



UNICAMP

Instituto de Química da UNICAMP

Cinética Química

Candidato: Raphael Nagao

Estrutura da Aula

A) Reações químicas

A1) Definições;

A2) Parâmetros cinéticos: ordem de reação (n), constante de velocidade (k) e tempo de meia vida (t_h);

A3) Efeito da temperatura;

B) Análise estatística

B1) Energia de ativação (E_a);

B2) Fator pré-exponencial (A);

C) Elucidação do mecanismo: Aproximações

C1) Balanço detalhado;

C2) Estado estacionário;

C3) Etapa determinante da reação;

D) Reações em fases condensadas

D1) Reação entre íons;

D2) Influência da força iônica;

D3) Teoria de transferência eletrônica de Marcus;

E) Cinética e termodinâmica

E1) Princípio de Le Châtelier-Braun;

F) Pontos importantes da aula

Bibliografia

A) Livro texto

1. LAIDLER, K. J. **Chemical Kinetics**. New York: Harper & Row Publishers, 1987.

B) Livros complementares

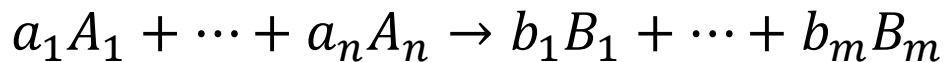
2. LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. Boston: McGraw-Hill, 2009.
3. EYRING, H.; EYRING, E. M. **Modern Chemical Kinetics**. New York: Reinhold, 1963.

C) Livros auxiliares

4. MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Sausalito, Calif: University Science Books, 1997.
5. BERRY, R. S.; RICE, S. A.; ROSS, J. **Physical Chemistry**. New York: Wiley, 1980.
6. POLANYI, J. C. **Chemical Kinetics**. Baltimore: University Park Press, 1972.

A) Reações químicas: A1) Definições

Para uma reação genérica,



em que,

$$\frac{dN_{A_n}}{-a_n} = \frac{dN_{B_m}}{+b_m} = d\xi$$

Extensão da Reação (De Donder)

$$\xi \equiv \frac{N_i(t) - N_i(0)}{\nu_i}$$

$$\nu_i \begin{cases} -a_n \Rightarrow \text{reagentes} \\ +b_m \Rightarrow \text{produtos} \end{cases}$$

coeficiente estequiométrico

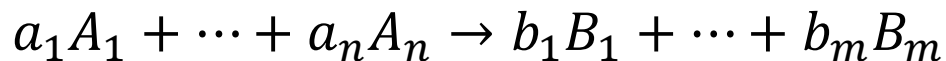
Velocidade de Conversão

$$\frac{d\xi}{dt} \equiv \frac{1}{\nu_i} \frac{dN_i}{dt}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d([A_i]V)}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \left\{ V \frac{d[A_i]}{dt} + [A_i] \frac{dV}{dt} \right\}$$

Velocidade da Reação

$$v \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{d\xi}{dt} \right)_{V,T} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$



$$\frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt} = k \prod_{i=1}^n [A_i]^{a_i} \text{ para } \gamma_{A_i} \rightarrow 1$$

$$v \equiv k \prod_{i=1}^n (\alpha_{A_i})^{a_i}$$

Etapa elementar: k (const. de velocidade) e $\nu_i = a_i$ (inteiro)

Etapa composta: k (coef. de velocidade) e ν_i (fracionário)

em que, $\alpha_{A_i} = \gamma_{A_i} [A_i]$

A2) Parâmetros cinéticos: Ordem de reação $n = \sum_k \nu_k$

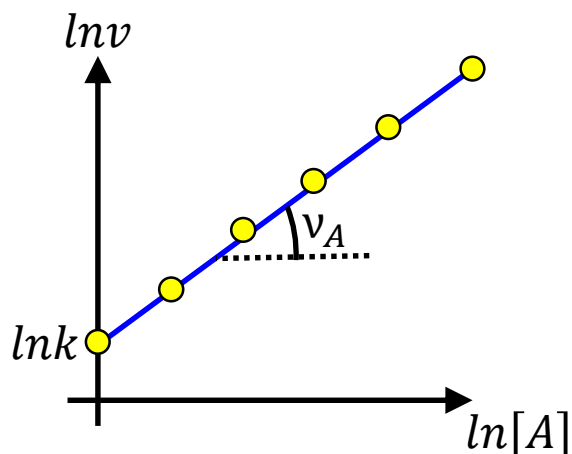
Método Diferencial:

Em uma reação desconhecida, inicialmente é importante começar a investigação científica pelo método proposto por van't Hoff em 1884. Fornece valores precisos da ordem de reação.

Dada uma reação desconhecida, $\nu_A A \rightarrow \nu_B B$

Pode-se escrever para a velocidade da reação: $v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = +\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^{\nu_A}$

$$\ln v = \ln k + \nu_A \ln[A]$$



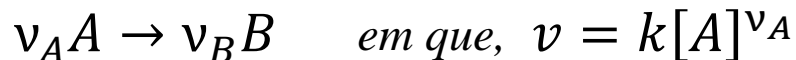
1) Para diferentes $[A]_0$ quando $t \rightarrow 0$

$$v(t \rightarrow 0) = -\frac{1}{\nu_{A,1}} \frac{d[A](t \rightarrow 0)}{dt}$$

2) Para o mesmo $[A]_0$ em diferentes t

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_{A,2}} \frac{d[A](t)}{dt}$$

Efeito do produto?



$$v_{A,1} = v_{A,2}$$

sem efeito

$$v_{A,1} < v_{A,2}$$

ativador

$$v_{A,1} > v_{A,2}$$

inibidor

A2) Constante de velocidade

Método Integral:

Este método fornece valores mais precisos da constante de velocidade quando se é conhecida a ordem de reação. Portanto, é aplicado em etapas elementares.

