

APOSTILA DE CINÉTICA QUÍMICA

EADQUI047

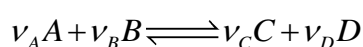
Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO DOS CONCEITOS DE CINÉTICA QUÍMICA.....	2
CAPÍTULO 2. LEIS DE VELOCIDADE	4
CAPÍTULO 3. REAÇÕES DE 1ª. ORDEM	6
CAPÍTULO 4. REAÇÕES DE OUTRAS ORDENS	9
CAPÍTULO 5. A DEPENDÊNCIA ENTRE AS VELOCIDADES DE REAÇÃO E A TEMPERATURA.....	12
CAPÍTULO 6. MÉTODOS DE RELAXAÇÃO.....	15
CAPÍTULO 7. TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO OU TEORIA DO COMPLEXO ATIVADO	18
CAPÍTULO 8. MECANISMOS DE REAÇÃO	21
CAPÍTULO 9. MECANISMOS DE REAÇÕES – PARTE 2.....	24
CAPÍTULO 10. ETAPA DETERMINANTE DA VELOCIDADE E A APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO.....	27
CAPÍTULO 11. MECANISMOS DE REAÇÕES COMPLEXAS.....	32
CAPÍTULO 12. A INFLUÊNCIA DO CATALISADOR	34
CAPÍTULO 13. CATÁLISE ENZIMÁTICA.....	37
AULA PRÁTICA N°. 1 - Determinação da Ordem de Reação.....	42
AULA PRÁTICA N°. 2 - Efeito da Temperatura na Constante de Velocidade da Reação de Hidrólise do Acetato de Etila em Meio Básico. Determinação da Energia de Ativação.....	44
AULA PRÁTICA N°. 3 - Oxidação da Vitamina C	48

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO DOS CONCEITOS DE CINÉTICA QUÍMICA

Vamos começar com alguns conceitos macroscópicos. Considere a seguinte reação:



Os símbolos ν referem-se ao coeficiente estequiométrico de cada uma das espécies A, B, C e D. Podemos “ler” a reação direta como A + B produzindo C + D ou a reação reversa, como C + D produzindo A + B. Ou seja, na reação direta, A e B são os reagentes e C e D são os produtos. O contrário é válido para a reação reversa.

De forma geral, podemos reescrever a reação acima como:
$$\sum_i \nu_i X_i = 0 \quad (\text{eq.1})$$

Isso quer dizer que o somatório do produto dos coeficientes estequiométricos de cada espécie pela concentração de cada uma deve ser igual a zero ao se atingir o equilíbrio químico. Isso obviamente só será verdade se considerarmos que os coeficientes dos produtos são positivos, uma vez que esses estão sendo gerados na reação, e os coeficientes dos reagentes são negativos, pois essas espécies estão sendo consumidas na reação.

Lembre-se que já conhecemos do curso de Equilíbrio (Físico-Química II) a extensão da reação normalmente dada por ξ . Assim, podemos uma equação para cada espécie química em função do seu número de moles:

$$\begin{aligned} n_A(t) &= n_A(0) - \nu_A \xi(t) \\ n_B(t) &= n_B(0) - \nu_B \xi(t) \\ n_C(t) &= n_C(0) + \nu_C \xi(t) \\ n_D(t) &= n_D(0) + \nu_D \xi(t) \end{aligned} \quad (\text{eqs. 2})$$

$n_X(t)$ corresponde ao número de moles de X no tempo t, ou seja, depois de já iniciada a reação. $n_X(0)$ corresponde ao número de moles de X no tempo t=0, ou seja, no início da reação. Observe que nesse tempo t=0, A e B existem no seu vaso reacional; a concentração deles é a concentração inicial, enquanto C e D ainda não foram formados

e, portanto, sua concentração é zero. $v_X \xi(t)$ é o coeficiente estequiométrico de X multiplicado pela taxa pela qual a reação avançou até o tempo t.

Observe que para os produtos o sinal é positivo.

Podemos expressar a mudança em $n_X(t)$ com o tempo pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned}\frac{dn_A(t)}{dt} &= -v_A \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_B(t)}{dt} &= -v_B \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_C(t)}{dt} &= v_C \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_D(t)}{dt} &= v_D \frac{d\xi(t)}{dt}\end{aligned}\tag{eqs. 3}$$

Essas equações descrevem exatamente a variação do número de moles em função do tempo, de acordo com o avanço da reação. A maioria das técnicas experimentais mede a concentração pelo tempo.

Logo, se o volume do sistema é constante, dividimos a eq. 3 (para qualquer espécie) por V e, temos então, as concentrações dependentes do tempo.

$$\text{Ex.: } \frac{1}{V} \frac{dn_A(t)}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{v_A}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}\tag{eq. 4}$$

A equação 4 é usada para definir a velocidade da reação:

$$v(t) = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}\tag{eq. 5}$$



$$v(t) = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}\tag{eq. 6}$$

A relação entre v(t) e as concentrações é chamada de lei de velocidade.

Para a reação acima, a lei de velocidade é:

$$v(t) = k[\text{N}_2][\text{H}_2]^3\tag{eq. 7}$$

Ou seja, a velocidade é proporcional a $[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$.

A constante de proporcionalidade é chamada de constante de velocidade, k.

CAPÍTULO 2.

LEIS DE VELOCIDADE

As leis de velocidade podem ser expressas como:

$v(t) = k[A]^m[B]^n$, onde m e n são as ordens da reação. Ou seja, para o caso anterior no exemplo dado pela eq. 7, $v(t) = k[N_2][H_2]^3$, podemos dizer que a lei de velocidade tem ordem 1 para o N_2 e ordem 3 para o H_2 . A ordem global é 4.

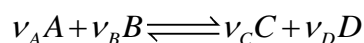
De fato, a ordem de reação em relação às espécies não é sempre o próprio coeficiente estequiométrico daquela espécie.

A velocidade pode depender da concentração das espécies intermediárias ou catalisadores.

As constantes de velocidade têm unidade e dependem da forma da lei da velocidade. Veremos as unidades conforme formos estudando as leis e reações.

Leis de Velocidade devem ser determinadas experimentalmente

Vamos examinar duas técnicas. Para tal, consideremos a reação genérica:



e assumir que a lei de velocidade tem forma

$$v(t) = k[A]^m[B]^n.$$

Se tivermos m e n determinamos o valor de k. Ou seja, precisamos determinar m e n.

Suponha que a mistura reacional inicial tenha grande excesso de A. Nesse caso, a concentração de A, [A], permanece essencialmente constante conforme a reação vai se processando.

$$v = k'[B]^n, \text{ onde } k' = k[A]^m \longrightarrow \text{constante.} \quad (\text{eq. 8})$$

Assim, podemos determinar n. O mesmo pode ser feito isolando o outro reagente. Essa técnica é conhecida como método do isolamento \Rightarrow para reações com dois ou mais reagentes.

Contudo, algumas vezes não se pode ter o reagente em excesso.

Se tivermos muitas medidas da taxa $\frac{d[A]}{dt}$, à várias concentrações de A e B, as ordens m e n, e a constante k são determinadas por ajuda da equação $v(t) = k[A]^m[B]^n$.

Não podemos medir $\frac{d[A]}{dt}$, mas sim $\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \approx -\frac{\Delta[A]}{v_A \Delta t} = k[A]^m[B]^n \quad (\text{eq. 9})$$

Quanto menor o período de tempo da medida, mais exata é a aproximação da equação acima.

Considere o que acontece se duas medidas diferentes são feitas onde

$[A]_0 \rightarrow$ concentração inicial de A é a mesma.

$[B]_0 \rightarrow$ concentração inicial de B é variada.

$$v_1 = -\frac{1}{v_A} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right)_1 = k[A]_0^m [B]_1^n \quad (\text{eq. 10})$$

$$v_2 = -\frac{1}{v_A} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right)_2 = k[A]_0^m [B]_2^n \quad (\text{eq. 11})$$

Se dividirmos a equação 10 por 11 e fazer o logaritmo dos dois lados, teremos:

$$n = \frac{\ln \frac{v_1}{v_2}}{\ln \frac{[B]_1}{[B]_2}} \quad (\text{eq. 12})$$

CAPÍTULO 3.

REAÇÕES DE 1ª. ORDEM

Considere a equação $A + B \rightarrow \text{Produtos}$

Suponha que a lei de velocidade seja de 1ª. ordem em relação a [A]. Logo,

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (\text{eq. 13})$$

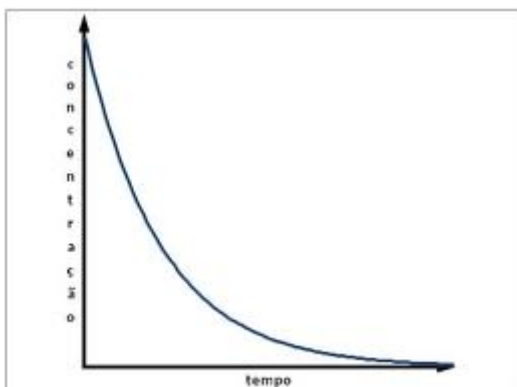
Se a [A] é $[A]_0$ em $t = 0$ e, [A] no tempo t , esta equação pode ser integrada para dar:

$$\int -\frac{d[A]}{dt} = \int k[A] \Rightarrow$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \Rightarrow \quad (\text{eq.14})$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (\text{eq.15})$$

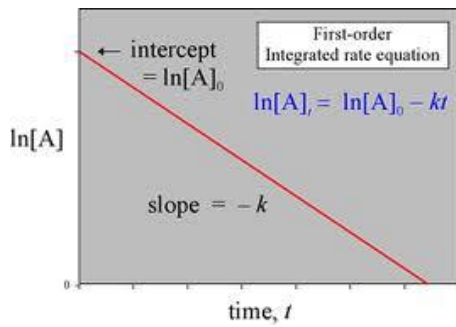
A equação 15 mostra que [A] cai exponencialmente com o tempo.



A curva acima representa um gráfico com o perfil típico dessa reação. Nesse gráfico, teríamos $[A]/[A]_0$ vs t . Rearranjando a equação 14 temos:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt, \quad (\text{eq.16})$$

que mostra que o gráfico $\ln [A]$ vs. T dá uma linha reta com coeficiente angular igual a $-k$, que intercepta em $\ln[A]_0$.



Ex.: $N_2O_5(g) \rightarrow 2 NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$, a 318 K.

Essa reação obedece à lei de 1ª. ordem.

$$v(t) = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

$$k = 3,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Esse valor pode ser obtido graficamente.

