

Teoria das Colisões

- $k_2 \propto$ frequência de colisões x exigência de energia mínima x fator estérico
- densidade de colisões
$$Z_{AB} = \sigma (8kT/\mu\pi)^{1/2} N_A^2 [A][B]$$
- seção eficaz de colisão
$$\sigma(\varepsilon) = (1 - \varepsilon_a/\varepsilon) \sigma$$
 onde ε_a é a energia mínima para que haja uma colisão produtiva
- fator estérico: $P = \sigma^*/\sigma$
 - σ^* é a seção eficaz reativa

Constante de velocidade

- $k_2 = P\sigma(8kT/\mu\pi)^{1/2} N_A \exp(-E_a/RT)$
- mecanismo do arpão
 - $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^- \rightarrow \dots$
 - $P=4,8$
 - atração entre íons

Teoria de Colisão: Gases

$$Z_{AB} = \sigma \langle c_{\text{rel}} \rangle N_A N_B$$



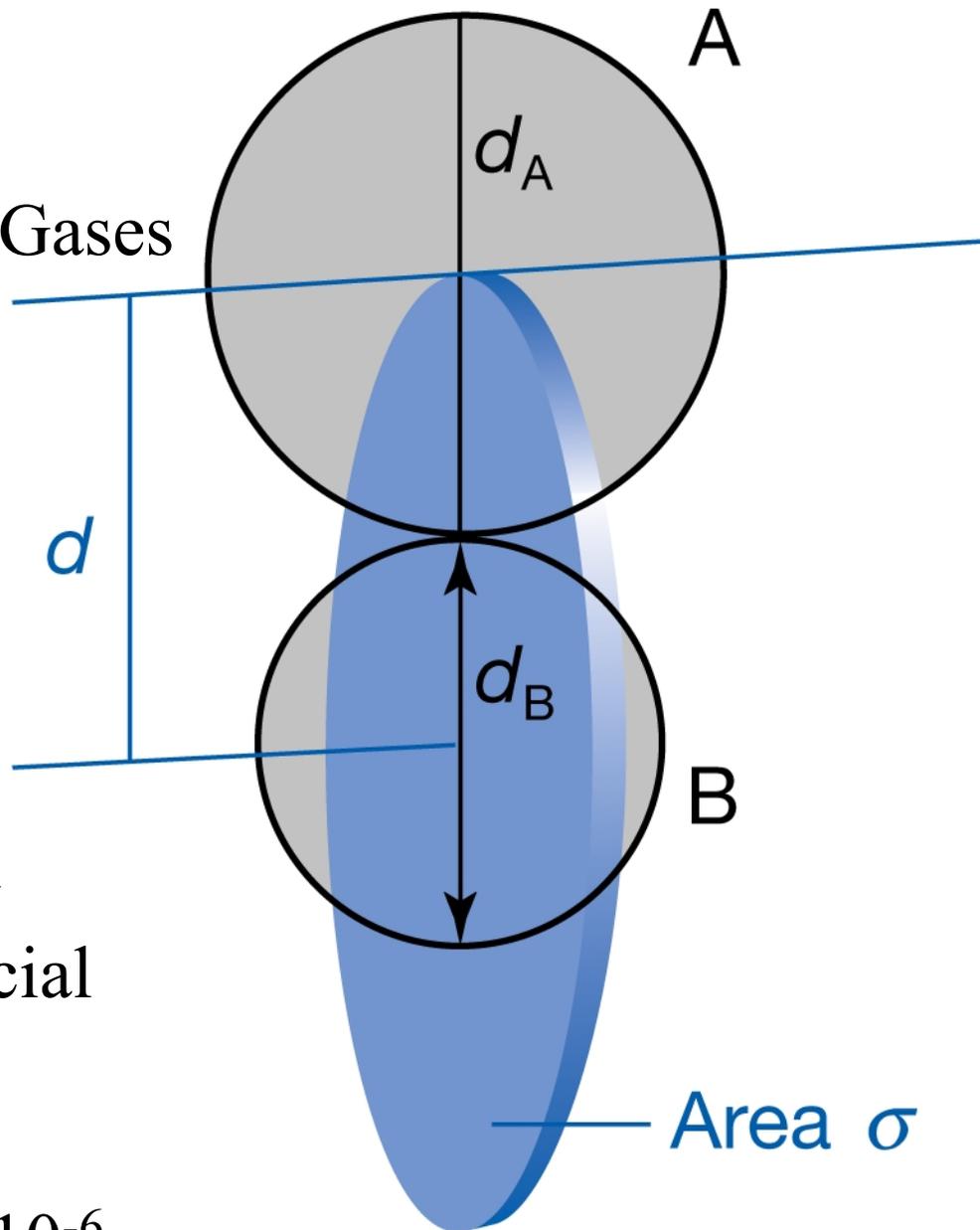
$$A = 7.10^{11} \text{ L.mol.s}^{-1}$$

(teórico, colisões)

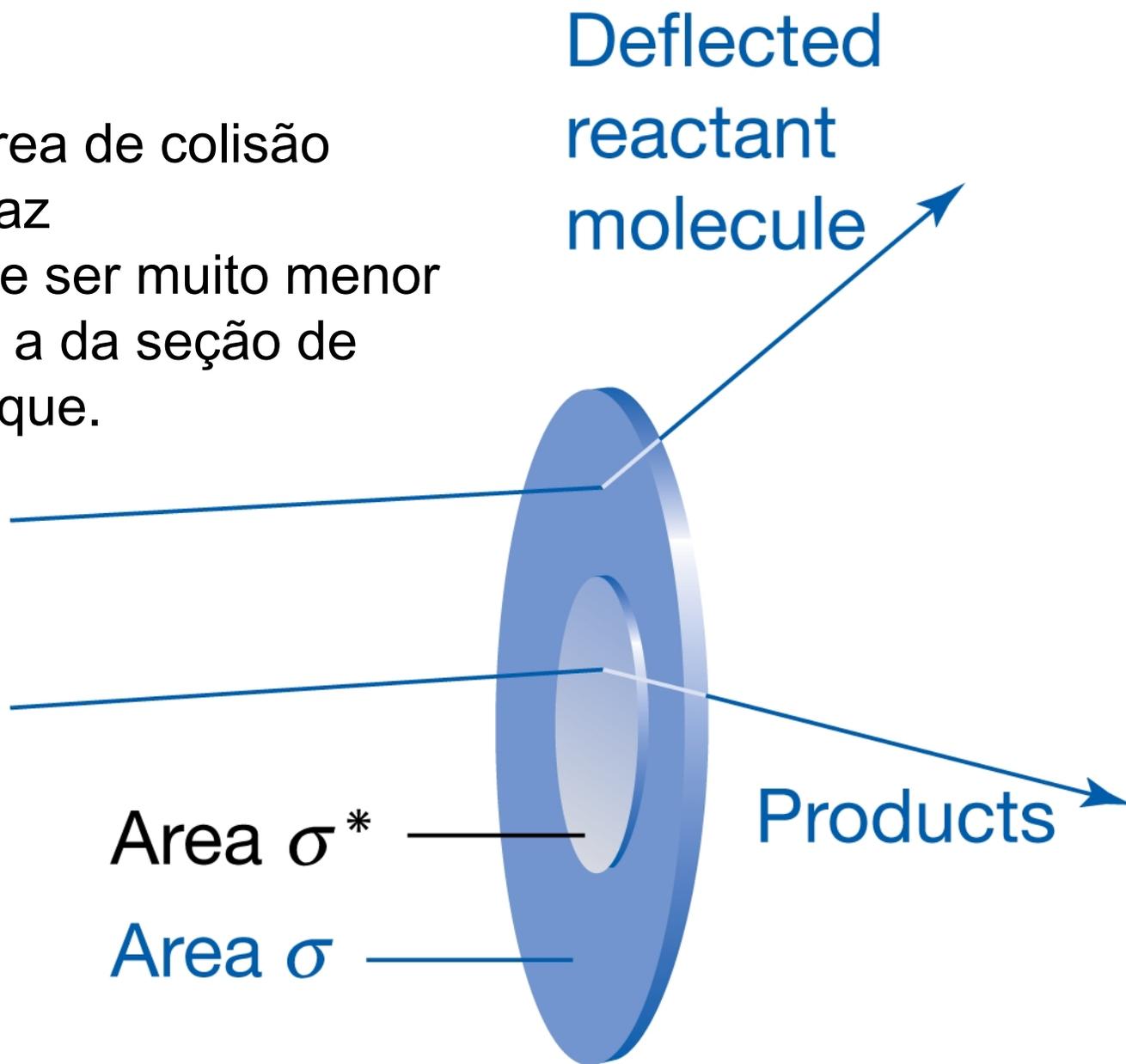
$$A = 1,1.10^6 \text{ L.mol.s}^{-1}$$

(fator pré-exponencial experimental)

Fator estérico: $1,7.10^{-6}$



A área de colisão eficaz pode ser muito menor que a da seção de choque.



