



Apontamentos Aula nº13

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

Sumário

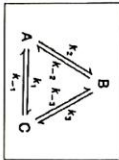
Química - Física

AULA N.º 13

VI - Cinética Química

- 5) Reacções complexas
 - Reacções reversíveis
 - Reacções consecutivas
 - Reacções em cadeia
- 6) Efeito da Temperatura na Constante de Velocidade da Reacção
- 7) Teorias de Cinética Química
 - Teoria das colisões
 - Teoria do estado de transição
- 8) Reacções em solução
 - Formulação termodinâmica da teoria do estado de transição
- 9) Catalise

Ref (1), Cap. 15, pg. 686 - 702, 705 - 708



$$\begin{aligned} k_1[A] &= k_{-1}[B] \\ k_2[B] &= k_{-2}[C] \\ k_1[A] &= k_{-1}[C] \end{aligned}$$



Diz-nos que no equilíbrio o caminho seguido pela reacção inversa é exactamente o oposto do caminho seguido pela reacção directa, logo os estados de transição para a reacção directa e inversa são idênticos

Quando temos uma mais a pressão de um lado do que do outro, não temos equilíbrio

Reacções reversíveis

A maior parte das reacções são reversíveis numa certa extensão, e temos de considerar tanto a velocidade da reacção directa como a da reacção inversa. Para uma reacção reversível que se dá através de dois passos elementares temos:



No equilíbrio não há variação da concentração de A com o tempo, ou seja $\frac{d[A]}{dt} = 0$, de forma que:

$$k_1[A] = k_{-1}[B]$$

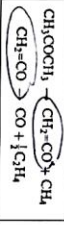
constante de velocidade da reacção directa

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

onde K é a constante de equilíbrio

Reacções consecutivas

Uma reacção consecutiva é uma reacção na qual o produto formado no primeiro passo se torna reagente do segundo passo e assim sucessivamente. A decomposição térmica da acetona na fase gasosa é um exemplo:



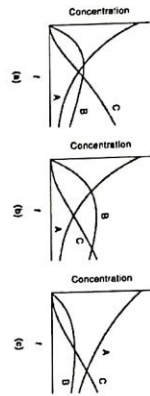
Para uma reacção consecutiva de dois passos temos:



Uma vez que para cada passo a reacção é de primeira ordem, as equações de velocidade são:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] \end{aligned}$$

formadas a partir da reacção directa



Uma vez que o decréscimo da concentração de A é de 1º ordem podemos escrever:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \rightarrow \ln k_1 \text{ para } \rightarrow$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k_1 t$$

A equação de velocidade para B é muito complexa. Contudo o tratamento pode ser fortemente simplificado por aplicação da aproximação do estado estacionário ao intermediário B, ou seja:

se forma e é imediatamente consumido ou

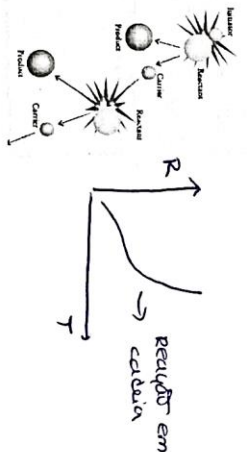
$$[B] = \frac{k_1 [A]}{k_2} = \frac{k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}}{k_2} \quad (1)$$

Esta equação só é válida se a [B] no estado estacionário for muito mais pequena comparada com a [A] no tempo t

5

Reacções em cadeia

Numa reacção em cadeia o produto reactivo é produzido num passo da reacção e é usado no passo seguinte, o qual também produz espécies reactivas que podem ser usadas nos passos subsequentes. Em muitos casos o propagador é um radical



As reacções em cadeia começam com um passo de iniciação que produz o propagador, tem passos de propagação e termina com um passo de terminação quando os radicais se combinam. A formação de HBr através da reacção:



dá-se por uma reacção em cadeia. Os propagadores são átomos de hidrogénio (H•) e de bromo (Br•)

7

Finalmente temos:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 d$$

Integrando entre t = 0 e t = t usando a equação (1) para B:

$$\frac{1}{[A]_0} \int_0^t \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \int_0^t e^{-k_1 t} dt$$

$$[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

Uma reacção consecutiva muito mais complicada, mas bastante comum é:



