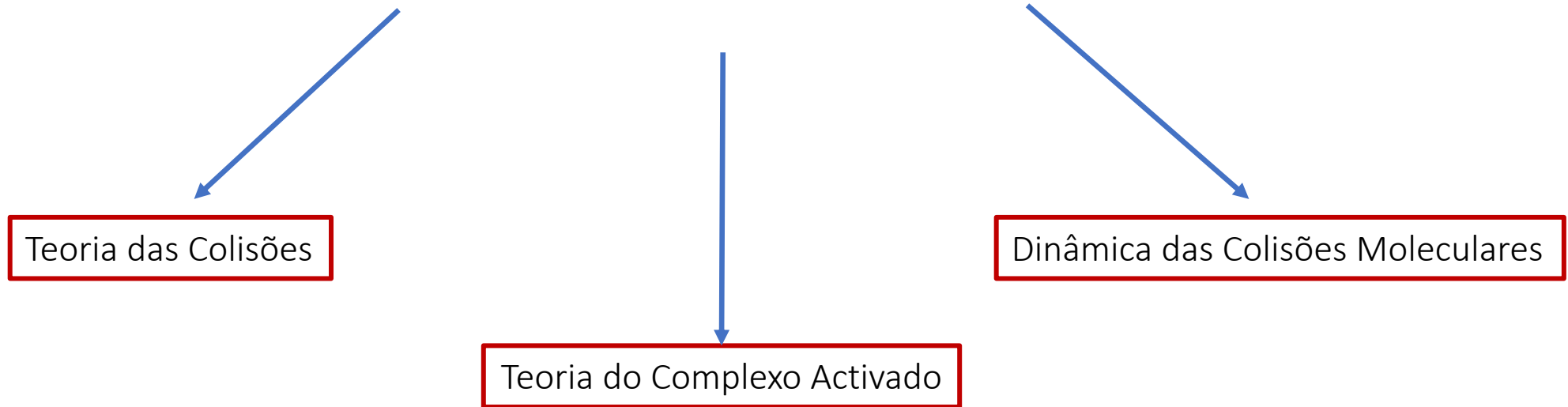


Aula 24 de março 2023  
Cinética Química

Teorias em cinética Química:

- 1) Teoria das colisões
- 2) Teoria do complexo ativado

# Cinética Química Teórica Dinâmica da Reação Química



## Cinética Química Teórica

- Teoria das Colisões – reações em fase gasosa, cálculo de  $n^\circ$  de colisões entre moléculas com energia superior a  $E_a$ .
- Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição) – aproximação de quase-equilíbrio
- Dinâmica Molecular – estatística do percurso de moléculas reagents em superfícies de energia potencial

## Teoria Cinética dos Gases

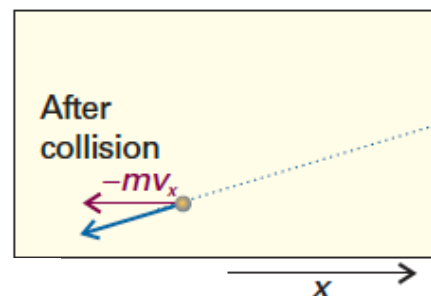
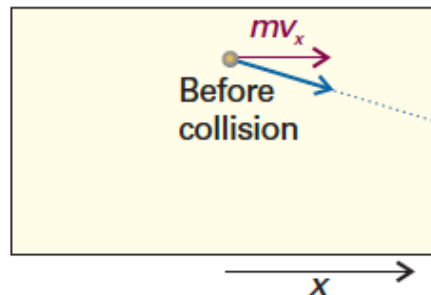
- Um modelo de gás perfeito – grande número de partículas de massa  $m$  e volume  $v$ , em movimento constante e caótico.

## The kinetic model of gases

The kinetic model is based on three assumptions:

1. The gas consists of molecules of mass  $m$  in ceaseless random motion.
2. The size of the molecules is negligible, in the sense that their diameters are much smaller than the average distance travelled between collisions.
3. The molecules interact only through brief, infrequent, and elastic collisions\*.

\*An elastic collision is a collision in which the total translational kinetic energy of the molecules is conserved.



Particles in a volume  $A v_x \Delta t$  that will reach the wall (if they are travelling towards it)

Number density of particles.  $nN_A/V$

$n$  is the total amount of molecules in the container of volume  $V$  and  $N_A$  is Avogadro's constant

number of molecules in the volume  $A v_x \Delta t$  is

$$(n N_A / V) \times A v_x \Delta t$$

the average number of collisions with the wall during the interval  $\Delta t$  is

$$\frac{1}{2} n N_A A v_x \Delta t / V$$

$$\text{Momentum change} = \frac{n N_A A v_x \Delta t}{2 V} 2 m v_x = \frac{n M A v_x^2 \Delta t}{V}$$

$$\text{Rate of change of momentum} = \frac{n M A v_x^2}{V}$$

This rate of change of momentum is equal to the force (by Newton's second law of motion).

