

Dinâmica das reações

Reação bimolecular

- $A+B \rightarrow P$ $v = k_2 [A][B]$
- $d[A]/dt = - Z_{AB} f / N_A$
- f é a fração de colisões que ocorre com energia superior ao mínimo necessário para que a reação ocorra.

Teoria das Colisões

- k_2 depende de:

frequência de colisões x exigência de energia mínima x fator estérico

- **densidade de colisões** 

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

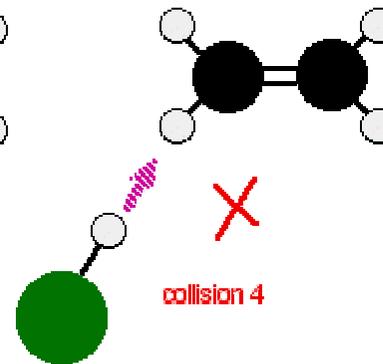
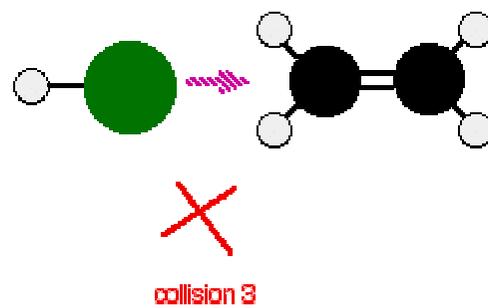
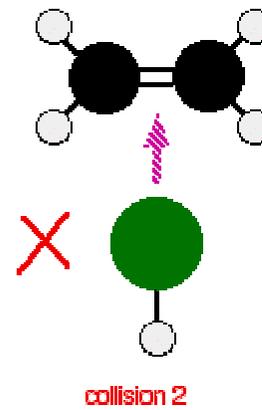
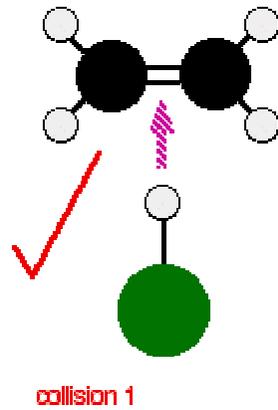
- seção eficaz de colisão

$\sigma(\epsilon) = (1 - \epsilon_a/\epsilon) \sigma$ onde ϵ_a é a **energia mínima** para que haja uma colisão produtiva

- fator estérico: $P = \sigma^*/\sigma$

– σ^* é a **seção reativa eficaz**

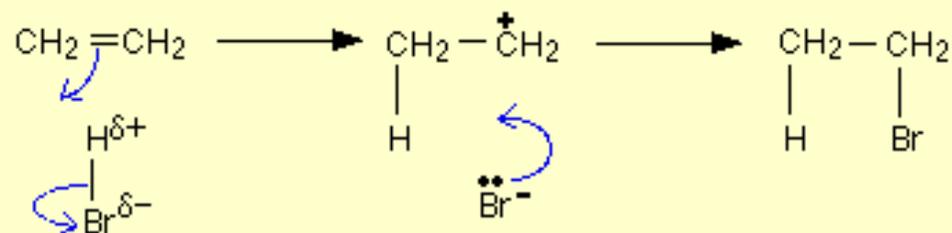
Colisões eficazes ou não



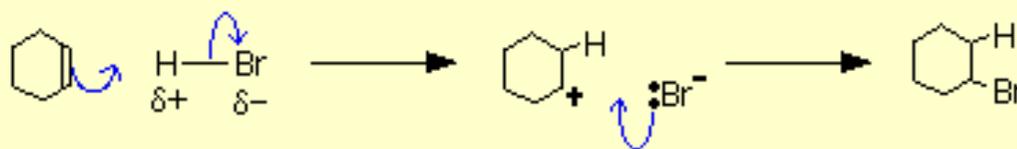
The mechanisms

The reactions are examples of *electrophilic addition*.

With ethene and HBr:



and with cyclohexene:



<http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/eladd/symbhr.html#top>

Adição eletrofílica

Os haletos de hidrogênio se adicionam ao etileno segundo o mesmo mecanismo, mas a diferença está na velocidade das reações.

Menos rápida HF < HCl < HBr < HI **mais rápida**

Isto é causado pela diferença na força da ligação hidrogênio – halogênio.

As energias de ligação são (kJ mol⁻¹):

H-F	H-Cl	H-Br	H-I
568	432	366	298

Constante de velocidade

- $k_2 = P\sigma(8kT/\mu\pi)^{1/2} N_A \exp(-E_a/RT)$
 - fator pré-exponencial
 - $k_2 = A \exp(-E_a/RT)$
 - A é o parâmetro de Arrhenius
- Algumas reações ocorrem com velocidade superior ao previsto: mecanismo do arpão
 - $K + Br_2 \rightarrow K^+ + Br_2^- \rightarrow \dots$
 - atração entre íons
 - $P=4,8$

$$Z_{AB} = \sigma \langle c_{\text{rel}} \rangle N_A N_B$$



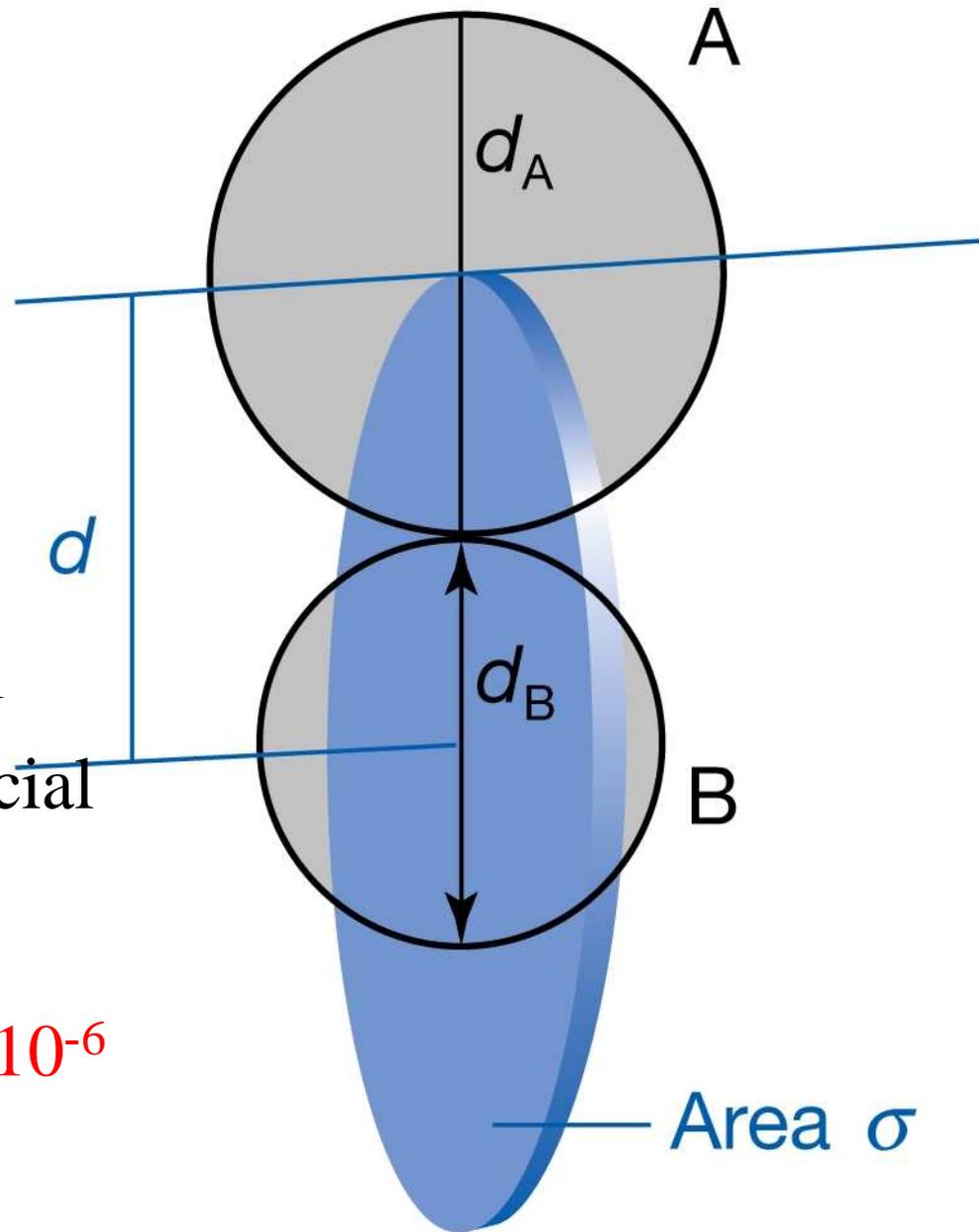
$$A = 7 \cdot 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

(teórico, colisões)

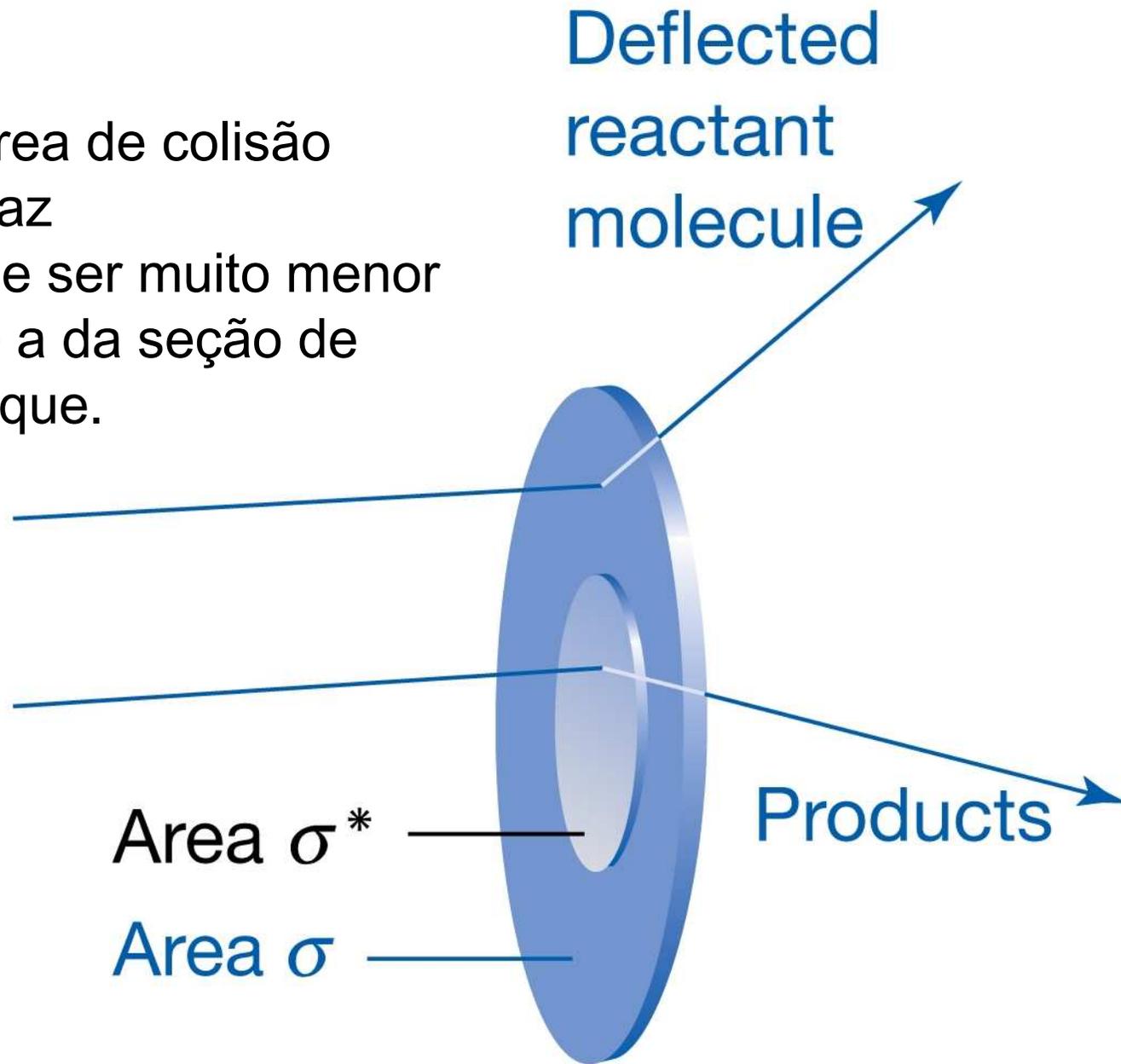
$$A = 1,1 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

(fator pré-exponencial experimental)

$$\text{Fator estérico: } 1,7 \cdot 10^{-6}$$



A área de colisão eficaz pode ser muito menor que a da seção de choque.



