decomposition rate (by dissociation and product formation) is:

$$\text{Decomposition rate} = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (179)$$

Applying the steady-state:

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (180)$$

Using enzyme conservation:

$$[E_0] = [E] + [ES] \Rightarrow [E] = [E_0] - [ES] \quad (181)$$

Substituting into the steady-state equation:

$$k_1([E_0] - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (182)$$

Distributing:

$$k_1[E_0][S] - k_1[ES][S] = (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (183)$$

Solving for $[ES]$:

$$k_1[E_0][S] = [ES](k_1[S] + k_{-1} + k_2) \quad (184)$$

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \quad (185)$$

We define the Michaelis constant:

$$K_{\text{michaelis}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (186)$$

Thus, we obtain:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (187)$$

The reaction rate is:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (188)$$

Substituting the expression for $[ES]$:

$$v = k_2 \cdot \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (189)$$

Defining $V_{\text{max}} = k_2[E_0]$, we get:

$$v = \frac{V_{\text{max}}[S]}{K_m + [S]} \quad (190)$$

This is the Michaelis-Menten equation. It describes how the reaction rate depends on the substrate concentration. Some important interpretations of this equation are:

- When $[S] \ll K_m$, the equation reduces to:

$$v \approx \frac{V_{\text{max}}}{K_m}[S] \quad (191)$$

Indicating first-order behavior with respect to the substrate.

- When $[S] = K_m$:

$$v = \frac{V_{\text{max}}}{2} \quad (192)$$

Justifying the interpretation of K_m as the substrate concentration for which the rate is half of the maximum.

- When $[S] \gg K_m$:

$$v \approx V_{\max} \quad (193)$$

Indicating enzymatic saturation: increasing substrate concentration no longer increases the rate.

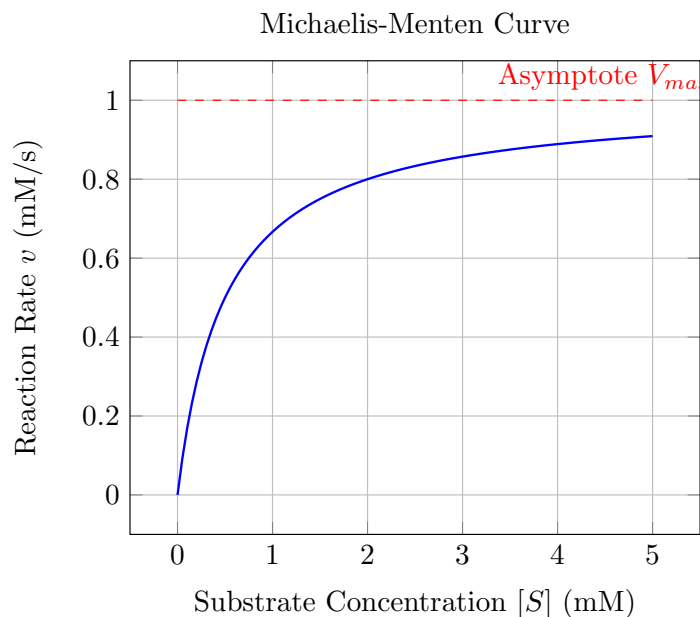


Figure 21: Graph of the Michaelis-Menten equation showing that the curve approaches a straight line for large values of $[S]$.

The Michaelis-Menten equation can be understood more intuitively by comparing an enzyme to a person at an all-you-can-eat buffet, such as a steakhouse. In this analogy, the enzyme (E) is the person eating, the substrate (S) represents the pieces of meat served by waiters, and the reaction rate (v) corresponds to the eating speed. When there is little meat being served ($[S] \ll K_m$), the person is hungry and eats everything immediately — that is, the eating speed is proportional to the amount of meat served. As the rate of meat delivery increases and reaches the point where $[S] = K_m$, the person starts to slow down, as they are no longer very hungry, and their eating speed is half of the maximum ($V_{\max}/2$). Finally, when too much meat is being served ($[S] \gg K_m$), the person is nearly full and their eating speed stabilizes at $V_{\max}$, because even with more food being served, they cannot eat faster.

3.4.2 Ammonia Production (Haber-Bosch Process)

A.1) Historical Context:

The Haber-Bosch process was developed by Fritz Haber in 1908 and later industrialized by Carl Bosch starting in 1910 in Germany. It emerged in a context of shortage of natural sources of fixed nitrogen, such as Chilean saltpeter, essential for the production of fertilizers and explosives.

The process revolutionized agriculture by enabling the large-scale production of nitrogen fertilizers, drastically increasing global agricultural productivity.

A.2) Importance of Ammonia Production

Ammonia (NH_3) is the base of several products:

- Fertilizers, without which only one-third of the global population could be fed (ammonium nitrate, urea)
- Explosives (TNT, nitroglycerin)
- Pharmaceutical and cleaning products
- Raw material for the chemical industry

It is estimated that over 50% of the nitrogen present in the human body today originates from synthetic ammonia produced by this process. It is considered one of the most important chemical processes in human history.