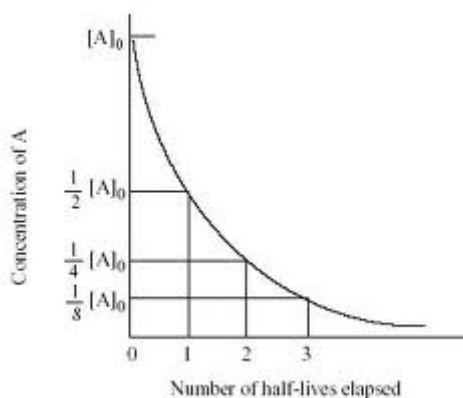
Por que a unidade de k é t^{-1} ?

$$R.: \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}} = k$$

- Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) \Rightarrow é o tempo necessário para que metade do reagente tenha desaparecido. Para uma reação de 1ª. ordem podemos chegar a uma relação entre k e $t_{1/2}$. No tempo $t = t_{1/2}$, a [A] é igual a $[A]_0/2$.
- Substituindo esses valores na equação 14:

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2} \quad \text{ou} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (\text{eq. 17})$$

Observe que o $t_{1/2}$ para uma reação de 1ª. ordem é independente da quantidade inicial do reagente, $[A]_0$.



Exercício de Fixação:

A lei de velocidade para a reação descrita por $\text{N}_2\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$

é primeira ordem na $[\text{N}_2\text{O}_2]$. Deduza uma expressão para o comportamento de $[\text{NO}]$ dependente do tempo.

VAMOS TENTAR!

CAPÍTULO 4.

REAÇÕES DE OUTRAS ORDENS

Se as concentrações dos reagentes fossem decaindo exponencialmente com o tempo, independente da ordem, as medidas experimentais não mostrariam qualquer diferença.



Ordens de reação diferentes exibem dependências diferentes com o tempo.

⇒ Reações de Segunda Ordem

- Vamos considerar a eq. $A + B \rightarrow P$, onde dados experimentais revelam que a lei de velocidade é:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (\text{eq. 18})$$

Devemos, então, deduzir uma equação para expressar $[A]$. Separam-se as variáveis concentração e tempo e, então, integra-se a expressão resultante. Vejamos:

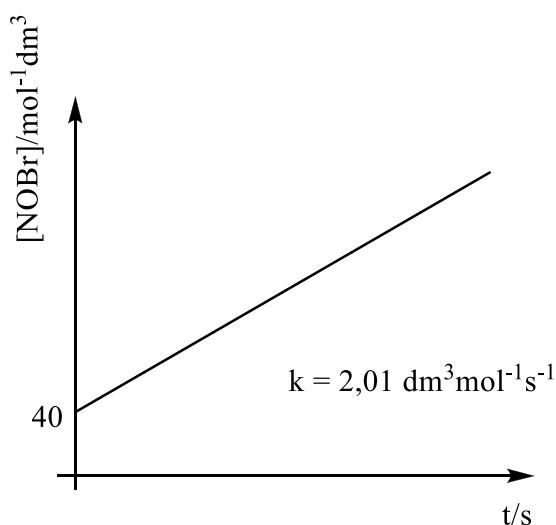
$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k \int_0^t dt \quad (\text{eq. 19})$$

Como a integral de $\frac{1}{x^2} = -\frac{1}{x}$, teremos:

$$\frac{1}{[A]} \Big|_{[A]_0}^{[A]} = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (\text{eq. 20})$$

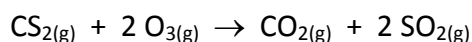
Esse resultado prevê que para uma reação de **segunda ordem** o gráfico $\frac{1}{[A]} \times t$ gerará uma linha reta de coeficiente angular k e que intercepta o eixo y em $1/[A]_0$.

Ex.: A reação $\text{NOBr}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{Br}_{2(g)}$ obedece a lei $v=k[\text{NOBr}]^2$



Exercício resolvido:

A reação entre CS_2 e O_3 é dada pela equação:



com grande excesso de CS_2 . A pressão parcial do ozônio ($p\text{O}_3$) é dada em função do tempo na tabela a seguir.

t/s	$p\text{O}_3/\text{torr}$
0	1,76
30	1,04
60	0,79
120	0,52
180	0,37
240	0,29

A reação é de 1ª. ou 2ª. ordem em relação ao ozônio?

R.: Será preciso fazer os dois gráficos para saber em qual deles os pontos melhor se ajustam ao perfil esperado para cada ordem. Um gráfico de 1ª. ordem seria $\ln p \times t$. Portanto, é necessário fazer o logaritmo neperiano de cada pressão e traçar o gráfico. Lembre-se que para a 1ª. ordem, um gráfico de $\ln p \times t$ deve dar uma reta. Para a 2ª. ordem, devemos fazer um gráfico do tipo $1/p \times t$. Nesse caso, será preciso calcular os valores inversos das pressões e traçar o gráfico. Caso os pontos se ajustem numa reta, podemos considerar essa reação como de 2ª. ordem.

As dicas estão aí. Agora, mãos a obra; façam os gráficos.

Tempo de meia-vida:

⇒ O tempo de meia-vida de uma reação de 2ª. ordem pode ser determinado pela eq. 20. Sendo $t = t_{1/2}$ e $[A]_{1/2} = [A]_0/2$, o que dá:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (\text{eq. 21})$$

⇒ Note que o tempo de meia-vida depende de $[A]_0$.

- Finalmente, considere a reação $A + B \rightarrow P$

Para esse caso, a lei de velocidade experimental é $-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$.

Essa é uma reação de 1ª. ordem em relação a cada reagente e de 2ª. ordem global.

A lei integrada dá: $kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0}$ (eq. 22)

OBS.: Se $[A]_0 = [B]_0$ a eq. 22 é indeterminada. No entanto, se usarmos a regra de L'hospital mostra-se que, quando $[A]_0 = [B]_0$, temos:

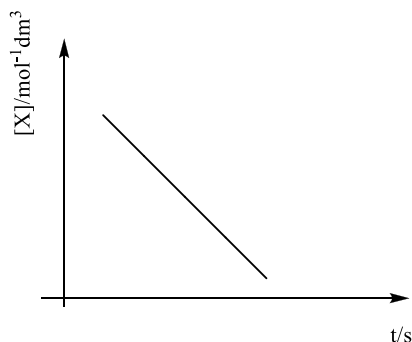
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{ou} \quad \frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + kt \quad (\text{eq. 20})$$

⇒ Reações de Ordem Zero

Ex.: Deduza a lei de velocidade integrada para a reação de ordem zero.

R.: $v(t) = k$ ou $-\frac{d[A]}{dt} = k$. Integrando, temos:

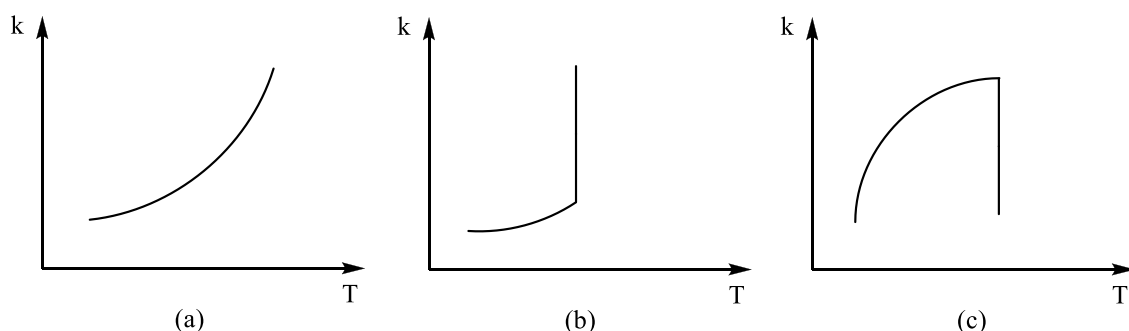
$$\int d[A] = \int k dt$$
$$[A] - [A]_0 = -kt \quad (\text{eq. 21})$$



CAPÍTULO 5.

A DEPENDÊNCIA ENTRE AS VELOCIDADES DE REAÇÃO E A TEMPERATURA

As constantes de velocidade da maior parte das reações aumentam quando a temperatura aumenta. De fato isso foi verificado mesmo antes do séc. XIX e nos finais do séc. XX já se sabia, por experiência, que geralmente as reações em solução aumentavam a sua velocidade para o dobro quando se elevava a temperatura em 10 °C a partir da temperatura ambiente. No entanto, nem sempre é assim: por vezes a velocidade de uma reação aumenta descontroladamente com um pequeno aumento de temperatura, ou aumenta para uma gama de temperaturas para em seguida, diminuir em outra. Pode-se ainda observar o oposto desse comportamento. As diferentes dependências da velocidade de uma reação com a temperatura estão expressas na figura abaixo.



- O tipo mais comum; geralmente observado. Dependência exponencial da velocidade com a temperatura.
- Reação que se torna explosiva em determinada temperatura; a velocidade aumenta descontroladamente com um pequeno aumento de T, quando se atinge a temperatura de ignição.
- Reação controlada por enzimas; desnatura a altas temperaturas.

Para a cinética do gráfico (a), a mais usual, a dependência da temperatura com a constante de velocidade pode ser descrita pela equação empírica:

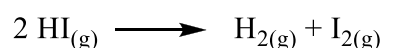
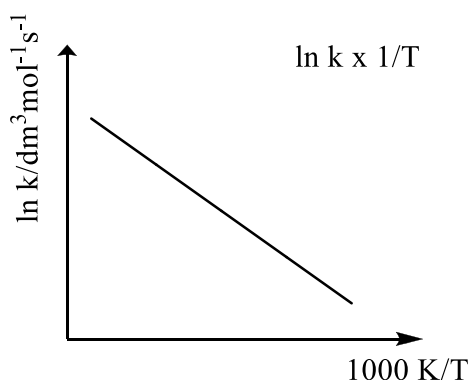
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{RT^2} \quad (\text{eq. 22})$$

E_a é a energia de ativação do processo; ela é independente da temperatura. Integrando a eq. 22, teremos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 23})$$

ou $k = Ae^{-E_a/RT}$ (eq. 24)

Essa eq. 24 é conhecida como a Equação de Arrhenius. O fator A é uma constante chamada de fator pré-exponencial. Veja o exemplo a seguir.

