

SOBRE A ENERGIA DE ATIVAÇÃO NA CINÉTICA QUÍMICA

Willy G. Engel

1. A energia de ativação empírica ou de Arrhenius. —

Um dos fatos mais vulgarizados de Cinética Química é o aumento de velocidade que a maioria das reações químicas experimenta com a elevação de temperatura. Há uma regra aproximada relacionando o aumento da velocidade das reações homogêneas com a temperatura: um acréscimo de 10°C na temperatura de um sistema homogêneo em reação costuma duplicar ou triplicar a velocidade da reação. Em alguns casos, o aumento da velocidade da reação é ainda muito maior.

A primeira relação funcional vinculando velocidades de reação com temperaturas foi visualizada em 1884 por Van 't Hoff¹⁾, idéia mais tarde desenvolvida por Arrhenius²⁾. Vamos dar aqui um esboço das idéias de Van't Hoff e Arrhenius.

Partimos da "equação de Van't Hoff"³⁾, que relaciona a constante de equilíbrio com a temperatura absoluta:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (1),$$

onde K é a constante de equilíbrio da reação em termos de concentrações, T a temperatura absoluta e ΔE o calor de reação a volume constante. Considera-se válida a equação (1) tanto para reações gasosas como para soluções diluídas, isto porque, neste último caso teríamos a rigor ΔH em lugar de ΔE , mas como $\Delta H \approx \Delta E$, podemos utilizar em ambos casos a fórmula (1)⁴⁾. A equação (1) é, às vezes, denominada "isócora da reação".

Para concretizar as idéias, consideremos uma reação "bimolecular" do tipo ⁴⁾:



onde, como indicado, k_1 é a constante de velocidade da reação direta (da esquerda para a direita) e k_2 da reação inversa (da direita para a esquerda). A teoria do equilíbrio químico nos diz que na ocasião do equilíbrio as velocidades das reações direta e inversa são iguais:

$$k_1 C_A C_B = k_2 C_C C_D \quad (3),$$

onde C_A , C_B , C_C , e C_D são as concentrações das substâncias A, B, C, D na ocasião do equilíbrio. Da relação (3) tiramos:

$$\frac{C_C C_D}{C_A C_B} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (4).$$

Aplicando a equação (1) à equação (4), obtemos:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d}{dT} \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (5).$$

Escrevendo (5) na forma da diferença de dois termos, obtemos:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (6).$$

que por sua vez pode ser decomposta em duas equações:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + I \quad (7),$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + I \quad (8),$$

onde $\Delta E = E_1 - E_2$ e I é uma constante. Na equação (7), E_1 é chamada "energia de ativação" da reação direta ($A + B \rightarrow$) e E_2 é a energia de ativação da reação inversa ($C + D \rightarrow$). Nas equações (7) e (8) a constante I pode ser igualada a zero, como veremos mais adiante. A equação (7) também é aplicada a reações irreversíveis, e portanto, podemos escrever genericamente:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (9),$$

como equação que relaciona a constante de velocidade de uma reação com sua energia de ativação.

Na teoria de Arrhenius, a energia de ativação de uma reação é considerada característica da natureza da reação e independente da temperatura. Para uma reação dada, E é portanto uma constante.

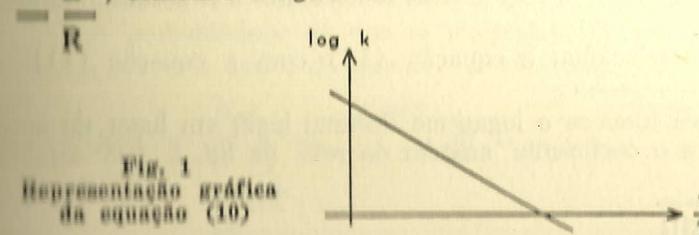
A equação (9) nos dá por integração:

$$\ln k_1 = -\frac{E}{RT} + \text{cste.} \quad (10),$$

$$\text{ou } k_1 = A e^{-E/RT} \quad (11).$$

As equações (9), (10), (11) são chamadas equações de Arrhenius, sendo a primeira a forma diferencial e as duas últimas formas integradas.

A equação (10) admite comprovação experimental, porque a constante de velocidade k_1 a uma temperatura dada é susceptível de medida. A equação citada nos mostra que $\ln k_1$ é uma função linear de $1/T$ e a sua representação gráfica num sistema cartesiano ortogonal dá origem a uma reta de coeficiente angular $-\frac{E}{R}$, conforme a figura abaixo:



Como E é uma quantidade essencialmente positiva, o coeficiente angular da reta citada é negativo*.

