

Aula 10 de Março 2023

Cinética Química

Lei de Arrhenius

Aplicações do método do estado estacionário

Mecanismos de reação em:

- Catálise enzimática – Michaelis-Menten
- Reações unimoleculares – Lindemann-Hinshelwood

Mecanismos reacionais complexos

- Reações em cadeia
- Reações explosivas
- Reações paralelas

Análise dos resultados cinéticos

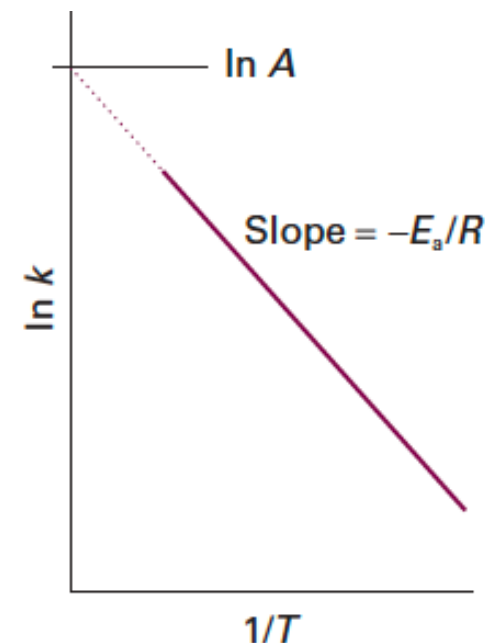
The temperature dependence of reaction rates

(a) The Arrhenius parameters

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

A to the intercept of the line at $1/T = 0$ (at infinite temperature), is called the pre-exponential factor or the 'frequency factor'.

E_a which is obtained from the slope of the line ($-E_a/R$), is called the activation energy.



Determining the Arrhenius parameters

The rate of the second-order decomposition of acetaldehyde (ethanal, CH_3CHO) was measured over the temperature range 700–1000 K, and the rate constants are reported below. Find E_a and A .

T/K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

A plot of $\ln k$ against $1/T$ is a straight line when the reaction follows the behaviour described by the Arrhenius equation. The slope gives $-E_a/R$ and the intercept at $1/T = 0$ gives $\ln A$.

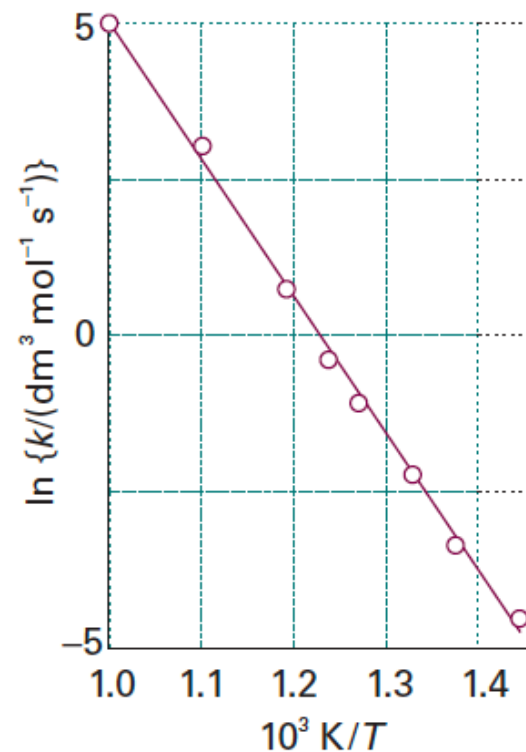
Answer We draw up the following table:

$(10^3 \text{ K})/T$	1.43	1.37	1.32	1.27	1.23	1.19	1.10	1.00
$\ln(k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	-4.51	-3.35	-2.25	-1.07	-0.24	0.77	3.00	4.98

Now plot $\ln k$ against $1/T$ (Fig. 22.11). The least-squares fit is to a line with slope -22.7 and intercept 27.7 . Therefore,

$$E_a = 22.7 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 10^3 \text{ K} = 189 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = e^{27.7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.1 \times 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



The Arrhenius plot

(b) The interpretation of the parameters

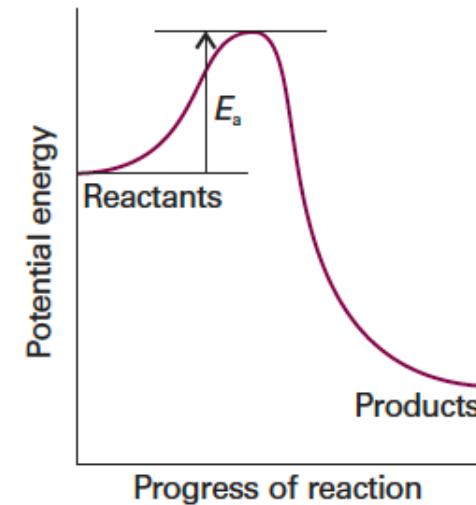
The Arrhenius parameters as purely empirical quantities that enable us to discuss the variation of rate constants with

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

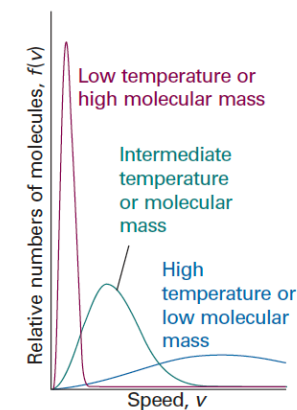
The activation energy is the minimum kinetic energy that reactants must have in order to form products

In a gas-phase reaction there are numerous collisions each second, but only a tiny proportion are sufficiently energetic to lead to reaction.

