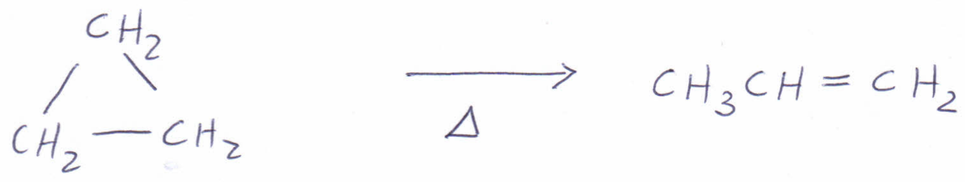
REAÇÕES UNIMOLECULARES

FASE GÁS



CICLOPROPANO PROPILENO

FASE LÍQUIDA

$$R_1-O-O-R_2 \xrightarrow[\Delta]{} R_1-\dot{O} + R_2-\dot{O}$$

CARACTERÍSTICA: QUEBRA DE LIGAÇÃO FRACA.

QUESTÃO: COMO ISTO OCORRE ?

HIPÓTESE LINDEMANN - CHRISTIANSEM

MECANISMO: ENERGIZAÇÃO A PARTIR DE COLISÕES BIMOLECULARES

$$\left\{ \begin{array}{l} A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A \quad \text{(TRANS. ENERGIA)} \\ A^* \xrightarrow{k_2} P \quad \text{(PRODUTOS DE TRANSF.)} \end{array} \right.$$

A^*: MOLÉCULA ENERGIZADA

RESOLUÇÃO: HIPÓTESE ESTADO ESTACIONÁRIO

VELOCIDADE $v = k_2[A^*]$ (1)

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] \simeq 0$$

ASSIM $[A^*]_{ss} = \dfrac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$ (2)

$$\boxed{v = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}} \quad (3)$$

LIMITES v ?

LIMITES

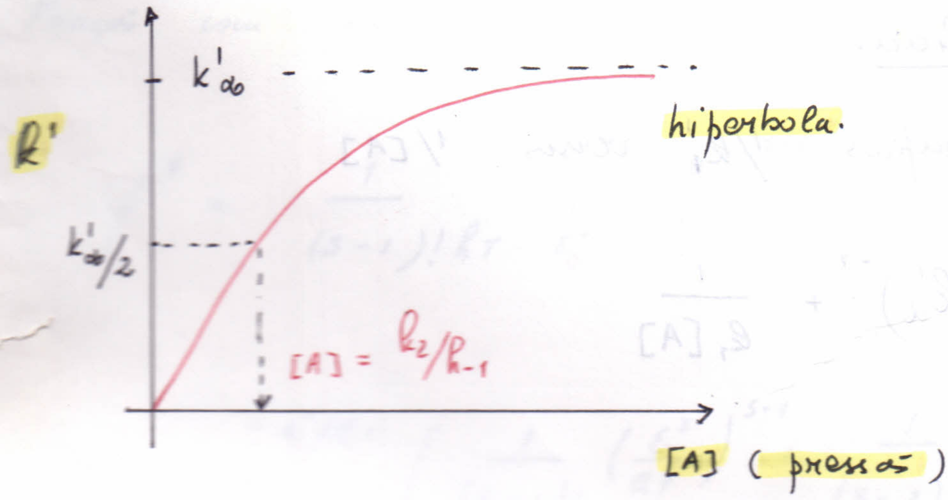
$$k_{-1}[A] \gg k_2 \Rightarrow v \simeq k'_\infty [A]$$ (1.ª ordem)

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

$$k_2 \gg k_{-1}[A] \Rightarrow v = k_1 [A]^2$$ (2.ª ordem)

constante de velocidade k'

$$k' = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}[A] + k_2}$$



$k' = k'_\infty/2$ quando $k_{-1}[A] = k_2$

$$[A]_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{k'_\infty}{k_1}$$

OBS k'_∞ medido experimentalmente.

$k_1 \Rightarrow$ calculado pela teoria de colisões

$$k_1 = z_1 e^{-\varepsilon_1/kT}$$

experimental

$$[A]_{1/2} = k'_\infty / k_1$$

comparativo

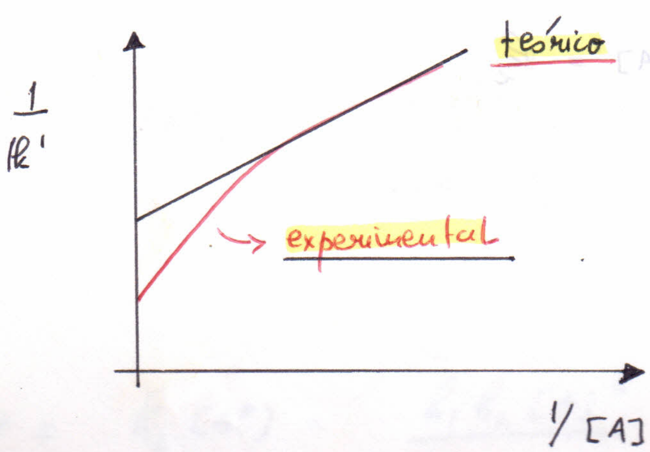
experimental

conclusão : $k_1 \gg z_1 e^{-\varepsilon_1/kT}$ (1.º ponto de discordância)

2.º ponto de discordância.

