

Aula 14

TEORIA DAS COLISÕES

META

Descrever os efeitos das colisões no nível molecular.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
aplicar a teoria das colisões e relacionar com a formação dos produtos; e
identificar os fatores que afetam a formação do complexo ativado.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecimento as condições que afetam as velocidades das reações;
saber utilizar as leis da velocidade;
e conhecimento da teoria cinética molecular dos gases.

Eliana Midori Sussuchi
Samísia Maria Fernandes Machado
Valéria Regina de Souza Moraes

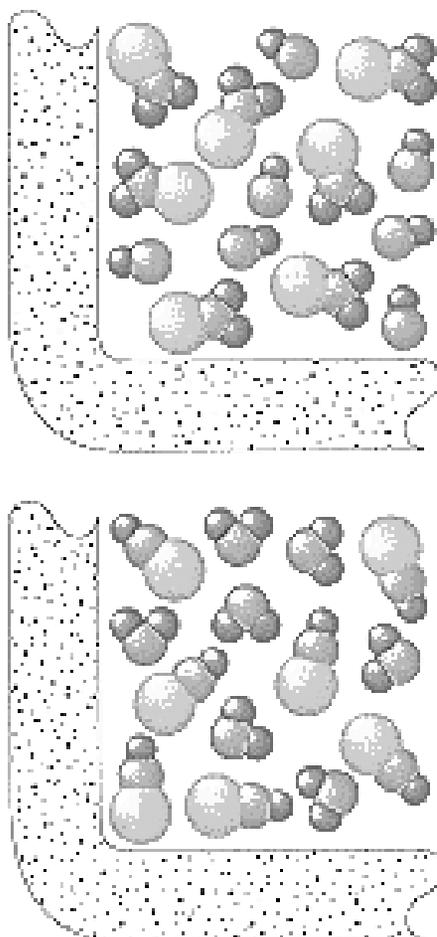
INTRODUÇÃO

Na aula 13, iniciamos o estudo da cinética química.

Aprendemos os fatores que afetam as velocidades das reações e também vimos como determinamos a lei da velocidade para as reações químicas.

Nesta aula, estudaremos a teoria das colisões, que se baseia na teoria cinética molecular, explicando os efeitos no nível molecular. A teoria cinética molecular, também conhecida como a teoria das moléculas em movimento, já foi apresentada na aula 09 quando estudamos os gases. Esta teoria explica tanto a pressão quanto a temperatura em nível molecular. Na teoria cinética molecular dos gases supõe-se que os átomos ou moléculas que constituem os gases, são massas pontuais que se movem ao redor com uma energia cinética média, proporcional à temperatura do gás.

Posteriormente, veremos quais os fatores que afetam a formação do complexo ativado ou estado de transição, onde se encontra um arranjo específico dos átomos no topo de uma barreira energética.



A figura acima fornece uma base para o entendimento das implicações do modelo da teoria das colisões para reações simples de um único passo. (Fonte: w3.ufsm.br)

REAÇÕES QUÍMICAS

Na maioria das reações químicas, as velocidades aumentam à medida que a temperatura aumenta. Você já deve ter observado como a comida deixada fora da geladeira estraga mais rapidamente.

Em um laboratório de química ou mesmo em uma indústria é desejável que as reações ocorram mais rapidamente, por isso, frequentemente são realizadas a altas temperaturas.

No entanto, muitas vezes também é desejável abaixar a temperatura de uma reação para diminuir a sua velocidade. Isso é feito muitas vezes para evitar reações explosivas ou incontrolláveis, que poderiam ser perigosas.

Vendo desta forma, fica fácil entendermos os efeitos da temperatura nas velocidades das reações.

Mas, como e por que a temperatura influencia a velocidade de uma reação? Esta é uma questão muito interessante, você não acha?

Na aula 13, vimos que as velocidades das reações são afetadas tanto pelas concentrações dos reagentes quanto pela temperatura.

A teoria das colisões tem como idéia central a teoria cinética molecular, pois estamos analisando os efeitos no nível molecular. Esta teoria diz que as moléculas devem se chocar (colidir) para reagir.

Assim sendo, *quanto maior o número de colisões por segundo, maior será a velocidade da reação.*

De forma semelhante, quanto maior for a concentração das moléculas de reagentes, maior o número de colisões e, com isso, maior a velocidade da reação.

Em uma comparação com a teoria cinética molecular de gases (aula 09), o aumento da temperatura aumenta as velocidades moleculares. Se as moléculas se movem mais rapidamente, elas irão colidir com mais energia e com mais frequência, aumentando, assim, as velocidades da reação. Este efeito é observado para toda amostra de um gás ou de um líquido.

Do ponto de vista real, algumas moléculas apresentam energias muito baixas, outras, energias muito elevadas, mas a maioria apresenta energia intermediária. Mas, quando a temperatura aumenta, a energia média das moléculas também irá aumentar, da mesma forma que a fração que possui energias mais elevadas.

Uma pergunta bastante interessante é: você acha que para uma reação ocorrer, basta que as moléculas dos reagentes se choquem?

A resposta a esta pergunta é NÃO !!

Você seria capaz de dizer o porquê?

Em primeiro lugar, já sabemos que para uma reação ocorrer, é necessário que os reagentes se encontrem.

Um encontro entre duas moléculas em um gás é uma colisão, sendo esta a base para construirmos a teoria das colisões de reações.

Para você entender o que estuda esta teoria, vamos imaginar que as moléculas dos reagentes se comportam como bolas de bilhar quebradiças: se ocorrer uma colisão entre duas delas a uma velocidade baixa, elas simplesmente irão se separar, mas se elas se chocarem a uma velocidade maior elas poderão se despedaçar.