Pressure is the force divided by the area

$$\text{Pressure} = \frac{n M v_x^2}{V}$$

Not all the molecules travel with the same velocity, so the detected pressure,  $p$ , is the average (denoted  $\dots$ ) of the quantity just calculated:

$$\text{Pressure} = \frac{n M \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

$$c^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

$$p V = \frac{n M c^2}{3}$$

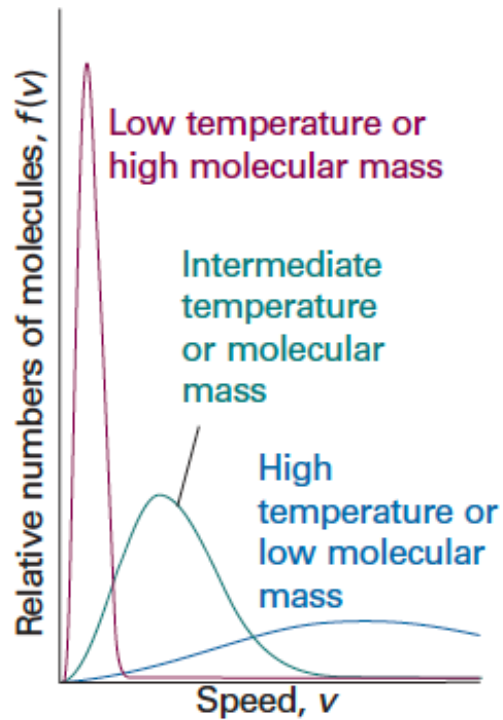
*If  $T$  is constant  $\Rightarrow p V = \text{constant}$*

Boyle's law

$$c = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

## Maxwell distribution of speeds

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

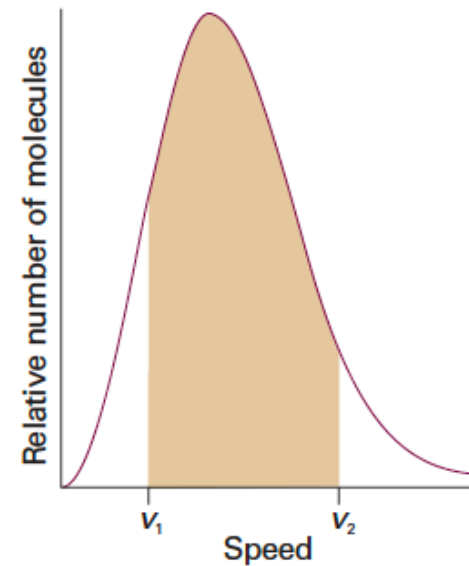


1. the fraction of molecules with very high speeds will be very small because  $e^{-x^2}$  becomes very small when  $x^2$  is large.
2. the factor  $M/2RT$  multiplying  $v^2$  in the exponent is large when the molar mass,  $M$ , is large, (heavy molecules are unlikely to be found with very high speeds).
3. The opposite is true when the temperature,  $T$ , is high: then the factor  $M/2RT$  in the exponent is small. A greater fraction of the molecules can be expected to have high speeds at high temperatures than at low temperatures.
4. A factor  $v^2$  (the term before the  $e$ ) multiplies the exponential. This factor goes to zero as  $v$  goes to zero, so the fraction of molecules with very low speeds will also be very small.

$$\text{Fraction in the range } v_1 \text{ to } v_2 = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$



$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$



probability that a molecule will have a speed in the range  $v_1$  to  $v_2$

- O nº de choques sofrido por uma molécula dum gás por segundo é dado por

$$z_1 = 4 N_{Av} d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{\mu_r}} \left( \frac{n}{V} \right) = 4 N_{Av} d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_r}} \left( \frac{p}{RT} \right)$$

em que  $M_r$  é a massa molar reduzida ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) e  $d$  é o diâmetro da molécula.

- O nº total de choques por unidade de volume desse gás é  $Z_{11} = \frac{1}{2} z_1 N_d$ , em que  $N_d$  é a densidade molecular ( $N/V = N_{Av}(n/V)$ ).

- Então o nº total de choques por unidades de tempo e volume é:

$$Z_{11} = 2 N_{Av}^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_r}} \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

em que  $(n/V) = C$  representa a concentração

- A velocidade é proporcional, tal como o nº total de choques, a  $(n/V)^2$ .

$$v = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2$$

- Como o nº de choques se exprime em unidades moleculares e a velocidade em unidades molares, fica

$$v = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2 = f \frac{Z_{11}}{N_{Av}}$$

em que  $f$  representa a concentração. a fração de choques eficazes, i.é, os que conduzem efetivamente a produtos da reação.