Este esquema envolve um pré-equilíbrio no qual o intermediário se encontra em equilíbrio com os reagentes. Observa-se um pré-equilíbrio quando $k_1 \gg k_2$

Porque se assume que A, B e C se encontram em equilíbrio podemos escrever:

E a velocidade de formação de P é dada por:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 [C]$$

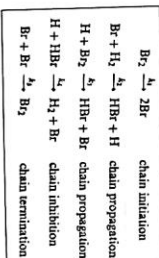
check eqn n° 12 p 13
é usada a constante de equilíbrio!

6

A complexidade desta reacção é indicada pela equação de velocidade:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + k_1 [HBr] / [Br_2]} \quad (2)$$

Esta reacção em cadeia dá-se da seguinte forma:



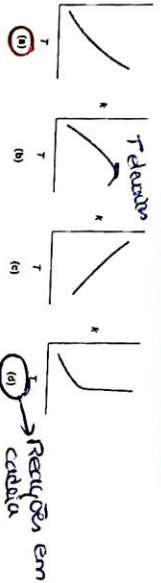
Por aplicação da aproximação do estado estacionário aos intermediários (H• e Br•) deriva-se a equação (2)

Atenção venhamos sempre com change!

8

5) Efeito da Temperatura na Constante de Velocidade da Reação

! SABER OS GRAFICOS!



(a) É de esperar que a constante de velocidade aumente com a temperatura uma vez que depende de duas quantidades: o nº de colisões por segundo (C) a fracção de colisões que activam as moléculas para reacção, ambas as quantidades aumentam com a temperatura

(b) Gráfico característico de reacções que envolvam enzimas. A molécula enzimática precisa de ter uma determinada conformação para reagir com a molécula de substrato. Quando a enzima se encontra no seu estado nativo a constante de velocidade da reacção aumenta com a temperatura. A temperaturas altas a molécula pode sofrer desnaturação perdendo a sua eficiência como catalisador, o que faz com que k diminua com a temperatura

Equação de Arrhenius

No final do século dezanove Arrhenius descobriu que representando o logaritmo neperiano da constante de velocidade vs o inverso da temperatura absoluta obtinha uma linha recta

$$y = b + ma$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

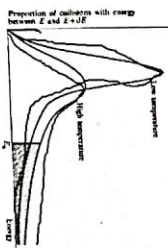
$$R = 8,314$$

A equação de Arrhenius pode também tomar a seguinte forma:

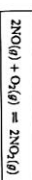
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Onde k é a constante de velocidade, A é o factor pré-exponencial (ou factor de frequência), E_a a energia de activação (KJmol⁻¹), R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta

A proporção de moléculas com energia cinética suficiente para vencer a energia de activação aumenta fortemente com a temperatura



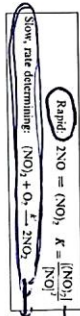
(c) O comportamento aqui evidenciado é observado apenas em alguns sistemas, por exemplo para a reacção:



A lei de velocidade é:

$$rate = k[NO]^2[O_2]$$

Acreditava-se que o mecanismo envolvia dois passos bimoleculares:



Sendo a lei de velocidade dada por:

$$\begin{aligned} rate &= k'[(NO)_2][O_2] = Kk[NO]^2[O_2] \\ &= k[NO]^2[O_2] \end{aligned}$$

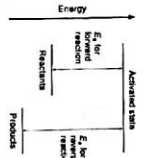
onde $k = k'K$. Verifica-se também que o equilíbrio entre 2NO e (NO)₂ é exotérmico da esquerda para a direita. Uma vez que o decréscimo de K com a temperatura supera o aumento de k com a temperatura, k diminui como temperatura num dado intervalo de temperaturas

decrésimo da constante da velocidade

(d) Corresponde a uma reacção em cadeia

A → O factor de frequência (unidades de k) representa a frequência de colisões entre as moléculas de reagentes e depende da temperatura (quando a sua variação é > 50 K)

depende da temperatura ← O factor $e^{-E_a/RT}$ representa a fracção de colisões moleculares que têm energia igual ou superior à energia de activação



