

PARTE I

1) A taxa ou velocidade de reação é uma quantidade real positiva definida, para sistema à volume constante e temperatura constante, como a derivada da concentração em relação a variável tempo. Assim genericamente para o processo



$$v_R = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} - \frac{\Delta [R]}{\Delta t} = - \frac{d[R]}{dt}$$

Para uma reação de estequiometria definida



$$v_{\text{reação}} = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Assim, a velocidade é um funcional do tempo

2) Sim a velocidade depende dos valores iniciais das concentrações das espécies envolvidas

Para uma cinética de 1.º ordem



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \quad [A](0) = A_0$$

$$\text{Assim } [A] = A_0 e^{-k_1 t}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -A_0 \frac{d}{dt} (e^{-k_1 t}) = A_0 k_1 e^{-k_1 t} = v_A$$

↑
depende da
conc. inicial

3) Ordem de reação se refere a forma ou expoente no qual as espécies químicas ou suas concentrações aparecem na lei de velocidade isto é



$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \cdot [B]^m \quad \text{onde } n, m \text{ são}$$

os ordens parciais em relação as espécies

reagentes A e B, respectivamente.

A ordem global do processo é dada por $n + m$.

A molecularidade se refere ao número de moléculas da ETAPA ELEMENTAR considerada em um dado processo na representação de seu proposto MECANISMO DE REAÇÃO (conjunto de etapas elementares.)

Assim a molecularidade pode ser

- \neq moléculas envolvidas
- { unimolecular 1
- { bimolecular 2
- { termolecular (pouco provável) 3

4) O limite difusional (3D) esferas rígidas

$$k_d = 4\pi (R_A + R_B) D_{\text{mutual}} \quad (1)$$

$$D_{\text{mutual}} = D_A + D_B \quad (\text{Soma dos coeficientes de difusão dos reagentes A e B})$$

Quando $R_A \approx R_B$ e

considerando $D_{A/B} = \frac{kT}{6\pi\eta R_{A/B}}$ η : viscosidade do solvente

temos:

$$k_d \approx \frac{8}{3} \frac{kT}{\eta} \quad (\text{p/molécula}) \quad \bar{N}k = R$$

$$k_d \approx \frac{8000 RT}{3 \eta} \quad (2)$$

Podemos explicar que a reatividade de reações tem um limite na fase condensada pelo

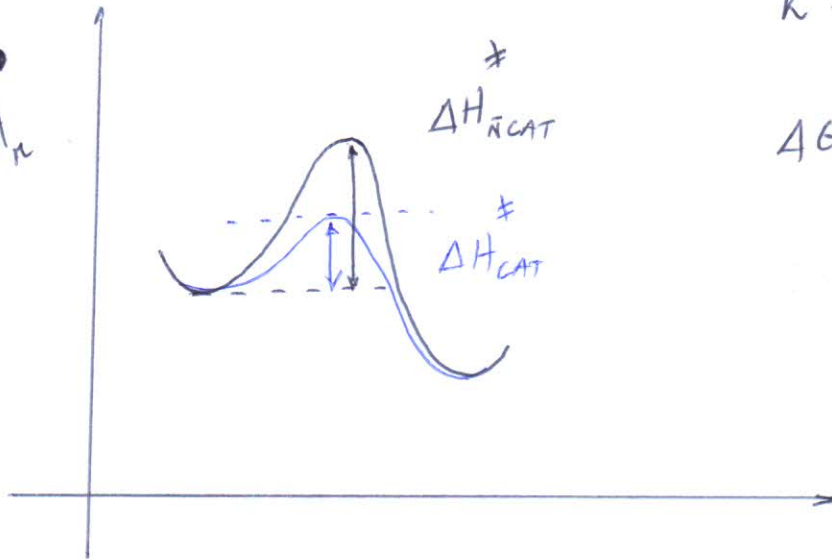
fato que o processo não pode ser mais rápido que a aproximação dos par A e B

e assim a constant de reatividade tem um limite chamado difusional (Eqs 1 ou 2)

Para aumentar tal limite podemos escolher um solvente com baixa viscosidade η combinado com um aumento na temperatura T do processo.

5) a)

ΔH_n



$$k = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$b) \frac{k_{CAT}}{k_{NCAT}} \approx \frac{e^{-\Delta H_{CAT}^\ddagger / RT}}{e^{-\Delta H_{NCAT}^\ddagger / RT}}$$

Supondo $\Delta H_{CAT}^\ddagger \approx \frac{1}{2} \Delta H_{NCAT}^\ddagger$

$$\frac{k_{CAT}}{k_{NCAT}} = e^{\Delta H_{NCAT}^\ddagger / 2RT}$$

⑥ Rendimento quântico de Fluorescência

É a razão entre o n.º de fotões emitidos pela fluorescência divididos pelo n.º de fotões absorvidos pelo sistema molecular

$$\phi_F = \frac{N^{\circ} \text{ FOTONS EMITIDOS}}{N^{\circ} \text{ FOTONS ABSORVIDOS}}$$

Quando temos um padrão de fluorescência (ϕ_P)

$$\phi_F = \phi_P \cdot \left(\frac{I_F}{I_P} \right) \cdot \frac{Abs(P)}{Abs(F)} \cdot \left(\frac{n_F}{n_P} \right)^2 \quad (1)$$

Onde n_F e n_P são os índices de refração da amostra (F) e padrão (P), I_F e I_P são as intensidades de emissão integradas dos espectros de emissão da amostra e padrão e $Abs(P)$ e $Abs(F)$ as absorvâncias respectivas nos exatos e iguais comprimentos de onda de excitação das amostras. A expressão (1) acima vale no limite $Abs \rightarrow 0$.