A constante de velocidade  $k_2$  é então:

$$k_2 = 2 N_{Av} d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_r}}$$

$f$  - fração eficaz de choques

- O cálculo de  $f$  é o principal problema da teoria das colisões.
- Uma primeira aproximação foi considerá-la igual ao termo exponencial da equação de Arrhenius.

$$f = \exp(-E_a/RT)$$

Embora esta aproximação permita prever algumas constante de velocidade de reações em fase gasosa, dá geralmente valores demasiado elevados de  $k_2$ .



$v$  deve ser proporcional à velocidade das colisões, e portanto proporcional à velocidade média das moléculas, o diâmetro da seção de colisão,  $\sigma$ , e densidades numéricas das moléculas A e B.

$$v \propto \sigma(T/M)^{1/2} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B \propto \sigma(T/M)^{1/2} [A][B]$$

Contudo a colisão só será eficaz se a energia cinética das moléculas que chocam exceder um valor de energia mínimo que é a energia de ativação,  $E_a$

$$k_2 \propto \sigma(T/M)^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

Mas nem todas colisões, mesmo as que obdeçam ao requisito de energia, resultam no produto. A colisão tem de acontecer também numa dada orientação relativa das moléculas

$$k_2 \propto P\sigma(T/M)^{1/2}e^{-E_a/RT}$$

P – fator estereo

$$k_2 \propto \text{steric requirement} \times \text{encounter rate} \times \text{minimum energy requirement}$$

Relembrando: Velocidade de colisão em gases

$$Z_{AB} = \sigma \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B]$$

$$\sigma = \pi d^2 \quad d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

E analogamente se considerarmos o choque de duas moléculas idênticas A + A

$$Z_{AA} = \sigma \left( \frac{4kT}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2$$

A densidade de colisões pode ser muito grande. O azoto à temperatura e pressão ambientes tem  $d = 280 \text{ pm}$ ,  $Z = 5 \times 10^{34} \text{ m s}^{-1}$

O requisito da energia

$$k_2 = N_A \sigma \bar{c}_{\text{rel}} e^{-E_a/RT}$$

Esta equação tem uma forma que nos é familiar...

$$k_2 = A e^{-E_a/RT}$$



Algumas reações são bem descritas pela equação anterior mas outras apresentam grandes discrepâncias

- steric factor  $P$

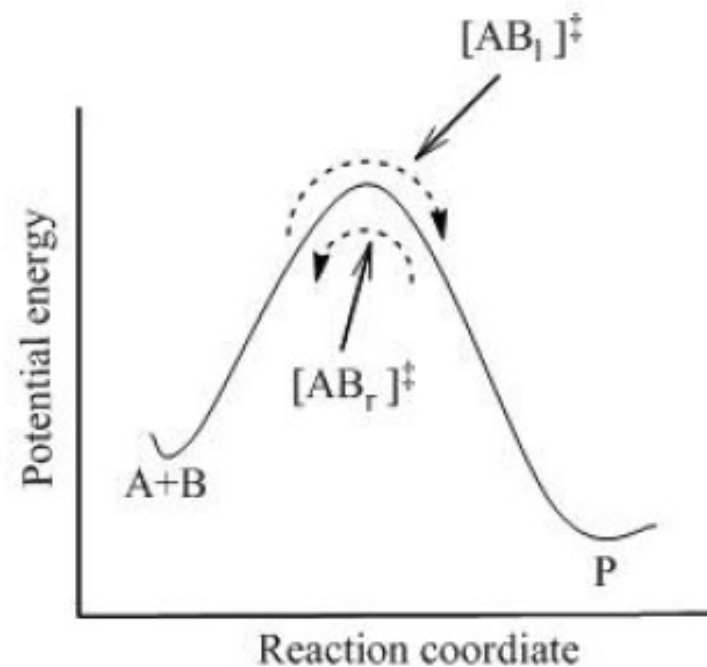
$$\sigma^* = P\sigma$$

- reactive cross-section  $\sigma^*$

$$k_2 = P\sigma \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT}$$

$P$ , o fator estereo, é várias ordens de grandeza inferior a 1

## O perfil de energia potencial dum caminho reacional



No topo da subida, as moléculas reagentes formam um agregado molecular designado por complexo ativado (ou estado de transição)