Comparando gráficos $1/k'$ versus $1/[A]$

teoria : $$\frac{1}{k'} = (k'_\infty)^{-1} + \frac{1}{k_1[A]}$$



TRATAMENTO DE HINSHELWOOD.

$\boxed{k_1 = z\, e^{-\varepsilon_1/kT}}$ unicamente se a energia é distribuida entre dois graus de liberdade.

molécula A $\Rightarrow$ conjunto de s osciladores. $\boxed{3n-5}$

n = nº átomos

" considerações dos graus de liberdade internos "

Fração de moléculas (A) com energia entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$

$$\frac{dN_A}{N_A} = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1}\frac{1}{kT}\, e^{-\varepsilon/kT}\, d\varepsilon$$

Fração com energia $\varepsilon \geq \varepsilon_0^*$

$$f^* = \frac{1}{(s-1)!\,kT}\int_{\varepsilon_0^*}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{s-1} e^{-\varepsilon/kT}\, d\varepsilon$$

$$f^* = e^{-\varepsilon_0^*/kT}\left[\frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_0^*}{kT}\right)^{s-1} + \frac{1}{(s-2)!}\left(\frac{\varepsilon_0^*}{kT}\right)^{s-2} + \dots + 1\right.$$

$\varepsilon^*/kT \gg 1$

$$\boxed{f^* \simeq \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_0^*}{kT}\right)^{s-1} e^{-\varepsilon_0^*/kT}}$$

conclusão parcial

fator de frequência da teoria de colisões.

$$k_1 = Z_1 f^*$$

$$k_1 = Z_1 \underbrace{\frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon_0^*}{kT}\right)^{s-1}}_{\text{fator adicional}} e^{-\varepsilon_0^*/kT}$$

$$\frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)^{s-1} \simeq 10^x \qquad x \simeq 4 - 6$$

---

① Dependência c/ a temperatura.

$$k_1 = T^{1/2}\left(\frac{1}{T}\right)^{s-1} e^{-\varepsilon_0^*/kT}$$

$$-k\frac{d\ln k_1}{d(1/T)} = +\varepsilon_a$$

$$\boxed{\varepsilon_0^* = \varepsilon_a + (s - 3/2)kT}$$

FALHAS DA TEORIA DE Hinshelwood.

Proc. R. Soc. (London) A113, 230 (1927)

a) Número de graus de liberdade s é unicamente da ordem da metade dos modos vibracionais

$$s \simeq \frac{3N-5}{2} \; ?$$

b) $$k'_\infty = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_2 \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\varepsilon_0^*}{kT}\right)^{s-1} e^{-\varepsilon_0^*/kT}$$

forte dependência c/ T

$s > 8$

Então é previsto uma forte dependência do fator pre exponencial de k'_∞ com T o que não ocorre experimentalmente.

c) $1/k'$ é ainda linear

TEORIA DE RRK(M)

RICE - RAMSBERGER - KASSEL - (MARCUS)

$$\begin{cases} A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1(\varepsilon_0^*)}{\rightleftharpoons}} A^* + A & \text{ENERGIZAÇÃO POR TRANSF. ENERGIA} \\ A^* \xrightarrow{k_2(\varepsilon^*)} A^{\ddagger} \longrightarrow \mathbb{P} \text{ (PRODUTOS)} \end{cases}$$

ALOCAÇÃO ε^* NO MODO ATIVO

$$\boxed{k = \int_{\varepsilon_0^*}^{\infty} \frac{k_2(\varepsilon^*)\, f(\varepsilon^*)\, d\varepsilon^*}{1 + k_2(\varepsilon^*)/k_{-1}[A]}}$$

$$f(\varepsilon^*)d\varepsilon^* = \frac{1}{(s-1)!}\left(\frac{\varepsilon^*}{kT}\right)^{s-1} \frac{1}{kT}\, e^{-\varepsilon^*/kT}\, d\varepsilon^*$$

(PROBABILIDADE DE ENCONTRAR s OSCILADORES FRACAMENTE ACOPLADOS COM ENERGIA ENTRE ε^* e $\varepsilon^* + d\varepsilon^*$)

$$k_2(\varepsilon^*) = k^{\ddagger}\left(\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_0^*}{\varepsilon^*}\right)^{s-1} \qquad k^{\ddagger} = \left(\frac{kT}{h}\right)\frac{q^{\ddagger}}{q_r}$$