



UNICAMP

Instituto de Química da UNICAMP

Teorias de Velocidade das Reações

Candidato: Raphael Nagao

Estrutura da Aula

A) Teoria cinética das colisões

- A1) Simples;
- A2) Generalizada;
- A3) Premissas e limitações;

B) Teoria do estado de transição

- B1) Convencional;
- B2) Formulação termodinâmica;
- B3) Premissas e limitações;
- B4) Extensões: abordagem Variacional e Quântica;

C) Teoria de reações unimoleculares

- C1) Hipótese de Lindemann-Christiansen e extensão de Hinshelwood;
- C2) Teoria Rice-Ramsperger-Kessel (RRK);
- C3) Teoria Rice-Ramsperger-Kessel-Marcus (RRKM);

D) Teoria de transferência eletrônica de Marcus

- D1) Abordagem eletrostática clássica;

E) Pontos importantes da aula

Bibliografia

A) Livro texto

1. LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics**. New York: Harper & Row Publishers, 1987.

B) Livros complementares

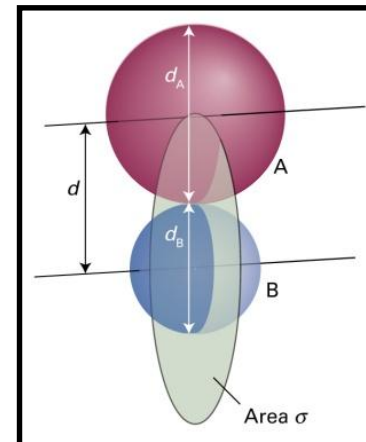
2. LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2009.
3. EYRING, H.; EYRING, E. M. **Modern Chemical Kinetics**. New York: Reinhold, 1963.

C) Livros auxiliares

4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.
5. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.
6. POLANYI, J. C. **Chemical Kinetics**. Baltimore: University Park Press, 1972.

A) Teoria Cinética das Colisões: A1) SIMPLES

“Teoria proposta por Lewis-Trautz: considera-se a velocidade de uma reação bimolecular em fase gasosa proporcional ao número de colisões de esferas rígidas”



O número de colisão (Z) pode ser escrito,

$$Z = N_A N_B \sigma \bar{u} \quad \text{em que, } \bar{u} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

$$e, \quad d = r_A + r_B$$

Considerando a colisão entre duas espécies: A e B,

$$Z_{AB} = N_A N_B \pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} ; \quad Z_{AB} [\text{moléc. m}^{-3} \text{s}^{-1}] \quad \text{em que, } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Toda colisão resulta em uma reação, portanto, a velocidade pode ser escrita como,

$$\frac{L}{L} Z_{AB} = \frac{L^2}{L^2} N_A N_B \pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

$$Lv = L^2 \pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} [A][B] \Leftrightarrow$$

$$v = L \pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} [A][B]$$

$$v = L\pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\mu} \right)^{1/2} [A][B]; \quad v[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$$

O fator pré-exponencial pode ser escrito como:

$$z_{AB} = k = L\pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

Limitação 1: toda colisão resulta em uma reação, assim sobrestima-se o valor do fator pré-exponencial. A inserção do fator estérico (P) visa corrigir esse efeito.

$$z_{AB} = PL\pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

Limitação 2: não satisfaz o balanço detalhado no estado de equilíbrio.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} \neq \frac{z_1}{z_{-1}} e^{-\frac{(E_1 - E_{-1})}{RT}}$$

A) Teoria Cinética das Colisões: A2) GENERALIZADA

Considera-se a seção de choque como fator dependente da energia,

$$k(T) = \int_0^{\infty} k(\bar{u}) f(\bar{u}, T) d\bar{u}$$

em que, $f(\bar{u}, T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \bar{u}^2 e^{-\frac{\mu \bar{u}^2}{2 k_B T}}$

Pode-se escrever,

$$k(T) = \int_0^{\infty} k(\bar{u}) 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \bar{u}^2 e^{-\frac{\mu \bar{u}^2}{2} \frac{1}{k_B T}} d\bar{u} \quad Z = N_A N_B \sigma \bar{u} = N_A N_B k(\bar{u})$$

Lembrando que,

$$k(T) = \int_0^{\infty} \sigma(\bar{u}, T) \bar{u} 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \bar{u}^2 e^{-\frac{\mu \bar{u}^2}{2} \frac{1}{k_B T}} d\bar{u} \quad \frac{d\varepsilon_t}{d\bar{u}} = \mu \bar{u} \Leftrightarrow \bar{u} d\bar{u} = \frac{d\varepsilon_t}{\mu}$$

Substituindo na equação,

$$k(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon_t, T) \frac{2\varepsilon_t}{\mu} e^{-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}} \frac{d\varepsilon_t}{\mu}$$

Finalmente,

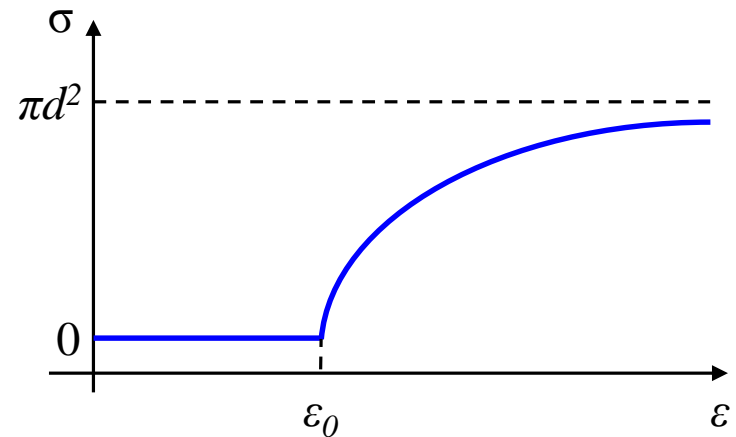
$$k(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{2}{\mu^2} \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon_t, T) \varepsilon_t e^{-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}} d\varepsilon_t$$

$$k(T) = \left[\frac{8}{\pi \mu (k_B T)^3} \right]^{1/2} \int_0^{\infty} \pi d^2 P_r(\varepsilon_t) \varepsilon_t e^{-\frac{\varepsilon_t}{k_B T}} d\varepsilon_t$$

$$\sigma(\varepsilon_t, T) = 0; \quad \varepsilon_t < \varepsilon_0$$

$$\sigma(\varepsilon_t, T) = \pi d^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_t} \right); \quad \varepsilon_t > \varepsilon_0$$