O complexo ativado é um agregado molecular transiente

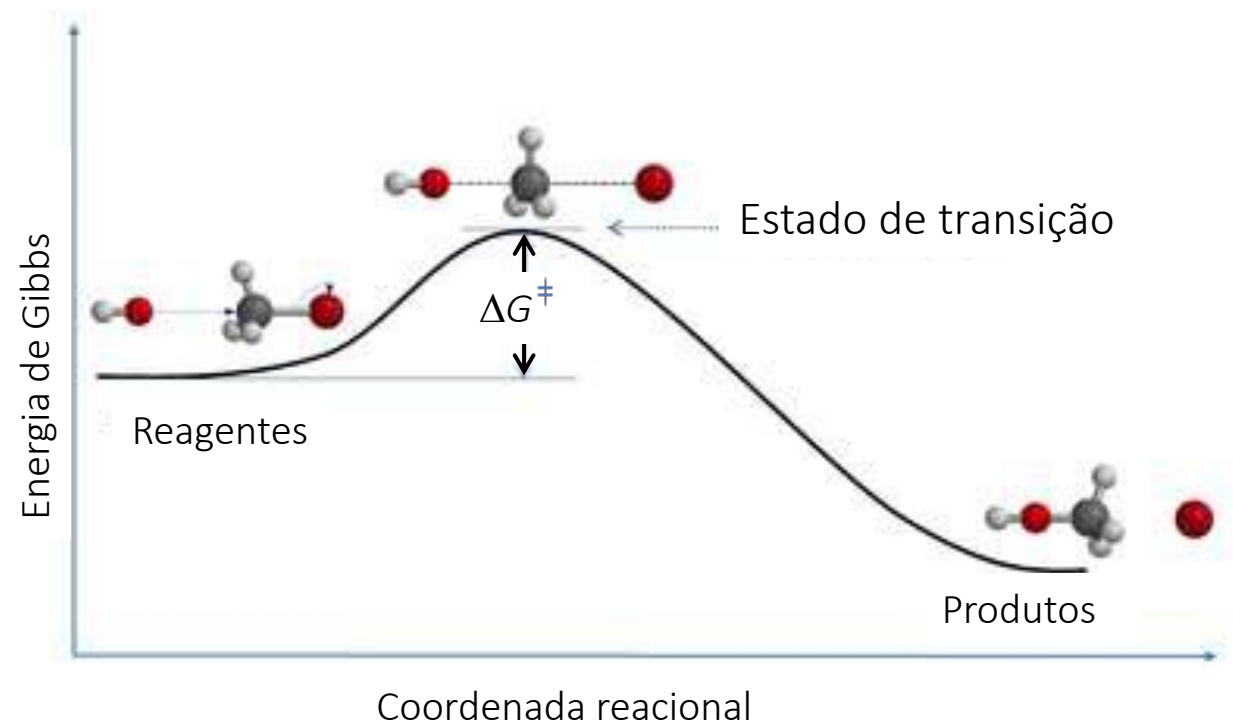


Diagrama da coordenada reacional para uma substituição nucleofílica bimolecular ( $\text{S}_\text{N}2$ ) entre o bromometano e o íon hidróxido

O complexo ativado...

- ... não é uma molécula estável, tem tempos de vida muito curtos ( $\approx 10^{-12}$  s)
- ... não se encontra em equilíbrio termodinâmico
- ... é um agregado dos átomos das moléculas reagentes, resultante do choque entre elas

Mas a teoria do complexo ativado admite que a distribuição de energia obedece à lei de Boltzmann -