Vamos adotar um caso geral como exemplo. Qualquer outra derivação segue a mesma linha de raciocínio.

$$-\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^a$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^a} = v_A k dt \Leftrightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^a} = \int_0^t v_A k dt \Leftrightarrow -\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-a} d[A] = \int_0^t v_A k dt$$

$$-\left(\frac{[A]^{-a+1}}{-a+1}\right)\Bigg|_{[A]_0}^{[A]} = (v_A k t)\Bigg|_0^t \Leftrightarrow k = \frac{1}{v_A t(a-1)} \left(\frac{1}{[A]^{a-1}} - \frac{1}{[A]_0^{a-1}} \right)$$

em que, $a = 0, 2, 3, \dots$

Se $a = 1$, usamos a regra de L'Hôpital

$$\lim_{a \rightarrow 1} \left[\frac{[A]^{1-a}}{(a-1)} = v_A kt + \frac{[A]_0^{1-a}}{(a-1)} \right]$$

Pode-se escrever,

$$\lim_{a \rightarrow 1} \left[\frac{\frac{d}{da} [A]^{1-a}}{\frac{d}{da} (a-1)} \right] = v_A kt + \lim_{a \rightarrow 1} \left[\frac{\frac{d}{da} [A]_0^{1-a}}{\frac{d}{da} (a-1)} \right]$$

Sabendo-se da relação,

$$\frac{d[A]^{1-a}}{da} = [A]^{1-a} \ln[A] \frac{d(1-a)}{da}$$

Assim,

$$\lim_{a \rightarrow 1} \left[\frac{[A]^{1-a} \ln[A] (-1)}{1} \right] = v_A kt + \lim_{a \rightarrow 1} \left[\frac{[A]_0^{1-a} \ln[A]_0 (-1)}{1} \right]$$

Finalmente temos,

$$-\ln[A] = v_A kt - \ln[A]_0 \Leftrightarrow k = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{v_A t}$$

A2) Tempo de meia vida

$$[A] = [A]_0/2$$

Quando $a = 1$, temos,

$$k = \frac{\ln[A]_0 - \ln[A]}{v_A t} \Rightarrow t_h = \frac{\ln[A]_0 - \ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right)}{v_A k} \Leftrightarrow t_h = \frac{\ln 2}{k}$$

Quando $a = 0, 2, 3, \dots$, temos,

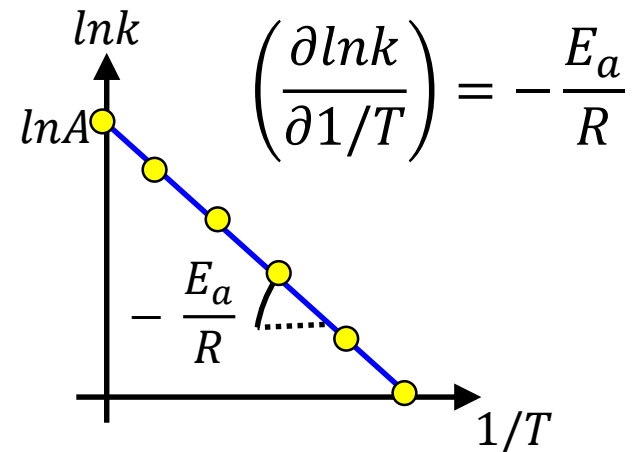
$$k = \frac{1}{v_A t_h (a - 1)} \left[\frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{2}\right)^{a-1}} - \frac{1}{[A]_0^{a-1}} \right] \Rightarrow t_h = \frac{2^{a-1} - 1}{v_A k (a - 1) [A]_0^{a-1}}$$

A3) Efeito da temperatura $k \equiv k(T)$

Dentre varias equações propostas, a de Arrhenius prevaleceu devido ao significado físico dos parâmetros A (fator pré-exponencial) e E_a (energia de ativação)

Equação de Arrhenius

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$



B) Análise estatística

B1) Energia de ativação

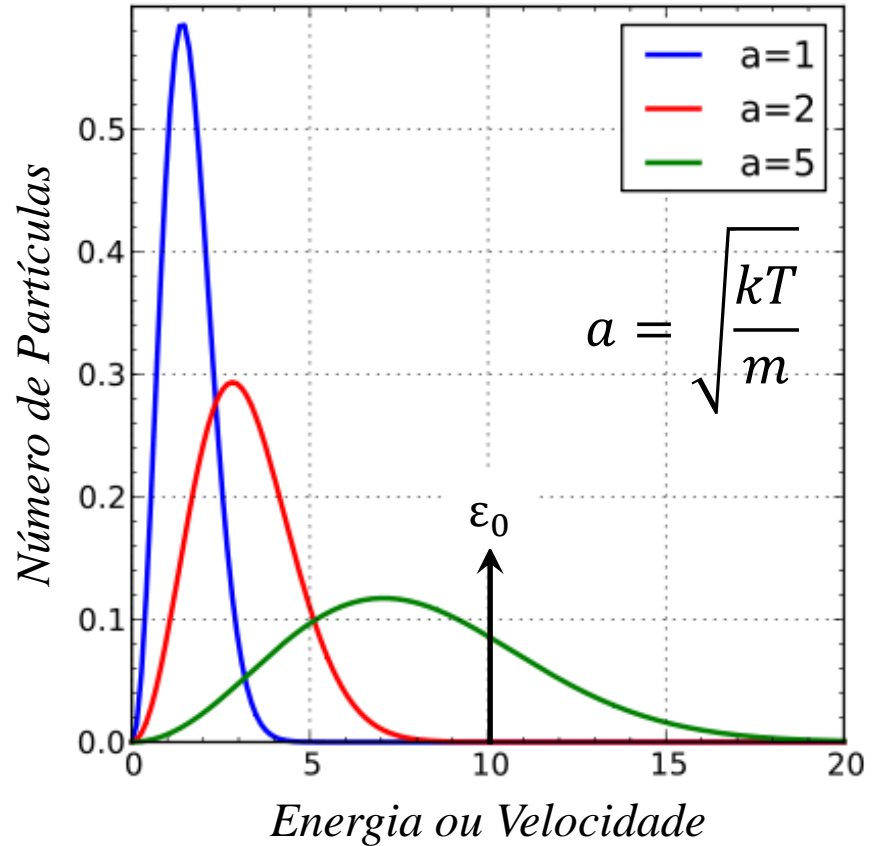
Distribuição de energias de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}$$