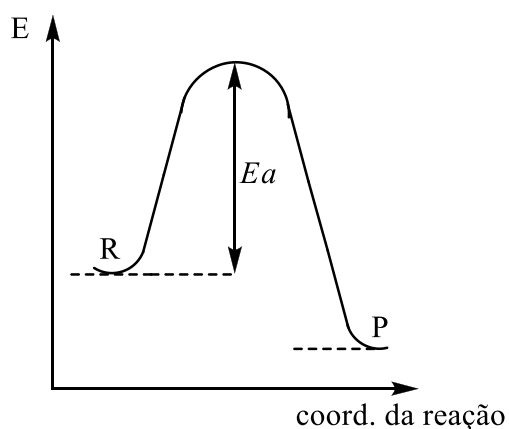


$$E_a = 184 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = 7,94 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

⇒ Svante Arrhenius (1880s) – Deduziu a eq. 24 e verificou/desenvolveu um modelo geral para explicar como as reações ocorrem. A magnitude de efeito da temperatura na velocidade da reação era grande demais para ser explicado somente em termos da energia translacional dos reagentes.

Diz-se que a reação se processa ao longo da coordenada de reação, representada multidimensionalmente pelos ângulos e comprimentos de ligação. Ex. dissociação do $\text{I}_{2(g)}$. A coordenada da reação é o comprimento da ligação I–I.



A compreensão do significado físico dos parâmetros da Eq. de Arrhenius é dada pela Teoria das Colisões, uma maneira simplificada de entender o fenômeno. Esta teoria relaciona o fator A com a frequência de choques entre as moléculas, independentemente da sua energia, e identifica o parâmetro E_a como a energia mínima a transpor na passagem de reagentes para produtos.

Se o mecanismo reacional incluir a presença de um catalisador, é seguido um caminho reacional diferente, o que implica numa diminuição da energia de ativação e, conseqüente, aumento da velocidade de reação. É claro que nada altera a energia dos reagentes e dos produtos, somente a passagem de uns para os outros. **A termodinâmica do processo não é alterada, somente a cinética.**

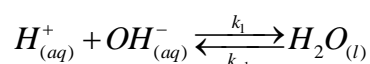
No caso de uma reação não se dar em um único passo reacional é preciso considerar mais de uma constante de velocidade.

CAPÍTULO 6.

MÉTODOS DE RELAXAÇÃO

Se o equilíbrio é atingido de maneira muito rápida, os métodos das velocidades iniciais e de isolamento não podem ser usados para determinar a lei de velocidade.

Vamos supor o estudo da reação



Podemos considerar a mistura de ácido e base forte e monitorar o tempo de dependência do pH conforme a neutralização ocorre. Técnicas de mistura, infelizmente não podem ser usadas nesses casos (exemplo).

Ex.: Calcule o $t_{1/2}$ para (a) $[H^+]_0 = [OH^-]_0 = 0,10$ e (b) $[H^+]_0 = [OH^-]_0 = 1,0 \times 10^{-7}$. Sabe-se que $k_1 = 1,4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A lei de velocidade será $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ ou $[B] = \frac{[B]_0}{2}$, logo $t_{1/2} = \frac{1}{k_1[A]_0} = \frac{1}{k_1[B]_0} \Rightarrow$
(eq. 25)

$$(a) \Rightarrow t_{1/2} = 7,1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

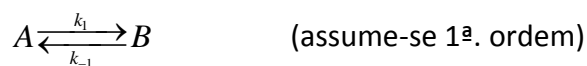
$$(b) \Rightarrow t_{1/2} = 7,1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Observe que o tempo $t_{1/2}$, em ambos casos, é menor do que o tempo necessário para misturar os reagentes (10^{-3} s).

Essa limitação pode ser superada com técnicas de relaxação. Na prática, a ideia é perturbar o equilíbrio de maneira brusca. Um dos métodos mais comuns é pelo "salto de temperatura" (salto de 5K em 1 μs \Rightarrow equivalente a uma descarga de um capacitor de alta-voltagem na solução). As constantes k_1 e k_{-1} respondem ao tempo de relaxação para atingir um novo equilíbrio.

Lembre-se que $K_p = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$.
(eq. 26)

Vejamos,



Inicialmente, o sistema está em T_1 , onde $[A]_{1,eq}$ e $[B]_{1,eq}$.

Há, então, um salto de T_1 a T_2 . Sabemos que a $[B]_{eq}$ aumenta se $\Delta_r H^0$ é positivo e diminui se $\Delta_r H^0$ é negativo (Princípio de Le Chatelier).

\Rightarrow Vamos assumir que, nesse caso, $\Delta_r H^0 < 0$. As concentrações a T_2 serão $[A]_{2,eq}$ e $[B]_{2,eq}$.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} [A] = [A]_{2,eq} + \Delta[A] \\ [B] = [B]_{2,eq} + \Delta[B] \end{array} \right\} \frac{d\Delta[B]}{dt} = k_1[A]_{2,eq} + k_1\Delta[A] - k_{-1}[B]_{2,eq} - k_{-1}\Delta[B]$$

Como $\Delta([A] + [B]) = \Delta[A] + \Delta[B] = 0$ e $k_1[A]_{2,eq} = k_{-1}[B]_{2,eq}$, teremos que:

$$\frac{d\Delta[B]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})\Delta[B]. \quad (\text{eq. 27})$$

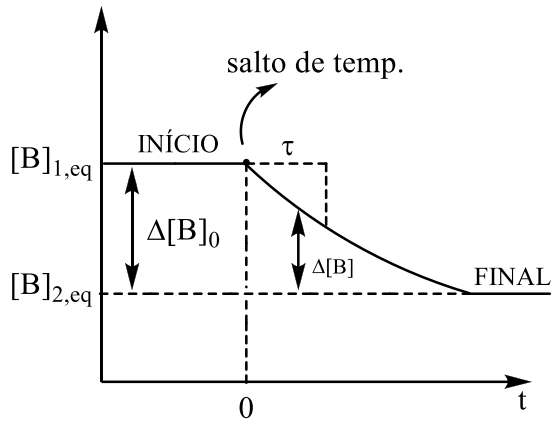
Integrando sujeita à condição de que $[B] = [B]_{1,eq}$ a $t = 0$, ou que $\Delta[B]$ a $t = 0$ é

$\Delta[B] = [B]_{1,eq} - [B]_{2,eq} \dots$, teremos:

$$\Delta[B] = \Delta[B]_0 e^{-(k_1+k_{-1})t} = \Delta[B]_0 e^{-t/\tau}, \text{ onde} \quad (\text{eq. 28})$$

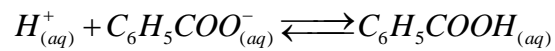
$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \text{ é chamado de tempo de relaxação.} \quad (\text{eq. 29})$$

Note que τ é uma medida de quanto tempo leva para a $\Delta[B]$ decair para 1/e de seu valor inicial.



Exercício:

Calcule o tempo de relaxação para a reação



Para um experimento com salto de temperatura para $T_2 = 298$ K. A solução foi inicialmente preparada adicionando 0,015 mols de ácido benzoico à água com volume final de 1 litro. Assume-se que as reações são de 1ª. ordem.

DADOS: $k_1 = 3,5 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_2 = 2,2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$

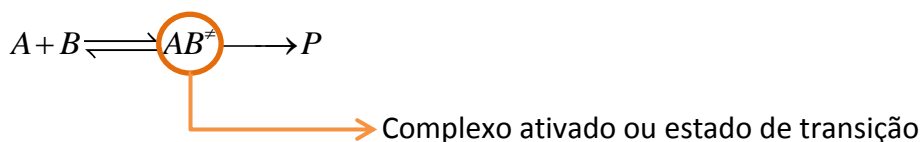
CAPÍTULO 7.

TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO OU TEORIA DO COMPLEXO ATIVADO

⇒ Desenvolvida por Henry Eyring na década de 1930.

Considere a reação: $A + B \rightarrow P$, onde a lei de velocidade é $\frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$. (eq.30)

A TST propõe que os reagentes e o complexo ativado estão em equilíbrio e que a reação, como proposta acima, se processa em duas etapas:



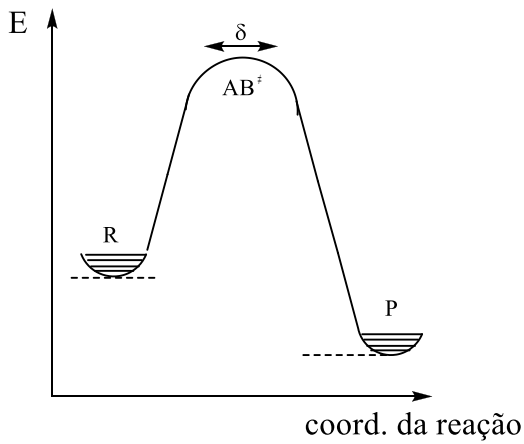
$$K_c = \frac{\frac{[AB^\ddagger]}{c^\circ}}{\frac{[A][B]}{c^\circ c^\circ}} = \frac{[AB^\ddagger]c^\circ}{[A][B]}, \text{ onde } c^\circ \text{ é a conc. padrão (1,00 mol dm}^{-3}\text{)}. \quad (\text{eq. 31})$$

K_c pode ser escrito em termos das funções de partição (q), que vêm da termodinâmica estatística. As funções de partição representam um produto das contribuições translacional, rotacional e vibracional das moléculas. Cada grau de liberdade translacional ou rotacional contribui com um fator proporcional a $T^{1/2}$:

$$q = (1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-1} \text{ por grau de liberdade.} \quad (\text{eq. 32})$$

OBS.: Perceba que todos os K s maiúsculos expressam a constante de equilíbrio e os k s minúsculos representam as constantes de velocidade, exceto para k_B , que é a constante de Boltzmann.

$$K_c^\ddagger = \frac{(q^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A^\ddagger/V)(q_B^\ddagger/V)} \quad (\text{eq. 33})$$



O estado de transição (TS) é estável somente numa pequena região δ no complexo ativado.

$$\frac{d[P]}{dt} = \nu_c [AB^\ddagger] \quad (\text{eq. 34})$$

↘ frequência com que os complexos ultrapassam a barreira.

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = \nu_c [AB^\ddagger] = \nu_c \frac{[A][B]K_c^\ddagger}{c^o} \quad (\text{eq. 35})$$

$$\text{ou } k = \frac{\nu_c K_c^\ddagger}{c^o} \quad (\text{eq. 36})$$

A unidade de k é $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Ao escrever a eq. 35 está implícito que o movimento translacional sobre a barreira é unidimensional. Logo, q_{trans} corresponde a

$$q_{\text{trans}} = \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T)^{1/2}}{h} \delta \quad (\text{eq. 37})$$

onde m^\ddagger é a massa do TS.

