

CINÉTICA QUÍMICA

EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

A DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE DE REAÇÃO COM A TEMPERATURA

A velocidade da maioria das reações químicas aumenta à medida que a temperatura também aumenta.

▪ Reações em solução são altamente influenciadas pela temperatura. Alguns exemplos:

A hidrólise do etanoato de metila tem uma constante de velocidade 1,8 vezes maior a 35 °C do que a 25 °C;

A hidrólise da sacarose cujo fator corresponde a 4,1 com a temperatura variando na mesma faixa do exemplo anterior.

▪ Reações em fase gasosa são pouco influenciadas (ou pouco sensíveis) à temperatura

▪ Reações catalisadas por enzimas podem apresentar uma dependência mais complexa em relação à temperatura (a elevação da temperatura pode provocar mudanças conformacionais e até desnaturação e degradação da enzima → isto ocasiona um abaixamento na efetividade da enzima)

- uma das razões pelas quais nosso organismo combate infecções com uma febre é para perturbar o equilíbrio da velocidade de reação do agente infeccioso e, desse modo, destruí-lo pelo aumento da temperatura

A EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

Arrhenius foi o primeiro cientista a reconhecer a dependência da constante de velocidade com a temperatura, através da expressão matemática:

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

onde, k é a constante de velocidade;

A é conhecido como “constante de Arrhenius” ou “fator pré-exponencial”;

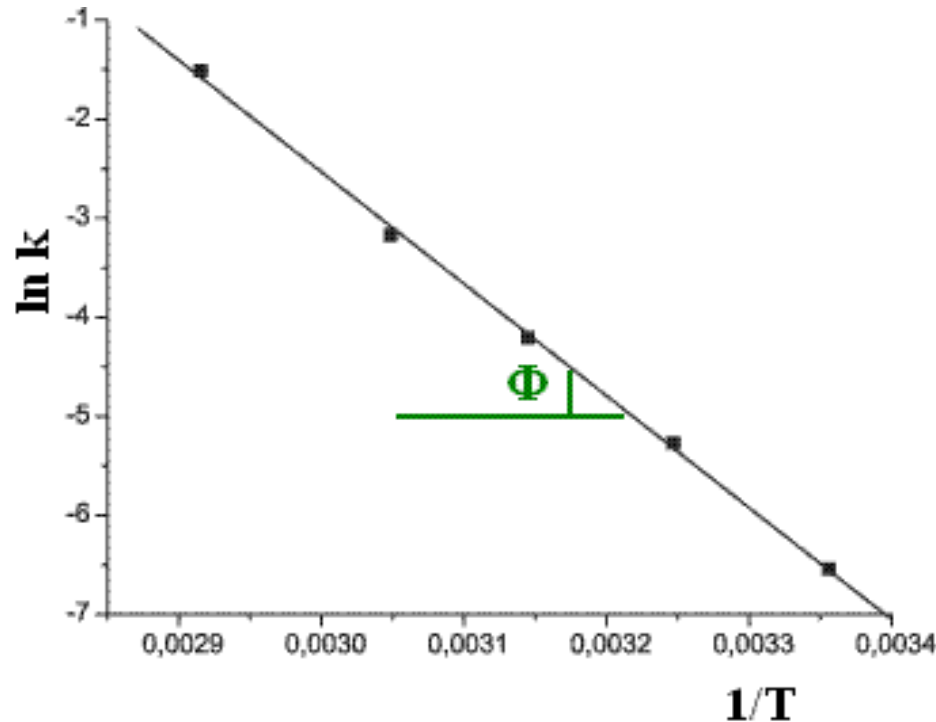
E_a corresponde à “energia de ativação”;

R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$);

T é a temperatura absoluta.

As grandezas E_a e A são conhecidas como parâmetros de Arrhenius

A construção do gráfico referente à expressão de Arrhenius fornece:

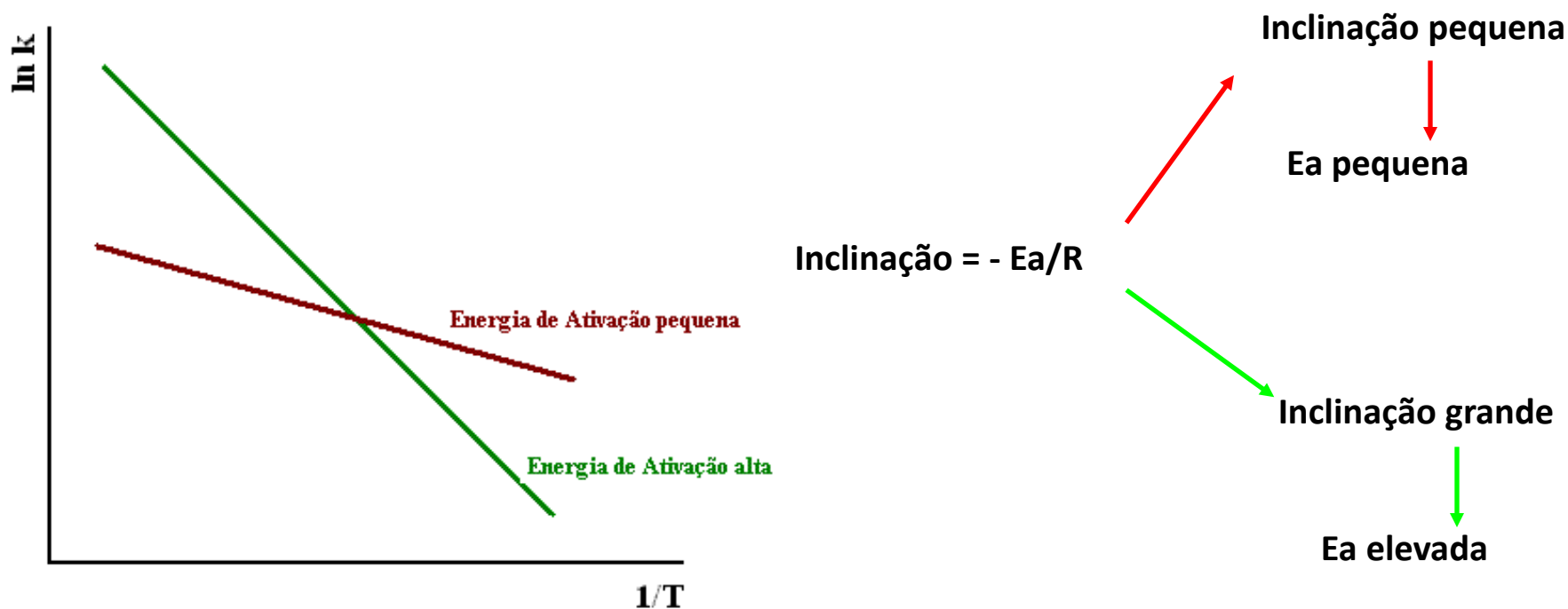


- In A = coeficiente linear
- Ea/R = coeficiente angular

Uma vez conhecida a energia de ativação de uma reação, é simples prever o valor da constante de velocidade k_2 , na temperatura T_2 , a partir do valor de k_1 na temperatura T_1 :

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

- (a) uma elevada energia de ativação corresponde a uma velocidade de reação que é muito sensível à temperatura (a curva de Arrhenius tem uma inclinação acentuada);
- (b) uma pequena energia de ativação indica uma velocidade de reação que varia apenas ligeiramente com a temperatura (a curva de Arrhenius tem uma inclinação pequena);
- (c) uma reação com energia de ativação nula, como para certas reações de recombinação de radicais em fase gasosa (por exemplo, as reações radicalares em Q. Orgânica), tem uma velocidade que é virtualmente independente da temperatura.



Cinética Química

1. Teoria das Colisões

2. Teoria do Complexo Ativado ou Teoria do Estado de Transição

TEORIA DAS COLISÕES

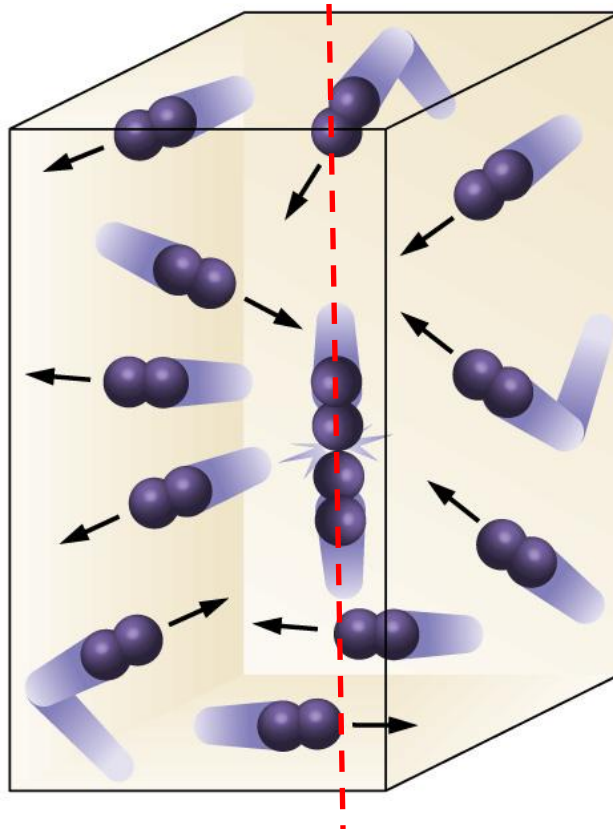
E

TEORIA DO COMPLEXO ATIVADO (OU TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO)

- **Estas duas teorias foram elaboradas objetivando um melhor entendimento sobre a origem dos parâmetros de Arrhenius;**
- **A Teoria das Colisões considera que a reação ocorre em fase gasosa;**
- **A Teoria do Complexo Ativado (ou Teoria do Estado de Transição) foi elaborada para reações em fase gasosa e para reações em solução.**

