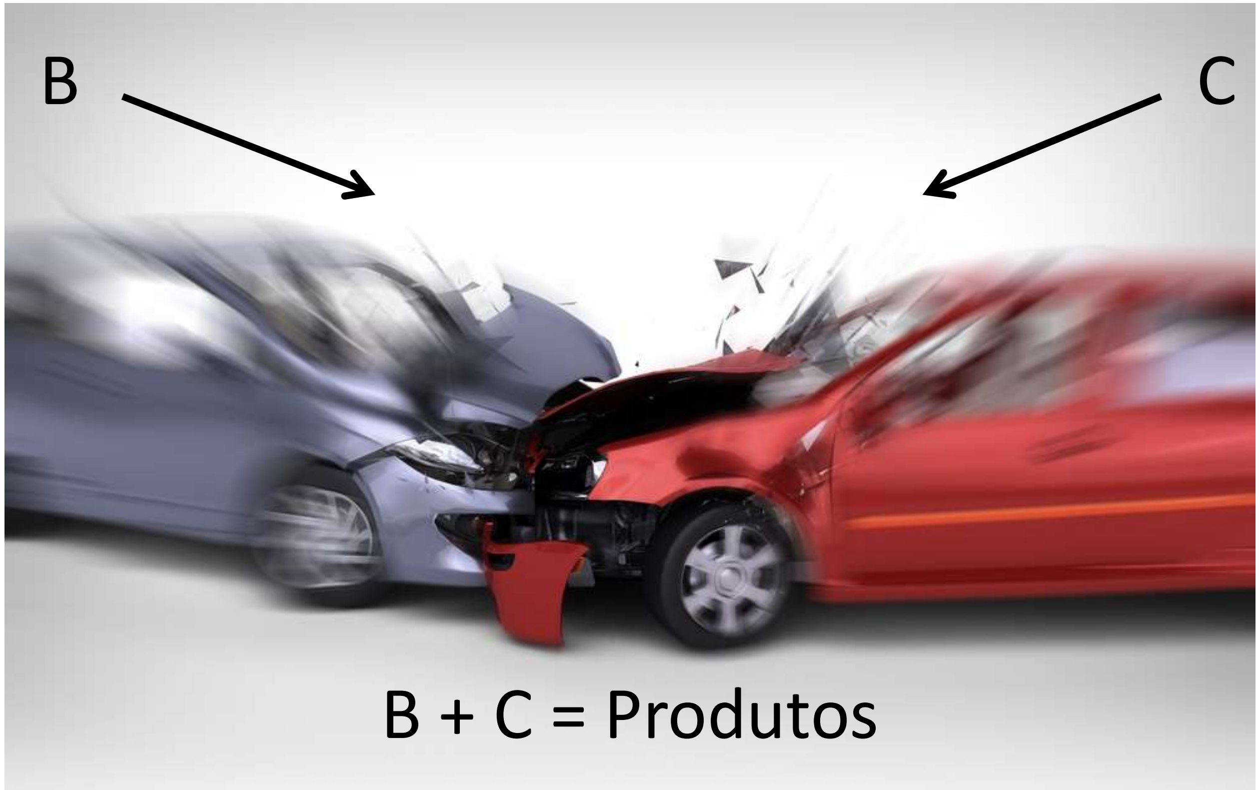
Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

Reações químicas – interpretação molecular

Velocidade e colisões



Queremos obter:

$$v = k(T)[b][c]$$

$$k(T) = A\, e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Frequência de reação máxima

Dependência energética

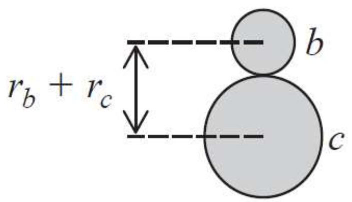
Fator pré-exponencial de Arrhenius
Relação com energia de ativação

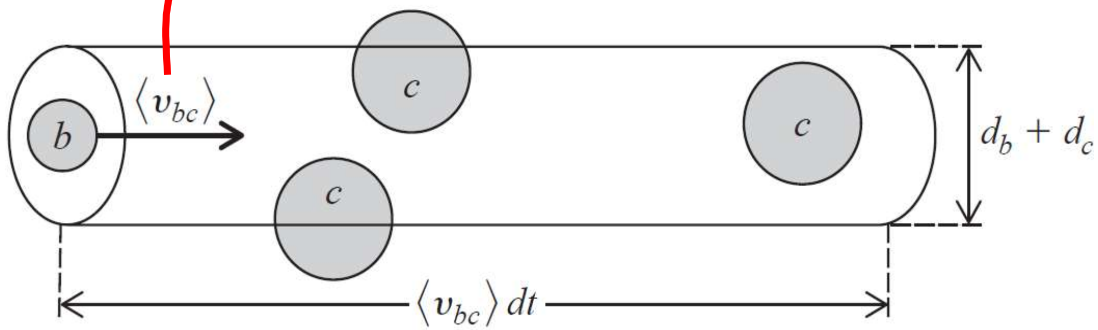
Moléculas em movimento

http://reblind.com.br/maioria-das-colisoes-acontece-nas-quartas-feiras-aponta-levantamento

Colisão B + C

Movimento relativo a c





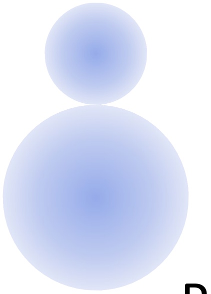
Esferas rígidas!

