

CINÉTICA QUÍMICA E FOTOQUÍMICA – PROVA II -2022

Nome: _____ Núm. USP _____

1) Considere a reação em fase gás:



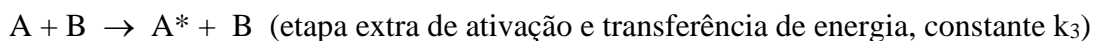
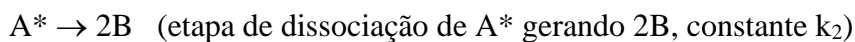
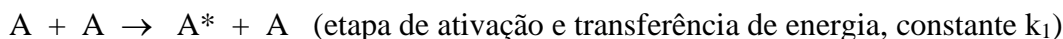
na qual os raios moleculares são de 1,4 Å (O) e de 2,4 Å (CO).

(a) Determine a constante de velocidade de reação na temperatura de 127 °C (em unidades de mol⁻¹L⁻¹) sabendo que somente colisões com energia superior a 5kT são colisões efetivas.

(b) Qual seria a expressão para a constante de velocidade desta reação considerando a TST em fase gás com similar valor de barreira de 5kT.

(c) Apresente a possível estrutura do estado de transição ou complexo ativado desta reação.

2) Considere a decomposição unimolecular de uma espécie A descrita pelo mecanismo de Lindemann,



(a) Assumindo que o raio molecular de B é a metade do raio de A (quebra homolítica), qual será a razão das constantes k_1/k_3 segundo a teoria das colisões sem barreira.

(b) Qual seria o efeito da colocação de um gás inerte tal como argônio neste mecanismo de reação de decomposição onde a pressão parcial deste gás é maior que a pressão inicial do reagente A?

3) Considere uma reação de dimerização que ocorre por catálise em superfície:



(a) Qual é a expressão para a velocidade de reação em termos do grau de cobertura de A nos sítios catalíticos?

(b) Se a adsorção de A segue uma adsorção ideal com isoterma de Langmuir, qual a expressão para a velocidade de reação.

(c) Em qual condição a cinética segue um processo de segunda ordem?

4) Para reações bimoleculares de espécies neutras em fase líquida, qual é o valor máximo da constante de velocidade de reação e qual a dependência com a viscosidade do solvente? No caso de uma reação em etanol (25 °C) na qual a viscosidade do solvente é de 1,2 mPa.s, qual o valor do limite difusional da reação considerando os raios moleculares dos reagentes similares?

5) Em um experimento para calcular o rendimento quântico de emissão de um novo corante fluorescente, foi utilizado o método de medidas com padrão de fluoresceína em solução aquosa ácida na qual $\Phi = 0,92$. Os dados obtidos com excitação em 460 nm foram de uma absorbância do padrão de 0,04 com intensidade de emissão integrada de 18500 contagens de fótons. Para a amostra em etanol, foi medido uma absorbância de 0,08 em 460 nm e uma intensidade integrada de 10500 contagens. Considerando os índices de refração da água e do etanol (1,333 e 1,361) calcule o rendimento quântico de fluorescência deste novo corante.