Assim, se duas moléculas colidem com uma energia menor do que uma determinada energia cinética, elas simplesmente se separam. Mas, se elas se encontrarem com uma energia maior do que a energia cinética necessária, ligações podem quebrar-se e novas ligações podem se formar, gerando moléculas novas.

No entanto, para a reação ocorrer, é necessário mais do que uma colisão. Para muitas reações, apenas uma quantidade muito pequena de colisões leva a uma reação.

Um exemplo disto é a mistura dos gases H₂ e I₂ a temperatura e pressão ordinárias. Sob estas condições, cada molécula sofre aproximadamente 1010 colisões por segundo.

Se cada colisão desta resultasse na formação de HI, a reação se completaria em menos de um segundo.

No entanto, a temperatura ambiente não é isso que acontece, pois a reação ocorre muito lentamente. Aproximadamente uma em cada 1013 colisões produzirá uma reação.

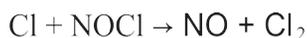
Mas, então, o que impede da reação ocorrer mais rapidamente?

Uma resposta a esta pergunta é a necessidade de que as moléculas colidam com um arranjo exato para reagirem, o que, muitas vezes, significa que somente uma fração muito pequena das colisões seja eficaz.

Assim, *na maioria das reações, as moléculas devem ser orientadas de certa maneira durante as colisões para que a reação ocorra.*

Estas orientações relativas das moléculas durante suas colisões determinam se os átomos estão orientados de forma apropriada para formar novas ligações ou não.

Vamos analisar um exemplo, considerando a reação de átomos Cl com NOCl, segundo a reação abaixo:



Existem duas maneiras possíveis para que os átomos de Cl e as moléculas de NOCl possam colidir: uma é efetiva, enquanto a outra não é.

É fácil percebermos que a reação ocorrerá se a colisão colocar os átomos de Cl juntos para que eles possam formar a molécula Cl₂. Esta maneira de colisão é mostrada na Figura 1(a). (corresponde ao átomo de Cl)

No entanto, se a colisão ocorrer do modo que está mostrado na Figura 1(b), a reação não será efetiva e, assim, não permitirá a formação dos produtos.

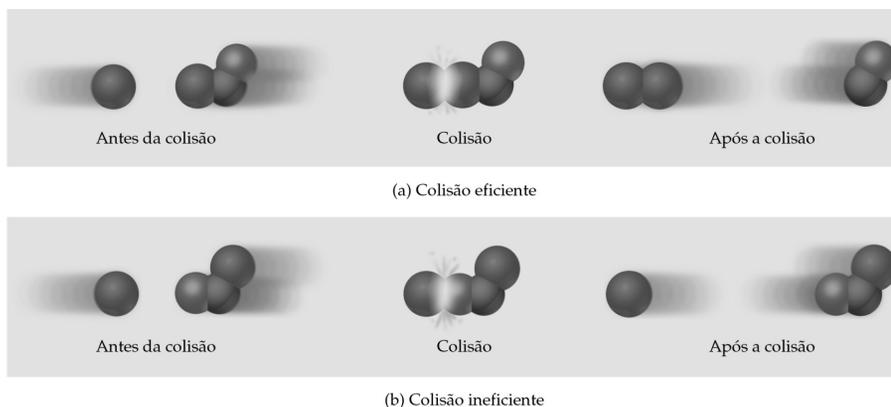


Figura 1: Duas maneiras possíveis de colisão entre os átomos de Cl e as moléculas de NOCl.

(a) Se as moléculas estiverem orientadas de forma apropriada, uma colisão suficientemente energética levará à reação. (b) Se as moléculas estiverem orientadas de forma errada, não ocorrerá reação.

Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

Este modelo mostra que, de fato, muitas colisões não levam a uma reação simplesmente porque as moléculas não estão orientadas da forma correta.

No entanto, este não é o único fator que determina a ocorrência, ou não, de uma reação. Um fator normalmente até mais importante para determinar se as colisões resultam em uma reação é a energia de ativação.

O químico sueco Svante Arrhenius, em 1888, sugeriu que as moléculas devem possuir certa quantidade mínima de energia para poder reagir.

Mas, de onde vem esta energia?

De acordo com a nossa teoria das colisões, essa energia vem das energias dos movimentos (cinética) das moléculas ao se colidirem.

Durante a colisão, a energia cinética que uma molécula possui pode ser usada para esticar, dobrar e quebrar ligações, levando a reações químicas.

É fácil você entender que, se as moléculas se moverem muito lentamente, ou seja, com pouca energia cinética, elas simplesmente se chocarão sem provocar mudanças em suas estruturas. (lembre-se do exemplo das bolas de bilhar quebradiças).

Para que as moléculas reajam, elas devem colidir com energia cinética total igual ou maior a um valor mínimo. Esta energia mínima necessária para iniciar uma reação é chamada de energia de ativação, E_a .

Para que os reagentes formem os produtos, é necessário que as ligações sejam quebradas nos reagentes.

Você já aprendeu que, para quebrar uma ligação, é preciso fornecer energia para a molécula.

Assim, a energia de ativação, E_a , é a energia mínima necessária para iniciar uma reação química.

É importante que você saiba que, para cada reação, existe uma energia de ativação apropriada, ou seja, ela não tem um valor fixo para todas as

reações. Até porque você já sabe, por exemplo, que a energia necessária para quebrar uma ligação Carbono-Cloro (C-Cl) é diferente da energia necessária para quebrar uma ligação Carbono-Carbono (C-C).