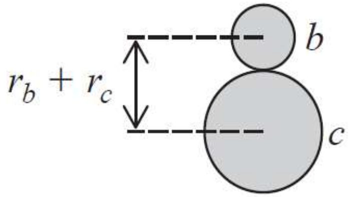
$z_b(c) \equiv$ Frequência de colisão de uma molécula de b com moléculas de c

$Z_{bc} \equiv$ Frequência de colisão total de b com c por unidade de volume

Colisão B + C

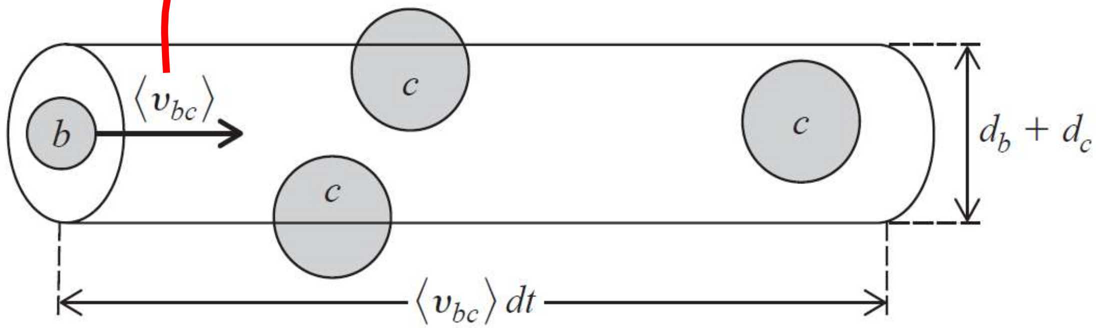
Seção de choque!





Parâmetro de impacto depende do modelo!

Movimento relativo a c



Distância percorrida por b em dt

Quantos c's existem no volume definido?

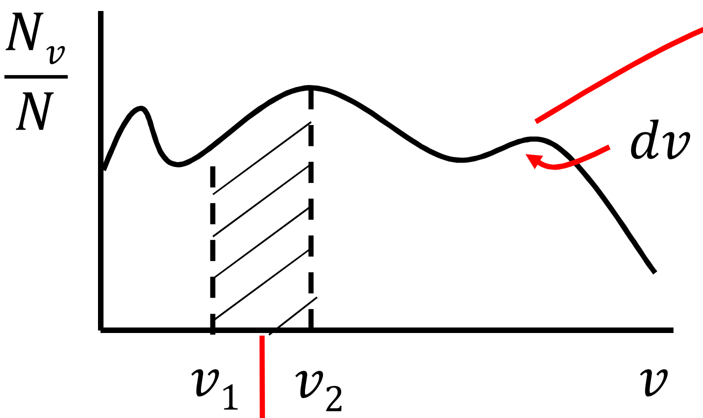
$$(V_{\rm cyl}/V)N_c$$ Distribuição uniforme

$$z_b(c) = (V_{\rm cyl}/V)N_c/dt$$

$$z_b(c) = (N_c/V)\pi(r_b + r_c)^2\langle v_{bc}\rangle$$

Distribuição de velocidades

Quantas moléculas tem velocidade de v a v+dv?



$$\frac{N_v}{N} = G(v)$$

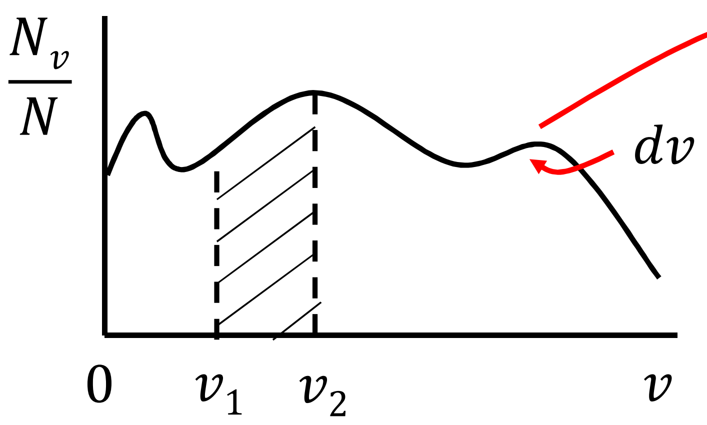
Densidade de probabilidade: probabilidade de achar moléculas com velocidade de v a v+dv por unidade de velocidade

$$\Pr(v_1 \leq v \leq v_2) = \int_{v_1}^{v_2} G(v)\, dv$$

Probabilidade de achar moléculas com velocidade de v_1 a v_2

Distribuição de velocidades

Quantas moléculas tem velocidade de v a v+dv?



$$\frac{N_v}{N} = G(v)$$

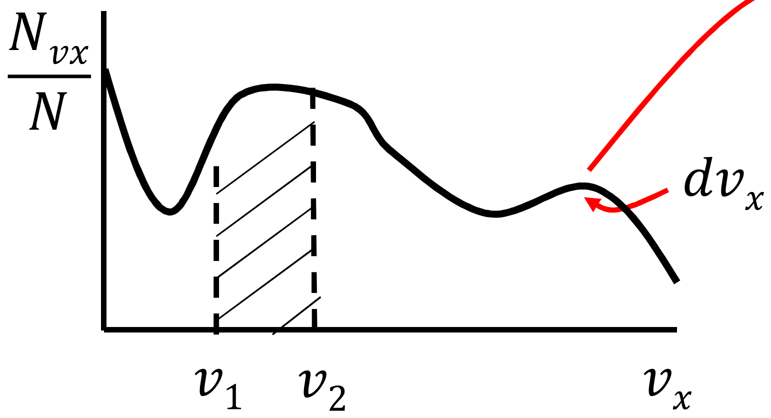
$$\Pr(v_1 \le v \le v_2) = \int_{v_1}^{v_2} G(v)\, dv$$

Condição de contorno: $\int_0^{\infty} G(v)\, dv = 1$ Por que?

Podemos escrever uma distribuição
somente para uma direção?

