GABARITO PROVA 2

① (a) $$k_2 = \left(\frac{8\pi RT\,(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B} \right)^{1/2} d_{AB}^2 \cdot \frac{\bar{N}}{1000}\, e^{-\varepsilon_0/RT}$$

$d_{AB} = (1,4 + 2,4) \times 10^{-8}$ cm $M_A = 28$ g/mol

$R = 8,3 \times 10^{7}$ ergs grau^{-1} mol^{-1} $M_B = 16$ g/mol

$\bar{N} = 6,02 \times 10^{23}$ $T = 273 + 127 = 400$ K

$\varepsilon_0 = 5RT$

$$k_2 = \left(8,2 \times 10^{10}\right)^{1/2} \left(3,8 \times 10^{-8}\right)^2 \frac{6,02 \times 10^{23}}{1000}\, e^{-5}$$

$$k_2 = 2,86 \times 10^{5} \cdot 1,4 \times 10^{-15} \cdot 6,02 \times 10^{20} \cdot e^{-5}$$

$$\boxed{k_2 = 1,62 \times 10^{9}\ \text{mol}^{-1}\,\text{L}\,\text{s}^{-1}}$$

(b) TST

$$k_{TST} = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A \cdot Q_B}\, e^{-\varepsilon_0/RT}$$

Q: Funçao de partiçao molecula com modos translaçao, vibraçao e rotaçao

$$k_{TST} = \left(\frac{kT}{h}\right) \frac{Q^{\ddagger}_{OCO}}{Q_{CO} \cdot Q_O}\, e^{-5}$$

(c)

ESTRUTURA ‡

O⋯C⋯O

$Q^{\ddagger}$ desconto a vibraçao colinear

(2) (a) Teoria das colisões sem barreira

$$k = \pi (R_A + R_B)^2 \langle c \rangle \qquad \langle c \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi \mu}\right)^{1/2}$$

$$\mu_{AB} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \qquad \mu_{AB} = m_A/3$$

No caso $R_B = \frac{1}{2} R_A$ $\quad m_B = \frac{1}{2} m_A$

$$k_3 = \pi \left(\frac{3}{2} R_A\right)^2 \cdot \left(\frac{8kT}{\pi \mu_{AB}}\right)^{1/2} = \left(\frac{9}{4}\right) R_A^2 \left(\frac{24 \pi k T}{m_A}\right)^{1/2}$$

$$k_3 = \left(\frac{9}{2}\right) \sqrt{6} \left(\frac{\pi k T}{m_A}\right)^{1/2} R_A^2$$

$$k_1 = \frac{1}{2} \pi (2 R_A)^2 \left(\frac{8kT}{\mu \pi}\right)^{1/2} \qquad \mu = m_A/2$$

NÃO CONTAR A
MESMA COLISÃO
DUAS VEZES

$$k_1 = \frac{1}{2} 4 R_A^2 \left(\frac{16 \pi k T}{m_A}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{2}\right) 16 R_A^2 \left(\frac{\pi k T}{m_A}\right)^{1/2}$$

Assim

$$\frac{k_1}{k_3} = \frac{(1/2)\, 16\, \cancel{R_A^2} \cancel{\left(\frac{\pi k T}{m_A}\right)^{1/2}}}{(9/2)\sqrt{6}\, \cancel{\left(\frac{\pi k T}{m_A}\right)^{1/2}} \cancel{R_A^2}}$$

$$\frac{k_1}{k_3} = \left(\frac{1}{\cancel{2}}\right)\left(\frac{\cancel{2}}{1}\right) \frac{16}{9\sqrt{6}}$$

$$\boxed{\frac{k_1}{k_3} = \frac{16}{9\sqrt{6}}}$$

VALOR CORRETO 0.726

Se não considerar o fator $1/2$ em k_1 então

$$\left(\frac{k_1'}{k_3}\right) = \left(\frac{16}{9}\right)\left(\frac{4}{6}\right)^{1/2} = \left(\frac{16}{9}\right)\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}$$

VALOR ACEITÁVEL

$$1.78 \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} = 1.45$$

(b) A introdução de argônio (Ar) conduz a colisões do tipo:

$$A + Ar \longrightarrow A^* + Ar$$

Como $P_{Ar} \gg P_A \Longrightarrow$ Aumento da ativação e portanto da taxa de dissociação formando maior quantidade de B na unidade de tempo.

3 (a) $$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \theta_A^2 \quad (1)$$

θ_A = grau de cobertura da espécie A

(b) No caso de adsorção ideal

$$\theta_A = \frac{K[A]}{K[A]+1} \quad (2)$$

(2) → (1) temos

$$-\frac{d[A]}{dt} \simeq \frac{k_2 K^2 [A]^2}{(K[A]+1)^2}$$

(c) Para um processo de 2ª ordem

$K[A] << 1$ Assim:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{k_2 K^2}_{\text{CONST. VELOCIDADE}} [A]^{2}$$

(4) Limite difusional $A + B \xrightarrow{k_d}$

$k_d = 4\pi (R_A + R_B) D$ $D = D_A + D_B$

coef. Difusão mutual

Quando $A \equiv B$ $R_A = R_B$

$$D_i = \frac{kT}{6\pi \eta R_i}$$

Assim $k_d = \frac{8}{3} \frac{kT}{\eta}$ (p/ molécula)

por mol $k_d = \frac{8RT}{3\eta}$ η : poise

η : Pascal (m. Kg . s) joule $1 m^3 = 1000 L$

$T = 25 + 273 = 298 K$

$$\boxed{k_d = \frac{8000 RT}{3\eta}}$$

$\eta = 1,2 mPa = 1,2 \times 10^{-3} Pa$

$R = 8,314$ joules/mol

$$k_d = \frac{8.000 . 8,314 \times 298}{3 \times 1,2 \times 10^{-3}} = \underline{5,5 \times 10^{9} mol^{-1} L s^{-1}}$$

limite difusional em etanol

(5) calculo do rendimento quântico emissão

$$\frac{\phi_F}{\phi_P} = \left(\frac{I_F}{I_P}\right) \cdot \frac{(1-10^{-Abs(P)})}{1-10^{-Abs(F)}} \cdot \left(\frac{n_F}{n_P}\right)^2 \quad ;$$

$Abs(P) = 0{,}04$

$Abs(F) = 0{,}08$

$I_P = 18500$

$I_F = 10.500$

$n_P = 1{,}333$

$n_F = 1{,}361$

Quando $Abs \to 0$

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

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

$$\phi_F = 0.92 \left(\frac{10.500}{18.500}\right)\left(\frac{0.04}{0{,}08}\right)\left(\frac{1.361}{1.333}\right)^2$$

$$\boxed{\phi_F \cong 0{,}27}$$