



PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

AULA 18

1

EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

2

Energia de Ativação (E_a)

Postulados de Arrhenius:

- i. Em muitos sistemas reacionais, as transformações ocorrem por interação *intra-* ou *entre* moléculas
- ii. As moléculas devem possuir uma quantidade mínima de energia para reagir sozinhas ou com outras moléculas que (...)
- iii. Essa quantidade mínima de energia deve ser suficiente iniciar a reação, ou seja, para romper as ligações existentes entre os átomos que compõe a estrutura molecular dos reagentes (...)
- iv. (...) esta quantidade (mínima) de energia se chama-se Energia de Ativação (E_a) a quantidade de energia mínima necessária para iniciar uma reação química

3

Equação de Arrhenius

Pergunta:

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

Tal como já havíamos discutido, 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 (T) a fração de moléculas (f) com energia igual, ou maior, do que (E_a) pode ser representada pela expressão

$$f = e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

Onde:

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

T : Temperatura do Sistema (K)

4

Equação de Arrhenius

Além disso, Arrhenius descobriu também o que hoje comprovamos com maior facilidade: que nem todas as colisões se consumam gerando produtos!

Assim, ele passou a considerar que havia um fator de probabilidade para ocorrência desses eventos que levava em conta o sentido de orientação dos choques

Dessa forma, Arrhenius concluiu que a medida da influência de fatores externos (mais especificamente a temperatura) sobre a maior parte das cinéticas de reação pode ser descrita através de equações do tipo

$$k = A \cdot f$$

A: medida da probabilidade de que haja uma colisão favorável.
O parâmetro **A** pode ainda ser entendido como o Fator de Frequência com que certa colisão ocorre

f: fração de moléculas cuja $E > E_a$

Juntando as expressões propostas por Arrhenius, teremos

E apenas para reforçar...

k: Constante de Velocidade da reação

E_a: Energia de Ativação

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

T: temperatura do sistema (K)

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

Mais uma coisa importante: (**A**) e (**E_a**) são específicos para cada reação!

5

Equação de Arrhenius

Dadas suas características, o fator de frequência varia entre

$$0 < A < 1$$

Outra coisa: quanto maior a barreira energética ($> E_a$), menos moléculas terão energia para superá-la a certa **T**. Logo:

$$\uparrow E_a \rightarrow \downarrow f$$

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

Aumentando a temperatura:

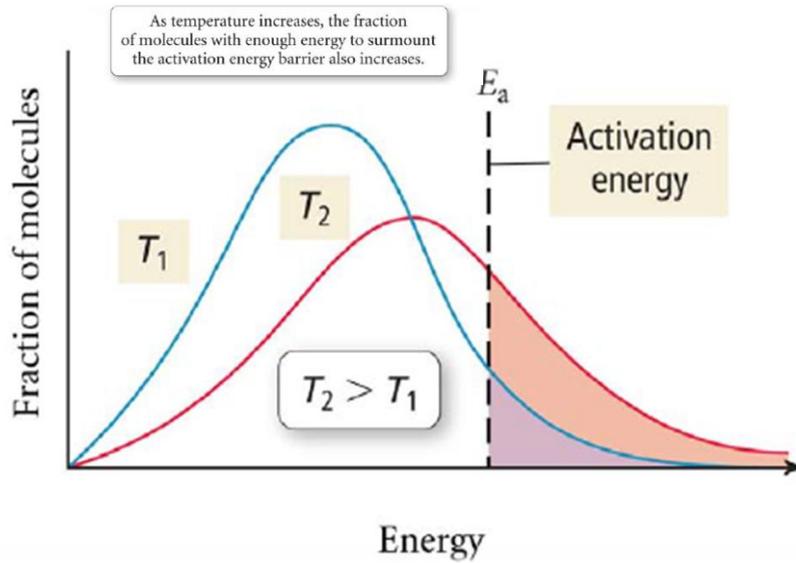
- i. aumenta a energia cinética média das moléculas, e
- ii. aumenta o número de moléculas com energia suficiente para superar a barreira de energia

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

Aumentando a temperatura aumentará também a velocidade da reação!

6

Equação de Arrhenius



7

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 E_a e A . Isso ocorre por meio da reformulação da equação de Arrhenius, que assim, permite uma Análise Gráfica.