Para você entender o que representa realmente a **energia de ativação**, Ea, vou dar um exemplo do dia-a-dia.



A centelha gerada por um dispositivo de aço golpeado contra um Ferrocérum provendo a energia de ativação para iniciar a combustão de um Bico de Bunsen. (Fonte: www.ptkipedia.org).

Imagine que você queira fazer uma bola passar por um pequeno morro.

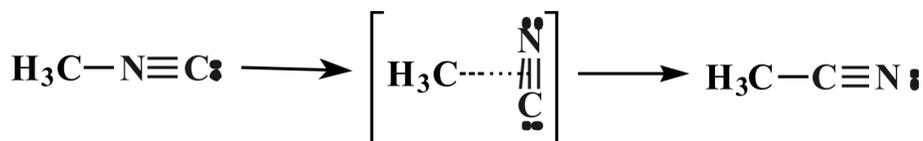
Para que a bola ultrapasse o pequeno morro, você precisa chutar a bola com uma energia cinética suficiente para que ela consiga ir para o outro lado. Se seu chute for fraco (de baixa energia cinética), a bola não ultrapassará o morro. Ao contrário, ela poderá até chegar ao morro, mas voltará depois.

Da mesma forma acontece com as moléculas em uma reação química: elas certamente exigem uma certa quantidade de energia mínima para quebrar as ligações existentes durante uma reação.

Vamos ver um exemplo real?

A isonitrila de metila ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$) pode se rearranjar na molécula acetonitrila ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$).

Neste rearranjo, podemos imaginar a passagem por um estado intermediário onde o grupo $\text{N}\equiv\text{C}$ da molécula estaria posicionada lateralmente:



A Figura 2 mostra a variação da energia da molécula durante este rearranjo.

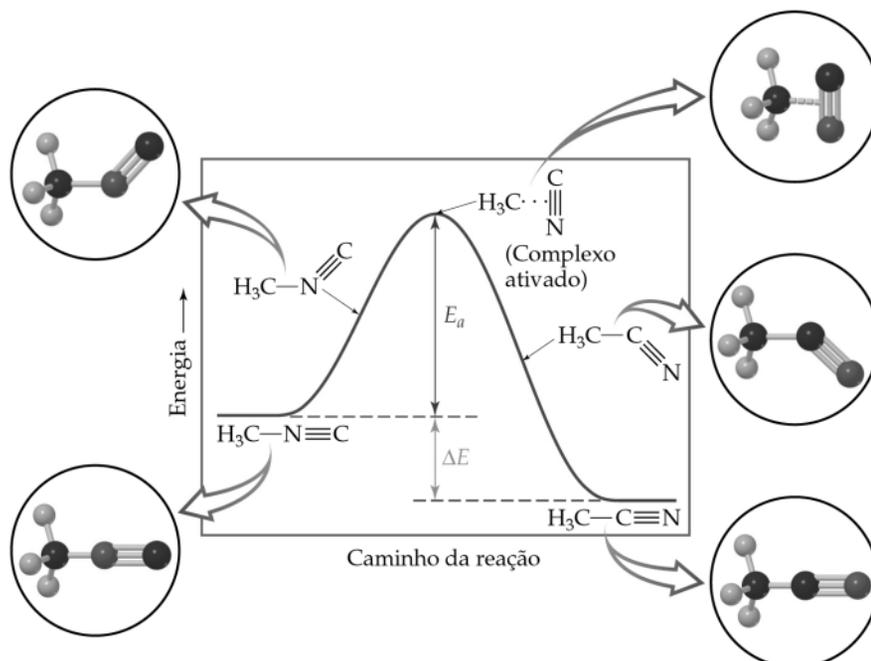


Figura 2: Diagrama de energia versus caminho da reação de rearranjo da isonitrila de metila. (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

Neste diagrama observamos que é necessário fornecer energia para esticar a ligação entre o grupo H_3C e o grupo $\text{N}\equiv\text{C}$ para permitir que o grupo $\text{N}\equiv\text{C}$ gire. Posteriormente ao giro do grupo $\text{N}\equiv\text{C}$, a ligação $\text{C}-\text{C}$ começa a se formar e a energia da molécula diminui.

Esta barreira de energia representa a energia necessária para forçar a molécula a passar pelo estado intermediário relativamente instável para formar o produto final.

A partir deste gráfico, começamos a entender o que é energia de ativação, E_a , que pode ser definida como a diferença de energia entre a energia inicial da molécula e a energia mais alta ao longo do caminho da reação.

O arranjo específico dos átomos no alto desta barreira é chamado complexo ativado ou estado de transição.

No complexo ativado, as ligações iniciais se esticaram e enfraqueceram, enquanto as novas ligações estão apenas parcialmente formadas.

É importante também você saber que no complexo ativado existe uma combinação de duas moléculas que podem seguir para a formação do produto ou voltar as suas estruturas iniciais.

Se você olhar novamente para o gráfico da Figura 2, irá observar que a energia dos produtos é menor do que dos reagentes.

Quando isso acontece, dizemos que a reação é exotérmica. Neste caso, a conversão de isonitrila de metila ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$) para acetonitrila ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) libera uma quantidade de energia, sendo considerada, então, uma reação exotérmica.

Nós podemos também observar que a variação de energia para a reação, ΔE , não tem efeito na velocidade de reação.

Na verdade, a velocidade da reação depende do valor da energia de ativação, E_a ; geralmente quanto mais baixa for a E_a , mais rápida é a reação.