“quando $\varepsilon_t \rightarrow \infty$, temos que a teoria **Generalizada** converge à **Simples**”



A3) Premissas e Limitações

- *Abordagem cinemática: espécies na ausência de campos de forças;*
- *Considera-se apenas energia translacional;*
- *Despreza-se a complexidade intrínseca das espécies e respectivas interações;*

B) Teoria do Estado de Transição: B1) CONVENCIONAL

- *Proposta de Eyring-Polanyi. Esta teoria visa superar as limitações da Teoria Cinética de Colisões;*
- *Abordagem dinâmica: diagrama de energia potencial;*
- *Interpretação estatística das espécies: adere maior complexidade;*

Premissas

a) Uma vez atingido o cume da barreira de potencial, o sistema não poderá voltar ao estado energético dos reagentes;

b) Embora o sistema não esteja em equilíbrio, pode-se relacionar a $[X^\ddagger]$ com os reagentes mediante um equilíbrio químico. Nesta condição, adota-se a distribuição de Maxwell-Boltzmann;

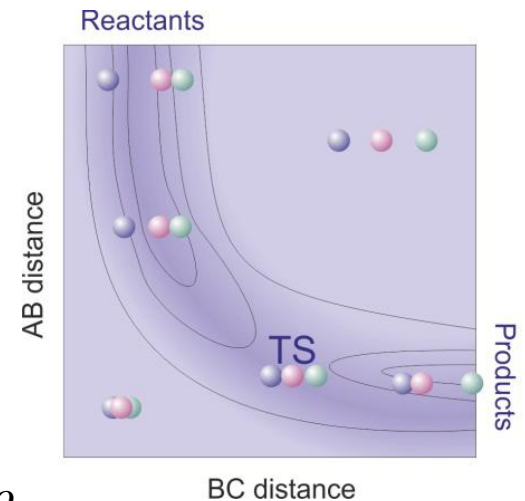
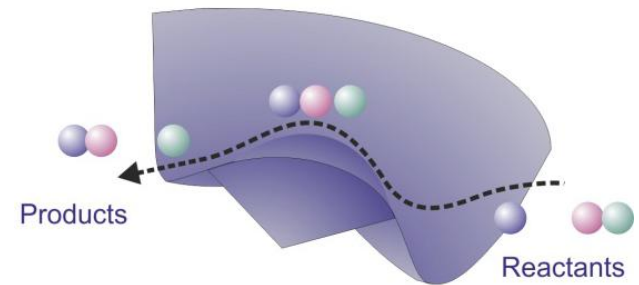
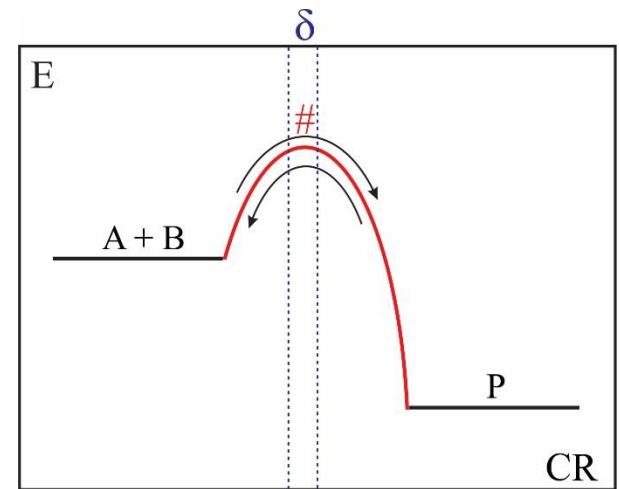
c) É possível separar as contribuições energéticas do complexo ativado no cume;

d) Descreve a dinâmica via um tratamento clássico das forças envolvidas ($\vec{F} = -\nabla V$). Despreza-se efeitos quânticos e relativísticos;

Considerando a hipótese de quasi-equilíbrio,

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \rightleftharpoons \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

em que, E_0 é a energia de ativação hipotética no zero absoluto.



Adota-se um grau de liberdade vibracional responsável pela condução do complexo ativado em produto, logo,

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \left[\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right] = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

No cume de energia, separa-se essa contribuição dos demais modos energéticos. Apenas este modo está livre para movimentar-se, assim,

$$q^\ddagger = q_\ddagger \frac{k_B T}{h\nu}$$

Pela relação de equilíbrio, temos:

$$\frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} \iff v[X^\ddagger] = [A][B] \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Finalmente, é possível escrever,

Equação de Eyring-Polanyi

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Para uma reação entre duas esferas rígidas, pode-se escrever,

$$q_A = \frac{(2\pi m_A k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad q_B = \frac{(2\pi m_B k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

O complexo ativado possui as contribuições do espectro translacional e rotacional,

$$q_{\ddagger} = \frac{[2\pi(m_A + m_B)k_B T]^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

Por meio da equação de Eyring-Polanyi,

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} = L\pi d^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

B2) Formulação Termodinâmica

Utiliza-se da relação entre a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs,

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^{\ddagger}G^{\circ}}{RT}}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^{\ddagger}S^{\circ}}{R}} e^{-\frac{\Delta^{\ddagger}H^{\circ}}{RT}}$$