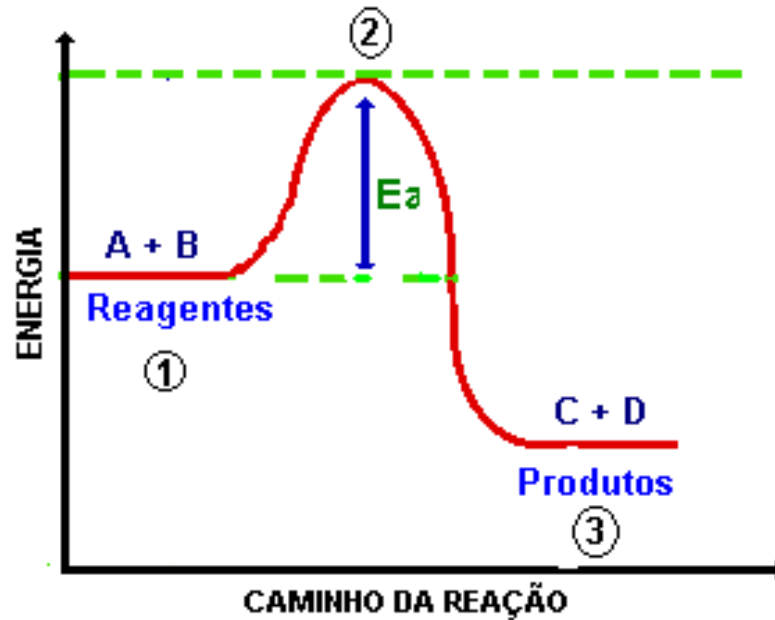
TEORIA DAS COLISÕES

- Essa teoria supõe que a reação ocorre em fase gasosa;
- Supõe-se ainda que, a reação ocorre somente se, duas moléculas colidem com **uma certa energia cinética mínima** ao **longo de sua linha de aproximação**;



OBS. Esse modelo de reação é uma primeira abordagem razoável dos tipos de processos que ocorrem em atmosferas planetárias e governam suas composições e seus perfis de temperatura.

O gráfico a seguir ilustra o perfil de reação segundo a Teoria das Colisões, mostrando a variação da energia potencial durante o processo (quando reagentes se transformam em produtos)



↪ em 1 as duas moléculas reagentes (A e B) se encontram muito distantes uma da outra;

↪ em seguida, a energia potencial começa a aumentar quando as duas moléculas reagentes entram em contato (distância pequena entre A e B). Neste instante, a nuvem eletrônica de cada uma das duas moléculas começa a se deformar até suas ligações se romperem. Em 2, a energia potencial atinge o pico máximo quando as moléculas estão altamente deformadas.

↪ em 3, quando novas ligações são formadas (os produtos C e D), a energia potencial diminui consideravelmente com as moléculas dos produtos se afastando uma da outra.

↪ Conforme foi visto, segundo a Teoria das Colisões, para que a reação ocorra as moléculas reagentes devem se aproximar com energia cinética suficiente ao longo de sua linha de aproximação, de modo que possam transpor a “Barreira de Ativação”

↪ A altura da barreira de ativação corresponde à diferença de energia entre reagentes e produtos e é denominada de “Energia de Ativação” da reação;

↪ Supondo-se que a “velocidade de colisão” entre as duas moléculas reagentes, A e B, é diretamente proporcional às suas concentrações:

$$\text{velocidade de colisão} \propto [A][B]$$

a) torna-se necessário multiplicar a velocidade de colisão por um fator f que representa a fração de colisões que tem energia cinética de pelo menos E_a ao longo da linha de aproximação, uma vez que, apenas essas colisões levam à formação de produtos. Sendo o fator f definido como:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

(esta expressão é originária do modelo da “Distribuição de Boltzmann”)

b) podemos concluir que a “velocidade de reação” é proporcional à “velocidade de colisão” multiplicada pela fração de colisões satisfatórias, f :

$$\text{velocidade de reação} \propto [A][B] e^{-E_a/RT}$$

c) a comparação entre essa expressão e a lei de velocidade de 2ª ordem em relação aos reagentes A e B, fornece:

$$\text{velocidade de reação} = k [A][B]$$

portanto, das duas expressões acima, temos que:

$$k \propto e^{E_a/RT}$$

Esta expressão tem exatamente a forma da equação de Arrhenius, se identificamos a constante de proporcionalidade com o fator pré-exponencial A .

Assim, o fator pré-exponencial, A , corresponde à constante de proporcionalidade entre as concentrações dos reagentes e a velocidade com que as moléculas reagentes colidem.

A energia de ativação, E_a , é a energia cinética mínima exigida para que uma colisão entre duas moléculas resulte em uma reação.

d) O valor de A pode ser calculado a partir da “Teoria Cinética dos Gases”:

$$A = \sigma \left(\frac{8 k T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2$$

onde, μ é a massa reduzida das moléculas reagentes;

σ é a seção eficaz de colisão (corresponde à área de colisão que uma molécula disponibiliza para outra molécula);

e) No entanto, nem sempre o valor experimental de A corresponde ao valor calculado a partir da Teoria Cinética dos Gases.

- uma possível explicação para este fato é que não apenas as moléculas devem colidir-se com energia cinética suficiente, mas elas devem também se aproximar de acordo com uma orientação relativa específica;

- nessas condições, a velocidade de reação é proporcional à probabilidade de que o encontro ocorra na orientação relativa correta;

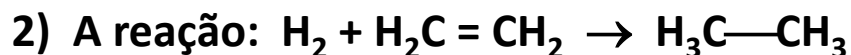
- assim, o fator pré-exponencial, A , deverá incluir um “fator estérico”, P , que normalmente, fica entre zero (ou seja, nenhuma orientação relativa conduz a uma reação) e 1(um) (todas as orientações relativas levam a uma orientação).

