GABARITO PROVA 2

(1) (i) $\Delta S^{\ddagger}$: Pela teoria (ex. 5 LISTA 2)

$$A = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left[\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} + m\right]$$

m = molecularidade

(no caso $m = 2$)

ASSIM:

$$\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) = \ln\left(\frac{A h}{kT}\right) - 2$$

$$\begin{cases} h = 6{,}626 \times 10^{-34} \; J \cdot K^{-1} \\ k = 1{,}38 \times 10^{-23} \; J \cdot s \end{cases}$$

$$\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) = \ln\left(\frac{A \times 4{,}8 \times 10^{-11}}{T}\right) - 2$$

$R = 8{,}314 \; J \, K^{-1} mol^{-1}$

CASO REAÇÃO 1

$$\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) = \ln\left(\frac{10^{10,5} \times 10^{-11} \cdot 4{,}8}{400}\right) - 2$$

SEM

-46

4

$$\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) = -7{,}57$$

$$\boxed{\Delta S^{\ddagger} \cong -63 \; J \, mol^{-1} K^{-1}}$$

CASO REAÇÃO 2

$$\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) = \ln\left(\frac{10^{8,8} \cdot 10^{-11} \times 4{,}8}{420}\right) - 2$$

SEM

-79

4

$$\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} = -11{,}54$$

$$\boxed{\Delta S^{\ddagger} \simeq -96 \; J \, mol^{-1} K^{-1}}$$

① (ii) FREQ. COLISÕES PARA MOLÉCULAS IDÊNTICAS

$$\sigma_{AB} = R_A + R_B$$

$$k_{\text{COLISÕES}} = \left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 \qquad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$$

COMO $A \equiv B$ temos:

$$\mu = \frac{m_A}{2} \qquad \sigma_{AA} = 2R_A$$

Levando em conta o fator $\frac{1}{2}$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{16\pi kT}{m_A}\right)^{1/2} \cdot 4R_A^2 = \underbrace{8\left(\frac{\pi kT}{m_A}\right)^{1/2} R_A^2}_{\text{por molécula}}$$

$$8\left(\frac{\pi kT}{m_A}\right)^{1/2} R_A^2 \times \frac{\bar{N}}{1000} \; (mol^{-1}\,L\,s^{-1}) = A^*$$

como $k\bar{N} = R = 8{,}314 \times 10^7$ erg grau mol^{-1}

$m_A \bar{N} = \bar{M}_A = 15$ g/mol

$T = 400$ K

$$8\left(\frac{\pi RT}{\bar{M}_A}\right)^{1/2} R_A^2 = \frac{A}{\bar{N}} \times 1000 \qquad \text{p/ } R_A \text{ em cm}$$

$\boxed{R_A \simeq 0{,}9\ \mathring{A}}$ (~~[illegible]~~ MENOR DO QUE O RAIO MOLECULAR CH_3)

TEORIA DAS COLISÕES É INAPROPRIADA PARA ESTA REAÇÃO

(*) USANDO A CORREÇÃO $\sqrt{e^{-1/2}} = 0.78 \qquad R_A \simeq 0.7\ \mathring{A}$

(2) (i) $\underbrace{O}_{A} + \underbrace{NO_2}_{B} = O_2 + NO$

$$k = \left(8\pi RT\left(\frac{\bar{M}_A + \bar{M}_B}{M_A M_B}\right)\right)^{1/2} d_{AB}^2 \, e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$d_{AB} = (1,4 + 2,6) \times 10^{-8} = 4 \times 10^{-8}$