Para levarmos em conta E_a devemos considerar,

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger \right)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T}\right) = \frac{\Delta^\ddagger U^0}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger U^0}{RT^2} = \frac{RT + \Delta^\ddagger U^0}{RT^2}$$

A energia de ativação pode ser escrita como,

$$E_a = RT + \Delta^\ddagger U^0$$

Sabendo-se das relações,

$$\Delta^\ddagger H^0 = \Delta^\ddagger U^0 + P\Delta^\ddagger V$$

em que,

$$P\Delta^\ddagger V = \Delta^\ddagger nRT$$

Substituindo,

$$E_a = RT + \Delta^\ddagger H^0 - \Delta^\ddagger nRT = \Delta^\ddagger H^0 + RT(1 - \Delta^\ddagger n)$$

$$k = e^{(1-\Delta^\ddagger n)} \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Catálise de Reações Orgânicas e Inorgânicas

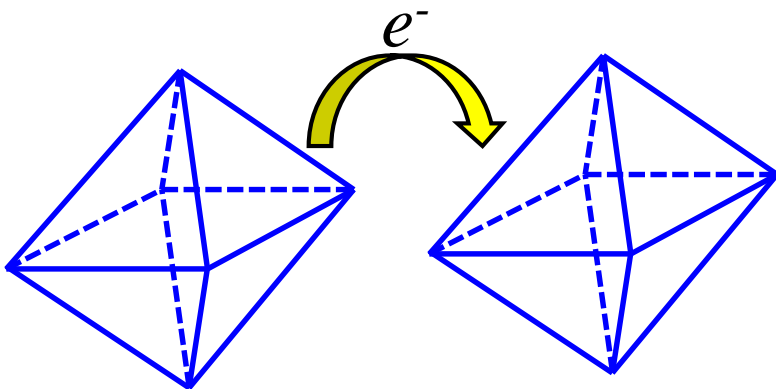
$$\Delta^\ddagger H^\circ > 0$$

$$\Delta^\ddagger S^\circ > 0 \Rightarrow \text{dissociativo: } SN1$$

$$\Delta^\ddagger S^\circ < 0 \Rightarrow \text{associativo: } SN2$$

Transferência de esfera **EXTERNA**

(Teoria de Marcus)



Reações *Inter*moleculares

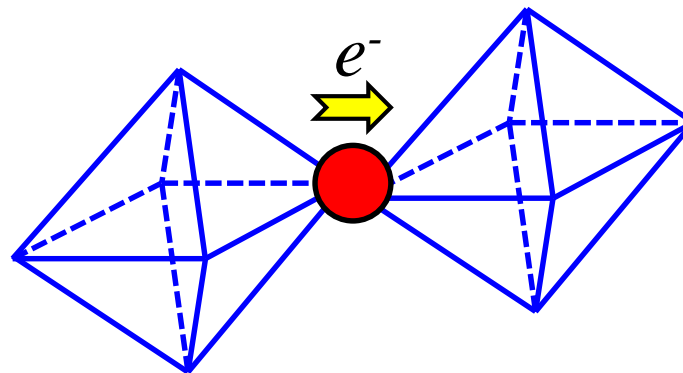
Sem ligação intermediária
(pequena sobreposição dos orbitais)

Contribuição entrópica: $\Delta^\ddagger S$

vs.

Transferência de esfera **INTERNA**

(Teoria de Marcus-Hush)



Reações *Inter* e *Intra*moleculares

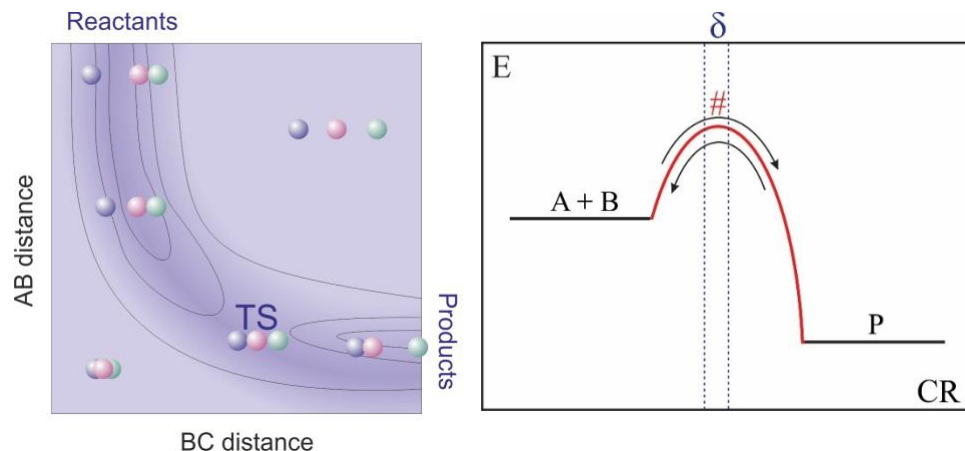
Com ligação intermediária
(grande sobreposição dos orbitais)

Contribuição entálpica: $\Delta^\ddagger H$

B3) Premissas e Limitações

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

“correção do fator pré-exponencial pela inclusão do coeficiente de transmissão (κ)”



Violação das premissas (a) e (b): a chegada ao cume de energia não garante que o complexo ativado resultará na formação de produtos, o que infringe o estado de quasi-equilíbrio (e.g. cruzamentos múltiplos no cume de energia com possível volta ao estado de energia dos reagentes).

Violação da premissa (c): a separabilidade dos movimentos sobre o cume de energia e apenas válida quando o valor teórico de δ seja em torno de 30 pm, segundo o comprimento de onda de de Broglie ($\lambda=h/p$). Experimentos com a reação $H + H_2$ indicam valores acima de 70 pm (e.g. o acoplamento entre os modos de energia, podem resultar em assimetrias nas bacias de atração entre reagentes e produtos).