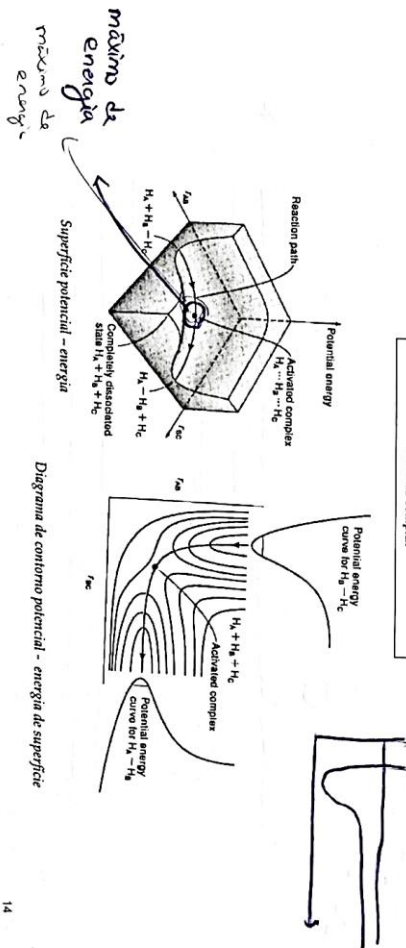
A energia de activação é a quantidade mínima de energia requerida para iniciar a reacção química

Consideremos um dos sistemas mais simples para interpretarmos a energia de activação:

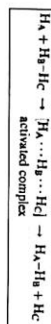


Para a construção do diagrama potencial - energia deste sistema necessitamos de uma representação a quatro dimensões, descrevendo três contribuições: dois comprimentos de ligação e um ângulo de ligação versus energia

13

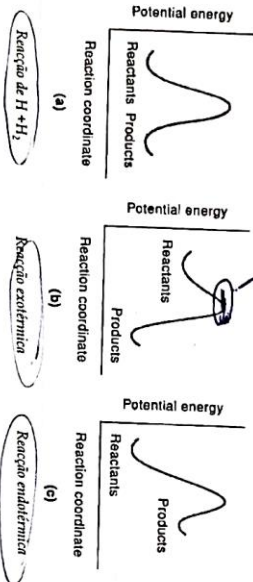


O problema pode ser grandemente simplificado assumindo uma configuração linear. Sendo assim necessário apenas uma representação a três dimensões. A reação pode ser representada por:



A representação denominada superfície de energia - potencial é um mapa de contornos de energias potenciais correspondentes a diferentes valores de r_{AB} e r_{BC} , que são a separação entre os átomos

A curva a vermelho representa o caminho de menor energia, o qual pode ser representado num gráfico de energia potencial vs coordenada reacional, o qual descreve a posição dos átomos no decorrer da reação:



reação mínima que tenho de fornecer para ativar a reação

Sabendo as constantes k_1 , k_2 , e T_1 e T_2 temos da equação de Arrhenius logarítmica:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Subtraindo as duas equações obtemos:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Que nos permite calcular a constante de velocidade a diferentes temperaturas

7) Teorias de Cinética Química

Teoria das colisões: **check est n.º 12 & 13**

A teoria das colisões é baseada na teoria cinética dos gases. Na sua forma mais simples aplica-se apenas a reações bimoleculares na fase gasosa

14

Consideremos a reacção bimolecular elementar:



O n° de colisões binárias por m^3 por segundo entre as moléculas de A consideradas como esferas rígidas é dado por (d - diâmetro de colisão):

$$g = n^2 d^2 \bar{v} \bar{v}_A$$

$$Z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} n^2 d^2 \left(\frac{N_A}{V} \right)^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} n^2 d^2 c_A^2$$

De acordo com a equação para a velocidade média:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$



Temos:

$$Z_{AA} = 2N_A^2 d^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}} \quad (5)$$

