

Físico-Química III

Dinâmica Molecular das Reações

Este material está disponível no endereço:

<http://otaviosantana.cjb.net/>

Dinâmica Molecular das Reações

Programa da Disciplina: Conteúdo

• CONTEÚDO

- Dinâmica Molecular das Reações.
- **Dinâmica Molecular das Reações:**
 - **Colisões Reativas: Teoria da Colisão; Reações Controladas pela Difusão; Equação do Balanço de Massa.**
 - **Teoria do Complexo Ativado: Equação de Eyring; Aspectos Termodinâmicos.**
 - **Dinâmica das Colisões Moleculares: Colisões Reativas; Superfícies de Energia Potencial; Alguns Resultados de Experimentais e Teóricos..**
- Cinética das Reações Complexas.
- Processos em Superfícies Sólidas.

Cont. Parte 1 Parte 2 Parte 3

Prof. Dr. Otávio Santana

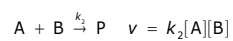
2

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Esta teoria é utilizada para descrever processos bimoleculares que ocorrem entre moléculas simples em fase gasosa.
- Baseia-se na hipótese de que as moléculas devem colidir com uma energia mínima para que a reação possa ocorrer.
- Fundamenta-se na Teoria Cinética dos Gases e visa obter a constante de velocidade k_2 da reação de segunda ordem:



Prof. Dr. Otávio Santana

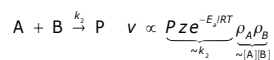
3

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- A forma geral da constante de velocidade k_1 (segunda ordem) pode ser prevista a partir de argumentos físicos simples.
- Assume-se que velocidade v deve ser proporcional à frequência de colisões z e às densidades moleculares ρ_A e ρ_B .
- Além disso, é preciso levar em conta a fração de moléculas que possuem a energia (E_s) e a orientação (P) adequadas.



Nota: O fator estérico P em geral se situa entre 0 (nenhuma orientação relativa conduz à reação) e 1 (todas as orientações levam à reação), mas é possível que $P > 1$.

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- A forma geral da constante de velocidade k_1 (segunda ordem) pode ser prevista a partir de argumentos físicos simples.
- A Teoria da Colisão prevê que 4 fatores são essenciais para a determinação da velocidade de uma reação.
- A forma geral para a constante de velocidade reflete 3 dos aspectos fundamentais para uma colisão bem sucedida:

$$k_2 \propto \text{Fator Estérico} \times \text{Frequência de Colisões} \times \text{Energia Mínima}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Frequência de Colisões
- A fração f de moléculas com velocidades no intervalo v e $v+dv$ é dada pela distribuição de Maxwell:

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

- A função de distribuição pode ser utilizada para o cálculo de diversas propriedades do sistema. Ex.: velocidade média \bar{c} :

$$\bar{c} = \underbrace{\int_0^\infty v f(v) dv}_{\text{Tab. Integrals}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Frequência de Colisões

→ A fração f de moléculas com velocidades no intervalo v e $v+dv$ é dada pela distribuição de Maxwell:

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

→ A função de distribuição também pode ser utilizada para o cálculo da velocidade relativa média \bar{c}_{rel} :

$$\bar{c}_{rel} = 2^{1/2} \bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Dinâmica Molecular das Reações

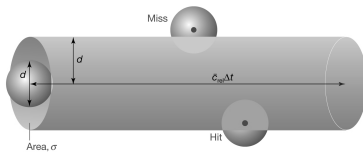
Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Frequência de Colisões

→ Assume-se que uma colisão ocorre sempre que os centros de duas moléculas ficam à menos de um diâmetro colisão d .

→ O parâmetro d permite definir um "tubo de colisão" com uma área transversal σ denominada seção eficaz de colisão (πd^2).



Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Frequência de Colisões

→ Assume-se que uma colisão ocorre sempre que os centros de duas moléculas ficam à menos de um diâmetro colisão d .

→ O parâmetro d permite definir um "tubo de colisão" com uma área transversal σ denominada seção eficaz de colisão (πd^2).

→ A frequência de colisão z é deduzida pela teoria cinética dos gases e é dada por:

$$z = \bar{c}_{rel} \sigma \left(\frac{N}{V} \right) = \bar{c}_{rel} \sigma \left(\frac{P}{k_B T} \right)$$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Frequência de Colisões

- A densidade de colisões Z_{AB} é definida como a frequência de colisões do tipo (A,B) por unidade de volume da amostra.
- A densidade de colisões depende da concentração das espécies reagentes A e B, da temperatura e da seção eficaz de colisão.
- A densidade de colisões é deduzida pela teoria cinética dos gases e é dada por:

$$Z_{AB} = \bar{c}_{rel} \sigma N_A^2 [A][B]$$

$$\bar{c}_{rel} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}, \quad \sigma = \pi d^2, \quad d = \frac{1}{2}(d_A + d_B), \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad N_A \equiv \text{N}^\circ \text{ Avogadro}$$

Prof. Dr. Otávio Santana

11

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

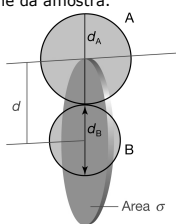
• Teoria da Colisão

- Frequência de Colisões

- A densidade de colisões Z_{AB} é definida como a frequência de colisões do tipo (A,B) por unidade de volume da amostra.