Distribuição de velocidades

Quantas moléculas tem velocidade de v a v+dv?



$$\frac{N_{vx}}{N} = g(v_x)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)\, dv_x = 1$$

Mesma função para x, y e z

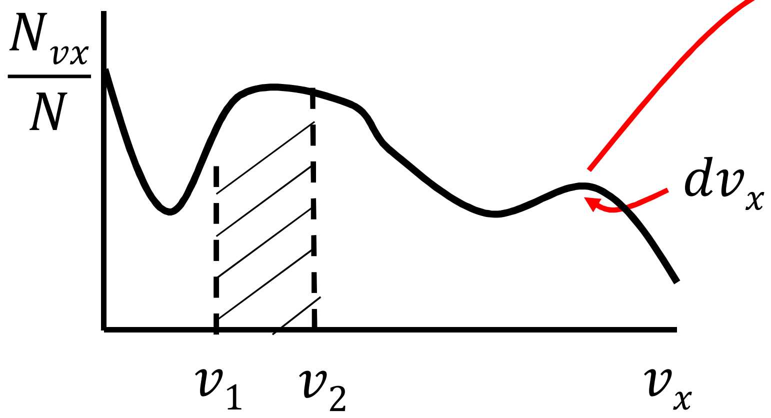
Logo,

$$dN_{v_x v_y v_z}/N = g(v_x)g(v_y)g(v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$$

Probabilidade de encontrar moléculas com v entre v e v+dv

Valor médio

Quantas moléculas tem velocidade de v a v+dv?



$$\frac{N_{vx}}{N} = g(v_x)$$

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x)\, dv_x$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x)\, dv_x \qquad g = \left(\frac{-b}{2\pi}\right)^{1/2} e^{bv_x^2/2}$$

Levine – Physical Chemistry – sexta edição – Capítulo 14

Valor médio de v_x^2

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x)\, dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \left(\frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2} e^{b v_x^2/2}\, dv_x$$

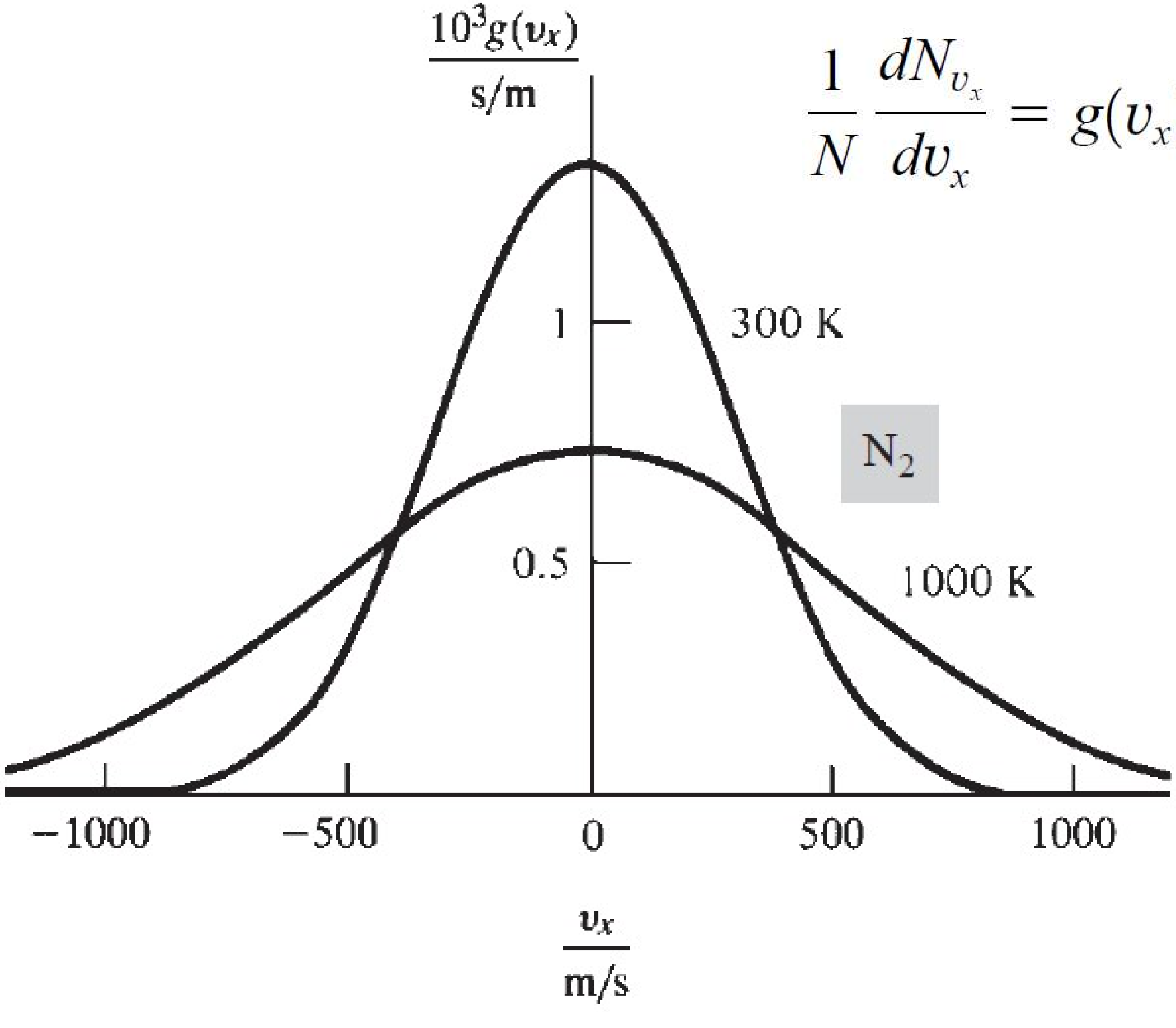
$$\langle v_x^2 \rangle = 2\left(\frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{bx^2/2}\, dx = 2\left(\frac{-b}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{2!\, \pi^{1/2}}{2^3 1! (-b/2)^{3/2}} = \frac{1}{-b}$$

Como $\langle v_x^2 \rangle = kT/m$, $-1/b = kT/m$ e $b = -m/kT.$

$$\boxed{\frac{1}{N} \frac{dN_{v_x}}{dv_x} = g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m v_x^2/2kT}}$$

