

Energia de Ativação

Gabriel Braun



2J.1	A energia de ativação	1
2J.1a	O efeito da temperatura	1
2J.2	Os modelos de reação	2
2J.2a	A teoria das colisões	2
2J.2b	A teoria do estado de transição	4
2J.3	A catálise	5
2J.3a	A atuação dos catalisadores	5
2J.3b	Os catalisadores industriais	6
2J.3c	As enzimas	6

2J.1 A energia de ativação

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

2J.1a O efeito da temperatura

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

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1a)$$

Uma forma alternativa dessa expressão, obtida tomando-se os antilogaritmos de ambos os lados, é

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1b)$$

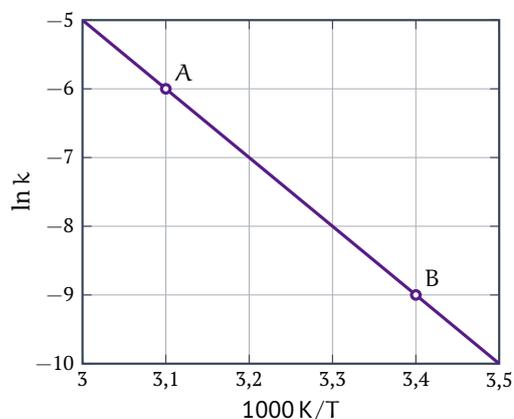
As duas constantes, A e E_a , são conhecidas como parâmetros de Arrhenius da reação e são determinadas experimentalmente. A é chamado de **fator pré-exponencial**, e E_a é a **energia de ativação**. A e E_a são praticamente independentes da temperatura, mas dependem da reação que está sendo estudada. A equação de Arrhenius é aplicável a reações de qualquer ordem.

EX. 2J.1 Cálculo da energia de ativação usando o gráfico $\ln k \times 1/T$

A constante de velocidade da reação de segunda ordem entre bromoetano e íons hidróxido em água,



foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:



Calcule a energia de ativação da reação.

Etapla 1. Calcule o coeficiente angular da reta usando dois pontos no gráfico.

Tomando os pontos A e B:

$$\text{coef. angular} = \frac{-9 - (-6)}{3,4 - 3,1} \times 1000 \text{ K} = -1 \times 10^4 \text{ K}$$

Etapla 2. Calcule a energia de ativação.

Como o coeficiente angular é igual a $-E_a/R$,

$$E_a = -8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (-1 \times 10^4 \text{ K}) = 83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Dizemos que as reações que dão uma linha reta em um gráfico de $\ln k$ contra $1/T$ têm comportamento de Arrhenius. Uma grande variedade de reações tem comportamento de Arrhenius. Por exemplo, os vaga-lumes piscam mais rapidamente em noites mais quentes do que em noites mais frias, e a velocidade dos pulsos é do tipo Arrhenius em uma faixa estreita de temperaturas. Essa observação sugere que as reações bioquímicas responsáveis pelos pulsos de luz têm constantes de velocidade que aumentam com a temperatura de acordo com a Equação 1.

Como a inclinação do gráfico de Arrhenius é proporcional a E_a , segue-se que, *quanto maior for a energia de ativação maior será a variação da constante de velocidade com a temperatura*. As reações que têm energias de ativação baixas (ao redor de 10 kJ mol^{-1} , com gráficos de Arrhenius não muito inclinados) têm velocidades que crescem muito pouco com a temperatura. As reações que têm energias de ativação altas (acima de 60 kJ mol^{-1} , aproximadamente, com gráficos de Arrhenius muito inclinados) têm velocidades que dependem fortemente da temperatura (Figura 1).

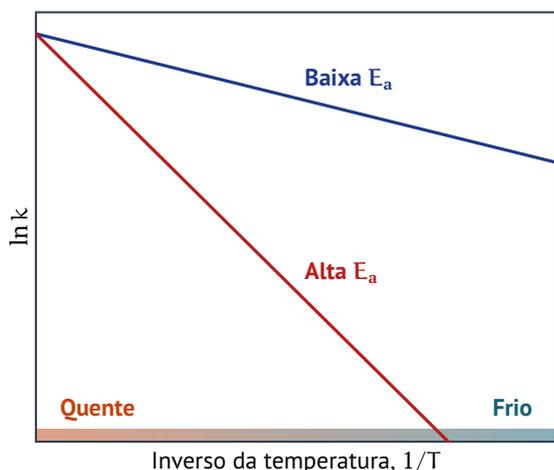


FIG. 2J.1 Variação da constante de velocidade com a temperatura de duas reações que têm energias de ativação diferentes. Quanto maior for a energia de ativação, mais fortemente a constante de velocidade dependerá da temperatura.

A equação de Arrhenius é usada na predição do valor de uma constante de velocidade em uma temperatura a partir de seu valor em outra temperatura.

DEM. 2J.1 Como isso é feito?

As equações de Arrhenius nas duas temperaturas, T_1 e T_2 , quando as constantes de velocidade da reação têm os valores k_1 e k_2 , respectivamente, são

$$\text{Em } T_1: \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\text{Em } T_2: \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Elimine $\ln A$ subtraindo a primeira equação da segunda:

$$\overbrace{\ln k_2 - \ln k_1}^{\ln(k_2/k_1)} = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

A expressão obtida pode ser rearranjada como

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

Essa expressão tem a seguinte interpretação:

- Quando $T_2 > T_1$, o lado direito é positivo, logo $\ln(k_2/k_1)$ é positivo, isto é, $k_2 > k_1$. Isso significa que a constante de velocidade cresce com a temperatura.
- Para valores fixos de T_1 e T_2 , $\ln(k_2/k_1)$ é grande quando E_a for grande. Logo, o aumento da constante de velocidade é grande quando a ativação for grande.

EX. 2J.2 Cálculo da constante de velocidade em uma nova temperatura usando a energia de ativação.

