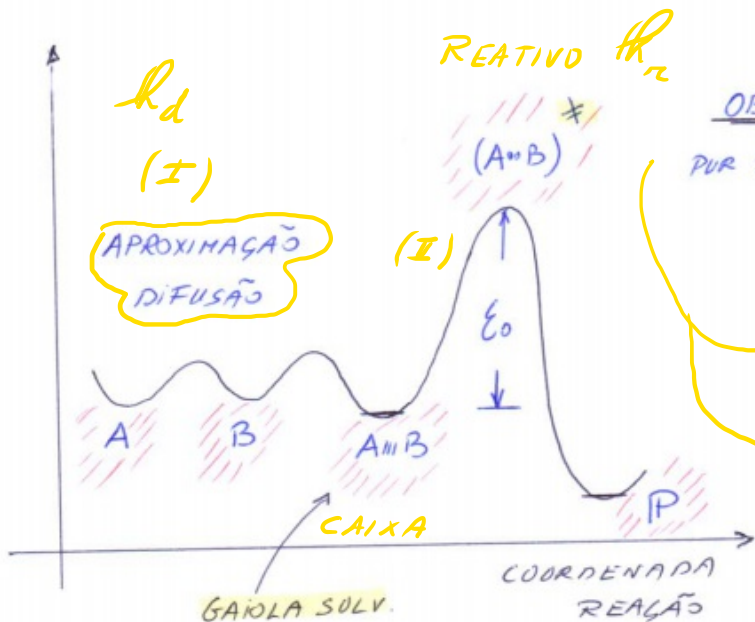
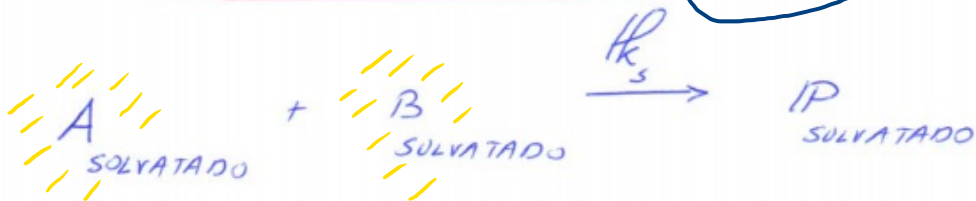


REAÇÃO EM SOLUÇÃO

(30)



OBS: OS NÍVEIS E
PUR TANTO E_0 DEPEDEM
DA SOLVATAÇÃO

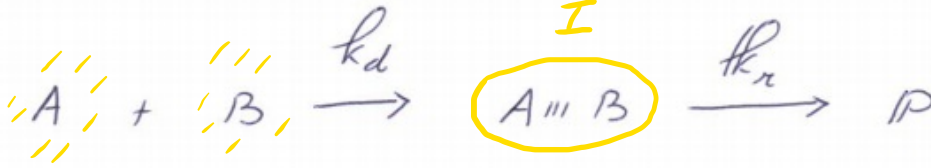
TEORIA DE MARCUS
(TRANSF. ELÉTRONS)

TEORIA DE
KRAMERS

i)  SOLVENTE COMO UM MEIO CONTÍNUO (CAMPO MÉDIO)

DIFUSÃO

REAÇÃO



TEMPOS

$\tau_d \propto 1/k_d$

$\tau_r \propto 1/k_r$

TST

ADITIVO

$\langle \tau \rangle = \tau_d + \tau_r = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} =$

$\frac{k_r + k_d}{k_d \cdot k_r}$

ou

$\langle k \rangle = 1/\langle \tau \rangle = \frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r}$

✓ (EE)

obs: $\langle k \rangle \equiv k_s$ (OBS)

$\frac{d[A]}{dt} = -k_s [A][B]$

LIMITES PARA A CONST DE VELOCIDADE
EM SOLUÇÃO

a) $k_d \gg k_r$ (DIFUSÃO MAIS RÁPIDA QUE REAÇÃO)

$$\langle R \rangle \Rightarrow k_r$$

PROCESSO LIMITADO POR
REAÇÃO

b) $k_r \gg k_d$ (DIFUSÃO LENTA COM REAÇÃO RÁPIDA)

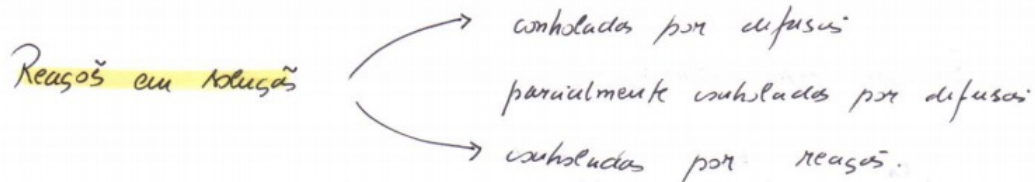
$$\langle R \rangle \Rightarrow k_d$$

PROCESSO LIMITADO POR
DIFUSÃO

MEDIDO

?