Distribuição de velocidades (v_x)

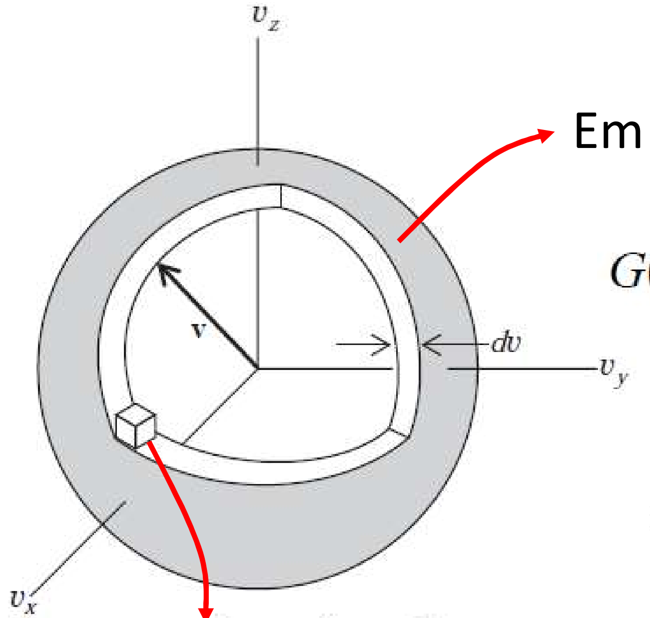
$$\frac{1}{N}\frac{dN_{v_x}}{dv_x} = g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$



Compondo G(v) por g(v_i)

$$\frac{1}{N}\frac{dN_{v_x}}{dv_x} = g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z = (m/2\pi kT)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$



$dv_x\,dv_y\,dv_z$

Em toda a casca:

$$G(v)\,dv = \sum_{\text{shell}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \sum_{\text{shell}} dv_x\,dv_y\,dv_z$$

Obtendo G(v)

$$G(v)\,dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \underbrace{\sum_{\text{shell}} dv_x\,dv_y\,dv_z}_{\text{Volume da casca}}$$

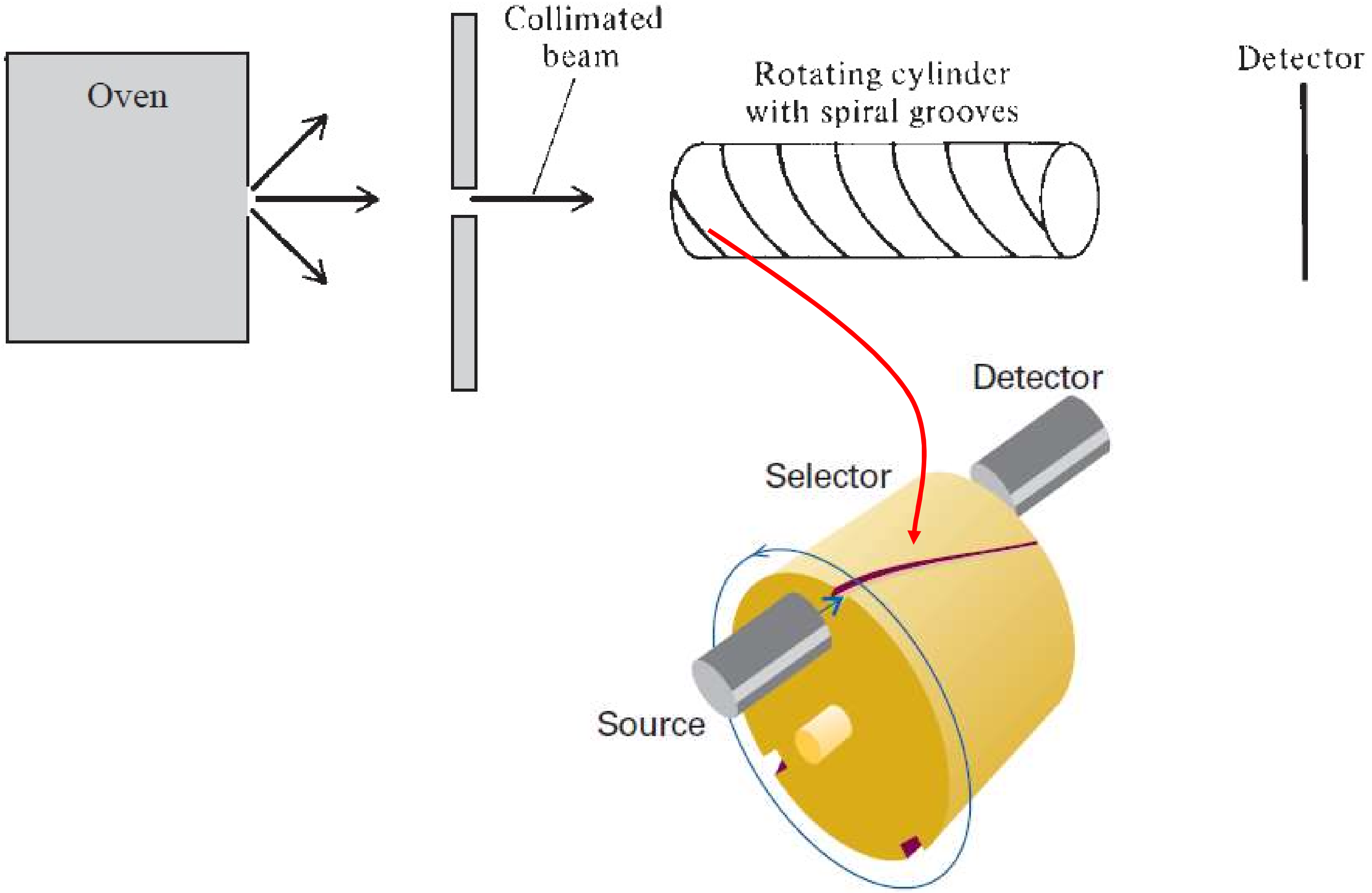
Volume da casca: $\frac{4}{3}\pi(v+dv)^3 - \frac{4}{3}\pi v^3 =$

$$= \frac{4}{3}\pi[v^3 + 3v^2\,dv + 3v\,(dv)^2 + (dv)^3] - \frac{4}{3}\pi v^3 = 4\pi v^2\,dv$$