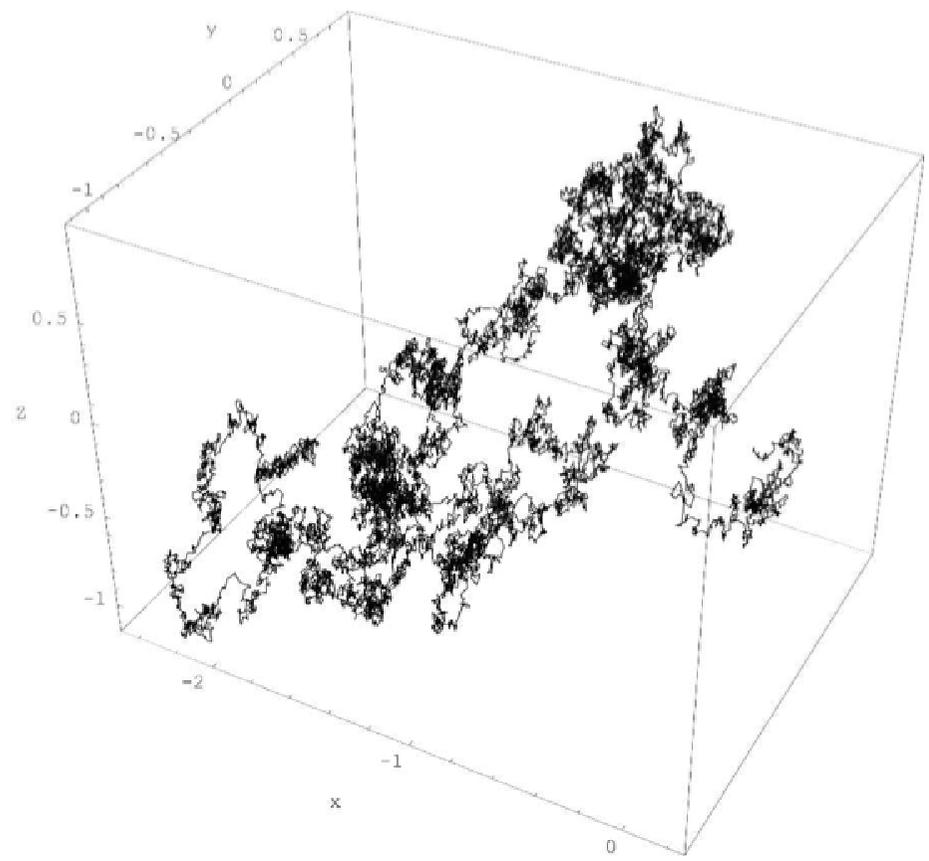
Em líquidos

- Reações **controladas por difusão**
 - A cinética depende apenas da difusão: ao se encontrarem, as moléculas colidem várias vezes devido ao *efeito gaiola*.
$$k_d = 4\pi R^* D N_A \approx 8RT/3\eta$$
- Reações **controladas por ativação**
 - A velocidade é muito menor do que o previsto por difusão: depende da velocidade de acumulação de energia suficiente para reagir.



Navigation toolbar with icons for Previous, Next, Zoom (minus/plus), Move, Text, Select, and Annotate.

Search bar containing the text "propiedades cinéticas" and a "Sidebar" label.



Propiedades cinéticas

- Características de las curvas de fractales, de imágenes en escala de grise.
- Algoritmos de generación de fractales, algoritmos de construcción de fractales, entre otros.
- Una alternativa local, en cualquier idioma, a los programas de fractales.

Propiedades cin...



2



3



4

Historia

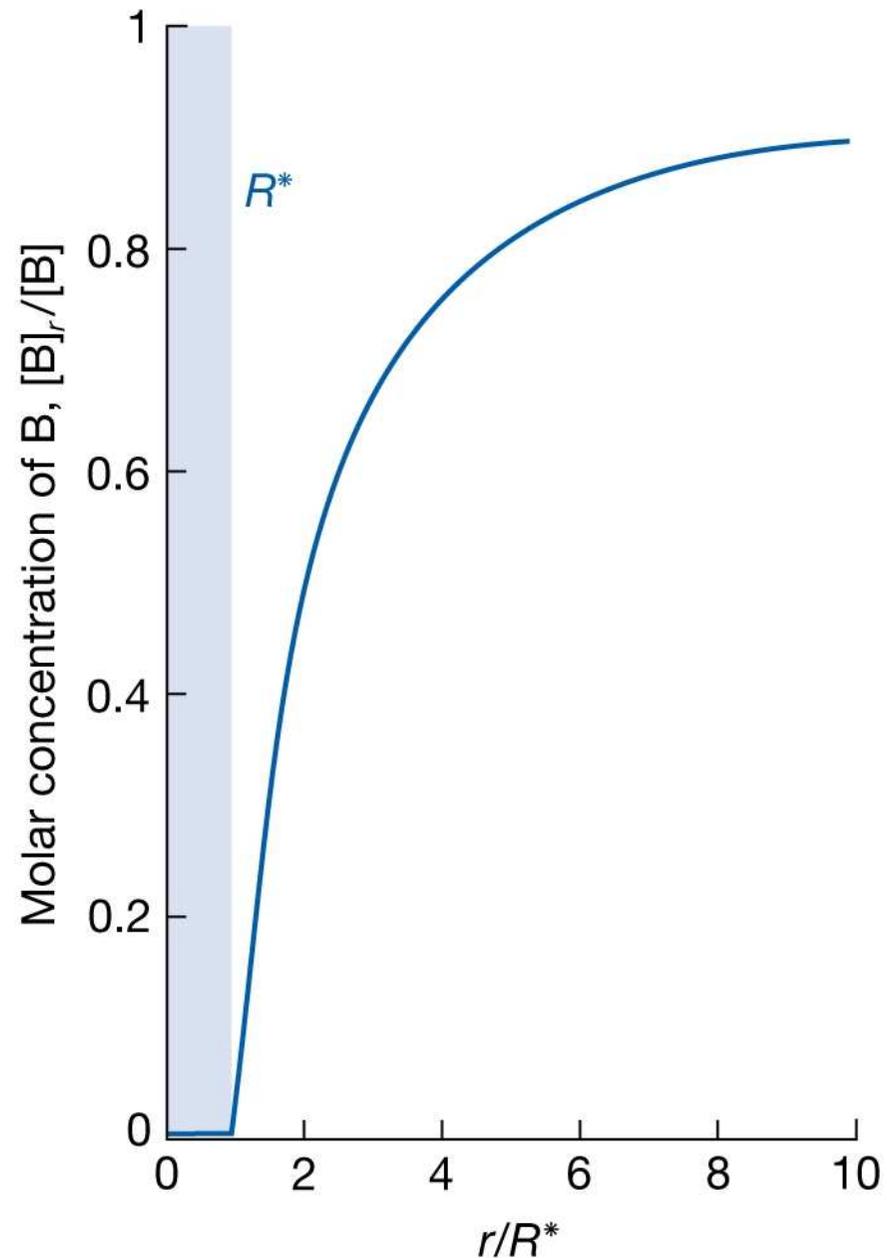
...
...
...

5

Bottom status bar with window management icons (grid, maximize, close) and a small drawing tool icon.

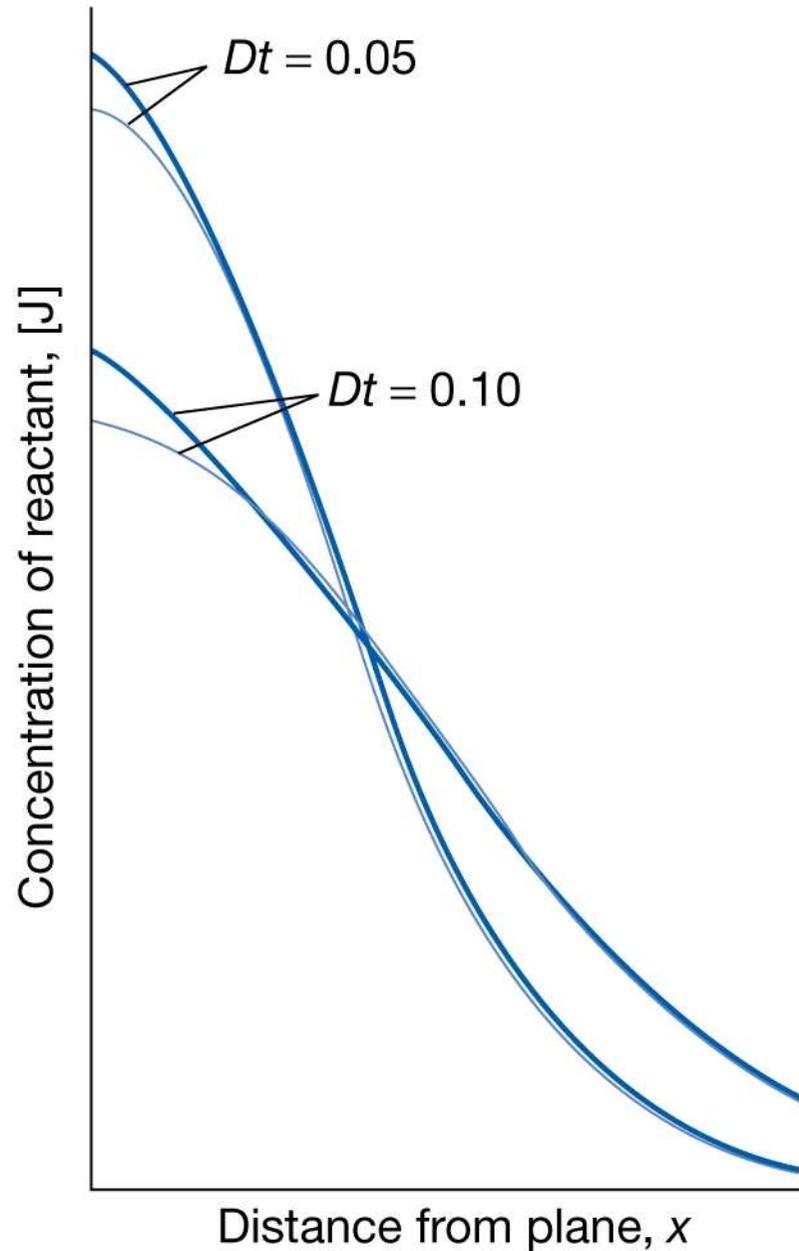
Perfil de concentração de reagente em uma reação na qual duas moléculas reagem se estiverem a uma distância R^* .

À medida que r se aproxima de R , há **depleção** de B.

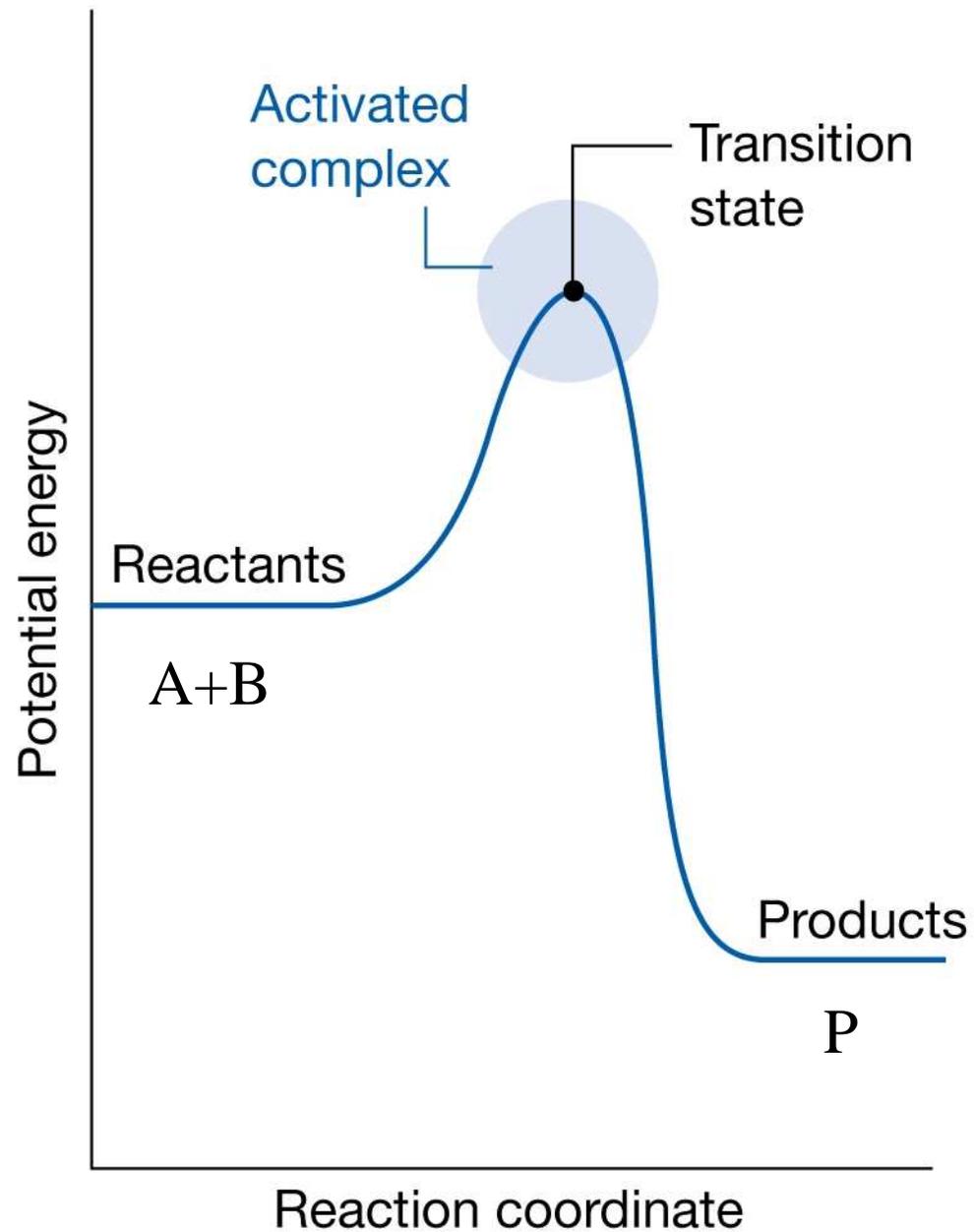


Equação do balanço de massa

Um reagente J difunde a partir de uma superfície em um meio no qual reage. Reação química associada à difusão provoca perfis de concentração diferentes dos observados na ausência de reação.