- Podemos escrever que $q^\ddagger = q_{\text{trans}} q_{\text{int}}^\ddagger$ → todos os graus de liberdade do TS.

$$\text{Logo, } K_c = \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T)^{1/2}}{h} \delta \frac{(q_{\text{int}}^\ddagger / V) c^o}{(q_A^\ddagger / V)(q_B^\ddagger / V)} \quad (\text{eq. 38})$$

Substituindo a eq. 38 na eq. 36, teremos:

$$k = v_c \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T)^{1/2}}{hc^o} \delta \frac{(q_{\text{int}}^\ddagger/V)c^o}{(q_A^\ddagger/V)(q_B^\ddagger/V)} \quad (\text{eq. 39})$$

- v_c e δ são difíceis de determinar. No entanto, seu produto pode ser entendido como a velocidade média com que o complexo ativado cruza a barreira, $\langle \mu_{ac} \rangle = \delta v_c$.
- Usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann para o sistema 1D para calcular $\langle \mu_{ac} \rangle$.

$$\langle \mu_{ac} \rangle = \int_0^\infty u f(u) du = \left(\frac{m^\ddagger}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty u e^{-m^\ddagger u^2 / 2k_B T} du = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger} \right)^{1/2} \quad (\text{eq. 40})$$

Substituindo essa expressão na anterior (eq. 39), temos que:

$$k = \frac{k_B T}{hc^o} = \frac{(q_{\text{int}}^\ddagger/V)c^o}{(q_A^\ddagger/V)(q_B^\ddagger/V)} = \frac{k_B T}{hc^o} K^\ddagger \quad (\text{eq. 41})$$

- Sabemos que ΔG^\ddagger é a energia livre de Gibbs de ativação, ou seja, a diferença entre a energia livre dos reagentes e do TS.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (\text{eq. 42})$$

- Para expressar k em função de ΔG^\ddagger , resolvemos a eq. 42 para K^\ddagger e substituímos na eq. 41:

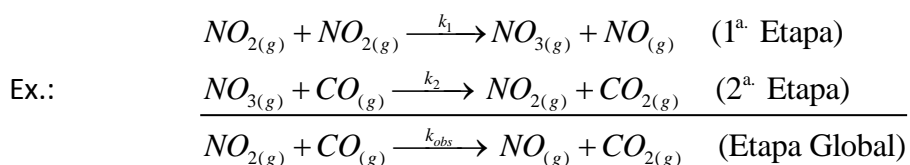
$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^o} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (\text{Equação de Eyring}) \quad (\text{eq. 43})$$

OBS.: Obviamente, podemos também expressar a equação de Eyring em termos de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

CAPÍTULO 8.

MECANISMOS DE REAÇÃO

⇒ Muitas reações químicas envolvem espécies intermediárias.




⇒ Nenhuma das duas etapas envolve intermediários.

Uma reação que não envolve intermediários e se processa em uma única etapa é chamada de **reação elementar**.

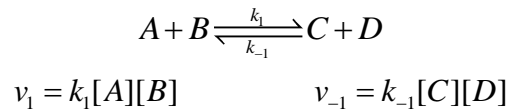
A reação da etapa global é chamada de **reação complexa**, cujo mecanismo depende de uma sequência de reações elementares.

⇒ A molecularidade de uma reação elementar é definida pelo número de moléculas dos reagentes. Ex.: unimolecular, bimolecular, termolecular.

Como não há intermediários numa reação elementar, podemos deduzir a lei de velocidade diretamente.

- | | | | |
|-----------------|---|---|-------------------------|
| • Unimolecular: | $A \rightarrow P$
$v = k[A]$ |  | Probabilidade |
| • Bimolecular: | $A + B \rightarrow P$
$v = k[A][B]$ | | de colisões |
| • Termolecular: | $A + B + C \rightarrow P$
$v = k[A][B][C]$ | | simultâneas
decrece. |

⇒ Vejamos o caso em que as reações direta e reversa são elementares.



No equilíbrio, $v_1 = v_{-1}$, logo:

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

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_c = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}}$$

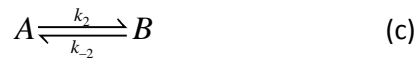
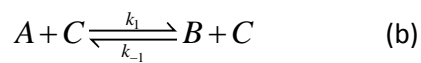
(eq. 44)

Equação válida apenas para reações elementares no equilíbrio.

⇒ Vamos considerar agora a reação reversa no equilíbrio:



Assumimos para essa reação que há duas reações elementares:



Observe que (a) e (c) são idênticas. A diferença é que em (a) estamos considerando todos os possíveis caminhos.

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[A]_{eq}[C]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq}[C]_{eq}$$

$$v_2 = v_{-2} \Rightarrow k_2[A]_{eq} = k_{-2}[B]_{eq}$$

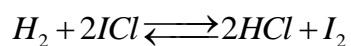
$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{e} \quad \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

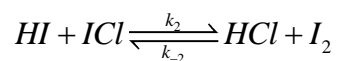
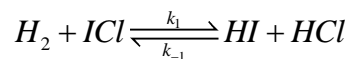
(eq. 45)

Ou seja, quatro constantes independentes entre si.

Ex.: A reação química descrita por



Ocorre por um mecanismo de duas etapas:



Mostre que a constante de equilíbrio para a equação (1) é o produto das constantes de equilíbrio das eqs. (2) e (3).

$$K_{c,1} = \frac{[HCl]_{eq}^2 [I_2]_{eq}}{[H_2]_{eq} [ICl]_{eq}^2}$$

R.:

$$K_{c,2} = \frac{[HI]_{eq} [HCl]_{eq}}{[H_2]_{eq} [ICl]_{eq}}$$

e

$$K_{c,3} = \frac{[HCl]_{eq} [I_2]_{eq}}{[HI]_{eq} [ICl]_{eq}}$$

O produto $K_{c,2} \times K_{c,3}$ é $K_{c,1} = \frac{[HCl]_{eq}^2 [I_2]_{eq}}{[H_2]_{eq} [ICl]_{eq}^2}$

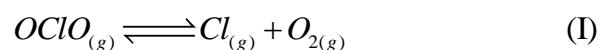
Note que a reação global é a soma das duas reações 2 e 3, mas K_c é o produto das constantes de equilíbrio.

CAPÍTULO 9.

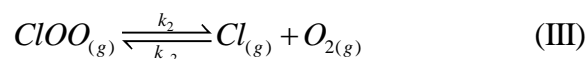
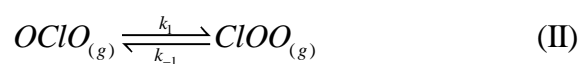
MECANISMOS DE REAÇÕES – PARTE 2

- *Reações consecutivas x Reações elementares*

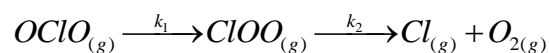
Observem o seguinte exemplo:



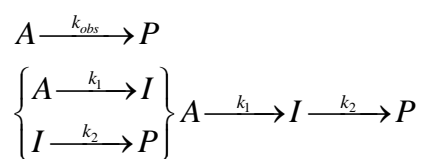
A reação se processa em duas etapas:



⇒ Estudos experimentais mostram que $v_1 \gg v_{-1}$ e $v_2 \gg v_{-2}$. Desta forma, pode-se fazer uma aproximação ignorando as reações reversas:



⇒ Muitas reações complexas ocorrem por uma sequência de reações elementares.



A é o reagente; I é o intermediário e P, o produto final. Para esse caso, as leis de velocidade de cada uma das reações acima, serão:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \quad \frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \quad (eq. 46)$$

Para $[A]=[A]_0$ e $[I]_0=[P]_0=0$ a $t=0$, teremos as seguintes soluções:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (eq. 47)$$

$$[I] = \frac{k_1[A]_o}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{eq. 48})$$

$$[P] = [A]_o - [A] - [I] = [A]_o \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right\} \quad (\text{eq. 49})$$

- Quando é possível distinguir as etapas de uma sequências de reações? Vejamos.

2 etapas x 1 etapa

- ❖ [A] decai exponencialmente em ambos os casos, logo não serve para essa distinção;
- ❖ O número de etapas influencia no aparecimento dos produtos.

Para uma etapa simples

$$[P] = [A]_o (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{eq. 50})$$

Essa equação 50 difere da anterior (eq. 49).

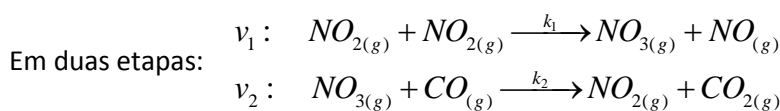
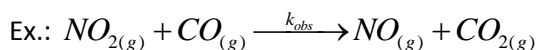
Se $k_2 \gg k_1$, faremos a aproximação:

$$\begin{aligned} [P] &= [A]_o \left\{ 1 + \frac{1}{k_1 + k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right\} \\ &\approx [A]_o \left\{ 1 + \frac{1}{-k_2} (k_2 e^{-k_1 t}) \right\} \\ &= [A]_o (1 - e^{-k_1 t}) \end{aligned}$$

, que é idêntico à eq. 50.

Isso significa que as reações de uma etapa e duas etapas são também indistinguíveis quando $k_2 \gg k_1$.

No entanto, se uma etapa é muito mais lenta do que qualquer outra etapa, ela efetivamente controlará a velocidade da reação global, sendo considerada a etapa determinante.



Como $v_1 \ll v_2$: $v = k_1 [NO_2]^2$

Ou seja, as moléculas de $\text{CO}_{(g)}$ precisam “esperar” as moléculas de NO_3 serem formadas. Uma vez que estejam formadas, essas moléculas são reagem rapidamente.

Na próxima aula, veremos uma técnica que é muito útil na simplificação do problema, conhecida com Aproximação do Estado Estacionário.

CAPÍTULO 10.

ETAPA DETERMINANTE DA VELOCIDADE E A APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO

ETAPA DETERMINANTE DA VELOCIDADE

Se uma reação se realiza em diversas etapas, o caso mais geral é aquele em que todas as etapas têm velocidades com valores mais ou menos próximos. Neste caso geral, a velocidade global da reação vem determinada pelas velocidades de todas as etapas.

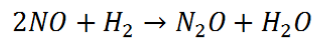
Etapa determinante da velocidade ou princípio do estrangulamento, consiste em se admitir que uma das etapas da reação seja bem lenta comparada às outras etapas.

OBS:

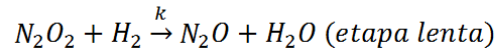
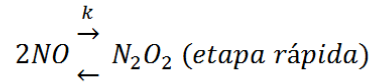
- 1) No caso geral, a lei de ação das massas é aplicada a todas as etapas elementares.
- 2) No caso particular, esta lei só é aplicada à etapa lenta sugerida no mecanismo.

3) As etapas anteriores à lenta são reações elementares em equilíbrio.