Violação da premissa (d): existe uma possibilidade não nula de ocorrer tunelamento, o que resulta em uma E_a menor do que sobrepôr o cume de energia. Desvios obtidos na equação de Arrhenius podem ser observados neste caso.

B4) Extensões: abordagem Variacional e Quântica

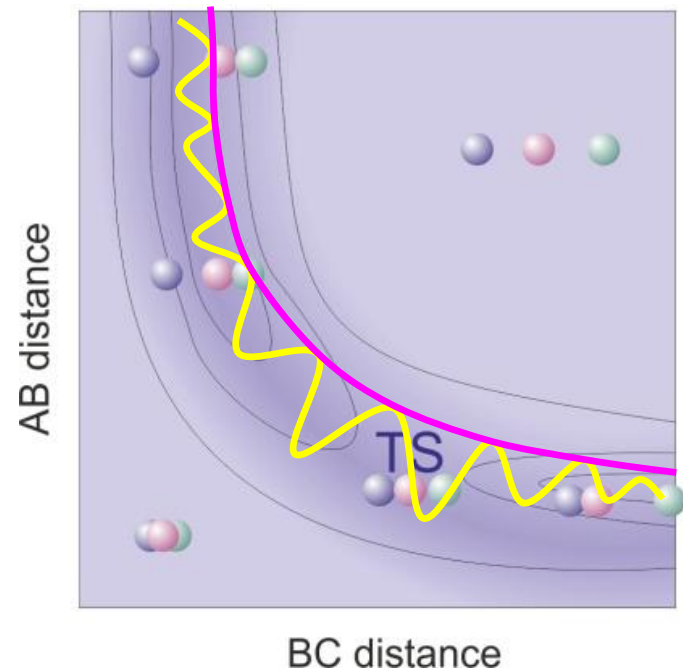
Teoria do Estado de Transição Variacional Microcanônica: devido ao cruzamento de caminhos múltiplos pelo cume de energia, pode-se obter k em diferentes posições em torno de δ , obtendo-se $k(E)$. O valor mínimo será o mais próximo do real.

Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica: dado os valores de $k(E)$, pode-se calcular sua distribuição em torno dos valores de energia pela estatística de Maxwell-Boltzmann. Neste caso, calcula-se uma dependência $k(T)$ e obtém-se $E = \Delta G$.

Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica Melhorada: considera-se o intervalo de integração a partir do valor crítico de energia (E_0) em que a reação procede.

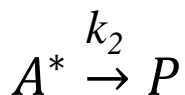
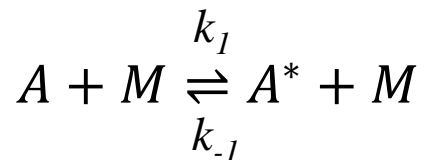
Teoria do Estado de Transição Mecânico-Quântica: o efeito do tunelamento pode ser aproximado pelo cálculo da trajetória reacional conhecida como Marcus-Coltrin. Este caminho sofre intersecções com os pontos de inflexões mais externos da trajetória vibracional no nível zero de energia.

$$k(T) = \frac{1}{q_R(T)} \int_0^{\infty} \Phi_R(E) e^{-\frac{E}{RT}} k(E) dE$$



C) Teoria para Reações Unimoleculares

C1) Hipótese de Lindemann-Christiansen



“uma reação unimolecular consiste no acoplamento de uma reação bimolecular seguida de uma etapa unimolecular determinante”

Pelo princípio de Bodenstein,

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0$$

Pode-se escrever,

$$k_1[A][M] = [A^*](k_{-1}[M] + k_2) \quad \Leftrightarrow \quad [A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

A evolução do produto depende de A,*

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = k_2 \left(\frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \right)$$

Logo,

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{ap}[A] \quad \Rightarrow \quad k_{ap} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} \left[1 + \left(\frac{k_2}{k_{-1}[M]} \right) \right]}$$

$$k_{ap} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] - k_2}$$

(↑[M] ou alta pressão)

$$k_{-1} [M] \gg k_2 \longrightarrow k_{ap} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad \boxed{\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]}$$

$$k_{-1} [M] \ll k_2 \longrightarrow k_{ap} = k_1 [M] \quad \boxed{\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A][M]}$$

(↓[M] ou baixa pressão)

Limitações da Hipótese de LC

- Na etapa bimolecular não se considera a energia de ativação;
- Despreza-se a complexidade intrínseca das espécies o que resulta em valores subestimados de k_{ap} ;

C1) Extensão de Hinshelwood

“Inseriu modos de liberdade vibracionais internos na espécie A com s osciladores harmônicos de frequência ν ”

As possibilidades de A ser ativada por uma colisão, ou seja, o número de maneiras possíveis de distribuir ϑ quantas de energia entre s osciladores é:

$$g_{\vartheta} = \frac{(\vartheta + s - 1)!}{\vartheta! (s - 1)!}$$

$(\vartheta + s - 1)!$ É o número de permutações de todos os quantas em todos os osciladores. Este é dividido pelo número de possibilidades que o quanta pode ser permutado por ele mesmo ($\vartheta!$) e o número de osciladores que podem ser permutados por si próprios ($s - 1!$)

$$g_{\vartheta} = \frac{(\vartheta + s - 1)!}{\vartheta! (s - 1)!}$$

número de estados degenerados do sistema com energia: $(\vartheta + \frac{1}{2}) h\nu$

A fração de moléculas com energia ϑ é,

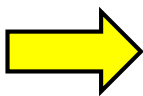
$$\frac{N_{\vartheta}}{N} = \frac{g_{\vartheta} e^{-\frac{\vartheta h\nu}{k_B T}}}{q_A} \quad \text{em que, } q_A = \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right)^3$$

Hinshelwood considera uma forte colisão. Isto é, a probabilidade de conversão em A^* é 1, assim k_1 de Lindemann pode ser igual ao fator de colisão (Z).