$$N/N_0 \approx \exp(-\Delta E/k_B T)$$

Superfícies de energia potencial duma reação - o caso mais simples



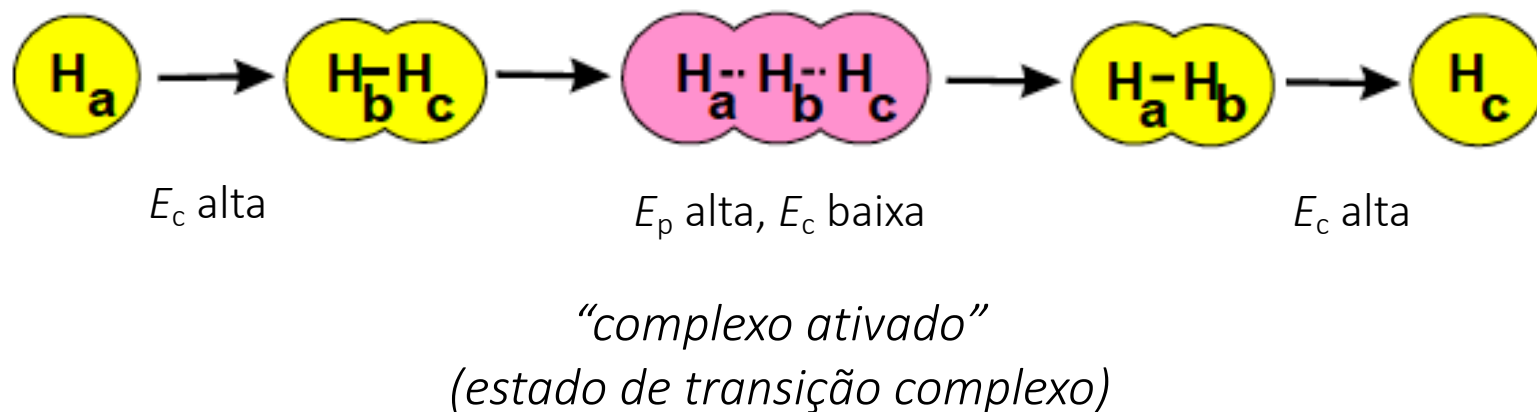
- 3 átomos de H – a energia potencial depende de duas coordenadas: as distâncias  $\text{H}_a\text{-H}_b$  e  $\text{H}_b\text{-H}_c$

(os 4 slides seguintes foram copiados da aula apresentada no site da UCLA/chem:  
[voh.chem.ucla.edu/vohtar/spring05/classes/156/pdf/lecture%2025.ppt](http://voh.chem.ucla.edu/vohtar/spring05/classes/156/pdf/lecture%2025.ppt))

Considere a reação simples em fase gasosa de troca de um H

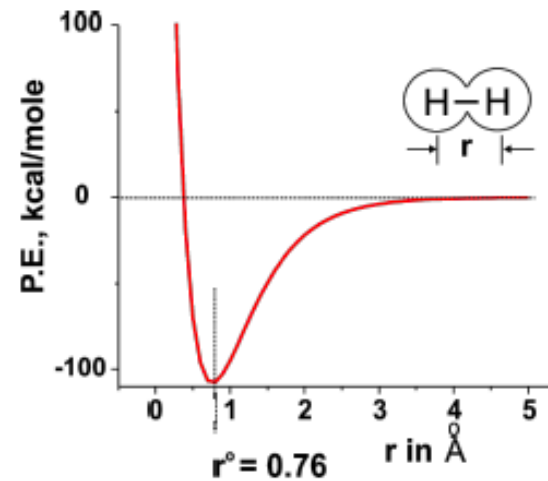
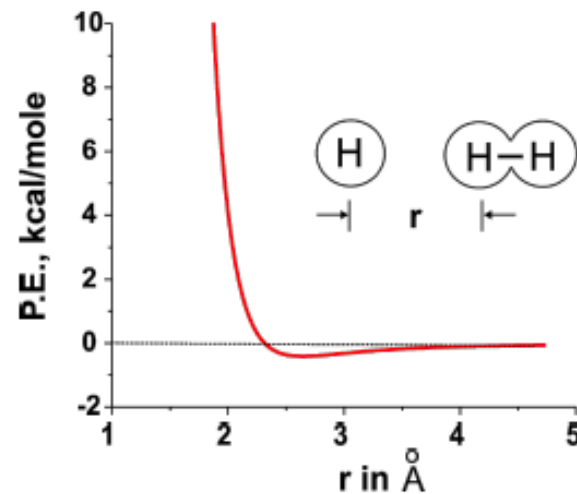
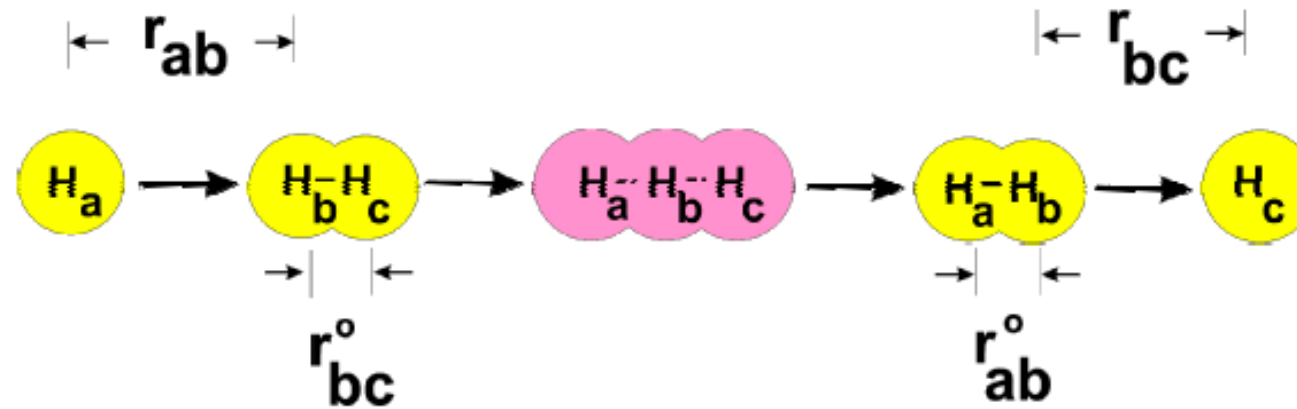