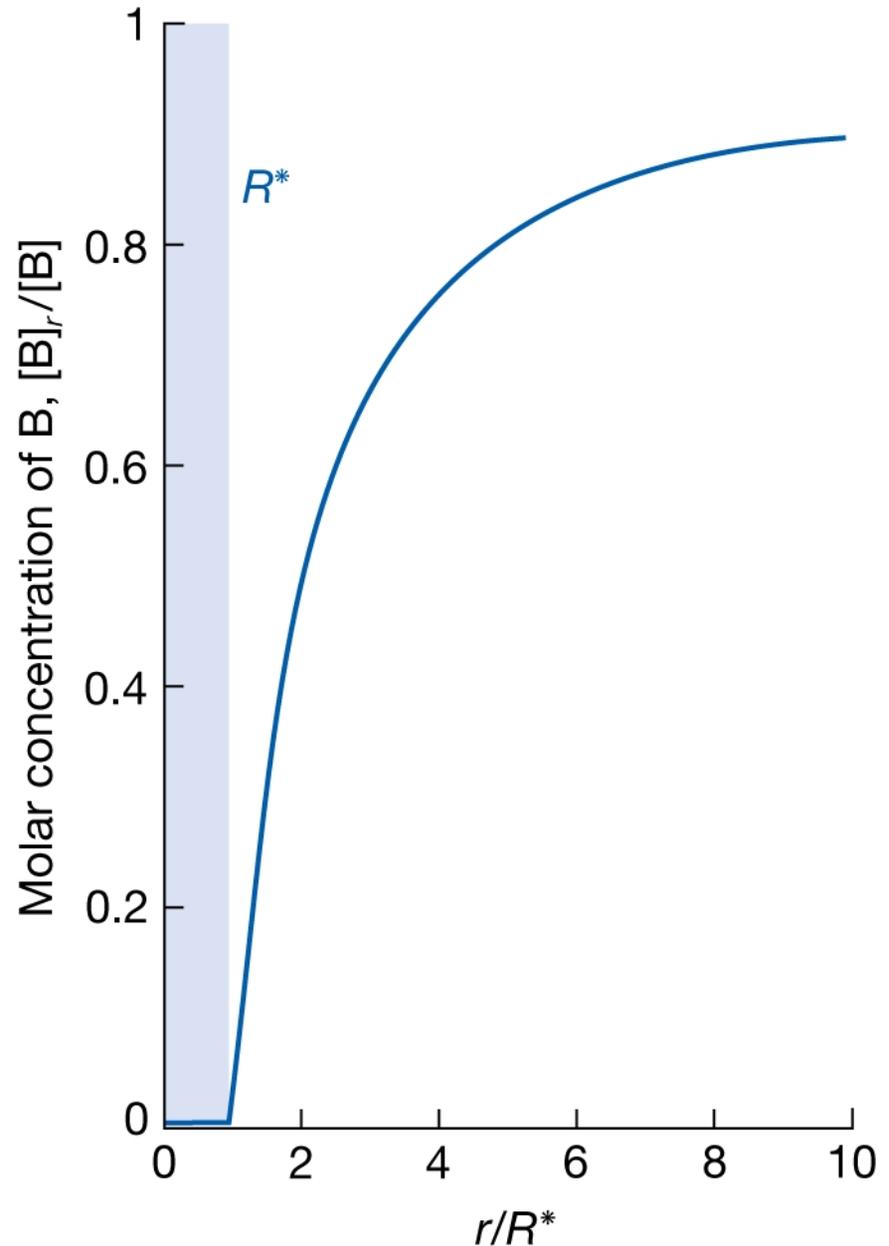
Em líquidos

- Reações controladas por difusão
 - A cinética depende apenas da difusão: ao se encontrarem, as moléculas colidem várias vezes devido ao *efeito gaiola*.

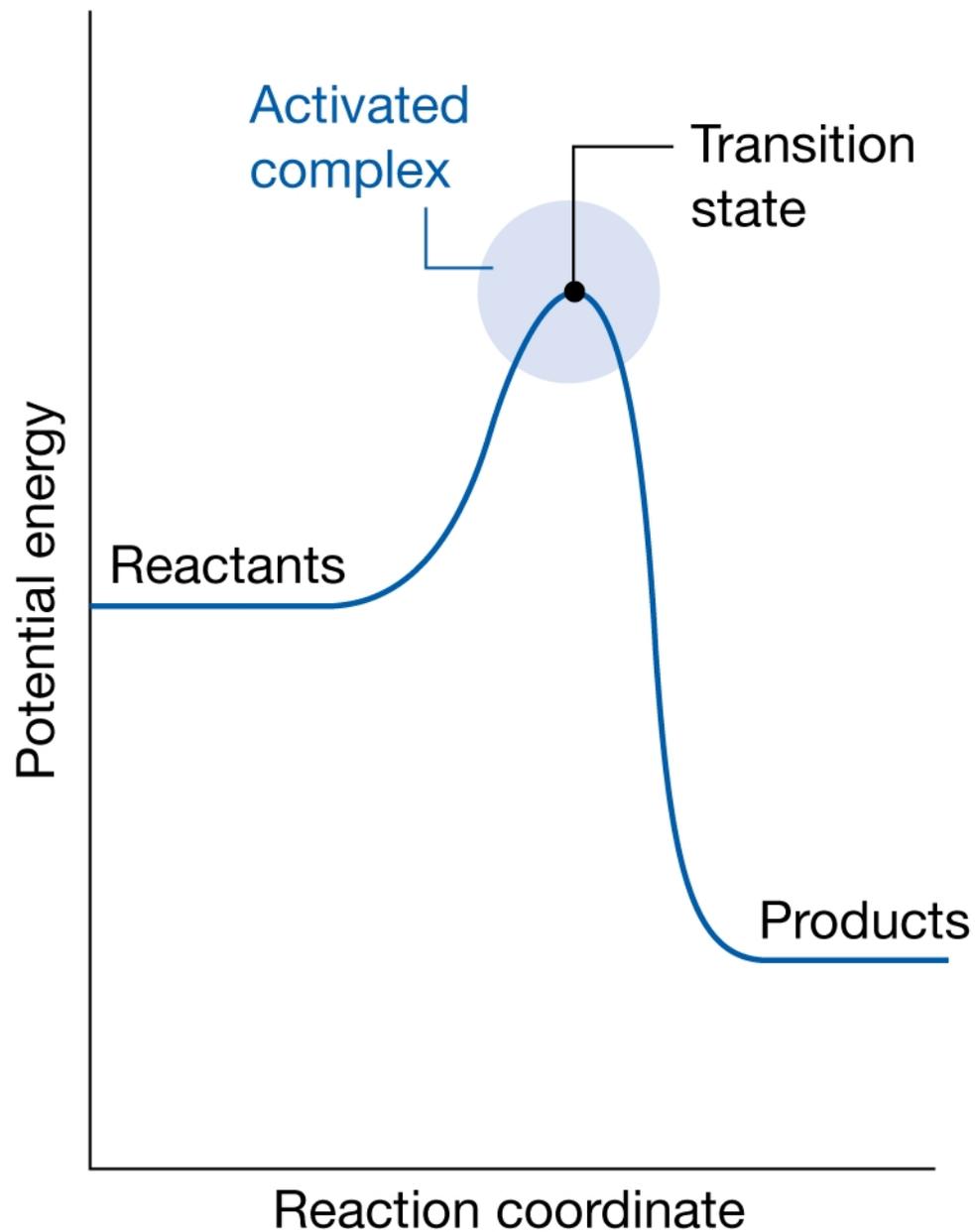
$$k_d = 4\pi R^* D N_A \approx 8RT/3\eta \text{ (em água, } 10^9 \text{ L/mol.s)}$$

- Reações controladas por ativação
 - A velocidade é muito menor do que o previsto por difusão: depende da velocidade de acumulação de energia suficiente para reagir.

Perfil de concentração de reagente em uma reação na qual duas moléculas reagem se estiverem a uma distância R^*

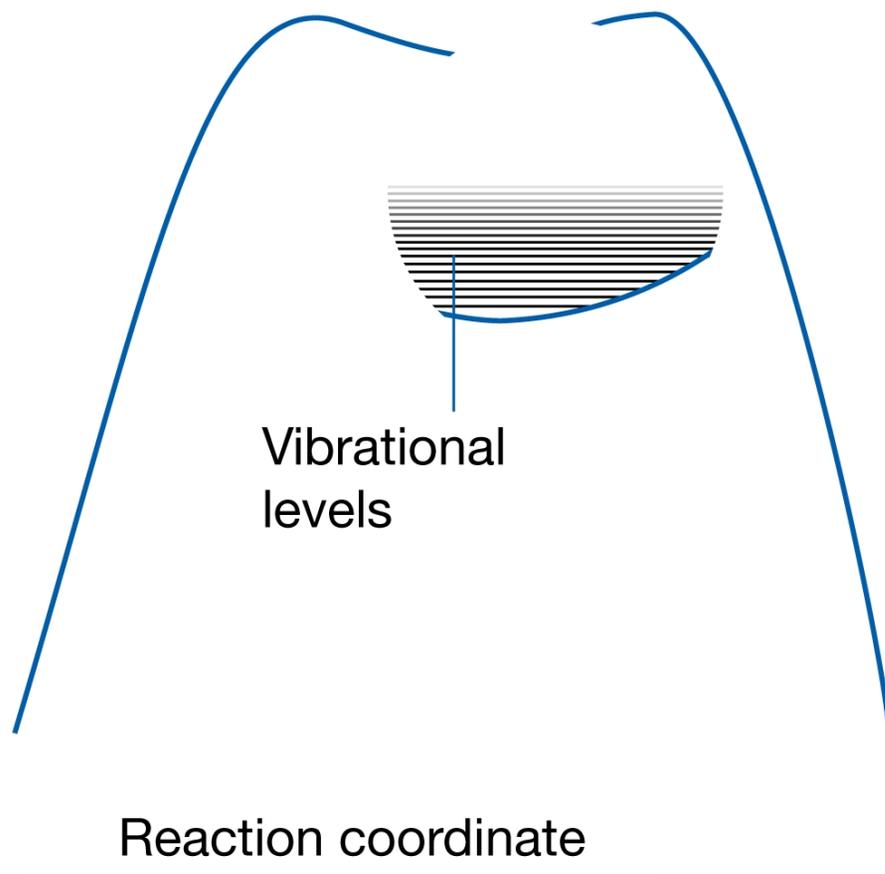


Teoria do
Complexo
Ativado:
teoria de
constantes de
velocidade para
reações
elementares
bimoleculares