A hidrólise da sacarose é uma parte do processo digestivo. A constante de velocidade é $k = 1 \text{ mL mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 37°C (temperatura normal do corpo). A energia de ativação da reação é 100 kJ mol^{-1} .

Calcule a constante de velocidade da hidrólise da sacarose em 37°C .

Etapa 1. Calcule a razão entre as constantes de velocidade.

$$\text{De } \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right):$$

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{1 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{310 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right) = 0,27$$

Tomando-se os antilogaritmos:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-0,27} = 0,76$$

Etapa 2. Calcule a constante de velocidade a 35°C .

$$k_2 = 1 \text{ mL mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 0,76 = 0,76 \text{ mL mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Usa-se um gráfico de Arrhenius de $\ln k$ versus $1/T$ para determinar os parâmetros de Arrhenius de uma reação. Uma energia de ativação grande significa que a constante de velocidade é muito sensível a mudanças de temperatura.

2J.2 Os modelos de reação

2J.2a A teoria das colisões

Qualquer modelo de como as reações ocorrem em nível molecular tem de levar em conta a dependência das constantes de velocidade em relação à temperatura, como expresso na equação de Arrhenius. Ele deve, ainda, mostrar o significado dos parâmetros de Arrhenius A e E_a . Como as reações em fase gás são conceitualmente mais simples do que as reações em solução, elas serão consideradas inicialmente.

Em primeiro lugar, imagine que uma reação só pode ocorrer se os reagentes se encontram. O encontro de duas moléculas em um gás é uma *colisão*, e o modelo obtido com base nessas considerações é chamado de **teoria das colisões**. Nesse modelo, as moléculas se comportam como bolas de bilhar defeituosas: quando elas colidem em velocidades baixas, elas ricocheteiam, mas podem se despedaçar quando o impacto tem energia muito alta. De modo análogo, se duas moléculas colidem com energia cinética abaixo de um certo valor, elas simplesmente ricocheteiam. Se elas se encontram com energia superior a esse valor, ligações químicas podem se quebrar e novas ligações podem se formar. A energia cinética mínima necessária para a reação é a energia de ativação, E_{min} .

Para estabelecer uma teoria quantitativa baseada nessa representação qualitativa, é preciso saber a frequência com que as moléculas colidem e a fração das colisões que têm pelo menos a

energia E_{\min} necessária para que a reação ocorra. A frequência de colisão (o número de colisões por segundo) entre as moléculas A e B em um gás, na temperatura T, pode ser calculada com o uso do modelo cinético de um gás:

$$\text{frequência de colisões} = \sigma v N_A^2 [A][B] \quad (3)$$

em que N_A é a constante de Avogadro e σ é a **seção transversal de colisão**, a área que uma molécula mostra como alvo durante a colisão. Quanto maior for a seção transversal de colisão, maior é a frequência de colisões, porque as moléculas maiores são alvos mais fáceis do que moléculas pequenas. A quantidade v_{rel} é a **velocidade média relativa**, isto é, a velocidade média com que as moléculas se aproximam em um gás. A velocidade média relativa é proporcional à velocidade média quadrática do gás.

O outro fator a ser considerado é a fração das moléculas que colidem com energia cinética igual ou maior do que uma certa energia mínima, E_{\min} , porque só essas colisões de maior energia podem levar à reação. Como a energia cinética é proporcional ao quadrado da velocidade, essa fração pode ser obtida pelo uso da distribuição de velocidades de Maxwell. A Figura 2 mostra o tipo de resultado que devemos esperar. Como a área sombreada sob a curva azul indica, muito poucas moléculas têm, em uma determinada reação em temperaturas baixas, energia cinética suficiente para reagir. Em temperaturas mais elevadas, a fração de moléculas que podem reagir é muito maior, como se pode ver pela área sombreada sob a curva vermelha. Essa fração precisa ser incorporada ao modelo.

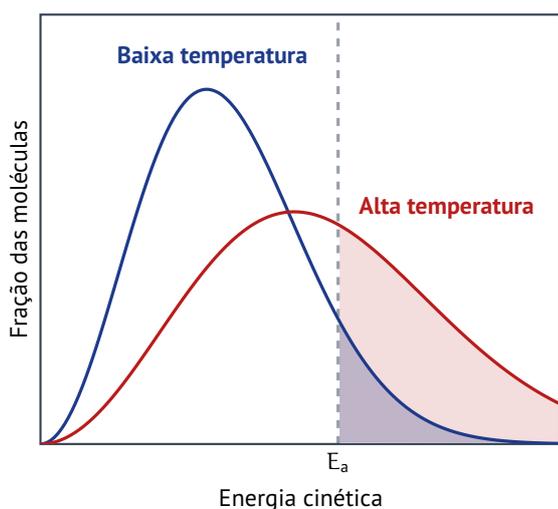


FIG. 2J.2 A fração de moléculas que colide com a energia cinética igual a, no mínimo, um certo valor, E_a , é dada pelas áreas sombreadas sob cada curva. Note que a fração aumenta rapidamente quando a temperatura aumenta.

Para determinar como a fração das moléculas que colidem com energia igual a pelo menos E_{\min} afeta a velocidade da reação, é preciso lembrar que, na temperatura T, a fração de colisões com, no mínimo, energia E_{\min} é igual a $e^{-E_{\min}/RT}$.

$$\text{fração com } (E \geq E_{\min}) = e^{-E_{\min}/RT} \quad (4)$$

A velocidade da reação é o produto desse fator pela frequência de colisão:

$$v = \sigma v N_A^2 [A][B] \times e^{-E_{\min}/RT}$$

A lei de velocidade de uma reação que depende de colisões entre A e B é $v = k[A][B]$, em que k é a constante de velocidade. Portanto, a expressão da constante de velocidade é

$$k = \sigma v N_A^2 \times e^{-E_{\min}/RT} \quad (5)$$

Comparando a Equação 5 com a Equação 1b, podemos identificar o termo $\sigma v N_A^2$ como o fator pré-exponencial, A, e E_{\min} como a energia de ativação, E_a . Isto é:

- O fator pré-exponencial, A, é uma medida da velocidade com que as moléculas colidem.
- A energia de ativação, E_a , é a energia cinética (molar) mínima necessária para que uma colisão leve à reação.