Para maior clareza, considere a colisão que resulta de uma trajetória ao longo dos centros dos átomos envolvidos na reação. E para seguir o trajecto deles ao longo da colisão, marque-os com a, b e c.

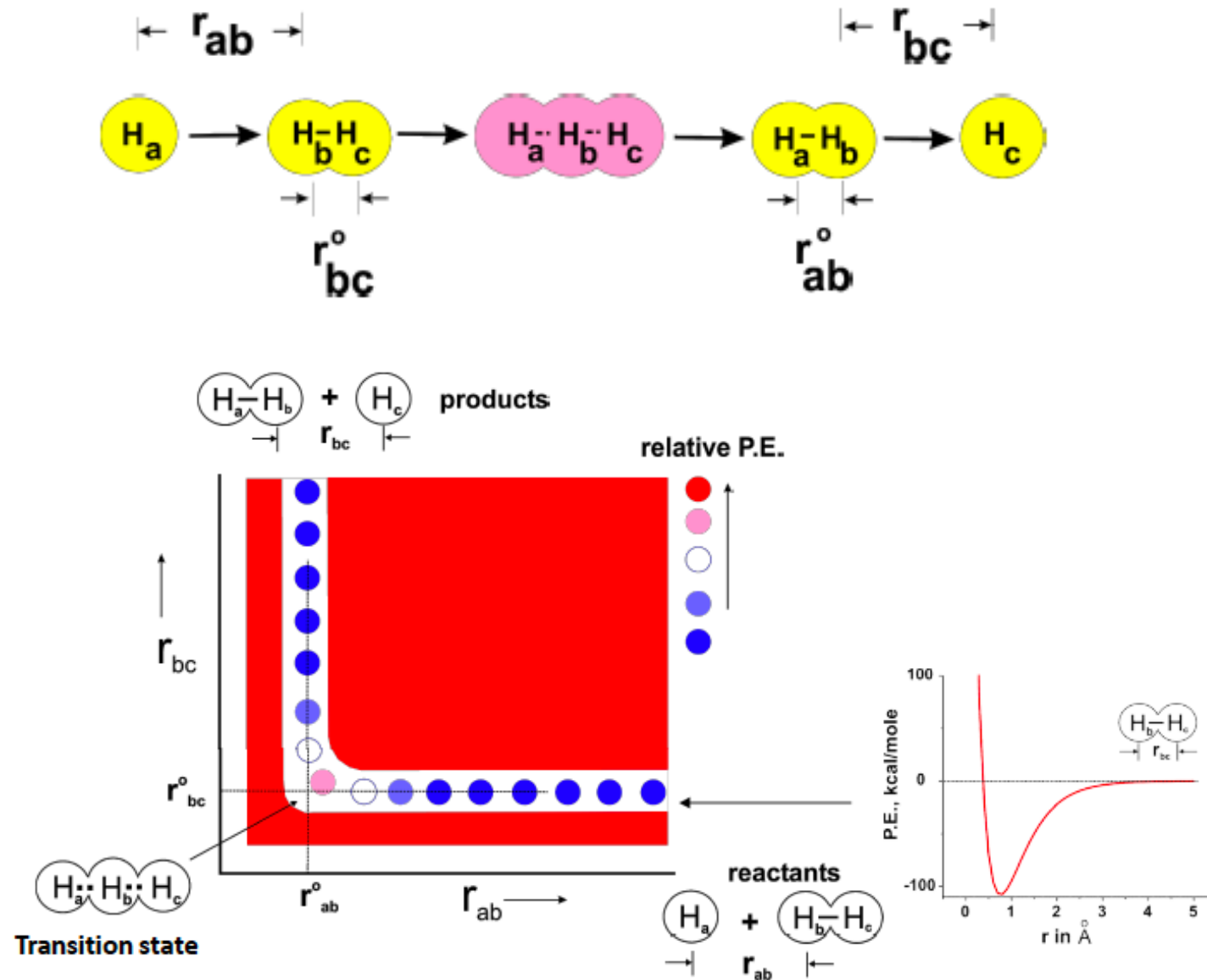


A energia cinética da colisão tem de ser suficiente para igualar o aumento da energia potencial do complex ativado.