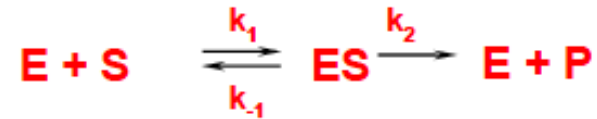
The fraction of collisions with a kinetic energy in excess of an energy E_a is given by the Boltzmann distribution as $e^{-E_a/RT}$.



A potential energy profile for an exothermic reaction. The height of the barrier between the reactants and products is the activation energy of the reaction.



Mecanismo de Michaelis-Menten



Aplicação da aproximação de
Estado Estacionário a ES

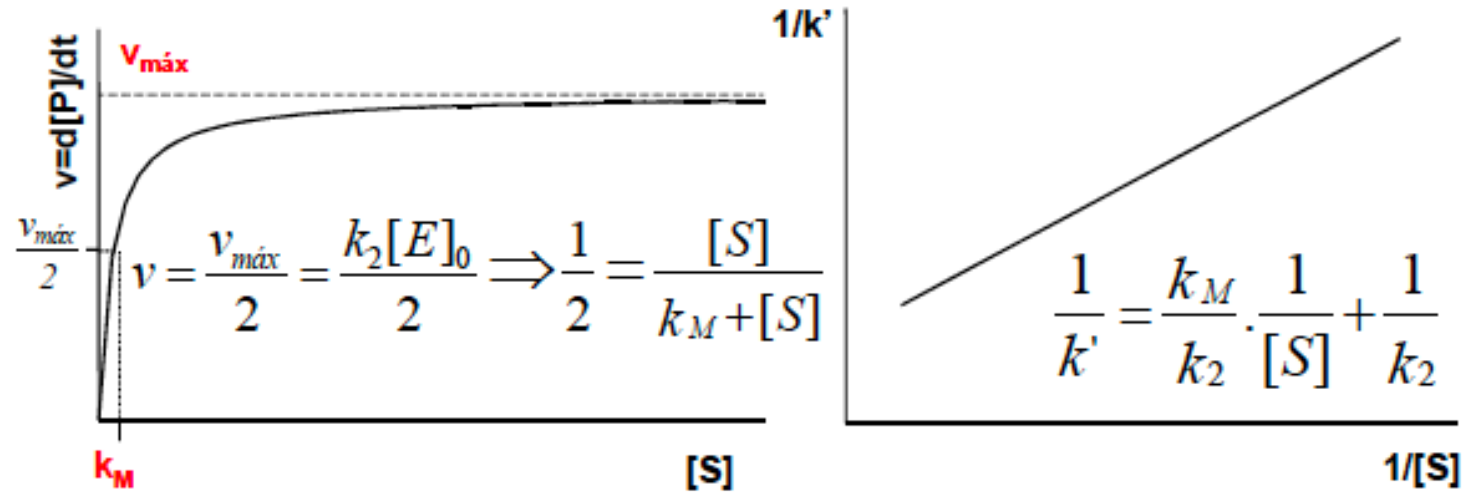
$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] = 0 \quad \text{logo } \Rightarrow \quad [\text{ES}] = \frac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_{-1} + k_2}$$

Como $[\text{E}]_0 = [\text{E}]_{\text{total}} = [\text{E}] + [\text{ES}]$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1([\text{E}]_0 - [\text{ES}])[\text{S}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1[\text{E}]_0[\text{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1[\text{S}]}$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_1 k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [\text{S}]} = k' [\text{E}]_0 \quad \text{com} \quad k' = \frac{k_1 k_2 [\text{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [\text{S}]}$$

Mecanismo de Michaelis-Menten



$$k_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{\text{desaparecimento de } ES}{\text{aparecimento de } ES}$$

Constante de Michaelis

Reações Unimoleculares

Reações que envolvem uma só
espécie molecular reagente

Reacção	$\ln (A/s^{-1})$	E_a (kJ mol ⁻¹)
<u>Isomerizações</u>		
Ciclopropano → propeno	35.7	274
Ciclopropeno → propino	29.9	147
CH ₃ NC → CH ₃ CN	31.3	131
<u>Dissociações</u>		
ciclobutano → eteno + eteno	35.9	262
cloreto de etilo → HCl + eteno	32.2	244
iodeto de etilo → HI + eteno	32.5	221
éter isopropílico → propeno + isopropanol	33.6	266

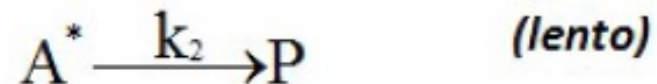
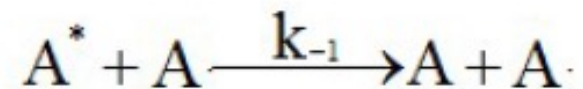
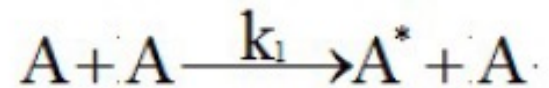
Reações unimoleculares em fase gasosa

- Estas reações são de 1ª ordem, embora o único mecanismo reacional concebível seja o choque entre duas moléculas a fornecer energia suficiente para uma delas se transformar.
- Como é que um acontecimento **bimolecular** simples dá origem a uma **ordem 1**?