Agora está claro por que certas reações termodinamicamente espontâneas não ocorrem em uma velocidade mensurável: suas energias de ativação são tão altas que muito poucas colisões levam à reação. Embora as moléculas estejam colidindo umas com as outras bilhões de vezes por segundo, uma mistura de oxigênio e hidrogênio pode sobreviver por anos. A energia de ativação para a produção de radicais é muito alta, e nenhum radical se forma até que uma centelha ou chama entre em contato com a mistura.

A dependência da constante de velocidade da temperatura, sua sensibilidade à energia de ativação e o fato de que a constante de equilíbrio é igual à razão entre as constantes de velocidade das reações direta e inversa nos dão uma explicação cinética da variação da constante de equilíbrio com a temperatura. Para ver o que está envolvido, um **perfil de reação**, usado para representar as mudanças de energia que ocorrem durante uma reação, é elaborado (Figuras 3 e 4).

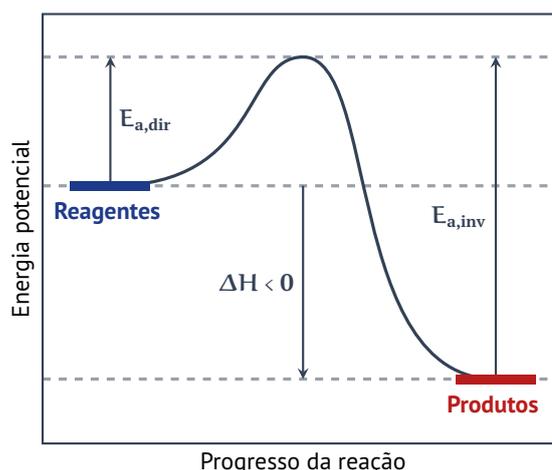


FIG. 2J.3 A energia de ativação de uma reação **endotérmica** é maior na direção direta do que na inversa, de modo que a velocidade da reação direta é mais sensível à temperatura e o equilíbrio se desloca para os produtos quando a temperatura aumenta.

Então, com o diagrama e lembrando que uma energia de ativação alta indica alta sensibilidade da constante de velocidade com a variação de temperatura, as seguintes conclusões são obtidas:

- Se a reação é endotérmica na direção direta, a energia de ativação é maior na direção direta do que na direção inversa.

A energia de ativação maior implica que a constante de velocidade da reação direta depende mais fortemente da temperatura do que a constante de velocidade da reação inversa. Portanto, quando a temperatura aumenta, a constante de velocidade da reação direta aumenta mais do que a da reação inversa. Como resultado, $K_{\text{eq}} = k_{\text{direta}}/k_{\text{inversa}}$ aumenta, e os produtos são favorecidos.

- Se a reação é exotérmica na direção direta, a energia de ativação é menor na direção direta do que na direção inversa.

Neste caso, a energia de ativação menor implica que a constante de velocidade da reação direta depende menos fortemente da temperatura do que a constante de velocidade da reação inversa.

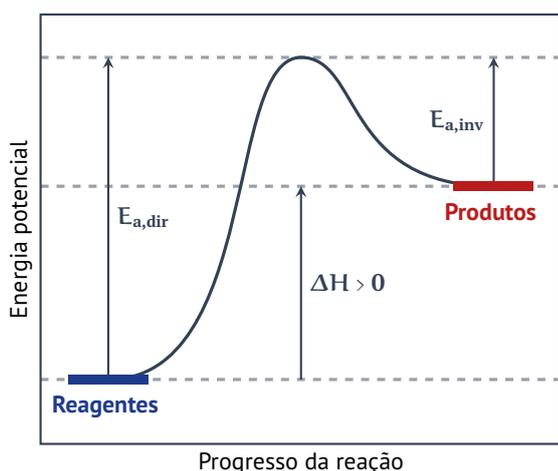


FIG. 2J.4 O oposto é verdadeiro para uma reação **exotérmica**, e a reação inversa é mais sensível à temperatura. Neste caso, o equilíbrio se desloca na direção dos reagentes, quando a temperatura aumenta.

Portanto, quando a temperatura aumenta, $K_{eq} = k_{direta}/k_{inversa}$ diminui, e a formação dos produtos é desfavorecida. Ambas as conclusões estão de acordo com o princípio de Le Chatelier.

Sempre que um modelo é desenvolvido, ele deve ser avaliado com base na consistência com resultados experimentais. No caso presente, experimentos cuidadosos mostraram que o modelo de colisões não é completo porque a constante de velocidade experimental é normalmente menor do que a prevista pela teoria das colisões. O modelo pode ser melhorado levando em conta que a orientação relativa das moléculas que colidem também pode ser importante. A dependência na direção relativa é chamada de exigência estérica da reação. Ela é normalmente levada em conta introduzindo-se um fator empírico, P , chamado de fator estérico, e alterando a Equação 5 para

$$k = P \times \sigma v N_A^2 \times e^{-E_{min}/RT} \quad (6)$$

De acordo com a teoria das colisões das reações em fase gás, uma reação só ocorre se as moléculas dos reagentes colidem com uma energia cinética no mínimo igual à energia de ativação e se elas o fazem com a orientação correta.

2J.2b A teoria do estado de transição

Embora a teoria das colisões se aplique às reações em fase gás, alguns de seus conceitos podem ser ampliados para explicar por que a equação de Arrhenius também se aplica a reações em solução. Em solução, as moléculas não correm velozmente pelo espaço e colidem, mas se movem juntamente com as moléculas de solvente e permanecem nas vizinhanças umas das outras por períodos relativamente longos. A teoria mais geral que explica esse comportamento (e as reações em fase gás), é chamada de **teoria do estado de transição**. Essa teoria aperfeiçoa a teoria das colisões ao sugerir um modo de calcular a constante de velocidade mesmo quando as exigências estéricas são significativas.