Aplicando a aproximação para a reação:



1º mecanismo:



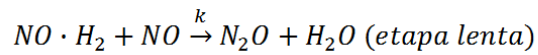
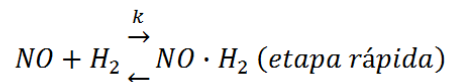
$$\frac{dN_2O}{dt} = k[N_2O_2][H_2]$$

$$K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \therefore [N_2O_2] = K[NO]^2$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k \cdot K[NO]^2[H_2]$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k'[NO]^2[H_2]$$

2º mecanismo:



$$\frac{dN_2O}{dt} = k[NO \cdot H_2][NO]$$

$$K = \frac{[NO \cdot H_2]}{[NO][H_2]} \therefore [NO \cdot H_2] = K[NO][H_2]$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k \cdot K[NO][H_2][NO]$$

$$\frac{dN_2O}{dt} = k'[NO]^2[H_2]$$

onde k é a constante real e k' é a constante aparente.

APROXIMAÇÃO DO ESTADO ESTACIONÁRIO

Esta aproximação é muito mais geral que a aproximação vista anteriormente, que foi a de se adotar uma certa etapa do mecanismo como etapa determinante da velocidade.

Esta aproximação consiste em admitir que logo no início de uma reação, a concentração do intermediário cresce rapidamente, porém logo depois praticamente varia muito pouco com o tempo, pois decresce lentamente.

A aproximação consiste em se fazer $\frac{d[i]}{dt} = 0$ ($i \rightarrow$ intermediário).

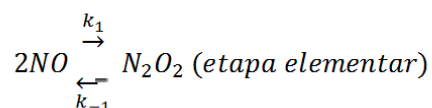
Trata-se de uma aproximação já que ao fim da reação o intermediário deve ter sido consumido.

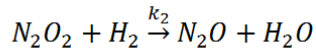
Admitindo que a aproximação não ocorra, ou seja, a concentração de i varia rapidamente com o tempo, duas situações podem ocorrer:

- 1) $[i]$ diminui rapidamente \rightarrow a reação terminaria antes de atingir o equilíbrio (na prática não acontece).
- 2) $[i]$ aumenta rapidamente \rightarrow a reação seria explosiva (geralmente não acontece).

Assim, se $[i]$ não aumenta nem diminui rapidamente com o tempo é porque varia lentamente com o tempo e como aproximação se diz que não varia e escreve-se $\frac{d[i]}{dt} = 0$.

Aplicando a aproximação do estado estacionário ao mecanismo:





Não estamos admitindo que a 2ª etapa do mecanismo seja lenta, isto é, seja a etapa determinante da velocidade.

Estamos admitindo que as velocidades das duas sejam da mesma ordem de grandeza. Assim, a Lei de Ação das massas pode ser aplicada às duas etapas.

Vejamos como ficam as concentrações de NO, N₂O₂ e N₂O, com o decorrer do tempo:

$$1- \frac{d[NO]}{dt} = -k_1[NO]^2 + k_{-1}[N_2O_2].$$

$$2- \frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][H_2].$$

$$3- \frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[N_2O_2][H_2].$$

O intermediário é o N₂O₂ e $\frac{d[i]}{dt} = 0$, então:

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = k_1[NO]^2 - k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][H_2]$$

$$k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][H_2] = k_1[NO]^2$$

$$[N_2O_2](k_{-1} + k_2[H_2]) = k_1[NO]^2$$

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[H_2]}$$

Substituindo-se na 3ª equação, tem-se:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_2 \cdot k_1[NO]^2 \cdot [H_2]}{k_{-1} + k_2[H_2]}$$

Para esta expressão geral, vejamos duas situações particulares chamadas extremas ou limites:

- a) Se [H₂] for muito grande, k₂[H₂] >>k₋₁ e k₋₁ será desprezado em relação à k₂[H₂] e a expressão geral será:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1[NO]^2$$

- b) Se [H₂] for muito pequena, k₋₁ >> k₂[H₂] e a expressão geral será:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2 \cdot \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1}} \cdot [H_2]$$

E como $k_1/k_{-1} = K$ (constante de equilíbrio), tem-se:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2 \cdot K[NO]^2[H_2]$$

Essa expressão é igual à obtida anteriormente em que foi aplicada a aproximação da etapa lenta (determinante da velocidade) ao mecanismo proposto.

OBS: estas duas expressões obtidas para situações extremas, pelo menos em princípio, nos dão oportunidade de experimentalmente trabalharmos com valores altos e pequenos de $[H_2]$ e verificarmos se as leis de velocidade obtidas experimentalmente concordam com os valores obtidos agora. Se tal acontecer, trata-se de uma forte indicação de que o provável mecanismo da reação envolve o intermediário N_2O_2 proposto. Para o 2º mecanismo, que envolve o intermediário $NO \cdot H_2$, se fosse aplicada a hipótese do estado estacionário e em seguida fosse discutida uma situação extrema ou limite, se obteríamos uma expressão assim:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1[NO][H_2] \rightarrow \text{para } [NO] \text{ muito grande}$$

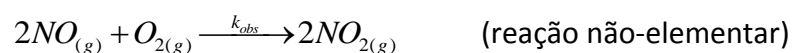
$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k \cdot K[NO]^2[H_2] \rightarrow \text{para } [NO] \text{ muito pequeno}$$

CAPÍTULO 11.

MECANISMOS DE REAÇÕES COMPLEXAS

A lei de velocidade de uma reação complexa não implica em um único mecanismo.

Vejamos o caso:

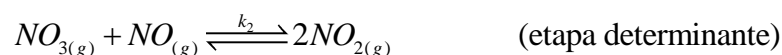
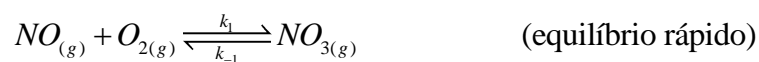


Medidas revelam que:

$$\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_{obs} [NO]^2 [O_2] \quad (\text{consistente com a lei de velocidade de uma reação elementar})$$

Vamos considerar dois possíveis mecanismos:

- Mecanismo 1:



Para a 1ª. etapa, a constante de equilíbrio é calculada conforme mostrado a seguir:

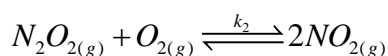
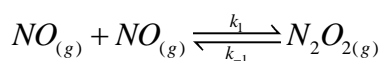
$$K_{c,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]}$$

Para a 2ª. etapa, a lei de velocidade é dada por:

$$\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_2 K_{c,1} [NO]^2 [O_2]$$

Essa lei de velocidade está de acordo com a lei experimental, se $k_{obs} = k_2 K_{c,1}$.

- Mecanismo 2:



(N_2O_2 no estado estacionário)

ou seja, $[N_2O_2]$ é independente

do tempo $\frac{d[N_2O_2]}{dt} = 0$.

$$\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = -k_1[NO]^2 + k_{-1}[N_2O_2]$$

e

$$\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = -k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2] + k_1[NO]^2$$

E a velocidade da reação é dada por:

$$\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[N_2O_2][O_2]$$

A taxa de aparecimento de NO_2 depende da espécie intermediária N_2O_2 .

Usando a aproximação do estado estacionário para N_2O_2 , chegamos a:

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]}$$

Deve ser constante com o tempo.

Essa condição se satisfaz se $v_{-1} \gg v_1$ e v_2 :

$$k_{-1}[N_2O_2] \gg k_2[N_2O_2][O_2] \text{ ou } k_{-1} \gg k_2[O_2]$$

Dessa forma, $[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$. Logo, $\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [NO]^2 [O_2] = k_2 K_{c,1} [NO]^2 [O_2]$

Essa lei de velocidade também está de acordo com o observado, se $k_{obs} = k_2 K_{c,1}$.

⇒ Ou seja, os dois mecanismos propostos estão de acordo. Para distingui-los seria necessário informação adicional. Por exemplo, se for provado que $NO_{3(g)}$ existe no frasco, poderíamos ficar só com o mecanismo 1. Como? Adicionando compostos que reagiriam com o radical NO_3 para formar espécies estáveis e isoláveis.

⇒ Mecanismo 2 favorável!

CAPÍTULO 12.

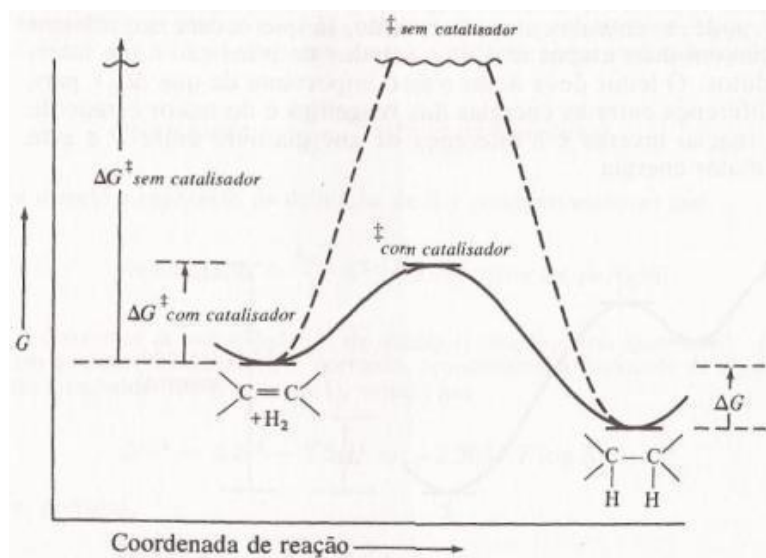
A INFLUÊNCIA DO CATALISADOR

⇒ A presença do catalisador em uma reação química faz com que o mecanismo seja totalmente diferente em comparação com a mesma reação não catalisada. O catalisador é uma substância que participa da reação através de um novo mecanismo.

⇒ Se o catalisador estiver na mesma fase (estado físico) dos reagentes, chama-se essa catálise de homogênea; se estiver em fase diferente, tem-se então, uma catálise heterogênea.

⇒ Como o catalisador não é consumido pela reação, o processo termoquímico (reação exotérmica ou endotérmica) não muda. Observe que esta é uma questão polêmica e importante. Dizer que o catalisador não participa da reação química está incorreto, pois ele tanto participa que até o mecanismo é diferente! Apenas quando olhamos para a reação global, tem-se a impressão de que ele não participa da reação, mas na verdade, ele participa sim! Tomem sempre cuidado com esse tipo de análise.

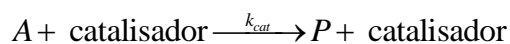
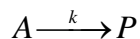
Observem a seguinte figura:



Nessa figura temos um gráfico de G (energia) x coordenada de reação, onde é mostrada a influência do catalisador diminuindo a barreira de ativação da reação de hidrogenação do eteno. Vejam que o ΔG da reação não muda, pois não se alteram os patamares de reagentes e produtos. O que muda é exatamente a barreira (ΔG^\ddagger), diminuindo sua energia e, portanto, aumentando a velocidade da reação.