$$k_1^{\vartheta} = \frac{Z g_{\vartheta} e^{-\frac{\vartheta h\nu}{k_B T}}}{q_A}$$

$$k_1 = \sum_m^{\infty} \frac{Z g_{\vartheta} e^{-\frac{\vartheta h\nu}{k_B T}}}{q_A}$$

$\Sigma \Rightarrow \int$



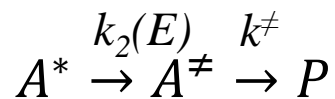
$k_B T \gg h\nu$
 $E_0 \gg h\nu$

$$dk_1(E) = \frac{Z \Phi_{\vartheta} e^{-\frac{E}{k_B T}}}{q_A} dE$$

$$dk_1 = \frac{Z\Phi_{\vartheta} e^{-\frac{E}{k_B T}}}{q_A} dE \quad \Rightarrow \quad k_1 = \underbrace{\frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{k_B T}\right)^{s-1}}_{\text{termo que corrige a subestimativa de Lindemann-Christiansen}} Z e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$$

“termo que corrige a subestimativa de Lindemann-Christiansen”

C2) Teoria de Rice-Ramsperger-Kessel (RRK)



“para que a reação proceda, a energia deve estar acumulada em um modo vibracional, neste caso, adiciona-se a formação de um complexo ativado”

Pelo princípio de Bodenstein,

$$\frac{d[A^\ddagger]}{dt} = k_2[A^*] - k^\ddagger[A^\ddagger] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad k_2 = k^\ddagger \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]}$$

RRK assume que a energia pode fluir de um modo vibracional para outro livremente. Assim se m quantas pode causar a dissociação, a escolha se reduz em $\vartheta - m$

$$g_m = \frac{(\vartheta - m + s - 1)!}{(\vartheta - m)! (s - 1)!}$$

A probabilidade de localizar um m quanta de um total de ν é,

$$P_m^\nu = \frac{\left[\frac{(\nu - m + s - 1)!}{(\nu - m)! (s - 1)!} \right]}{\left[\frac{(\nu + s - 1)!}{\nu! (s - 1)!} \right]} = \frac{(\nu - m + s - 1)! \nu!}{(\nu - m)! (\nu + s - 1)!}$$

Como os valores de m e $\nu \gg s$ temos,

$$\frac{(\nu - m + s - 1)!}{(\nu - m)!} \rightarrow (\nu - m)^{s-1}$$

$$\frac{\nu!}{(\nu + s - 1)!} \rightarrow \nu^{-(s-1)}$$

$$P_m^\nu = \left(1 - \frac{m}{\nu}\right)^{s-1} \Rightarrow P_{E_0}^E = \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{s-1}$$

$$\begin{cases} E = \nu h\nu \\ E_0 = m h\nu \end{cases}$$

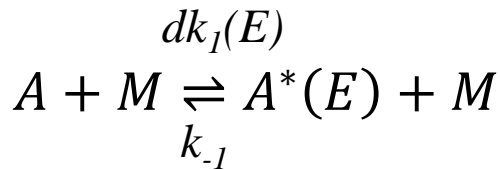
“ $P_{E_0}^E$ é a probabilidade de localizar E_0 de uma energia total E no modo vibracional de dissociação molecular. Logo, $P_{E_0}^E = [A^\ddagger]/[A^*]$ ”

$$P_{E_0}^E = \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{s-1} = \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]}$$

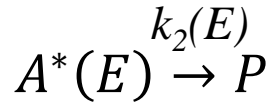
$$k_2 = k^\ddagger \frac{[A^\ddagger]}{[A^*]} \Rightarrow k_2(E) = k^\ddagger \left(1 - \frac{E_0}{E}\right)^{s-1}$$

$\uparrow s \Rightarrow \downarrow k_2$ (quanto mais complexa, menor será a velocidade)

$\uparrow E \Rightarrow \uparrow k_2$ (maior a probabilidade de localizar E_0)



“adota uma dependência energética das constantes de velocidade k_1 e k_2 ”



$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [A^*] = \frac{dk_1(E)[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2(E)}$$

Pode-se escrever,

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = k_2(E) \left(\frac{dk_1(E)[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2(E)} \right)$$

$$\text{em que, } k_{ap}(E) = \int_{E_0}^{\infty} \frac{dk_1(E)k_2(E)[M]}{k_{-1}[M] + k_2(E)} dE$$

Integrando a equação,

$$k_{ap} = \int_{E_0}^{\infty} \frac{\left[\frac{1}{(s-1)!} \left(\frac{E}{k_B T} \right)^{s-1} e^{-\frac{E}{k_B T}} \right] \left[k^\neq \left(1 - \frac{E_0}{E} \right)^{s-1} \right]}{k_{-1} \left\{ 1 + \frac{\left[k^\neq \left(1 - \frac{E_0}{E} \right)^{s-1} \right]}{k_{-1}[M]} \right\}} dE$$

C3) Teoria de Rice-Ramsperger-Kessel-Marcus (RRKM)

$$k_{ap} = \int_{E_0}^{\infty} \frac{dk_1(E)k_2(E)[M]}{k_{-1} \left(1 + \frac{k_2(E)}{k_{-1}[M]}\right)}$$

“na teoria RRKM a energia da molécula é particionada em duas componentes: Inativa ($E < E_0$) e ativa ($E > E_0$) que fluem através de distintos modos vibracionais e, portanto, contribuem para a formação de produtos. Descreve em termos da TST.