Mecanismo proposto por Lindemann, modificado por Hinshelwood

Moléculas são ativadas por choque com outras moléculas iguais

As moléculas ativadas A^* podem desativar-se por um novo choque ou reagir, passando ao produto P



Aplicando o método do estado estacionário à molécula ativada A^*

$$d[A^*]/dt = 0 = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*]$$

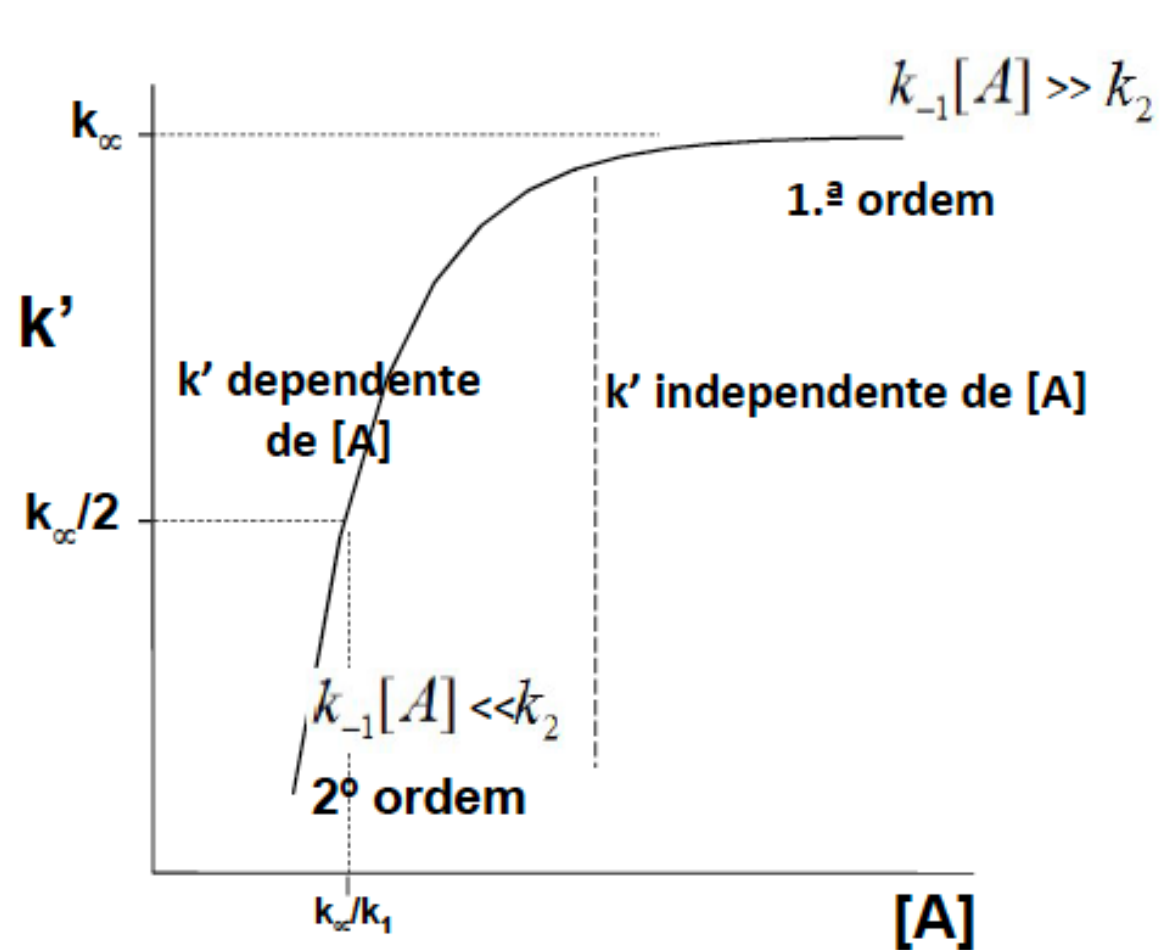
$$[A^*] = k_1[A]^2 / \{k_{-1}[A] + k_2\}$$

Como a velocidade da reação é a de passagem ao produto

$$d[P]/dt = k_2[A^*]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k'[A] \quad \text{com} \quad k' = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}[A] + k_2}$$