A.3) Global Reaction Equation



The reaction is exothermic and occurs with a decrease in the number of gas moles (4 moles of reactants $\rightarrow$ 2 moles of products), and is favored by:

- Low temperatures (equilibrium)
- High temperatures (kinetics)
- High pressures (equilibrium)

However, there is a conflict between **thermodynamics and kinetics**, as will be discussed below.

A.4) Temperature Influence



The global ammonia synthesis reaction is exothermic and involves a reduction in the number of gas moles (4 moles of reactants $\rightarrow$ 2 moles of products), which has important implications for how the system responds to temperature changes.

A.4.1) Thermodynamic View (Chemical Equilibrium):

According to Le Châtelier's Principle, if a system at equilibrium is disturbed, it will tend to shift in a direction that minimizes the disturbance.

In this case, the reaction is exothermic, meaning it releases heat:



Thus:

- Increasing temperature adds heat to the system $\Rightarrow$ the equilibrium shifts to the left (reactants), reducing ammonia yield.
- Lowering temperature removes heat $\Rightarrow$ the equilibrium shifts to the right (products), increasing ammonia production.

The dependence of the equilibrium constant on temperature is described by the van 't Hoff equation:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (197)$$

Since $\Delta H^\circ < 0$ (exothermic reaction), we have:

$$\text{If } T \uparrow \Rightarrow K \downarrow$$

Therefore, in terms of **equilibrium yield**, lower temperatures are preferred.

A.4.2) Kinetic View (Reaction Rate):

Although equilibrium is favored at low temperatures, the reaction between N_2 and H_2 has a high activation energy barrier, mainly due to the strong triple bond in molecular nitrogen:



Raising the temperature increases molecular motion, raising the fraction of collisions with sufficient energy to overcome the activation barrier, according to the Arrhenius equation.

Thus, increasing temperature significantly speeds up the reaction rate, allowing the system to reach equilibrium faster.

A.4.3) Ideal Temperature:

There is, therefore, a dilemma:

- Low temperatures $\Rightarrow$ favor equilibrium, but the reaction is very slow.
- High temperatures $\Rightarrow$ fast reaction, but the equilibrium shifts to the reactants.

In practice, industry chooses an intermediate temperature, usually between 673 K and 723 K (400–450 °C), which offers a good balance between:

- Sufficient reaction rate (reasonable kinetics)
- Acceptable ammonia yield (still favorable equilibrium)

This compromise is made viable by the use of metallic catalysts (iron with promoters), which **lower the activation energy**, allowing the reaction to proceed faster even at moderate temperatures.

Temperature	Kinetics	Equilibrium
High ($T \uparrow$)	High rate ($k \uparrow$)	Low yield ($K_{eq} \downarrow$)
Low ($T \downarrow$)	Low rate ($k \downarrow$)	High yield ($K_{eq} \uparrow$)
Intermediate	Compromise	Compromise

Table 1: Influence of temperature on the kinetics and equilibrium of the ammonia synthesis reaction.

A.5) Industrial Conditions

- Temperature: 400–450 °C
- Pressure: 150–300 atm
- Catalyst: iron with promoters
- Conversion per cycle: 15–20%
- Unreacted gases are recycled (recirculation)

A.6) Global Impacts

- Growth of the world population supported by mass food production
- Contribution to the Green Revolution
- Energy dependency and environmental issues (CO₂ and NO_x emissions)

3.4.3 Decomposition of Ozone in the Stratosphere

The decomposition of ozone in the stratosphere is a process that protects life on Earth from ultraviolet radiation. This decomposition involves two main steps. The first is the photodissociation of ozone (O_3) by ultraviolet light, generating molecular oxygen (O_2) and atomic oxygen (O):



The second step occurs when the atomic oxygen formed reacts with another ozone molecule, producing more molecular oxygen:



Atomic oxygen (O) is a reactive intermediate, formed and consumed rapidly. According to the steady-state hypothesis, we assume that the concentration of O remains approximately constant, that is:

$$\frac{d[O]}{dt} \approx 0 \quad (201)$$

Thus, we can equate the rate of formation and consumption of O . If the first reaction has a rate constant k_1 and the second k_2 , and the light is constant, we have:

$$k_1[O_3] = k_2[O][O_3] \quad (202)$$

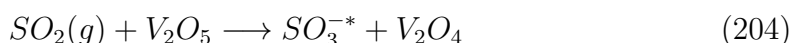
Solving for $[O]$, we obtain:

$$[O] = \frac{k_1}{k_2} \quad (203)$$

This allows us to substitute this concentration into the global rate equation and predict the impact of catalysts or pollutants on the rate of ozone destruction.