Na teoria do estado de transição, duas moléculas se aproximam e se deformam quando chegam muito perto uma da outra. Na fase gás, o encontro e a deformação equivalem à *colisão* da teoria das colisões. Em solução, a aproximação é uma trajetória em zigue-zague entre moléculas de solvente, e a deformação pode não ocorrer até que as duas moléculas de reagentes tenham se encontrado e recebido um *chute* particularmente vigoroso das moléculas do solvente que estão ao redor. Nos dois casos, a colisão ou o *chute* não desfazem as moléculas imediatamente. Em vez disso,

o encontro leva à formação de um **complexo ativado**, um arranjo das duas moléculas que pode prosseguir na direção dos produtos ou se separar para restabelecer os reagentes não modificados.

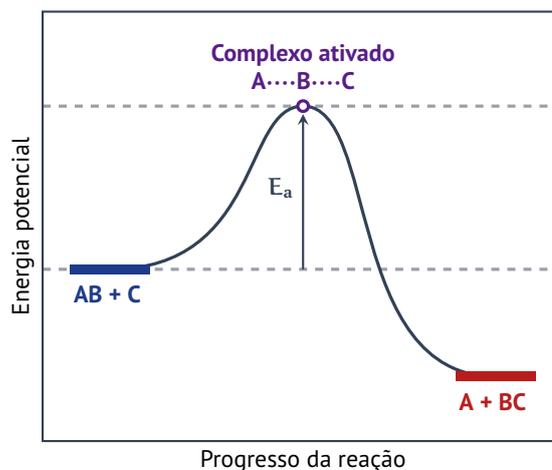


FIG. 2J.5 Na teoria do estado de transição de velocidades de reações, supõe-se que a energia potencial aumenta quando as moléculas de reagentes se aproximam e atinge o máximo quando elas formam o complexo ativado. Ela então decresce à medida que os átomos se rearranjam no padrão de ligações característico dos produtos, que então se separam. Somente as moléculas que têm energia suficiente podem atravessar a barreira e reagir para formar produtos.

No complexo ativado, as ligações originais se esticaram e enfraqueceram, e as novas ligações só estão parcialmente formadas. Por exemplo, na reação de transferência de próton entre o ácido fraco HCN e a água, o complexo ativado pode ser representado como uma molécula de HCN, com o átomo de hidrogênio envolvido no processo de formação de uma ligação hidrogênio com o átomo de oxigênio de uma molécula de água e colocado a meio caminho entre as duas moléculas. Nesse ponto, o átomo de hidrogênio poderia voltar a formar HCN ou transformar-se em H_3O^+ .

Na teoria do estado de transição, a energia de ativação é uma medida da energia do complexo ativado em relação aos reagentes. O perfil de reação da Figura 5 mostra como a energia potencial total varia à medida que os reagentes se aproximam, encontram-se, formam o complexo ativado e prosseguem na direção dos produtos. Um perfil de reação mostra a energia potencial dos reagentes e produtos, com a energia total dependendo de sua posição relativa, não de sua velocidade. Considere o que acontece quando os reagentes se aproximam com uma determinada energia cinética. Quando eles se aproximam, perdem energia cinética e sobem o lado esquerdo da barreira (em outras palavras, suas energias potenciais aumentam devido à repulsão resultante da aproximação e da distorção de suas ligações). Se os reagentes têm energia cinética inferior a E_a , eles não atingem o topo da barreira de potencial e *rolam* de volta pelo lado esquerdo, separando-se. Se eles têm energia cinética no mínimo igual a E_a , podem formar o complexo ativado, passar o topo da barreira, um arranjo específico de átomos conhecidos como **estado de transição**, e *rolar* pelo outro lado, onde se separam como produtos.

Na teoria do estado de transição, uma reação só ocorre se duas moléculas adquirem energia suficiente, talvez do solvente ao redor, para formar um complexo ativado e atravessar o estado de transição no topo de uma barreira de energia.

2J.3 A catálise

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

2J.3a A atuação dos catalisadores

Um catalisador acelera uma reação fornecendo um caminho alternativo — um mecanismo de reação diferente — entre reagentes e produtos. Esse novo caminho tem energia de ativação mais baixa do que o caminho original (Figura 6). Na mesma temperatura, uma fração maior de moléculas de reagente pode cruzar a barreira mais baixa da trajetória catalisada e se converter em produtos do que ocorreria na ausência do catalisador. Embora a reação ocorra mais rapidamente, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio. Ambas as reações, direta e inversa, são aceleradas no caminho catalisado, o que deixa a constante de equilíbrio inalterada.

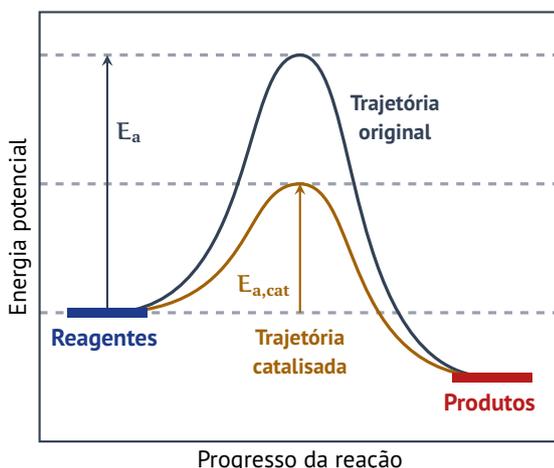
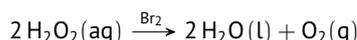
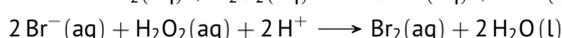


FIG. 2J.6 O catalisador permite uma nova trajetória de reação com energia de ativação mais baixa, o que faz com que mais moléculas de reagente cruzem a barreira e formem produtos. A reação reversa também é acelerada e, por isso, a composição do equilíbrio não é afetada.