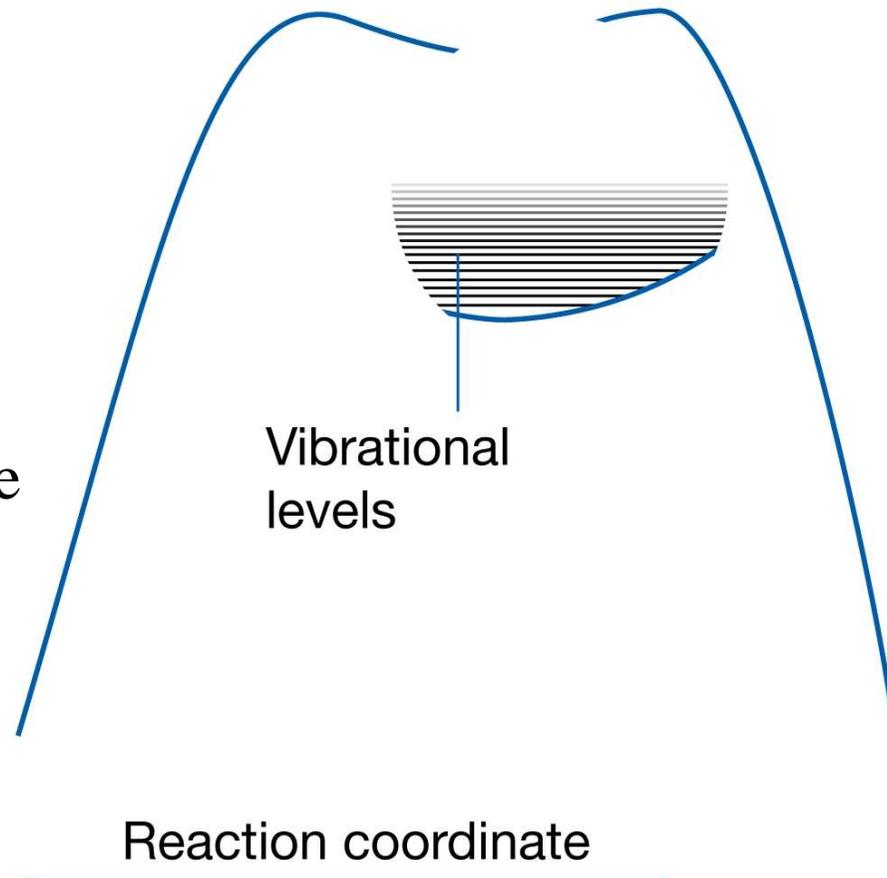
Teoria do
Complexo Ativado
(Eyring):
teoria de
constantes de
velocidade para
reações
elementares
bimoleculares.



Moléculas de reagentes se aproximam, colidindo.

Ligações são distorcidas, aumentando a energia do **complexo ativado** formado.

O estado de transição é uma situação de energia elevada, de onde a reação pode progredir para diante ou para trás.



Formação e transformação do complexo ativado

- $k_2 = A+B \rightleftharpoons C^\ddagger$ como em um pré-equilíbrio
 - A constante de (pseudo-equilíbrio) formação de C é K^\ddagger
- A constante de decomposição unimolecular é k^\ddagger , proporcional à frequência de vibração ao longo da coordenada de reação.
- Usando as *funções de partição* obtém-se k_2 , segundo a teoria do complexo ativado: $k_2 = \kappa (kT/h) K^\ddagger$
 - de onde se pode obter $k_2 = P\sigma(8kT/\mu\pi)^{1/2} N_A \exp(-E_a/RT)$

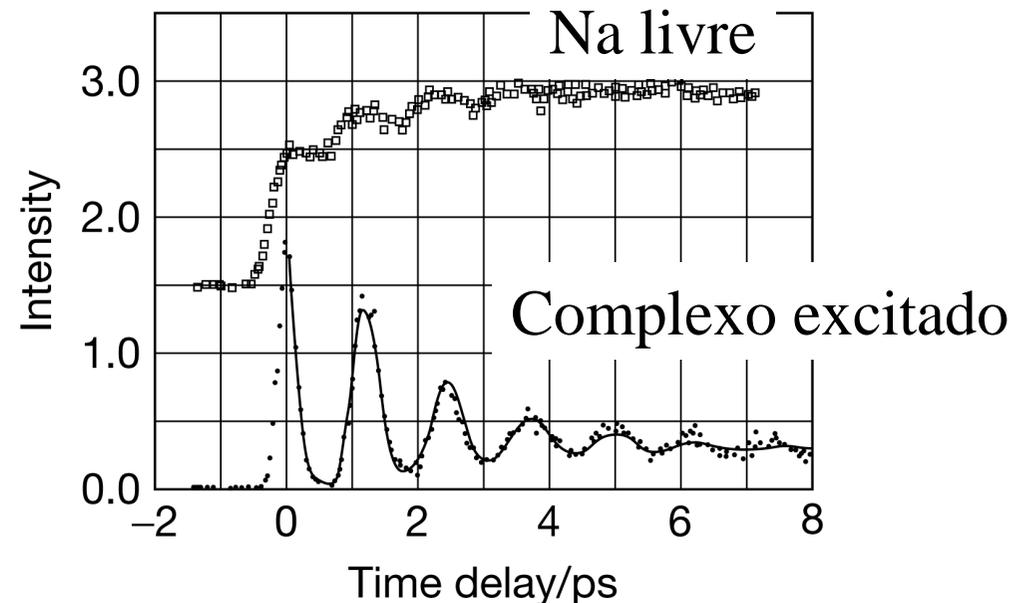
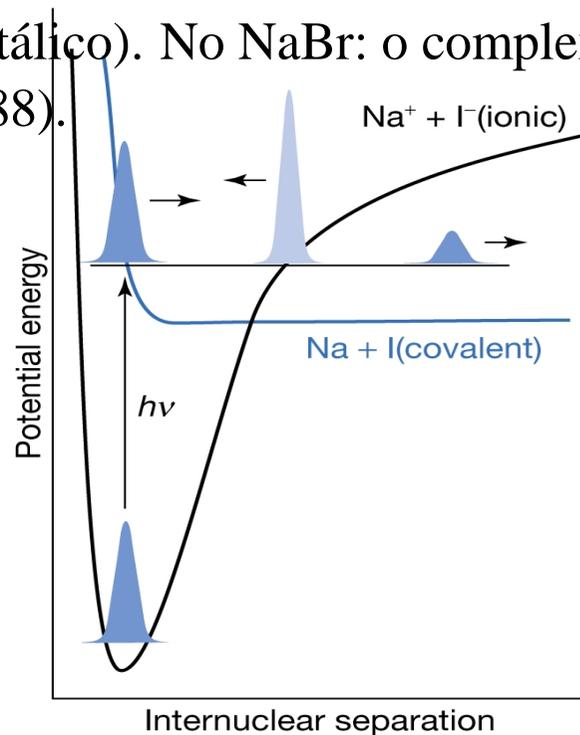
Aplicações

- Cálculo do fator estérico, usando funções de partição.
 - Muito grande, em moléculas complexas.
- Interpretação do efeito cinético isotópico.
 - Comparando vibração de estiramento C-H e C-D: a energia do ponto zero em C-D é menor, a energia do ponto zero no complexo é a mesma.
 - A energia de ativação de molécula com C-H é menor que C-D ($\sim 7x$).

Estudo experimental de reações elementares: femtoquímica $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$

Um pulso muito curto de um laser excita o par iônico NaI formando uma molécula de NaI (covalente), que é o estado de transição.

A transformação é acompanhada medindo-se espectroscopicamente a concentração de átomos de Na ou a de Na ligado no complexo ativado. O complexo ativado oscila entre os dois estados (par iônico e átomo metálico). No NaBr: o complexo dura uma só oscilação. (Zewail, Science 1988).

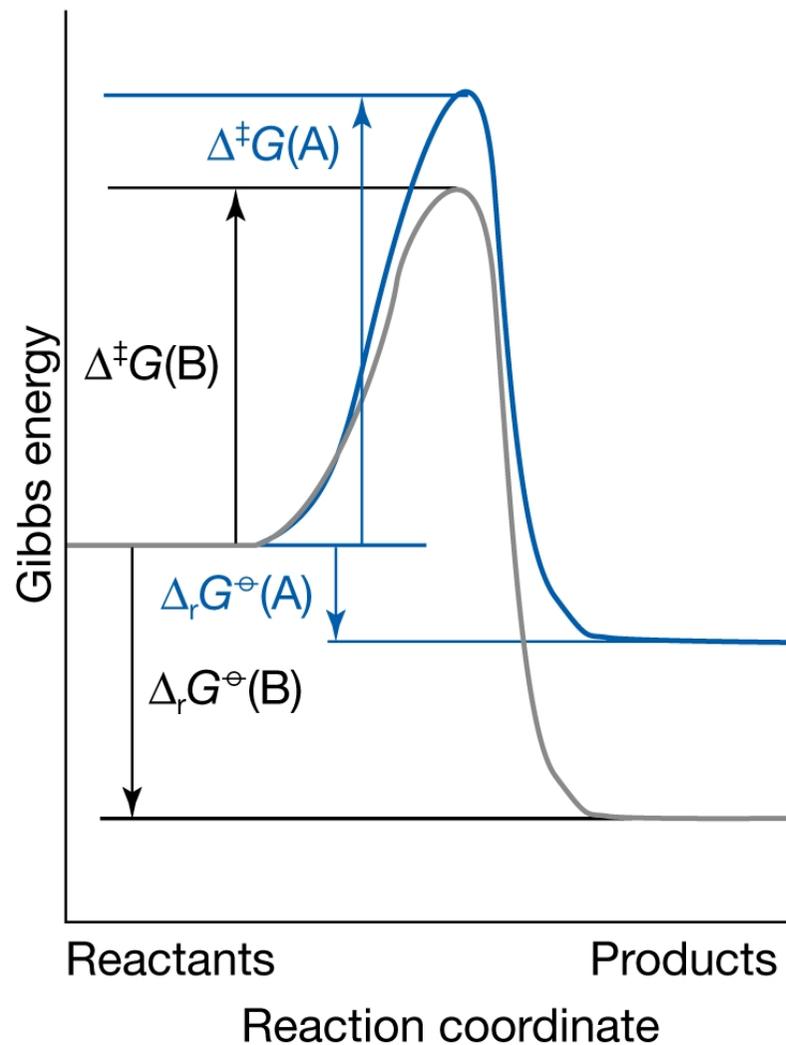


Dificuldade de aplicação

- É preciso conhecer o complexo ativado e ter parâmetros estruturais sobre ele (energias, modos de vibração).
- Entretanto, é usado para se entender as relações lineares de energia livre.

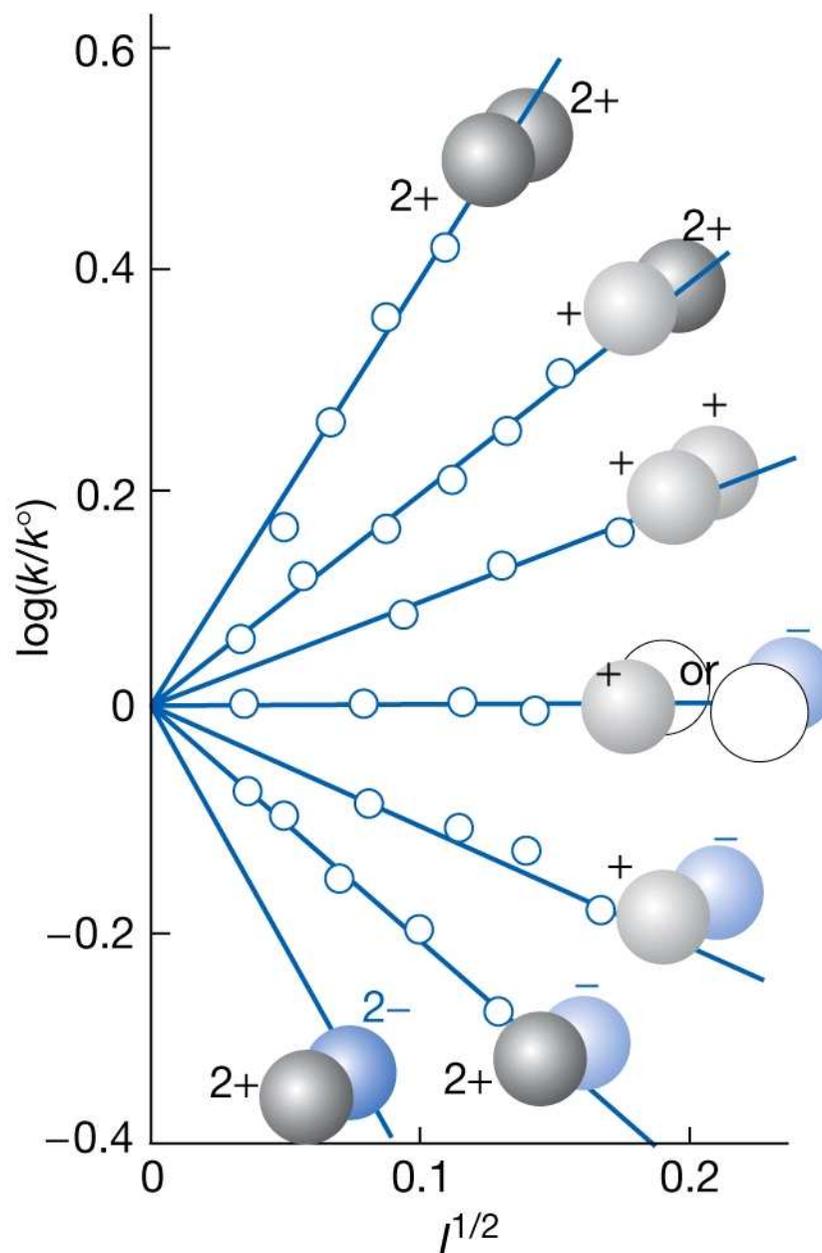
Relações lineares de energia livre: em reações semelhantes, k_2 (cinética) aumenta quando K (termodinâmica) aumenta.

A reação mais favorável é também mais rápida.