A pseudo-constante de velocidade depende da concentração a pressões intermédias



$$k' = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2}$$

Se $k_{-1}[A] \ll k_2$ vem

$k' = k_1 [A]$ e a lei de velocidades vem

$$d[P]/dt = k_1 [A]^2$$

2ª ordem

Se $k_{-1}[A] \gg k_2$ vem

$k' = k_1 k_2 / k_{-1}$ e a lei de velocidades

vem

$$d[P]/dt = (k_1 k_2 / k_{-1}) [A]$$

1ª ordem

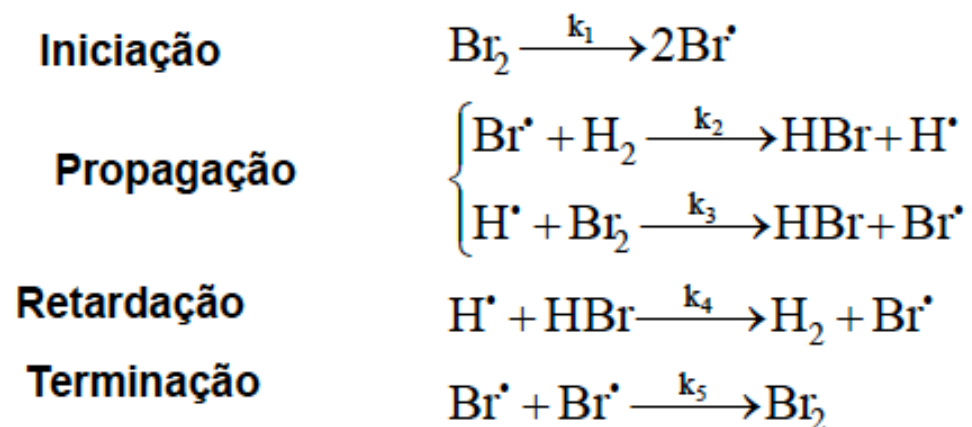
Reações em cadeia

- Reações em cadeia são uma importante categoria de reações em fase gasosa (e incluem muitas polimerizações em fase líquida)
- Produtos intermediários altamente reativos reagem produzindo novos produtos intermediários altamente reativos, que propagam sucessivamente a CADEIA

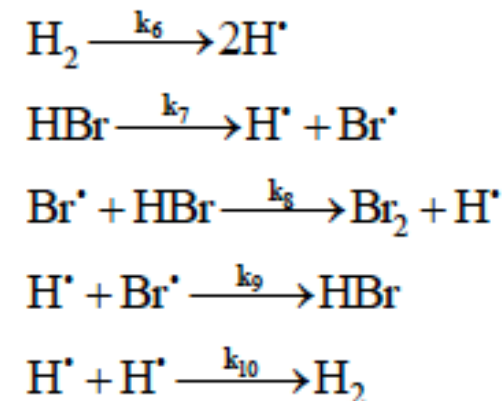
Reações em cadeia - exemplo



A reação não é bimolecular simples, mas tem um mecanismo em cadeia



Outras reações possíveis





A equação de velocidades é muito complexa, sem uma ordem definida

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k''[\text{HBr}]}$$

em que k' e k'' são constantes

Utiliza-se a hipótese de estado estacionário para os radicais de propagação da cadeia H^\bullet e Br^\bullet :

$$d[H^\bullet]/dt = 0 = k_2[Br^\bullet][H_2] - k_3[H^\bullet][Br_2] - k_4[H^\bullet][HBr]$$

$$d[Br^\bullet]/dt = 0 = 2k_1[Br_2] - k_2[Br^\bullet][H_2] + k_3[H^\bullet][Br_2] + k_4[H^\bullet][HBr] - 2k_5[Br^\bullet]^2$$

Daqui resultam as seguintes concentrações estacionárias dos radicais:

$$[Br^\bullet] = \{(k_1/k_5)[Br_2]\}^{1/2}$$

$$[H^\bullet] = k_2(k_1/k_5)^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2} / \{k_3[Br_2] + k_4[HBr]\}$$

A equação de velocidade pode ser obtida a partir de:

$$d[\text{HBr}]/dt = k_2 [\text{Br} \cdot] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H} \cdot] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H} \cdot] [\text{HBr}]$$

Substituindo as concentrações dos radicais na equação acima e sabendo que a velocidade é

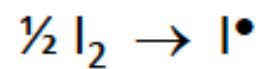
$$v = (1/2) d[\text{HBr}]/dt$$

Vem

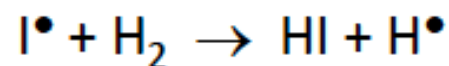
$$v = (1/2) d[\text{HBr}]/dt = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \cdot [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + \left(\frac{k_4}{k_3} \right) [\text{HBr}]}$$

Ao contrário da hidrogenação do bromo, a do iodo tem uma ordem simples e o mecanismo é de simples colisão bimolecular.

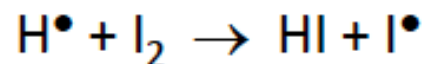
Porquê?



$$E_a = 71,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$E_a = 139,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$E_a = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$210,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O processo radicalar teria uma energia de ativação maior do que a reação bimolecular

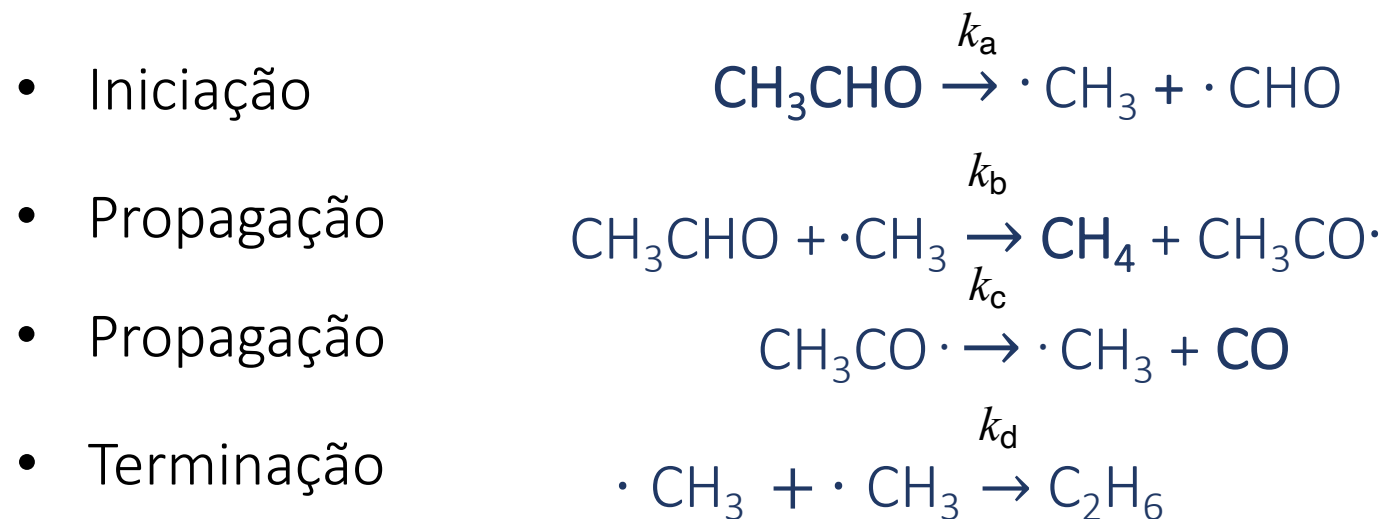
Comparação mecanismos bimolecular vs. em cadeia