Ainda observando o gráfico da Figura 2, percebemos que a reação inversa, ou seja, conversão de acetonitrila ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) para isonitrila de metila ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$), é endotérmica.

Neste caso, a barreira de Energia de ativação, E_a , é igual a soma de ΔE e de E_a .

Mas, você deve estar se perguntando como *cada molécula de isonitrila de metila obtém energia suficiente para ultrapassar a barreira de ativação?*

A partir da teoria cinética molecular, sabemos que, à medida que a temperatura aumenta, a energia cinética total aumenta.

Assim, essa energia é conseguida através de colisões com outras moléculas. Neste momento é necessário que você dê uma revisada na teoria cinética molecular dos gases abordada na aula 09.

O gráfico da Figura 3 mostra a distribuição das energias cinéticas em uma amostra de moléculas de gás a duas temperaturas diferentes, comparando-as com a energia mínima necessária para que a reação ocorra, a E_a .

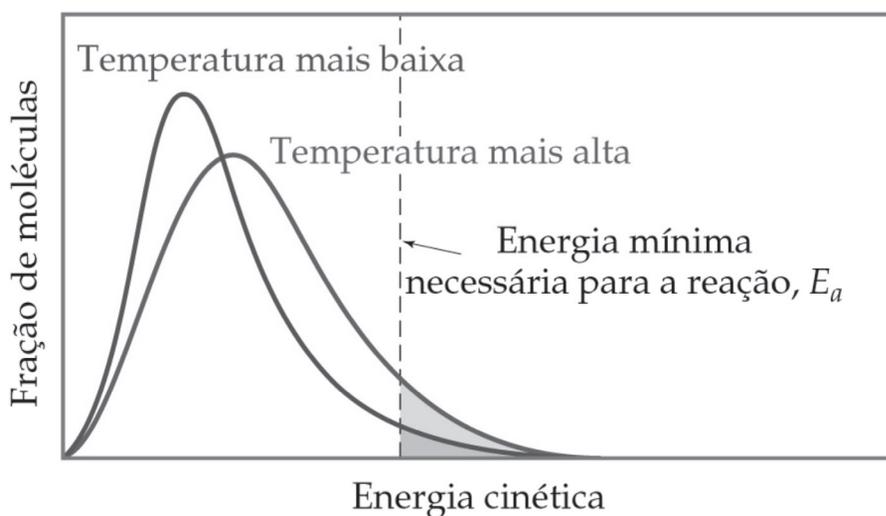


Figura 3: Distribuição das energias cinéticas em uma amostra de moléculas de gás a duas temperaturas diferentes (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

Neste gráfico você pode observar que na temperatura mais alta uma quantidade muito maior de moléculas tem energia cinética maior do que a E_a , causando um aumento na velocidade da reação.

A quantidade (fração, f) de moléculas que tem energia igual ou maior que a E_a é dada pela equação:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Onde R é a constante dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura em Kelvins (K).

Vamos supor uma situação para que você tenha uma idéia da ordem de grandeza de f .

Suponha que a E_a seja 100 kJ/mol e que T seja 300 K.

Usando a equação chegaremos a um valor de f igual a $3,8 \times 10^{-18}$, um valor muito pequeno.

À $T = 310$ K, teremos um valor de f igual a $1,4 \times 10^{-17}$.

Assim, um aumento de apenas 10 Kelvins na temperatura, temos um aumento de 3,7 vezes na fração de moléculas que possuem no mínimo 100 kJ/mol de energia.

A EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

Arrhenius descobriu que, para a maioria das reações, o aumento na velocidade com o aumento da temperatura é não-linear. Esta observação pode ser vista no gráfico da figura 4.

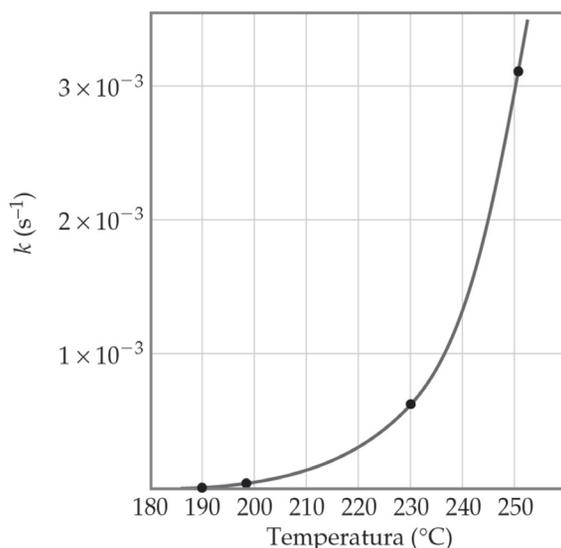


Figura 4: Variação da constante de velocidade de primeira ordem para o rearranjo da isonitrila de metila em função da temperatura (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

Neste gráfico vemos que a variação da constante de velocidade, k , para o rearranjo da isonitrila de metila em função da temperatura apresenta-se de forma não-linear.

Ele descobriu que as velocidades das reações dependem da energia e da frequência das colisões entre as moléculas reagentes, da temperatura e da geometria correta das colisões.

Estes fatores estão resumidos na equação de Arrhenius:

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

Onde k é a constante de velocidade, E_a é a Energia de ativação, R é a constante dos gases (8,314 J/K mol) e T é a temperatura em K.

O parâmetro A é chamado de fator de frequência, que relaciona-se com o número de colisões e a fração das colisões que têm a geometria correta. O valor de A é constante, ou quase constante, à medida que a temperatura varia.

O fator $e^{-E_a/RT}$ é interpretado como a *fração de moléculas que apresentam o mínimo da energia necessária para reagir*. Seu valor é sempre menor do que 1.