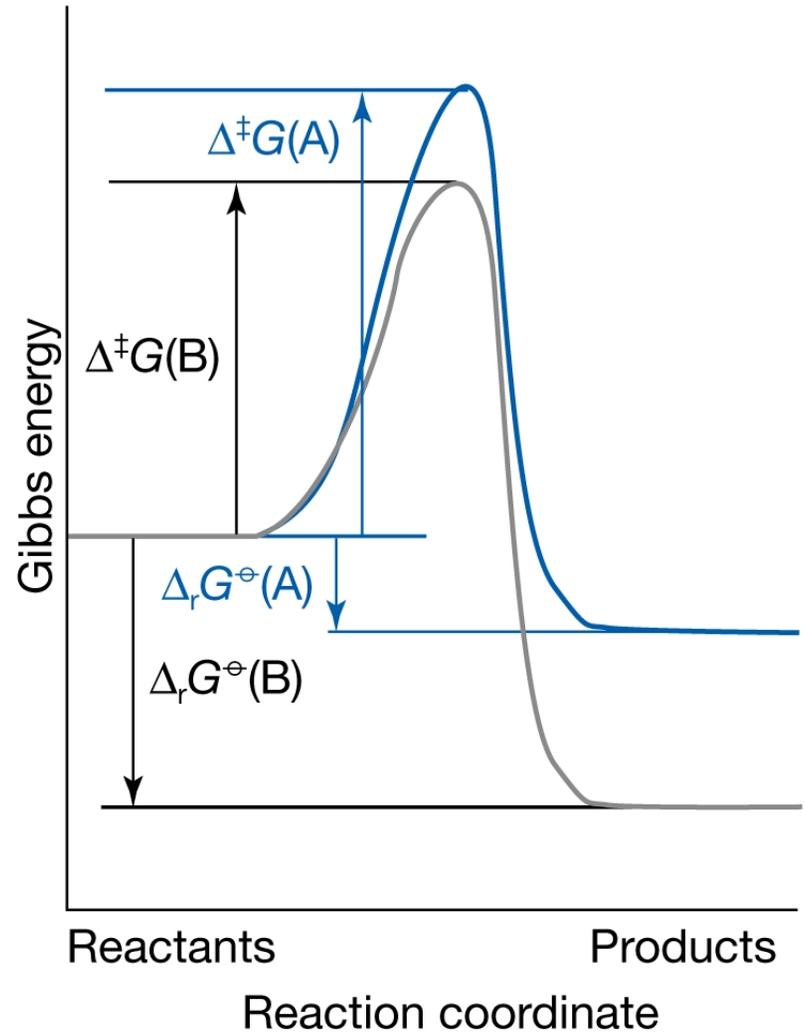
k_2 , segundo a teoria do complexo ativado:

$$k_2 = \kappa (kT/h) K_c^*$$



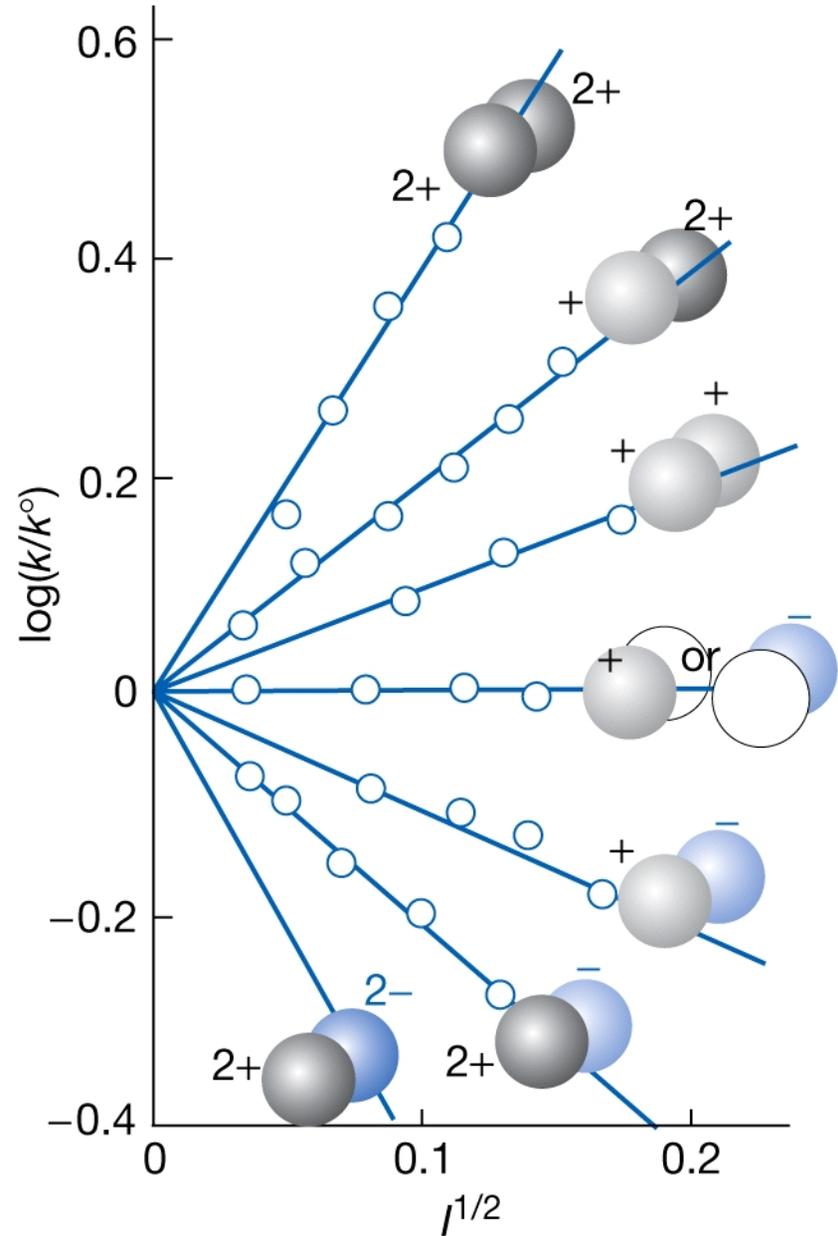
Relações lineares de energia livre: em reações semelhantes, k_2 aumenta quando K aumenta

(a reação mais favorável é também mais rápida)



Efeito salino cinético

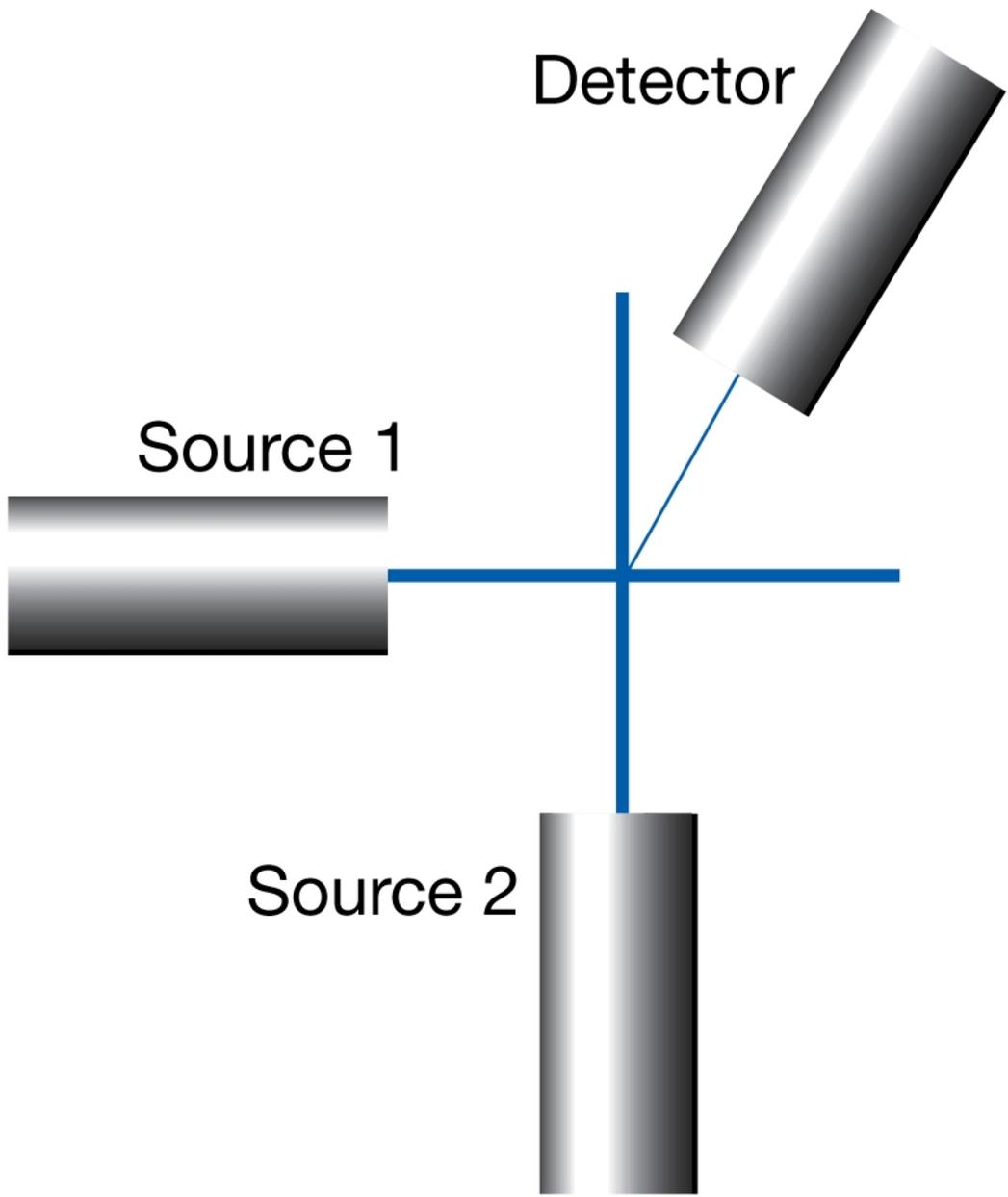
$$\log k_2 = \log k_2^0 + 2Az_A z_B I^{1/2}$$