Um efeito eletrostático sobre velocidades de reação entre íons: efeito salino cinético

$$\log k_2 = \log k_2^0 + 2Az_A z_B I^{1/2}$$



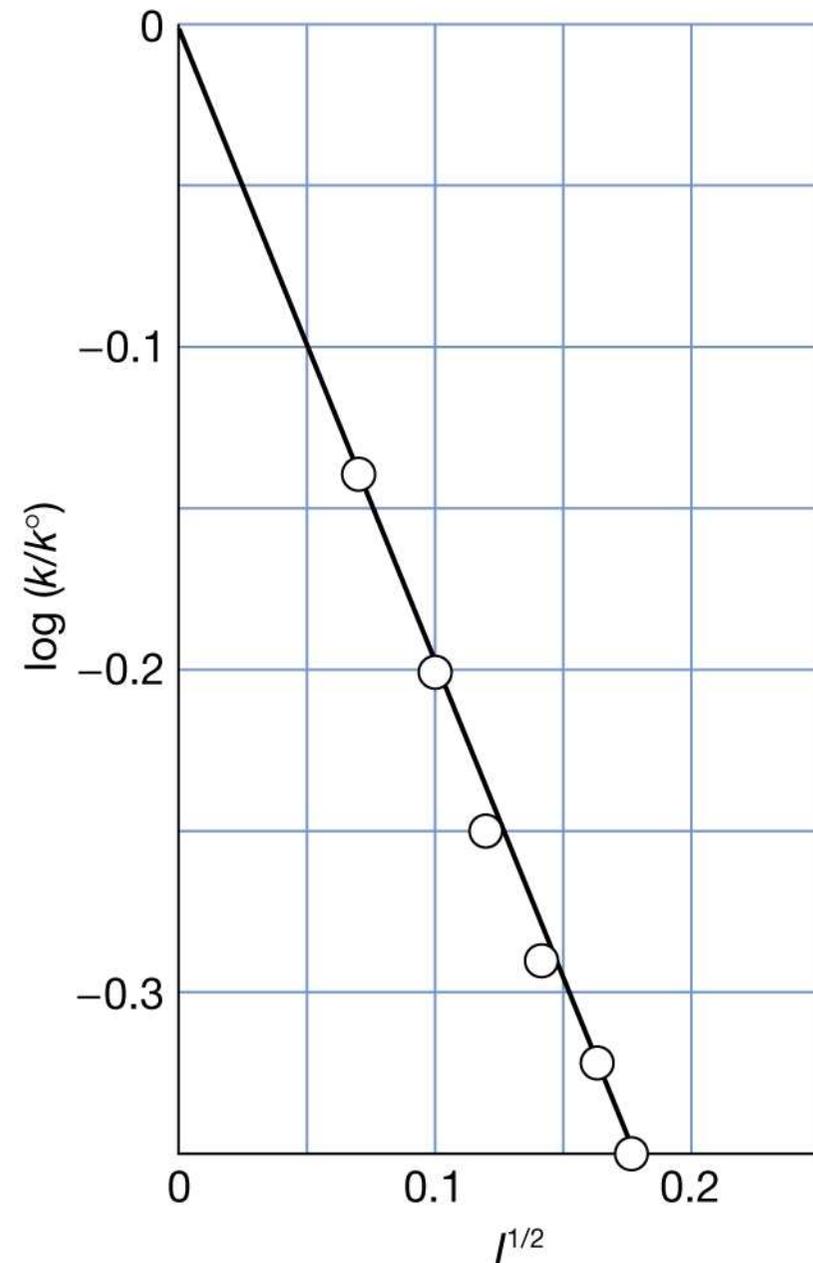
Exemplo

- Hidrólise básica de $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$

I/(mol kg⁻¹)	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025	0.03
k/k°	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447

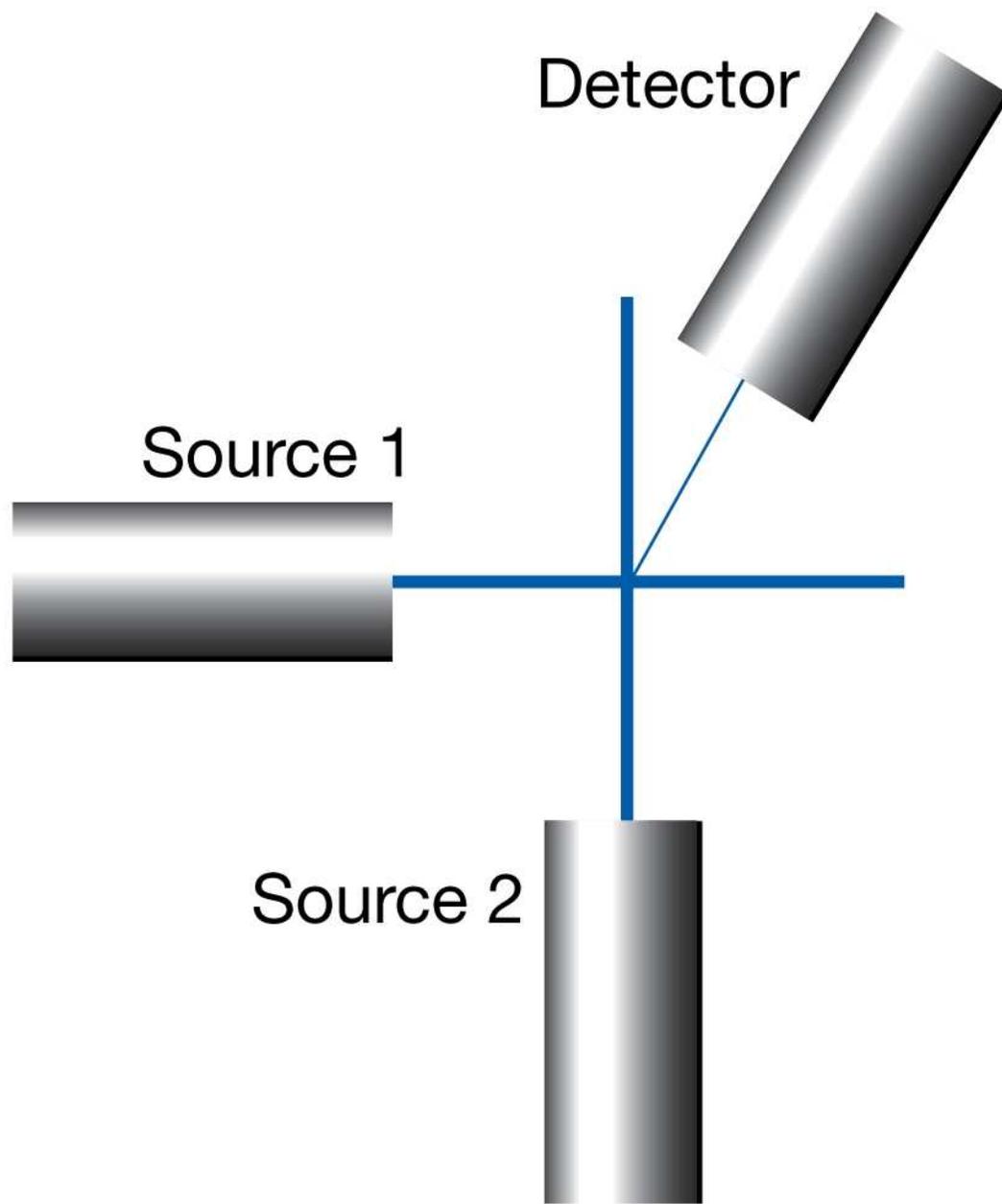
Hidrólise do $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$
em meio alcalino

o que se pode dizer sobre as
cargas do complexo iônico
formado na etapa
determinante?



Dinâmica de colisões moleculares

Reação de
moléculas em feixe
cruzado: energias
translacionais e
estados vibracionais
bem definidos

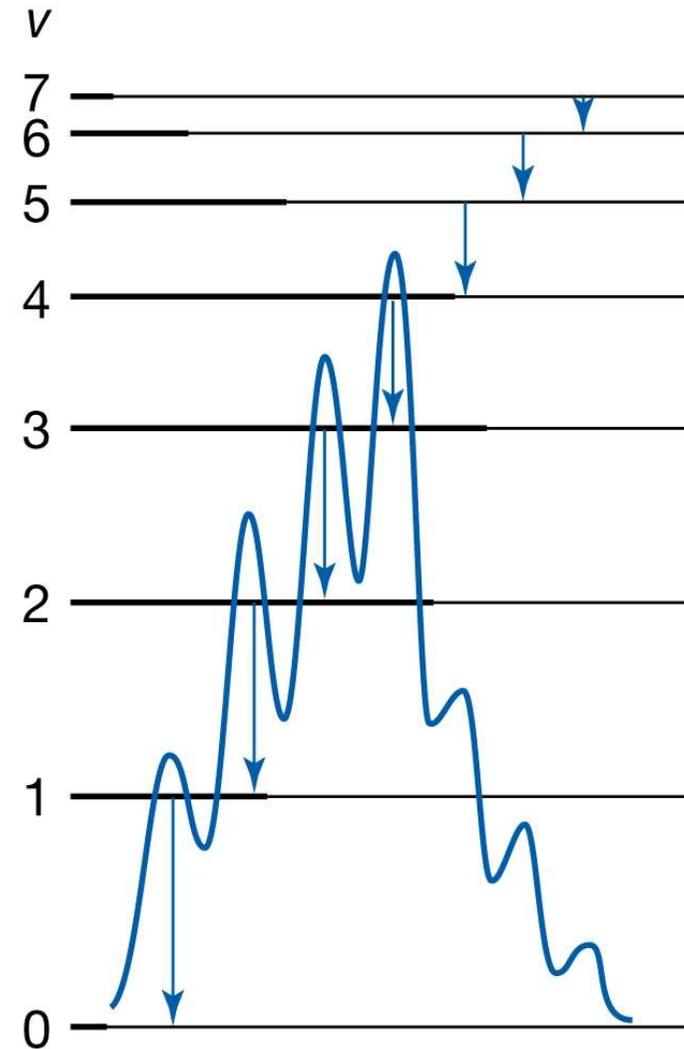


Luminescência infravermelha de CO

Moléculas de CO formadas na reação $O+CS \rightarrow CO+S$

Moléculas recém-formadas estão em estado excitado e relaxam, emitindo radiação.

Calcula-se seções de choque e constantes cinéticas para transformações entre **dois estados moleculares definidos**.

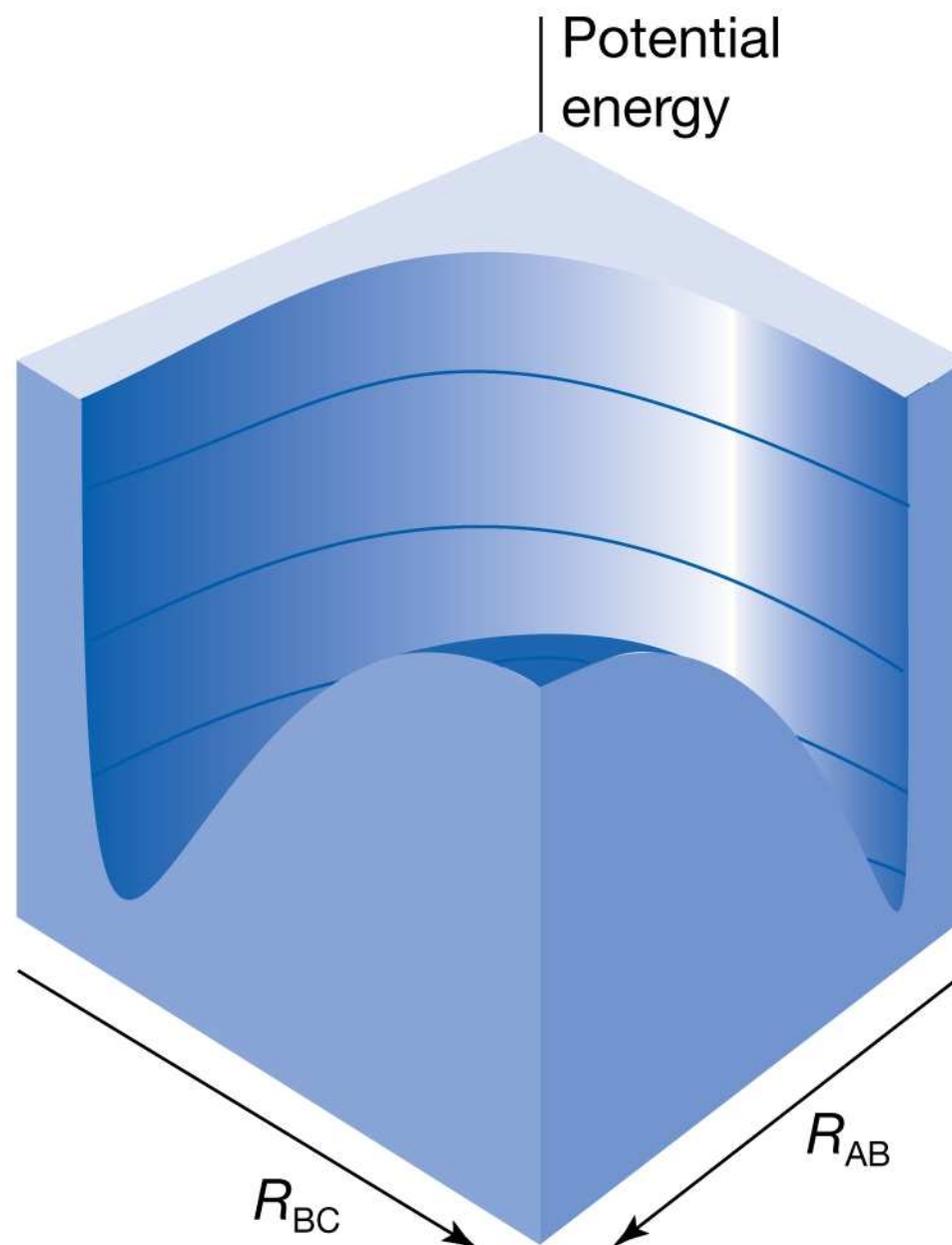


Superfícies de energia potencial

Reação:

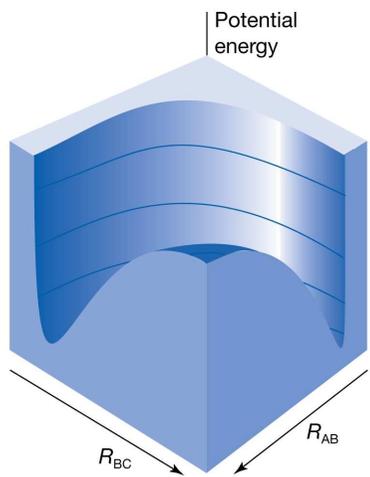


Restrição: átomos colineares



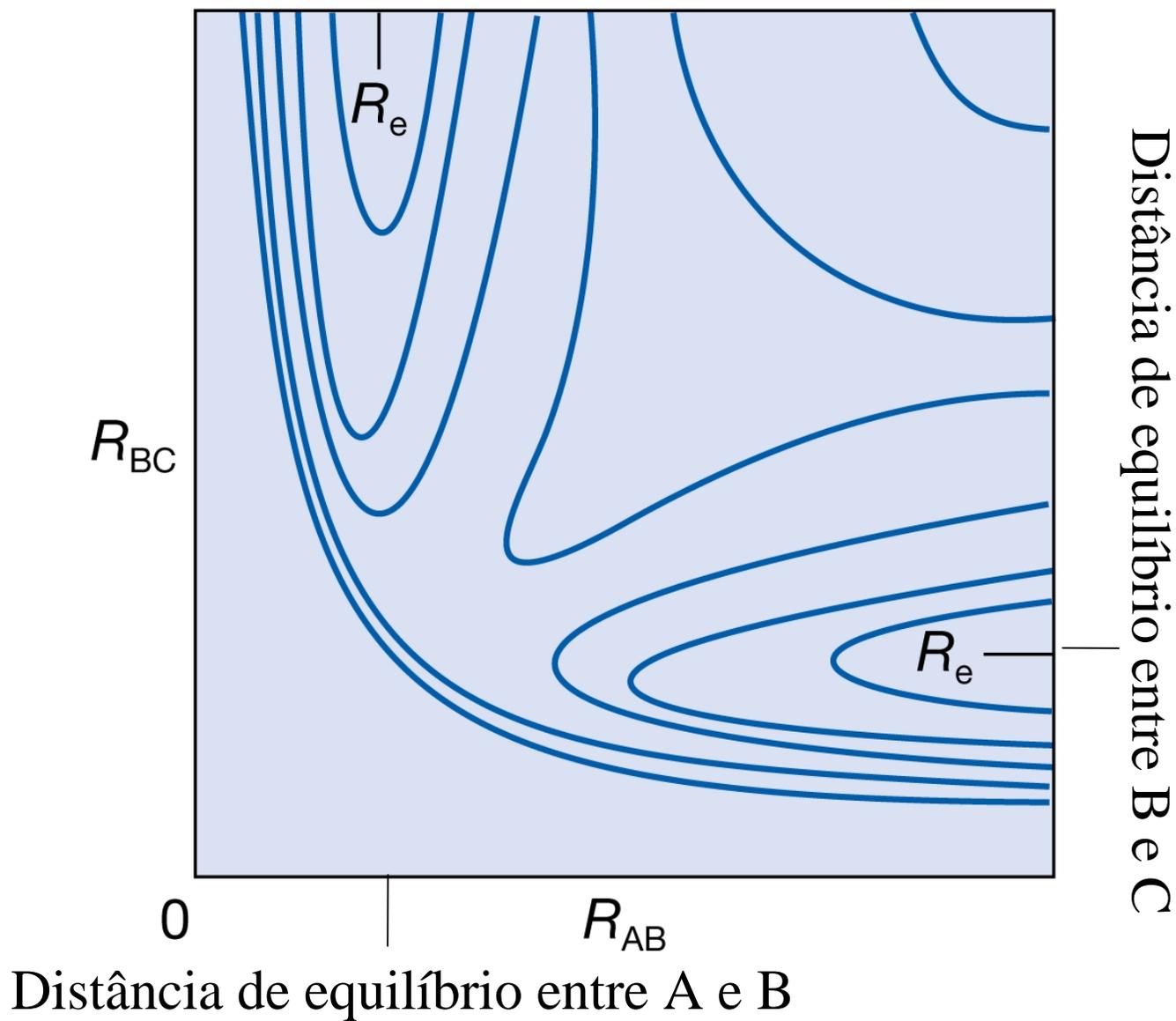
Moléculas
no
"half-
pipe"

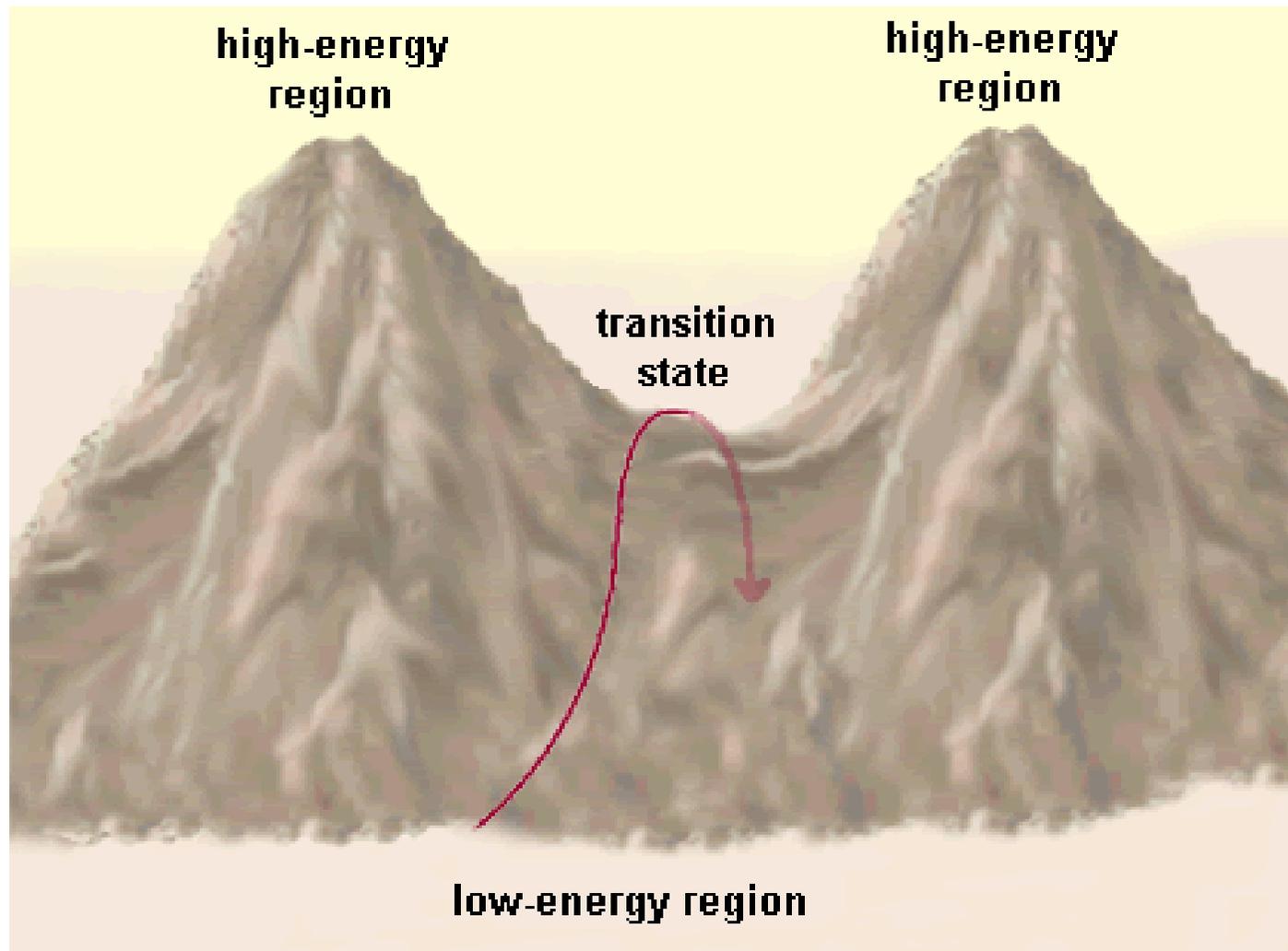
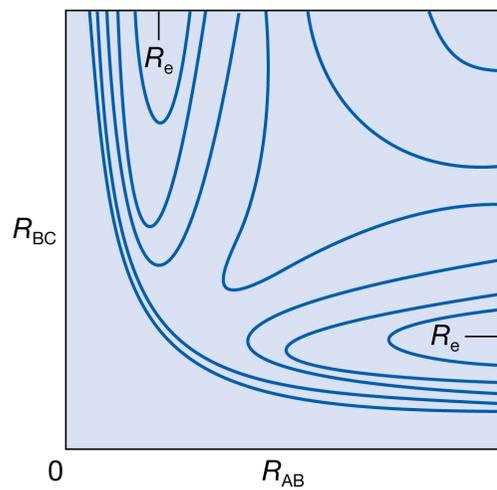
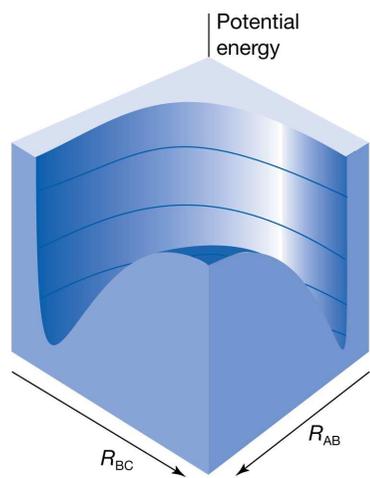




Linhas isopotenciais

A energia tem mínimos em R_e



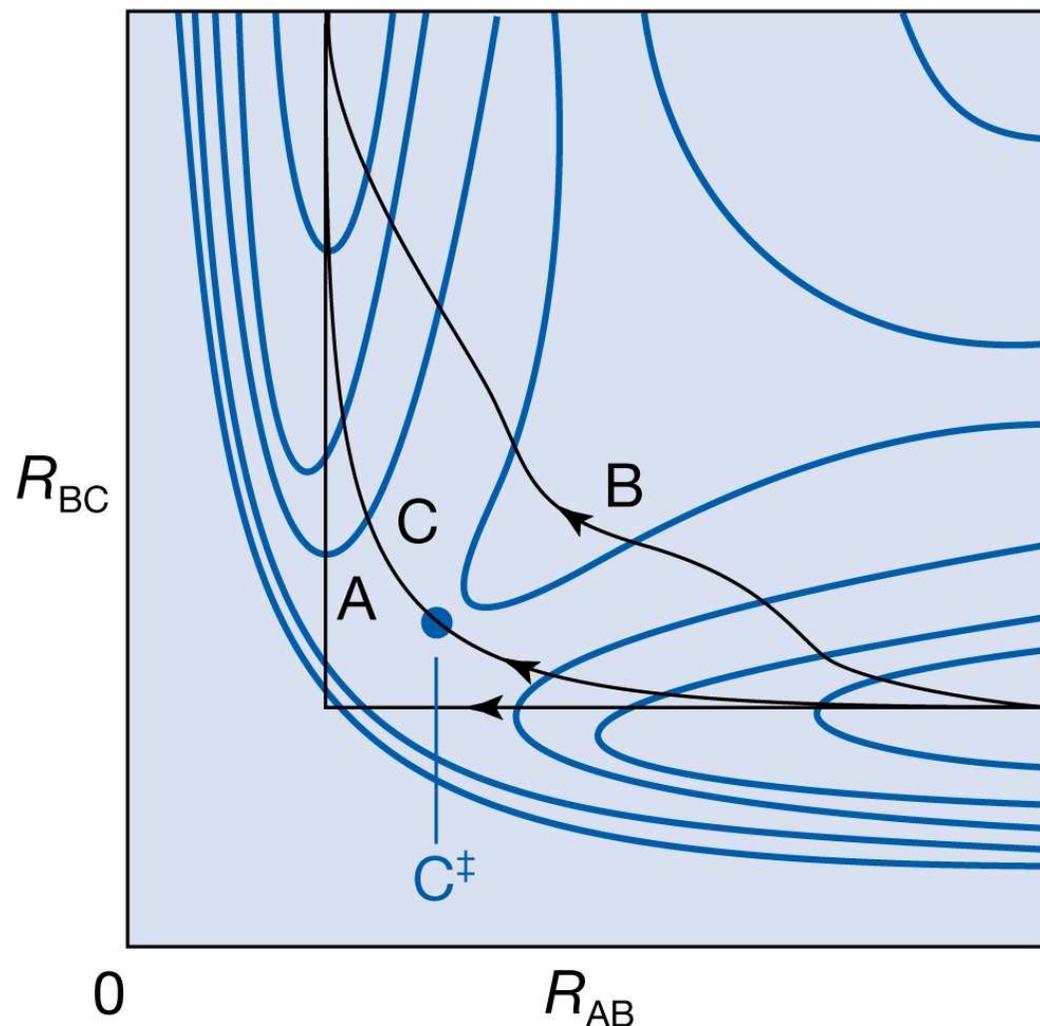


Três caminhos de reação. H_B e H_C estão inicialmente ligados.

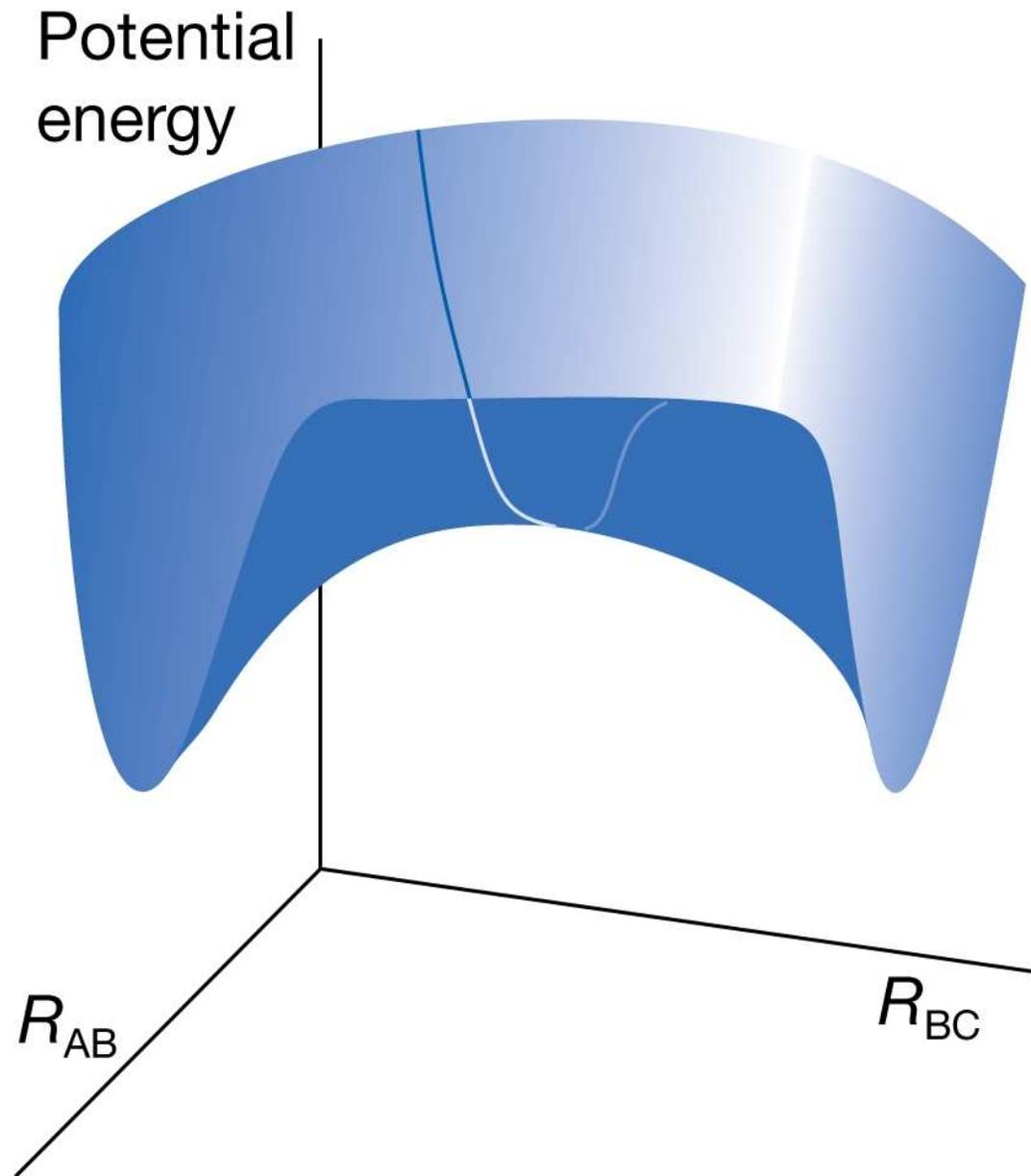
A) H_A se aproxima e depois H_C se afasta.