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

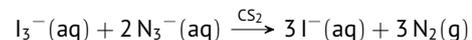


Na ausência de bromo ou de outro catalisador, uma solução de peróxido de hidrogênio pode ser armazenada por um longo tempo em temperatura normal. No entanto, bolhas de oxigênio formam-se rapidamente assim que uma gota de bromo é adicionada. Acredita-se que o papel do bromo nessa reação é a redução a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



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

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

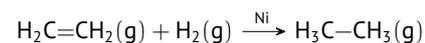


A lei de velocidade experimental para essa reação é

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

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

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



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

EX. 2J.3 Cálculo do efeito de um catalisador na velocidade de reação

A energia de ativação da decomposição do peróxido de hidrogênio é 75 kJ mol^{-1} . Na presença do catalisador óxido de ferro, a energia de ativação da decomposição foi 35 kJ mol^{-1} .

Calcule o aumento na velocidade de decomposição em 25°C na presença do catalisador se os outros parâmetros do processo se mantêm inalterados.

Etapa 1. Calcule a razão entre as constantes cinéticas

De $k = A e^{-E_a/RT}$:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A e^{-E_{a2}/RT}}{A e^{-E_{a1}/RT}} = e^{-(E_{a2}-E_{a1})/RT}$$

Logo, com

$$\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT} = \frac{(35 - 75) \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -16,2$$

A razão das constantes de velocidade é

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{16,2} = 10^7$$

A velocidade é dez milhões de vezes maior.

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

2J.3b Os catalisadores industriais

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

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

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

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

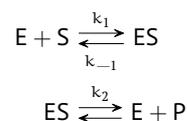
2J.3c As enzimas

As células vivas contêm milhares de tipos diferentes de catalisadores, cada um dos quais é necessário à vida. Muitos desses catalisadores são proteínas chamadas de enzimas, moléculas muito grandes que têm um sítio ativo semelhante a uma cavidade onde a reação acontece. O **substrato**, a molécula sobre a qual a enzima age, encaixa-se na cavidade como uma chave se encaixa em uma fechadura. No entanto, ao contrário de uma fechadura comum, a molécula de proteína se distorce ligeiramente quando a molécula de substrato se aproxima, e sua capacidade em realizar a distorção correta também determina se a *chave* irá servir. Esse refinamento do modelo original chave-fechadura é conhecido como **mecanismo de ajuste induzido** da ação enzimática.

Uma vez no sítio ativo, o substrato reage. O produto é liberado para uso na etapa seguinte, que é controlada por outra enzima, e a molécula da enzima original fica livre para receber a próxima

molécula de substrato. Um exemplo de enzima é a amilase, que existe na boca humana. A amilase da saliva ajuda a transformar o amido dos alimentos em glicose, que é mais facilmente digerida. Se você mastigar um biscoito por tempo suficiente, poderá notar que o sabor adocicado aumenta progressivamente.

A cinética das reações enzimáticas foi estudada pela primeira vez pelos químicos Leonor Michaelis e Maud Menten no início do século XX. Eles descobriram que, quando a concentração do substrato é baixa, a velocidade de uma reação catalisada por uma enzima aumenta com a concentração do substrato. No entanto, quando a concentração do substrato é alta, a velocidade da reação depende apenas da concentração da enzima. No **mecanismo de Michaelis-Menten** da reação enzimática, a enzima E se liga irreversivelmente ao substrato S, formando o complexo ligado ES. O complexo se decompõe com uma cinética de primeira ordem, liberando a enzima para agir novamente:



Quando a lei de velocidade total é determinada, encontra-se

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]} \quad (1a)$$

em que $[E]_0$ é a concentração total de enzima (ligada e não ligada) e a **constante de Michaelis**, K_M , é

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (1b)$$

Quando a concentração de substrato é muito grande, $[S] \gg K_M$, a velocidade é máxima:

$$v_{\max} = k_2[E]_0$$

Assim, a Equação 3 pode ser reescrita como:

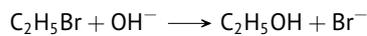
$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]} \quad (1c)$$

Uma forma de envenenamento biológico reproduz o efeito do chumbo em um conversor catalítico. A atividade das enzimas é destruída se um substrato estranho se liga muito fortemente ao sítio de reação, porque o sítio é bloqueado e deixa de estar disponível para o substrato. Como resultado, a cadeia de reações bioquímicas da célula para e a célula morre. Os **agentes nervosos** atuam bloqueando as reações controladas por enzimas que permitem a transmissão de impulsos nervosos pelos nervos. O arsênio age de modo semelhante. Após ingestão de Arsênio(V), na forma de íons arsenato (AsO_4^{2-}), ocorre redução a Arsênio(III), que se liga a enzimas e inibe suas ações. Contudo, nem toda intoxicação por enzimas é prejudicial. As enzimas da família das ciclo-oxigenases são responsáveis pela produção de prostaglandinas e tromboxanos, que são precursores de processos inflamatórios. Em pacientes com artrite crônica, essas enzimas são extremamente reativas, o que causa inflamações dolorosas nas articulações. A aspirina, (ácido acetil-salicílico), reduz a inflamação reagindo irreversivelmente com as ciclo-oxigenases, interrompendo a atividade catalítica.