$\varepsilon_0 = 2kT$

$R = 8,314 \times 10^7$ ergs grau^{-1} mol^{-1}

$\left(\frac{16+46}{16 \times 46}\right) = 0,0842$

$\bar{M}_A = 16$ g/mol $\quad \bar{M}_B = 46$

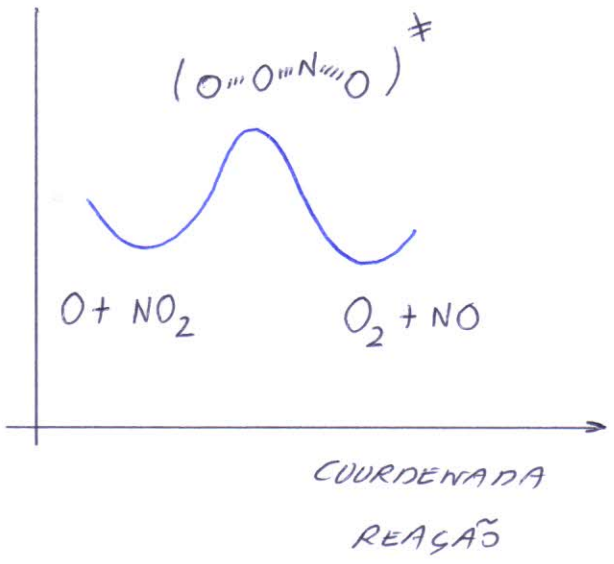
$$k = \left(8\pi \times 8,314 \times 10^7 \times 380 \times 0,0842\right)^{1/2} \cdot \left(4 \times 10^{-8}\right)^2 e^{-2}$$

$$k = \left(6,686 \times 10^{10}\right)^{1/2} \times 16 \times 10^{-16} \cdot 0,135$$

$$k = 5,58 \times 10^{-11} \text{ molecula}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \times \frac{N}{1000}$$

$$\boxed{k = 3,36 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}}$$

(2) (ii) TST



$$k_{TST} = \underbrace{\left(\frac{kT}{h}\right) \frac{Q^{\ddagger}}{Q_O \cdot Q_{NO_2}}}_{\sim \text{ FATOR DE FREQ.}} e^{-\varepsilon_0/kT}$$

$Q^{\ddagger}$: Funçao de partiçao molecular do estado de transiçao subtraida da contribuiçao em frequência no topo da barreira $\nu^{\ddagger}$

$$Q^{\ddagger} = q_t^{\ddagger} \cdot q_v^{\ddagger}\, q_r^{\ddagger}$$

$$Q_O = q_t \quad \text{(atômico)}$$

$$Q_{NO_2} = q_t \cdot q_v \cdot q_r$$

3) ASSUMINDO $x = K[C] = K_1[A] = K_2[B]$

SUBSTITUINDO NA EQ. DE VELOCIDADE

$$v = k\frac{(K[C])^2}{(1 + K[C] + K[C])^2} = k\frac{x^2}{(1+2x)^2}$$

NO LIMITE DE $2x \gg 1$

$$v \simeq k\frac{x^2}{(1+2x)^2} = k\frac{x^2}{(2x)^2} = k\frac{\cancel{x^2}}{4\cancel{x^2}}$$

$$\boxed{v = \frac{k}{4}}$$

<u>INTERPRETAÇÃO</u> POR CONSERVAÇÃO

$$\theta_V + \theta_A + \theta_B = 1$$

ASSUMINDO QUE O PRODUTO DESSORVE RAPIDAMENTE COM O AUMENTO DE x θ_V (FRAÇÃO DE SÍTIOS VAZIOS) TENDE A ZERO. ASSIM

$$\theta_A + \theta_B = 1$$

$v = k\theta_A\theta_B$ É MÁXIMO $\theta_A = \theta_B = 1/2$

$$v = k/4$$

4) i) Eq. de Stern-Volmer para intensidades relativas

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \quad ; \quad K_{SV} = k_q \tau_0$$