- A seção eficaz de colisão de duas moléculas A e B é definida de forma especial.

- Pode ser imaginada como a área dentro da qual o centro da "molécula projétil" (A) deve passar, centrada em torno da "molécula alvo" (B), para que a colisão possa ocorrer.



Prof. Dr. Otávio Santana

12

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético

- A densidade de colisões pode ser usada para estimar a velocidade da reação.
- No entanto, além de colidirem as moléculas devem possuir a energia mínima para a ocorrência da reação.
- Se todas as colisões levassem à ocorrência da reação, a velocidade da reação seria dada por:

$$v_A = \frac{Z_{AB}}{N_A} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = \bar{c}_{rel} \sigma N_A [A][B] \Rightarrow k_2 = \bar{c}_{rel} \sigma N_A$$

Prof. Dr. Otávio Santana

14

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético
- A densidade de colisões pode ser usada para estimar a velocidade da reação.
- No entanto, além de colidirem as moléculas devem possuir a energia mínima para a ocorrência da reação.
- Como nem todas as colisões ocorrem com a energia mínima necessária:

$$v_A = \frac{Z_{AB}}{N_A} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} \propto \bar{c}_{rel} \sigma N_A [A][B] \Rightarrow k_2 \propto \bar{c}_{rel} \sigma N_A$$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético
- A densidade de colisões pode ser usada para estimar a velocidade da reação.
- No entanto, além de colidirem as moléculas devem possuir a energia mínima para a ocorrência da reação.
- Levando em conta a fração de moléculas com energia superior a mínima necessária ($e^{-E^*/k_B T}$):

$$v_A = \frac{Z_{AB}}{N_A} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} \propto \bar{c}_{rel} \sigma N_A [A][B] \Rightarrow k_2 = \bar{c}_{rel} \sigma N_A e^{-E^*/k_B T}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético
- Esta última expressão possui uma forma que lembra a equação de Arrhenius, mas não é equivalente!
- Isto ocorre porque a velocidade relativa média \bar{c}_{rel} depende da temperatura e $E^* \neq E_s$.
- Escrevendo explicitamente todos os termos, a expressão para a constante k_2 assume a forma:

$$v_A = \frac{Z_{AB}}{N_A} \Rightarrow -\frac{d[A]}{dt} \propto \bar{c}_{rel} \sigma N_A [A][B] \Rightarrow k_2 = \sigma N_A \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-E^*/RT}$$

$E^* = N_A e^*$, $R = N_A k_B$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético

- Este resultado é obtido lembrando que nem todas as moléculas possuem velocidade igual à média, de modo que se define uma velocidade relativa para cada par de moléculas.
- A velocidade relativa possibilita definir uma energia cinética devido ao movimento relativo $\epsilon = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$, e a fração de moléculas que possuem esta energia é dada por $f(\epsilon)d\epsilon$:

$$v_A(\epsilon) = v_{rel}(\epsilon)\sigma f(\epsilon)d\epsilon N_A[A][B]$$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético

- Nem toda colisão leva à formação de produto, isto é, há uma probabilidade de uma dada colisão ocorrer com energia suficiente para que haja reação.
- Esta probabilidade pode ser incorporada fazendo a seção de choque depender da energia cinética (σ depende da forma como a colisão ocorre) e somando todas as contribuições:

$$v_A = \int_0^{\infty} v_{rel}(\epsilon)\sigma(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon N_A[A][B] \Rightarrow k_2 = N_A \int_0^{\infty} v_{rel}(\epsilon)\sigma(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon$$

Qual a forma da função $\sigma(\epsilon)$?

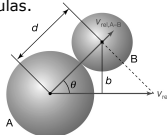
Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético

- Se todas as colisões fossem frontais teríamos $\sigma(\epsilon) = 0$, para ϵ menor que um dado valor de corte ϵ' , e $\sigma(\epsilon) = \pi d^2$, para $\epsilon > \epsilon'$ (por esta razão a seção de choque depende de ϵ).
- Como nem todas as colisões são frontais, deve-se considerar a energia cinética relativa ao longo da linha que une os centros das duas moléculas.



$$v_{rel,AB} = \left(\frac{d^2 - b^2}{d^2} \right)^{1/2} v_{rel}$$

$b \equiv$ Parametro de impacto

Dinâmica Molecular das Reações

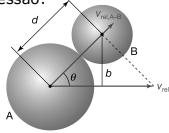
Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético

→ Se todas as colisões fossem frontais teríamos $\sigma(\epsilon) = 0$, para ϵ menor que um dado valor de corte ϵ^* , e $\sigma(\epsilon) = \pi d^2$, para $\epsilon > \epsilon^*$ (por esta razão a seção de choque depende de ϵ).

→ Admite-se que apenas a parcela da energia associada a componente frontal da colisão leva a reação, de modo que obtemos a expressão:



$$\epsilon_{AB} = \left(\frac{d^2 - b^2}{d^2} \right) \epsilon$$

$b \equiv$ Parametro de impacto

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético

→ A existência de um valor de corte para ϵ implica que deve existir um valor máximo do parâmetro de impacto b , acima do qual não ocorre reação, de modo que $b_{\text{máx}} \rightarrow \epsilon^*$.

