

Cinética Química: Catálise e Temperatura

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 A teoria das colisões

Reações químicas não acontecem instantaneamente mesmo sendo termodinamicamente espontâneas. O seu acontecimento é dependente de três fatores importantes: as **colisões** entre as partículas, uma **energia mínima** necessária e **orientação favorável** das moléculas.

Para que ocorra uma reação química, as moléculas dos reagentes precisam se encontrar e colidir. Se as moléculas não colidirem, não haverá interação e, portanto, nenhuma reação. **A frequência das colisões depende da concentração dos reagentes e da temperatura**: maiores concentrações significam mais moléculas em um mesmo volume, o que aumenta a chance de colisões. Maior temperatura significa maior movimento molecular, o que também contribui para o aumento da frequência de colisões.

Mesmo quando ocorre uma colisão, as moléculas precisam ter energia suficiente para quebrar as ligações antigas e formar novas. Essa energia mínima é chamada de **energia de ativação** (E_a). Se as partículas colidirem com menos energia do que a energia de ativação, elas simplesmente rebatem sem reagir. Além da energia adequada. **As moléculas devem se chocar em uma orientação específica** para que os átomos se reorganizem e formem os produtos da reação. Se a orientação estiver incorreta, a colisão será ineficaz e não haverá reação, mesmo que a energia de ativação seja atingida.

2 A equação de Arrhenius e a teoria do estado de transição descrevem a dependência da taxa específica com relação a temperatura.

De forma geral, podemos dizer que a taxa de reação aumenta (por vezes acentuadamente) com o aumento de temperatura. Isso é modulado pela *taxa específica* ou *constante de taxa*. A relação entre a taxa específica, k , e a temperatura foi proposta inicialmente por Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

onde A é o fator pré-exponencial e E_a é a energia de ativação. A , segundo as teorias cinéticas, está ligado à frequência das colisões. Tomando o logaritmo nos dois lados da Equação 1, temos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

que permite a determinação da energia de ativação de uma reação por meio de diversas medidas de k em diferentes temperaturas. Uma forma de fazê-lo usando dois pontos:

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

Chamamos de *caminho de reação* o caminho de menor energia na superfície de energia potencial molecular que leva dos reagentes aos produtos. O estado de transição, ou complexo ativado, é um

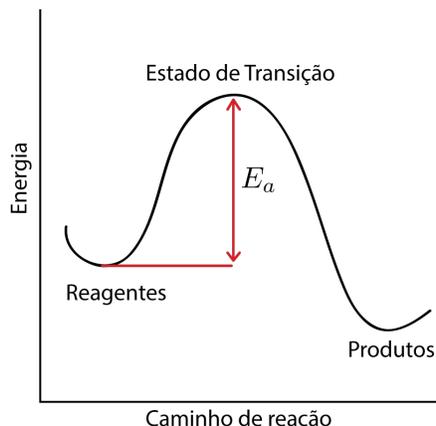


Figura 1: Caminho ou coordenada de reação. Para se transformarem em produtos, os reagentes devem adquirir energia o suficiente para atravessar a barreira energética definida pela energia de ativação, E_a .

ponto de energia máxima no caminho de reação e tem um tempo de vida infinitesimalmente curto. A diferença entre a sua energia e a energia dos reagentes é a **energia de ativação** (E_a), significando que é a energia do ponto em que ligações são desfeitas e feitas.

A **teoria do estado de transição** (TST) fornece uma interpretação microscópica para a teoria de taxas de velocidade. Segundo ela, a taxa específica de uma reação é igual a:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h c^0} e^{\Delta^\ddagger S^0 / R} e^{-\Delta^\ddagger H^0 / RT} \quad (3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck, c^0 é a concentração padrão, R é a constante dos gases, $\Delta^\ddagger S^0$ e $\Delta^\ddagger H^0$ são as variações de entropia e entalpia-padrão entre os reagentes e o estado de transição. Observe que a Equação 3 é muito semelhante à equação de Arrhenius (Equação 1). De fato, $E_a \approx \Delta^\ddagger H^0$. O valor de $\Delta^\ddagger S^0$, que normalmente é incluído no fator pré-exponencial na lei de Arrhenius, dá informação relativa das estruturas dos reagentes e do estado de transição, isto é, a orientação e a organização. Se positivo, o complexo ativado é menos ordenado que os reagentes; se negativo, mais ordenado.

3 Catalisadores modificam o mecanismo da reação.

Sabemos que a temperatura pode modificar a taxa de reação: ao aumentar a temperatura a taxa de reação aumenta; ao diminuir a temperatura, a taxa diminui. Há, entretanto, outras formas de se fazer isso. Uma das formas mais estudadas é o uso de catalisadores e inibidores, substâncias que alteram o mecanismo da reação e a tornam mais ou menos rápidas, respectivamente. Se a catálise ocorre na mesma fase em que a reação se processa, dizemos que se trata de *catálise homogênea*. Caso a catálise ocorra em uma fase diferente – por exemplo, na superfície de um metal – chamamos de *catálise heterogênea*.