Constante de equilíbrio para a energização de A no intervalo de de E^* até $E^* + dE^*$, sendo calculada mediante o conhecimento das funções de partição q_A e q_{A^*}

$$\frac{dk_1(E)}{k_{-1}} = \frac{1}{k_{-1}} \frac{Z\Phi_{\vartheta} e^{-\frac{E}{k_B T}}}{q_A} dE = \frac{1}{k_{-1}} \frac{q_{A^*}}{q_A} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

“**RRMK** converge na TST em altas pressões”

k_2 pode ser calculada pelo tratamento do estado estacionário do complexo ativado,

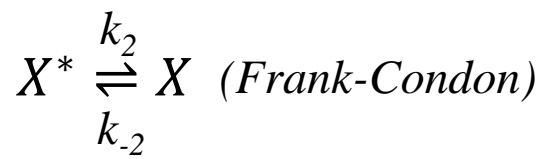
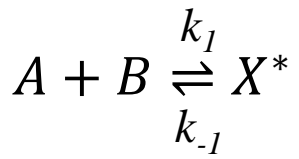
$$k_2(E) = k^{\ddagger} \frac{[A^{\ddagger}]}{[A^*]}$$

k^{\ddagger} é calculada pelas funções de partição translacionais para $[A^{\ddagger}]/[A^*]$,

$$k^{\ddagger} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_{A^*}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

D) Teoria de transferência eletrônica de Marcus

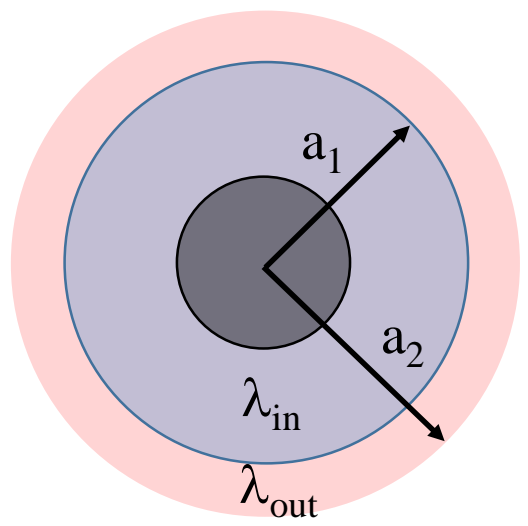
D1) Abordagem eletrostática clássica



$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[X^*]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[X^*] - k_2[X^*] + k_{-2}[X^*] \\ \frac{d[X]}{dt} &= k_2[X^*] - k_{-2}[X] - k_3[X] \end{aligned} \right.$$

Princípio de Bodenstein: $\frac{d[X^*]}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = 0$

$$k_T = \frac{k_1}{\left[1 + \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_3} \right) \frac{k_{-1}}{k_2} \right]} \approx k_1$$



$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$$

$$k_T = \kappa v e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

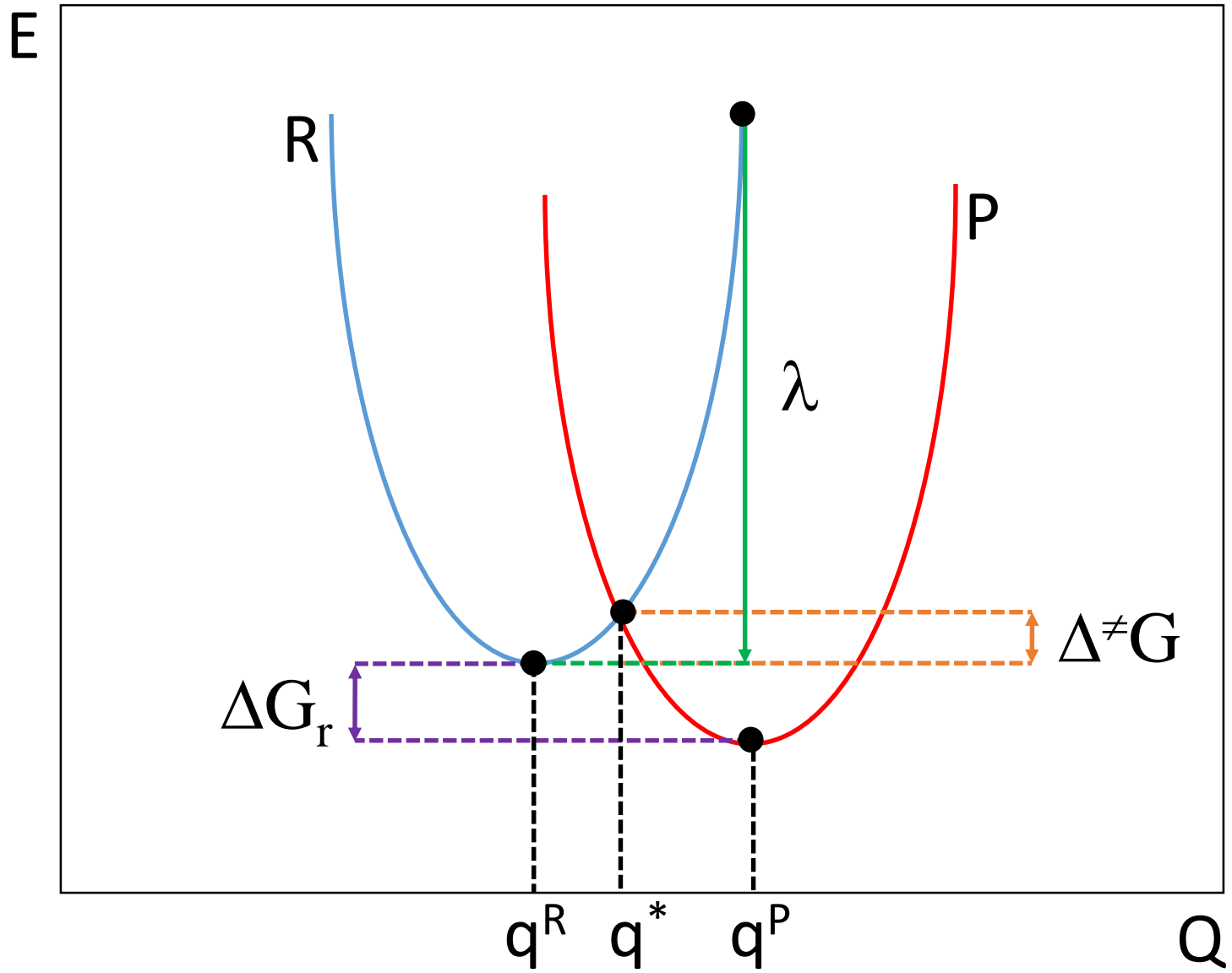
$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_r^o + \lambda)^2}{4\lambda}$$