→ Com: $\sigma(\epsilon) = \pi b_{\text{máx}}^2$ e $\sigma = \pi d^2$, esta condição implica em:

$$\epsilon^* = \left(\frac{d^2 - b_{\text{máx}}^2}{d^2} \right) \epsilon \Rightarrow b_{\text{máx}}^2 = \left(1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon} \right) d^2 \Rightarrow \sigma(\epsilon) = \left(1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon} \right) \sigma$$

$\sigma(\epsilon) = 0$ para $\epsilon < \epsilon^*$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Energético

→ Uma vez que a forma da função $\sigma(\epsilon)$ foi obtida e a função de distribuição de Boltzmann $f(\epsilon)$ é conhecida, pode-se resolver a integral para o cálculo de k_1 .

→ A resolução da integral fornece:

$$k_2 = N_A \int_0^{\infty} v_{rel}(\epsilon) \sigma(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

$$= N_A \int_0^{\infty} \left(\frac{2\epsilon}{\mu} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon} \right) \sigma \left[2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/k_B T} \right] d\epsilon$$

$$k_2 = \bar{c}_{rel} \sigma N_A e^{-\epsilon^*/k_B T}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Estérico
- Para o cálculo de k utilizam-se valores experimentais para σ obtidos a partir de colisões não reativas (ex.: viscosidade).
- No entanto, os resultados teóricos para k nem sempre apresentam boa concordância com resultados experimentais.
- Geralmente os valores teóricos são bem superiores aos experimentais (nota: em poucos casos ocorre o inverso).
- Este resultado sugere que a energia da colisão não é o único fator determinante da reação.

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Estérico
- Além de possuírem a energia mínima necessária, as moléculas devem colidir com a orientação correta.
- Ex.: $\text{Cl} + \text{NOCl} \rightarrow \text{NO} + \text{Cl}_2$.

Neste exemplo, existem duas maneiras pelas quais um átomo de Cl pode colidir com uma molécula de NOCl.

Dinâmica Molecular das Reações

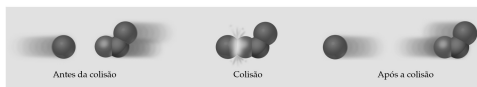
Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Estérico
- Além de possuírem a energia mínima necessária, as moléculas devem colidir com a orientação correta.



(a) Colisão eficiente



(b) Colisão ineficiente

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Estérico
- Além de possuírem a energia mínima necessária, as moléculas devem colidir com a orientação correta.
- A correção é feita a partir da introdução do fator estérico P (nota: fator introduzido aqui apenas como uma correção).⁽¹⁾
- A partir de P , define-se a seção eficaz de colisão reativa σ^* , um múltiplo da seção eficaz de colisão: $\sigma^* = P\sigma$, de modo que:

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

⁽¹⁾ Na Teoria do Complexo Ativado este fator aparece a partir de conceitos fundamentais

Dinâmica Molecular das Reações

Cinética Química Empírica

• Ex.#1: Estimativa do Fator Estérico

- Estime o fator estérico da reação: $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$, a 628 K, sabendo que o valor experimental para o fator de frequência é $1,24 \times 10^8 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Dados:

$$m_{H_2} = 2,016 \text{ u}; m_{C_2H_4} = 28,05 \text{ u}; 1 \text{ u} = 1,666054 \times 10^{-27} \text{ kg};$$
$$\sigma_{H_2} = 0,27 \text{ nm}^2; \sigma_{C_2H_4} = 0,64 \text{ nm}^2; k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}.$$

Resp.: $P = 1,7 \times 10^{-6}$.

Dinâmica Molecular das Reações

Cinética Química Empírica

• Ex.#2: Estimativa do Fator Estérico

- Estime o fator estérico da reação: $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$, a 298 K, sabendo que o valor experimental para o fator de frequência é $4,0 \times 10^8 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Dados:

$$m_{NO} = 30,00 \text{ u}; m_{Cl_2} = 70,91 \text{ u}; 1 \text{ u} = 1,666054 \times 10^{-27} \text{ kg};$$
$$\sigma_{NO} = 0,42 \text{ nm}^2; \sigma_{Cl_2} = 0,93 \text{ nm}^2; k_B = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}.$$

Resp.: $P = 0,018$.

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Estérico & "Efeito Arpão"
- Em alguns casos o fator estérico é maior do 1, sugerindo que a reação ocorre com velocidade superior a frequência de colisão!
- O mecanismo proposto para explicar esta aparente contradição é o baseado no chamado "efeito arpão".
- Neste mecanismo uma transferência de carga leva a uma atração coulômbica que conecta as moléculas colidentes.
- O efeito arpão aumenta a seção eficaz de colisão reativa, o que contribui para aumentar a velocidade da reação.

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Teoria da Colisão

- Fator Estérico & "Efeito Arpão"
- Em alguns casos o fator estérico é maior do 1, sugerindo que a reação ocorre com velocidade superior a frequência de colisão!
- **Ex.:** $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br\cdot$, que tem o valor experimental do fator estérico $P = 4,8$.
- Nesta reação, a certa distância um elétron salta do K para o Br_2 , produzindo um "arpão" coulômbico entre as espécies.
- **Nota:** Em alguns casos, quando o efeito arpão está presente, é possível prever o fator estérico P .