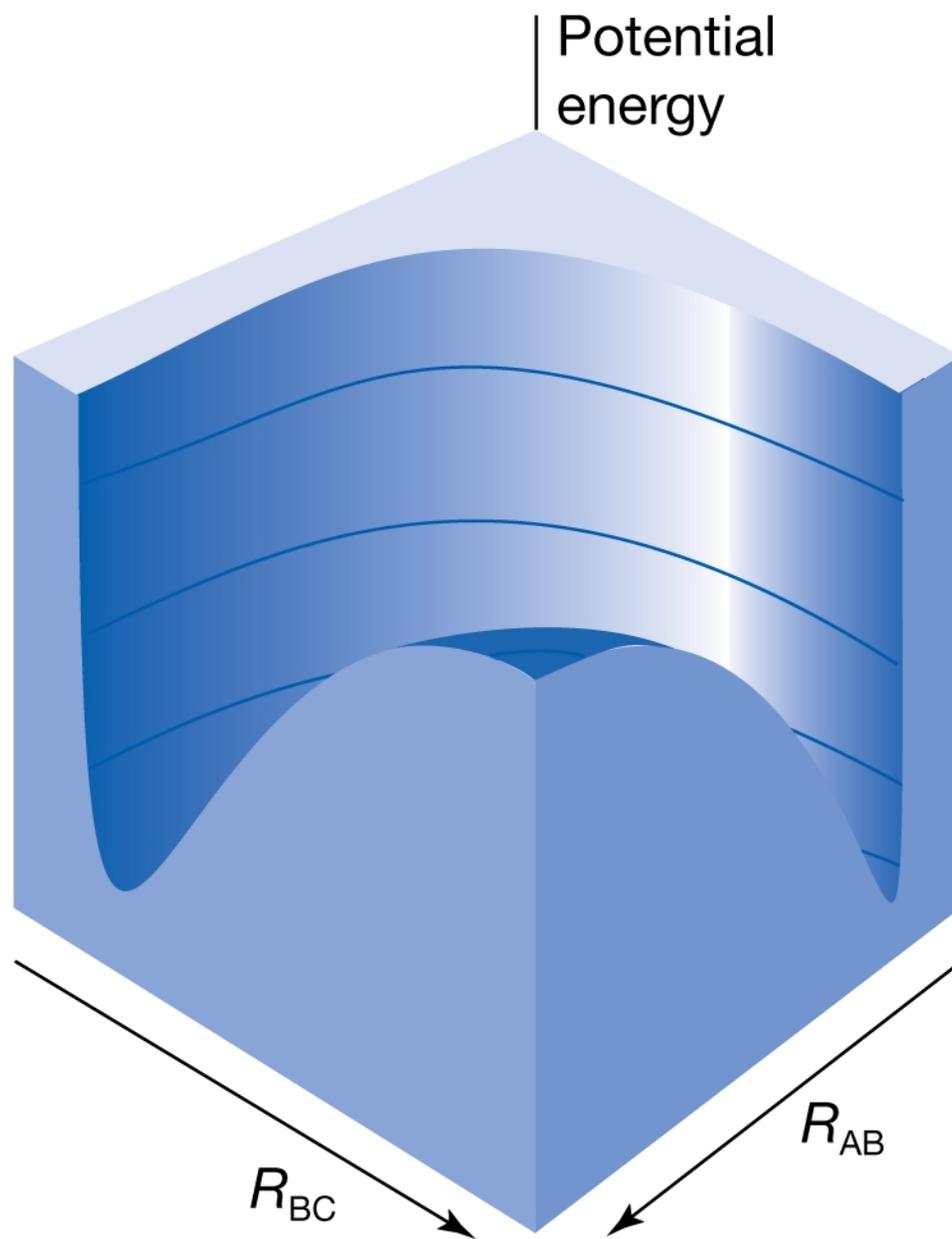


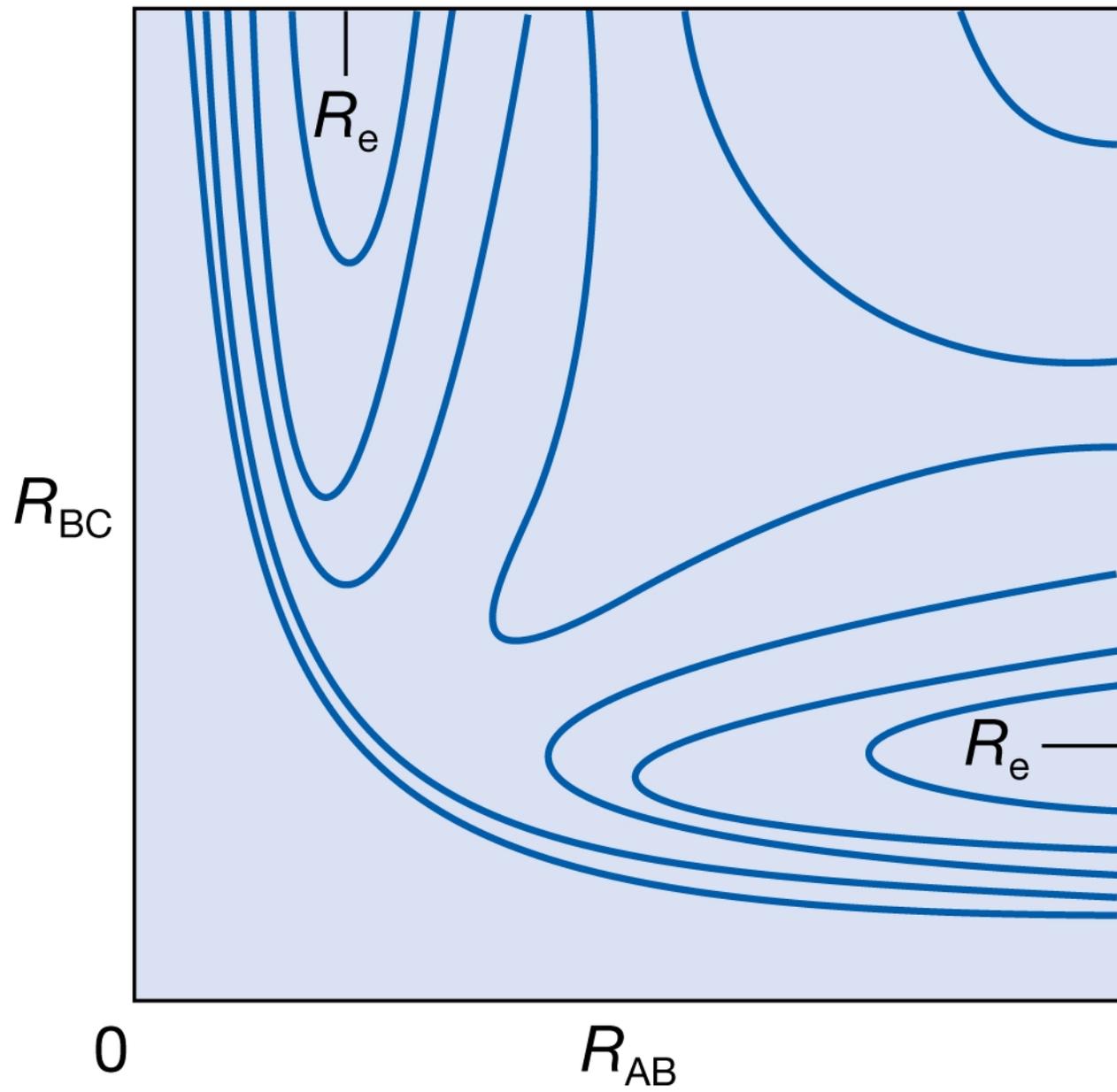
Hidrólise do
 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ em meio
alcalino

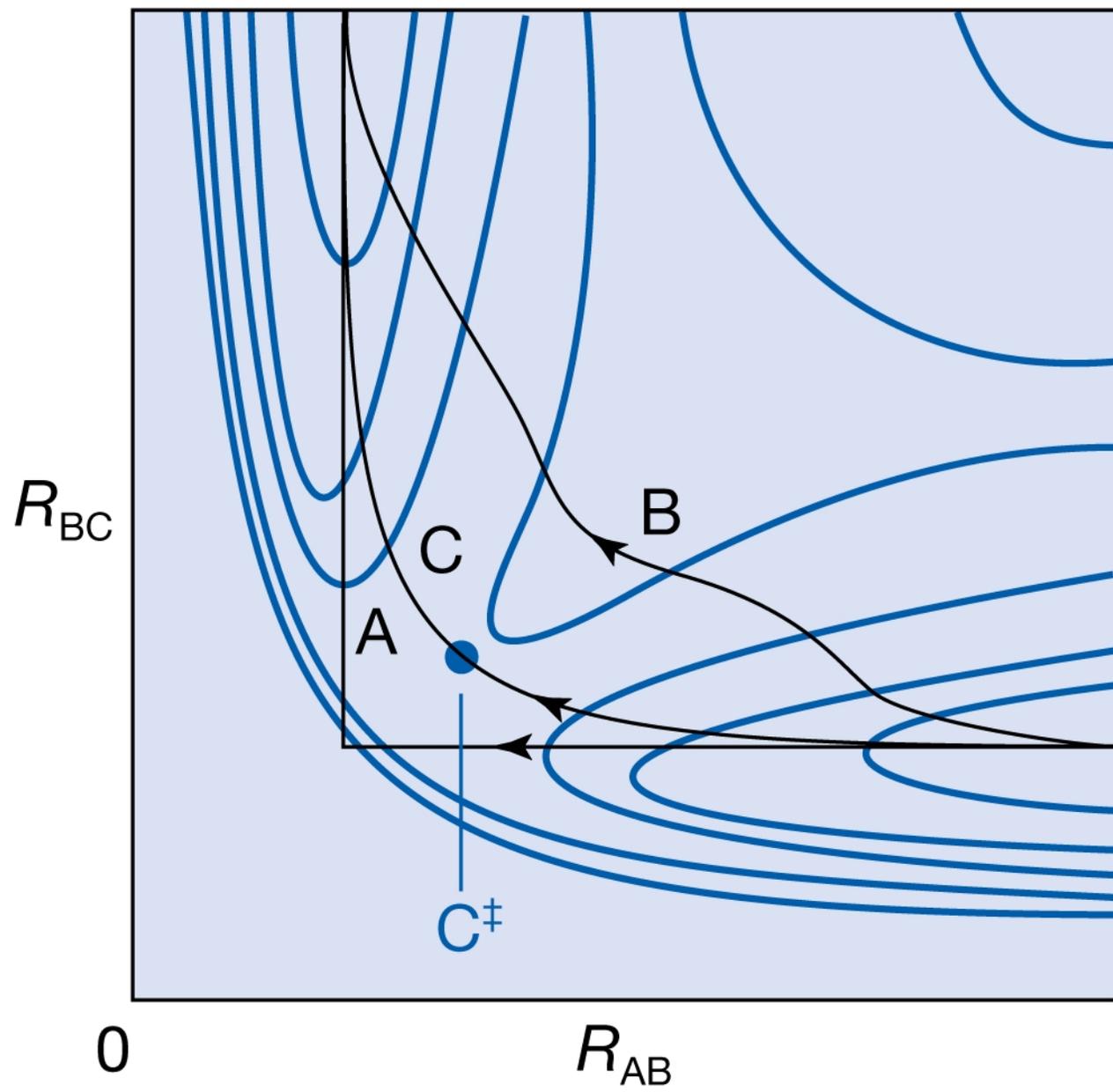
o que se pode dizer sobre as
cargas do complexo iônico
formado na etapa
determinante?