VIA GRÁFICO $\quad tg\,\theta = K_{SV} = 1{,}03\ mM^{-1}$

ou $\quad K_{SV} = 1{,}03 \times 10^{3}\ mol^{-1}\,L$

$$\tau_0 = 180\,ns = 1{,}8 \times 10^{-7}\,s$$

Assim $\quad \boxed{k_q = 5{,}7 \times 10^{9}\ mol^{-1}\,L\,s^{-1}}$

ii) LIMITE DIFUSIONAL $\quad T = 25°C = 298\,K$

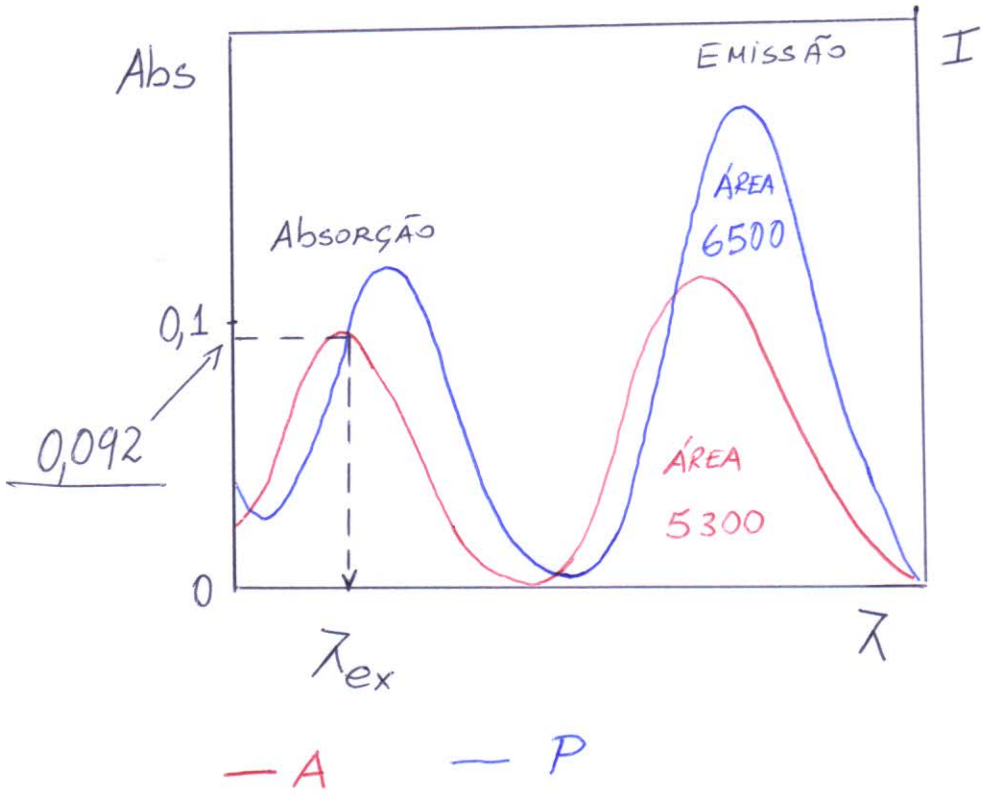
$$k_d \simeq \frac{8000\,RT}{3\,\eta} = \frac{8000 \times 8{,}314 \times 298}{3 \times 0{,}343 \cdot 10^{-3}}$$

$$\boxed{k_d \cong 1{,}9 \times 10^{10}\ mol^{-1}\,L\,s^{-1}}$$

$\boxed{k_q < k_d}$ PROCESSO NÃO É CONTROLADO POR DIFUSÃO

CONST. REAÇÃO DE SUPRESSÃO É MENOR QUE CONSTANTE DE DIFUSÃO

5)



$$\frac{\phi_F^A}{\phi_p} = \left(\frac{I_F^A}{I_p}\right) \frac{(1-10^{-Abs(P)})}{(1-10^{-Abs})} \cdot \left(\frac{n_F}{n_p}\right)^2$$

No caso $Abs(P) = Abs(A) = 0,092$) CANCELA

$n_F = n_p$

$$\phi_F^A = \phi_p \cdot \frac{I_F^A}{I_p} = 0,54 \times \frac{5300}{6500}$$

$$\boxed{\phi_F^A = 0,44}$$