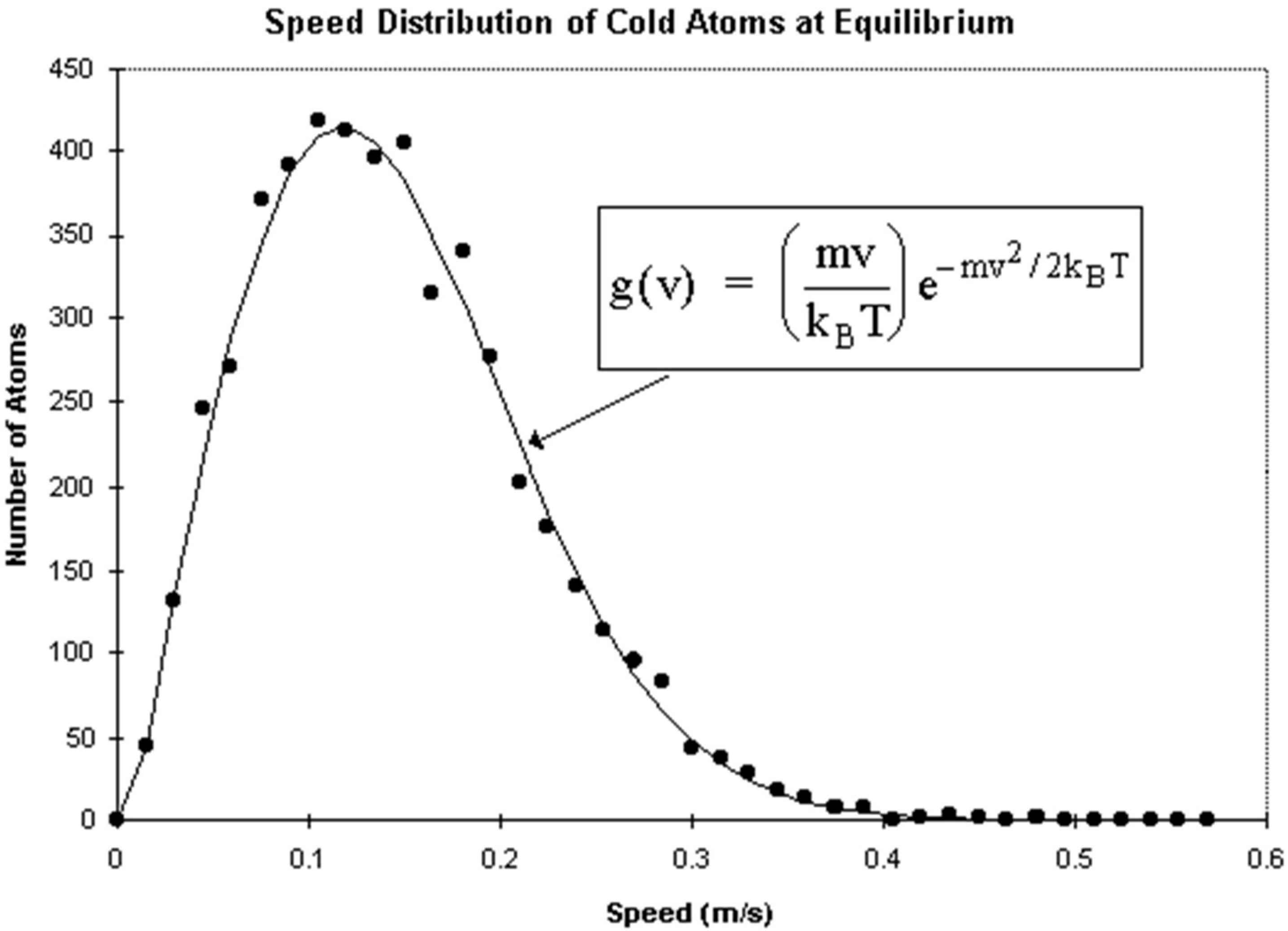
Distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\boxed{\frac{dN_v}{N} = G(v)\,dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} 4\pi v^2\,dv}$$

