



Instituto de Química de São Carlos

Química Geral

(7500012)

Tópico IV – Cinética Química

1

Velocidade de reação e temperatura

Energia de ativação

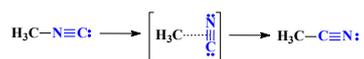
- Arrhenius: as moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para que elas reajam. Por quê?
 - Para que formem produtos, as ligações devem ser quebradas nos reagentes.
 - A quebra de ligação requer energia.
- A energia de ativação, E_a , é a energia mínima necessária para iniciar uma reação química.

2

Velocidade de reação e temperatura

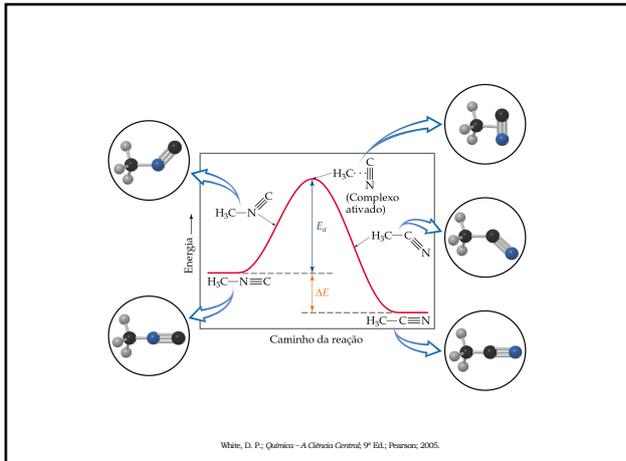
Energia de ativação

- Considere o rearranjo da isonitrila de metila:



- Na $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$, a ligação $\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ dobra-se até que a ligação $\text{C}-\text{N}$ se quebre e a parte $\text{N}\equiv\text{C}$ esteja perpendicular à parte H_3C . Esta estrutura é denominada complexo ativado ou estado de transição.
- A energia necessária para a dobra e a quebra acima é a energia de ativação, E_a .
- Uma vez que a ligação $\text{C}-\text{N}$ é quebrada, a parte $\text{N}\equiv\text{C}$ pode continuar a girar formando uma ligação $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$.

3



4

Velocidade de reação e temperatura

Energia de ativação

- A variação de energia para a reação é a diferença na energia entre CH_3NC e CH_3CN .
- A energia de ativação é a diferença de energia entre os reagentes, CH_3NC e o estado de transição.
- A velocidade depende da E_a .
- Observe que se uma reação direta é exotérmica ($\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$), então a reação inversa é endotérmica ($\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$).

5

Velocidade de reação e temperatura

Energia de ativação

- Como uma molécula de isonitrila de metila ganha energia suficiente para superar a barreira de energia de ativação?
- A partir da teoria cinética molecular, sabemos que, à medida que a temperatura aumenta, a energia cinética total aumenta.
- Podemos mostrar que a fração de moléculas, f , com energia igual ou maior do que E_a é

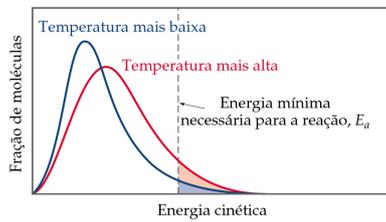
$$f = e^{-E_a/RT}$$

onde R é a constante dos gases (8,314 J/mol K).

6

Velocidade de reação e temperatura

Energia de ativação



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

7

Velocidade de reação e temperatura

Equação de Arrhenius

- Arrhenius propôs uma equação empírica relacionando a velocidade de reação e a temperatura (equação de Arrhenius):

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

- k é a constante de velocidade, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases (8,314 J/K mol) e T é a temperatura em K.
- A é chamada de fator de frequência.
- A é uma medida da probabilidade de uma colisão favorável.
- Tanto A como E_a são específicos para uma determinada reação.

8

Velocidade de reação e temperatura

Determinando a energia de ativação

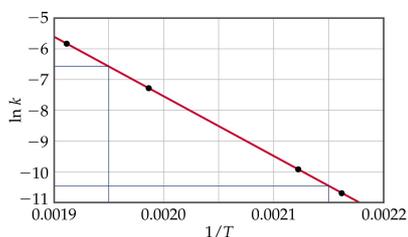
- A partir de dados experimentais é possível determinar E_a e A graficamente reformulando a equação de Arrhenius:

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

- A partir da relação acima, um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ terá uma inclinação de $-E_a/R$ e coeficiente linear de $\ln A$.