B) H_C se afasta mesmo antes de H_A se aproximar muito.

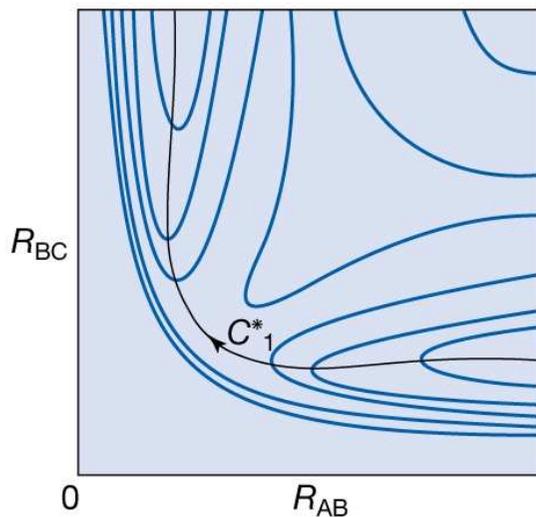
C) Caminho através do vale. O "passo" entre as "montanhas" é o complexo ativado.



Estado de transição:
conjunto de
configurações através
do qual passam as
trajetórias das colisões
bem sucedidas.

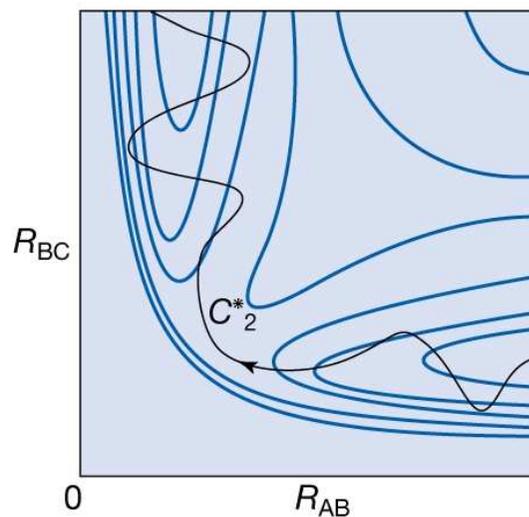


Trajeto \acute{r} ias
bem-
sucedidas
e mal-
sucedidas

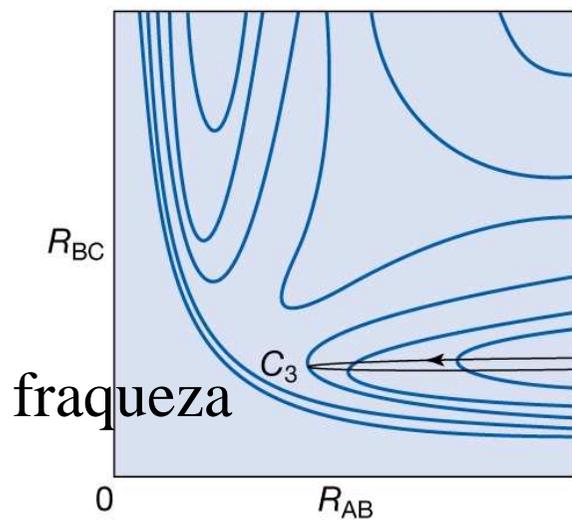


(a)

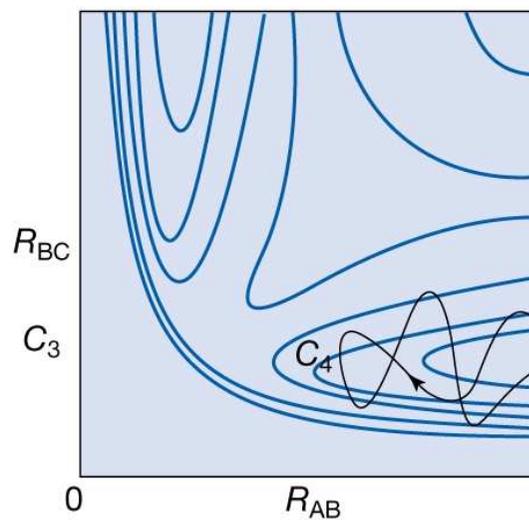
BC vibracionalmente excitada, forma-se
AB excitada



(b)



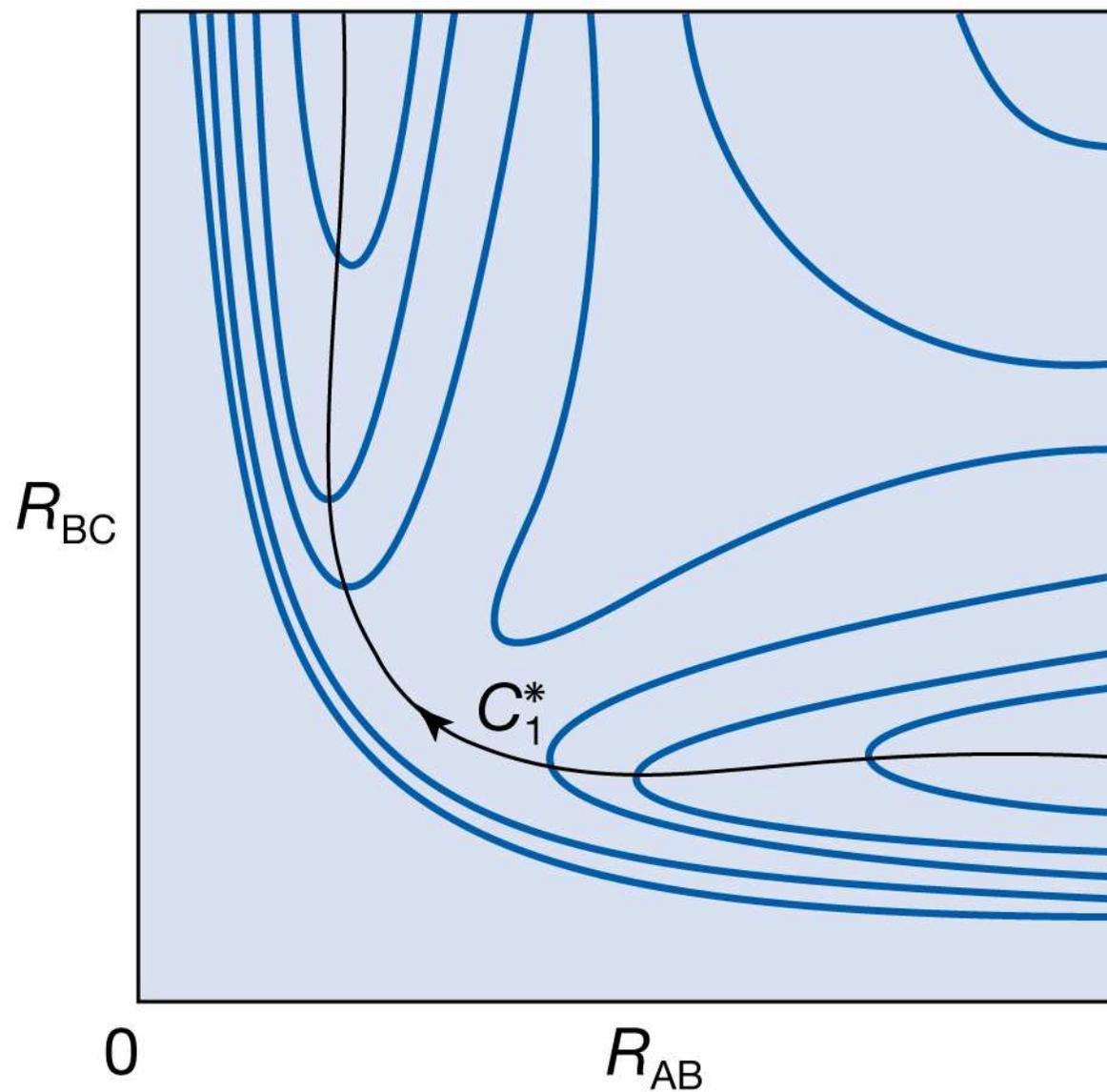
(c)



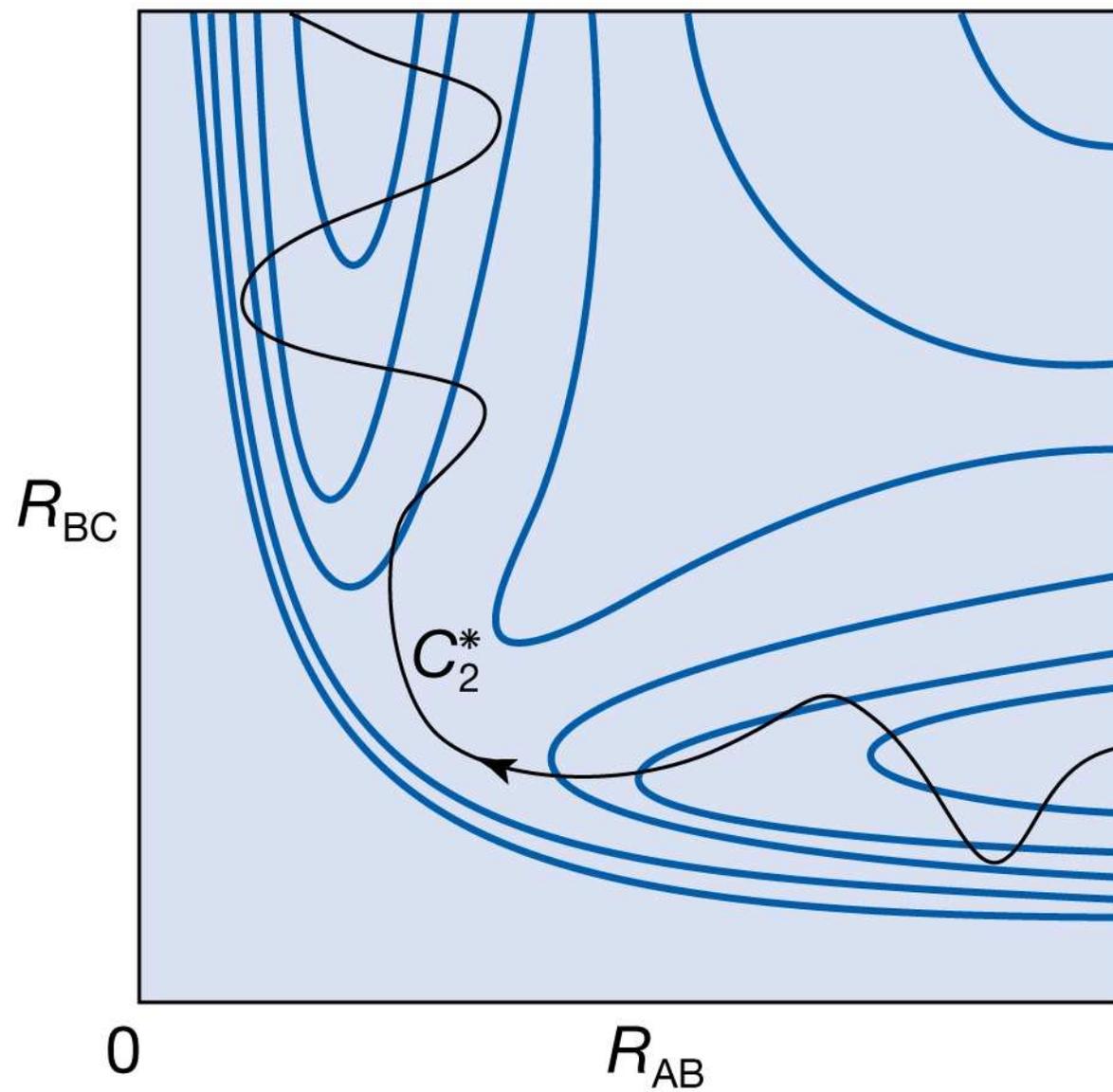
(d)

