

Energia de Ativação

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



1 Os modelos de reações

[REESCREVER PENSANDO QUE O CARA NÃO VIU MECANISMOS AINDA]

As leis de velocidade e as constantes de velocidade permitem a compreensão dos processos moleculares das mudanças químicas. Embora um mecanismo de reação possa ser estabelecido experimentalmente, algumas questões sobre as razões pelas quais as constantes de velocidade das etapas individuais têm os valores que têm e por que variam com a temperatura precisam ser respondidas.

1.1 O efeito da temperatura

As velocidades das reações químicas dependem da temperatura. A observação qualitativa é que muitas reações acontecem mais rapidamente quando a temperatura aumenta. Um aumento de 10 °C na temperatura normal dobra, em geral, a velocidade de reação de espécies orgânicas em solução. É por isso que os alimentos precisam ser cozidos. O aquecimento acelera os processos que levam à ruptura das membranas celulares e à decomposição das proteínas. Por outro lado, os alimentos são refrigerados para retardar as reações químicas naturais que levam à sua decomposição.

A mudança da constante de velocidade em função da temperatura resume a variação da velocidade de reação com a temperatura. Se a constante de velocidade aumenta com a temperatura, então a reação avança mais rapidamente para determinada quantidade de reagentes. No final do século XIX, o químico sueco Svante Arrhenius investigou o efeito quantitativo da temperatura nas velocidades de reações e descobriu que o gráfico do logaritmo da constante de velocidade ($\ln k$) contra o inverso da temperatura absoluta ($1/T$) é uma linha reta. Ele mostrou que

1.2 A teoria das colisões

1.3 A teoria do estado de transição

Ponto para pensar Qual é a ordem da reação da pipoca?

2 A catálise

As velocidades de muitas reações aumentam se a concentração de reagentes ou a temperatura aumentam. Outra forma de aumentar a velocidade de uma reação é utilizando um catalisador, uma substância que aumenta a velocidade sem ser consumida na reação. Em muitos casos, apenas uma pequena quantidade de catalisador é necessária, porque ele não é consumido e age muitas e muitas vezes. É por isso que pequenas quantidades de clorofluorocarbonetos podem ter um efeito tão devastador na camada de ozônio da estratosfera – eles se decompõem em radicais que catalisam a destruição do ozônio.

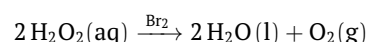
2.1 A atuação dos catalisadores

Um catalisador acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo – um mecanismo de reação diferente – entre reagentes

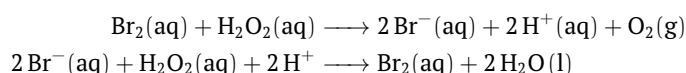
e produtos. Esse novo caminho tem energia de ativação mais baixa do que o caminho original. Na mesma temperatura, uma fração maior de moléculas de reagente pode cruzar a barreira mais baixa da trajetória catalisada e se converter em produtos do que ocorreria na ausência do catalisador. Embora a reação ocorra mais rapidamente, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio. Ambas as reações, direta e inversa, são aceleradas no caminho catalisado, o que deixa a constante de equilíbrio inalterada.

2.1.1 Catalisadores homohêneos

Um **catalisador homogêneo** é um catalisador que está na mesma fase dos reagentes. Se os reagentes são gases, o catalisador homogêneo é também um gás. Se os reagentes são líquidos, o catalisador homogêneo se dissolve na solução. Bromo dissolvido é um catalisador homogêneo da decomposição de peróxido de hidrogênio em água:

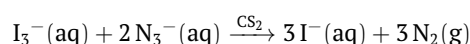


Na ausência de bromo ou de outro catalisador, uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser armazenada por um longo tempo em temperatura normal. No entanto, bolhas de oxigênio formam-se rapidamente assim que uma gota de bromo é adicionada. Acredita-se que o papel do bromo nessa reação é a redução a Br_2 em uma primeira etapa, seguida por oxidação a Br_2 em uma segunda etapa. As equações totais para cada etapa (não as reações elementares, as quais são numerosas em cada caso e não serão detalhadas aqui) são



Quando as duas equações são somadas, tanto o catalisador, Br_2 , quanto o intermediário, Br^- , se cancelam, e a equação total é $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Assim, embora as moléculas de Br_2 tenham participado da reação, elas não são consumidas e podem atuar repetidas vezes.