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$		
X =	Cl	Br	I
$X_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow 2 HX (g)$	209,2	188,3	170,3
$\frac{1}{2} X_2 \rightarrow X\cdot$	117,2	96,2	71,1
$X\cdot + H_2 \rightarrow HX + H\cdot$	25,1	73,6	139,7
$H\cdot + X_2 \rightarrow HX + X\cdot$	12,6	5,0	0
Processo radicalar	154,9	174,8	210,8
Reação bimolecular	209,2	188,3	170,3

A reação bimolecular simples é preferida pelo iodo, o processo radicalar é preferido pelo cloro e pelo bromo

Problema

Decomposição de etanal para formar CH_4 e CO



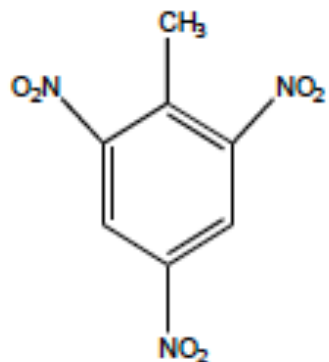
A equação de velocidade é $v = d[\text{CH}_4]/dt = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$

Utilize a hipótese do estado estacionário para obter esta equação.

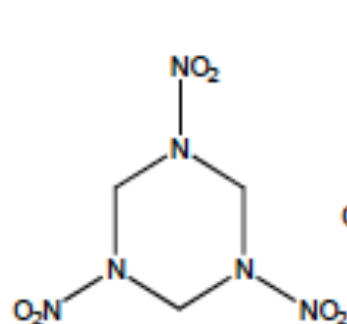
Reações explosivas

- Reações explosivas são reações muito rápidas que resultam do rápido aumento de velocidade devido ao aumento da temperatura.
- Se a energia libertada pela reação exotérmica não pode escapar, a temperatura do sistema aumenta muito.
- Como a velocidade da reação aumenta resulta um aumento ainda mais rápido da temperatura e a reação torna-se catastroficamente rápida...

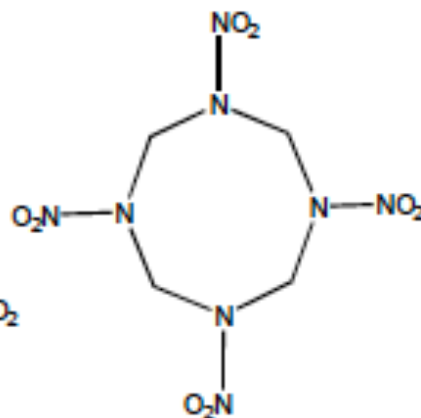
Reações explosivas



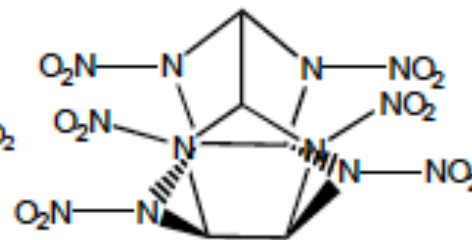
TNT
(trinitrotolueno)



RDX
(hexogénio)



HMX
(octogénio)