Distribuição de velocidades de Maxwell

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



B2) Fator pré-exponencial

Equação de Eyring-Polanyi
(Transition State Theory)

$$k = \left[\frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} \right] e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}$$

Descrição Termodinâmica

$$k = e^{(1-\Delta^{\ddagger}n)} \left[\frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^{\ddagger}S^0}{R}} \right] e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{h}{kT} = 0.16 \text{ ps}$$

Utiliza-se da relação entre a constante de equilíbrio e a energia livre de Gibbs,

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^0}{RT}}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R}} e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^0}{RT}}$$

Para levarmos em conta E_a devemos considerar,

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \ln K^\ddagger \right)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T}\right) = \frac{\Delta^\ddagger U^0}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger U^0}{RT^2} = \frac{RT + \Delta^\ddagger U^0}{RT^2}$$

A energia de ativação pode ser escrita como,

$$E_a = RT + \Delta^\ddagger U^0$$

Sabendo-se das relações,

$$\Delta^\ddagger H^0 = \Delta^\ddagger U^0 + P\Delta^\ddagger V$$

em que,

$$P\Delta^\ddagger V = \Delta^\ddagger nRT$$

Substituindo, $E_a = RT + \Delta^\ddagger H^0 - \Delta^\ddagger nRT = \Delta^\ddagger H^0 + RT(1 - \Delta^\ddagger n)$

$$k = e^{(1-\Delta^\ddagger n)} \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Energia de ativação negativa?

Período como uma função das constantes de velocidade,

$$p \equiv p(k_1, \dots, k_n) = \tau_0 \prod_{i=1}^n k_i^{b_i} \implies \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{p}{RT^2} \sum_{i=1}^{n+m} \frac{\partial \ln p}{\partial \ln k_i} E_a^i$$

Balço Antagônico (P. Ruoff)

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{p}{RT^2} \left[\sum_{i_{P(-)}}^n b_i E_a^i + \sum_{j_{P(+)}}^m b_j E_a^j \right]$$

$$b_i < 0, b_j > 0, E_a^i > 0, E_a^j > 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial P}{\partial T} < 0 \implies E_a^{ap} > 0 \\ \frac{\partial P}{\partial T} = 0 \implies E_a^{ap} = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial T} > 0 \implies E_a^{ap} < 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Arrhenius} \\ \\ \text{anti-Arrhenius} \end{array}$$

Mecanismos Homeostáticos

“Combinação de várias etapas químicas elementares no controle e manutenção de ciclos periódicos biológicos”

Ritmos Circadianos: P ≈ 24h

- *sono (vigília)*
- *regulação térmica*
- *ciclo hormonal*

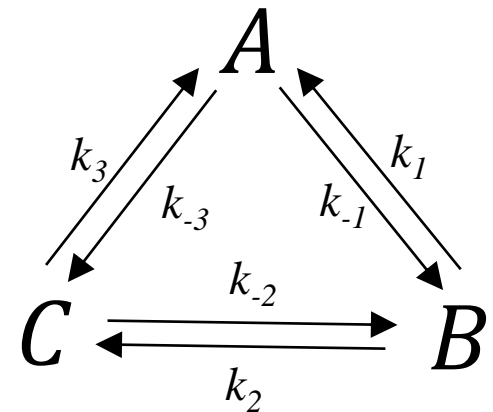
C) Elucidação do mecanismo: Aproximações

Métodos para desvendar a complexidade cinética:

- Solução Analítica;
- Solução Numérica (e.g. Euler, Runge-Kutta, etc);
- Análise de Estabilidade (linearização e cálculo dos autovalores);
- Teoria de Grafos;
- Aproximações;

C1) Balço detalhado

Derivado do princípio da reversibilidade microscópica:
“no equilíbrio, qualquer processo molecular é equilibrado pelo seu inverso sob as mesmas velocidades, em média.”



$$p_{i \rightarrow j} = p_{j \rightarrow i} \Rightarrow N_i(p_{i \rightarrow j}) = N_j(p_{j \rightarrow i})$$

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]}{[A]}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C]}{[B]}$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[A]}{[C]}$$

Equação Mestra e cadeias de Markov

$$K_1 K_2 K_3 = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{k_{-2}} \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[C]}{[B]} \frac{[B]}{[A]} \frac{[A]}{[C]} = 1$$

$$v_1 = v_{-1}; \quad v_2 = v_{-2}; \quad v_3 = v_{-3}$$

C2) Estado estacionário (*Princípio de Bodenstein*)

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \end{array} \right.$$

Pode-se escrever o sistema de EDO na forma matricial,

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix}$$
$$[A] + [B] + [C] = cte$$

Devemos encontrar os autovalores e autovetores da matriz K : $\det(\mathbf{K} - \lambda \mathbf{I}) = 0$

Matriz das constantes de velocidade: $\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -k_1 & 0 \\ k_1 & -k_2 \end{pmatrix}$ Matriz identidade: $\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

Calculando o determinante,

$$\det \begin{pmatrix} -k_1 - \lambda & 0 \\ k_1 & -k_2 - \lambda \end{pmatrix} = 0$$

encontramos os autovalores,

$$(-k_1 - \lambda)(-k_2 - \lambda) = 0$$

$$(\lambda + k_1)(\lambda + k_2) = 0$$

$$\boxed{\lambda_1 = -k_1}$$

$$\boxed{\lambda_2 = -k_2}$$

Calcula-se os autovetores sabendo-se que, $\mathbf{K}\mathbf{C} = \lambda\mathbf{C}$

$$\lambda_1 = -k_1$$

$$\lambda_2 = -k_2$$

$$\begin{pmatrix} -k_1 + k_1 & 0 \\ k_1 & -k_2 + k_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix} -k_1 + k_2 & 0 \\ k_1 & -k_2 + k_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} 0a_1 + 0a_2 = 0 \\ k_1a_1 + (k_1 - k_2)a_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (k_2 - k_1)b_1 + 0b_2 = 0 \\ k_1b_1 + 0b_2 = 0 \end{cases}$$

$$a_1 = 1$$

$$a_2 = \frac{k_1 a_1}{k_2 - k_1}$$

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \end{pmatrix}$$

$$b_1 = 0$$

$$b_2 = 1$$

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Como a solução é uma combinação linear das funções,

$$\begin{pmatrix} [A] \\ [B] \end{pmatrix} = x_1 \mathbf{a} e^{\lambda_1 t} + x_2 \mathbf{b} e^{\lambda_2 t} = x_1 \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{k_1}{k_2 - k_1} \end{pmatrix} e^{-k_1 t} + x_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-k_2 t}$$

