Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Engenharia Ambiental – 1º semestre - 2019

PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

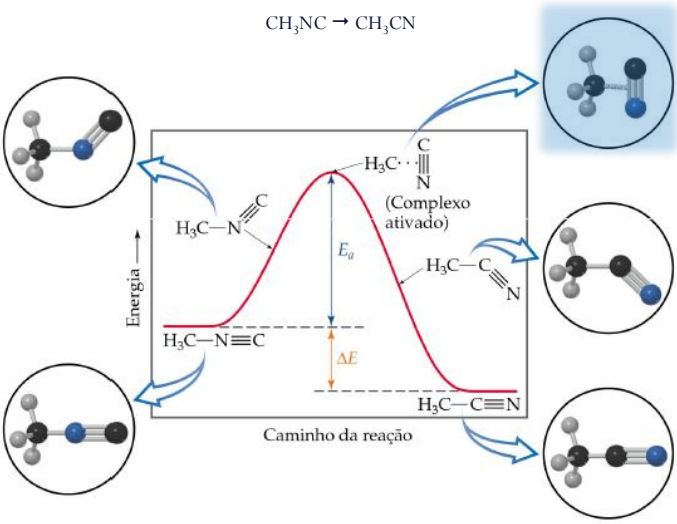
Aula 15

CINETICA QUIMICA

Energia de Ativação (E_a)

Como vimos antes, o Complexo Ativado é uma espécie hipotética que se forma durante a transição entre reagentes e produtos exatamente no ponto máximo (= $\boldsymbol{E_a}$) do diagrama de Estado de Transição

Reação: $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$



Energia de Ativação (E_a)

Além disso:

$$\Delta E_{reação} = E_R - E_P = E_{CH_3NC} - E_{CH_3CN} = h^{Ti}_{CH_3NC} - h^{To}_{CH_3CN}$$

No contexto em questão, observa-se que o rearranjo da metil-isocianida é um processo Exotérmico

$$CH_3NC \rightarrow CH_3CN + \Delta H \text{ (= energia liberada)}$$

e assim, a reação inversa será, portanto, Endotérmica:

$$CH_3CN + \Delta H \rightarrow CH_3NC$$

Já a Energia de Ativação poderá ser estimada da seguinte forma:

$$E_a = E_R - E_{ET} = h^{Ti}_R - h^{Tt}_{ET}$$

A barreira energética a ser vencida para que a reação inversa (E^{inv}_{total}) ocorra corresponde a:

$$E^{inv}_{total} = \Delta E + E_a$$

Portanto, a velocidade da reação (r) varia em função de E_a, ou, mais especificamente: $r = f\left(\frac{1}{E_a}\right)$

Energia de Ativação (E_a)

Pergunta:

Como uma molécula de CH_3NC ganha energia suficiente para superar a barreira de energia de ativação?

A partir da teoria cinética molecular, sabe-se que, à medida que a temperatura do sistema se eleva, a energia cinética total de seus componentes também aumenta

Arrhenius demonstrou que para uma determinada temperatura $(\boldsymbol{T})$ a fração de moléculas $(\boldsymbol{f})$ com energia igual, ou maior, do que $(\boldsymbol{E_a})$ pode ser representada pela expressão

$$f = e^{-E_a/RT}$$

Onde:
Constante Geral dos gases: **R = 8,314 J/(mol.K)**

Equação de Arrhenius

A parir disso, Arrhenius descobriu também que a maior parte dos dados de velocidade de reação obedecem a uma equação do tipo

$$k = A.f$$

$\boldsymbol{f}$ = fração de moléculas cuja $\boldsymbol{E} > \boldsymbol{E_a}$

$\boldsymbol{A}$ = medida da probabilidade de que haja uma colisão favorável
De outra forma, pode-se dizer que $\boldsymbol{A}$ = Fator de Frequência

Onde:

$\boldsymbol{k}$: Constate de Velocidade

$\boldsymbol{E_a}$: Energia de Ativação

$\boldsymbol{R}$: Constante Geral dos gases = 8,314 J/(mol.K)

$\boldsymbol{T}$: temperatura do sistema (K)

$\boldsymbol{A}$: Fator de frequência = medida da probabilidade de uma colisão favorável

Observação Importante:
$(\boldsymbol{A})$ e $(\boldsymbol{E_a})$ são específicos para cada reação

Equação de Arrhenius

O fator de frequência varia entre $\mathbf{0} < \boldsymbol{A} < \mathbf{1}$ e representa a fração de moléculas do reagente com energia suficiente para superar a barreira energética

Quanto maior a barreira energética (> $\boldsymbol{E_a}$), menos moléculas terão energia suficiente para superá-la a certa $\boldsymbol{T}$
Ou seja: $\uparrow \boldsymbol{E_a} \rightarrow \downarrow \boldsymbol{f}$

A energia extra origina-se da conversão de energia cinética em energia potencial quando as moléculas colidem

Aumentando a temperatura:

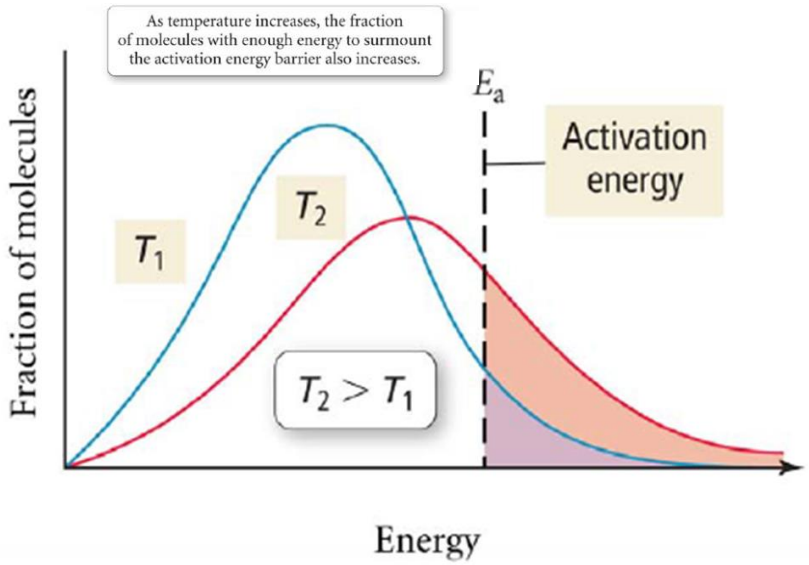
i) aumenta a energia cinética média das moléculas, e

ii) aumenta o número de moléculas com energia suficiente para superar a barreira de energia

Portanto, pode-se concluir que para sistemas termossensíveis, de fato:

Aumentando a temperatura aumentará também a velocidade da reação!

Equação de Arrhenius



Determinação dos Valores de E_a e A – Método Gráfico

A partir de uma serie histórica bem definida de dados é possível determinar valores para $\boldsymbol{E_a}$ e $\boldsymbol{A}$. Isso ocorre por meio da reformulação da equação de Arrhenius, que assim, permite uma Analise Gráfica.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Nesses termos, constrói-se um gráfico do tipo $\boldsymbol{k = f(T)}$

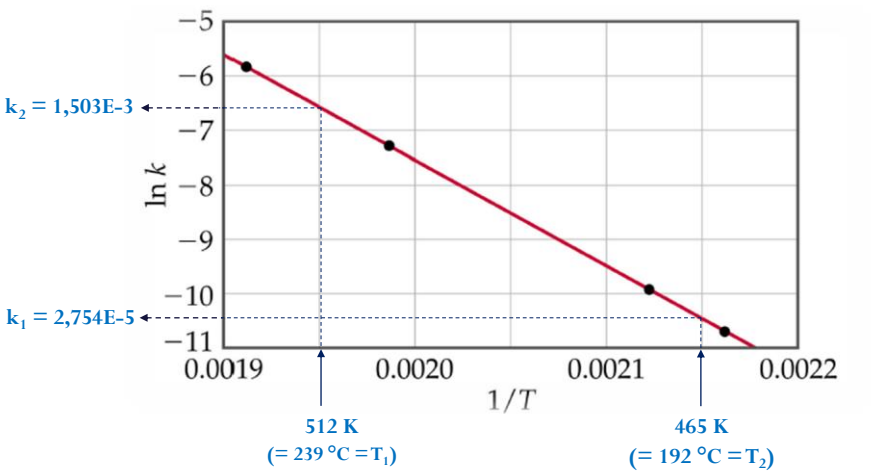
sendo $\boldsymbol{(k)}$ linearizado a partir da aplicação do operador matemático $\boldsymbol{(ln)}$ e, $\boldsymbol{(T)}$ seja expresso em sua forma inversa $\boldsymbol{(= \frac{1}{T})}$

Como resultado desses ajustes obtém-se uma Expressão de 1º Grau sendo que:

Coeficiente Angular = $-\left(\frac{Ea}{R}\right)$

Coeficiente Linear = $\boldsymbol{ln\ A}$

Determinação dos Valores de E_a e A – Método Gráfico



Equação de Arrhenius

Problema:

A decomposição de certo ativo tem Energia de Ativação E_a = 300 kJ/mol. Esse processo seria mais rápido se ao invés de ocorrer a 500K a temperatura do meio reacional fosse elevada a 650K?
Justifique sua resposta a partir de resultados quantitativos. Considere que as demais condições do processo permanecem constantes.

Determinação dos Valores de E_a e A – Método Gráfico

Quando há dados disponíveis sobre a relação entre constante de reação e temperatura, para pelo menos duas situações distintas $(\boldsymbol{T_1};\ \boldsymbol{k_1})$ e $(\boldsymbol{T_2};\ \boldsymbol{k_2})$, pode-se usar a Equação de Arrhenius para, por exemplo, estimar o valor de $(\boldsymbol{E_a})$

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

$$Ea = \frac{R\ln {}^{k_1}\!/_{k_2}}{1/T_2 - 1/T_1} = \frac{R\ln {}^{k_1}\!/_{k_2}}{\dfrac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}} \Rightarrow Ea = \frac{(RT_1T_2)\ln {}^{k_1}\!/_{k_2}}{T_1 - T_2}$$

Equação de Arrhenius

Problema:

O processo de pasteurização de leite dura 30 minutos, quando é conduzido a 63ºC. No entanto, se a temperatura do sistema fosse elevada a 74ºC, a eliminação de microorganismos ocorreria em 15 segundos. Tendo em vista apenas esses dados, determine a Energia de Ativação (E_a) associada a este processo de esterilização.