CL-20

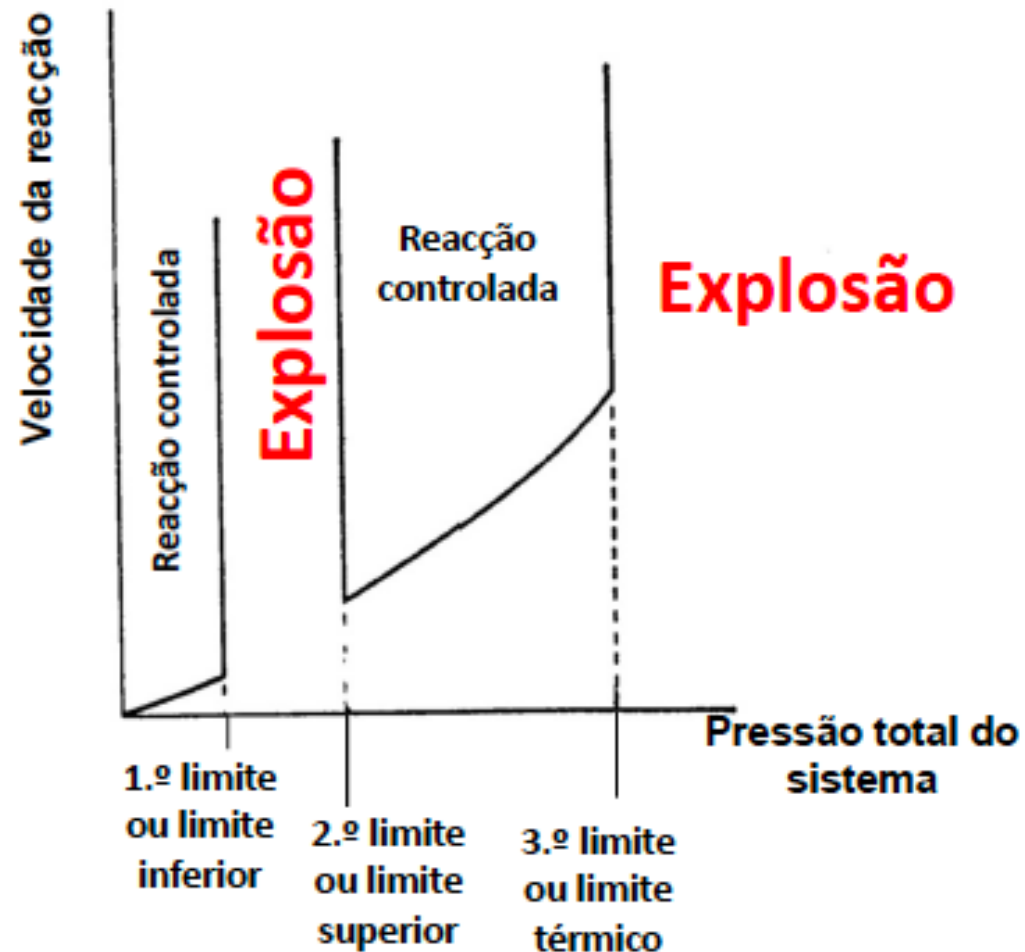


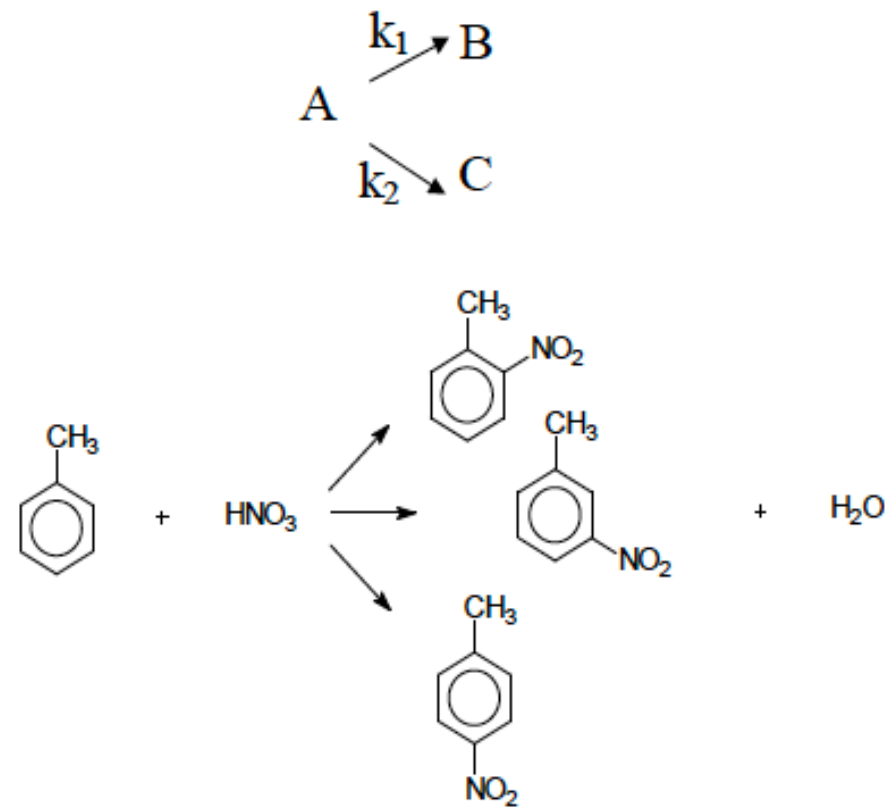
Alfred B. Nobel
(1833-1896)

Ano de introdução	Composto	Velocidade de detonação (m s^{-1})
1847	nitroglicerina	7580
1910	TNT	6930
1940	RDX	8754
1955	HMX	9110
1990	CL-20	9380