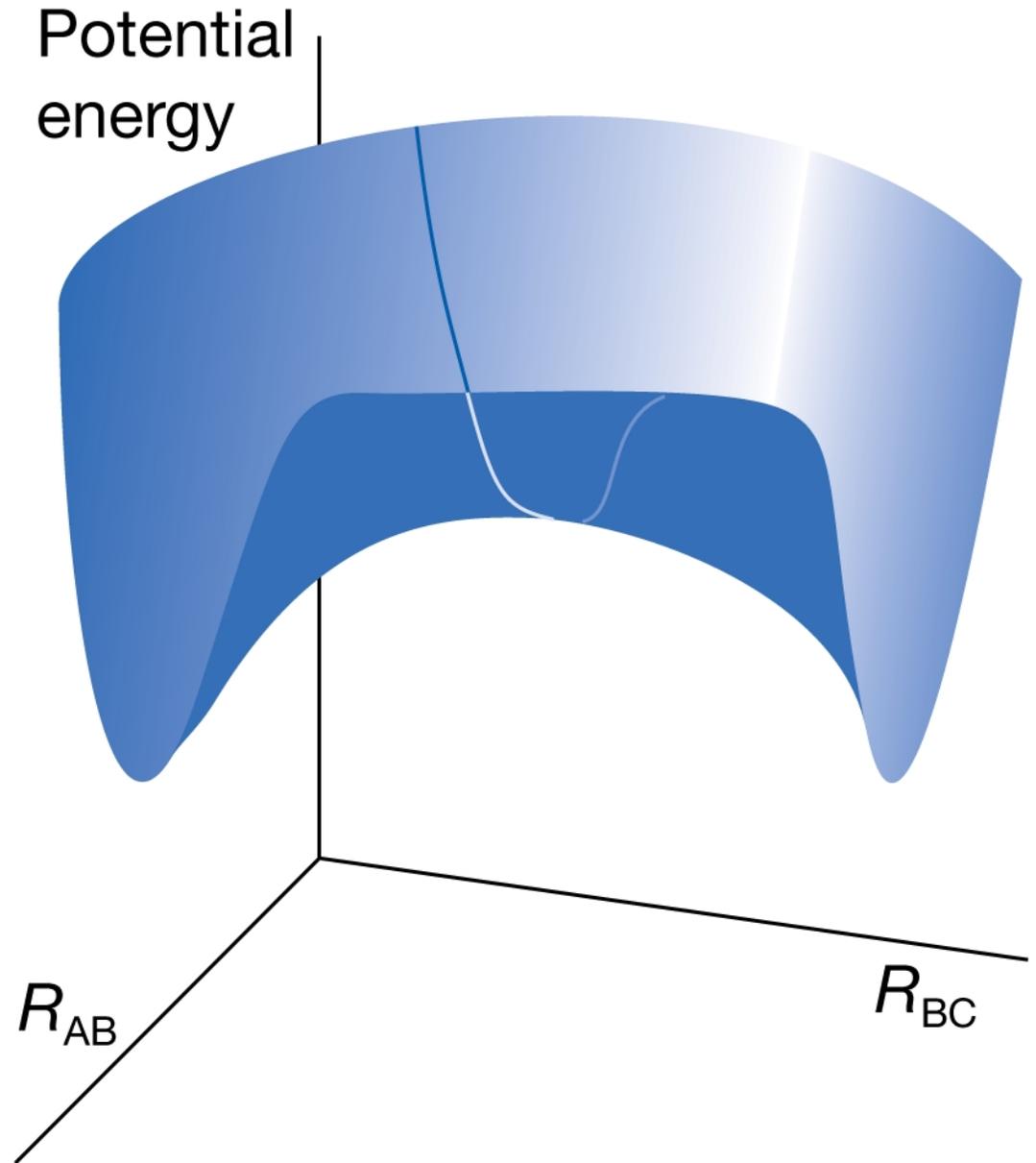




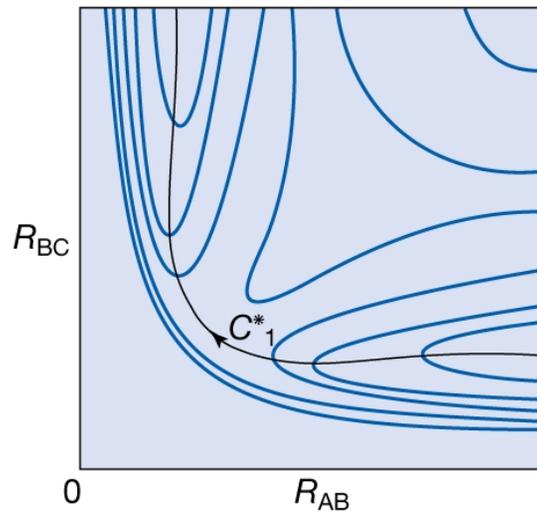




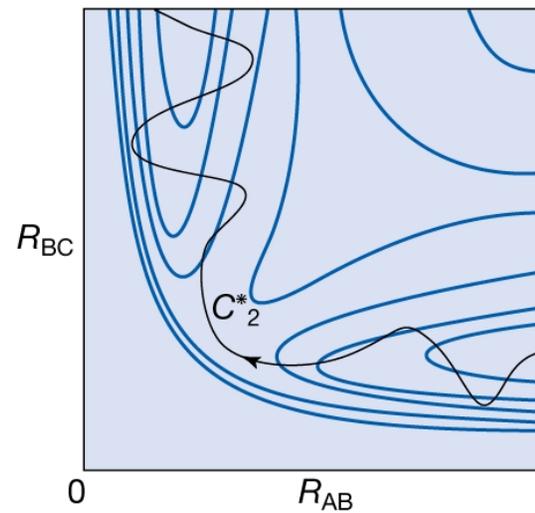
Estado de transição:
conjunto de
configurações através
do qual passam as
trajetórias das colisões
bem sucedidas.



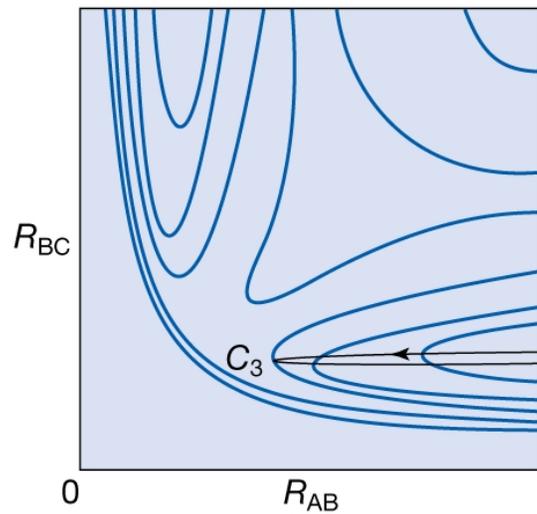
Trajетórias bem-sucedidas e mal-sucedidas



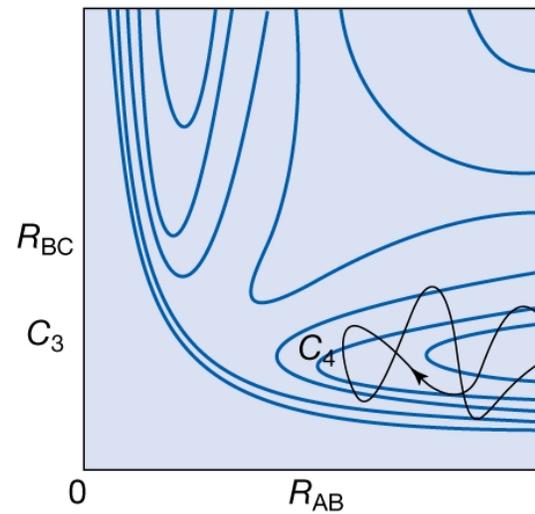
(a)