Dinâmica Molecular das Reações

Cinética Química Empírica

• Ex.#3: Estimativa do Fator Estérico

- Estime o fator estérico da reação: $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br\cdot$, calculando a distância em que é energeticamente favorável a passagem de um elétrons do K para o Br_2 . Compare este resultado com o valor experimental: $P = 4,8$.
Dados:

$I_K = 420 \text{ kJmol}^{-1}$; (Energia de Ionização)
 $A_{Br_2} = 250 \text{ kJmol}^{-1}$; (Afinidade Eletrônica)
 $d = 400 \text{ pm}$; (Diâmetro de Colisão: $d = r_K + r_{Br_2}$)
 $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$; (Carga Fundamental)
 $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$. (Permissividade do vácuo)

Resp.: $P = 4,2$.

Dinâmica Molecular das Reações

Colisões Reativas

• Exercício: Validade da Equação de Arrhenius

- A Teoria Cinética das Colisões levou ao seguinte resultado para a constante de velocidade de uma reação bimolecular gasosa:

$$k_2 = P_0 N_A \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-E'/RT}$$

Compare esta equação com a de Arrhenius e identifique a energia de ativação E_a , utilizando a definição geral:

$$E_a = RT^2 \frac{\partial \ln k_2}{\partial T}$$

Mostre que quando $E' \gg RT/2$, E' coincide com a energia de ativação E_a . Obtenha, também, o parâmetro A .

Dinâmica Molecular das Reações

Técnicas Experimentais

Fim da Parte 1

Cinética Química Empírica

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Fase Gasosa x Fase Líquida

- Aspectos Gerais
- Reações em fase gasosa são bem diferentes das que ocorrem em solução.
- Em fase líquida os reagentes precisam abrir espaço entre moléculas de solvente, o que diminui a frequência de colisões.
- Por outro lado, a lenta migração através da solução provoca um aumento no tempo de contato entre moléculas reagentes.
- Este aumento, provocado pelas moléculas do solvente, é conhecido como efeito gaiola.

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Fase Gasosa x Fase Líquida

- Aspectos Gerais
- Como a velocidade de migração através do meio é reduzida, as moléculas reagentes possuem pouca energia cinética.
- No entanto, a gaiola torna possível que as moléculas reagentes possam acumular energia (do meio) suficiente para reagir.
- Além disso, em um meio condensado é mais difícil definir uma energia de ativação para a reação.
- Isto ocorre porque é necessário levar em conta a energia de toda a gaiola, além da energia das moléculas reagentes.

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

- Controle pela Difusão & Controle pela Ativação
- Reações em solução podem ser divididas em etapas simples (embora o processo global seja bem complexo).
- Etapa 1: Admite-se que, inicialmente, os reagentes A e B se difundem através da solução, levando a formação do par AB.

Se a velocidade de formação do par AB de moléculas reagentes for de primeira ordem em cada reagente:



Nota: o índice d é utilizado aqui para reforçar a ideia de "difusão".

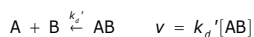
Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

- Controle pela Difusão & Controle pela Ativação
- Reações em solução podem ser divididas em etapas simples (embora o processo global seja bem complexo).
- Etapa 2: Em seguida, o par AB pode se desfazer, sem que a reação ocorra...

Neste caso, admite-se que esta etapa seja de primeira ordem (ou pseudoprimeira, pois o solvente está em excesso):



Nota: o índice d é utilizado aqui para reforçar a ideia de "difusão".

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

- Controle pela Difusão & Controle pela Ativação
- Reações em solução podem ser divididas em etapas simples (embora o processo global seja bem complexo).
- Etapa 3: Ou o par AB pode reagir, levando a formação dos produtos...

Neste caso, admite-se que esta etapa seja de primeira ordem (ou pseudoprimeira, pois o solvente está em excesso):



Nota: o índice a é utilizado aqui para reforçar a ideia de "ativação".

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

- Controle pela Difusão & Controle pela Ativação
- Reações em solução podem ser divididas em etapas simples (embora o processo global seja bem complexo).
- Resolução: A lei de velocidade da reação pode ser obtida a partir da aproximação do estado estacionário para o par AB.

$$+ \frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] \approx 0$$

$$\therefore [AB] = \left(\frac{k_d}{k_d' + k_a} \right) [A][B]$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

- Controle pela Difusão & Controle pela Ativação
- Reações em solução podem ser divididas em etapas simples (embora o processo global seja bem complexo).
- Resultado: A lei de velocidade é de segunda ordem global, e de primeira ordem nos reagentes.

$$+ \frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] \approx 0$$

$$+ \frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] \Rightarrow + \frac{d[P]}{dt} \approx k_2[A][B], \quad k_2 = \frac{k_d k_a}{k_d' + k_a}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

– Controle pela Difusão & Controle pela Ativação

→ Esta análise simples possibilita identificar dois limites significativos para o controle da reação.