Comparação experimental



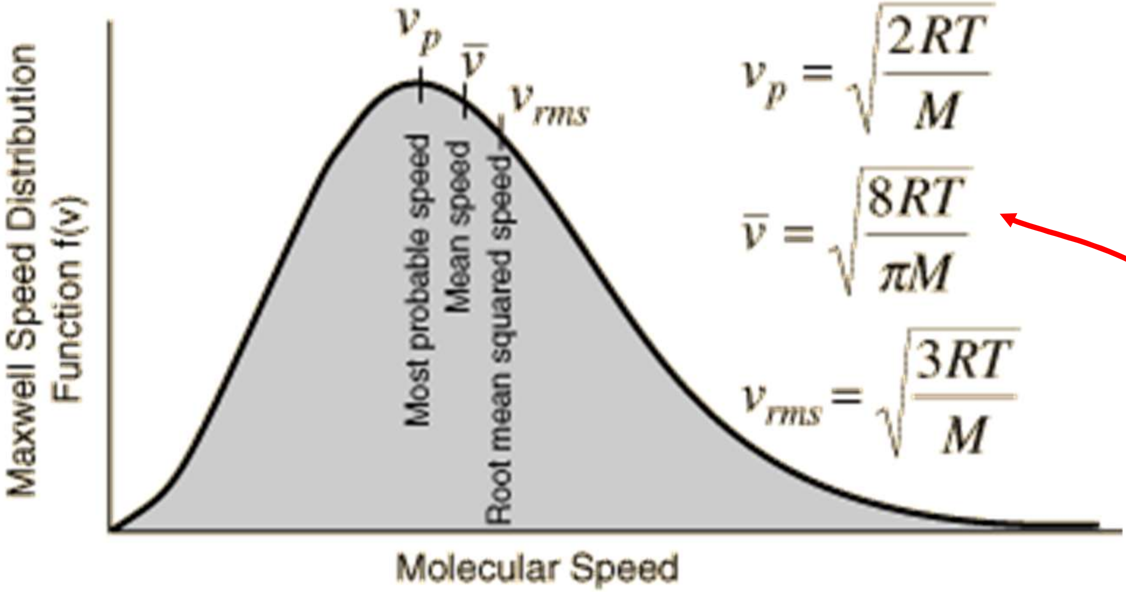
Distribuição de velocidades



http://webphysics.davidson.edu/alumni/jocowan/honors/section3/simulate.htm

Médias de velocidade

$$v_{\rm rms} \equiv \langle v^2 \rangle^{1/2} \qquad f(v) = 4\pi\left[\frac{M}{2\pi RT}\right]^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left[\frac{-Mv^2}{2RT}\right] \qquad m/k = M/R$$



$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

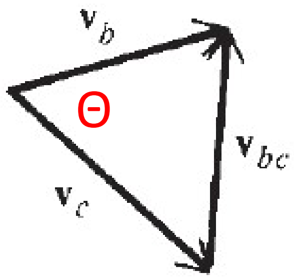
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

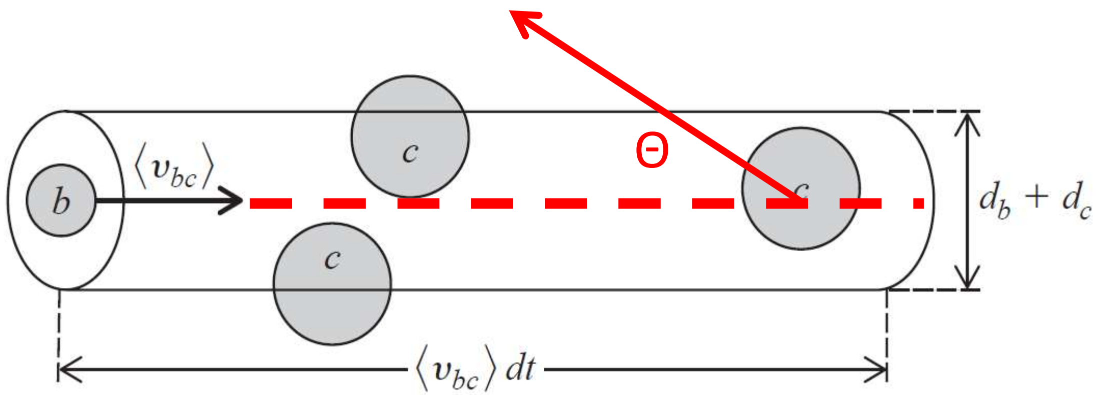
$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\boxed{< v > = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}}$$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v G(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^3\, dv$$

Velocidade relativa





Se <Θ> = 90º

$$\langle v_{bc}\rangle^2 = \langle v_b\rangle^2 + \langle v_c\rangle^2, \boxed{< v > = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}}$$

$$\langle v_{bc}\rangle^2 = 8RT/\pi M_b + 8RT/\pi M_c$$

$$z_b(c) = (N_c/V)\pi(r_b + r_c)^2\langle v_{bc}\rangle$$

Frequência de colisão total

$$\langle v_{bc}\rangle^2 = 8RT/\pi M_b + 8RT/\pi M_c$$

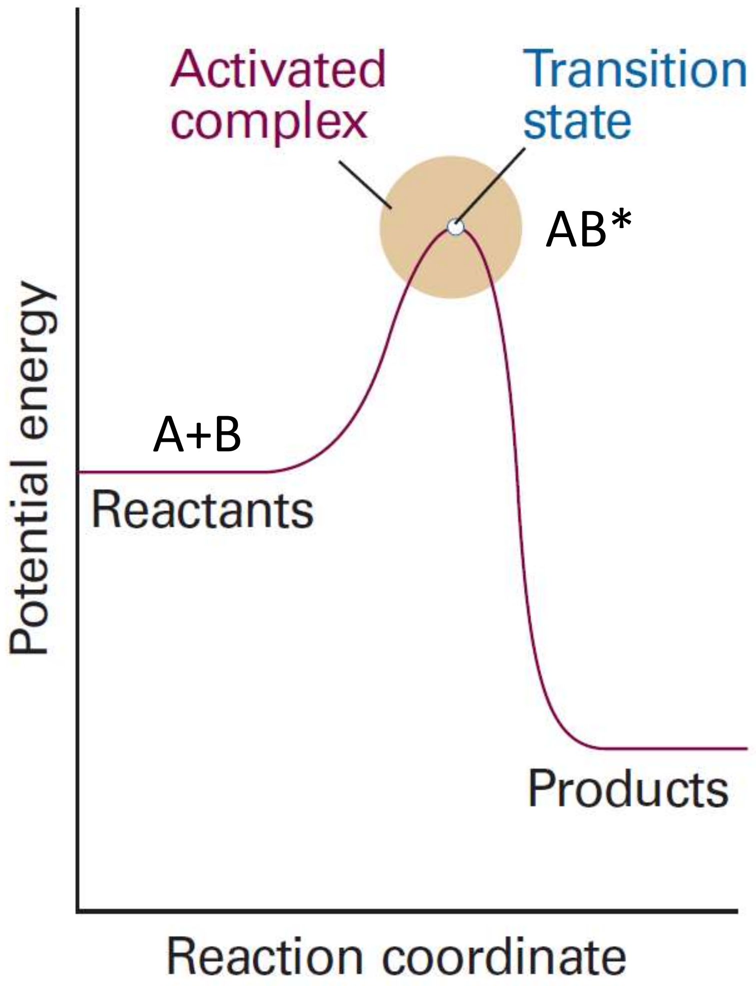
$$z_b(c) = \pi(r_b + r_c)^2[\langle v_b\rangle^2 + \langle v_c\rangle^2]^{1/2}(N_c/V)$$

$$z_b(c) = \pi(r_b + r_c)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2}\frac{N_c}{V}$$

$$Z_{bc} = N_b z_b(c)/V$$ Colisões para todos os b's por volume

$$\boxed{Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{N_b}{V}\right)\left(\frac{N_c}{V}\right)}$$