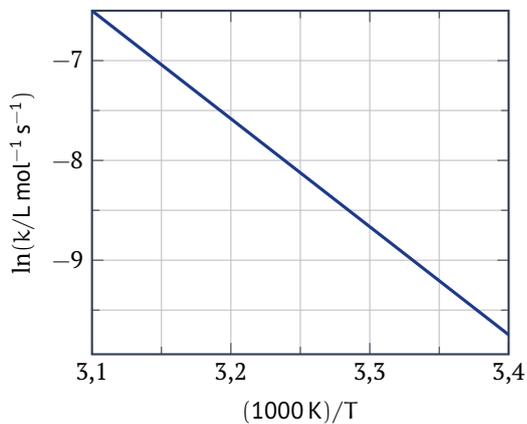
As enzimas são catalisadores biológicos cuja função é modificar moléculas de substrato e promover reações

Nível I

2J.01 A constante de velocidade da reação de segunda ordem entre bromo-etano e íons hidróxido em água formando etanol:



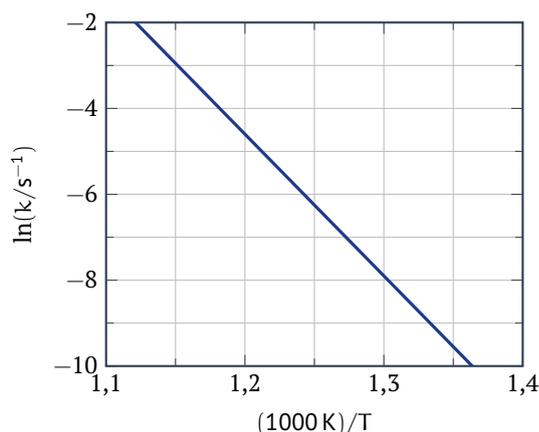
foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

- A** 50 kJ mol⁻¹ **B** 60 kJ mol⁻¹ **C** 70 kJ mol⁻¹
D 80 kJ mol⁻¹ **E** 90 kJ mol⁻¹

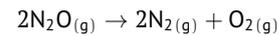
2J.02 A constante de velocidade da conversão de ciclopropano em propeno foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:



Assinale a alternativa que mais se aproxima da constante cinética da reação a 600 °C.

- A** 0,011 s⁻¹ **B** 0,016 s⁻¹ **C** 0,023 s⁻¹
D 0,034 s⁻¹ **E** 0,05 s⁻¹

2J.03 A constante de velocidade da reação de primeira ordem:

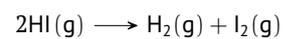


é 0,76 s⁻¹ a 1000 K e 0,87 s⁻¹ a 1030 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

- A** 10 kJ mol⁻¹ **B** 20 kJ mol⁻¹ **C** 30 kJ mol⁻¹
D 40 kJ mol⁻¹ **E** 50 kJ mol⁻¹

2J.04 A constante de velocidade da reação de segunda ordem:



é $2,4 \times 10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 575 K e $6,0 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 630 K.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação para essa reação.

- A** 158 kJ mol⁻¹ **B** 167 kJ mol⁻¹ **C** 176 kJ mol⁻¹
D 185 kJ mol⁻¹ **E** 194 kJ mol⁻¹

2J.05 Considere as proposições a respeito da cinética de reações bimoleculares.

- A constante cinética é proporcional à frequência de colisões entre as moléculas dos reagentes.
- A constante cinética é proporcional à velocidade média das moléculas.
- A constante cinética é proporcional à seção transversal de colisão, a área que uma molécula mostra como alvo durante a colisão.
- A constante cinética é proporcional ao número de moléculas cuja energia cinética relativa é maior ou igual à energia de ativação da reação.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1, 2 e 3 **B** 1, 2 e 4 **C** 1, 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

2J.06 Considere as ações em um reator onde é conduzida a dimerização do NO₂ em fase gasosa.

- Condução da reação em um solvente orgânico.
- Redução do volume do recipiente.
- Aumento da temperatura.
- Adição de catalisador.

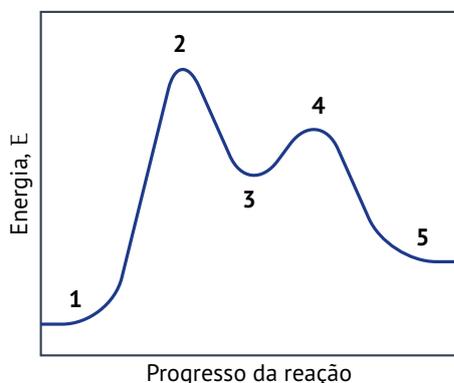
Assinale a alternativa que relaciona as ações que resultariam na mudança da constante cinética da reação.

- A** 1 e 3 **B** 1 e 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

2J.07 Considere a reação catalisada descrita pelo mecanismo:



O perfil energético é:



Assinale a alternativa *correta*.

- A** Os intermediários de reação são representados por 2 e 3 e equivalem, respectivamente, aos compostos BC e AC.
- B** Os reagentes, representados por 1, são os compostos A e D.
- C** O complexo ativado representado por 4 tem estrutura A...C...D.
- D** O produto, representado por 5, é único e equivale ao composto CD.
- E** A presença do catalisador A torna a reação exotérmica.

2J.08 A energia de ativação para a decomposição do iodeto de hidrogênio formando gás hidrogênio e o iodo molecular em meio homogêneo é 183,9 kJ em meio homogêneo, e 96,2 kJ mol⁻¹ quando ocorre na superfície de um fio de ouro.

Assinale a alternativa *correta*.

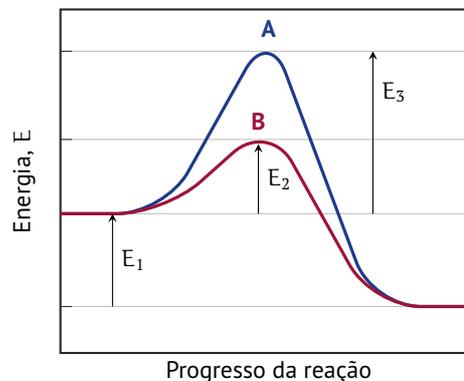
- A** A velocidade da reação no meio homogêneo é igual a da mesma reação realizada no meio heterogêneo.
- B** A velocidade da reação no meio homogêneo diminui com o aumento da temperatura.
- C** A velocidade da reação no meio heterogêneo independe da concentração inicial de iodeto de hidrogênio.
- D** A velocidade da reação na superfície do ouro aumenta com o aumento da área superficial do ouro.
- E** A constante de velocidade da reação realizada no meio homogêneo é igual a da mesma reação realizada no meio heterogêneo.