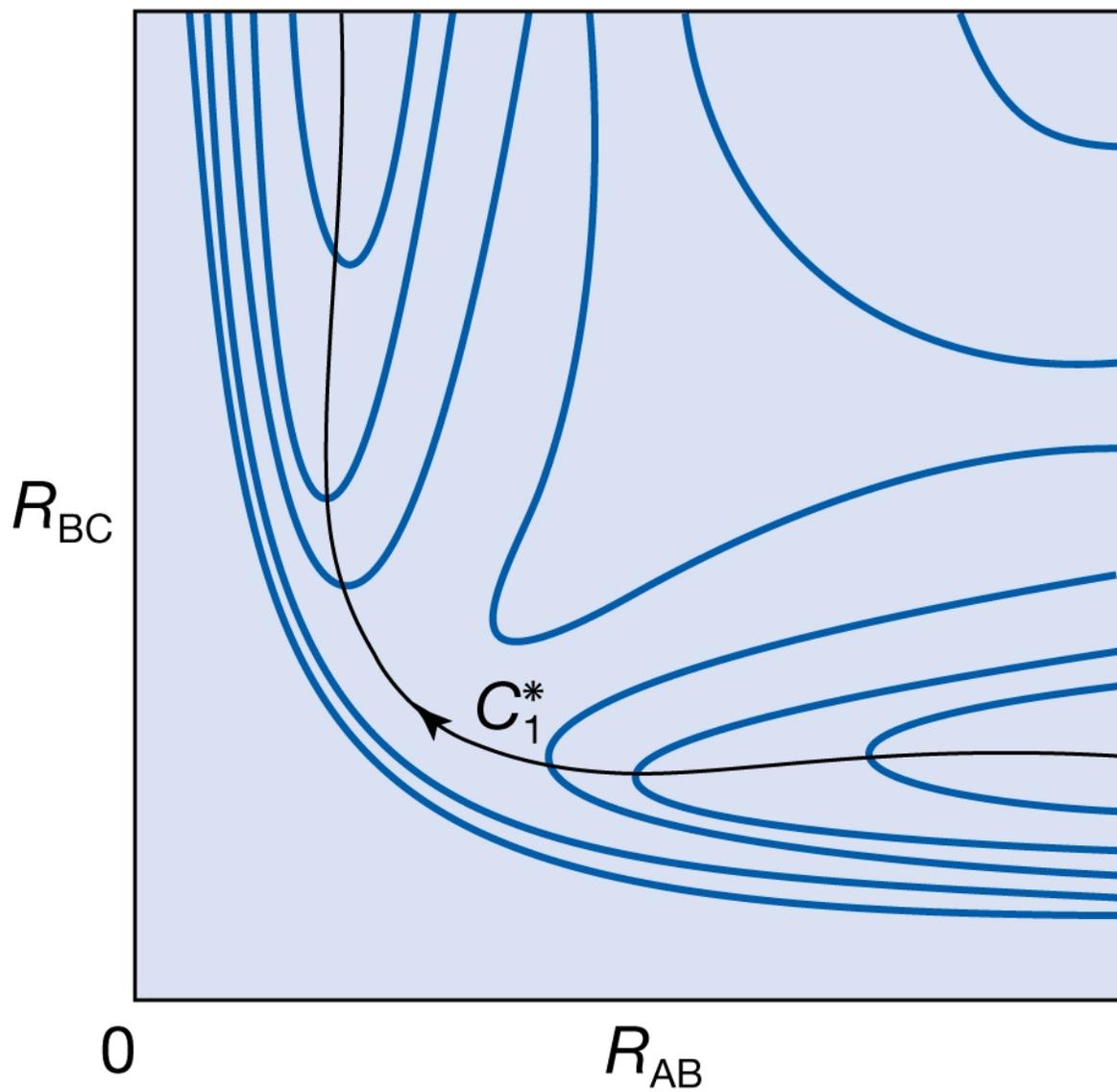
(b)



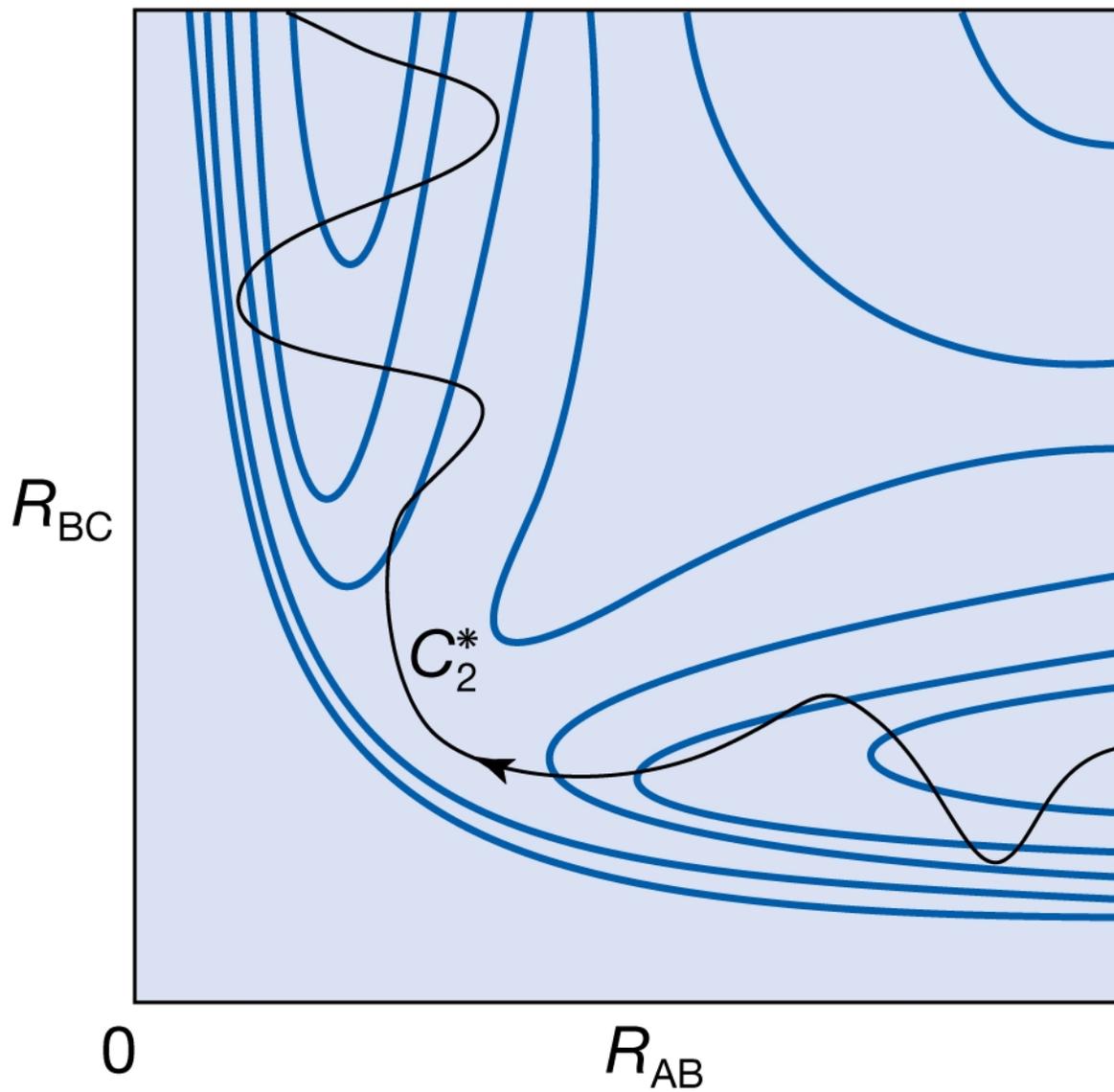
(c)



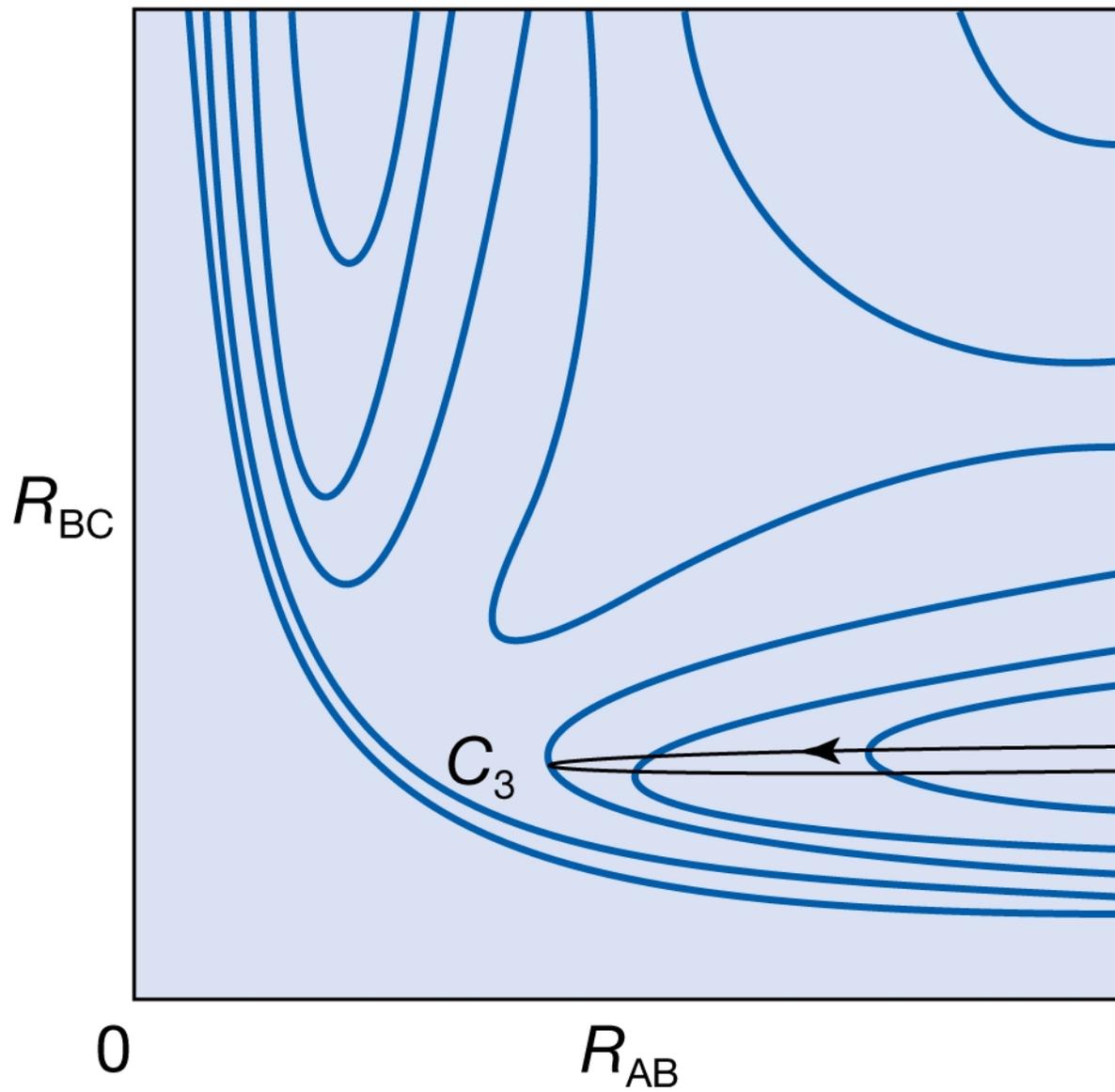
(d)



