Exercício #10

Isabella B. — 11810773

---

a. Essa é a energia adquirida pelo sistema na troca de elétrons em relação à reorganização simples dos núcleos.

b. A velocidade é máxima quando ΔG e λ são minimizados, dado que k é função de uma exponencial decrescente:

$$k = Ae^{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}},$$

o que se justifica, dado que, numa reação onde os produtos são similares aos reagentes (i.e. λ pequeno) e com baixa energia de ativação, eles possuem velocidades relativamente maiores por natureza.

c. Pela teoria de Marcus temos que:

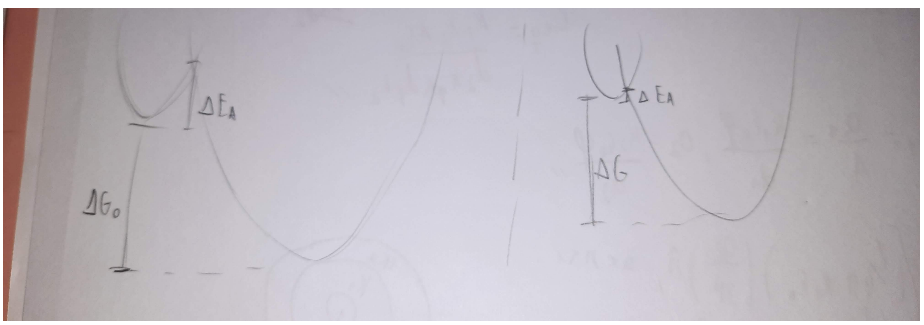

Figure 1: Marcus graphic

Sendo $\Delta E_A = (\Delta G + \lambda)^2/(4\lambda)$, temos que a energia de ativação é proporcional ao quadrado de ΔG, e como esta influencia diretamente a velocidade uma reação, sendo a taxa de velocidade

$$k = Ae^{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda RT}} = Ae^{-\Delta E_A/(RT)}$$

é fácil notal que, à medida que ΔG de uma reação diminui, sua velocidade aumenta.

d. O aumento de distância dos centros atômicos influencia uma parte da equação, apenas.

Sendo

$$k = ce^{-\beta n}\alpha,$$

onde $\alpha = e^{-\Delta E_A/(RT)}$ será considerado constante, sem perda de generalidade. Sendo então k_i o valor inicial e k_f o final, temos

$$19k_i = k_f \implies 10ce^{-\beta n} = ce^{-\beta n} \implies \ln 10 - \beta r_i = \beta(r_i + 5)$$

$$\implies \beta = -\frac{\ln 10}{5}$$

e. Dado

$$k = Ae^{-\frac{(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda RT}},$$

temos que

$$k = 2k_0$$

o que implica em

$$Ae^{-\frac{(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda R(T+37)}} = 2Ae^{-\frac{(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda RT}}$$

$$\implies \frac{-(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda R(T+37)} = \ln 2 - \frac{(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda RT}$$

$$\implies \frac{(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda R}\left(-\frac{1}{(T+37)} + \frac{1}{T}\right) = \ln 2$$

$$\implies \frac{(\Delta G+\lambda)^2}{4\lambda R}\left(\frac{37}{T(T+37)}\right) = \ln 2$$

$$\implies \frac{(\Delta G+\lambda)^2}{\lambda} = \underbrace{\frac{4RT(T+37)\ln 2}{37}}_{\psi}$$

Por Bhaskara, temos

$$\lambda = \frac{1}{2}(\pm\sqrt{\psi^2 - 4\Delta G\psi} - 2\Delta G + \psi)$$