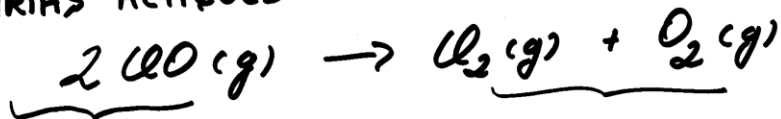


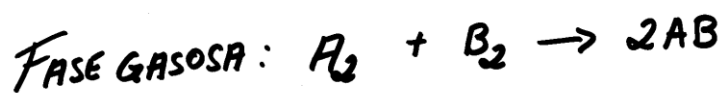
# TEORIA DE COLISÕES

- BASE T. CINÉTICA DOS GASES
- A REAÇÃO OCORRE SE AS MOLÉCULAS COLIDIREM
- VÁRIAS REAÇÕES  $\rightarrow$  N° DE ETAPAS  $\rightarrow$  ELEMENTAR



DUAS MOLÉCULAS COLIDINDO ENTRE SI  $\rightarrow$  REAGEM  $\rightarrow$  P

- UMA PARTÍCULA (MOLÉCULA, ÍON, ÁTOMO) REAGENTE O PROCESSO É UNIMOLECULAR (MOLECULARIDADE = 1)
  - DUAS PARTÍCULAS COLIDEM E REAGEM O PROCESSO É BIMOLECULAR (MOLECULARIDADE = 2)
  - TRIMOLECULARES (3 PARTÍCULAS) É ~ IMPROVÁVEL
- $\rightarrow$  EM UM PROCESSO ELEMENTAR ÚNICO!



PARA REAGIR: COLISÃO ENTRE UMA MOLÉCULA  $A_2$  e  $B_2$ ;

VELOCIDADE DEPENDE DA FREQUÊNCIA DE COLISÕES  $Z$  (N° de colisões ENTRE  $A_2$  e  $B_2$ )

- A VELOCIDADE DOBRA SE  $A_2$  e  $B_2$  COLIDIREM UM N° 2X MAIOR

$$\text{VELOCIDADE} \propto Z$$

também,  $\text{vel} \propto [A_2][B_2]$  então  $Z \propto [A_2][B_2]$  assim,  $Z = Z_0[A_2][B_2]$

$Z_0$  cte de proporcionalidade

$$Z_0 = Z \text{ SE } [A_2] = [B_2] = 1$$

$$\therefore \text{VELOCIDADE} \propto Z_0 [A_2] [B_2]$$

AS MOLÉCULAS QUE COLIDEM DEVEM TER UMA CERTA ENERGIA MÍNIMA,  $E_a$  (ENERGIA DE ATIVAÇÃO)

A FRAÇÃO DE MOLÉCULAS COM ENERGIA IGUAL À  $E_a$  É  $e^{-E_a/RT}$

- COLISÕES QUE FORMAM PRODUTOS

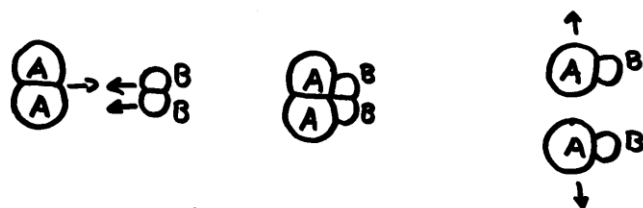
$$\text{VELOCIDADE} \propto e^{-E_a/RT}$$



EFEITO  
ESTÉRICO ( $p$ )  
NAS



COLISÕES



(ORIENTAÇÃO  
FAVORÁVEL:  
FRAÇÃO DE MOLÉCULAS)

$p = 0,1 \rightarrow$  1 EM CADA 10 COLISÕES SE DÁ COM ORIENTAÇÃO FAVORÁVEL À REAÇÃO

- VELOCIDADE =  $p e^{-E_a/RT} \cdot Z = \underbrace{p e^{-E_a/RT}}_k Z_0 [A_2] [B_2]$   
NUMA DADA TEMPERATURA

$$\text{VELOCIDADE} = k [A_2] [B_2]$$

onde,

$$k = p Z_0 e^{-E_a/RT}$$

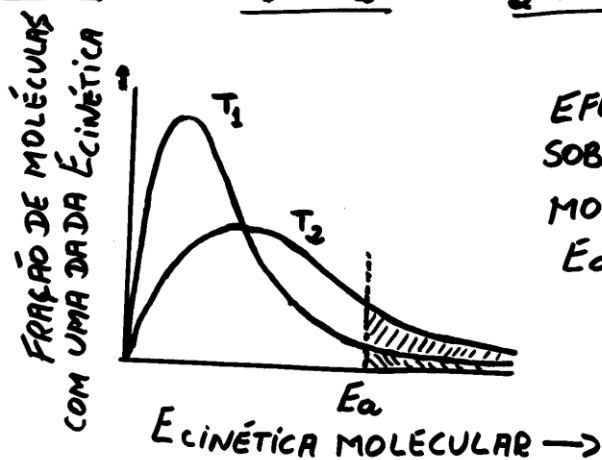
# ENERGIA DE ATIVAÇÃO E INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.