Se nas equações (7) e (8) tivéssemos $I \neq 0$, a equação (9) nos daria:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E}{RT^2} + I \quad (12),$$

e por integração de (12):

$$\ln k_1 = -\frac{E}{RT} + IT + \text{cste.} \quad (13);$$

$\ln k_1$ não seria mais uma função linear de $1/T$ e não daria lugar a uma reta, o que está em contradição com a experiência. Por isso, em (12) e (13) $I \equiv 0$, conforme já mencionamos acima.

Pelo exposto, a energia de ativação E de uma reação pode ser obtida pela experiência, i. é, pelo coeficiente angular da reta da fig. 1.

Esta quantidade por isso também é chamada "energia de ativação empírica" ou de "Arrhenius"⁵⁾.

2. A teoria clássica das colisões nas reações bimoleculares. —

Limitemo-nos primeiramente ao caso de reações gasosas. A Teoria Cinética dos Gases^{4,6)} mostra que a frequência z das colisões por segundo e por cm^3 entre as moléculas de dois gases A e B é dada pela fórmula:

$$z = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi kT \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \right]^{1/2} \frac{\text{colisões}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \quad (14),$$

onde n_A e n_B são as concentrações das substâncias A e B, em moléculas por cm^3 , σ_{AB} é o diâmetro molecular médio das moléculas A e B, m_A e m_B as massas moleculares e k a constante de Boltzmann.

Vamos relacionar a equação (14) com a equação (11).

* Na prática toma-se o logaritmo decimal $\log k_1$, em lugar do neperiano e o coeficiente angular da reta da fig. 1 fica sendo

$$-\frac{E}{2,303R}$$

Suponhamos duas moléculas, cujos centros se aproximam ao longo de uma reta. De acôrdo com a lei da distribuição das velocidades de Maxwell (em 2 dimensões), a "probabilidade" que as moléculas tenham a velocidade relativa de aproximação compreendida entre c e $c + dc$ (independente da direção), é dada pela expressão ⁷⁾:

$$\frac{dn}{n_0} = \left(\frac{m}{kT} \right) e^{-\frac{1}{2} mc^2/kT} cdc \quad (15),$$

onde n_0 é o número total de moléculas, dn o número de moléculas que tem a velocidade desejada (i. é, compreendida entre c e $c + dc$), m é a massa molecular das moléculas, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Para transformar esta função de distribuição de velocidades na correspondente de energias cinéticas, escrevemos:

$$E = \frac{1}{2} Nmc^2 \quad (16).$$

onde N é o número de Avogadro e E a energia cinética por mol do gás. Diferenciando (16), temos:

$$dE = Nmc dc \quad (17),$$

e considerando que $R = Nk$, onde R é a constante dos gases, a expressão (15) torna-se:

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{1}{RT} e^{-E/RT} dE \quad (18),$$

onde dn é o número de moléculas cuja energia cinética por mol está compreendida entre os valores E e $E + dE$.

A probabilidade de que as moléculas tenham a energia cinética por mol maior do que E é obtida integrando (18):

$$\frac{\Delta n}{n_0} = \int_E^{\infty} \frac{1}{RT} e^{-E/RT} dE = e^{-E/RT} \quad (19).$$

A teoria das colisões para as reações gasosas bimoleculares simplesmente supõe o seguinte: a velocidade de uma reação seria proporcional ao número de colisões moleculares por segundo, mas somente aquelas moléculas que teriam a energia por mol maior do que E (a energia de ativação seria a energia mínima que as moléculas deveriam possuir para reagir) entrariam em reação. A velocidade de uma reação gasosa bimolecular seria então dada pelo produto do número de colisões moleculares por cm^3 e por segundo (equação 14) pela probabilidade de as moléculas possuírem uma energia cinética por mol maior do que E (dada pela expressão 19):

$$\frac{dn}{dt} = z e^{-E/RT} \quad (20),$$

onde $\frac{dn}{dt}$ é a velocidade da reação, em número de moléculas por cm^3 e por segundo, que reagem.