BC vibracionalmente excitada, energia
insuficiente para superar a barreira

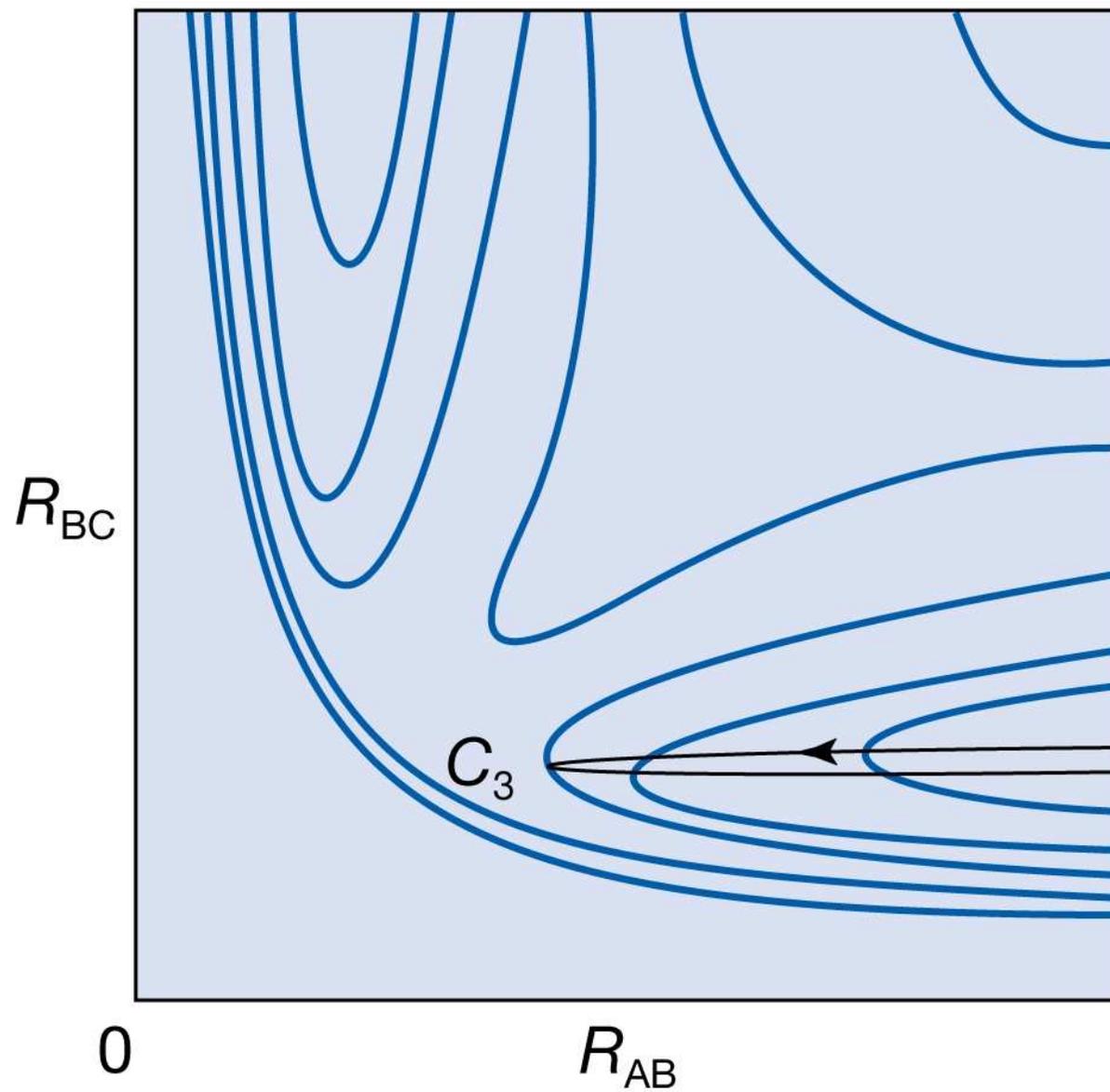
Energia bem aproveitada,
reação bem sucedida



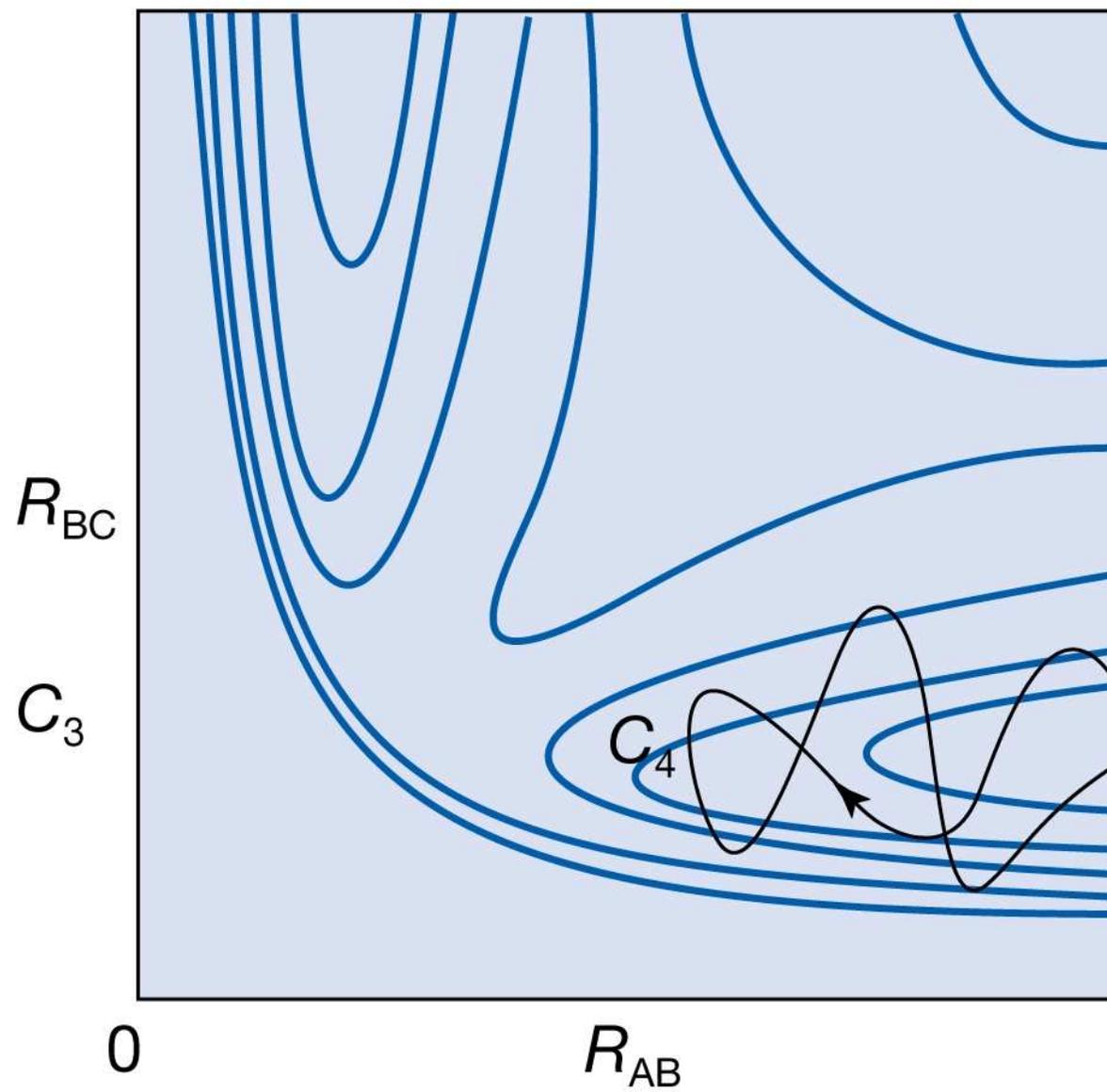
(a)



(b)

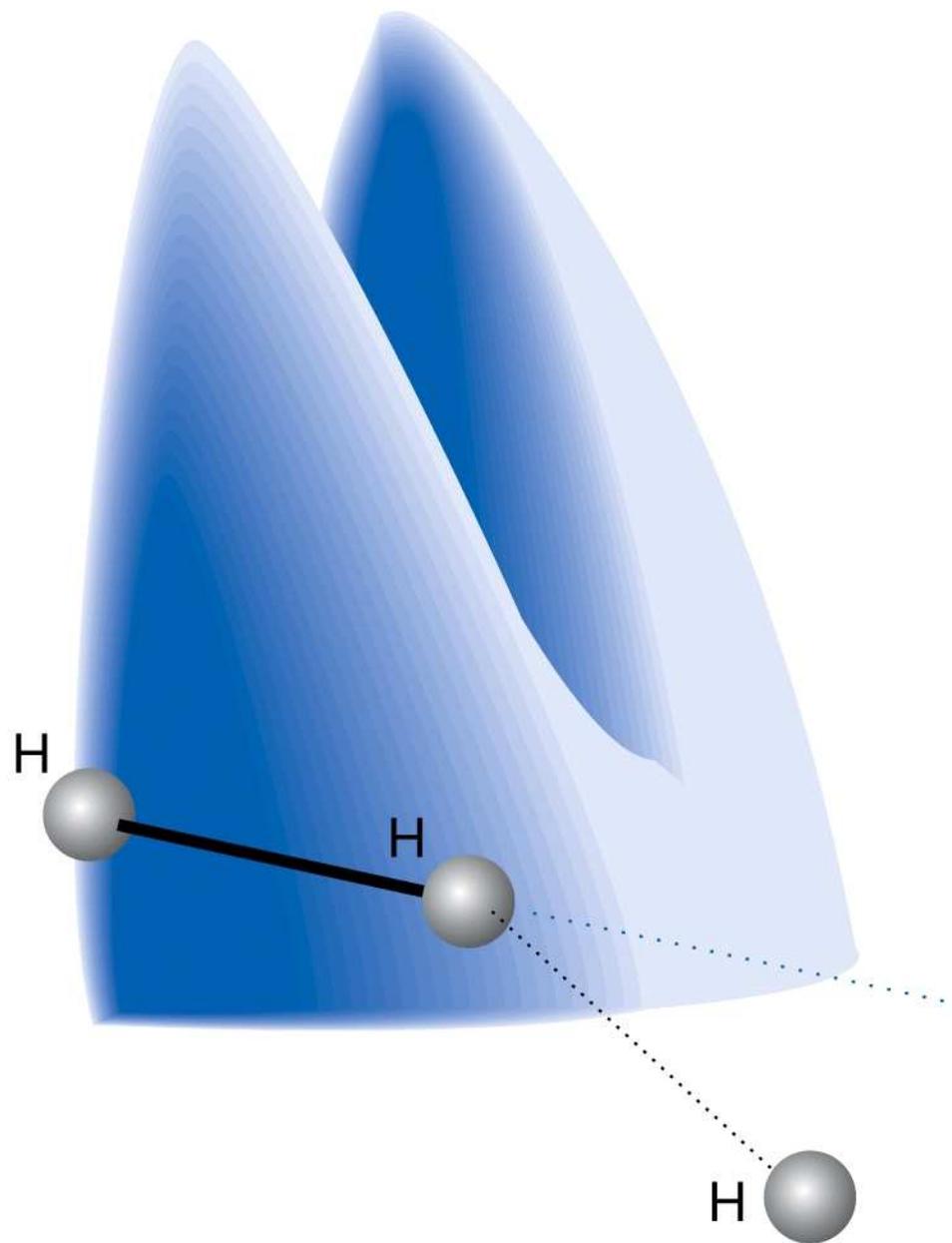


(c)

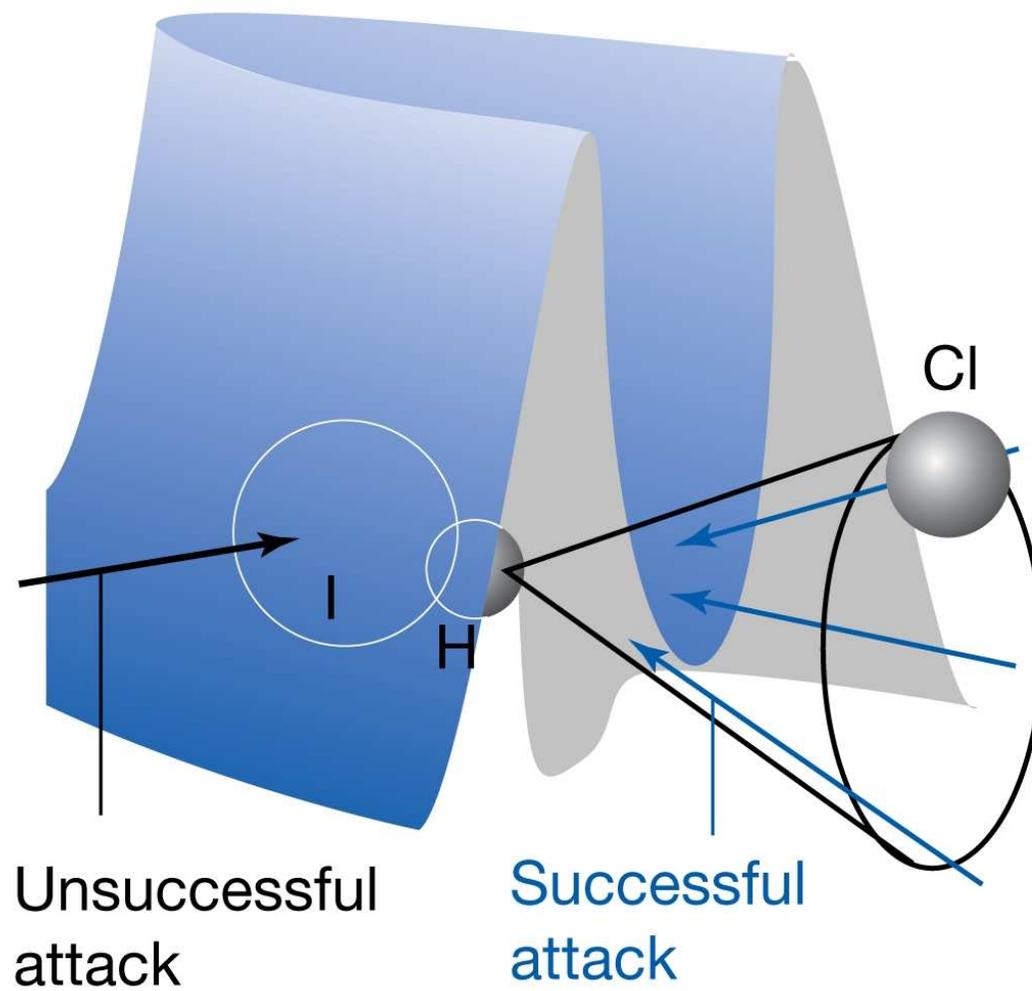


(d)

As mudanças de energia potencial na colisão são anisotrópicas.