- VELOCIDADE DE REAÇÃO QUÍMICA  $\propto T$   
 -  $k \propto T$  } ARRHENIUS

-  $k = A e^{-E_a/RT}$   $T \uparrow, E_a/RT \downarrow$   
 $-E_a/RT \uparrow$   
 $\hookrightarrow$  FATOR DE FREQUÊNCIA

## DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL - BOLTZMANN

$E_{cin}$  vs  $T$ ,  $T_1, T_2$   $T_2 > T_1$



EFEITO DE TEMP.  
SOBRE A FRAÇÃO DE  
MOLECULAS COM  
 $E_a$

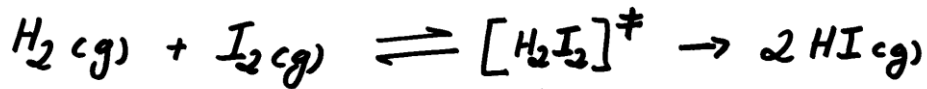
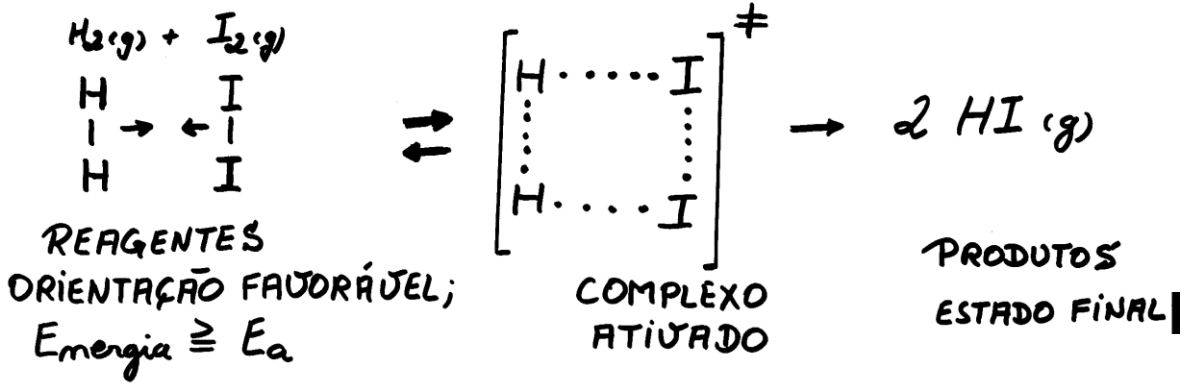
- MEDIDA DE  $E_a$ :

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

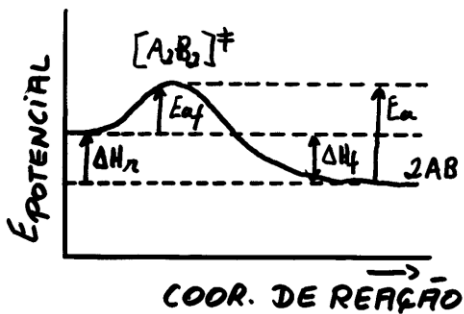
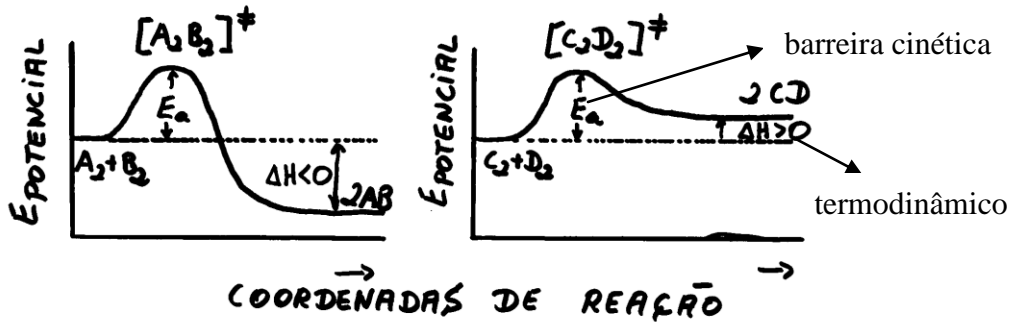
$$\log k = \frac{-E_a}{2,303 RT} + \log A$$