→ Limite 1: A velocidade de separação do par AB é muito menor que a de formação dos produtos P. Neste caso:

$$k_d' \ll k_a \Rightarrow k_2 \approx \frac{k_d k_a}{k_a} = k_d \quad \text{— Controle pela Difusão}$$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_2[A][B], \quad k_2 = \frac{k_d k_a}{k_d' + k_a}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

– Controle pela Difusão & Controle pela Ativação

→ Esta análise simples possibilita identificar dois limites significativos para o controle da reação.

→ Limite 2: A velocidade de separação do par AB é muito maior que a de formação dos produtos P. Neste caso:

$$k_d' \gg k_a \Rightarrow k_2 \approx \frac{k_d k_a}{k_d'} = K k_a \quad \text{— Controle pela Ativação}$$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_2[A][B], \quad k_2 = \frac{k_d k_a}{k_d' + k_a}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

– Controle pela Difusão & Controle pela Ativação

→ Reações controladas pela difusão:

• Neste limite a reação é governada pela velocidade com que os reagentes migram através do solvente.

• Neste caso a energia de ativação é baixa, de modo que a etapa lenta é a de formação do par AB.

• Um exemplo típico é o de reações que envolvem radicais (alta reatividade devida a ocorrência de elétrons desemparelhados).

• Reações deste tipo possuem constantes de velocidade da ordem de $10^7 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (ou de ordens superiores).

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Classes de Reações

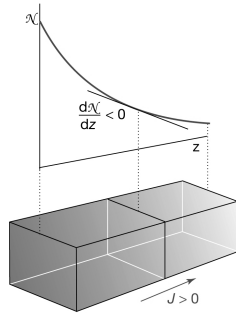
- Controle pela Difusão & Controle pela Ativação
- Reações controladas pela ativação:
 - Neste limite a constante de velocidade k_f depende da constante de equilíbrio K da reação: $A + B \rightleftharpoons AB$.
 - Neste caso a energia de ativação é alta, de modo que a etapa lenta é a de formação do produto P .
 - A reação avança em função do acúmulo de energia do solvente pelo par AB (efeito gaiola).
 - Este limite é tratado formalmente pela Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição).

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Difusão

- Leis da Difusão
 - A quantidade de corrente que atravessa certa área, durante certo intervalo de tempo, é medida pelo fluxo de matéria J .
 - O fluxo depende da ocorrência de um gradiente de concentração através do recipiente que contém a solução.



Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Difusão

- Leis da Difusão
 - A difusão é medida pelo fluxo de matéria J , e é governada pelas Leis de Fick.

→ Primeira Lei:

$$J_A = -D \frac{d[A]}{dx}, \quad D \equiv \text{Coef. de Difusão}$$

→ Segunda Lei:

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [A]}{\partial x^2}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Difusão

– Leis da Difusão

→ Eq. de Difusão Generalizada:

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D \underbrace{\frac{\partial^2[A]}{\partial x^2}}_{\text{Difusão}} - v \underbrace{\frac{\partial[A]}{\partial x}}_{\text{Convecção}}$$

→ Eq. do Balanço de Massa:

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D \underbrace{\frac{\partial^2[A]}{\partial x^2}}_{\text{Difusão}} - v \underbrace{\frac{\partial[A]}{\partial x}}_{\text{Convecção}} - \underbrace{k[A]}_{\text{Reação}}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Difusão

– Leis da Difusão

→ A equação do balanço de massa é uma equação diferencial parcial de segunda ordem de difícil resolução!

→ Somente em casos especiais a equação pode ser resolvida analiticamente.

→ A maioria dos trabalhos modernos sobre o projeto de reatores químicos se baseia na resolução numérica da equação.

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D \underbrace{\frac{\partial^2[A]}{\partial x^2}}_{\text{Difusão}} - v \underbrace{\frac{\partial[A]}{\partial x}}_{\text{Convecção}} - \underbrace{k[A]}_{\text{Reação}}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ O complexo ativado se forma quando reagentes colidem e adquirem uma configuração assemelhada a dos produtos. (*)

→ Esta teoria visa identificar os aspectos fundamentais que governam o valor da constante de velocidade da reação.

→ A teoria leva, naturalmente, a uma grandeza associada ao fator estérico P , e não como um fator de correção artificial.

→ O cálculo da constante de velocidade pode ser realizado a partir de conceitos relacionados a Termodinâmica Estatística.

(*) A "configuração" diz respeito tanto ao arranjo geométrico quanto à estrutura eletrônica. Além disso, a energia de ativação está associada a variação da energia potencial devida a formação do complexo ativado.

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

- Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)
- Termodinâmica Estatística: Realiza a ligação entre as propriedades macroscópicas (termodinâmicas) e as propriedades microscópicas (quanto-mecânicas).
- A conexão é realizada através de considerações estatísticas, a partir da distribuição de Boltzmann, que especifica a população dos estados de sistemas em equilíbrio térmico.
- A distribuição de Boltzmann, que surge naturalmente na teoria, introduz o conceito de função de partição, que é um aspecto central do formalismo.

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

- Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)
- Termodinâmica Estatística: Realiza a ligação entre as propriedades macroscópicas (termodinâmicas) e as propriedades microscópicas (quanto-mecânicas).
- As propriedades microscópicas são investigados por técnicas espectroscópicas, e as propriedades macroscópicas dependem do comportamento médio de um grande número de moléculas.
- **Ex.:** A pressão de um gás sobre as paredes de um recipiente. Mesmo se admitindo que pequenas flutuações podem ocorrer, as flutuações são pequenas demais, e não são esperadas mudanças súbitas em seu valor médio.