Ou seja,

$$[A] = x_1 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = x_1 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_1 t} + x_2 e^{-k_2 t}$$

Utilizando os valores de concentração em $t = 0$,

$$[A]_0 = x_1 e^{-k_1 \cdot 0} \Rightarrow x_1 = [A]_0$$

$$[B]_0 = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_1 \cdot 0} + x_2 e^{-k_2 \cdot 0} \Rightarrow x_2 = [A]_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

A solução é dada por:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

C2) Estado estacionário

Premissa: Se, $[A] \gg [B]$ e $[C] \gg [B]$, pode-se assumir: $\frac{d[B]}{dt} = 0$

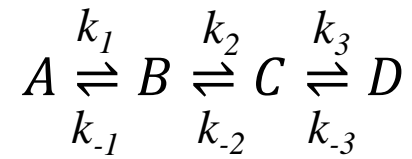
$$k_1[A] - k_2[B] = 0 \Leftrightarrow [B] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \\ \frac{d[C]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_2} [A] \right) = k_1[A] \end{array} \right.$$

Finalmente concluímos que: $A \rightarrow C$

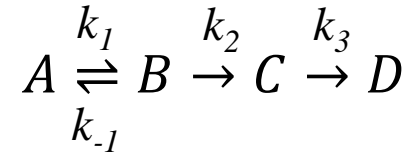
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$$

C3) Etapa determinante da reação (EDR)



Premissa 1: $k_{-1} \gg k_2$ e $k_3 \gg k_2$

- Garante que a etapa $B \rightarrow C$ seja lenta;
- Assegura um equilíbrio entre $A \rightleftharpoons B$;
- Pode-se ter: $k_2 \gg k_1$. No entanto, $[A]k_1 \gg k_2[B]$ para manter a EDR;

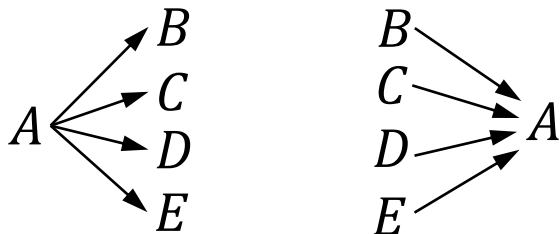


Premissa 2: $k_3 \gg k_2$ e $k_3 \gg k_{-2}$

- Reforça que a etapa $B \rightarrow C$ seja lenta;
- Mostra certa irreversibilidade: $[B]k_2 \gg [C]k_{-2}$;
- Despreza-se a (ir)reversibilidade das etapas posteriores a EDR;

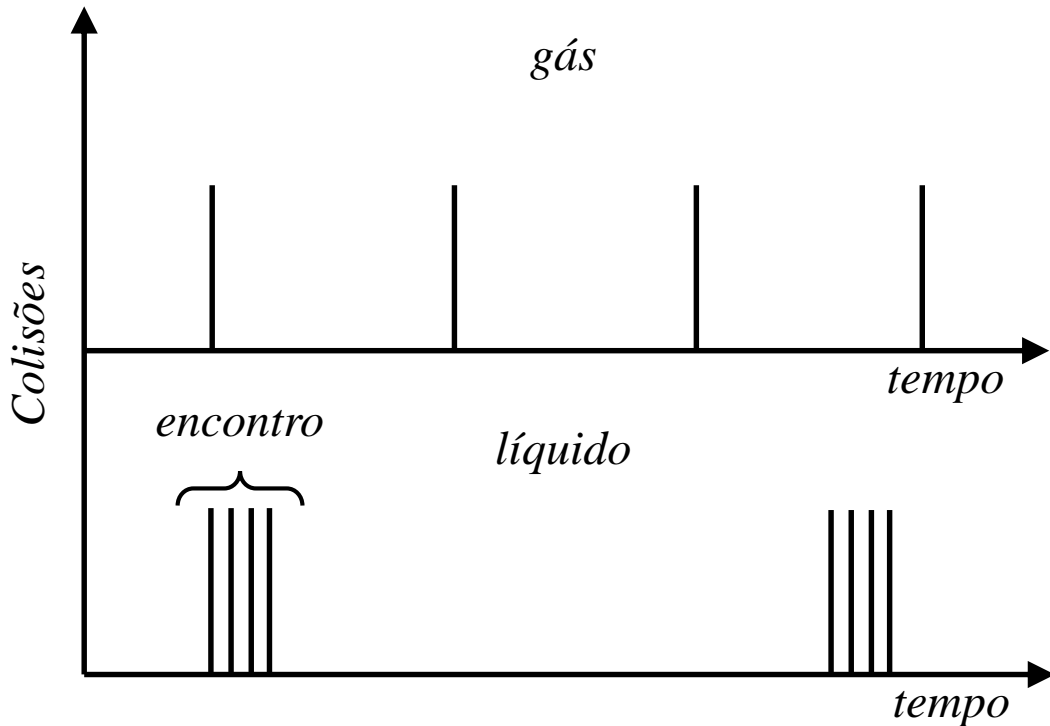
A etapa 1 resulta em: $k_1[A] = k_{-1}[B] \Leftrightarrow [B] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A]$

Como a etapa 2 é a EDR, temos: $v_2 = k_2[B] \Leftrightarrow v_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_0 [A]$



“Em reações consecutivas a EDR é a mais lenta. Na presença de reações paralelas, a EDR pode ser a mais rápida”

D) Reações em fases condensadas



Efeito Gaiola (Franck-Rabinowitch)