Por outro lado, a lei da ação das massas, aplicada a uma reação bimolecular nos daria:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (21),$$

onde C_A e C_B são as concentrações molares (em moles por litro) das substâncias A e B e k_1 a constante de velocidade da reação. Sendo n o número de moléculas por cm^3 e N o número de Avogadro, a concentração em moles por litro é dada por:

$$C = \frac{10^{23}n}{N} \quad (22),$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{10^{23}}{N} \frac{dn}{dt} \quad (23),$$

aplicando (22) e (23) em (21), obtemos:

$$\frac{10^{23}}{N} \frac{dn}{dt} = k_1 \frac{10^{23}n_A}{N} \frac{10^{23}n_B}{N} \quad (24),$$

e portanto

$$\frac{dn}{dt} = k_1 \frac{10^{23}n_A n_B}{N} \quad (25).$$

Igualando (25) e (20), obtemos:

$$k_1 \frac{10^{23}}{N} n_A n_B = z e^{-E/RT} \quad (26),$$

e entrando com o valor de z , dado por (14), temos:

$$k_1 \frac{10^{23}}{N} n_A n_B = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi kT \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT} \quad (27),$$

e daí

$$k_1 = \frac{N}{10^{23}} \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi kT \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E/RT} \quad (28).$$

Comparando (28) com a equação de Arrhenius (11), obtemos:

$$A = \frac{N}{10^{23}} \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi kT \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \right]^{1/2} \quad (29).$$

O fator A é chamado fator de freqüência. No fator de freqüência, a parte:

$$Z = \sigma_{AB}^2 \left[8 \pi kT \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right) \right]^{1/2} \quad (30),$$

chamada "número de colisão", que provém de (14), fazendo $n_A = n_B = 1$ molécula/cm³, representa o número de colisões por segundo e por cm³ quando há apenas uma molécula de cada reagente nesta unidade de volume⁴).

Na equação de Arrhenius (11):

$$k_1 = A e^{-E/RT} \quad (31),$$

a constante de velocidade é considerada, portanto, como produto de dois fatores: o fator de frequência, interpretado acima (identificado com o número de colisão a menos do fator $N/10^3$, que somente se refere à mudança de unidade de molécula/cm³ para mol/l) e o fator $e^{-E/RT}$, que representa a probabilidade de haver reação (i. é, a fração das moléculas cuja energia é maior ou igual a E). A energia mínima que as moléculas devem possuir para reagir, é, portanto, a sua energia de ativação.

Podemos escrever a equação (28) na forma:

$$k_1 = Z'T^{1/2} e^{-E/RT} \quad (32),$$

assimilando Z' às quantidades de (28) independentes da temperatura. Tomando logaritmos de (32),

$$\ln k_1 = \ln Z' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E}{RT} \quad (33),$$

e comparando (32) com (10):

$$\ln k_1 = -\frac{E}{RT} + \text{cte.} \quad (34),$$

vemos que as duas expressões diferem da parcela $1/2 \ln T$, e assim a teoria das colisões aplicada às reações gasosas bimoleculares não nos leva estritamente a uma dependência linear entre as grandezas $\ln k_1$ e $1/T$. Acontece, entretanto, que o fator exponencial em (32) influi mais poderosamente que o fator $T^{1/2}$ no comportamento de k_1 , de modo que a expressão (33) nos leva a uma relação aproximadamente linear entre $\ln k_1$ e $1/T$, tal como vimos no parágrafo 1 ser concordante com a experiência.

A teoria clássica das colisões exposta acima pôde ser testada em inúmeros casos, determinando E experimentalmente e calculando o número de colisão pela expressão teórica (30), levando em conta diâmetros moleculares provenientes de dados viscosimétricos. Dessa forma, podemos calcular as constantes de velocidade k_1 e compará-las com os valores obtidos diretamente dos dados cinéticos empíricos. Quando a discordância se limita a um fator da ordem de 10, considera-se a teoria satisfatória, como acontece com muitas reações gasosas de moléculas de estrutura simples e certas reações em solução⁴). Entretanto, a teoria fracassa no caso de reações entre moléculas complexas e portanto necessita de uma revisão.

3. Crítica da teoria clássica das colisões. Teoria quântica. —

A equação (28), obtida independentemente por Trautz⁸) em 1916 na Alemanha e por Ms Lewis⁹) na Inglaterra (1918), constitui a fórmula de Trautz-Mc Lewis. Na teoria de ambos foi feito apêlo à teoria cinética clássica dos gases, com sua concepção tipicamente geométrica, tratando as moléculas gasosas com bolas perfeitamente rígidas, sofrendo colisões elásticas. Ora, é evidente que necessitamos de uma concepção mais "física" das colisões entre moléculas de um gás, e é isto o que justamente pretende fazer a teoria quântica das colisões aplicada às reações. Sem entrarmos aqui a fundo na diferença entre a teoria clássica e a teoria quântica das colisões¹⁰), diremos apenas que a partir da década de 30 desenvolveu-se o que hoje é chamado "teoria das velocidades absolutas de reação", criada entre outros por H. Eyring.¹¹). Desta teoria apenas apresentaremos os resultados que se referem às energias de ativação.