Apesar do catalisador não aparecer na equação balanceada de uma reação, a concentração do catalisador homogêneo pode aparecer na lei de velocidade. Por exemplo, a reação entre íons triiodeto e íons azida é muito lenta, a não ser que um catalisador como o dissulfeto de carbono esteja presente:



A lei de velocidade experimental para essa reação é

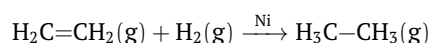
$$v = k[\text{CS}_2][\text{N}_3^-]$$

Note que a lei de velocidade é de primeira ordem no catalisador, dissulfeto de carbono, mas de ordem zero no íon triiodeto.

2.1.2 Catalisadores heterogêneos

Um catalisador heterogêneo é um catalisador que está em uma fase diferente da dos reagentes. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos, usados em reações em fase gás ou líquido. Eles são finamente divididos ou porosos para que tenham a grande área superficial necessária para as reações elementares que permitem o caminho catalisado. Um exemplo é o catalisador ferro usado no processo de Haber

para a amônia, outro é o níquel finamente dividido, usado na hidrogenação do eteno:



O reagente é adsorvido na superfície do catalisador. Quando uma molécula de reagente se liga à superfície do catalisador, suas ligações são enfraquecidas e a reação pode ocorrer mais rapidamente, porque as ligações são quebradas mais facilmente.

Os catalisadores participam das reações, mas não são consumidos. Eles permitem um caminho de reação com energia de ativação mais baixa. Os catalisadores são classificados como homogêneos e heterogêneos.

2.2 Os catalisadores industriais

Os conversores catalíticos de automóveis usam catalisadores para garantir a combustão rápida e completa do combustível que não foi queimado nos cilindros. A mistura de gases que sai de um motor inclui não apenas o dióxido de carbono e a água, como também monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e óxidos de nitrogênio designados coletivamente como NO_x . A poluição do ar decresce se os compostos de carbono forem oxidados a dióxido de carbono e os NO_x reduzidos, por outro catalisador, a nitrogênio. O desafio é encontrar um catalisador – ou uma mistura de catalisadores – que acelere as reações de oxidação e redução e seja ativo quando o carro for ligado e o motor estiver frio.

Os catalisadores microporosos são catalisadores heterogêneos que, devido à grande área superficial e especificidade, são usados em conversores catalíticos e muitas outras aplicações especializadas. As zeólitas, por exemplo, são aluminossilicatos microporosos com estruturas tridimensionais que contêm canais hexagonais ligados por túneis. Nesses conversores, eles retêm os óxidos de nitrogênio e os reduzem a nitrogênio, um gás inerte. Catalisadores com uma formulação diferente absorvem os hidrocarbonetos incompletamente queimados e os oxidam a dióxido de carbono. A natureza fechada dos sítios ativos das zeólitas lhes dá uma vantagem sobre outros catalisadores, porque os intermediários permanecem no interior dos canais até que os produtos se formem. Além disso, os canais só permitem o crescimento dos produtos até certo ponto. Uma aplicação bem-sucedida das zeólitas é o catalisador ZSM-5, usado na conversão de metanol em gasolina. Os poros da zeólita são grandes o suficiente para produzir hidrocarbonetos de cerca de oito átomos de carbono, e as cadeias não crescem muito.

Os catalisadores podem ser **envenenados** ou inativados. Uma causa comum de envenenamento é a adsorção de uma molécula tão fortemente ao catalisador que ela sela a superfície desse catalisador para reações posteriores. Alguns metais pesados, especialmente o chumbo, são venenos muito potentes para catalisadores heterogêneos, o que explica por que gasolina isenta de chumbo tem de ser usada em motores equipados com conversores catalíticos.

Catalisadores microporosos são catalisadores heterogêneos como, por exemplo, as zeólitas que têm grande área superficial.

2.3 Os catalisadores vivos: as enzimas