- Reações apresentam mecanismos similares tanto em fase gasosa quanto líquida;
- Solvente age meramente no preenchimento do espaço. Não influência muito o mecanismo;
- A associado à complexidade intrínseca do solvente;

“devido à complexidade em descrever a função de partição na TST, opta-se primeiramente pelo tratamento termodinâmico”

$$v \propto [X]^{\ddagger} \quad \text{em que, } K^{\ddagger} = \frac{[X]^{\ddagger}}{[A][B]} \frac{\gamma_{\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}$$

A velocidade da reação é,

$$v \propto K^{\ddagger} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}} [A][B]$$

$$k \propto K^{\ddagger} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}$$

$$k_g \propto K^{\ddagger} \quad \text{para } \gamma \rightarrow 1$$

Logo, $k = k_g \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\ddagger}}$

D1) Reações entre íons

Calculando o trabalho realizado,

$$dW = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon x^2} dx$$

$$W = -\int_{\infty}^{d_{AB}} \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon x^2} dx$$

Logo,

$$W = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB}}$$

$$\Rightarrow (\Delta G)_{es}^{\ddagger} = N \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB}}$$

Eyring-Polanyi

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta G)^{\ddagger}}{RT}}$$

$$(\Delta G)^{\ddagger} = (\Delta G)_{nes}^{\ddagger} + N \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB}}$$

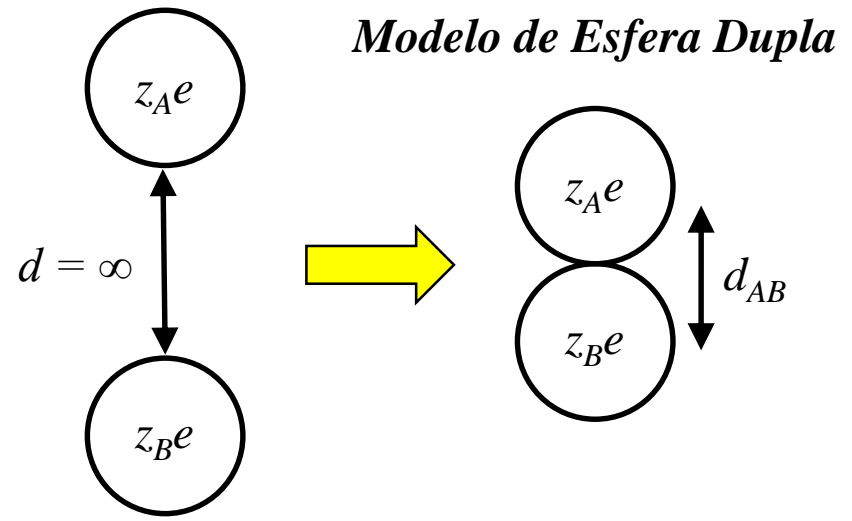
$$\Rightarrow k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{(\Delta G)_{nes}^{\ddagger}}{RT}} e^{-\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB} k_B T}}$$

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{(\Delta G)_{nes}^{\ddagger}}{RT} - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB} k_B T} \Leftrightarrow$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon d_{AB} k_B T}$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

“Íons com sinais iguais \Rightarrow maior a interação com o solvente \Rightarrow menor # graus de liberdade do \neq ”



D2) Influência da força iônica

$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_j z_j^2$$

Lembrando-se da relação,

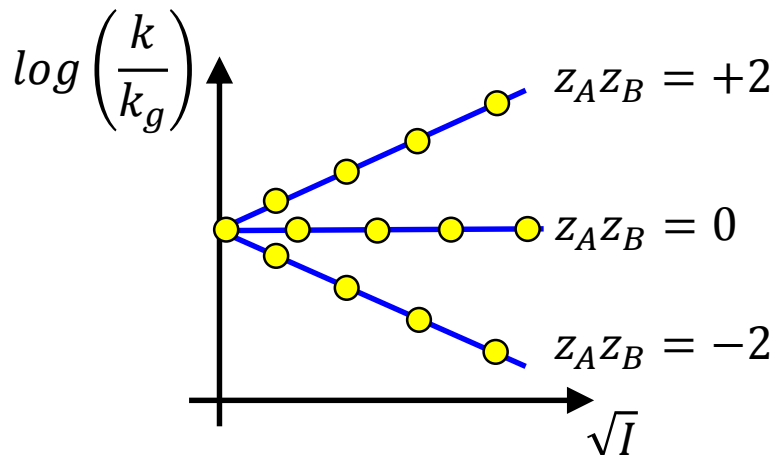
$$k = k_g \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}} \Rightarrow \log k = \log k_g + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{\neq}$$

Pela Teoria de Debye-Huckel,

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \Rightarrow \log k = \log k_g - [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] A \sqrt{I}$$

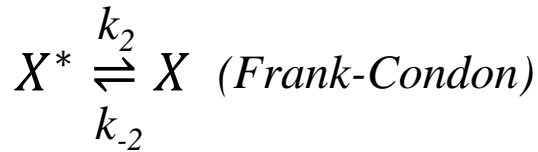
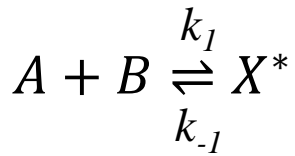
$$\log k = \log k_g - [z_A^2 + z_B^2 - (z_A^2 + 2z_A z_B + z_B^2)] A \sqrt{I}$$

Concluimos que , $\log k = \log k_g + 2z_A z_B A \sqrt{I}$



“ Esta expressão pode ser utilizada em cinética enzimática no estabelecimento das cargas dos reagentes ”

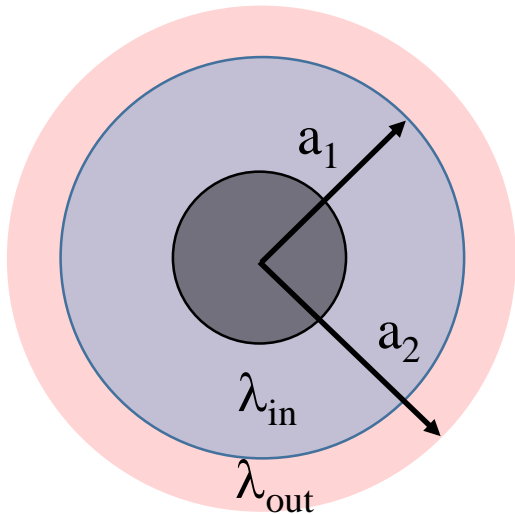
D3) Teoria de transferência eletrônica de Marcus