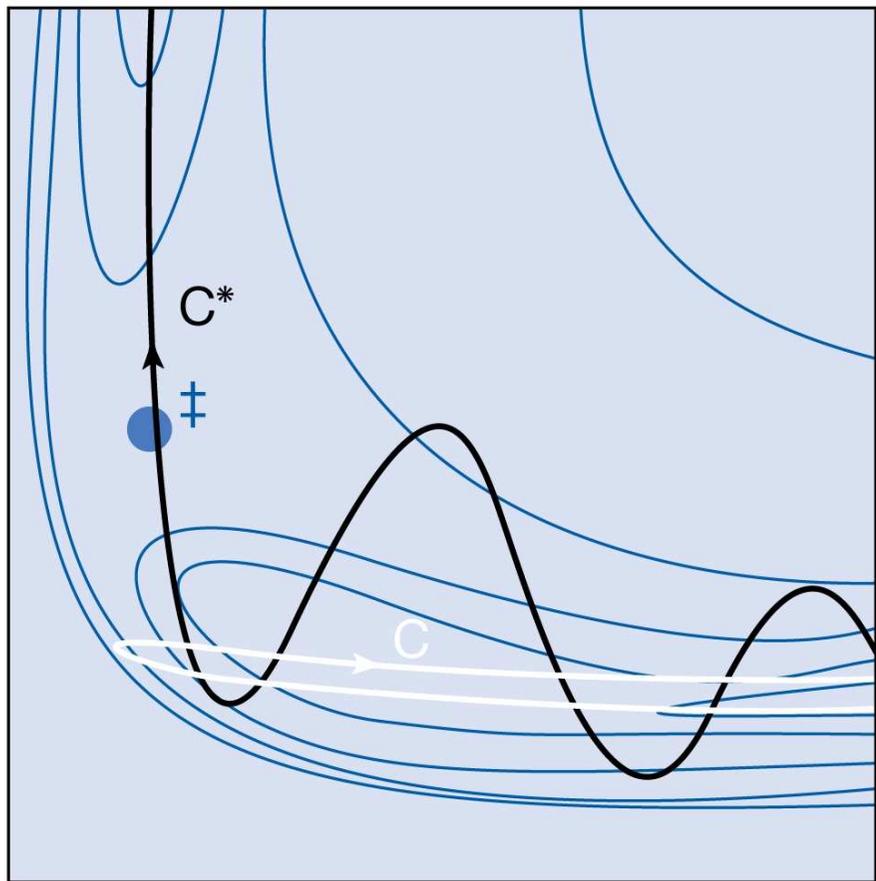
Efeito da geometria
do ataque: reação de
 $\text{HI} + \text{Cl}$



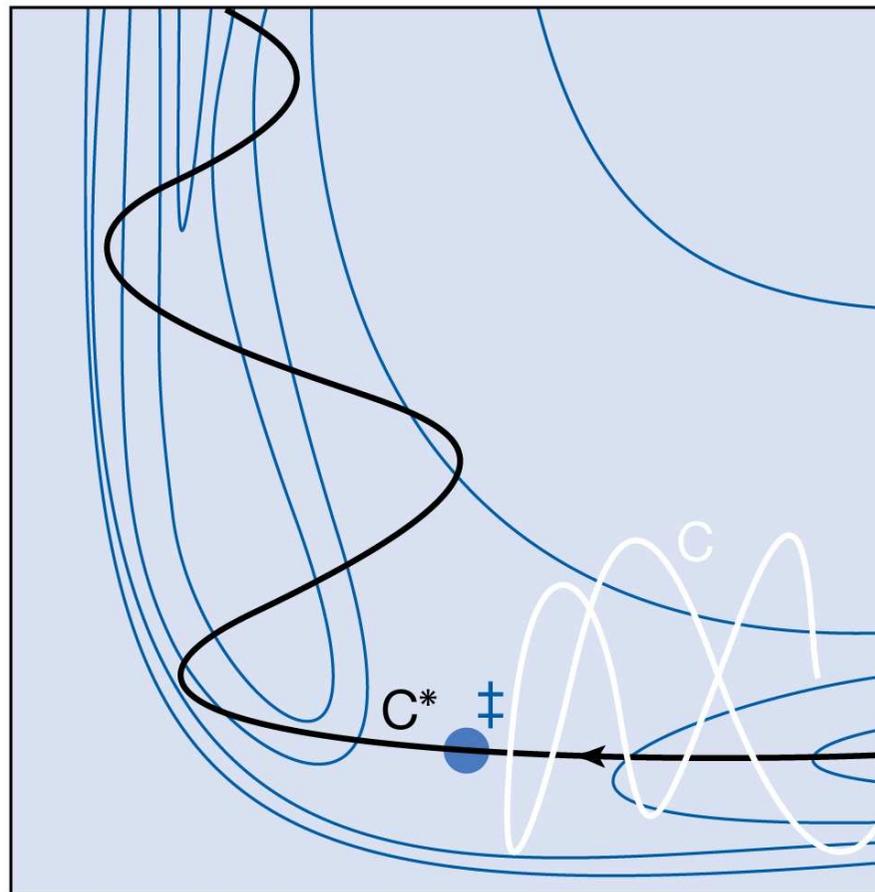
A distribuição da energia nas moléculas influi muito.

Duas moléculas de HI com o dobro da energia de ativação na forma translacional não formam produtos.

Em $F + HCl \rightarrow HF + Cl$, a reação é 5x mais eficaz quando HCl está no primeiro estado vibracional excitado



Superfície repulsiva ←
 Superfície atrativa →

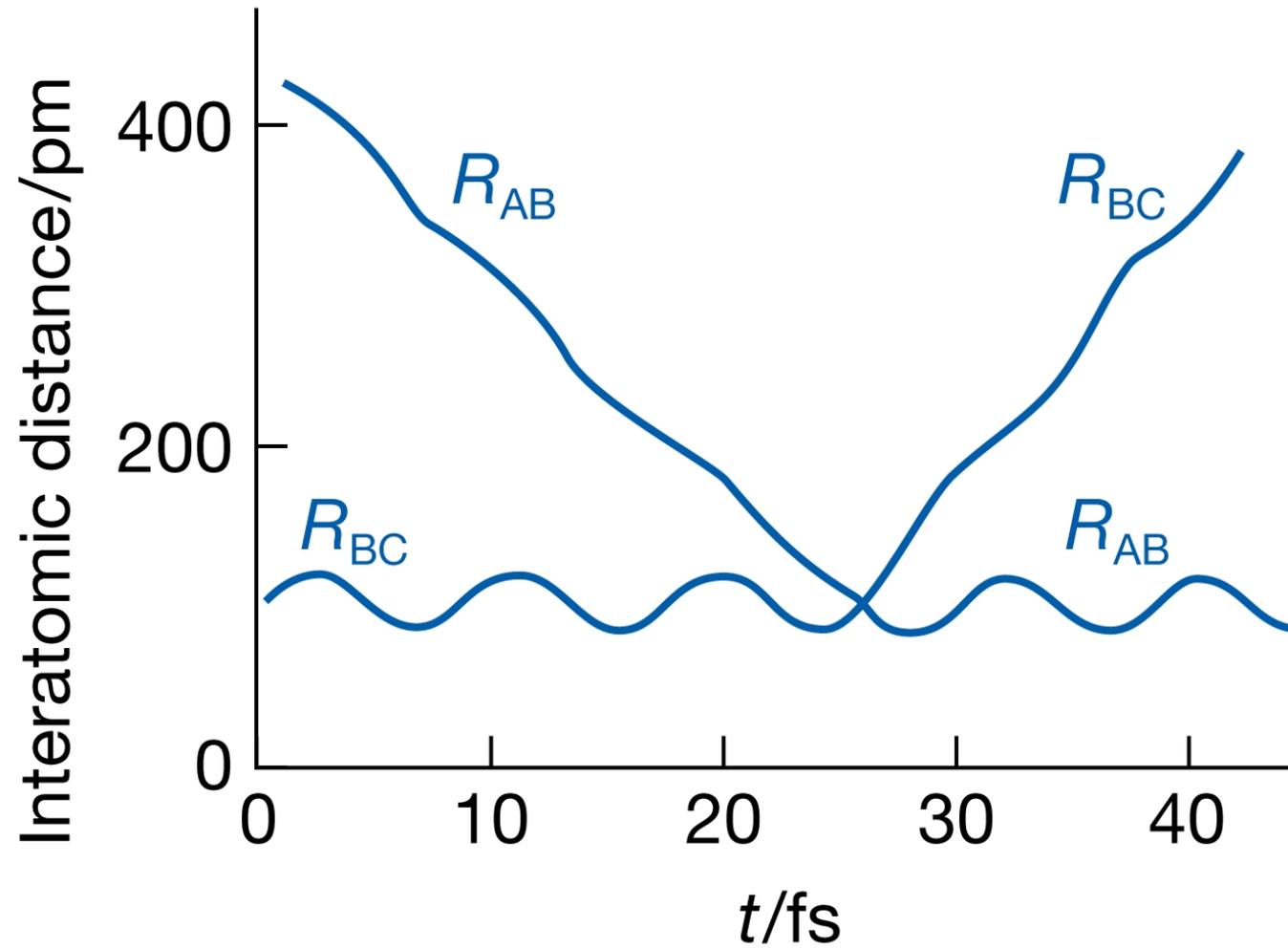


Superfície atrativa ←
 Superfície repulsiva →

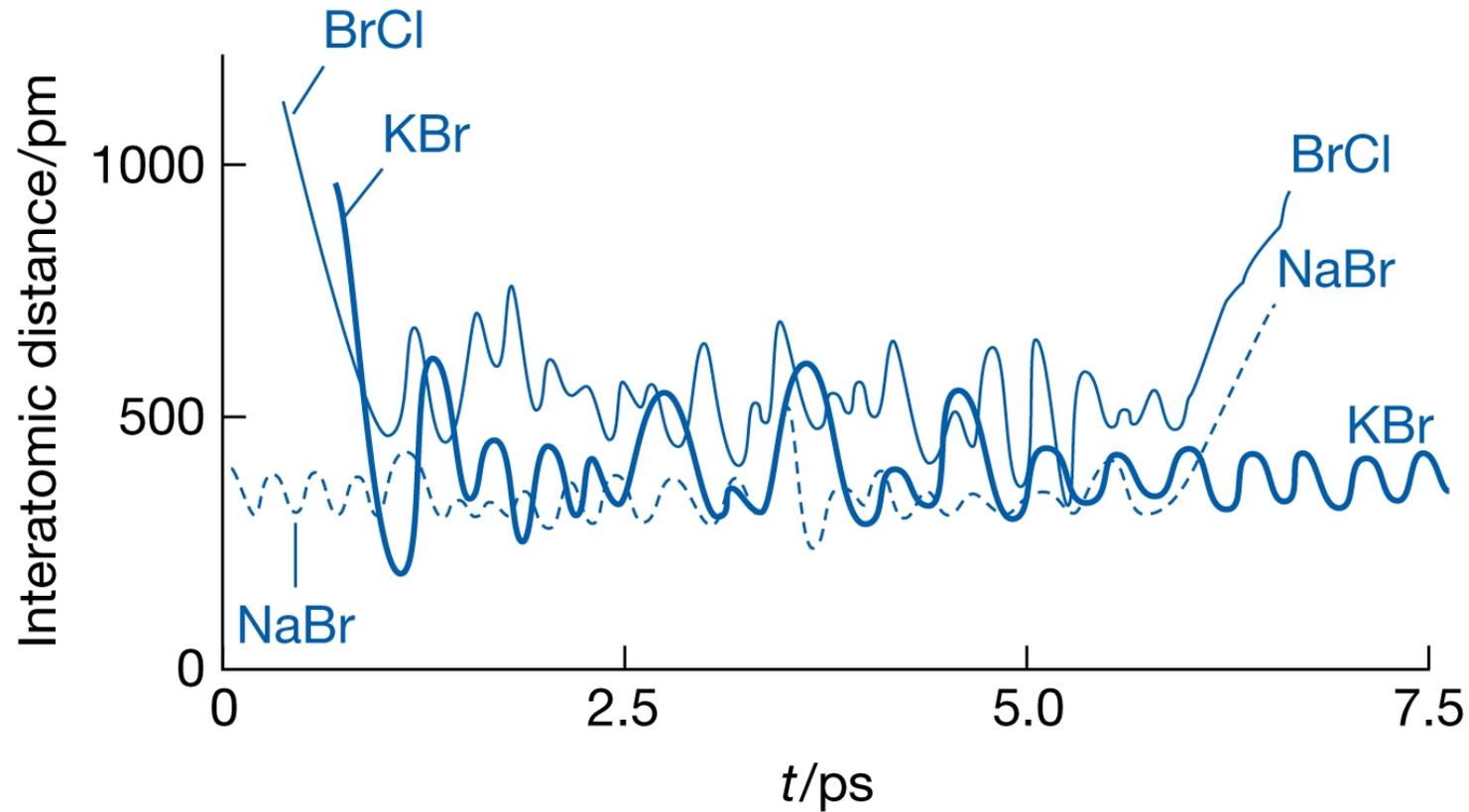
Trajетórias clássicas

- Pode-se calcular a evolução da reação usando-se mecânica clássica, com bastante sucesso.
- As reações podem ser *diretas* ou *complexas*.

Reação direta: $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$



Modo complexo: forma-se complexos ativados que duram aproximadamente 5 ps (15 vibrações).



Resumo

- Teoria de colisões, significado da energia de ativação.
 - Seção de choque de reação e fator estérico.
- Reações em solução: controladas por difusão e por ativação.
 - Constante cinética das reações controladas por difusão.
 - Equação do balanço material.
- Teoria do complexo ativado, a coordenada de reação e o estado de transição
 - Equação de Eyring. Efeito isotópico.

Resumo (cont.)

- Femtoquímica e a observação do complexo ativado.
- As funções lineares de energia livre.
 - A entropia de ativação.
- O efeito cinético salino.
- Superfícies de energia potencial nas reações.
- Trajetórias de reagentes e produtos.
 - Superfícies atrativas e repulsivas.
 - Reações em modo direto e complexo.