2J.09 A energia de ativação da decomposição do peróxido de hidrogênio em 25 °C é 75,3 kJ mol⁻¹. Na presença de um catalisador óxido de ferro, a energia de ativação da decomposição foi 32,8 kJ mol⁻¹.

Assinale a alternativa que mais se aproxima de quanto aumenta a velocidade de decomposição na presença do catalisador se os outros parâmetros do processo se mantêm inalterados.

- A** $2,8 \times 10^3$
- B** $2,8 \times 10^4$
- C** $2,8 \times 10^5$
- D** $2,8 \times 10^6$
- E** $2,8 \times 10^7$

2J.10 Considere o perfil energético de uma reação na presença e ausência de catalisador.



Assinale a alternativa *correta*.

- A** A curva A representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.
- B** A curva B representa a reação catalisada, que ocorre com absorção de calor.
- C** A curva A representa a reação catalisada com energia de ativação dada por $E_1 + E_2$.
- D** A curva B representa a reação não catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por $E_3 + E_1$.
- E** A curva A representa a reação catalisada, que ocorre com liberação de calor e a sua energia de ativação é dada por E_2 .

2J.11 Considere as proposições.

1. Uma reação química realizada com a adição de um catalisador é denominada heterogênea se existir uma superfície de contato visível entre os reagentes e o catalisador.
2. A ordem de qualquer reação química em relação à concentração do catalisador é zero.
3. A energia livre de uma reação química realizada com a adição de um catalisador é menor que a da reação não catalisada.
4. Um dos produtos de uma reação química pode ser o catalisador dessa mesma reação.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1
- B** 4
- C** 1 e 4
- D** 1, 2 e 4
- E** 1, 3 e 4

2J.12 A velocidade de uma reação aumenta por um fator de 1000 na presença de um catalisador em 25 °C. A energia de ativação do percurso original é 98 kJ mol⁻¹.

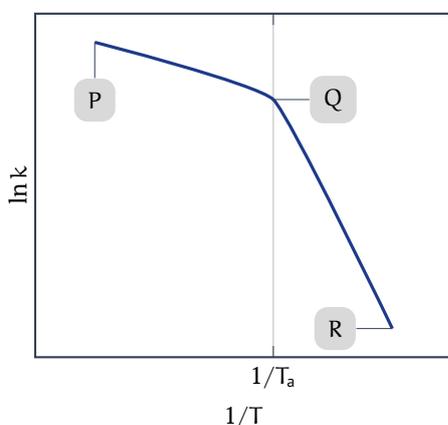
Assinale a alternativa que mais se aproxima da energia de ativação da reação catalisada.

- A** 54 kJ mol^{-1} **B** 63 kJ mol^{-1} **C** 72 kJ mol^{-1}
D 81 kJ mol^{-1} **E** 90 kJ mol^{-1}

2J.13 O DNA é o carregador primário da informação genética em organismos vivos. O DNA perde a sua atividade pelo desenrolamento da sua estrutura de dupla hélice. Esse é um processo de primeira ordem com energia de ativação de 400 kJ mol^{-1} , integralmente utilizada no rompimento de ligações de hidrogênio, de 5 kJ mol^{-1} . Na temperatura fisiológica, 37°C , a meia-vida do desenrolamento é de 1045 min.

- a. **Determine** o número de ligações de hidrogênio que devem ser rompidas para desativar o DNA.
b. **Determine** a meia-vida para o desenrolamento a 44°C .

2J.14 A constante de velocidade de uma reação foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:



Considere as proposições.

- O trecho P-Q é referente à reação direta, enquanto o trecho Q-R se refere à reação inversa.
- Para temperaturas menores que T_a , o mecanismo controlador da reação em questão difere daquele para temperaturas maiores que T_a .
- A energia de ativação da reação no trecho P-Q é menor que a no trecho Q-R.
- A energia de ativação da reação direta é menor que a da reação inversa.

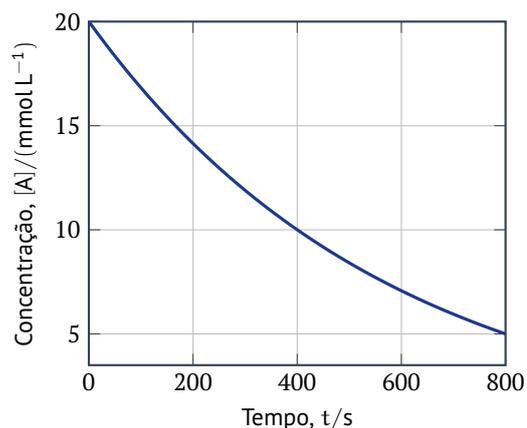
Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 2 **B** 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 2, 3 e 4

2J.15 A constante de velocidade da reação de decomposição de um composto A foi medida em várias temperaturas, com os seguintes resultados:

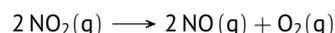
T/ $^\circ\text{C}$	25	45	55	65
k/s $^{-1}$	$3,2 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$

Uma solução contendo $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de A foi adicionada a um reator em temperatura T, e a concentração de A foi monitorada.



- a. **Determine** a energia de ativação da reação.
b. **Determine** a ordem da reação.
c. **Determine** a constante cinética em temperatura T.