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

Nesses termos, será então possível construir um gráfico do tipo $k = f(T)$, cujo perfil será de uma curva de 1º. Grau por conta da linearização proporcionada pela aplicação do operador matemático (\ln), e da expressão do termo de temperatura em sua forma inversa ($= 1/T$)

Como resultado desses ajustes teremos como Coeficientes Angular e Linear as expressões:

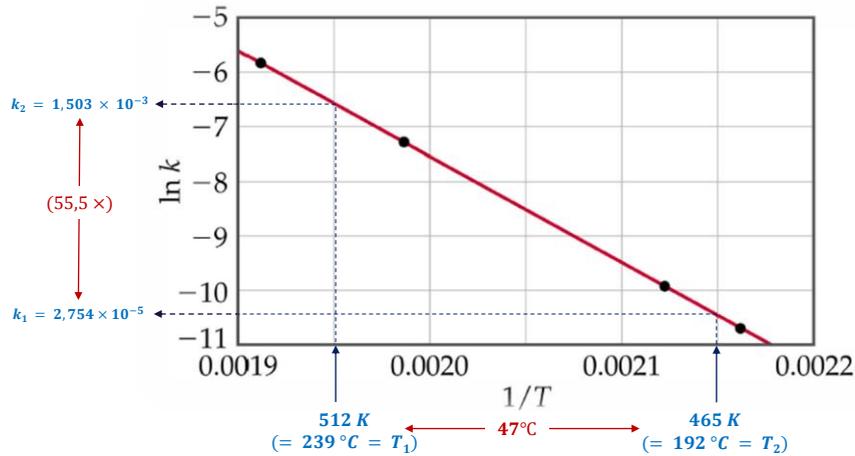
Coeficiente Angular = $-\left(\frac{E_a}{R}\right)$

Valor negativo \rightarrow reta com perfil descendente

Coeficiente Linear = $\ln A$

8

Determinação dos valores de (E_a) e A : Método Gráfico



9

Determinação dos valores de (E_a) e A : Método Gráfico

Quando há dados disponíveis sobre a relação $k = f(T)$ para ao menos duas situações distintas ($T_1; k_1$) e ($T_2; k_2$), pode-se usar a Equação de Arrhenius para estimar o valor de (E_a). Para essas condições

$$k_1 = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)} \rightarrow \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$k_2 = A \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} \rightarrow \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Subtraindo uma expressão da outra teremos

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left[\ln A - \frac{E_a}{RT_1} \right] - \left[\ln A - \frac{E_a}{RT_2} \right]$$

A partir disso,

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

Por fim,

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

10

Equação de Arrhenius

Problema

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

11

Solução

De início, admitiremos que quaisquer outras condições associadas ao processo de decomposição (concentração de reagentes, pressão, configuração do reator, existência de catalisadores e inibidores, etc.) são iguais para as duas situações em análise

Para testar a hipótese de que a velocidade de decomposição da substância aumenta com o aumento da temperatura, uma estratégia usual é aplicar a equação de Arrhenius para ambas as condições descritas no problema. Se, de fato,

$$\uparrow T \rightarrow \uparrow k$$

então, a hipótese em exame será comprovada!

Equação de Arrhenius

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

$$T = 500 \text{ K}: \ln(k_{500}) = \ln A - \frac{300.000}{(8,314 \times 500)} \rightarrow \ln(k_{500}) = \ln A - 72,16$$

J/(mol.K)

e

$$T = 650 \text{ K}: \ln(k_{650}) = \ln A - \frac{300.000}{(8,314 \times 650)} \rightarrow \ln(k_{650}) = \ln A - 55,51$$

12

Solução

Subtraindo $\ln(k_{500})$ de $\ln(k_{650})$ teremos

$$\ln(k_{650}) - \ln(k_{500}) = (\ln A - 55,51) - (\ln A - 72,16)$$

$$\ln(k_{650}) - \ln(k_{500}) = 16,65$$

$$\ln\left(\frac{k_{650}}{k_{500}}\right) = 16,65$$

$$\frac{k_{650}}{k_{500}} = \exp(16,65) \rightarrow k_{650} = k_{500} \cdot \exp(16,65)$$

Ou seja, olhando apenas o efeito da temperatura

$$k_{650} \gg \gg k_{500}$$

Portanto, a hipótese de fato se comprova!

13

Equação de Arrhenius

Problema

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

14