Reações explosivas

Velocidade da reação (a uma temperatura T) vs. p



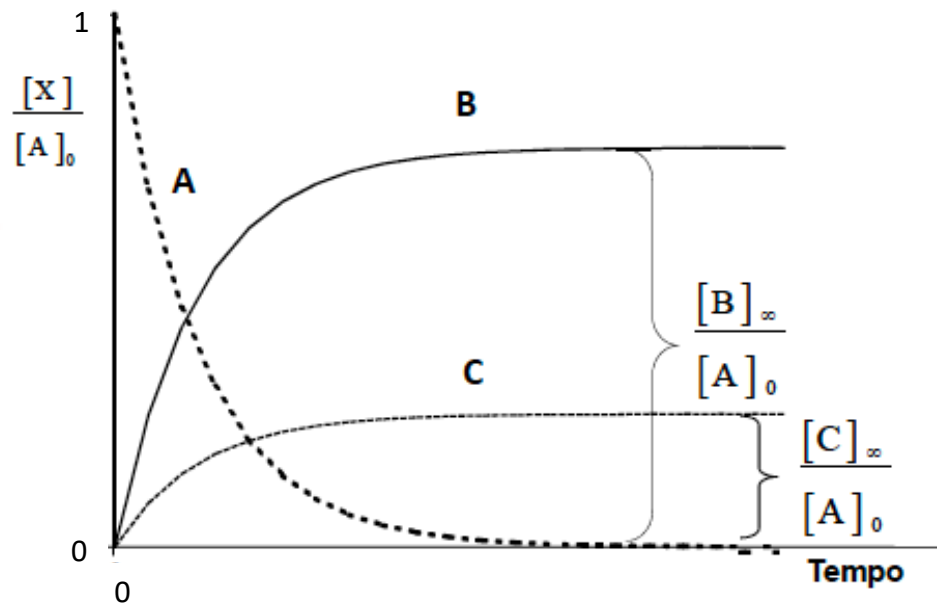


1º passo da nitração do tolueno

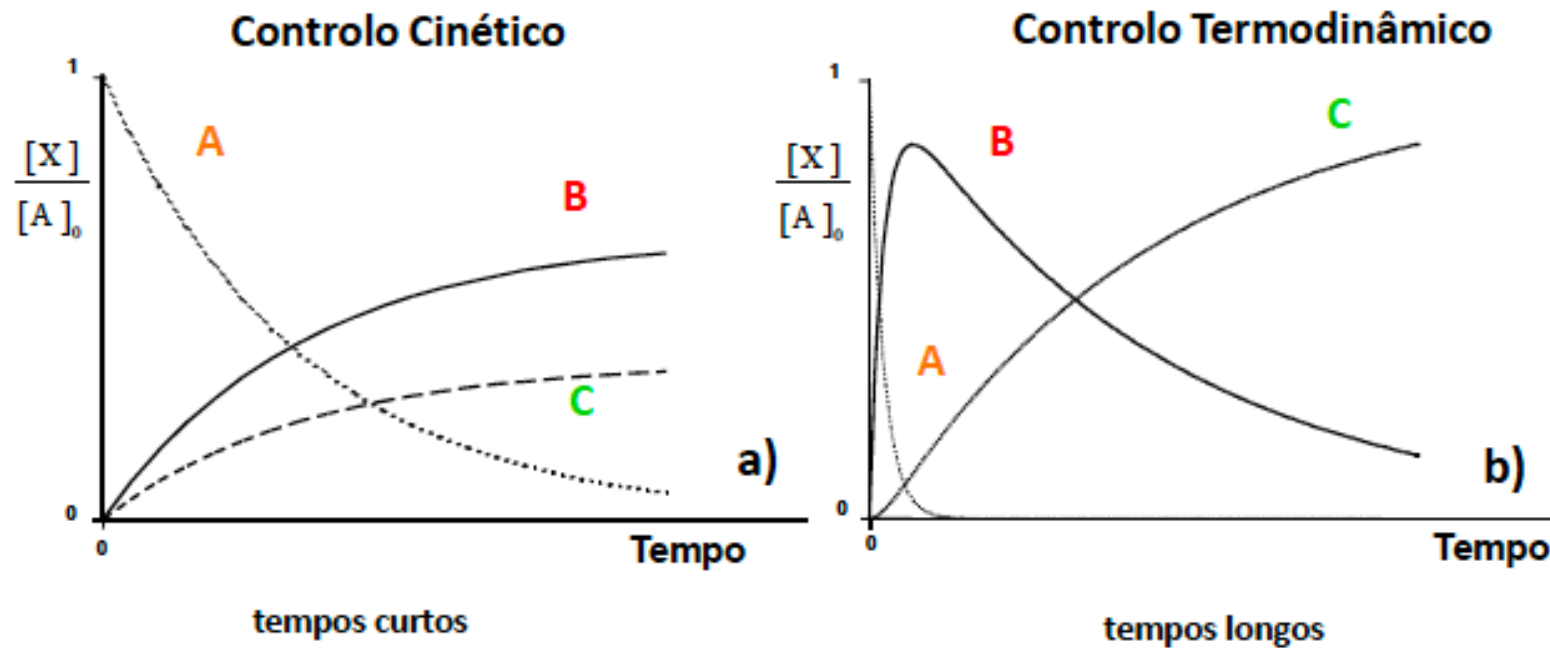
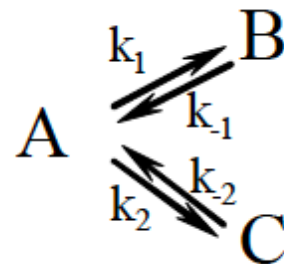
$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \end{cases}$$

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \\ [B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \\ [C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \end{cases}$$

$$\frac{[B]_{\infty}}{[C]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_2}$$



Reações paralelas com equilíbrio



Análise dos resultados cinéticos
Dependência da temperatura
Mecanismos reacionais complexos
Cinéticas rápidas

Exemplos de reações com cinéticas rápidas

Reação	k_1 (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{-1} (s ⁻¹)
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1,36 \times 10^{11}$	$2,45 \times 10^{-5}$
$\text{D}^+ + \text{OD}^- \leftrightarrow \text{D}_2\text{O}$	$8,4 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{-6}$
$\text{H}^+ + \text{F}^- \leftrightarrow \text{HF}$	$1,0 \times 10^{11}$	$7,0 \times 10^7$
$\text{H}^+ + \text{Ac}^- \leftrightarrow \text{HAc}$	$4,5 \times 10^{10}$	$7,8 \times 10^5$
$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+$	$4,3 \times 10^{10}$	24,6

$\text{OH}^- + \text{H}^+$ é realmente uma reação rápida?