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[X^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[X^*] - k_2[X^*] + k_{-2}[X] \\ \frac{d[X]}{dt} = k_2[X^*] - k_{-2}[X] - k_3[X] \end{array} \right.$$

Princípio de Bodenstein: $\frac{d[X^*]}{dt} = \frac{d[X]}{dt} = 0$

$$k_T = \frac{k_1}{\left[1 + \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_3} \right) \frac{k_{-1}}{k_2} \right]} \approx k_1$$



$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out}$$

$$k_T = \kappa v e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

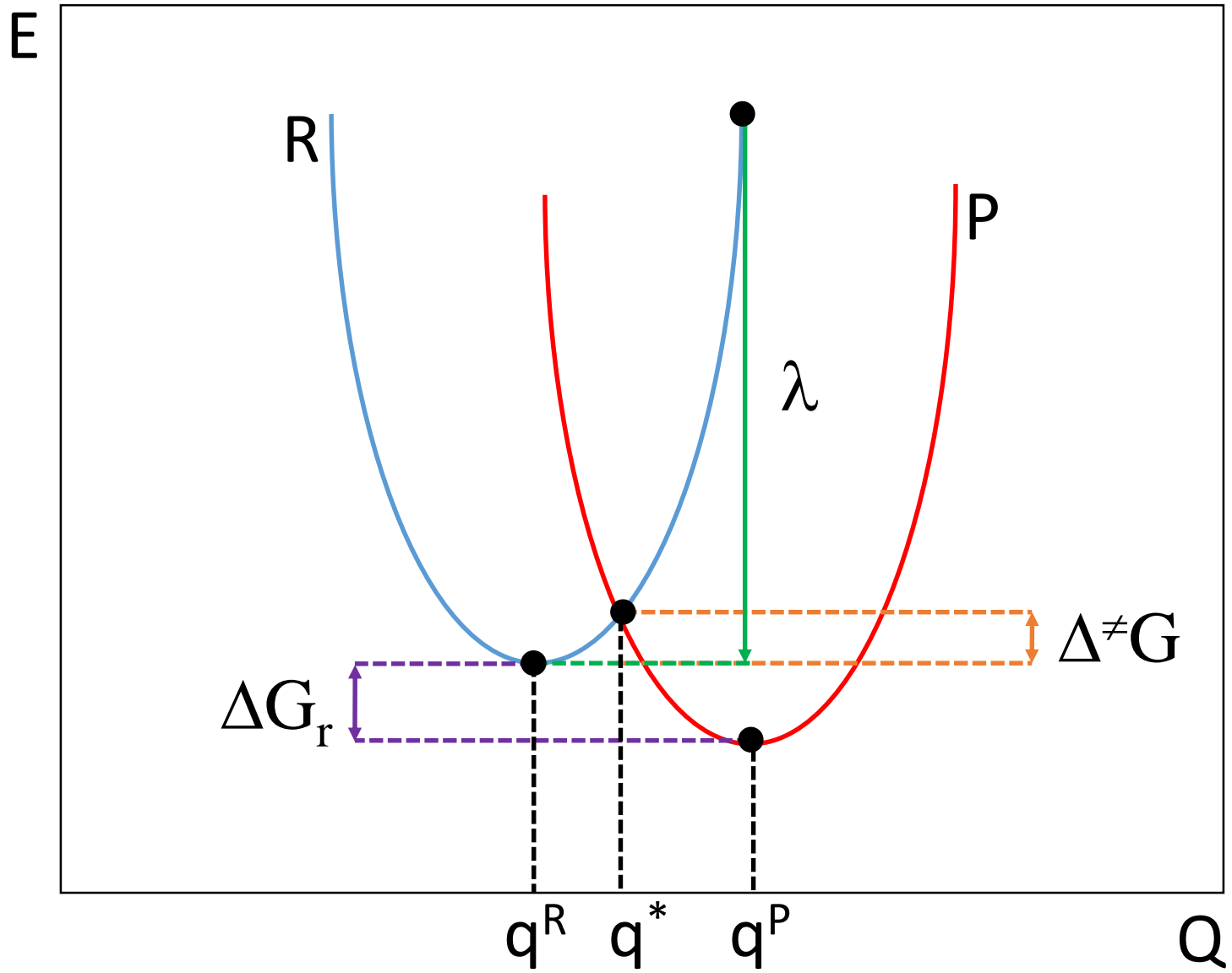
$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_r^o + \lambda)^2}{4\lambda}$$

“ λ é a energia livre de polarização de não-equilíbrio calculada pela polarizabilidade do solvente”

$$\lambda \approx \frac{1}{a} \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) (\Delta e)^2$$