REAÇÕES CONTROLADAS POR DIFUSÃO



controlado reacional versus controlado difusional.

1.ª Lei da difusão (Lei de Fick)

fluxo $J = \frac{dn}{dt} =$ variação do n.º de moles dn no intervalo dt de partículas por uma área A (1)

$J = \frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$ (2) (fluxo e na direção de menor gradiente)

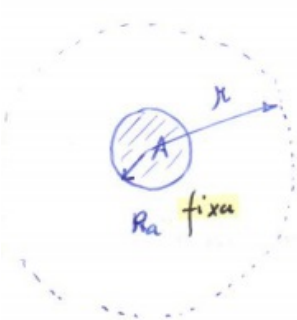
↑
coeficiente de difusão

↑
gradiente

↑
área



REAÇÃO ENTRE ESPÉCIES NÃO IÔNICAS (A e B)



r forma uma superfície a redor de A

$$A = 4\pi r^2$$

$$J_B = \frac{dn_B}{dt} = 4\pi r^2 D_B \left(\frac{dc_B}{dr} \right)_{(3)}$$

gradiente é tomado em referência a aumento de r

$c_B \equiv$ conc. local de moléculas de B ✓

$$\left(\frac{dc_B}{dn}\right) = \frac{J_B}{4\pi D_B r^2} \quad \text{integrando} \quad (4) \quad \checkmark$$

$$c_B = - \frac{J_B}{4\pi D_B r} + C' \quad (5) \quad \checkmark$$

condições de contorno \checkmark

$r = 0$ c_B é a conc. anaeróbica $[B]$

$$c_B = - \frac{J_B}{4\pi D_B r} + [B] \quad (6)$$

$c_B(r)$

Considerando mobilidade relativa

$$C_B = - \frac{J_B}{4\bar{D}_A + D_B} \kappa + [B]$$

(7)

VARIAÇÃO DE C_B COM κ (Ver figura transparente)

REAÇÕES CONTROLADAS TOTALMENTE POR DIFUSÃO

reação imediata quando $\kappa = \kappa_{AB} = d_{AB}$

$$d_{AB} \sim R_A + R_B \quad \checkmark$$

reação no 1º encontro.

$\kappa = d_{AB}$ (distância de contato) \Rightarrow $c_B = 0$

então:

$$J_B = 4\pi (D_A + D_B) d_{AB} [B] \quad (8)$$

velocidade de reação $r = J_B \cdot [A] \quad (9)$

SOMA COEF. DIFUSÃO

$R_A + R_B$

$$v = 4\pi (D_A + D_B) d_{AB} [A][B]$$

(10) VELOCIDADE

DE

REAÇÃO

$$v = k [A][B]$$

(11)

mol/L

$$k_D = 4\pi (D_A + D_B) d_{AB}$$

(12)

VÁLIDO NO ESTADO

ESTACIONÁRIO

CONCLUSÃO LIMITE DIFUSIONAL

$$D_i \text{ (m}^2 \text{s}^{-1}\text{)} \rightarrow$$

$$k_D = \text{m}^3 \text{s}^{-1} \times \bar{N} \times 1000 \equiv \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$$

i: A, B

mol L⁻¹ s⁻¹

Aplicações da eq. de Stokes ✓

$$(13) \quad D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad \left(\begin{array}{l} \text{aplicavel quando a molecula de} \\ \text{soluto e muito maior que as} \\ \text{de solvente} \end{array} \right)$$

η = viscosidade SOLVENTE

r_i = raio da partícula (especie i) (r_A ; r_B)

$$\underline{D_A + D_B} = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (14)$$

assumindo $d_{AB} = r_A + r_B$ ✓

$$k_D = \frac{2kT}{3\eta} \left(\frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \right) \quad \checkmark \quad (15)$$

Aplicações da eq. de Stokes ✓

$$(13) \quad D_i = \frac{kT}{6\pi\eta r_i} \quad \left(\begin{array}{l} \text{aplicavel quando a molecula de} \\ \text{soluto e muito maior que as} \\ \text{de solvente} \end{array} \right)$$

η = viscosidade SOLVENTE

r_i = raio da partícula (especie i) (r_A ; r_B)

$$\underline{D_A + D_B} = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (14)$$

assumindo $d_{AB} = r_A + r_B$ ✓

$$k_D = \frac{2kT}{3\eta} \left(\frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \right) \quad \checkmark \quad (15)$$

e no caso $\mu_A \approx \mu_B$

$$k_0 = \frac{8RT}{3\eta} \quad (16)$$

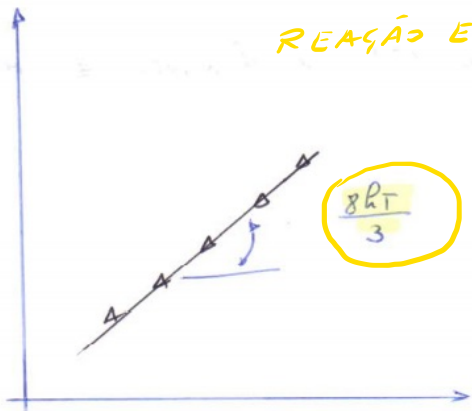
$\left. \begin{matrix} \eta \\ RT \end{matrix} \right\} \text{CONHECIDOS}$