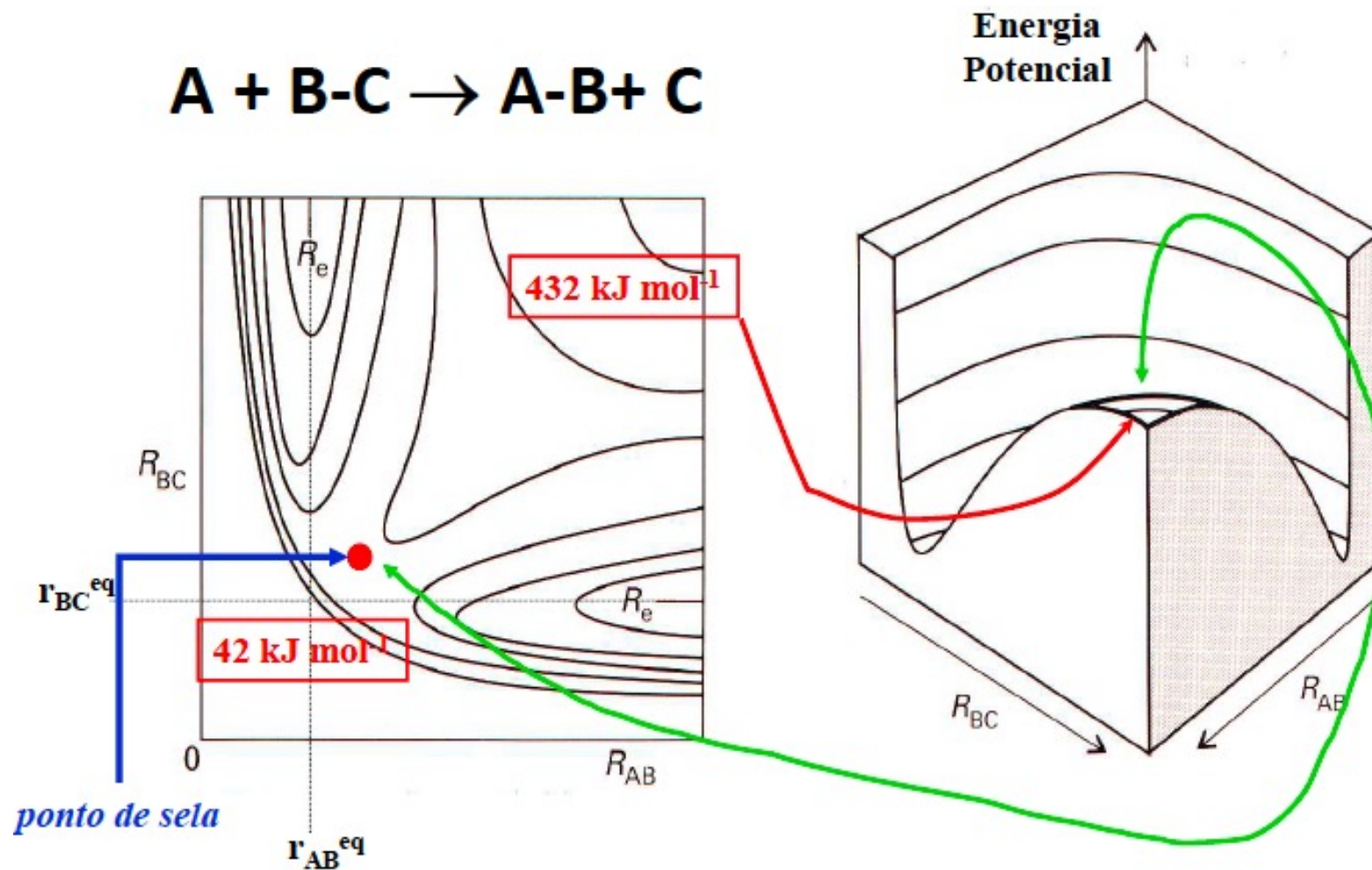
A energia potencial ao longo da coordenada reacional é determinada pelas distâncias inter-nucleares,  $r_{ab}$  e  $r_{bc}$ .