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

- Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)
- Distribuição de Estados Moleculares:
 - Consideremos um sistema fechado constituído por N moléculas, com energia total E .
 - Colisões moleculares redistribuem constantemente a energia entre as moléculas (bem como entre diferentes modos de movimento).
 - No entanto, a população (número médio n_i de moléculas com energia ϵ_i) em cada estado é praticamente constante.

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Distribuição de Estados Moleculares:

• Consideremos também que, em um dado instante, n_i moléculas estão no estado fundamental ϵ_i , n_1 no estado ϵ_1 , n_2 no estado ϵ_2 , ...

• Esta configuração, representada por $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$, pode ser obtida de W formas diferentes (peso estatístico):

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}$$

• Problema: determinação da configuração mais provável, ou seja, a que possui o maior peso estatístico W .

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Distribuição de Estados Moleculares:

• Consideremos também que, em um dado instante, n_i moléculas estão no estado fundamental ϵ_i , n_1 no estado ϵ_1 , n_2 no estado ϵ_2 , ...

• Esta configuração, representada por $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$, pode ser obtida de W formas diferentes (peso estatístico).

• No entanto, esta determinação está sujeita a duas importantes restrições:

$$N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i n_i \epsilon_i$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Distribuição de Boltzmann:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q}, \quad q = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

p_i = Fração de moléculas no estado $i = n_i/N$.

g_j = Degenerescência do estado i .

q = Função de Partição Molecular (sistemas não-interagentes).

→ Restrições:

$$N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i n_i \epsilon_i$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Função de Partição:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q}, \quad q = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

• Percebe-se o significado da função de partição a partir da análise de sua dependência com a temperatura.

• Nos limites: $T \rightarrow 0 \Rightarrow \beta \rightarrow \infty \Rightarrow e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} q = g_0$

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow \beta \rightarrow 0 \Rightarrow e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow 1 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow \infty} q = \infty$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Função de Partição:

$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q}, \quad q = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

• A denominação "função de partição" reflete o fato de q medir a repartição de moléculas entre os estados disponíveis.

• Conclui-se que: "A função de partição indica o número médio de estados que são termicamente acessíveis a uma molécula na temperatura do sistema".

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Função de Partição:

• Uma importante propriedade das funções de partição é utilizada quando a energia de uma molécula provém de diferentes fontes.

• Se a energia ϵ é a soma de contribuições de modos de movimento independentes, $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots$, então a função q pode ser fatorada:

$$q = \sum_{n_1, \dots} e^{-\beta(\epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} + \epsilon_{n_3} + \dots)} = \sum_{n_1, \dots} e^{-\beta \epsilon_{n_1}} e^{-\beta \epsilon_{n_2}} e^{-\beta \epsilon_{n_3}} \dots$$
$$= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta \epsilon_{n_1}} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta \epsilon_{n_2}} \right) \left(\sum_{n_3} e^{-\beta \epsilon_{n_3}} \right) \dots = q_1 q_2 q_3 \dots$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Função de Partição:

- Em alguns casos é possível obter uma expressão analítica para a função de partição.
- Por exemplo, para uma partícula de massa m com movimento translacional em uma "caixa" unidimensional de comprimento X .

$$\epsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8mX^2} \Rightarrow q_x = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{1/2} X$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Função de Partição:

- Em alguns casos é possível obter uma expressão analítica para a função de partição.
- Levando em conta a propriedade da fatoração, a função de partição para o movimento de translação em três dimensões é:

$$q = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} XYZ \Rightarrow q = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$V = XYZ, \Lambda = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2} \equiv \text{Comp. de Onda Térmico}$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

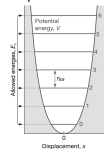
– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Função de Partição:

- Em alguns casos é possível obter uma expressão analítica para a função de partição.
- Outro importante exemplo é o da oscilação harmônica, no qual os níveis de energia são igualmente espaçados.

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2} \Rightarrow \epsilon = h\nu$$

$\nu \equiv$ Frequência de Oscilação, $\epsilon \equiv$ Separação entre os níveis



Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Função de Partição:

- Mecânica Quântica: importantes propriedades do sistema (microscópico) são obtidas da Função de Onda ψ .
- Termodinâmica Estatística: importantes propriedades do sistema (macroscópico) são obtidas da Função de Partição q . Exs.:

$$K = e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \Rightarrow K = \frac{(q_{C,m}^0/N_A)^c (q_{D,m}^0/N_A)^d}{(q_{A,m}^0/N_A)^a (q_{B,m}^0/N_A)^b} e^{-\Delta E^\ddagger/RT}$$

Dinâmica Molecular das Reações

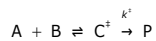
Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: As Hipóteses

- A teoria admite que a reação entre A e B avança pela formação de um complexo ativado C^\ddagger , em um rápido pré-equilíbrio:



- Devido ao pré-equilíbrio (em solução):

$$K^\ddagger = \frac{a_{C^\ddagger}^\ddagger}{a_A a_B} = K_y \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]}, \quad K_y = \frac{y_{C^\ddagger}^\ddagger}{y_A y_B} \Rightarrow [C^\ddagger] = \frac{K^\ddagger}{K_y} [A][B]$$

Dinâmica Molecular das Reações

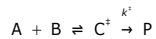
Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: As Hipóteses

- A teoria admite que a reação entre A e B avança pela formação de um complexo ativado C^\ddagger , em um rápido pré-equilíbrio:



- Devido ao pré-equilíbrio (em fase gasosa):

$$K^\ddagger = \frac{p_{C^\ddagger}^\ddagger p^\ominus}{p_A p_B} = \frac{([C^\ddagger]RT)p^\ominus}{([A]RT)([B]RT)} \Rightarrow [C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B]$$

Dinâmica Molecular das Reações

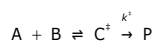
Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: As Hipóteses

- A teoria admite que a reação entre A e B avança pela formação de um complexo ativado C[‡], em um rápido pré-equilíbrio:



- O complexo C[‡] se decompõe nos produtos P (etapa lenta) com:

$$v = k^{\ddagger}[C^{\ddagger}] = \frac{RT}{p^{\circ}} k^{\ddagger} K^{\ddagger} [A][B] = k_2 [A][B], \quad k_2 = \frac{RT}{p^{\circ}} k^{\ddagger} K^{\ddagger}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: Os Postulados

- Os reagentes estão em equilíbrio com o complexo ativado (embora o complexo não corresponda a um estado de equilíbrio estável).
- A velocidade é determinada pela taxa com que o complexo C[‡] passa sobre a barreira de energia, na direção dos produtos.
- A formação dos produtos não afeta significativamente o equilíbrio estabelecido (etapa lenta).
- No complexo ativado um dos graus de liberdade é transformado em movimento translacional.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Ver exemplo a seguir...

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: Os Postulados

- Admite-se que o complexo possua uma "frequência de vibração" ν^{\ddagger} associada a sua fragmentação em produtos.⁽¹⁾
- Esta é a frequência com que os fragmentos se aproximam ou se afastam na composição do máximo no estado de transição.
- Assume-se que ν^{\ddagger} é proporcional a frequência de passagem através do máximo da barreira, de modo que:

$$k^{\ddagger} \propto \nu^{\ddagger} \Rightarrow k^{\ddagger} = \kappa \nu^{\ddagger} \approx 1$$

$\kappa \equiv$ Frequência de Transmissão

⁽¹⁾ Esta frequência é, na realidade, imaginária, mas o resultado será independente de seu valor

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: O Tratamento

- O problema reside, portanto, no cálculo de K^\ddagger , o que pode ser feito através do formalismo da Termodinâmica Estatística:

$$K^\ddagger = \frac{(q_{C^\ddagger,m}/N_A)}{(q_{A,m}/N_A)(q_{B,m}/N_A)} e^{-\Delta E_a/RT} = \frac{N_A q_{C^\ddagger,m}}{q_{A,m} q_{B,m}} e^{-\Delta E_a/RT}$$

- Neste caso, ΔE_a corresponde a diferença de energia entre os pontos-zero do complexo ativado, reagente e produto.

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: O Tratamento

- Tratamento especial deve ser dado ao modo de vibração que leva o complexo através da barreira de ativação:

$$q_{v^\ddagger} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu^\ddagger/k_B T}} \quad [h\nu^\ddagger \ll k_B T \Rightarrow h\nu^\ddagger/k_B T \ll 1]$$

$$\approx \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} + \dots\right)} = \frac{k_B T}{h\nu^\ddagger}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: O Tratamento

- Portanto, pode-se escrever, para a função de partição de C^\ddagger :

$$q_{C^\ddagger,m} = q_{v^\ddagger} \underbrace{q_1 q_2 q_3 \dots}_{q_{C^\ddagger,m}} = \frac{k_B T}{h\nu^\ddagger} \bar{q}_{C^\ddagger,m}$$

- Com a qual a constante de equilíbrio K pode ser reescrita:

$$K = \frac{N_A \left(\frac{k_B T}{h\nu^\ddagger} \bar{q}_{C^\ddagger,m} \right)}{q_{A,m} q_{B,m}} e^{-\Delta E_a/RT} = \left(\frac{k_B T}{h\nu^\ddagger} \right) \bar{K}^\ddagger, \quad \bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger,m}}{q_{A,m} q_{B,m}} e^{-\Delta E_a/RT}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: A Equação

- A constante de velocidade k_2 é dada por:



$$k_2 = \frac{RT}{p^\ominus} k^{\ddagger} K^{\ddagger} = \frac{RT}{p^\ominus} (\kappa v^{\ddagger}) \left(\frac{k_B T}{h v^{\ddagger}} \bar{K}^{\ddagger} \right)$$
$$= \kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) \bar{K}^{\ddagger}$$

$$k_2 = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \bar{K}_c^{\ddagger}, \quad \bar{K}_c^{\ddagger} = \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \bar{K}^{\ddagger}$$