9

Velocidade de reação e temperatura



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

10

Mecanismos de reação

Considerações Gerais

- A equação química balanceada fornece informações sobre o início e o fim da reação.
- O mecanismo de reação fornece “o caminho” da reação.
- Os mecanismos fornecem um panorama bem detalhado de como as ligações são quebradas e formadas durante o curso de uma reação.

Etapas elementares

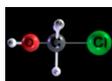
- Etapa elementar: qualquer processo que ocorra em uma única etapa.

11

Mecanismos de reação

Etapas elementares

- **Molecularidade:** é o número de moléculas presentes em uma etapa elementar.
 - Unimolecular: uma molécula na etapa elementar.
 - Bimolecular: duas moléculas na etapa elementar
 - Termolecular: três moléculas na etapa elementar.
- Não é comum vermos processos termoleculares: estatisticamente improvável



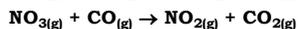
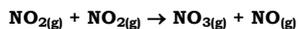
White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

12

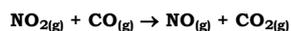
Mecanismos de reação

Mecanismos de várias etapas

- Algumas reações ocorrem em mais de uma etapa:



- Observe que se “somarmos” as etapas acima, teremos a reação global:



13

Mecanismos de reação

Mecanismos de várias etapas

- Se uma reação ocorre através de várias etapas elementares, as etapas elementares devem se adicionadas para fornecer uma equação química balanceada.

- Intermediário: uma espécie que aparece em uma etapa elementar que não é um reagente nem um produto.

14

Mecanismos de reação

Leis de velocidade para etapas elementares

- A lei de velocidade para uma etapa elementar é determinada por sua molecularidade:
 - Os processos unimoleculares são de primeira ordem,
 - os processos bimoleculares são de segunda ordem e
 - os processos termoleculares são de terceira ordem.

Leis de velocidade para mecanismos de várias etapas

- Etapa determinante da velocidade: é a mais lenta das etapas elementares.

15

Mecanismos de reação

Leis de velocidade para mecanismos de várias etapas

TABELA 14.3 Etapas elementares e suas leis de velocidade

Molecularidade	Etapa elementar	Lei de velocidade
Unimolecular	$A \rightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]$
Bimolecular	$A + A \rightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2$
Bimolecular	$A + B \rightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B]$
Termolecular	$A + A + A \rightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^3$
Termolecular	$A + A + B \rightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A]^2[B]$
Termolecular	$A + B + C \rightarrow \text{produtos}$	Velocidade = $k[A][B][C]$

White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

16

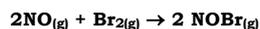
Mecanismos de reação

Leis de velocidade para mecanismos de várias etapas

- Conseqüentemente, a etapa determinante da velocidade governa a lei de velocidade global para a reação.

Mecanismos com uma etapa inicial rápida

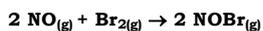
- É possível que um intermediário seja um reagente.
- Considerando-se:



17

Mecanismos de reação

Mecanismos com uma etapa inicial rápida



- A lei de velocidade determinada experimentalmente é

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$$

18

Mecanismos de reação

Mecanismos com uma etapa inicial rápida

- A lei de velocidade baseada na Etapa 2 é:

$$v = k_2[\text{NOBr}_2][\text{NO}]$$

- A lei de velocidade não deve depender da concentração de um intermediário (os intermediários geralmente são instáveis).
- Supondo-se que NOBr_2 seja instável, então, expressamos a concentração de NOBr_2 em termos de NO e Br_2 , supondo que haja um equilíbrio na etapa 1, tem-se:

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{Br}_2]$$

19

Mecanismos de reação

Mecanismos com uma etapa inicial rápida

- Pela definição de equilíbrio:

$$\begin{array}{ccc} k_1[\text{NO}][\text{Br}_2] & = & k_{-1}[\text{NO}][\text{Br}_2] \\ \text{Velocidade de reação direta} & & \text{Velocidade de reação inversa} \end{array}$$

- Conseqüentemente, a lei de velocidade global se torna

$$\text{Velocidade} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}] = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

- Observe que a lei de velocidade final é consistente com a lei de velocidade observada experimentalmente.

20

Catálise

Considerações Gerais

- Um catalisador faz variar a velocidade de uma reação química.
- Existem dois tipos de catalisadores: homogêneos e heterogêneos.
- Os átomos de cloro são catalisadores para a destruição do ozônio.

Catálise homogênea

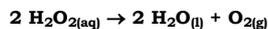
- O catalisador e a reação estão em uma mesma fase.