Considere a reação $A \rightarrow P$.

Podemos ter, então, dois mecanismos competitivos (elementares):

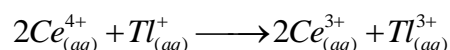


A lei de velocidade pode ser a soma dos dois termos:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{k[A]}_{\text{Não catalisada}} + \underbrace{k_{cat}[A][cat]}_{\text{catalisada}}$$

Na maioria das vezes basta considerar o 2º. termo.

Ex.: Catálise homogênea – Reação de oxi-redução:

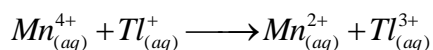
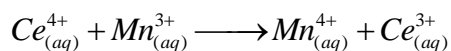
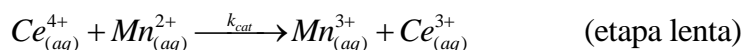


Na ausência de catalisador, ela ocorre bem lentamente, de acordo com a equação:

$$v = k[Tl^{+}][Ce^{4+}]^2$$

A taxa de velocidade baixa vem da pequena probabilidade de ocorrerem os choques entre os dois íons Ce^{4+} e um íon Tl^{+} , simultaneamente.

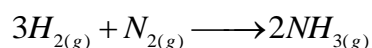
⇒ A adição de manganês na forma de íon $Mn^{2+}_{(aq)}$ catalisa a reação:



Observem que a reação global (a soma dessas 3 etapas) é exatamente a reação descrita acima. Nesse caso, com a participação do manganês, teremos a seguinte equação para a velocidade:

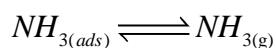
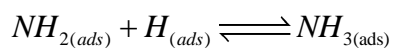
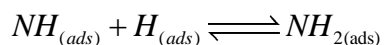
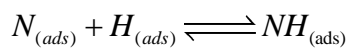
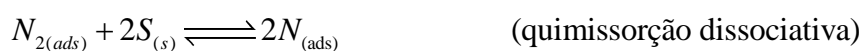
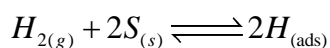
$$v = k_{cat}[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$$

Vejamos agora o caso de uma catálise heterogênea: síntese da amônia



A barreira de ativação é bem próxima à energia de dissociação da ligação N–N ($\cong 940 \text{ kJ mol}^{-1}$) e o $\Delta_R G_{300K} = -32,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. A barreira é tão grande que a reação pode se proceder sem que uma quantidade razoável de amônia tenha sido formada.

Na presença de uma superfície metálica de ferro, a energia de ativação é de $\cong 80 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vejam as reações:



OBS.: Os subscritos (ads) indicam adsorvido, ou seja, o gás está interagindo com os átomos sobre a superfície metálica.

CAPÍTULO 13.

CATÁLISE ENZIMÁTICA

Existem três condições fundamentais para a vida. Uma delas é que o organismo vivo deve ser capaz de se auto-replicar; a segunda, que o mesmo organismo deve também possuir a capacidade de catalisar reações químicas de forma eficiente e seletiva. Todos os sistemas vivos requerem uma enorme variedade de reações bioquímicas para se sustentar, e quase todas elas são mediadas por uma série de notáveis catalisadores biológicos conhecidos pelo nome de enzimas. Sem esses agentes, as reações necessárias para a manutenção da vida simplesmente não ocorreriam em uma escala de tempo útil [1-3].

Em 1897, o químico Eduard Büchner, laureado com o prêmio Nobel de Química no ano de 1907 [4], mostrou que extratos de leveduras eram capazes de fermentar o açúcar a álcool, evidenciando que esse processo se deve à presença de moléculas que continuam a exercer a sua função mesmo após a remoção das células. O termo enzima foi cunhado pelo fisiologista alemão Wilhelm Friedrich Kühne.

A nomenclatura das enzimas, frequentemente, encontra-se associada ao tipo de reação que ela catalisa mais o sufixo -ase. Por exemplo, enzimas responsáveis por catalisar reações de hidrólise são chamadas de hidrolases. Devido ao fato de o número de enzimas que são descobertas estar em constante crescimento é necessário utilizar um critério que permita a classificação destas em grupos específicos. A União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (IUBMB) [5] classifica e dá nome às enzimas de acordo com a natureza da reação química que elas catalisam. A Tabela 1 apresenta um panorama geral dos diferentes tipos existentes.

Tabela 1: Classificação Internacional de enzimas [5].

Classe	Tipo	Tipo de Reação Catalisada
1	Oxirredutases	Transferência de elétrons
2	Transferases	Reações de transferência de grupos
3	Hidrolases	Reações de hidrólise
4	Liasas	Adição de grupos em duplas ligações, ou formação de duplas ligações pela remoção de grupos
5	Isomerasas	Reações de isomerização
6	Ligases	Formação de ligações químicas do tipo C–C, C–S, C–O e C–N, através de reações de condensação acopladas à quebra da ATP

As enzimas catalisam uma impressionante variedade de reações utilizando diferentes combinações de seis mecanismos catalíticos básicos (catálise ácido-base; catálise covalente; catálise eletrostática; catálise por íons metálicos; por efeitos de proximidade e orientação e, finalmente, via ligação preferencial do estado de transição). Entretanto, e a despeito da grande complexidade inerente aos processos catalíticos intermediados por enzimas, todas elas são passíveis de análise cinética, de modo que suas velocidades de reação e sua eficiência global possam ser quantificadas. Ao atuar dessa maneira, a estrutura da enzima é resguardada após uma determinada reação. A enzima forma um complexo molecular com um substrato específico, o qual irá sofrer a reação. Após a formação desse complexo, um estado de transição é gerado, o qual geralmente possui uma afinidade pelo sítio enzimático sendo, portanto, mais estável na presença da enzima do que em sua ausência (Figura 1).

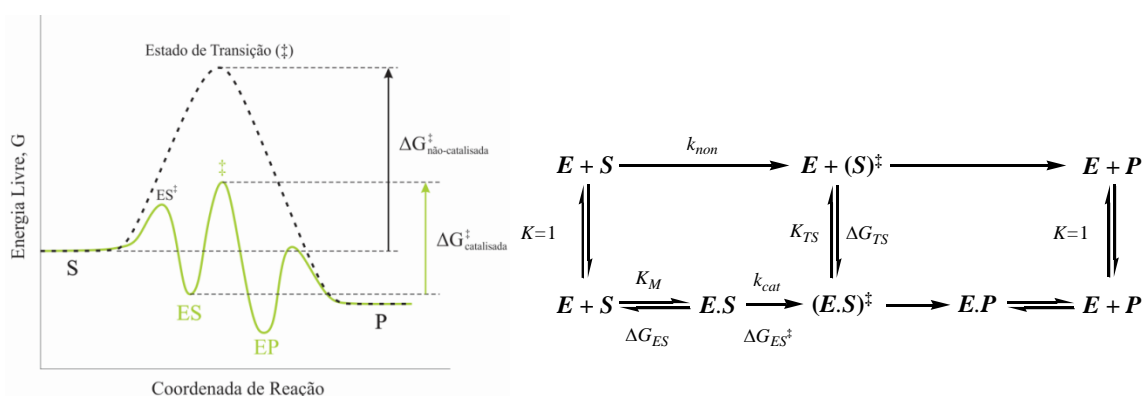


Figura 1: Representação do caminho reacional na ausência (não catalisado) e na presença da enzima (catalisado) (esquerda) e esquema representativo do processo de catálise enzimática (direita).

O esquema adaptado do artigo de Cannon *et al.* [6] (Figura 1), mostra de maneira sintética o processo reacional envolvendo um substrato na presença e na ausência da enzima, onde E é a enzima, S é o substrato, E.S é o complexo enzima-substrato, ES^\ddagger é o estado de transição formado pelo substrato no sítio ativo da enzima, E.P é o complexo enzima-produto e, finalmente, P representa o produto; k_{non} é a constante de velocidade da formação de P na reação não enzimática, enquanto que k_{cat} representa a constante de velocidade para o processo de conversão do complexo enzima-substrato no complexo enzima-produto e K_M é constante de dissociação aparente do complexo E.S, também chamada de constante de Michaelis-Menten [7].

É sabido há muito tempo que, ao atuar como catalisadores de reações, as enzimas promovem a redução da barreira de ativação [7]. No entanto, é necessário descrever como esta redução ocorre. Uma das explicações consiste em dizer que a afinidade do estado de transição do substrato pelo sítio ativo da enzima, faz com que ele seja mais estabilizado, resultando em uma barreira reacional menor. Outra possibilidade consiste na desestabilização do complexo formado entre a enzima e o substrato, fazendo com que a energia se aproxime do estado de transição resultando também em uma menor barreira de ativação [8]. Entender como ocorre o processo de catálise é, portanto, de fundamental importância para o planejamento de sistemas catalíticos capazes de reproduzir algumas das propriedades de interesse.

Aqui não pretendemos nos aprofundar no estudo dos processos enzimáticos e, conseqüentemente, no estudo das estruturas das proteínas, particularmente no chamado centro (sítio) ativo das mesmas. Por outro lado, várias observações empíricas de processos enzimáticos permitiram propor um mecanismo genérico para esses processos. Obviamente, este mecanismo, como toda generalização, omite a descrição de várias etapas de diferentes e específicos processos enzimáticos, mas atende bem à descrição da etapa ou etapas determinantes da plena maioria deles.

Esta proposição é conhecida como mecanismo de Michaelis-Menten e contempla a formação de um complexo intermediário (ES) a partir da reação reversível entre a enzima (E) e um substrato (S), como mostrado na Figura 1. Utilizando-se o método das velocidades iniciais neste processo, partindo-se de uma concentração fixa da enzima (E) e de diferentes concentrações iniciais do substrato $[S]_0$, mantidas as

mesmas condições de acidez e temperatura em todos os experimentos, chega-se à equação a seguir:

$$\frac{d[P]_o}{dt} = v_o = \frac{k_2[E][S]_o}{K_M + [S]_o}, \text{ na qual } K_M \text{ é dada por } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}.$$

Essa constante e as constantes de velocidade dos processos elementares podem ser determinadas por método gráfico. Duas observações experimentais surgem da análise de Michaelis-Menten:

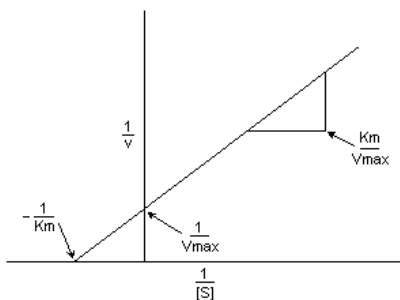
1. Quando a $[S]_0 \lll K_M$, a velocidade é proporcional a $[S]_0$.
2. Quando a $[S]_0 \ggg K_M$, a velocidade atinge o valor máximo e é independente de $[S]_0$.