$\rightarrow y = m x + b$

# ESTADO DE TRANSIÇÃO OU COMPLEXO ATIVADO



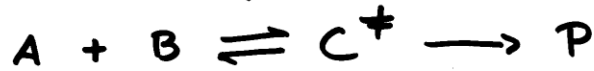
↓  
NÃO É ESTÁVEL



Função do catalisador: substância que aumenta a velocidade de uma reação sem que ela própria seja consumida

## ESTADO DE TRANSIÇÃO

- AS REAÇÕES QUÍMICAS OCORREM ATRAVÉS DE UM ESTADO DE TRANSIÇÃO QUE ESTÁ EM EQUILÍBRIO COM OS REAGENTES. MESMO PARA UMA REAÇÃO GLOBAL IRREVERSÍVEL.



$$\therefore K^\ddagger = \frac{[C]^\ddagger}{[A][B]} \longrightarrow [C]^\ddagger = K^\ddagger [A][B] \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = m [C]^\ddagger \quad (2) \text{ a velocidade } \propto [C]^\ddagger$$

$\hookrightarrow$  constante de proporcionalidade

e para uma reação de 2ª ordem:  $\frac{dx}{dt} = k [A][B] \quad (3)$

de (2) e (3):  $k = \frac{m [C]^\ddagger}{[A][B]} = m K^\ddagger$

onde  $m = \frac{RT}{Nh}$        $N$  - Avogadro;  $h$  - Planck  
da Quântica e mecânica estatística

$$k = \frac{RTK^\ddagger}{Nh}$$

$\frac{RT}{Nh}$  é o mesmo para todas as moléculas!

como obter  $K^\ddagger$  ?

$$k = RTK^\ddagger / Nh$$

DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO:

$$-\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = RT \ln K^\ddagger$$

(valores de formação padrão)

$$\ln K^\ddagger = \frac{T\Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger}{RT}$$

$$\left( \begin{array}{l} x = e^y \\ \ln x = y \end{array} \right)$$

$$\exp a \times \exp b = \exp(a+b)$$

$$K^\ddagger = \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \text{ substituindo}$$

$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad \begin{array}{l} \text{compare com a} \\ k \text{ da teoria das} \\ \text{colisões!} \end{array}$$

$$k = p Z^0 \exp(-E_a/RT)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT \text{ gás-bimoleculares}$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \text{ unimoleculares ou em solução}$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \cong \exp(-E_a/RT)$$

$$Z^0 \cong RT/Nh; T = 25^\circ\text{C}, RT/Nh = 10^{13} \text{ e } Z^0 = 10^{11}$$

$$\frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cong p Z^0 ? \text{ orientação?!}$$

Se  $\Delta S^\ddagger < 0$   $\exp(\Delta S^\ddagger/R) < 1$ ; ET mais ordenado ( $p < 1$ )

$\Delta S^\ddagger > 0$ ; ET desordenado em relação aos reagentes  
( $p > 1$ )  $\rightarrow p$ /reações unimoleculares

velocidade da reação } é prevista tendo  $E_a$  e  $\Delta S^\ddagger$

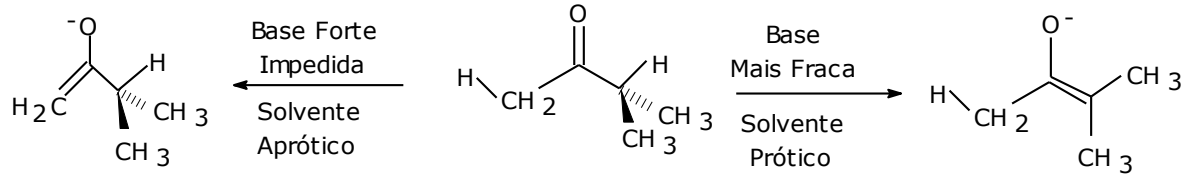
## Controle Cinético Versus Controle Termodinâmico

A **composição** dos produtos da reação pode ser controlada por dois fatores:

- 1- Suas **velocidades** de formação (**controle cinético**) e,
- 2- **Estabilidades** termodinâmicas (**controle termodinâmico**).

Síntese de cetonas não simétricas

Produto  
Cinético



Produto  
Termodinâmico