À medida que o valor de E_a aumenta, k diminui porque a fração de moléculas que possui a energia necessária para reagir é menor.

Sendo assim, podemos dizer que *as velocidades de reações diminuem à medida que E_a aumenta*.

A equação de Arrhenius tem muita importância, pois pode ser usada para duas finalidades em especial:

1. calcular o valor da Energia de ativação a partir da dependência da constante de velocidade, k , em relação à temperatura, T .
2. calcular a constante de velocidade, k , para determinada temperatura se a Energia de ativação e A forem conhecidos.

Mas, para isso, precisaremos aplicar o logaritmo natural, \ln , a ambos os lados da Equação anterior. Assim, obteremos:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$$

Rearranjando a equação acima, ela torna-se a equação de uma reta que relaciona k a $(1/T)$, da seguinte forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \leftarrow \text{Equação de Arrhenius}$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$y = a + bx \quad \leftarrow \text{Equação de uma reta}$$

Assim, temos possibilidade de calcular E_a a partir dos valores experimentais de k em diversas temperaturas.

Neste caso, precisaremos ter os dados experimentais para desenhar um gráfico. No entanto, além do método gráfico, podemos obter a energia de ativação, E_a , de forma matemática.

Se conhecermos k em duas temperaturas diferentes, podemos escrever uma equação para cada uma dessas condições:

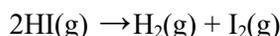
$$\ln k_1 = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT_1} \right) \quad \text{ou} \quad \ln k_2 = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT_2} \right)$$

Se subtrairmos uma equação da outra, teremos:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Vamos usar esta equação para resolver um problema real?

Problema: Considere a reação de decomposição do HI:



Calcule o valor da energia de ativação, E_a , usando os valores de k determinados em duas temperaturas diferentes.

$$k_1 = 2,15 \times 10^{-8} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}) \text{ em } T_1 = 650 \text{ K}$$

$$k_2 = 2,39 \times 10^{-7} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}) \text{ em } T_2 = 700 \text{ K}$$

Resolução:

Como temos os valores de k_1 , T_1 , k_2 e T_2 , podemos usar a equação abaixo para calcular a Energia de ativação, E_a .

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Assim, substituindo os valores, temos:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{2,39 \times 10^{-7} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})}{2,15 \times 10^{-8} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})} = - \frac{E_a}{8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}} \left[\frac{1}{700 \text{ K}} - \frac{1}{650 \text{ K}} \right]$$

Realizando os cálculos por partes, temos:

$$\ln(11,11) = - \frac{E_a}{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left[-0,0001098 \text{ K}^{-1} \right]$$

Resolvendo a equação, temos:

$$2,408 = E_a (1,32 \times 10^{-5} \text{ J}^{-1} \text{ mol} / \cancel{\text{K}} \cancel{\text{K}^{-1}})$$

$$E_a = \frac{2,408 \text{ J}}{1,32 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 182424,24 \text{ J/mol} = 182,4 \times 10^3 \text{ J/mol} = 182,4 \text{ kJ/mol}$$

Assim, a Energia de ativação, E_a , é igual a:

$$E_a = 182,4 \text{ kJ/mol}$$

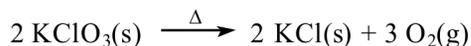
Lembre-se: 10^3 é igual a 1000, portanto, pode ser representado por **k** (quilo).

EFEITO DOS CATALISADORES SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem que ele próprio sofra uma mudança química permanente durante o processo.

Os catalisadores são muito comuns. Muitas reações no nosso organismo, na atmosfera, nos oceanos ou na indústria química, ocorrem com o auxílio de catalisadores.

Um exemplo é a produção de oxigênio, O_2 , pelo aquecimento do clorato de potássio (KClO_3). A reação envolvida neste processo é representada na seguinte equação química:



Se não estiver presente um catalisador, o KClO_3 se decompõe muito lentamente, mesmo com forte aquecimento.

No entanto, misturando MnO_2 (dióxido de manganês) com KClO_3 antes do aquecimento, a reação ocorre mais rapidamente.

O dióxido de manganês (MnO_2) pode ser recuperado dessa reação em grande parte sem alterações, fazendo com que o processo químico total seja o mesmo. No entanto, MnO_2 atuou como um catalisador para a decomposição de KClO_3 .

Atualmente existem muitas pesquisas nas indústrias químicas envolvendo a busca por catalisadores para reações de importância comercial. Uma destas pesquisas envolve meios de inibir ou remover os catalisadores

que promovem reações indesejáveis, tais como as reações envolvidas na corrosão de metais.

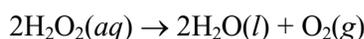
Existem dois tipos de catalisadores:

- a) homogêneo e
- b) heterogêneo.

CATÁLISE HOMOGÊNEA

Quando temos um catalisador presente na mesma fase que as moléculas dos reagentes, o chamamos de catalisador homogêneo.

Sem um catalisador, a decomposição da solução aquosa de peróxido de hidrogênio, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, em água (H_2O) e Oxigênio (O_2), ocorre muito devagar:



No entanto, na presença do íon de brometo, $\text{Br}^-(\text{aq})$, a decomposição ocorre rapidamente, segundo a equação química mostrada a seguir:



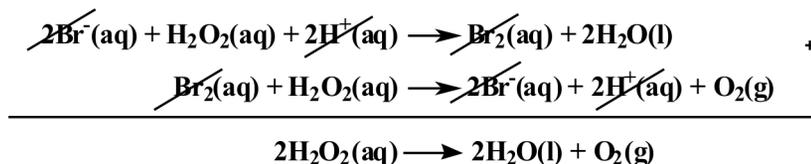
Após a adição de $\text{NaBr}(\text{aq})$ ao $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, é observado a formação de uma solução marrom, devido a formação de $\text{Br}_2(\text{aq})$.