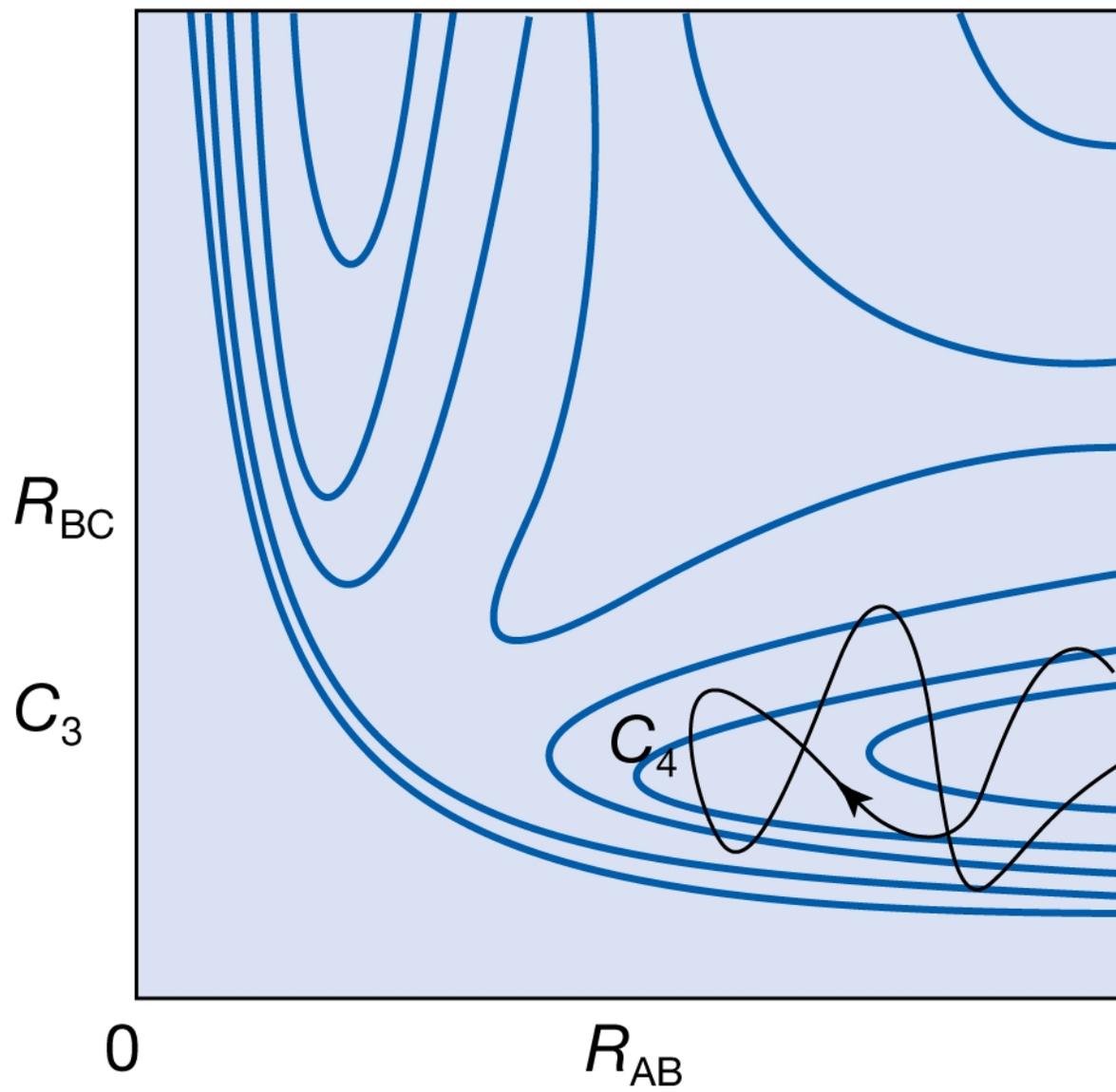
(a)



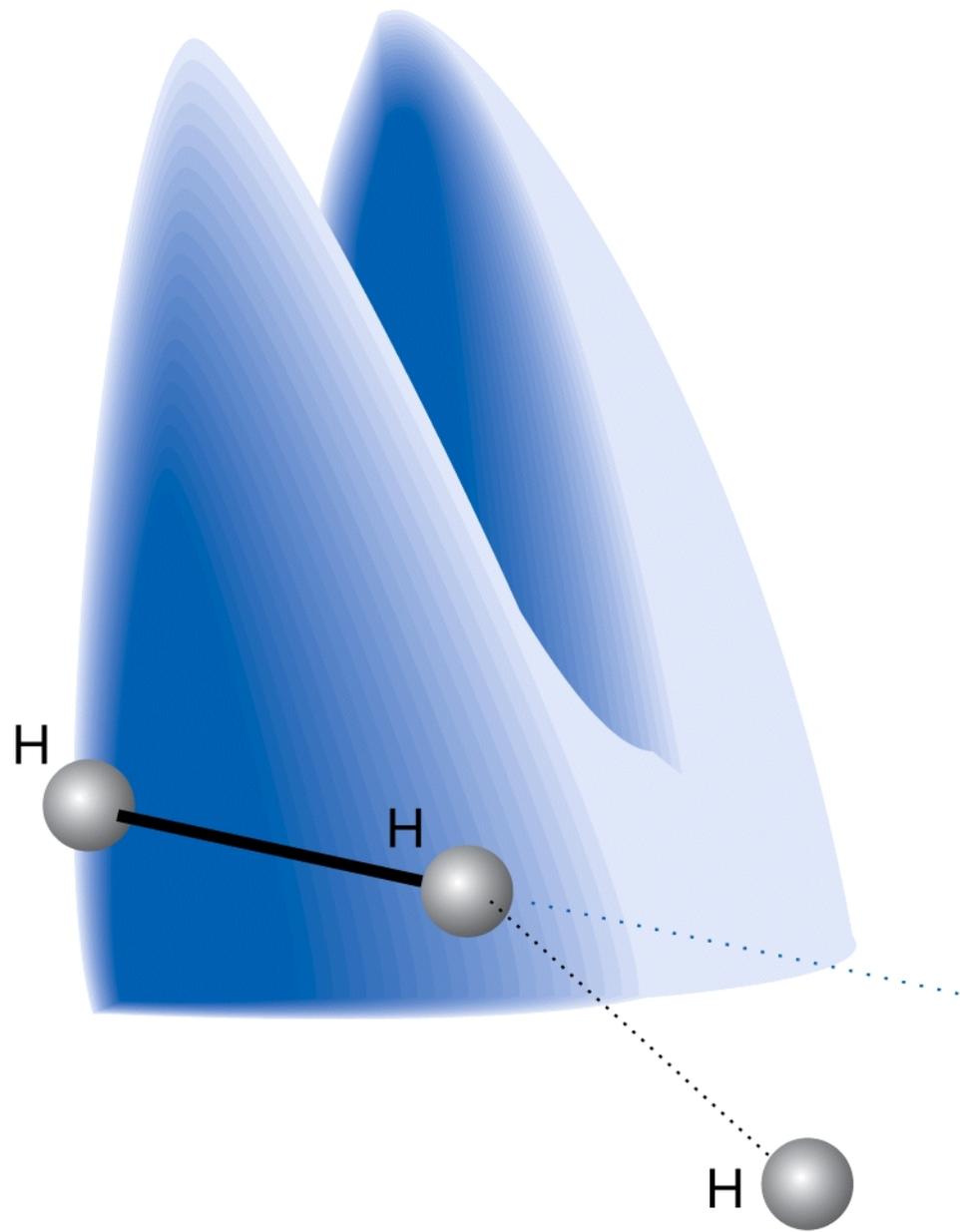
(b)