Podemos então, generalizar a escrita dessas duas condições em uma única expressão que se adequa melhor à análise de regressão linear dos dados experimentais:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0} \quad (\text{eq. I})$$

Um gráfico de Lineweaver-Burk é um gráfico de $\frac{1}{v}$ contra $\frac{1}{[S]_0}$. Segundo a equação I

acima, esse gráfico deve ser uma reta com coeficiente angular $\frac{K_M}{v_{\max}}$. Entretanto, o gráfico não fornece o valor das constantes individuais que aparecem na fórmula de K_M . Uma técnica conhecida como escoamento suspenso (*stopped flow*) pode produzir dados adicionais necessários, pois podemos obter a velocidade de formação do complexo enzima-substrato acompanhada da concentração após a mistura da enzima com o substrato. Abaixo um gráfico típico de Lineweaver-Burk.



Referências do Apêndice:

1. Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4ª Edição. W H Freeman & Co. 2004. ISBN 9780716764380.
2. Kraut, J. How do Enzymes Work? *Science*. v. 242, n. 4878, p. 533-540, 1988.
3. Pauling, L. The Nature of Forces Between Large Molecules Molecules of Biological Interest. *Nature*, v. 161, p. 707-709. 1948.
4. Buchner, E. - Nobel Lecture 2012. Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1907/buchner-lecture.html
5. International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUBMB) <http://www.iubmb.org/>
6. Cannon, W. R.; Singleton, S. F. *et al.* Perspective on Biological Catalysis. *Nature Structural Biology*, v. 3, n. 10, p. 821-833, 1996.
7. Pauling, L. Molecular Architecture and Biological Reactions. v. 21, n. 10, p. 1375-1377, 1946.
8. Warshel, A. Computer Simulations of Enzyme Catalysis: Methods, Progress, and Insights. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, v. 32, p. 425-443, 2003.

AULA PRÁTICA N°. 1 - Determinação da Ordem de Reação

1. Introdução

A ordem de uma reação química está associada às espécies que fazem parte da formação do estado de transição em uma barreira alta de energia (etapa lenta). Pode-se acompanhar a cinética de uma reação pela medição de concentração de reagentes (ou produtos) ao longo do tempo e verificar a ordem de reação pela forma da evolução temporal dessas concentrações.

No caso desta experiência em particular, a cinética de reação da degradação do H_2O_2 em água será acompanhada pela medição do reagente na reação: $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$. A concentração de H_2O_2 será monitorada por titulações com KMnO_4 ao longo do tempo através de um cronômetro.

2. Objetivo

Determinar a constante de velocidade e o tempo de meia-vida da decomposição do peróxido de hidrogênio, assim como comprovar que essa é uma reação de primeira ordem.

3. Materiais e Reagentes

Sete erlenmeyers de 125 mL e um de 250mL; bureta de 50 mL e bureta de 25 mL, béqueres; pipetas graduadas de 10 mL; pipeta volumétrica de 5,0 mL; proveta de 100 mL; cronômetro; soluções: KMnO_4 0,008 mol/L; H_2SO_4 diluído 1:5; FeCl_3 3% (catalisador); H_2O_2 0,16 mol/L.

4. Procedimento

4.1. Colocar 5 mL de H_2SO_4 em 7 erlenmeyers de 125 mL, numerados.

4.2. Colocar 100 mL de solução de peróxido de hidrogênio (0,16 mol/L) em um erlenmeyer de 250 mL e ajustar bureta com a solução de KMnO_4 .

4.3. Transferir 10 mL da solução de FeCl_3 para erlenmeyer do item 4.2 usando pipeta graduada. Acione um cronômetro assim que o nível da solução de FeCl_3 tiver passado pela marca de 5 mL. **Manter o cronômetro funcionando até o final da experiência.** Homogeneizar a mistura reacional (H_2O_2 com FeCl_3). Aguardar cerca de 10 min.

4.4. Transferir o conteúdo desse erlenmeyer com a mistura H_2O_2 e FeCl_3 para uma bureta de 25 mL.

- 4.5. Adicionar ao primeiro erlenmeyer, 5,0 mL dessa mistura. Faça a titulação do H_2O_2 presente no menor tempo possível e anote os tempos marcados no cronômetro na adição da primeira e da última gota de titulante (t_i e t_f , respectivamente). Anote também o volume de titulante gasto, $V(\text{KMnO}_4)$.
- 4.6. Repetir o procedimento 4.5. para cada um dos outros erlenmeyers (2, 3, 4, 5, 6 e 7). É importante que o intervalo entre as titulações seja o mesmo (cerca de 5 min.)

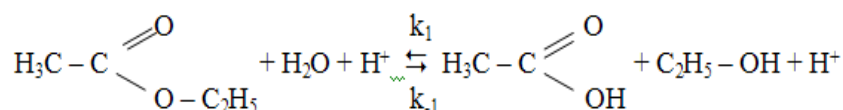
5. Resultados a apresentar

- 5.1. Preparar uma tabela contendo número da titulação (ou número do erlenmeyer); tempo inicial (t_i) e tempo final (t_f) da titulação e o tempo médio, $t = (t_i + t_f) / 2$, volume de titulante $V(\text{KMnO}_4)$.
- 5.2. Fazer o gráfico $\ln V(\text{KMnO}_4) \times t$.
- 5.3. Determinar a constante de velocidade (k).
- 5.4. Determinar o tempo de meia-vida do peróxido de hidrogênio.

AULA PRÁTICA N° 2 - Efeito da Temperatura na Constante de Velocidade da Reação de Hidrólise do Acetato de Etila em Meio Básico. Determinação da Energia de Ativação

1. Introdução

A hidrólise do acetato de etila, catalisada por um ácido¹, tem uma velocidade de reação que é mensurável em torno de 25°C. A equação estequiométrica é dada por:



A reação é reversível e a velocidade da hidrólise num tempo qualquer é igual à diferença entre a velocidade da decomposição e a velocidade da reação da reação inversa (saponificação). Assim, sua lei de velocidade pode ser escrita como:

$$\boxed{-\frac{d[\text{acet. etila}]}{dt} = k_1[\text{água}][\text{acet. etila}] - k_{-1}[\text{etanol}][\text{ác. acético}]}$$

Para soluções diluídas, a concentração da água está em excesso e sua variação com o tempo pode ser desprezada com relação à concentração do éster. Então,

$$\boxed{-\frac{d[\text{acet. etila}]}{dt} = k_1[\text{acet. etila}] - k_{-1}[\text{etanol}][\text{ác. acético}]}$$

Nos tempos iniciais da hidrólise as concentrações de etanol e ácido acético são muito pequenas, podendo ser desprezadas. Assim, a lei da velocidade pode ser reescrita como:

$$\boxed{-\frac{d[\text{acet. etila}]}{dt} = k_1[\text{acet. etila}]}$$

o que caracteriza uma reação de pseudo primeira ordem.

¹ Embora a reação seja da hidrólise catalisada em meio básico, essa introdução foi feita para uma hidrólise em meio ácido. Para o relatório o grupo deverá fazer as alterações necessárias.

1.1. Cálculo de V_{∞}

O volume da solução inicialmente formada por uma mistura de 100 mL de ácido clorídrico 1 mol/L com 5 mL de acetato de etila é designado por V_s . A 25 °C, V_s é igual a 104,6 mL (portanto, menor que 105 mL, porque a solução não é ideal). V_x é o volume do hidróxido de sódio 0,25 mol/L necessário para neutralizar o ácido clorídrico presente na alíquota de 5 mL do ácido clorídrico. O volume necessário para neutralizar o ácido clorídrico presente na alíquota da reação é dado por $(V_x \times 100)/V_s$, desde que o volume total da mistura da reação permaneça constante durante a hidrólise.

A massa de 5 mL de acetato de etila é $5 \rho_2$, onde ρ_2 é a densidade do acetato de etila (0,92454 g/ml a 25°C) e o número de mols em 5 mL da amostra é dado por $5\rho_2/M_2$, onde M_2 é a massa molar do acetato de etila.

O número de moles do acetato de etila inicialmente presente numa alíquota de 5 mL da mistura

em reação é dado por $\frac{5\rho_2 5}{M_2 V_s}$.

Desde que $[1\text{mol} \times \frac{1000}{M}]$ mililitros de hidróxido de sódio de concentração M mol/L são necessários para titular o ácido acético produzido na hidrólise de 1 mol de acetato de etila, $\frac{1000}{M} 25\rho_2/M_2 V_s$ mililitros são necessários para titular o ácido acético produzido na hidrólise completa do acetato de etila inicialmente contido na alíquota de 5 mL da mistura em reação.

Portanto, o volume total da hidrólise do sódio, V_{∞} , necessário para titular o ácido clorídrico e o ácido acético produzidos na hidrólise completa do acetato de etila contido na alíquota de 5 mL da mistura em reação é dado por:

$$V_{\infty} = V_x \frac{100}{V_s} + \frac{1000}{M} \frac{25\rho_2}{M_2 V_s}$$

2. Objetivo

Determinar a ordem e a constante de velocidade da hidrólise de um éster catalisada por ácido.

3. Materiais e Reagentes

Dois balões volumétricos de 500 mL; uma bureta de 50 mL; uma pipeta volumétrica de 50 mL; duas pipetas volumétricas de 5 mL; uma pipeta graduada de 10 mL; três erlenmeyers de 125 mL; cinco erlenmeyers de 125 mL; um béquer de 500 mL; dois recipientes para banho de gelo; gelo; NaCl (comercial); Cronômetro; Solução de NaOH aproximadamente 1 mol/L; Ácido clorídrico, acetato de etila; Ácido oxálico; Solução de fenolftaleína; Termostato (ou equivalente, exemplo: banho maria); Termômetro.

4. Procedimento

- Uma solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ deverá ser previamente padronizada com NaOH 0,01 mol L⁻¹, titulando 30 mL da solução ácida e usando fenolftaleína como indicador;
- Pré-aqueça 250 mL das soluções de acetato de etila 0,02 mol L⁻¹ (**a**) e de hidróxido de sódio 0,02 mol L⁻¹ (**b**). Controle a temperatura com um termômetro em cada béquer.
- Em um terceiro béquer (**c**), com a agitação magnética ligada, misture as duas soluções dos béqueres anteriores (**a**) e (**b**) e acione o cronômetro.
- Retire uma alíquota de 25 mL da mistura reacional, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e a transfira para um erlenmeyer, no qual você fará a adição de 30 mL da solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ do item 1.

