

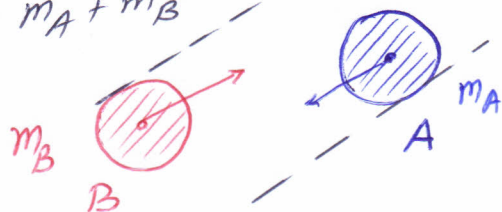
CONSTANTE DE VELOCIDADE DE

REAÇÕES EM FASE GÁS:

TEORIA DAS COLISÕES

C : VELOCIDADE MOLECULAR

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$



SEÇÃO DE CHOQUE

ESFERAS RÍGIDAS

$$\sigma_{AB}(C) = \pi (R_A + R_B)^2$$

INDEPENDENTE DE C

FREQUÊNCIA DE COLISÃO $\bar{k}_{AB}(C)$

C : velocidade do centro de massa moléculas A e B

$$\bar{k} = \sigma_{AB}(C) C$$

VALOR MÉDIO

$$\langle \bar{k} \rangle = \int_0^{\infty} \sigma_{AB}(C) C P_C dC$$

$P(C) dC$: DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES MOLECULARES (DISTRIB. M. B.)

$$P(C) dC = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\mu C^2 / 2kT \right] C^2 dC$$

ESFERAS RÍGIDAS

$$\langle k \rangle = \pi (R_A + R_B)^2 \underbrace{\int_0^{\infty} P(c) c dc}_{\text{VALOR MÉDIO } \langle c \rangle}$$

$$\boxed{\langle k \rangle = \pi (R_A + R_B)^2 \langle c \rangle}$$

$$\langle c \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi \mu \bar{N}} \right)^{1/2}$$

$$k_2 \in (10^{10} - 10^{11}) \text{ mol}^{-1} \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$$

PROBLEMA: VALORES MUITO ALTOS PARA k BI-MOLECULAR

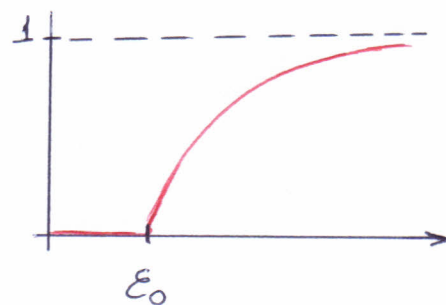
OBS CUIDADO COM AS UNIDADES!

$$k_2 = \left(8 \pi R T \left(\frac{\bar{M}_A + \bar{M}_B}{\bar{M}_A \bar{M}_B} \right) \right)^{1/2} d_{AB}^2 \left(\text{molécula}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \right) \times \frac{\bar{N}}{1000} \left(\underline{\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}} \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{AB} = \text{DIÂMETRO DE COLISÃO} = R_A + R_B \quad (\text{cm}) \\ \bar{M}_A, \bar{M}_B \text{ MASSA MOLAR (g/mol)} \\ R = 8.314 \times 10^7 \text{ ergs grau}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = \text{KELVIN} \end{array} \right.$$

COLISÕES NA PRESENÇA DE UMA
ENERGIA MÍNIMA PARA REAGIR

$$\sigma(\epsilon) \begin{cases} \epsilon < \epsilon_0 & \sigma(\epsilon) = 0 \\ \epsilon \geq \epsilon_0 & \sigma(\epsilon) = \pi d_{AB}^2 f(\epsilon) \\ f(\epsilon) = (1 - \epsilon_0/\epsilon) \end{cases}$$



$\epsilon = \underline{\text{ENERGIA CINÉTICA}}$

$$\epsilon = \frac{\mu c^2}{2} \quad c dc = \frac{2}{\mu} d\epsilon$$

$$k = \left(\frac{8\pi}{\mu} \right)^{1/2} \frac{d_{AB}^2}{(kT)^{3/2}} \int_{\epsilon_0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon} \right) \epsilon e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

$$k = \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right) d_{AB}^2 \exp[-\epsilon_0/kT]$$

COMPARANDO C/ ARRHENIUS

$$\bar{N}E_a = E_a \quad ; \quad \bar{N}E_o = E_o$$

$$E_a = -R \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)}$$

APLICANDO:

$$E_a = E_o + \frac{RT}{2}$$

FATOR PRE-EXPONENCIAL

$$A = \left(\frac{8\pi RT}{\mu \bar{N}} \right)^{1/2} d_{AB}^2 e^{1/2}$$

ou

$$A = \left(\frac{8\pi RT}{M_A \cdot M_B} (M_A + M_B) \right)^{1/2} d_{AB}^2 e^{1/2}$$

FALHAS DA TEORIA DE

CULISÕES

$$k(T) = \underbrace{\pi (R_A + R_B)^2}_{\text{RESULTA EM VALORES DE 10 - 1000 vezes MAIOR NO CASO DE REAÇÕES COM MOLECULAS POLIATÔMICAS}} \langle C \rangle e^{-E_0/RT}$$

RESULTA EM

VALORES DE

10 - 1000 vezes

MAIOR

NO CASO DE REAÇÕES

COM MOLECULAS POLIATÔMICAS

CORREÇÃO:

$$k(T) = p \underbrace{k(T)}_{\text{CULISÕES}} \quad p < 1$$

p : FATOR ESTÉRICO $p \in (0.1 - 0.001)$

ORIENTAÇÃO MOLECULAR NA COLISÃO É FATOR DETERMINANTE.