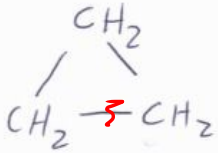
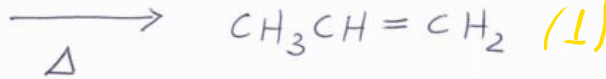


# REAÇÕES UNIMOLECULARES

## FASE GÁS



CICLOPROPANO



PROPILENO

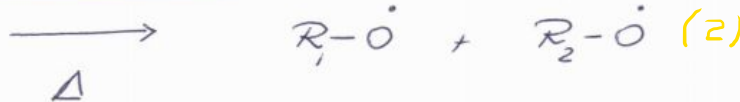
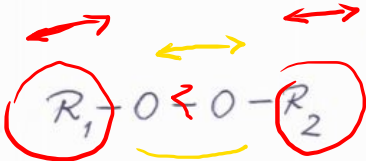
$$E_m = E_c + E_v + E_z$$

TRANSF.

ENERGIA

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} kT$$

## FASE LÍQUIDA

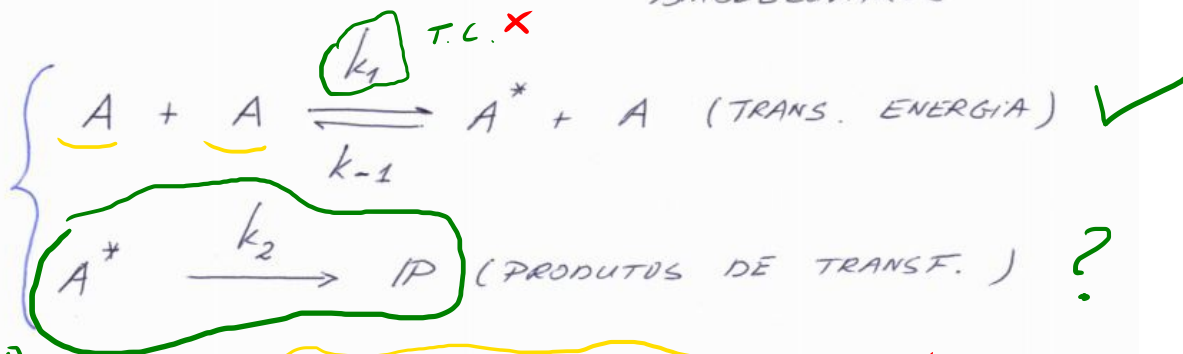


CARACTERÍSTICA: QUEBRA DE LIGAÇÃO FRACA.

QUESTÃO: COMO ISTO OCORRE ?

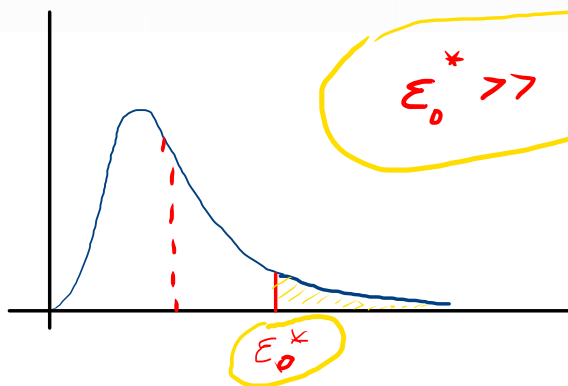
# HIPÓTESE LINDEMANN - CHRISTIANSEN

MECANISMO: ENERGIZAÇÃO A PARTIR DE COLISÕES  
BIMOLECULARES



INCOMPLETO

$A^*$ : MOLÉCULA ENERGIZADA  $E^*$



$$E_0^* \gg RT$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} RT$$

RESOLUÇÃO = HIPÓTESE ESTADO ESTACIONÁRIO

$$\text{VELOCIDADE } v = k_2 [A^*] \quad (1)$$

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

$$\text{ASSIM } \underline{\underline{[A^*]_{ss}}} = \frac{k_1 [A]^{\textcircled{2}}}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (2)$$

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

## LIMITES

ALTA PRESSÃO

$$k_{-1}[A] \gg k_2 \Rightarrow v \approx k_2' [A] \quad (1^\circ \text{ ordem}) \quad \checkmark$$