ATENÇÃO – esta operação deve ser feita cuidadosamente e de forma bem rápida. Observe que neste momento estará ocorrendo uma outra reação.

- Titular as amostras acidificadas do item 4 com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ usando fenolftaleína como indicador.
- São sugeridos tempos de amostragem a cada 3 minutos, de acordo com a Tabela 1.
- Repetir o experimento para as duas outras temperaturas.

5. Resultados a Apresentar

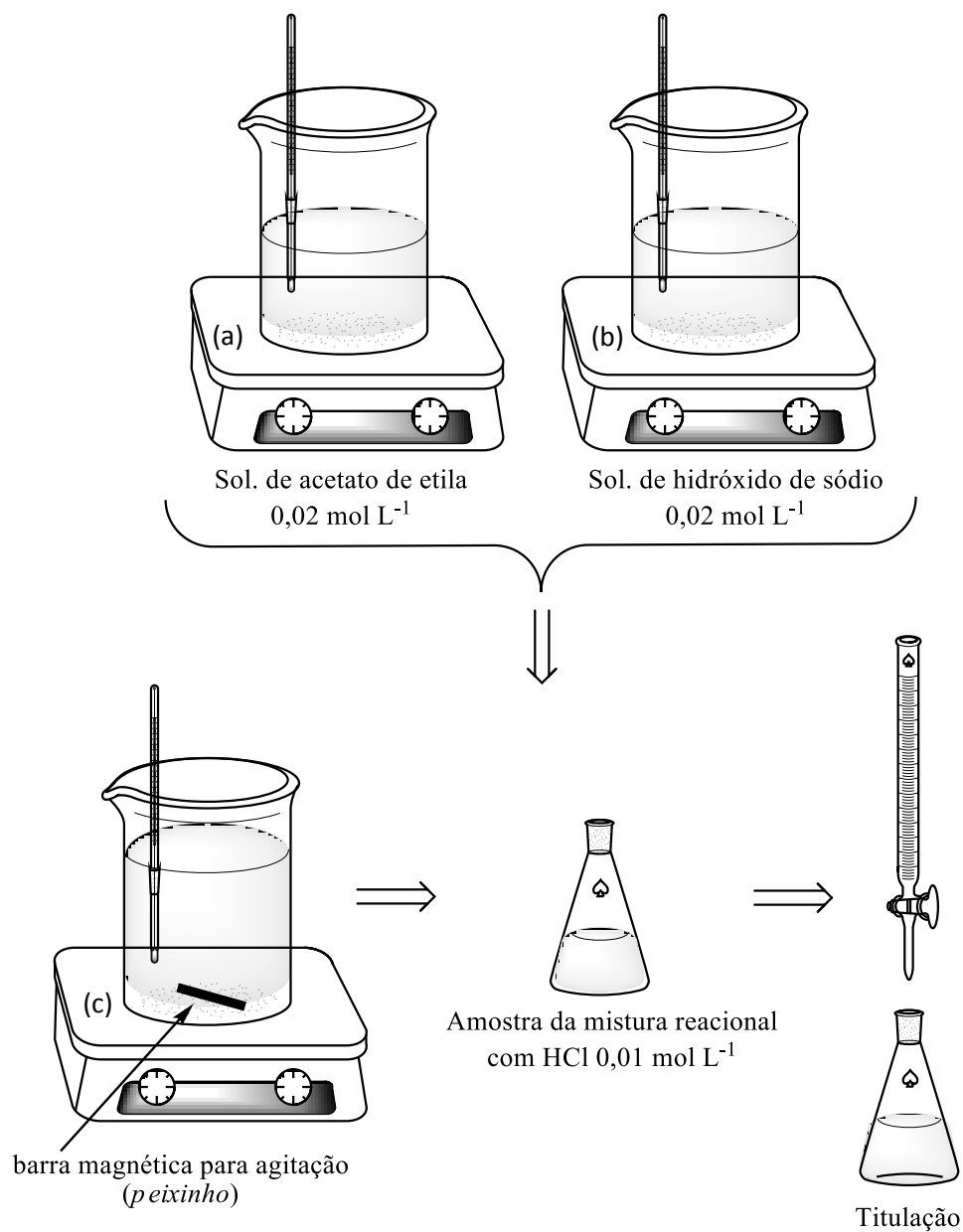
No relatório, o grupo deverá apresentar os seguintes resultados:

5.1. Tabela com o volume de NaOH gasto na titulação em função do tempo;

5.2. Determinar a constante de velocidade da hidrólise através do gráfico apropriado para tal ordem de reação.

5.3. Calcular a energia de ativação.

Resumo ilustrado:



AULA PRÁTICA N°. 3 - Oxidação da Vitamina C

1. Introdução

A dose diária indicada de vitamina C (ácido ascórbico) é 60 mg. Algumas pessoas têm a recomendação de ingerir mega doses de vitamina C (250-10.000 mg/dia) para prevenção do câncer, resfriado comum, etc. Nesta experiência o objetivo é estudar a cinética da oxidação da vitamina C por I_2 como indicado na reação da figura 1, abaixo. Quando a vitamina C não estiver presente para ser oxidada, o I_2 reagirá com o indicador de amido para dar uma cor azul-escura, característica do complexo de amido-iodo. Isto permitirá determinar o conteúdo (mg) de vitamina C que está sendo consumida.

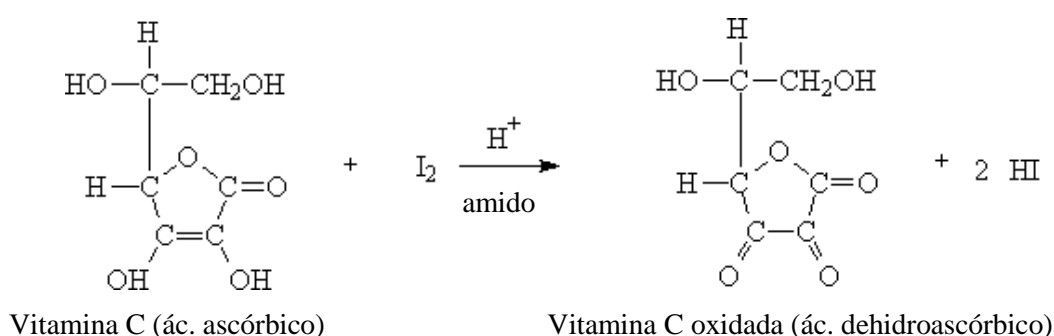
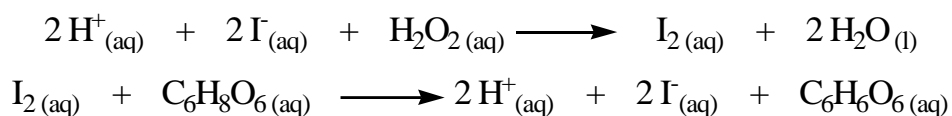


Figura 1. Reação de oxidação da vitamina C (ácido ascórbico).

Se for adicionado excesso de I_2 , o mesmo reagirá também com o amido, dificultando a determinação do final da oxidação da vitamina C. Para que isso não ocorra, adiciona-se uma pequena quantidade de I_2 que ao oxidar a vitamina C, é reduzido a I^- . O íon iodeto formado é, então, oxidado pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), formando o I_2 de acordo com a reação abaixo:



Vale a pena destacar o significado do termo "taxa da reação". O profissional químico mede taxas de reação em termos da taxa de aparecimento de um produto ou a taxa de desaparecimento de um reagente. Neste laboratório será medido o tempo de reação ao invés da taxa de reação. As taxas seriam na verdade proporcionais a $1/t$. Na medida em que o tempo da reação fica menor, a taxa aumenta.

2. Objetivo

Determinar o tempo de reação da vitamina C e o efeito da concentração e da temperatura na velocidade da reação.

3. Materiais e Reagentes

Termômetro, provetas, béqueres, cuba para banho de gelo, banho de água morna (Banho Maria) ou placa de aquecimento, água destilada, comprimidos de 1000 mg de vitamina C efervescente (adquiridos por cada grupo de alunos previamente), álcool, iodo (2%), cubos de gelo, peróxido de hidrogênio (3%), amido líquido.

4. Procedimento

A) Tempo de Reação

- Preparar uma solução efervescendo 1000 mg de um comprimido de vitamina C em 60 mL d'água destilada. Rotular como "Solução de vitamina C".
- Preparar as soluções A1 a A5 e B1 a B5, de acordo com o Quadro 1.

Quadro 1. Soluções da vitamina C em concentrações diferentes.

Solução	Vit. C / mL	I ₂ / mL	Água / mL	H ₂ O ₂ / mL	Amido / mL
A1	5	5	30	-	-
A2	5	5	45	-	-
A3	5	5	60	-	-
A4	5	5	75	-	-
A5	5	5	90	-	-
B1	-	-	30	15	2
B2	-	-	45	15	2
B3	-	-	60	15	2
B4	-	-	75	15	2
B5	-	-	90	15	2

- Verter as respectivas soluções A nas soluções B, e misturar completamente. Por exemplo, A1 em B1, A2 em B2 e assim por diante. Começar a cronometrar assim que as soluções começarem a se misturar e continuar até obter uma mudança de cor. Registrar o tempo que leva à mudança de cor.

B) O Efeito de Temperatura na Reação

- Preparar novas soluções A3 e B3 em quantidade suficiente para procedimentos à diferentes temperaturas. Esfriar as soluções em uma cuba de gelo até 5 °C; o termômetro deverá estar imerso em uma das soluções para o controle desta temperatura. Verter a solução A3 na solução B3, e misturar completamente. Enquanto isso, manter o cronômetro funcionando; registrar o resultado, quando houver a mudança de coloração.
- Repetir novamente este último procedimento para as temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C.

5. Resultados a Apresentar

No relatório, o grupo deverá apresentar os seguintes resultados:

Quadro 2. Velocidade de oxidação da vitamina C em função da concentração.

Solução	Conc. Vit. C / g L ⁻¹	Conc. Vit. C / mol L ⁻¹	Tempo / s	Velocidade / g L ⁻¹ s ⁻¹	Velocidade / mol L ⁻¹ s ⁻¹
A1/B1					
A2/B2					
A3/B3					
A4/B4					
A5/B5					

Quadro 3. Velocidade de oxidação da vitamina C em função da temperatura.

Temperatura / °C	Tempo / s	Velocidade / g L ⁻¹ s ⁻¹	Velocidade / mol L ⁻¹ s ⁻¹
5			
15			
25			
35			
45			

5.1. Fazer gráfico $\ln(1/t) \times 1/T$.

5.2. Calcular a energia de ativação (E_a) para o processo, em função do gráfico obtido.