Exemplos:



apresenta um fator estérico igual a $P \cong 0,16 (16 \times 10^{-2})$

sugerindo que a reação apresenta uma colisão relativamente eficaz do ponto de vista estérico



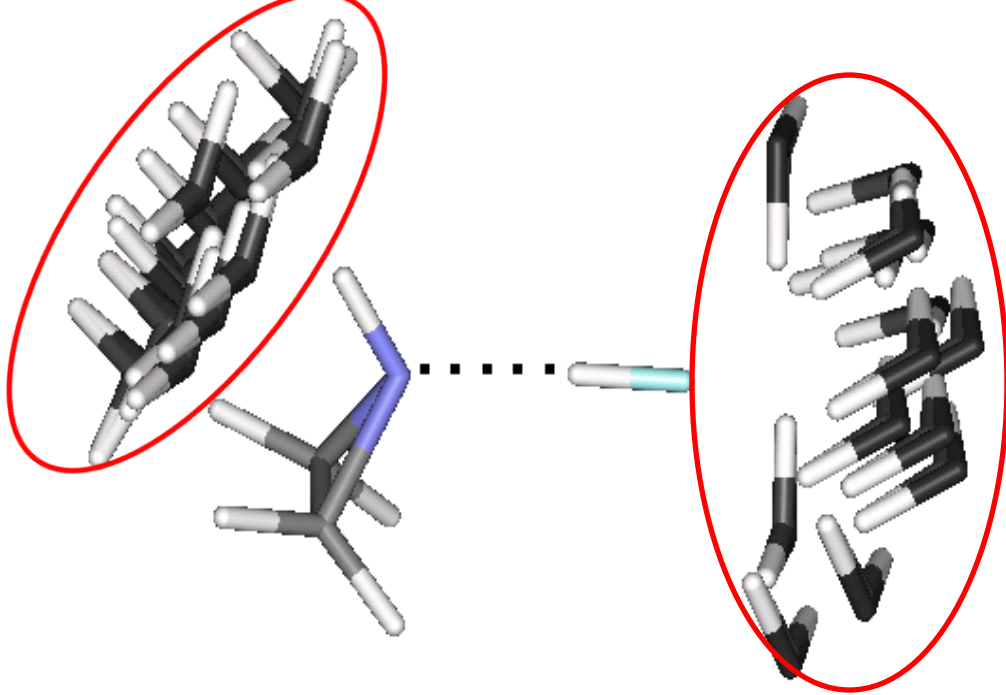
apresenta um fator estérico igual a $P \cong 1,7 \times 10^{-6} \cong 0$

sugerindo que essa reação apresenta exigências de orientação espacial muito rigorosas

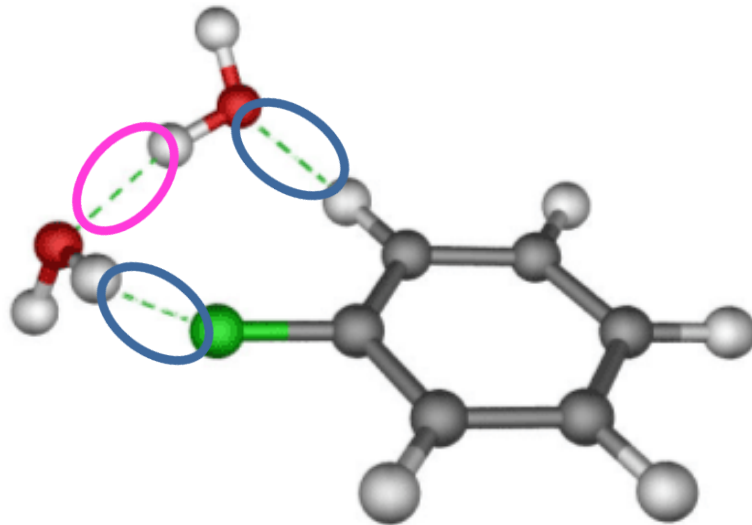
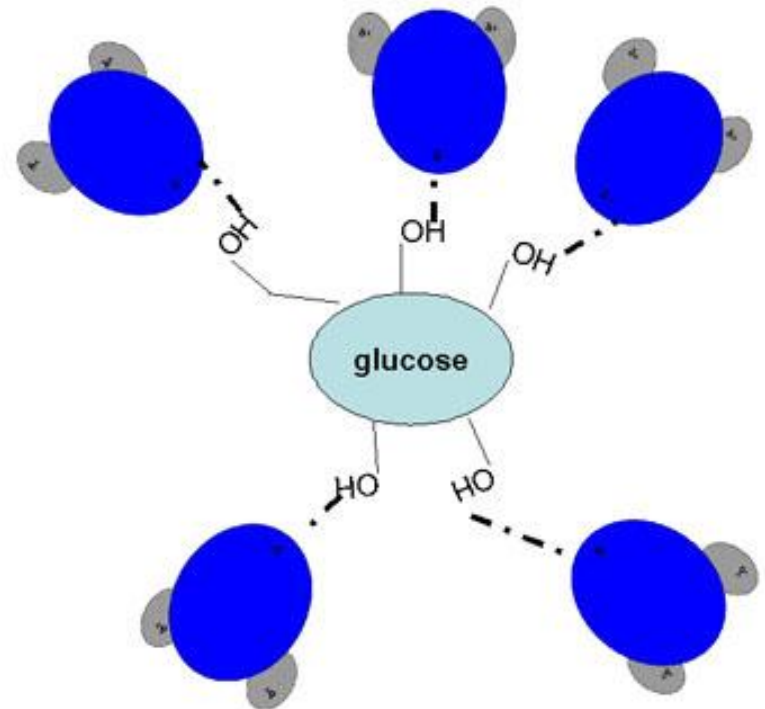
TEORIA DO COMPLEXO ATIVADO (OU TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO)