$$k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 K = k_2'$$

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

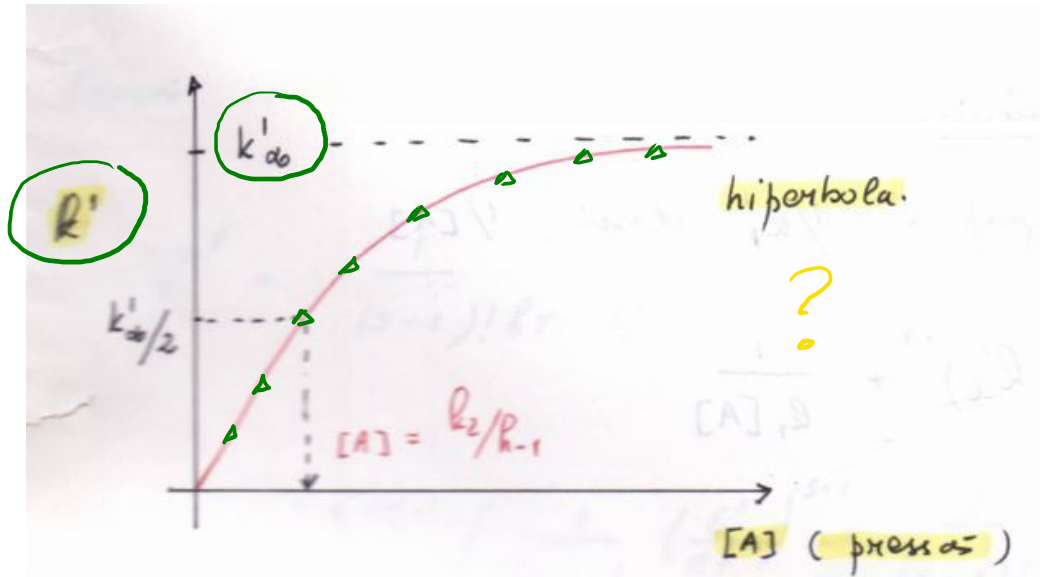
BAIXA PRESSÃO

$$k_2 \gg k_{-1}[A] \Rightarrow v = k_1 [A]^2 \quad (2^\circ \text{ ordem}) \quad \checkmark$$

constante de velocidade  $k' \Rightarrow v = k' [A] \quad \checkmark$

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

(UNIMOLECULAR)



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

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

Obs  $k'_{obs}$  medido experimentalmente. ✓

$k_1 \Rightarrow$  calculado pela teoria de colisões ✓

$$k_1 = z_1 e^{-E_1/RT}$$

$Z_1$ : FATOR FREQ  
 $E_1^* = ?$

$$E_1^* \downarrow \sim k_1 \sim k_1^{col}$$

experimental

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

comparativo

experimental

conclusões:  $k_1 \gg z_1 e^{-E_1/RT}$  (1.º ponto de discordância) ✓

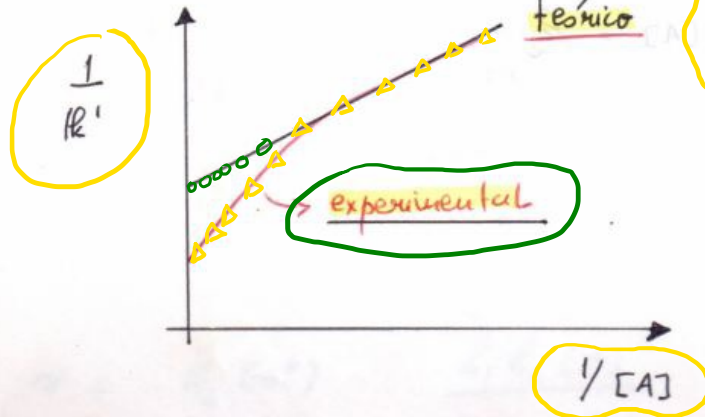
MEDIDO

2º ponto de discordância.

Comparando graficos  $1/k_1'$  versus  $1/[A]$

teoria:

$$\frac{1}{k_1'} = (k_1')^{-1} + \frac{1}{k_1 [A]}$$



FALHA EM

ALTAS

PRESSÕES

## TRATAMENTO DE HINSHELWOOD.

$$k_1 = z e^{-\epsilon_1 / kT}$$

unicamente se a energia  $e^{-$

distribuída entre dois graus de liberdade.

molécula A  $\Rightarrow$  conjunto de  $s$  osciladores.  
" consideramos dos graus de liberdade  
internos "

$$3n - 5$$

$n = n^{\circ}$  átomos

Fraca de moléculas (A) com energia entre  $E$  e  $E + dE$

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



Fragsz com energia  $\epsilon \geq \epsilon_0^*$

$$f^* = \frac{1}{(s-1)! kT} \int_{\epsilon_0^*}^{\infty} \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{s-1} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

$$f^* = e^{-\epsilon_0^*/kT} \left[ \underbrace{\frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_0^*}{kT}\right)^{s-1}}_{1^a} + \underbrace{\frac{1}{(s-2)!} \left(\frac{\epsilon_0^*}{kT}\right)^{s-2}}_{2^b} + \dots + 1 \right]$$

$$\epsilon_0^*/kT \gg 1$$

$$f^* \approx \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_0^*}{kT}\right)^{s-1} e^{-\epsilon_0^*/kT}$$

condições parciais

fator de frequência da teoria de colisões. ?