$$\lambda \approx 2eV \approx 3.2 \cdot 10^{19} J$$

Diagrama de Energia



Região Invertida

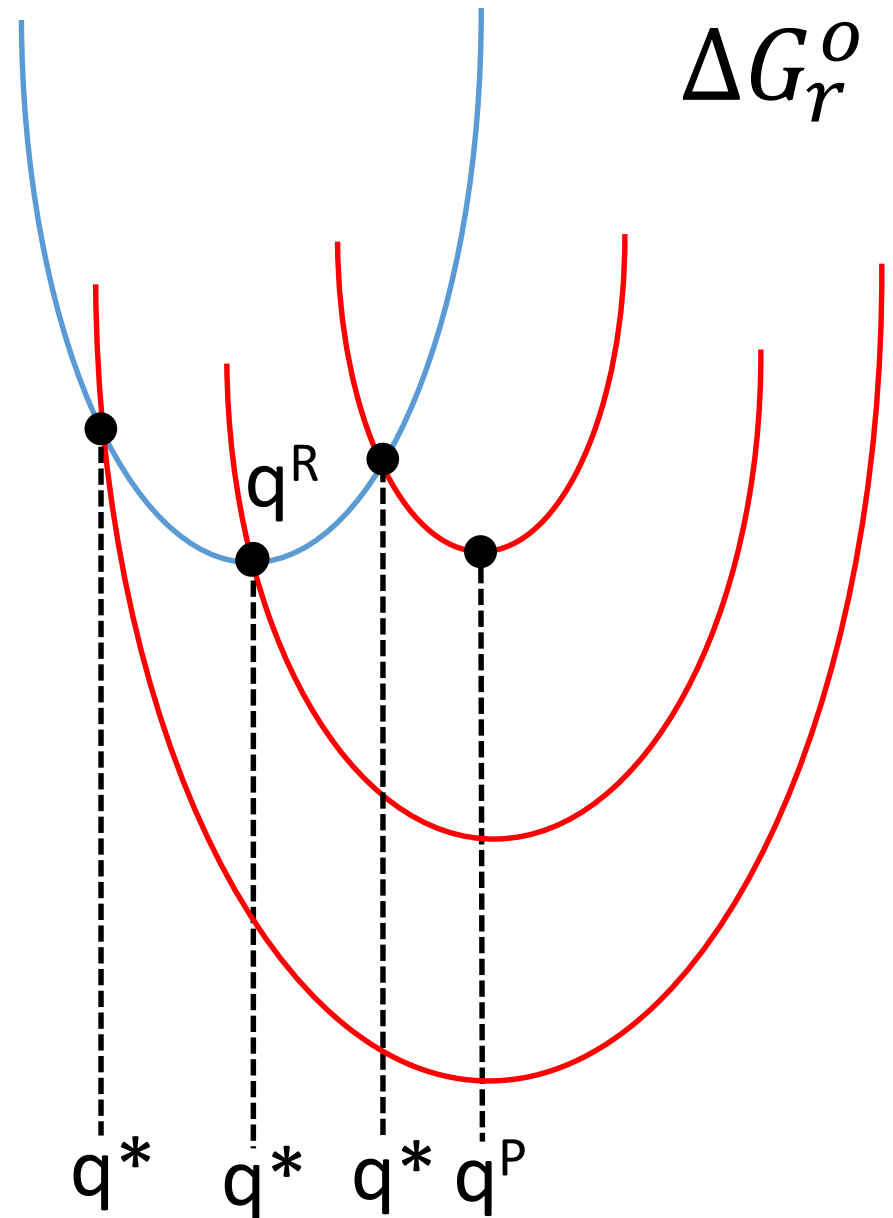
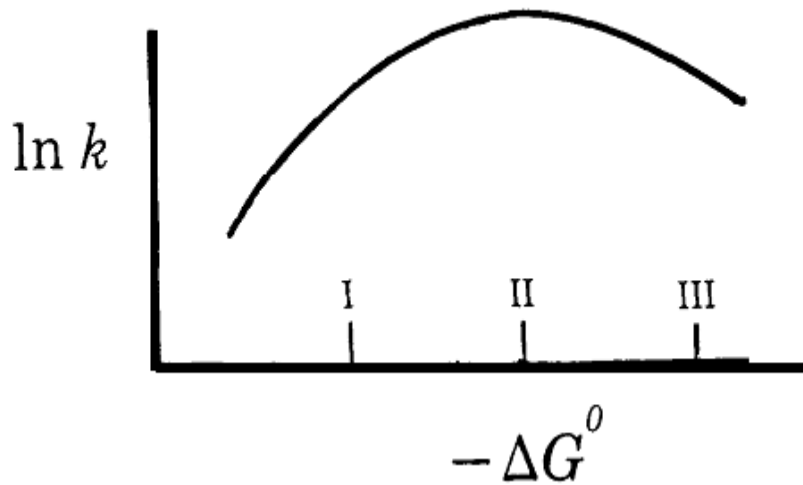
I) $\Delta G^\ddagger > 0 \Rightarrow |\Delta G_r^0| < \lambda$