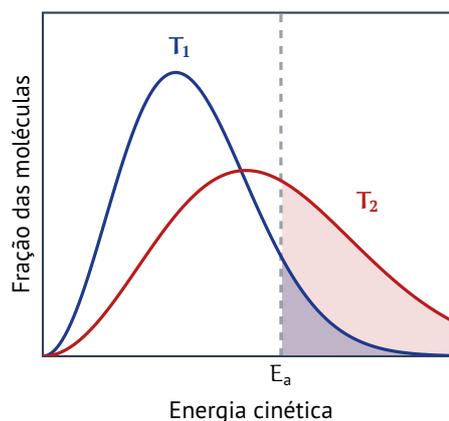
2J.16 Considere a reação elementar de decomposição do dióxido de nitrogênio gasoso:



A reação possui energia de ativação de 110 kJ mol^{-1} e constante de velocidade $2,8 \times 10^{-12} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 273 K . Em um experimento, $2,5 \text{ atm}$ de dióxido de nitrogênio são adicionados em um recipiente a 500 K .

- a. **Determine** a constante de velocidade para a decomposição do dióxido de nitrogênio a 500 K .
b. **Determine** o tempo necessário para que a pressão total do recipiente aumente para 3 atm .

2J.17 Considere a distribuição de velocidades para os reagentes de uma reação em duas temperaturas.



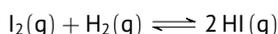
Considere as proposições.

- A constante de equilíbrio da reação é igual em T_1 e em T_2 .
- A velocidade da reação é menor em T_1 do que em T_2 .
- A constante de velocidade da reação é igual em T_1 e em T_2 .
- Em T_1 , há menos moléculas com energia suficiente para a reação do que em T_2 .

Assinale a alternativa que relaciona as proposições corretas.

- A 2 B 4 C 2 e 4
D 1, 2 e 4 E 2, 3 e 4

2J.18 Considere a reação



Essa reação é conduzida em um reator na presença e ausência de catalisador.

- a. **Esboce** o gráfico da velocidade da reação direta e inversa em função do tempo na presença e ausência do catalisador.
b. **Esboce** o gráfico das concentrações dos reagentes e produtos na presença e ausência do catalisador.

2J.19 O estudo da cinética da reação



forneceu os dados:

Expt.	T/K	$[\text{SO}_2]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$[\text{O}_3]/\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	$v_0/\frac{\text{mmol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$
1	250	250	400	118
2	250	250	200	118
3	250	750	200	1062
4	400	500	300	1425

- a. **Determine** a lei de velocidade da reação.
b. **Determine** a energia de ativação dessa reação.

2J.20 Em sistemas envolvendo reações paralelas, a seletividade é definida como a razão entre as taxas de geração dos produtos de interesse e dos secundários. Considere um sistema onde uma mesma substância pode reagir formando um produto de interesse ou um produto secundário.

- A A seletividade independe da concentração inicial de reagente.
B A seletividade independe da ordem das reações de formação do produto de interesse e dos secundários.
C A seletividade é maior no início da reação quando a ordem da reação de formação dos produtos de interesse é igual à do secundário.
D A seletividade é menor no fim da reação quando a ordem da reação de formação dos produtos de interesse é menor que a do secundário.
E A seletividade é maior no início da reação quando a ordem da reação de formação dos produtos de interesse é maior que a do secundário.

2J.21 Considere a reação reversível, em uma etapa:



A constante de velocidade da reação direta de formação de B é $265 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante da velocidade da reação inversa é $392 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $39,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a da reação inversa é $25,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- a. **Determine** a constante de equilíbrio para essa reação.
b. **Classifique** a reação como endotérmica ou exotérmica.
c. **Determine** o efeito da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio.

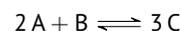
2J.22 Considere a reação reversível, em uma etapa:



A constante de velocidade da reação direta é $52,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, e a constante da velocidade da reação inversa é $32,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A energia de ativação da reação direta é $35,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e a da reação inversa é 44 kJ mol^{-1} .

- a. **Determine** a constante de equilíbrio para essa reação.
b. **Classifique** a reação como endotérmica ou exotérmica.
c. **Determine** o efeito da temperatura nas constantes de velocidade e na constante de equilíbrio.

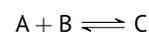
2J.23 Considere a reação reversível, em uma etapa:



Essa reação possui energia de ativação 25 kJ mol^{-1} e fator de frequência $5,5 \times 10^{10} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Um experimento foi realizado a 300 K com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de A e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de B. O equilíbrio é atingido quando a concentração de C passa a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

- a. **Determine** a constante de velocidade da reação inversa.
b. **Determine** a velocidade da reação direta no equilíbrio.

2J.24 Considere a reação reversível, em uma etapa:



A constante de equilíbrio da reação direta é $K = 4$. A reação reversa possui energia de ativação $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e fator de frequência $2,72 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Um experimento foi realizado a 300 K . No equilíbrio 25% da quantidade inicial de A foi convertida e a concentração de C é $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

- a. **Determine** a constante de velocidade da reação inversa.
b. **Determine** a velocidade da reação direta no equilíbrio.

Gabarito: Nível I

2J.01	E	2J.02	C	2J.03	D	2J.04	C	2J.05	E	2J.06	D
2J.07	C	2J.08	D	2J.09	E	2J.10	E	2J.11	C	2J.12	D
2J.14	C	2J.17	C	2J.20	E						

-
- 21.13 a. 80
b. 34 min
- 21.15 a. 100 kJ mol^{-1}
b. Primeira ordem
c. $55 \text{ }^\circ\text{C}$
- 21.19 a. $v = k[\text{SO}_2]^2$
b. 6 kJ mol^{-1}
- 21.21 a. 0,676
b. Endotérmica
c. A constante de equilíbrio, assim como as constantes de velocidade, aumenta com a temperatura.
- 21.22 a. 1,63
b. Exotérmica.
c. A constante de equilíbrio, diferente das constantes de velocidade, diminui com a temperatura.
- 21.23 a. $11 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
b. $0,037 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- 21.24 a. $4 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
b. $9 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$