Origem da barreira energética



$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$v = k(T)[b][c]$$

Colisões aumentam com T (A ∝ T)

Limite mínimo de energia para reação ocorrer

$$\boxed{Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2 \left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2} \left(\frac{N_b}{V}\right)\left(\frac{N_c}{V}\right)}$$

$$v = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}[b][c]$$

Aumento das colisões com temperatura

$$\boxed{Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b}+\frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{N_b}{V}\right)\left(\frac{N_c}{V}\right)}$$

Aumento das colisões não corresponde a um aumento de constante de velocidade proporcional

$$v = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}[b][c]$$

Maioria das colisões não é efetiva

$$\frac{N_{ativada}}{N_{desativada}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

Relação entre dois estados é dada pela diferença de energia

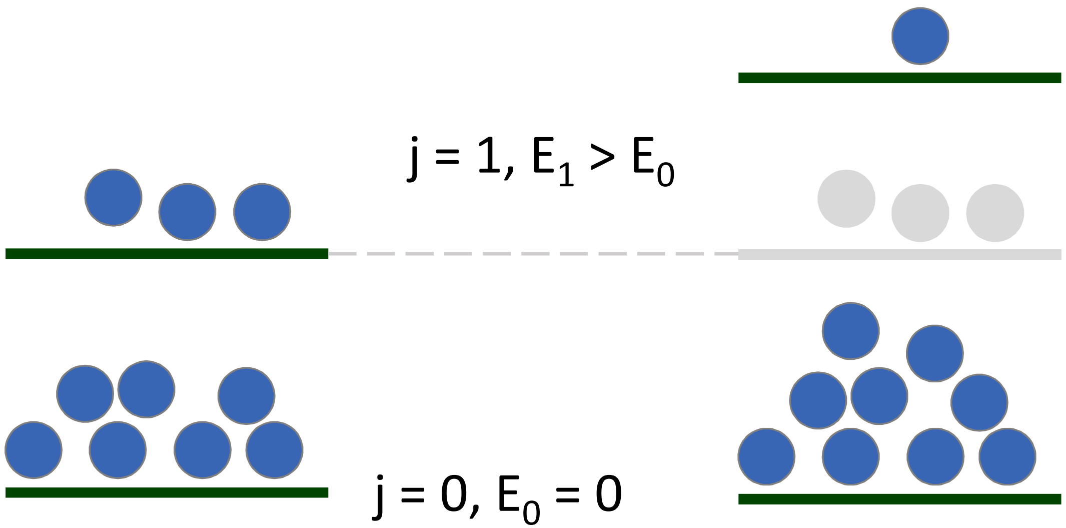
Nesse caso:

G(v) $\propto e^{-\frac{mv^2}{kT}}$

Fator de Boltzmann

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

Relação entre dois estados é dada pela diferença de energia

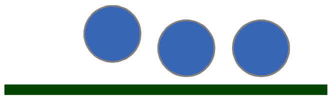


Qual a probabilidade de achar um elemento em um estado de energia E_j?

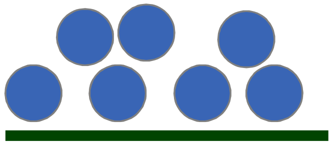
$$p_j = e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Fator de Boltzmann

Fator de Boltzmann



j = 1, $E_1 > E_0$ $\qquad p_1 < 1$



j = 0, $E_0 = 0$ $\qquad p_0 = 1$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

$$p_j = e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

$$Q = \sum_{j=0}^{n} p_j \qquad P_j = \frac{N_j}{N} = \frac{1}{Q} p_j$$

Função de partição

Relação com Arrhenius

B + C = Produtos

$$\frac{dB}{dt} = -k[B][C], \quad k = A\, e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \Rightarrow \quad \frac{dB}{dt} = -A\, e^{\frac{-Ea}{RT}}[B][C],$$

$$\frac{dB}{dt} = -\,Z_{bc}\; e^{\frac{-E}{RT}} = -\underbrace{\boxed{\sigma Z}}_{Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{N_b}{V}\right)\left(\frac{N_c}{V}\right)} e^{\frac{-E}{RT}}\left(\frac{N_b}{V}\right)\left(\frac{N_c}{V}\right)$$