21

Catálise

Catálise homogênea

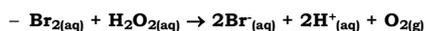
- O peróxido de hidrogênio decompõe-se muito devagar:



- Na presença do ion de bromo, a decomposição ocorre rapidamente:



- O $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ é marrom



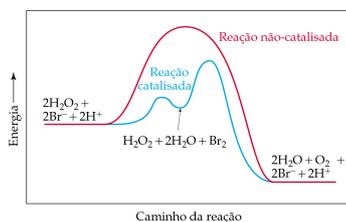
- O Br^+ é um catalisador porque ele pode ser recuperado no final da reação.

22

Catálise

Catálise homogênea

Geralmente, os catalisadores atuam diminuindo a energia de ativação para uma reação.



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

23

Catálise

Catalisadores homogêneos

- Os catalisadores podem agir aumentando o número de colisões efetivas.
- Isto é, a partir da equação de Arrhenius: os catalisadores aumentam k através do aumento de A ou da diminuição de E_a .
- Um catalisador pode adicionar intermediários à reação.
- Exemplo: Na presença de Br^- , $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ é produzido como um intermediário na decomposição de H_2O_2 .

24

Catálise

Catálise homogênea

- Quando um catalisador adiciona um intermediário, as energias de ativação para ambas as etapas devem ser mais baixas do que a energia de ativação para a reação não catalisada. O catalisador está em uma fase diferente dos reagentes e produtos.

Catálise heterogênea

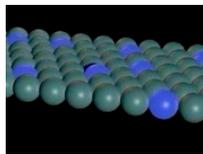
- Exemplo típico: catalisador sólido, reagentes e produtos gasosos (conversores catalíticos em carros).
- A maioria dos catalisadores industriais são heterogêneos.

25

Catálise

Catálise heterogênea

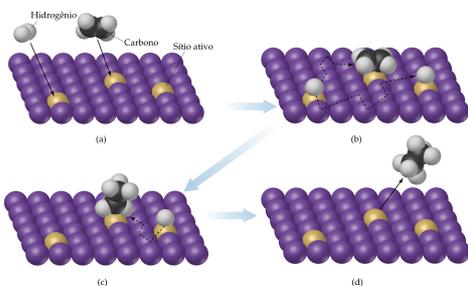
- A primeira etapa é a adsorção (a ligação de moléculas do reagente à superfície do catalisador).
- As espécies adsorvidas (átomos e íons) são muito reativas.
- As moléculas são adsorvidas nos sítios ativos na superfície do catalisador.



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

26

Catálise



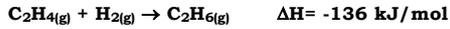
White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

27

Catálise

Catálise heterogênea

- Considerando a hidrogenação do etileno:



- A reação é lenta na ausência de um catalisador.
- Na presença de um catalisador metálico (Ni, Pt ou Pd) a reação ocorre rapidamente à temperatura ambiente.
- Primeiro, as moléculas de etileno e de hidrogênio são adsorvidas nos sítios ativos na superfície metálica.
- A ligação H-H se quebra e os átomos de H migram para a superfície do metal.

28

Catálise

Catálise heterogênea

- Quando um átomo de H colide com uma molécula de etileno na superfície, a ligação π C-C se quebra e uma ligação σ C-H se forma.
- Quando o C_2H_6 é formado, ele se solta da superfície.
- Quando o etileno e o hidrogênio são adsorvidos em uma superfície, necessita-se de menos energia para quebrar as ligações e a energia de ativação para a reação é reduzida.

Enzimas

- Catalisadores biológicos.
- A maior parte das enzimas são moléculas de proteínas com massas molares grandes (10.000 a 10^6 u).

29

Catálise

Enzimas

- As enzimas têm formas muito específicas.
- A maioria das enzimas catalisa reações muito específicas.
- Os substratos sofrem reação no sítio ativo de uma enzima.
- Um substrato se tranca dentro de uma enzima e ocorre uma rápida reação.
- Os produtos, então, saem da enzima.

30

Catálise

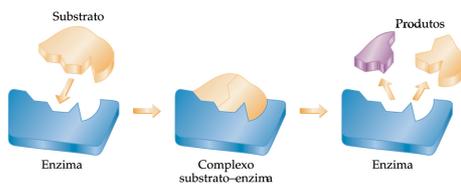
Enzimas

- Apenas os substratos que cabem dentro da “fechadura” da enzima podem ser envolvidos na reação.
- Se uma molécula se liga firmemente a uma enzima para que outro substrato não possa desalojá-la, então o sítio ativo é bloqueado e o catalisador é inibido (inibidores de enzimas).
- O número de eventos catalisados é grande para enzimas ($10^3 - 10^7$ por segundo).

31

Catálise

Enzimas



White, D. P.; Química – A Ciência Central, 9ª Ed.; Pearson: 2005.

32