No entanto, esta não é a reação completa, pois se assim fosse o íon brometo (Br^-) não seria considerado um catalisador, uma vez que ele forma o Br_2 .

Assim, o peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , também reage com $\text{Br}_2(\text{aq})$ formado, segundo a equação química abaixo:



Somando as duas equações acima, temos:



Enfim, quando H_2O_2 se decompõe completamente, temos a formação de uma solução incolor de $\text{Br}^-(\text{aq})$ no final.

Desta forma, o íon brometo (Br^-) pode sim ser considerado um catalisador desta reação, pois acelera a reação total sem ele próprio sofrer uma modificação líquida.

O Br_2 é considerado um intermediário, pois é formado primeiro e, logo a seguir, é consumido.

Vamos voltar ao efeito do catalisador.

Um catalisador pode afetar a velocidade da reação alterando o valor da energia de ativação, E_a , ou do fator de frequência, A .

No entanto, o efeito catalítico mais dramático vem da redução da energia de ativação, E_a .

Como regra geral, podemos dizer que um catalisador abaixa a Energia de ativação total das reações químicas, fornecendo um mecanismo completamente diferente para ela.

No nosso exemplo, temos uma reação cíclica reversível do catalisador com os reagentes, onde temos a ocorrência de duas reações sucessivas de H_2O_2 com brometo e bromo.

Sabendo que essas reações juntas servem como um caminho catalítico para a decomposição do peróxido de hidrogênio, ambas devem ter energias de ativação, E_a , significativamente mais baixas do que a decomposição não-catalisada.

Estas observações podem ser vistas no gráfico da Figura 5.

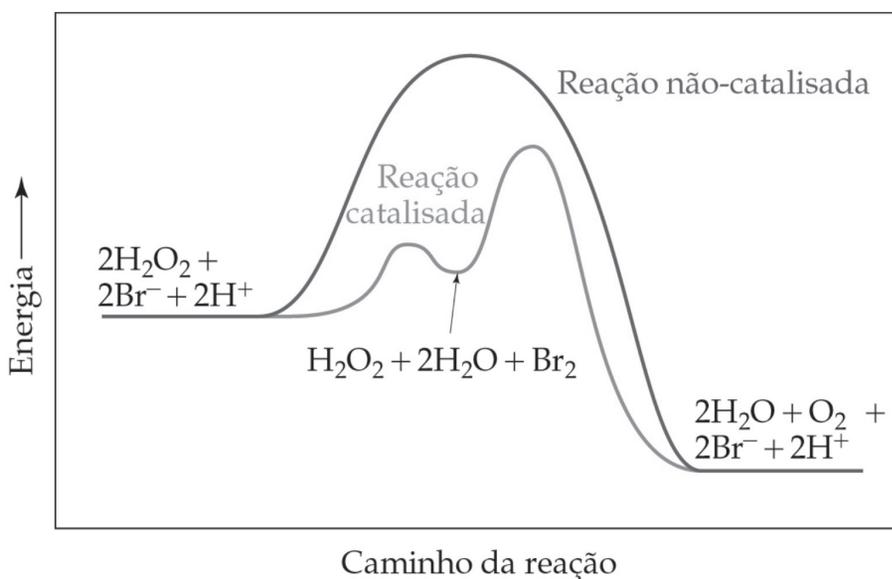


Figura 5: Perfil de energia para a decomposição do H_2O_2 não-catalisada e para a reação catalisada por Br .

(Fonte: Brown, T. L.; LeMay Jr, H. E.; Bursten, B. E.; Burdige, J. R. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

CATÁLISE HETEROGÊNEA

Quando se tem um catalisador que existe em fase diferente da das moléculas do reagente, geralmente como um sólido em contato com os reagentes na fase gasosa ou com os reagentes em solução líquida, dissemos que se trata de um catalisador heterogêneo.

Quando se tem este tipo de catálise, os catalisadores são preparados de modo que eles tenham áreas superficiais grandes, pois a reação ocorre na superfície destes catalisadores, que são geralmente compostos de metais ou óxidos metálicos.

Neste tipo de catálise, a primeira etapa, normalmente, é a **adsorção** dos reagentes.

Você pode imaginar o que significa a adsorção?

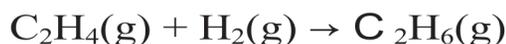
A adsorção refere-se às ligações das moléculas à superfície do catalisador. Ela ocorre porque os átomos ou íons na superfície de um sólido são muito reativos.

As moléculas são adsorvidas nos sítios ativos na superfície do catalisador. A quantidade de sítios ativos depende da natureza do catalisador, da forma como ele foi preparado e do seu tratamento antes do uso.

Um exemplo de reação onde ocorre uma catálise heterogênea é a hidrogenação de alcenos para formar alcanos.

A hidrogenação envolve a reação do alceno com o gás H_2 na presença de um catalisador.

Vamos analisar a hidrogenação do gás etileno (C_2H_4) formando etano. Abaixo vemos a equação química que representa esta reação:



Etileno

Etano

Mesmo sendo uma reação **exotérmica** (que libera energia), ela ocorre muito lentamente sem a presença do catalisador.

No entanto, na presença dos metais níquel (Ni), paládio (Pd) ou platina (Pt) finamente divididos, a reação ocorre muito mais facilmente à temperatura ambiente.