$$k_1 = z_1 f^*$$

$$k_1 = z_1 \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\epsilon_0^*}{RT} \right)^{s-1} e^{-\epsilon_0^*/RT}$$

fator adicional

$$\frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{\epsilon_0^*}{RT} \right)^{s-1} \approx 10^x \quad x \approx 4 - 6$$

Dependința c/ a temperaturii.

$$k_1 = T^{1/2} \left(\frac{1}{T}\right)^{s-1} e^{-\epsilon_0^*/kT}$$

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

ARRHENIUS

$\epsilon_a$

$s \in (3 - 12)$

$$\epsilon_0^* = \epsilon_a + (s - \frac{3}{2}) kT \quad \checkmark$$

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

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

b)  $k_{\infty}' = \frac{h_1 h_2}{h^{-1}} = k_2 \frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{\epsilon_0^*}{RT}\right)^{s-1} e^{-\epsilon_0^*/RT}$

forte dependência c/T

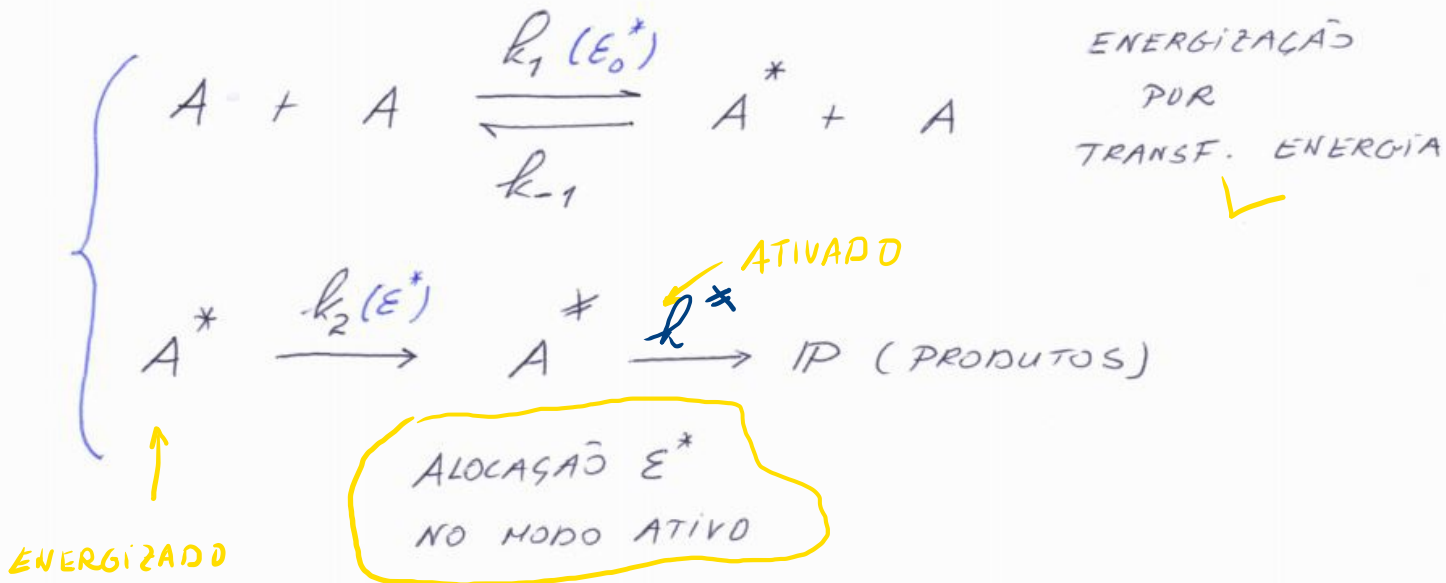
$s > 8$

Estas é prevista uma forte dependência da taxa pre exponencial de  $k_{\infty}'$  com  $T$  que não ocorre experimentalmente.

c)  $1/k'$  é ainda linear

# TEORIA DE RRK (M)

RICE-RANSBERGER-KASSEL - (MARCUS)



$$k = \int_{\epsilon_0^*}^{\infty} \frac{k_2(\epsilon^*) f(\epsilon^*) d\epsilon^*}{1 + k_2(\epsilon^*)/k_1[A]}$$

$$q_n \sim q^*$$

$$v^* = \frac{kT}{h}$$

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

$$k \approx \frac{kT}{h} \sim 10^{13} s^{-1}$$

(PROBABILIDADE DE ENCONTRAR S OSCILADORES

FRACAMENTE ACOPLADOS COM ENERGIA ENTRE

$\epsilon^*$  e  $\epsilon^* + d\epsilon^*$ )

TST  $q$

$\frac{h}{kT} \approx 0.16$  ps  
 $T = 298$  K  
 $1 \text{ ps} = 10^{-12}$  s

$$k_2(\epsilon^*) = k \left(\frac{\epsilon^* - \epsilon_0^*}{\epsilon^*}\right)^{s-1}$$

$$k = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{q}{q_n}$$

FUNÇÃO DE PARTIÇÃO