3.4.4 Production of SO_3

Another classic example of the application of the steady-state hypothesis is found in the production of sulfur trioxide (SO_3) in the manufacturing of sulfuric acid via heterogeneous catalysis with vanadium(V) oxide (V_2O_5). The reaction occurs in two steps. First, sulfur dioxide reacts with the catalyst, forming an adsorbed intermediate complex, which we will denote as SO_3^{-*} :



This intermediate is unstable and rapidly decomposes to form gaseous SO_3 , releasing the regenerated catalyst:



Since SO_3^{-*} is a short-lived intermediate species, we apply the steady-state hypothesis to it. Thus:

$$\frac{d[SO_3^{-*}]}{dt} \approx 0 \quad (206)$$

If the first reaction has rate constant k_1 and the second k_2 , and considering the catalyst concentration constant, we have:

$$k_1[SO_2][V_2O_5] = k_2[SO_3^{-*}] \quad (207)$$

Solving for $[SO_3^{-*}]$:

$$[SO_3^{-*}] = \frac{k_1}{k_2}[SO_2][V_2O_5] \quad (208)$$

The rate of formation of the final product SO_3 depends on the decomposition of the intermediate, thus:

$$v = k_2[SO_3^{-*}] = k_1[SO_2][V_2O_5] \quad (209)$$

This result shows that, although the mechanism has two steps, the overall rate can be expressed simply, thanks to the steady-state hypothesis. This type of analysis is essential for optimizing industrial processes and reducing costs and environmental impacts.

3.5 Validity and Limitations

The steady-state hypothesis is not universally valid. Its limitations include:

- **Initial stages of the reaction:** the concentration of the intermediate may vary rapidly.
- **Long-lived intermediates:** the hypothesis may not hold.
- **Fast reversible reactions:** the pre-equilibrium approximation explained earlier may be required.

4 Conclusion

This study aimed to comprehensively and critically understand the steady-state hypothesis in the context of chemical kinetics, analyzing its theoretical foundations, practical applications, and limitations. Based on a solid literature review, it was possible to historically contextualize the emergence of this hypothesis and understand its importance for the development of models that describe the dynamic behavior of chemical reactions, especially those that occur in multiple steps and involve unstable intermediates.

Throughout the study, it was observed that the steady-state hypothesis is a powerful tool for the mathematical simplification of complex reaction mechanisms. Its main contribution lies in the ability to describe, with good approximation, the rate of multistep reactions by assuming that the concentration of reactive intermediates remains approximately constant during most of the process. When applied correctly, this assumption facilitates not only the derivation of rate laws but also the interpretation of the mechanisms involved in catalyzed, biochemical, or environmental reactions, as analyzed in this work.

However, it became evident that the application of this hypothesis requires caution. The validity of the approximation depends on a careful analysis of the system under study, and it is necessary to verify whether the conditions for its use—such as the existence of a dominant slow step and the rapid formation and consumption of intermediates—are indeed present. In situations where these assumptions do not apply, other approaches, such as the pre-equilibrium model or the numerical resolution of differential systems, should be considered to ensure accurate kinetic modeling.

This work also highlighted the educational and scientific value of the steady-state hypothesis, especially in the academic context. By providing an accessible way to handle complex reactions, this hypothesis helps students and researchers develop a more structured understanding of reaction mechanisms and the logic underlying rate laws.

It is concluded, therefore, that the study of the steady-state hypothesis not only enriches the understanding of chemical kinetics but also provides valuable conceptual tools for applied scientific research. It is hoped that this monograph contributes to the formation of a solid theoretical foundation, encouraging future investigations into the modeling of chemical reactions in different contexts and reinforcing the importance of critical thinking in the selection and application of scientific models.

References

- ATKINS, P.; PAULA, J. de; KEELER, J. *Physical Chemistry*. 11. ed. [S.l.]: Bookman, 2022. Chapter on chemical kinetics, steady-state approximation.
- CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. *Chemistry*. 11. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2011. Didactic, presents kinetics in an accessible way.
- ENGEL, T.; REID, P. *Physical Chemistry*. 3. ed. [S.l.]: Pearson, 2013. Complete chapter on chemical kinetics and mechanisms.
- ESPENSON, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. 2. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1995. Focused on complex reactions and kinetic hypotheses.
- FROST, A. A.; PEARSON, R. G. *Kinetics and Mechanism*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 1977. Includes steady-state approximation with many examples.
- HAMMOND, G. S. The theory of transition states. *Journal of the American Chemical Society*, v. 77, n. 2, p. 334–338, 1955.
- HILL, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. [S.l.]: Dover, 1986. Useful for the connection between kinetics and statistical thermodynamics.
- HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A. *Chemical Process Principles: Part III: Kinetics and Catalysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1967. Widely used in chemical engineering, with a practical approach.
- JENKINS, H. D.; WILDGOOSE, G. *Chemical Thermodynamics at a Glance*. [S.l.]: Blackwell Publishing, 1992. Contains a section on kinetics and chemical equilibrium.
- LAIDLER, K. J. *Chemical Kinetics*. 3. ed. [S.l.]: Harper & Row, 1987. Classic work on chemical kinetics and reaction mechanisms.
- LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. 6. ed. [S.l.]: LTC, 2010. Reference book in physical chemistry, with a rigorous treatment.

MARON, S. H.; LANDO, J. B. *Physical Chemistry*. [S.l.]: LTC, 2002. Classical and detailed treatment of kinetics.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. 2. ed. [S.l.]: LTC, 2017. Strong mathematical approach, ideal for hypotheses such as the steady-state approximation.

TROUTON, N. T. *Modern Physical Chemistry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2021. Updated sections on reaction kinetics in gas phase and solution.