O mecanismo da reação está esquematizado na Figura 6 abaixo.

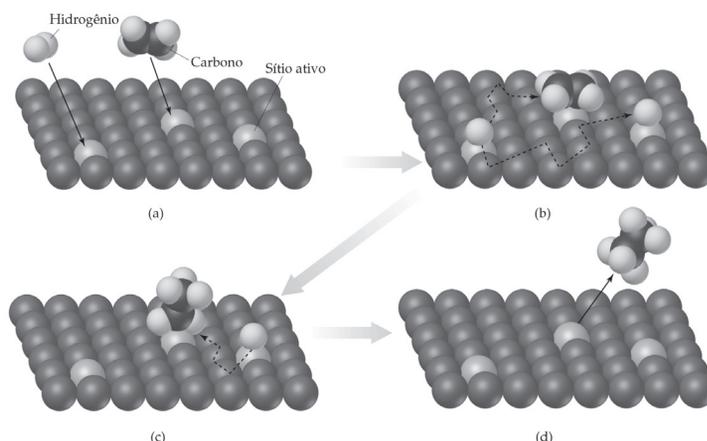


Figura 6: Mecanismo da hidrogenação do etileno em uma superfície catalítica (Fonte: Brown, T. L.; et al. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

Ver glossário no final da Aula

Na Figura 6 vemos que tanto o etileno quanto o hidrogênio são adsorvidos nos sítios ativos da superfície metálica (a).

Após a adsorção, a ligação H-H do H_2 se quebra, produzindo dois átomos de H ligados à superfície do metal (b). Nesta condição, os átomos de hidrogênio estão relativamente livres para movimentar-se sobre a superfície do metal.

Neste momento, quando um átomo de hidrogênio encontra uma molécula de etileno adsorvida, ele pode formar uma ligação com um dos átomos de carbono do etileno, destruindo efetivamente a ligação π C-C e produzindo um grupo etila (C_2H_5) ligado à superfície do metal via uma ligação σ metal-carbono (c).

Como a ligação σ metal-carbono é relativamente fraca, quando o outro átomo de carbono encontra um átomo de hidrogênio, uma sexta ligação σ C-H é rapidamente formada e uma molécula de etano é liberada da superfície metálica (d).

A partir daí, o sítio ativo do metal está pronto para adsorver outra molécula de etileno e começar o ciclo novamente.

CATALISADORES VIVOS: AS ENZIMAS

As células vivas contêm milhares de espécies diferentes de catalisadores, sendo cada um necessário à vida.

Muitos destes catalisadores são proteínas grandes que são denominadas enzimas.

Nestas proteínas são encontrados os sítios ativos tipo cavidade, onde a reação ocorre.

O sistema de ação da enzima se parece a um sistema de chave-fechadura, onde o substrato, molécula na qual a enzima age, se encaixa na cavidade da enzima, como a chave se encaixa na fechadura.

Algumas vezes, a molécula da proteína pode se distorcer levemente para que a molécula do substrato se encaixe.

Mas, por que é importante que o substrato se encaixe no sítio ativo da enzima?

É necessário que haja um perfeito encaixe para que ocorra a reação do substrato e a liberação do produto.

Finalmente, as enzimas são catalisadores biológicos, apresentando formas muito específicas.

Veja, na Figura 7, o modelo de chave e fechadura que representa a ação de uma enzima

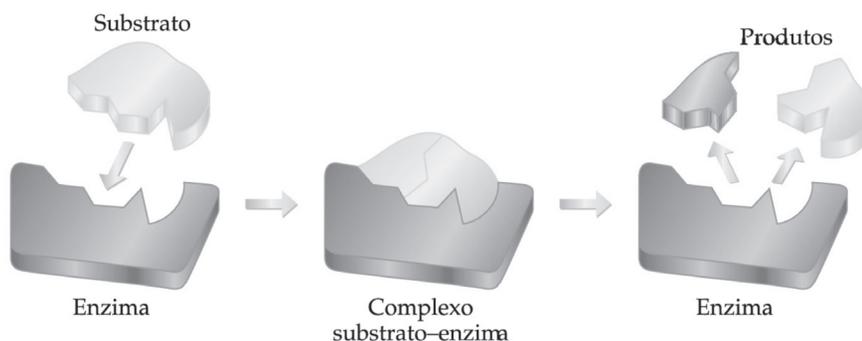


Figura 7: Modelo de chave e fechadura para a ação de uma enzima. (Fonte: Brown, T. L.; LeMay Jr, H. E.; Bursten, B. E.; Burdge, J. R. Química, a ciência central, 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005).

CONCLUSÃO

Finalizando o estudo da cinética química nesta aula, podemos agora entender como as reações químicas ocorrem em nível atômico, o que nos leva à essência da química.

A partir deste nosso aprendizado, podemos estabelecer um modelo para entender os efeitos prejudiciais dos poluentes, bem como os processos naturais que influenciam nosso clima.

A cinética química se faz importante na biologia e na medicina porque a saúde representa um balanço entre um grande número de reações que ocorrem em nosso organismo.

Vários outros problemas do nosso dia-a-dia podem ser resolvidos pelo estudo da cinética química. O desenvolvimento de catalisadores, por exemplo, é um deles. Desenvolvendo catalisadores, que são substâncias que fazem com que as reações ocorram mais rapidamente, podemos solucionar problemas como a fome do mundo e o desenvolvimento de novos combustíveis.