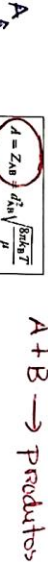
Dividindo a velocidade por $N_A N_B$ dá-nos a constante de velocidade em unidades moleculares ($m^3 \text{ molécula}^{-1} s^{-1}$):

$$(7) \quad k = \frac{\text{rate}}{(N_A/V)(N_B/V)} = \frac{Z_{AB} e^{-E_a/RT}}{\text{moléculas mol}^{-1} \text{ l}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

Pode ser expressa em molaridade ($M \cdot s^{-1}$) multiplicando pelo factor $16,022 \times 10^3$

$$Z_{AB} = d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\mu}}$$

Comparando a equação de Arrhenius com a (7) temos:

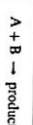


Portanto o factor de frequência depende da temperatura

Conhecendo a energia de activação, a teoria das colisões prevê o valor da constante de velocidade razoavelmente para reacções que envolvem espécies atómicas ou moléculas simples. Desvios significativos são no entanto observados para moléculas mais complexas

A razão reside no facto de a teoria clássica considerar como efectivas todas as colisões que se dão com energia suficiente, no entanto as moléculas podem não se aproximar da forma correcta para que a reacção se dê, mesmo fazendo energia suficiente

Para uma reacção bimolecular do tipo:



o n° de colisões binárias é dado por:

$$Z_{AB} = \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\mu}} \quad (6)$$

Onde d_{AB} é o diâmetro de colisão entre A e B, e μ é a massa reduzida dada por:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

todos os casos que poriam a dúvida

Se as colisões fossem 100% efectivas a velocidade da reacção seria igual a Z_{AA} ou Z_{AB} conforme a situação, mas este não é o caso. Um factor adicional é necessário para as equações (5) e (6), ou seja um termo que contenha a energia de activação. Para a reacção $A + B \rightarrow \text{produtos}$ temos:

$$\text{rate} = Z_{AB} e^{-E_a/RT} = \left(\frac{N_A}{V} \right) \left(\frac{N_B}{V} \right) d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\mu}} e^{-E_a/RT}$$

Para corrigir esta discrepância a equação (7) é modificada:

$$k = P Z e^{-E_a/RT}$$

onde P é denominado factor de probabilidade ou estérico

Comparando esta equação com a equação de Arrhenius temos $A = PZ$

Teoria do estado de transição

O ponto de partida para a teoria do estado de transição é similar ao da teoria das colisões. Numa colisão bimolecular, um complexo activado de alta energia é formado. Consideremos a reacção elementar:



Um pressuposto fundamental da teoria do estado de transição é que os reagentes se encontram sempre em equilíbrio com o complexo activado

Assim:

$$K^{\ddagger} = \frac{[X^{\ddagger}]}{[A][B]} \rightarrow \text{produtos}$$

A velocidade da reacção é igual à concentração do complexo activado no topo da barreira de energia, multiplicado pela frequência, ν , de passagem da barreira. Logo:

$$\text{rate} = \text{number of activated complexes decomposing to form products} = \nu [X^{\ddagger}] = \nu [A][B] K^{\ddagger}$$

Uma vez que a velocidade também pode ser escrita como:

$$\text{rate} = k[A][B]$$

onde k é a constante de velocidade logo temos:

$$k = \nu K^{\ddagger}$$

faixa de frequência - frequência da vibração do complexo de estado de transição

Onde ν (s^{-1}) é a frequência de vibração do complexo activado no grau de liberdade conducente à formação de produtos

Onde a energia de Gibbs molar de activação é dada por:

$$\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger}(\text{activated complex}) - G^{\ddagger}(\text{reactants})$$

A constante de velocidade pode ser escrita como:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} (M^{-1} s^{-1})$$

Como:

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

A equação anterior toma a forma:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} (M^{-1} s^{-1})$$

$h \rightarrow$ constante de Planck

$$= 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Sobre o mecanismo da reacção

Formulação termodinâmica da teoria do estado de transição

Equação de Eyring
check est n=12,13

$k_B \rightarrow$ constante de Boltzmann
 $= 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

$$E_a = \Delta U^{\ddagger} + RT = \Delta H^{\ddagger} + RT$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S^{\ddagger} = R \ln \frac{h A}{k_B T}$$

check est
n=12,13

Usando a termodinâmica estatística temos que:

$$\nu = k_B T / h$$

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{\ddagger} (M^{-1} s^{-1}) \quad (8)$$