II) $\Delta G^\ddagger = 0 \Rightarrow |\Delta G_r^0| = \lambda$

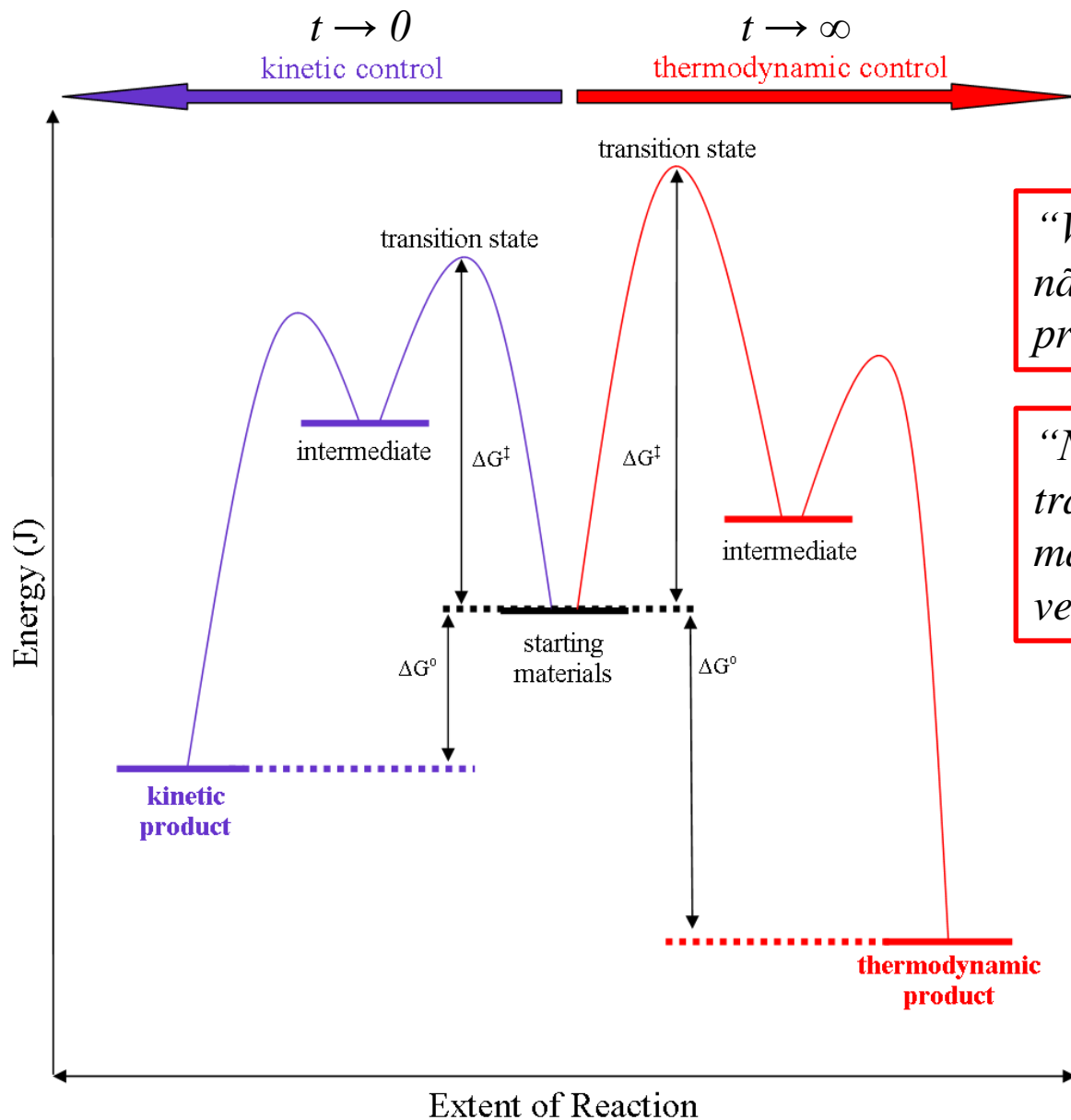
III) $\Delta G^\ddagger > 0 \Rightarrow |\Delta G_r^0| > \lambda$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_r^0 + \lambda)^2}{4\lambda}$$

The Inverted Region Effect



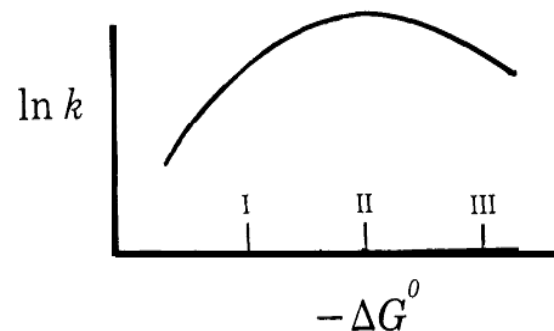
Controle cinético vs. termodinâmico



“Valores bem negativos de ΔG_r° não indica quão rápida a reação procederá”

“No entanto, em reações de transferência de elétrons a magnitude de ΔG_r° pode alterar a velocidade de reação”

The Inverted Region Effect



E) Cinética e termodinâmica

E1) Princípio de Le Châtelier-Braun

Variação de entropia em termos de Forças (F) e Fluxos (J) termodinâmicos,

$$d_i S = \sum_k F_k dX_k \geq 0$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k J_k \geq 0; \quad J_k = \frac{dX_k}{dt}$$

Considerando, $dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dN_k$

$$dU = T(d_e S + d_i S) - PdV + \sum_k \mu_k (d_e N_k + d_i N_k)$$

Theóphile De Donder considerou o calor não-compensado de Clausius como:

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_i N_k \geq 0$$

Assim, a troca de matéria e energia com as vizinhanças pode ser escrita como:

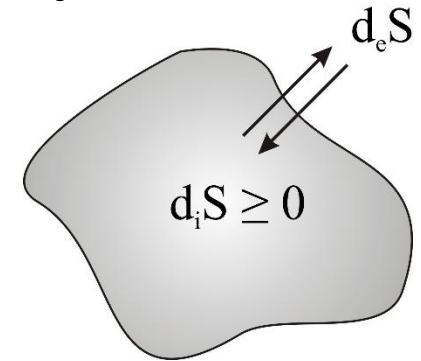
$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k d_e N_k$$

Notação de Prigogine: $dS = d_e S + d_i S$

$$\oint dS = \oint d_e S + \oint d_i S = 0$$

$$\oint d_e S \leq 0$$

$$\oint d_i S \geq 0$$



É mais conveniente escrever em termos da extensão da reação,

Afinidade (De Donder)

$$A = \sum_k^n \mu_{A_k} a_{A_k} - \sum_k^m \mu_{B_k} b_{B_k}$$

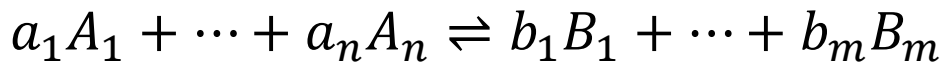
$$d_i S = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k \geq 0$$

$$d_e S = \frac{dU + PdV}{T} + \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k$$

A produção de entropia mediante processos irreversíveis é dada por,

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{T} \frac{d\xi_k}{dt} \geq 0$$

Pode-se prever a direção da reação (Princípio de Le-Chatelier-Braun),



$$A_k \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) < 0 \Rightarrow A < 0 \quad (\text{esquerda}) \\ \left(\frac{d\xi_k}{dt} \right) > 0 \Rightarrow A > 0 \quad (\text{direita}) \end{array} \right.$$

$$A = 0 \Rightarrow d_i S = 0 \\ (\text{equilíbrio})$$

F) Pontos importantes da aula

- Deduções das leis de velocidade: *obtenção da ordem e constante de velocidade da reação*;
- Interpretação da *energia de ativação* e *fator pré-exponencial*: análise estatística e em reações acopladas;
- Aproximações em cinética química: *balanço detalhado, etapa determinante da reação, estado estacionário*;
- Reações em fase líquida: *efeito das cargas e força iônica*;
- Teoria de Marcus: *papel do solvente na transferência de elétrons*;
- Princípio de Le Chatelier-Braun *vai de encontro à 2ª Lei da Termodinâmica*;