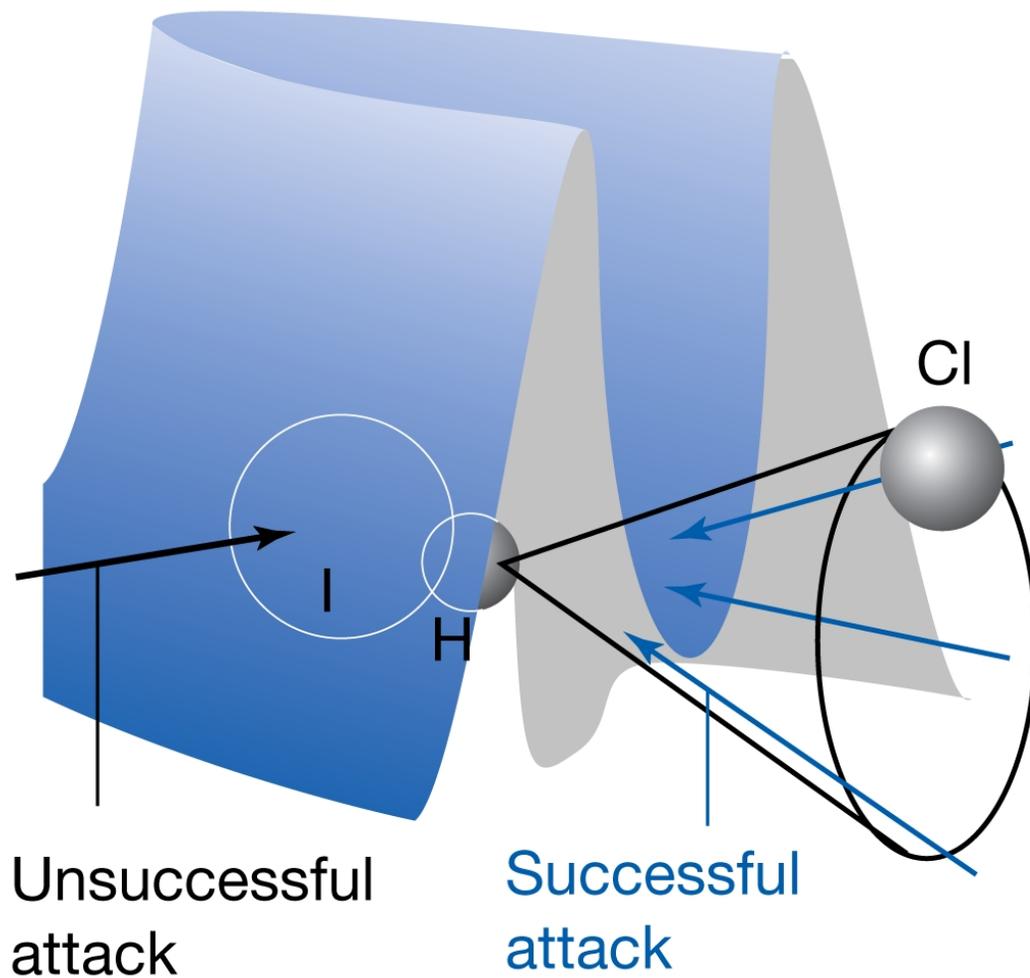
(c)



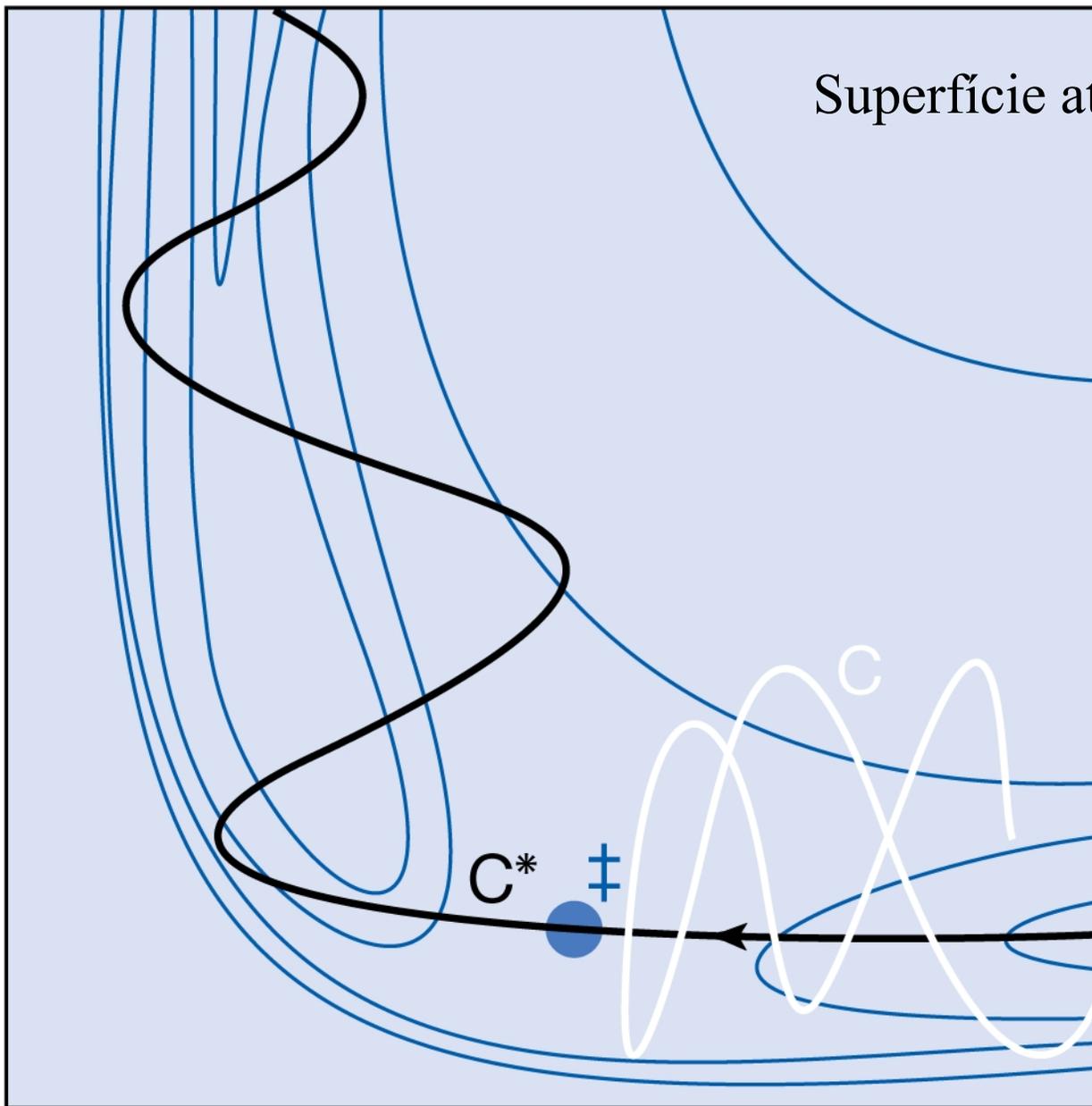
(d)



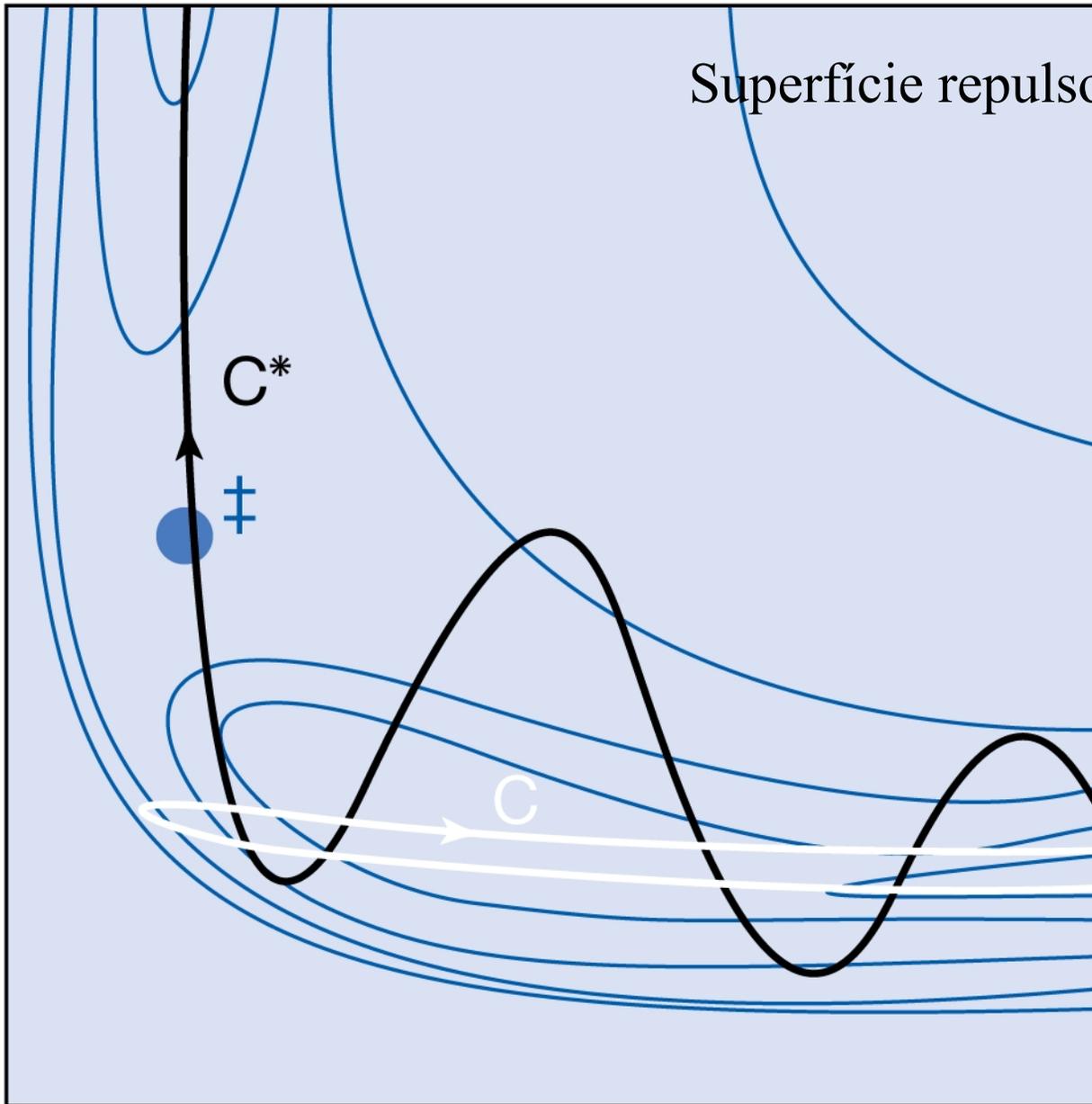
Efeito da geometria
do ataque



Superfície atratora



Superficie repulsora



Reações elementares: femtoquímica

Um pulso muito curto de um laser excita o par iônico NaI formando uma molécula de NaI (covalente). O complexo ativado oscila entre os dois estados

No NaBr: o complexo dura uma só oscilação