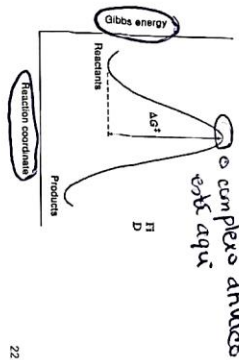
Formulação termodinâmica da teoria do estado de transição

A equação de velocidade expressa na equação (8) pode ser relacionada com as propriedades termodinâmicas da reacção. Se escrevermos:

então:

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}$$

$$K^{\ddagger} = e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$



Resumo das três expressões discutidas para a constante de velocidade:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$k = P Z e^{-E_a/RT}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} (M^{-1} s^{-1})$$

$$E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}}$$

check est n=12,13
molecularidade

FIM DA MATÉRIA PARA FREQUÊNCIA

8) Reacções em Solução

A maior diferença entre reacções na fase gasosa e na fase líquida deve-se ao papel do solvente

Na maior parte dos casos o papel do solvente é desprezível. Em termos da teoria cinética a frequência de colisões entre moléculas reagentes depende apenas da concentração dos reagentes e não é afectada pelas moléculas de solvente

No entanto existe uma diferença na forma como as moléculas de reagente se encontram quando em solução



Levanta a velocidade com que as moléculas se encontram no meio
• Chocam umas com as outras e com as moléculas do solvente.

A massa $\neq$ é devido à presença de solvente.

25

Para reacções que têm energia de activação relativamente baixa o efeito de "jaula" assegura que a reacção se dê durante cada encontro. O factor estérico deixa de ser importante porque mais cedo ou mais tarde as moléculas adquirem a posição correcta durante o processo de colisão

Reacções passam a ser controladas pela velocidade com que os reagentes se difundem em conjunto

São consideradas reacções rápidas (energia de activação $\downarrow$)

Consideremos que temos uma solução de dois reagentes B e C, de raios r_B e r_C respectivamente. Roman Smoluckowski mostrou que a constante de velocidade k_0 de uma reacção elementar $B + C \rightarrow$ Produtos é dada por:

$$k_0 = 4\pi N_A (r_B + r_C) (D_B + D_C)$$

D - coeficiente de difusão das moléculas

26

Se assumirmos que $D_B = D_C = D$, $r_B = r_C = r$ e usarmos a expressão $D = k_B T / 6\pi\eta$ temos:

$$k_0 = 4\pi N_A (2D) (2r) = \frac{16\pi N_A r^2 D}{3} = \frac{8 RT}{3 \eta}$$

Uma reacção verdadeiramente controlada por difusão tem duas características

Tem uma energia de activação zero

A constante de velocidade é inversamente proporcional à viscosidade do meio

vai-se dar ao limite

A viscosidade depende da temperatura da seguinte forma:

$$\eta = B e^{E_a / RT}$$

Onde E_a é a "energia de activação" da viscosidade e B é uma constante característica do solvente, logo:

$$k_0 = \frac{8 RT}{3 B} e^{-E_a / RT}$$

$\uparrow$ - viscosidade do meio

processo em que as moléculas de um solvente interagem e se associam com partículas de um soluto

$\uparrow T \uparrow$ constante de velocidade da reacção

Quando temos reagentes carregados electricamente $\rightarrow$ que ter em conta outro factor, a solvatação destes iões. A constante de velocidade de reacções envolvendo iões depende fortemente da força iónica da solução (efeito cinético do sal). O efeito da força iónica na constante de velocidade da reacção é dado por:

constante de velocidade da reacção $\propto$ força iónica que actua sobre a reacção

$$\log \frac{k}{k_0} = z_A z_B \psi / I$$

$\rightarrow$ considerar a carga dos iões (solvatação dos iões)

Onde B é uma constante que depende da natureza do solvente, k e k_0 são as constantes de velocidade à força iónica I do sal inerte e à diluição infinita ($I = 0$) respectivamente. z_A e z_B são as cargas dos reagentes A e B respectivamente

constante de velocidade na ausência de iões