PARTE 2

$$1) \quad R_A \approx R_B \approx 4 \text{ \AA}^2$$

$$\bar{M}_A = 50 \text{ g/mol} \quad \bar{M}_B = 30 \text{ g/mol}$$

$$\epsilon_0 = 10 kT$$

$$k_2 = \left(8\pi RT \left(\frac{\bar{M}_A + \bar{M}_B}{\bar{M}_A \cdot \bar{M}_B} \right) \right)^{1/2} \sigma_{AB}^2 e^{-\epsilon_0/kT}$$

$$\frac{\bar{M}_A + \bar{M}_B}{\bar{M}_A \cdot \bar{M}_B} = \frac{80}{50 \times 30} = \frac{8}{150}$$

$$T = 373 \text{ K}$$
$$R = 8,314 \times 10^7 \text{ ergs gram}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\sigma_{AB} = R_A + R_B = 8 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Assim:

$$k_2 = \left(8\pi \times 8,314 \times 10^7 \times \frac{8}{150} \times 373 \right)^{1/2} \cdot (8 \times 10^{-8})^2 \cdot e^{-10}$$

$$k_2 = (4,156 \times 10^{10})^{1/2} \cdot 64 \times 10^{-16} \cdot e^{-10}$$

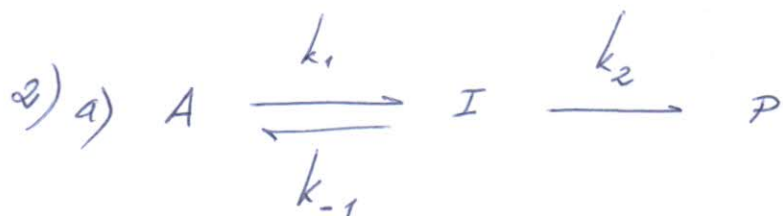
$$k_2 = 2,04 \times 10^5 \cdot 64 \times 10^{-16} \cdot e^{-10}$$

$$k_2 = 5,93 \times 10^{-14} \text{ molecula}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

1) FINALIZANDO

$$k_2 \times \frac{\bar{N}}{1000} = 5,93 \times 10^{-14} \times \frac{10^{23}}{1000} \quad 6,02$$

$$k_2 = 3,57 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$



b) Pelo mecanismo podemos escrever as seguintes equações de velocidade

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A - k_{-1} I \quad (1)$$

$$-\frac{dI}{dt} = k_{-1} I + k_2 I - k_1 A = (k_{-1} + k_2) I - k_1 A \quad (2)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_2 I \quad (3)$$

Supondo E.E. para I $\frac{dI}{dt} \approx 0$ CONDIÇÃO
ESTADO ESTACIONÁRIO
PARA O

$$I = \left(\frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) A \quad (4)$$

INTERMEDIÁRIO I

Substituindo (4) em (1) temos

$$-\frac{dA}{dt} = \left(k_1 - \frac{k_{-1} \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \right) A = k_1 \left(1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right) A$$

$$c) \text{ Assim } k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad k_{\text{exp}}$$



condições inicial: $[\text{CH}_3\text{CHO}](0) = A_0$

$$[\text{CH}_4](0) = [\text{CO}](0) = 0$$

Sabemos

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (1)$$

Pela resolução do problema 4, prova 1

$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}} - \frac{1}{A_0^{1/2}} = \frac{1}{2} k_1 t \quad (1)$$

$$\text{ou } [\text{CH}_3\text{CHO}]^{-1/2} = A_0^{-1/2} + \frac{1}{2} k_1 t = a_0 + k_1' t$$

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = (a_0 + k_1' t)^{-2} \quad (2)$$

$$(2) \rightarrow (1)$$

$$[\text{CH}_4](t) = k_1 \int [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} dt + C$$

MUDANÇA DE VARIÁVEL $a_0 + k_1' t = x$

$$k_1' dt = dx$$

$$[\text{CH}_4](t) = 2 \int x^{-3} dx + C = -x^{-2} + C$$

Resolvendo C (const. integração)

$$t = 0 \quad [CH_4](0) = 0$$

$$C = A_0$$

Assim:

$$[CH_4](t) = A_0 - \frac{1}{\left(A_0^{-1/2} + \left(\frac{k_1}{2}\right)t\right)^2}$$

RESOLVENDO DE FORMA MAIS SIMPLES
USANDO A CONSERVAÇÃO

$$[CH_4](t) = A_0 - [CH_3CHO](t) \quad (2)$$

por (1) $\frac{1}{[CH_3CHO]^{1/2}} = \frac{1}{2}k_1 t + A_0^{-1/2}$

ou $[CH_3CHO] = \left(A_0^{-1/2} + \frac{k_1}{2}t\right)^{-2} \quad (3)$

Substituindo (3) \rightarrow (2)

$$[CH_4](t) = A_0 - \left(A_0^{-1/2} + \frac{k_1}{2}t\right)^{-2}$$

(mesma resposta)