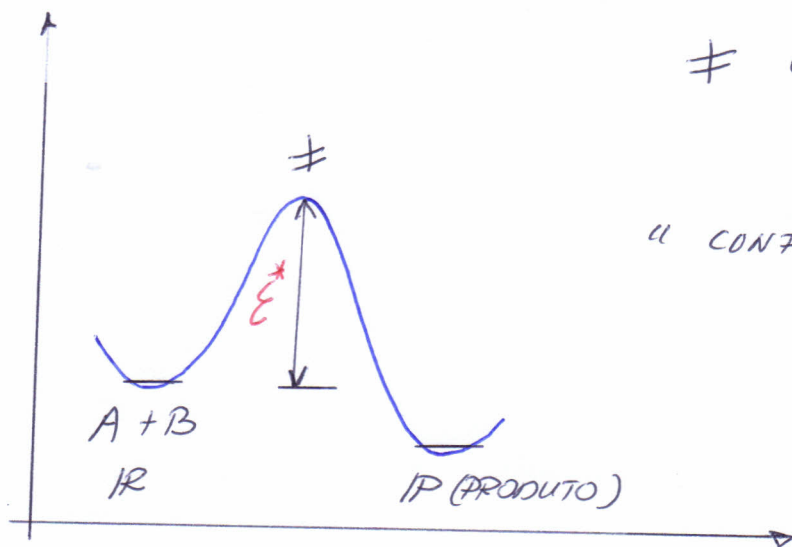
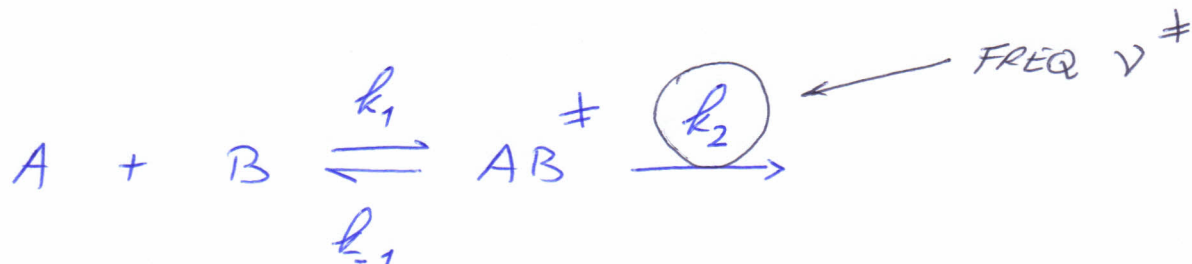


# TEORIA DO COMPLEXO ATIVADO



‡ COMPLEXO  
ATIVADO

" CONFIGURAÇÃO MOLECULAR  
A...B QUE ESTA  
NO TUPO DA  
BARREIRA



$$\frac{d[IP]}{dt} = k_2 [AB^{\ddagger}]$$

SUPONDO UM PRÉ-EQUILÍBRIO  $A + B \rightleftharpoons AB^{\ddagger}$

$$[AB^{\ddagger}] = K_{eq} \cdot [A][B]$$

$$\frac{d[IP]}{dt} = \underbrace{k_2}_{k} K_{eq} [A][B] = \underbrace{\nu^{\ddagger} K_{eq}}_k [A][B]$$

CONSTANTE DE VELOCIDADE  
DE REAÇÃO  $k$

$$k = \gamma^\ddagger K_{eq} \quad (1)$$

PELA MECÂNICA ESTATÍSTICA

$$K_{eq} = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E^\ddagger/RT} \quad (2)$$

$Q_i \equiv$  FUNÇÃO DE PARTIÇÃO: SOMA SOBRE ESTADOS

$$Q_i = q_t \cdot q_v \cdot q_r$$

↓      ↓      ↓

TRANSLAÇÃO    VIBRAÇÃO    ROTAÇÃO

CÁLCULO DE  $\gamma^\ddagger$

$$q_v^\ddagger = q_{v'}^\ddagger z_v^\ddagger$$

$$z_v^\ddagger = (1 - e^{-h\nu^\ddagger/RT})$$

$$h\nu^\ddagger < kT$$

$$z_v^\ddagger \approx \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \quad (3)$$

CONCLUINDO (3), (2)  $\Rightarrow$  (1)

$$k(T) = \left( \frac{kT}{h} \right) \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\epsilon^\ddagger / kT} \quad (4)$$

TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO

OBS: 298 K  $\frac{h}{kT} = 0.16 \text{ ps} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ s}$

ou

$$k(T) = \left( \frac{kT}{h} \right) K^\ddagger \quad (5)$$

$$K^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp(-\epsilon^\ddagger / kT)$$

## INTERPRETAÇÃO TERMODINÂMICA

$$k(T) = \left(\frac{kT}{h}\right) K^\ddagger$$

$$\frac{kT}{h}(298) \approx 6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$K^\ddagger = \exp[-\Delta G^\ddagger/RT]$$

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

$$k(T) = \left(\frac{kT}{h}\right) e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (6)$$

FATOR PRE-EXPONENCIAL

E FUNÇÃO DA

ENTROPIA ATIVAÇÃO

$$\Delta S^\ddagger = S^\ddagger - S_{A+B} < 0$$

↑  
ENTROPIA  
ESTADO  
TRANSIÇÃO

↑  
ENTROPIA  
DOS  
REAGENTES

COMPLEXO  
EM  
CONFIG. DEFINIDA