4. A energia de ativação teórica e sua relação com a empírica. —

A teoria das velocidades absolutas de reação estabelece a fórmula seguinte:

$$k_1 = AT^m e^{-E_0/RT} \quad (35),$$

onde A é independente da temperatura, E_0 a energia de ativação teórica (diferente da empírica ou de Arrhenius) e m um número dependendo do tipo da reação, conforme veremos abaixo. Para compreender a significação de E_0 , consideremos o seguinte:

Na teoria das velocidades absolutas de reação supõe-se que as moléculas reagentes, antes de formarem os produtos definitivos da reação, reúnem-se para formarem o que se chama "complexo ativado" (que depois se decompõe nos produtos da reação). A energia de ativação teórica E_0 é a diferença entre a energia (por mol) do complexo ativado e dos reagentes, todos estando no zero absoluto de temperatura.

O expoente m, que figura em (35), na teoria das velocidades absolutas de reação assume os valores conforme a tabela abaixo¹⁰⁾.

REAÇÃO.	m
2 átomos	1/2
Átomo + molécula linear, complexo ativado linear	-1/2 a 1/2
Átomo + molécula linear, complexo não linear	0 a 1/2
Átomo + molécula não linear, complexo não linear	-1/2 a 1/2
2 moléculas lineares, complexo linear	-3/2 a 1/2
2 moléculas lineares, complexo não linear	-1 a 1/2
Moléc. lin. + mol. não linear, compl. não linear	-3/2 a 1/2
2 moléculas não lineares, complexo não linear	-2 a 1/2

Se compararmos a equação (32) com a equação (35), vemos que o único caso em que coincidem completamente a teoria clássica de Trautz-Mc Lewis com a teoria das velocidades absolutas de reação é o caso da reação de dois átomos, porque então

$m = 1/2$. Esta concordância se faz desde que tenhamos E (da fórmula 32) igual a E_0 (da fórmula 35).

Resta-nos relacionar as energias de ativação empírica E com a teórica E_0 ¹³⁾.

Tomando logaritmos na equação (35), obtemos:

$$\ln k_1 = \ln A + m \ln T - \frac{E_0}{RT} \quad (36).$$

Derivando (36) em relação a T:

$$\frac{d \ln k_1}{dt} = \frac{m}{T} + \frac{E_0}{RT^2} \quad (37).$$

Comparando (37) com (9):

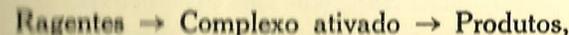
$$\frac{E}{RT^2} = \frac{m}{T} + \frac{E_0}{RT^2} \quad (38),$$

e multiplicando por RT^2 :

$$E = E_0 + m RT \quad (39),$$

que é a relação buscada. Note o leitor o seguinte: ao passo que E_0 é uma autêntica constante, E depende (embora fracamente) da temperatura na qual a reação é efetuada.

Para terminar, diremos que tôdas as considerações feitas neste artigo se referem a "reações elementares", i. é, reações não complexas, que se efetuam em uma única etapa do tipo:



e não em várias etapas elementares sucessivas, o que representa uma complicação considerável do problema da avaliação das energias de ativação.

BIBLIOGRAFIA

- 1) J. H. Van't Hoff, "Etudes de dynamique chimique", F. Muller & Company, Amsterdam, 1884.
- 2) S. Arrhenius, Z. physik. Chem., 4, 226 (1889),
- 3) S. Glasstone, "The Elements of Physical Chemistry", 14th printing, D. Van Nostrand, 1956, Cap. X.
- 4) K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", Mc. Graw-Hill, N. Y., 1950, Cap. III.
- 5) A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley & Sons, N. Y., 1953, Cap. V.
- 6) J. R. Partington, "An Advanced Treatise on Physical Chemistry", Longmans, N. Y., 1949, Vol. I, Section III.
- 7) W. J. Moore, "Physical Chemistry", Longmans, N. Y., 1956, Cap. XVII.
- 8) M. Trautz, Zeits. anorg. Chem., 1916, p. 1.
- 9) W. Mc. Lewis, Trans. Chem. Soc., 1918, t. 113, p. 471.
- 10) M. Magat, "Vitesse de réaction et collisions moléculaires. Complexe activé", da obra "Mécanique Ondulatoire et Cinétique Chimique", reunions d'études et de mises au point, sob a presidência de Louis de Broglie, Ed. Revue D'Optique Théorique et Instrumentale, Paris, 1955.
- 11) H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 107 (1935).
- 12) Frost and Pearson, op. cit., Cap. V.
- 13) Ibid., Cap. II.