“ λ é a energia livre de polarização de não-equilíbrio calculada pela polarizabilidade do solvente”

$$\lambda \approx \frac{1}{a} \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) (\Delta e)^2$$

$$\lambda \approx 2eV \approx 3.2 \cdot 10^{19} J$$

Diagrama de Energia



Região Invertida

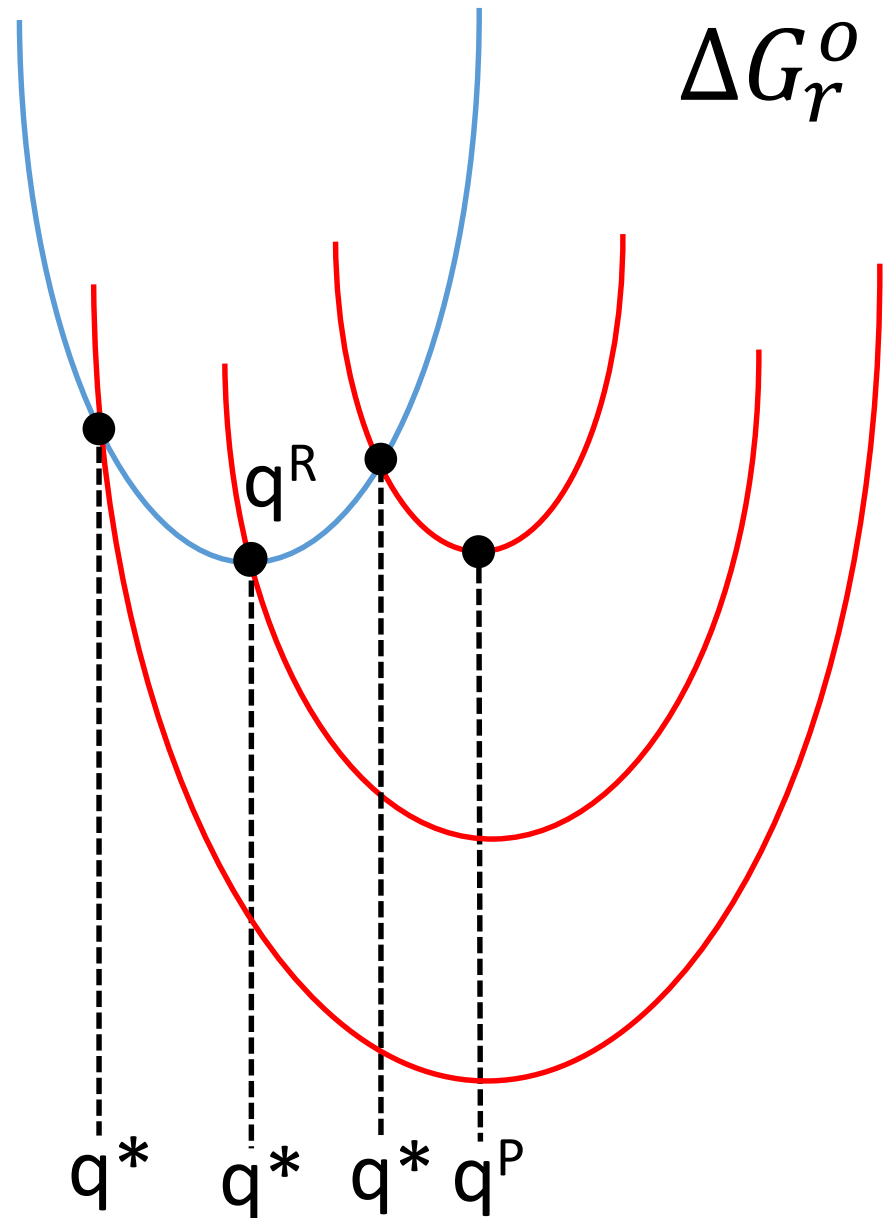
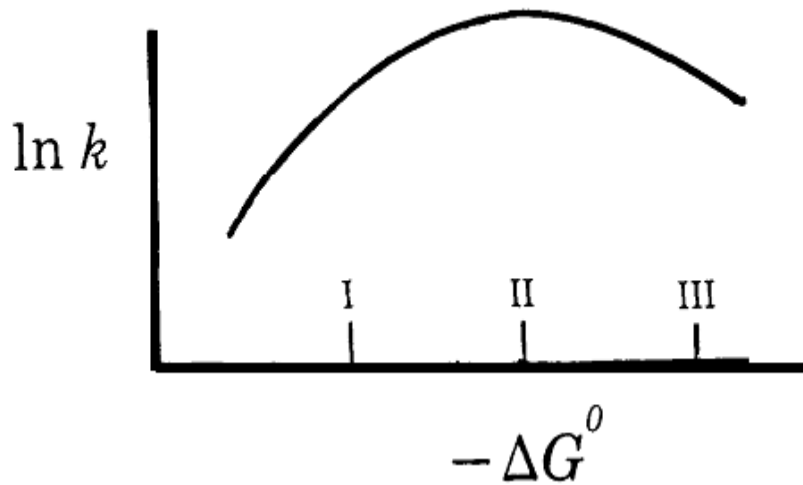
I) $\Delta G^\ddagger > 0 \Rightarrow |\Delta G_r^0| < \lambda$