Laboratório (Fonte: www.txstate.edu)



RESUMO

O estudo da *cinética química*, e a área da química que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que as afetam, tais como a concentração, temperatura e a presença de catalisadores. A *teoria das colisões* ajuda a explicar porque os valores das constantes de velocidade, k , aumentam com o aumento da temperatura. É também, através desta teoria, que supomos que as reações ocorram como resultado de colisões entre as moléculas dos reagentes. Quanto maior a *energia cinética* das moléculas que estão colidindo, maior a energia de colisão. A energia mínima necessária para que uma reação ocorra é chamada de *energia de ativação*, E_a . Quando uma colisão ocorre com energia igual ou maior do que a E_a , os átomos das moléculas que estão colidindo podem atingir o *complexo ativado* (ou *estado de transição*), no *complexo ativado* é onde há um arranjo de mais alta energia no caminho dos reagentes até os produtos. Não é necessário apenas que as moléculas dos reagentes tenham energia suficiente para que a reação ocorra, e sim que elas devem estar corretamente orientadas para que haja uma colisão efetiva. A *equação de Arrhenius* mostrou a relação entre as *constantes de velocidade*, k , e a temperatura durante uma reação química. Os catalisadores não são consumidos em uma reação química; entretanto, estão envolvidos intimamente nos detalhes da reação em nível particulado. Sua função é fornecer um caminho diferente com *Energia de ativação*, E_a , mais baixa para a reação. Em sistemas biológicos, os catalisadores são chamados de *enzimas*, moléculas grandes de proteína que em geral catalisam uma reação muito específica. No *modelo chave-fechadura* para a catálise enzimática, as moléculas do substrato ligam-se muito especificamente ao *sítio ativo* da enzima, onde reagem liberando os produtos.



ATIVIDADES

1. Calcule a fração de átomos em uma amostra de gás argônio a 400 K que tem energia maior ou igual a 10,0 kJ.
2. A Energia de ativação para a isomerização da isonitrila de metila é 160 kJ/mol. Calcule a fração de moléculas de isonitrila de metila que tem energia maior ou igual a 160,0 kJ nas temperaturas de 500 K e 510 K.
 - a) Calcule a razão entre a fração a 510 K e a 500 K.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Atividade 1 - Dada a temperatura e a energia, usaremos a equação $f = e^{-E_a/RT}$ para calcular a fração, f , de átomos de Argônio que tem ao menos esta energia.

Assim:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

$$E_a = 10,0 \text{ kJ/mol} = 1,00 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$T = 400 \text{ K}$$

Podemos calcular a fração $-E_a/RT$ da seguinte forma:

$$-\frac{E_a}{RT} = -\frac{1,00 \times 10^4 \text{ J/mol}}{400 \text{ K}} \cdot \frac{\text{mol. K}}{8,314 \text{ J}} = -3,0070 = -3,01$$

Colocando na fórmula, temos:

$$f = e^{-3,0070} = 4,94 \times 10^{-2}$$

Como resultado temos que, à 400 K aproximadamente 1 em 20 moléculas tem esta **energia cinética**.

Atividade 2 - Vamos primeiramente calcular a fração a temperatura de 500 K.

Os dados são: $E_a = 160 \text{ kJ/mol} = 1,60 \times 10^5 \text{ J/mol}$ e $T = 500 \text{ K}$

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Assim:

$$-\frac{E_a}{RT} = -\frac{1,60 \times 10^5 \text{ J/mol}}{500 \text{ K}} \cdot \frac{\text{mol. K}}{8,314 \text{ J}} = -38,489 = -38,5$$

Colocando na fórmula, temos:

$$f = e^{-38,5} = 1,924 \times 10^{-17} = 1,92 \times 10^{-17}$$

Agora vamos calcular a fração a temperatura de 510 K.

Os dados são: $E_a = 160 \text{ kJ/mol} = 1,60 \times 10^5 \text{ J/mol}$ e $T = 510 \text{ K}$

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Assim:

$$-\frac{E_a}{RT} = -\frac{1,60 \times 10^5 \text{ J/mol}}{510 \text{ K}} \cdot \frac{\text{mol. K}}{8,314 \text{ J}} = -37,735 = -37,7$$

Colocando na fórmula, temos:

$$f = e^{-37,7} = 4,093 \times 10^{-17} = 4,09 \times 10^{-17}$$

a) responder esta pergunta precisamos resolver a relação abaixo:

$$\frac{f \text{ a } 510 \text{ K}}{f \text{ a } 500 \text{ K}} = \frac{4,09 \times 10^{-17}}{1,92 \times 10^{-17}} = 2,13$$

Este valor nos indica que com um aumento de 10 K na temperatura desta reação 2,13 vezes mais moléculas irão apresentar uma Energia de ativação de 160 kJ/mol.



ATIVIDADES

1. Defina complexo ativado.
2. De onde deve vir a energia mínima necessária para que uma reação ocorra?
3. Uma reação de primeira ordem tem uma constante de velocidade, k , igual a $2,75 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a temperatura de 20° C . Determine qual o valor de k a 60° C quando:
 - a) a $E_a = 75,5 \text{ kJ/mol}$
 - b) a $E_a = 105 \text{ kJ/mol}$
4. Explique como é o sistema de ação de uma enzima.

REFERÊNCIAS

- Brown, T. L.; et al. **Química, a ciência central**. 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- Kotz, J. C.; Treichel Jr, P. M. **Química Geral 1 e reações Químicas**. 5 ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, Trad., 2005.
- Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

GLÓSSARIO

Adsorção: Processo pelo qual os átomos, moléculas ou íons são retirados na superfície de um sólido através de interações de natureza química ou física.