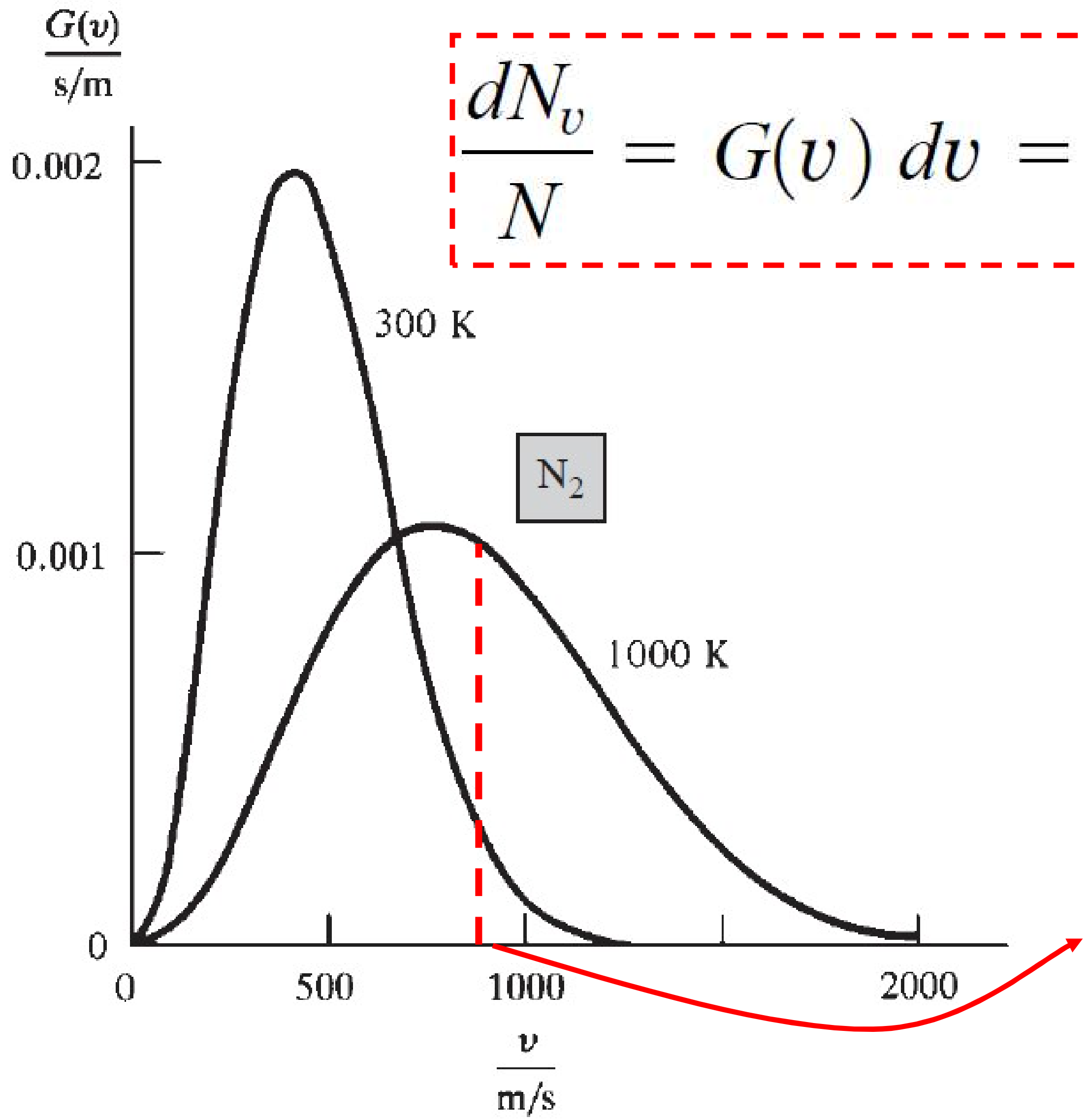
$$A = \sigma Z$$

Taxa de colisões totais

$$\boxed{Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{N_b}{V}\right)\left(\frac{N_c}{V}\right)}$$

Efeito da temperatura

$$\frac{dN_v}{N} = G(v)\,dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} 4\pi v^2\,dv$$



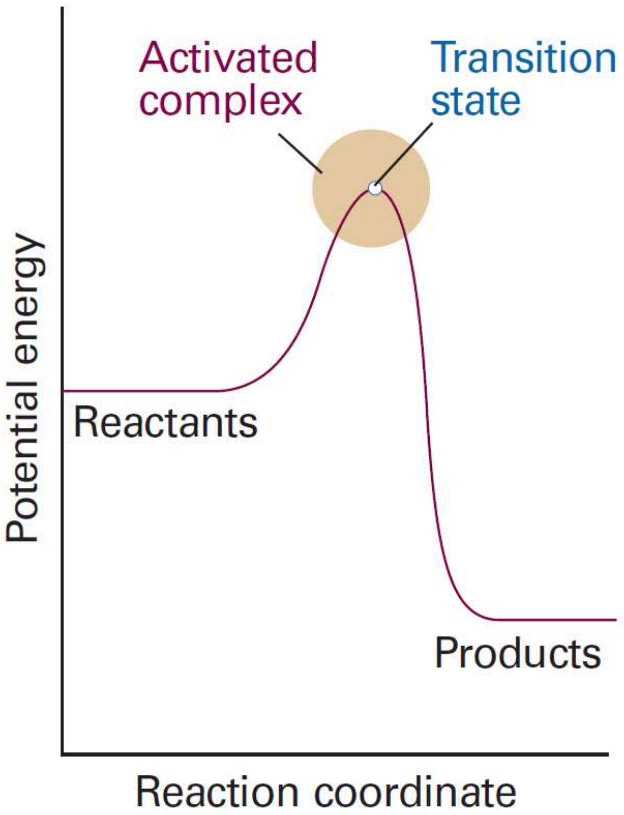
Queda exponencial proporcional a Energia/T

Suponha v para $E_{tr} = Ea$

E_a não é energia mínima para reação

Eq. de Arrhenius

$$k = A\, e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad k = \sigma Z e^{\frac{-E}{RT}}$$



$$\frac{N_{ativada}}{N_{desativada}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

Nesse caso:

$G(v) \propto e^{-\frac{mv^2}{kT}}$

Velocidade da reação depende da fração de moléculas com energia maior que E_a!

- Cinética fenomenológica
    - Cálculo das concentrações no tempo
    - Lei de velocidade – ordem de reação
    - Determinação experimental (reações rápidas)
    - Efeito da temperatura
- Mecanismos de reação
    - Mecanismos complexos
        - Saber escrever taxa de variação para qualquer mecanismo complexo proposto
        - Aproximações e métodos de resolução
    - Teoria do estado de transição
        - relação cinética/termodinâmica