# Teoria do complexo ativado

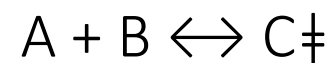






## Teoria do complexo ativado

- Pseudo-equilíbrio entre reagentes e complex ativado:



$$K^\ddagger = (p_{C^\ddagger} / p_0) / [(p_A / p_0) (p_B / p_0)] \quad (p_0 = 1 \text{ bar})$$

A velocidade da reação é a velocidade de passagem de  $C^\ddagger$  a Produtos



$k_2^\ddagger$  frequência de passagem

## Velocidade da reação

- Igualando a velocidade experimental à velocidade calculada pela teoria do complexo ativado:

$$v = \frac{d \text{ produtos}}{d t} = k p_A p_B = k_2^{\ddagger} p_C^{\ddagger}$$

A pressão parcial do complexo ativado relaciona-se com as pressões dos reagentes através da (pseudo) constante de equilíbrio

$$p_C^{\ddagger} = K^{\ddagger} \frac{p_A p_B}{p_0}$$

## Equação de Eyring

- Logo, na teoria do complexo ativado, a constante de velocidade é

$$k = k^\ddagger K^\ddagger/p_0$$

$k^\ddagger$  é a frequência de passagem do complexo ativado a produtos.

É calculada por métodos de Mecânica Estatística:

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} = 2,08 \times 10^{10} \text{ T s}^{-1}$$

$k_B$  constante de Boltzmann =  $R/N_A$

$h$  constante de Planck

O complexo ativado é um agregado molecular transiente

- A dificuldade da teoria é propor configurações “aceitáveis” para o complexo ativado, que permitam a realização de cálculos de Termodinâmica Estatística

## Grandezas termodinâmicas de ativação

- Por analogia termodinâmica, a pseudo-constante de equilíbrio  $K^\ddagger$  é relacionada com uma variação de energia de Gibbs

Energia de Gibbs de Ativação  $\Delta G^\ddagger$

$$K^\ddagger = \exp \left( - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

e a constante de velocidade

$$k^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{p_0} \exp \left( - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

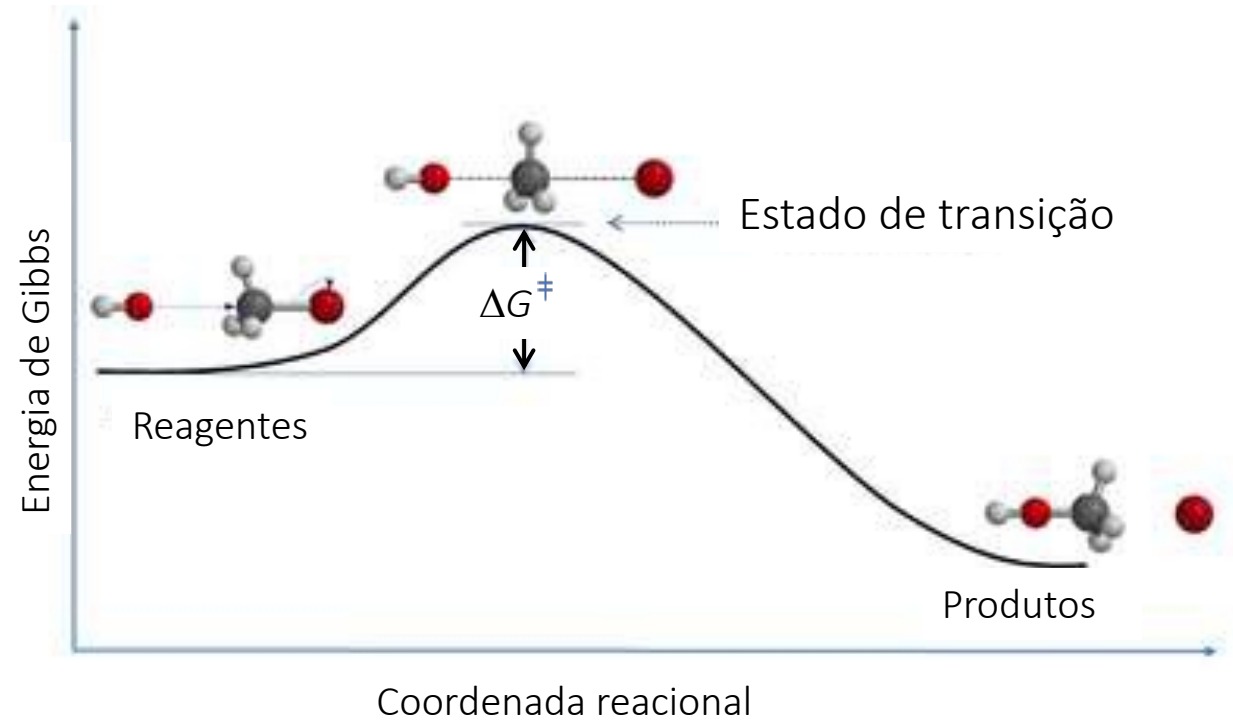


Diagrama da coordenada reacional para uma substituição nucleofílica bimolecular ( $\text{S}_\text{N}2$ ) entre o bromometano e o ião hidróxido