- Essa teoria supõe que a reação ocorre em fase gasosa ou em solução;
- De maneira semelhante ao que foi visto na Teoria das Colisões, essa teoria supõe que a energia potencial aumenta à medida que os reagentes se aproximam;
- No valor máximo da energia potencial, a estrutura formada, devido a aproximação dos reagentes, é denominada de “Complexo Ativado”;
- O “Complexo Ativado” é definido como um aglomerado de átomos que pode tanto passar para o lado dos produtos, como retornar para o lados dos reagentes;
- O “Complexo Ativado” não é um intermediário de reação, que pode ser isolado e estudado como a maioria das moléculas;
- O conceito de “Complexo Ativado” pode ser aplicado tanto a reações em solução, quanto em reações em fase gasosa;
- No caso das reações em solução, o modelo se torna mais complexo, uma vez que, podemos pensar no “Complexo Ativado” envolvido por moléculas de solvente.

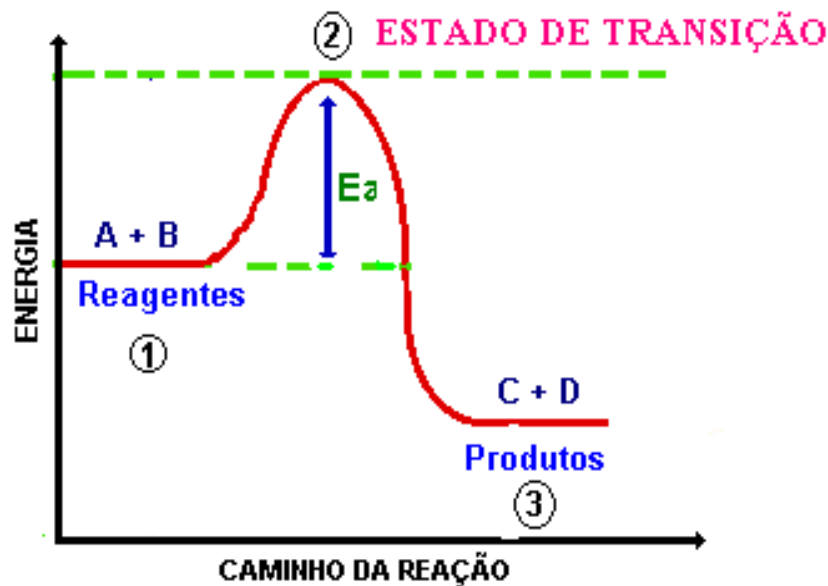
Aziridina---HF em Água



Glucose em Água



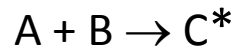
C_6H_5S em Água



- À medida que a reação avança, A e B entram em contato e suas nuvens eletrônicas são distorcidas **PODENDO ROMPER AS LIGAÇÕES**;
- A energia potencial aumenta até um máximo caracterizado por um **AGLOMERADO DE ÁTOMOS**;
- A energia potencial começa a diminuir à medida que vai ocorrendo um rearranjo dos átomos no aglomerado até alcançar os produtos;
- O *climax* da reação está no ponto mais alto da energia potencial (onde as moléculas reagentes alcançam um grau de proximidade e de distorção adicional de suas nuvens eletrônicas levando em direção aos produtos);
- Essa configuração crucial é denominada de "COMPLEXO ATIVADO" ou "ESTADO DE TRANSIÇÃO" da reação;
- Embora algumas moléculas que passam pelo estado de transição possam ser revertidas aos reagentes, se elas passarem por essa configuração é certo que os produtos sejam formados.

Na formulação simples da Teoria do Complexo Ativado:

(i) Admitimos que o complexo ativado, C^* , está em equilíbrio com os reagentes e, que podemos exprimir sua abundância na mistura reacional em termos de uma constante de equilíbrio,



$$K_{eq}^* = \frac{[C^*]}{[A][B]}$$

(ii) se admitirmos que a velocidade com que os produtos se formam é proporcional à concentração do complexo ativado, podemos escrever:

$$\text{velocidade de formação dos produtos} \propto [C^*] = K_{eq}^* [A][B]$$

(iii) de acordo com a formulação completa da Teoria do Complexo Ativado, a constante de proporcionalidade é igual a kT/h , onde k é a constante de Boltzmann ($k=R/N_A$) e h é a constante de Planck. Portanto,

$$\text{velocidade de formação dos produtos} = \frac{kT}{h} K_{eq}^* [A][B]$$

(iv) Comparando a expressão acima com a expressão da lei de velocidade :

$$\text{velocidade de formação dos produtos} = k [A][B]$$

(v) vemos que a constante de velocidade k está relacionada com a constante de equilíbrio por:

$$k = \frac{kT}{h} K_{eq}^*$$

(vi) É dado que a constante de equilíbrio, K_{eq} , pode ser expressa em termos da energia livre de Gibbs padrão:

$$-RT \ln K_{eq} = \Delta_r G^\circ$$

- nesse caso, a energia de Gibbs é denominada de “energia livre de Gibbs de ativação”, sendo representada por: ΔG^* . Segue-se então que:

$$K_{eq}^* = e^{-\Delta G^*/RT}$$

- sabendo que, $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, podemos concluir que:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-(\Delta H^* - T\Delta S^*/RT)} = \left(\frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} \right) e^{-\Delta H^*/RT}$$

Esta expressão tem a forma da equação de Arrhenius, se identificarmos a “entalpia de ativação” com a energia de ativação, E_a , e,

o termo entre parênteses, que depende da entropia de ativação, com o fator pré-exponencial, A .

OBS. 1. Em algum lugar entre os extremos da reação (entre os reagentes e produtos) ocorre a formação do estado de transição;

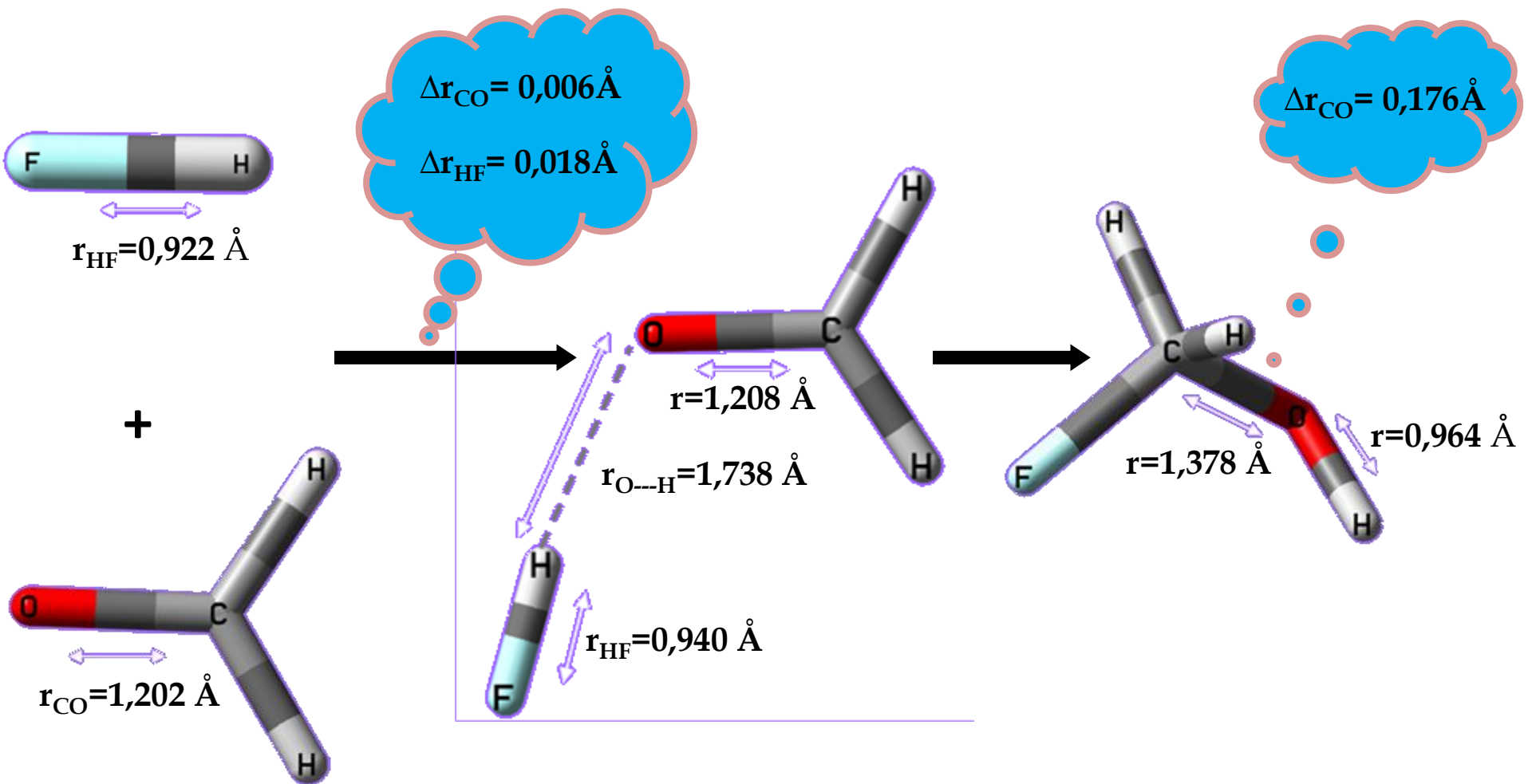
OBS.2. No estado de transição, o movimento ao longo da coordenada de reação é um complicado movimento vibratório de todos os átomos (incluindo o movimento das moléculas do solvente, se a reação ocorre em solução);