II) $\Delta G^\ddagger = 0 \Rightarrow |\Delta G_r^0| = \lambda$

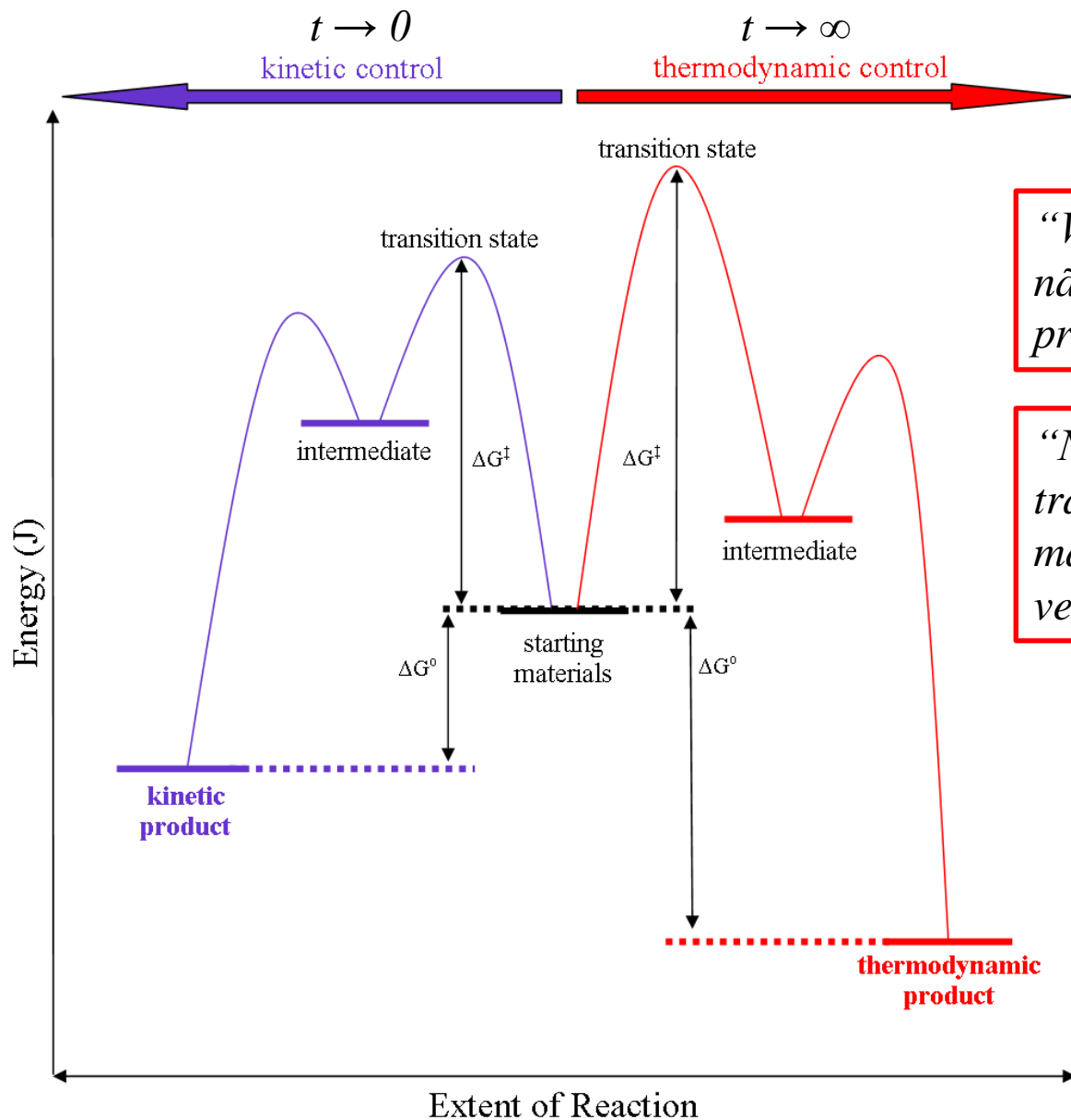
III) $\Delta G^\ddagger > 0 \Rightarrow |\Delta G_r^0| > \lambda$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_r^0 + \lambda)^2}{4\lambda}$$

The Inverted Region Effect



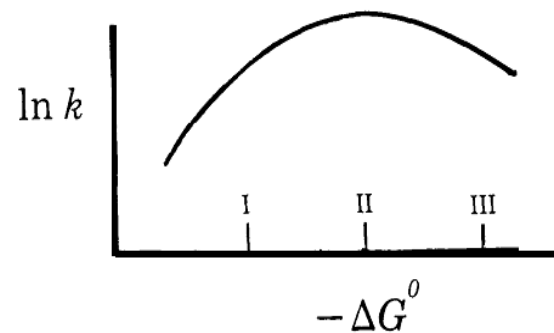
Controle cinético vs. termodinâmico



“Valores bem negativos de ΔG_r° não indica quão rápida a reação procederá”

“No entanto, em reações de transferência de elétrons a magnitude de ΔG_r° pode alterar a velocidade de reação”

The Inverted Region Effect



E) Pontos Importantes da Aula

Teoria cinética das colisões

- Colisões entre *esferas rígidas*;
- *Despreza* a complexidade intrínseca das moléculas;

Teoria do estado de transição

- Leva em conta a complexidade: *funções de partição*;
- As premissas que sustentam a teoria são *facilmente violadas*: e.g. acoplamento entre níveis energéticos, tunelamento, etc;

Teoria de reações unimoleculares

- *Lindemann-Christiansen*: considera uma reação unimolecular como um acoplamento entre uma etapa bimolecular e uma unimolecular determinante;
- *Hinshelwood*: energização via modo vibracional;
- *RRK*: localização energética em um modo específico;
- *RRKM*: descrição da energização e complexo ativado *via* funções de partição;

Teoria de transferência de elétrons

- Papel do solvente na reação: *energia de reorganização*;