$H_2O \quad 25^\circ C$

$k_0 \approx 7 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ALTO

VALOR MÁXIMO DE REAÇÃO EM $H_2O \sim 25^\circ C$

k_d



$\frac{8RT}{3} \text{ tga}$

$10^{10} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$1/\eta$



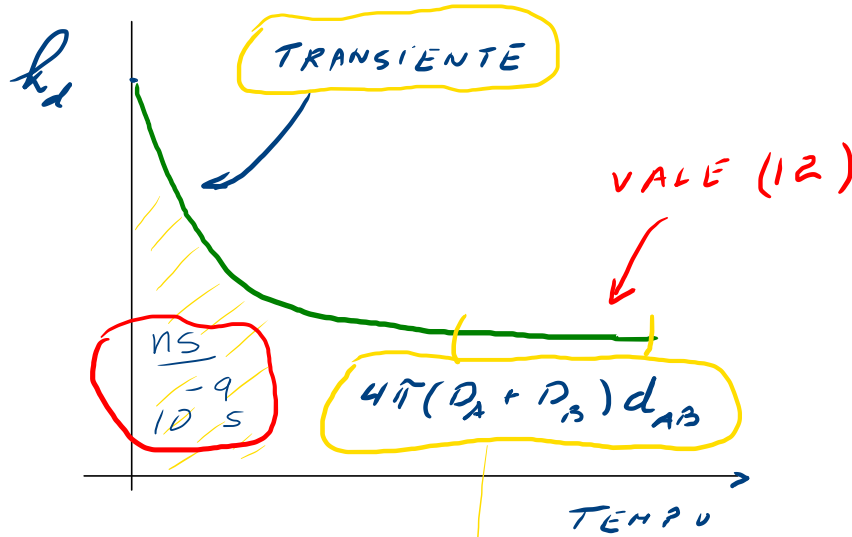
$$k_d \approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$[A] \sim 10^{-3} \text{ M}$$

$$k_d \cdot [A] = 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$1/k_d[A] = 10^{-7} \text{ s} = 0,1 \mu\text{s}$$

↑
RÁPIDO



VÁLIDO

PARA

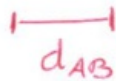
PARTÍCULAS

SEM POTENCIAL

DE INTERAÇÃO

CASO GERAL

INTERAÇÃO MOLECULAR A e B



SEJA $U = U_{AB}$ POTENCIAL INTERAÇÃO A e B

TRATAMENTO DE DEBYE - SMOLUCHOWSKI

NO ESTADO ESTACIONÁRIO

TRATAMENTO DE DEBYE - SMOLULHOWSKI

NO ESTADO ESTACIONÁRIO ✓

CASO ANTERIOR ESPÉCIES NEUTRA

$$\kappa_d = 4\pi(D_A + D_B)\lambda^{-1}$$

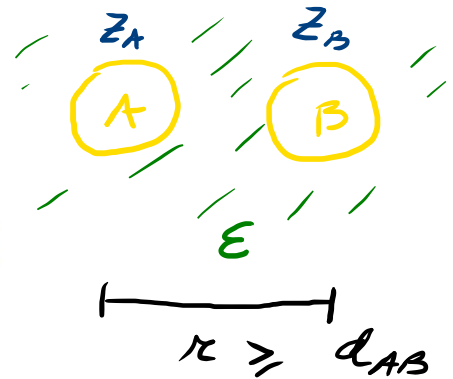
OBS

$$U = 0$$

$$\lambda^{-1} = d_{AB}$$

$$d_{AB} = R_A + R_B$$

$$\lambda = \int_{d_{AB}}^{\infty} \exp[U/RT] r^{-2} dr$$



NO CASO

$$U = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$$

(POTENCIAL COULOMB)

$$\frac{1}{r}$$

$$\kappa_d = 4\pi(D_A + D_B)d_{AB}^{-1} (\xi/RT)(\exp[\xi/RT] - 1)^{-1}$$

MULTIPLICATIVO

$$\xi = U(r = d_{AB}) \text{ CONST}$$

$Z_A Z_B$		$(\xi/kT)(\exp[\xi/kT] - 1)^{-1}$	h_d
0	NEUTRO*	1 ✓	—
-1	ATRATIVO	3,65	↑
-2			
1	REPULSIVO	0,106	↓
2			

$25^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}, d_{AB} \approx 200 \text{ pm} = 2 \text{ \AA}$ ✓

GAS (ISOTERMAS)

SOLVENTE