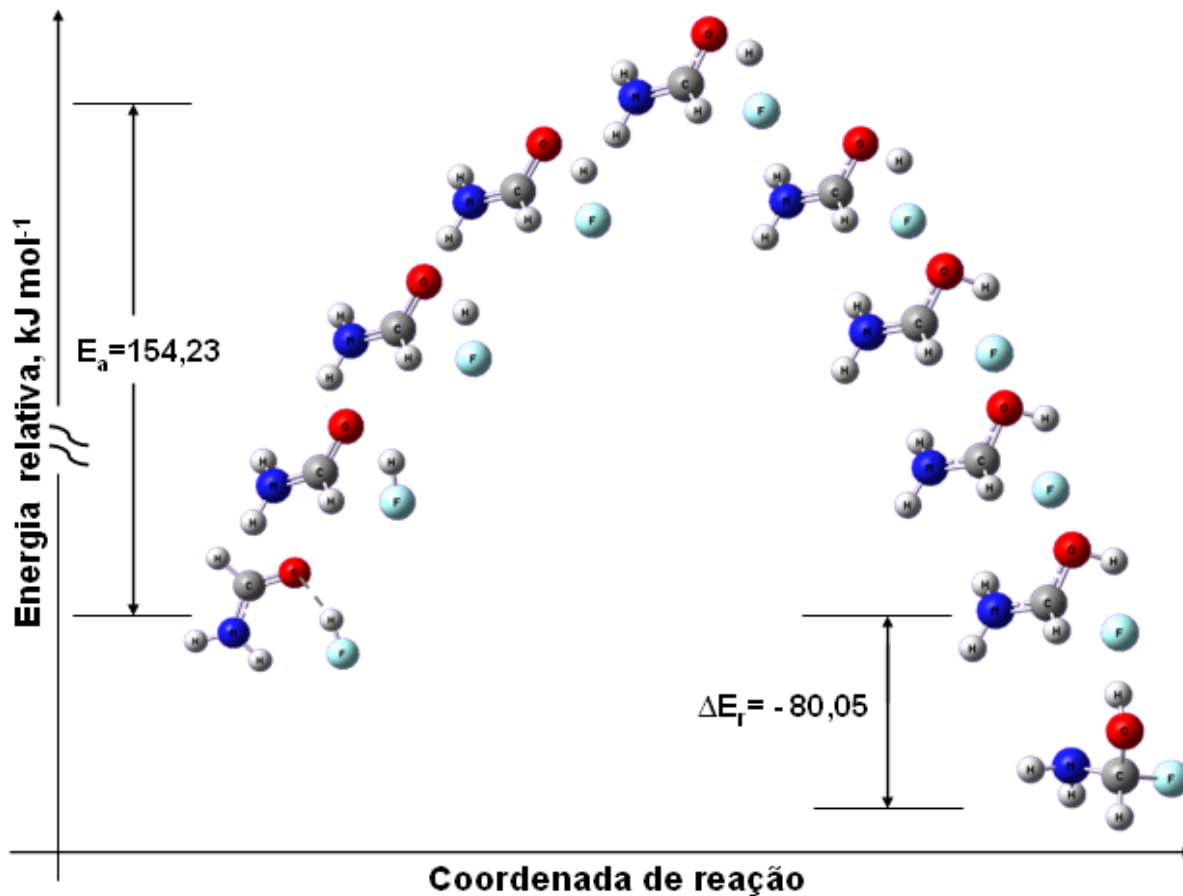
OBS.3. A vantagem da Teoria do Complexo Ativado sobre a Teoria das Colisões é que ela é aplicável tanto a reações em solução quanto em fase gasosa;

OBS.4. A Teoria do Complexo Ativado também propõe uma forma de se calcular o efeito estérico, P , pois a questão da orientação espacial está incluída na entropia de ativação. Logo, se o problema requer uma orientação espacial precisa (como, por exemplo, na aproximação de um substrato a uma enzima), a entropia de ativação é fortemente negativa (indicando uma diminuição na desordem devido à formação do complexo ativado);

OBS.5. Em linhas gerais, a importância da Teoria do Complexo Ativado é a de mostrar que mesmo uma série complexa de eventos – e não apenas uma colisão em fase gasosa – apresenta um comportamento do tipo Arrhenius, e que, o conceito de energia de ativação é aplicável.