Considere a reação abaixo em um contexto de catálise homogênea:



A adição de um catalisador gera um novo caminho para a reação e passa a ocorrer uma reação paralela:



A taxa de reação então se torna:

$$\frac{d\xi}{dt} = k[A] + k_{\text{cat}}[A][\text{catalisador}] \quad (6)$$

Na presença de um catalisador, as duas reações competem entre si, mas $k_{\text{cat}} \gg k$ faz com que a reação se proceda muito mais rapidamente. Microscopicamente, o número de colisões entre reagentes e catalisador é máximo porque o catalisador está disperso no meio junto aos reagentes. A maior parte dos catalisadores homogêneos na indústria são compostos de metais de transição e a recuperação desses materiais pode ser custosa. Um exemplo de reação industrial com catalisador homogêneo é a formação do polietileno, uma reação de polimerização:



No caso da catálise heterogênea, pelo menos um dos reagentes deve interagir com uma superfície (adsorção) de forma que suas ligações químicas sejam enfraquecidas. A aceleração da reação se dá porque a capacidade de translação de um componente é restringida e porque a interação com a superfície enfraquece as ligações do reagente adsorvido. Um exemplo de reação industrial com catálise heterogênea é a hidrogenação de óleos:

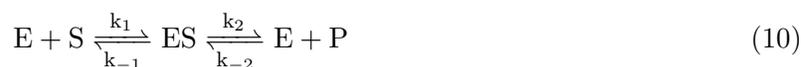


3.1 Catálise Enzimática

Um exemplo importante de catálise homogênea é a catálise enzimática. Enzimas são proteínas que evoluíram para catalisar reações biológicas específicas. Sem elas, as reações necessárias para a vida dificilmente ocorreriam de forma apreciável. No contexto da bioquímica, a molécula reagente é chamada **substrato** e a região da enzima em que a reação acontece é chamada de **sítio ativo**. Para facilitar a notação, designaremos o substrato S, a enzima E e o produto P. Foi verificado experimentalmente que inúmeras taxas de reações catalisadas por enzimas seguem a seguinte lei:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k[S]}{K + [S]} \quad (9)$$

onde k e K são constantes determinadas experimentalmente. Em 1913, duas cientistas, Leonor Michaelis e Maud Menten, sugeriram um mecanismo simples que explica essa observação experimental.



O mecanismo dado pela Equação 10 origina as seguintes leis de taxa de reação:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] \quad (11)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[ES]}{dt} = (k_2 + k_{-1})[ES] - k_1[E][S] - k_{-2}[E][P] \quad (12)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] - k_{-2}[E][P] \quad (13)$$

Como o catalisador não é consumido pela reação,

$$[E]_0 = [ES] + [E] \quad (14)$$

Substituindo a Equação 14 na Equação 12, temos que

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[ES]}{dt} = [ES](k_1[S] + k_{-1} + k_2 + k_{-2}[P]) - k_1[S][E]_0 - k_{-2}[P][E]_0 \quad (15)$$

Assumindo que a concentração de ES se mantém constante, $d[ES]/dt \approx 0$, logo encontramos uma expressão para [ES] em termos de todas as outras concentrações $[E]_0$, [S] e [P]:

$$[ES] = \frac{k_1[S] + k_{-2}[P]}{k_1[S] + k_{-2}[P] + k_{-1} + k_2} [E]_0 \quad (16)$$

Substituindo a Equação 16 na Equação 11 e usando a Equação 14, temos que:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1k_2[S] + k_{-1}k_{-2}[P]}{k_1[S] + k_{-2}[P] + k_{-1} + k_2} [E]_0 \quad (17)$$

Se as medidas experimentais forem tomadas no período em que somente uma pequena porcentagem do substrato é convertido em produto, então $[S] \approx [S]_0$ e $[P] \approx 0$, o que simplifica a equação 17 para:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1k_2[S]_0[E]_0}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \\ \frac{d\xi}{dt} &= -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_2[S]_0[E]_0}{K_m + [S]_0} \end{aligned} \quad (18)$$

onde $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ é a **constante de Michaelis**.

A Equação 18 mostra que a reação enzimática é de primeira ordem com relação ao substrato se ele estiver em concentrações baixas ($K_m \gg [S]_0$) e de ordem zero no substrato se a sua concentração for muito alta ($K_m \ll [S]_0$). Neste último caso, a Equação 18 se torna:

$$v_{max} = -\frac{d[S]}{dt} = k_2[E]_0$$

que é a rapidez máxima para o mecanismo de Michaelis-Menten. Definimos a constante de especificidade (ou eficiência cinética) como o **número máximo de moléculas de substrato que podem ser convertidas em produtos por unidade de tempo por uma única molécula da enzima**, k_{cat}/K_m ($k_{cat} = k_2$). Quando se discute a capacidade catalítica de uma enzima, é bastante comum fazer referência a esse número.

4 Exercícios de Fixação

1. A taxa específica da decomposição de primeira ordem abaixo é $k = 4.75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 293 K e $k = 1.63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 303 K. Qual é o valor da energia de ativação?
2. Explique, de acordo com a teoria das colisões, porque $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ se decompõe lentamente a 293 K mas a adição de KI aumenta a velocidade da decomposição.
3. Preencha as lacunas nas afirmações a seguir:
 - (i) Reações homogêneas geralmente são _____ do que reações heterogêneas porque os reagentes estão mais adequadamente _____ e, por consequência, há _____ entre as moléculas reagentes.
 - (ii) Podemos aumentar a velocidade de uma reação heterogênea por meio do _____ da superfície de _____ entre as duas fases.
 - (iii) Sem uma _____ uma mistura de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ não reage. Isso ocorre porque a _____ é _____, o que impede o acontecimento imediato da reação.
4. Explique porque reações biológicas acontecem tão facilmente em enzimas e não o fazem sem elas. Interprete a ação da enzima em função dos termos da Equação 3.
5. A RuBisCo é uma enzima do ciclo de Calvin que fixa o carbono atmosférico, tendo uma constante de especificidade de 3.3 s^{-1} . Quanto tempo a RuBisCo leva para fixar uma única molécula de dióxido de carbono?