Prof. Dr. Otávio Santana

92

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Henry Eyring: A Equação

- Como \bar{K}^{\ddagger} é obtida pelas funções de partição de A, B e C[‡], tem-se (em princípio) uma equação para o cálculo de k_2 .
- As funções de partição podem ser obtidas a partir de cálculos teóricos ou de dados espectroscópicos.
- No entanto, a determinação experimental de propriedades moleculares de complexos ativados ainda é uma limitação.⁽¹⁾

$$k_2 = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \bar{K}_c^{\ddagger}, \quad \bar{K}_c^{\ddagger} = \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \bar{K}^{\ddagger}$$

⁽¹⁾ Recentemente isto tem mudado, com o advento da femtoquímica

Prof. Dr. Otávio Santana

93

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Caso Simples: Colisão de Átomos "Sem Estrutura"

- A ideia de átomos "sem estrutura" é a de que estes se assemelham as partículas "clássicas" da Teoria das Colisões.
- Neste caso, o único efeito quântico é o de que estas partículas estão confinadas em uma caixa de volume V (recipiente do gás).
- As partículas A e B colidem para formar um complexo ativado C[‡], que se assemelha a uma "molécula" diatômica "sem estrutura".
- O complexo C[‡] possui, portanto, massa m_A+m_B e momento de inércia $I=\mu d^2$, onde μ é a massa reduzida e d a distância AB.

Prof. Dr. Otávio Santana

94

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Caso Simples: Colisão de Átomos "Sem Estrutura"

- As funções de partição de A, B e C[‡] devidas a translação são:

$$q_{J,m}^{trans} = \frac{V_m^0}{\Lambda_J^3}, \Lambda = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2}, J = A, B \text{ ou } C$$

- A função de partição de C[‡] devida a rotação é

$$q_m^{rot} = \frac{2Ik_B T}{h^2}, \epsilon_n = n(n+1) \frac{h^2}{2I}, g_n = 2n+1, n = 0, 1, 2, \dots$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Caso Simples: Colisão de Átomos "Sem Estrutura"

- Portanto, as funções de partição ficam dadas por:

$$q_{A,m} = \frac{V_m^0}{\Lambda_A^3}, q_{B,m} = \frac{V_m^0}{\Lambda_B^3}, q_{C,m} = \left(\frac{2Ik_B T}{h^2} \right) \frac{V_m^0}{\Lambda_C^3}$$

- E a constante k_1 pode ser deduzida a partir da equação de Eyring:

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^0} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) \frac{N_A \bar{q}_{C^{\ddagger},m}}{q_{A,m} q_{B,m}} e^{-\Delta E_i / RT} \Rightarrow k_2 = \sigma^{\ddagger} N_A \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-E^{\ddagger}/RT}$$

Mesma forma da equação da Teoria das Colisões!

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Aspectos Termodinâmicos

- Se aceitarmos a \bar{K}^{\ddagger} como uma constante de equilíbrio (apesar do abandono do modo de vibração de C[‡]), pode-se escrever:

$$\bar{K}^{\ddagger} = e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

- Dessa forma, a constante k_2 , fornecida pela equação de Eyring, pode ser escrita como:

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^0} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Aspectos Termodinâmicos

- Se aceitarmos a \bar{K} como uma constante de equilíbrio (apesar do abandono do modo de vibração de C[‡]), pode-se escrever:

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

- Como $G = H - TS$, tem-se:

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Aspectos Termodinâmicos

- Se aceitarmos a \bar{K} como uma constante de equilíbrio (apesar do abandono do modo de vibração de C[‡]), pode-se escrever:

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

- Além disso:

$$E_a = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln k_2 = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \right]$$
$$= \Delta H^\ddagger + 2RT$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

– Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)

→ Aspectos Termodinâmicos

- Se aceitarmos a \bar{K} como uma constante de equilíbrio (apesar do abandono do modo de vibração de C[‡]), pode-se escrever:

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

- Portanto:

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-E_a/RT} = \underbrace{\kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{+\Delta S^\ddagger/R}}_A e^{-E_a/RT}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Reações em Fase Líquida

• Reações Controladas pela Ativação

- Teoria do Complexo Ativado (ou do Estado de Transição)
- Aspectos Termodinâmicos
 - Este resultado sugere uma interpretação termodinâmica para o fator estérico. Inicialmente, deve-se notar que $\Delta S^\ddagger < 0$, pois os reagentes se agrupam para formar o complexo.
 - Se a redução de entropia for menor que o esperado pelo simples encontro AB, o fator de Arrhenius será menor que o previsto pela Teoria das Colisões: esta é a origem do fator P , segundo a equação de Eyring, da Teoria do Complexo do Complexo Ativado.

$$k_2 = \kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-[E_a - 2RT]/RT} = \underbrace{\kappa \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) \left(\frac{k_B T}{h} \right)}_A e^2 e^{+\Delta S^\ddagger/R} e^{-E_a/RT}$$

Dinâmica Molecular das Reações

Técnicas Experimentais

Fim da Parte 2

Cinética Química Empírica

Dinâmica Molecular das Reações

Exercícios Adicionais

• Questão 1:

- ...

Resp.: ...

Dinâmica Molecular das Reações

Exercícios Adicionais

Fim da Parte 3

Cinética Química Empírica

Fim do Capítulo 2

Dinâmica Molecular das Reações