ESTADO DE TRANSIÇÃO, TS

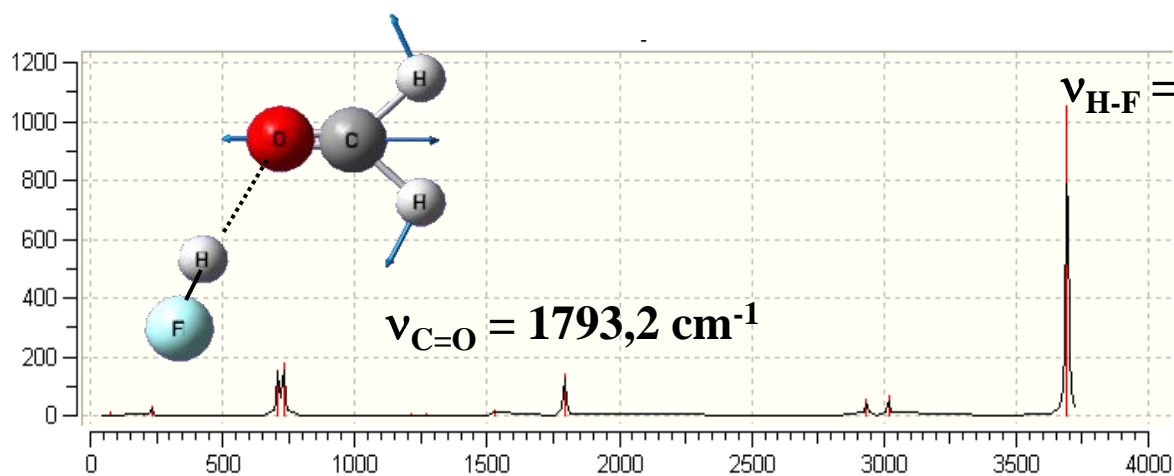




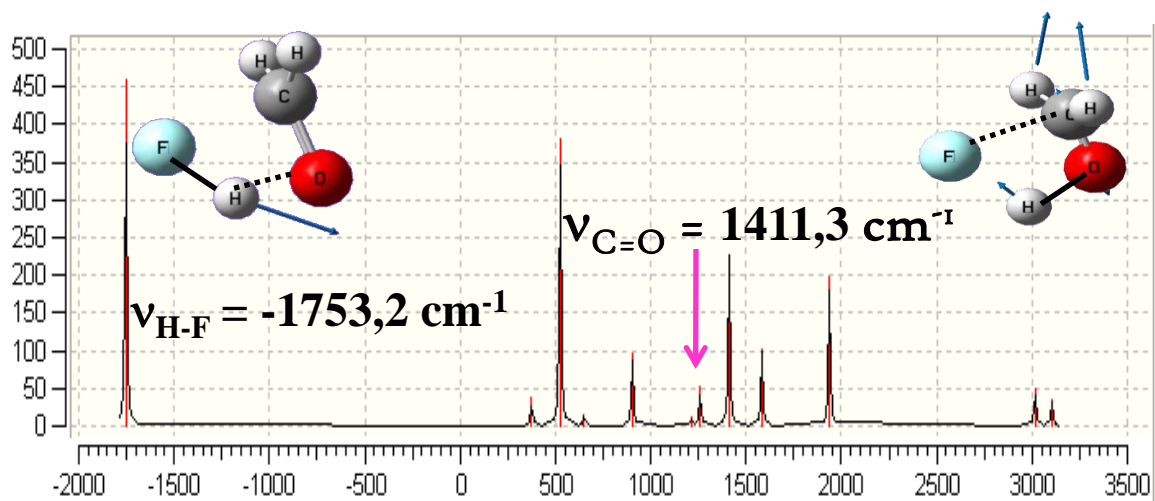
para $R=NH_2$

Informações dos aspectos termodinâmicos da reação,
 $\Delta E_r = -80,05 \text{ kJ mol}^{-1}$

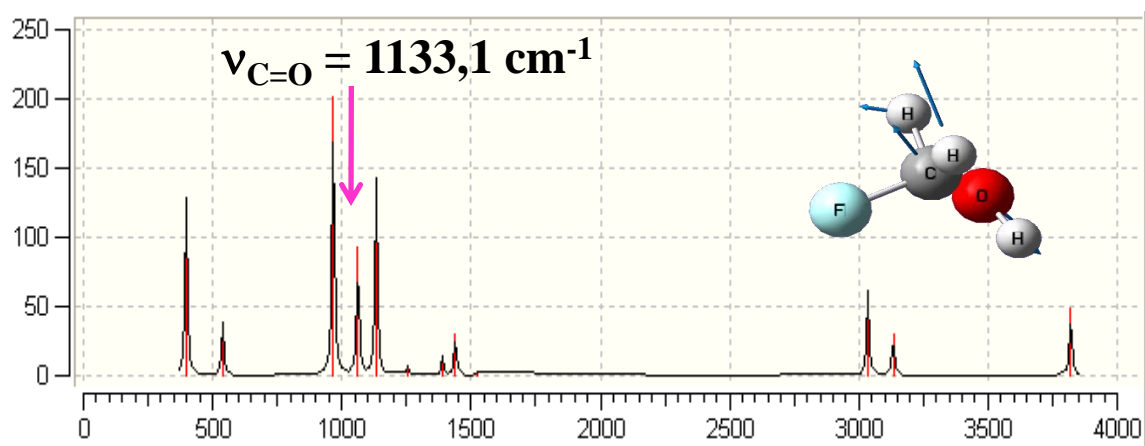
Informações dos aspectos cinéticos da reação,
 Energia de ativação, $E_a = 154,23 \text{ kJ mol}^{-1}$



$$\Delta\nu_{\text{H-F}} = -415,1 \text{ cm}^{-1}$$



TS (*frequência imaginária*)
 $= -1753,2 \text{ cm}^{-1}$



Produto