- $k_1 = 1,36 \times 10^{11}$; $k_{-1} = 2,45 \times 10^{-5}$;
- Para termos noção das escalas de tempo, vamos calcular $t_{1/2}$ da reação direta, numa solução neutra, como se estivéssemos longe do equilíbrio
- $[\text{OH}^-]_0 = [\text{H}^+]_0 = 10^{-7} \text{ M}$
- $t_{1/2} = 1 / (10^{-7} \cdot 1,36 \times 10^{11})$
- $t_{1/2} = 7,4 \times 10^{-5} \text{ s}$

Uma nota de cautela

Termodinâmica vs. Cinética

- Se usássemos $k_1 = 1,36 \times 10^{11}$; $k_{-1} = 2,45 \times 10^5$ e
- viria a constante de dissociação da água $K = (k_{-1} / k_2) = 1,8 \times 10^{-16}$
!!!!
- Toda a gente sabe que devia ser 10^{-14} !!!!

EM QUE FICAMOS????????????

atividade vs. concentração

- A constante de equilíbrio é expressa como um quociente de ATIVIDADES
- Por convenção a atividade da água/solvente é 1.
- Mas a concentração da água em $1000/18 = 55,6 \text{ M}$
- $10^{-14} / 1,9 \times 10^{-16} = 55,6 !!!$
- A constante de equilíbrio em termos das constantes cinéticas (a antiquíssima lei de ação das massas) não é uma verdadeira constante termodinâmica

Cinéticas rápidas $t_{1/2} < 1 \text{ s}$

Há dois problemas principais na medida das constantes cinéticas de reacções rápidas:

- 1) Como medir o tempo?
- 2) Como misturar os reagentes suficientemente depressa?

Como medir o tempo?

Utilizando:

- técnicas espectroscópicas cada vez mais rápidas, sobretudo com a aplicação de pulsos laser muito curtos;
- métodos de quenching (extinção) muito rápidos – congelamento, neutralização – seguidos por medidas de concentração

Como misturar depressa?

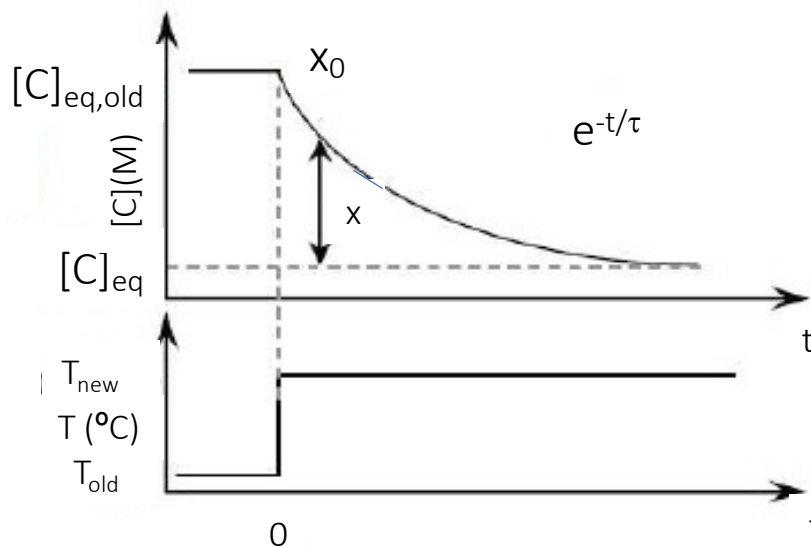
Utilizando:

- técnicas de mistura em fluxo turbulento;
- técnicas de relaxação, em que misturas de reagentes e produtos em equilíbrio são perturbadas com fornecimentos bruscos de energia – aumentos de temperatura ou pressão – que modificam a constante de equilíbrio

Métodos experimentais	$t_{1/2}$ (s)	Exemplos
Métodos convencionais	> 10 -100	Titulação redox e ácido-base Espectroscopia UV/Vis Polarimetria
Métodos de fluxo	$10^{-3} - 10^{-2}$	Fluxo interrompido (stopped flow)
Métodos de extinção	$10^{-2} - 10^{-9}$	Quick neutralization quenching Rapid freeze quenching
Métodos de relaxação	$10^{-1} - 10^{-9}$	RMN RPE Radiólise pulsada Fotólise de relâmpago (flash photolysis)

Método de relaxação – um estímulo externo, rápido e intenso desloca o equilíbrio.

A reação dá-se no sentido de atingir o novo estado de equilíbrio



Uma variação brusca de temperatura induz um desvio x_0 da concentração de equilíbrio de C do nível inicial (old) para o novo.

A concentração de C vai evoluir exponencialmente para o novo valor de equilíbrio. – o desvio x tende para 0.

Numa reação cineticamente muito simples perto do equilíbrio



$$v = - d[C] / dt = v_d - v_i = k [C] - k' [D]$$

Da figura anterior:

$$X = [C] - [C]_{eq} = [D]_{eq} - [D]$$

e

$$v = k (x + [C]_{eq}) - k' ([D]_{eq} - x)$$

No equilíbrio:

$$k[C]_{eq} - k'[D]_{eq} = 0 \Rightarrow v = - dx/dt = (k+k') x$$

Integrando:

$$x = x_0 e^{-(k+k')t}$$

relaxação exponencial

Tempo de relaxação τ

$$\frac{1}{k + k'} = \tau$$

tem unidades de tempo

tempo de relaxação

- Quando $t = \tau$,

$$x = x_0 \exp(-1) = 0.3679 x_0$$