

# Aula

---

# 5

## DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE COM A TEMPERATURA

Camilo Andrea Angelucci

### META

Apresentar os conceitos da influência da temperatura na velocidade das reações químicas.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

compreender a relação entre temperatura e a constante de velocidade de reação.

saber avaliar a Equação de Arrhenius e seus termos

### PRÉ-REQUISITOS

Conhecer como são as Leis que regem a velocidade de reações químicas (Aula 1 e 2)

### INTRODUÇÃO

As velocidades de quase todas as reações químicas aumentam com a temperatura. Muitas reações químicas de importância industrial acontecem a temperaturas superiores a temperatura ambiente, já que nessas condições a velocidade da reação permite que sua exploração seja viável do ponto de vista econômico. De modo contrário, uma forma de preservar os alimentos consiste em armazená-los a baixa temperatura para que a velocidade de decomposição bacteriana diminua. Esses são alguns dos inúmeros exemplos que podemos citar da influência da temperatura na reação química. Nessa aula vamos explorar como esse fator influencia na velocidade da reação química.

**DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE COM A  
TEMPERATURA**

A equação de velocidade na forma:

$$velocidade = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots \quad (1)$$

Vimos nas aulas anteriores que expressa a dependência da velocidade da reação com as concentrações dos reagentes. No entanto as velocidades variam fortemente com a temperatura. Essa dependência está relacionada a constante de velocidade.

As constantes de velocidade possuem uma forte dependência com a temperatura. Uma regra aproximada, válidas para muitas reações em solução e também na fase gasosa, é que próximo a temperatura ambiente,  $k$  duplica (as vezes triplica) em valor por um aumento de temperatura de 10 °C.

Experimentalmente foi encontrado que a constante de velocidade varia com a temperatura de acordo com a relação:

$$\log k = b - \frac{a}{T} \quad (2)$$

Onde  $a$  e  $b$  são constantes e  $T$  é a temperatura absoluta em escala Kelvin. Em 1889 Svante August Arrhenius demonstrou que a base teórica deste comportamento esta na relação entre a constante de equilíbrio da reação ( $K_{eq}$ ) e a temperatura, conhecida como isócora de van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (3)$$

Onde  $\Delta E$  é a variação de energia do processo.

Considere a reação:



que a velocidade de reação direta é  $k_1[A][B]$  e da inversa é  $k_{-1}[C][D]$ . No equilíbrio:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D] \quad (5)$$

E a constante de equilíbrio é dada por:

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (6)$$

A equação (3) então se transforma:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (7)$$

E pode expressar a partir de duas equações:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^\ddagger}{RT^2} + I \quad (8)$$

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}^\ddagger}{RT^2} + I \quad (9)$$

Onde  $\Delta E = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger$  e  $I$  e  $I$  é uma constante de integração. Arrhenius encontrou que muitas reações  $I$  era igual a zero e formulou a lei para a dependência constante de velocidade com a temperatura como:

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{E^\ddagger}{RT^2} \quad (10)$$

Onde  $k_v$  é a constante de velocidade da reação e  $E^\ddagger$  é a energia que se conhece como energia de ativação. A Equação (10) é chamada de equação de Arrhenius e é uma das mais importante da cinética. Outra forma conhecida da equação de Arrhenius é:

$$k_v = A \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right) \quad (11)$$

Onde  $A$  é uma constante conhecida como fator de frequência.

## ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Uma vez que se determinou  $I$  como sendo zero, se deduz que a velocidade da reação direta depende de  $E_1^\ddagger$  e a velocidade da reação inversa depende de  $E_{-1}^\ddagger$ . Isto implica que a trajetória da reação de  $A+B$  até  $C+D$  é “separada” por uma energia  $E_1^\ddagger$  maior que o estado inicial e uma energia  $E_{-1}^\ddagger$  maior que o do estado final. Esse raciocínio fica melhor explicado num diagrama de energia:

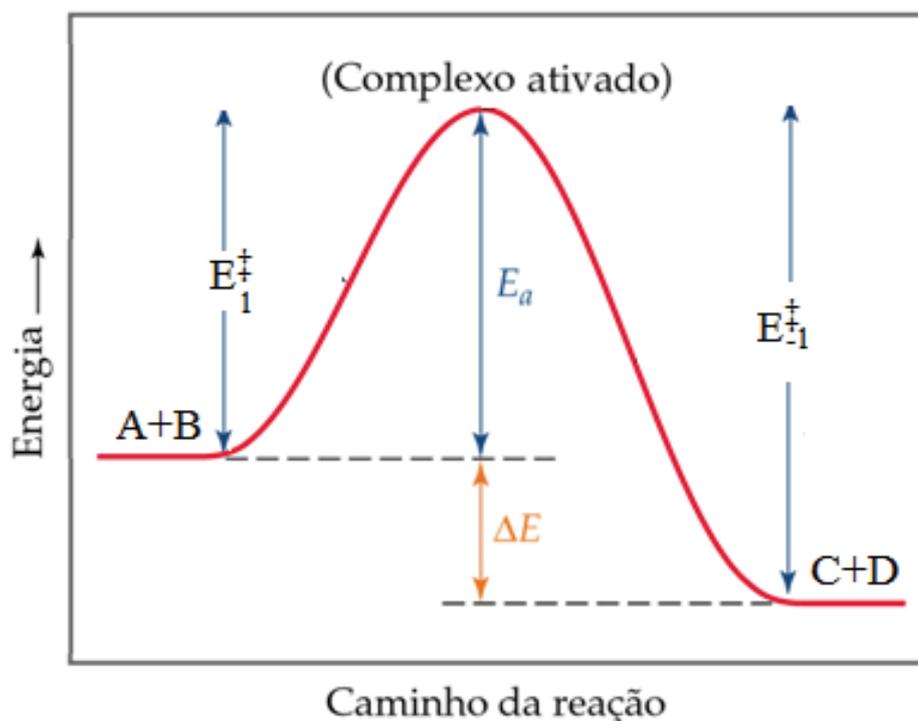


Figura1: Diagrama de energia vs coordenada de reação para uma reação exotérmica.

O estado intermediário entre os reagentes e produtos é conhecido como estado ativado. Aqui o índice superior  $\ddagger$  se utiliza para designar o estado ativado. Podemos então interpretar da seguinte forma:

As moléculas A e B devem adquirir a energia  $E_1^\ddagger$  antes de formar um complexo e então C+D, é o que chamamos de energia de ativação. É a mínima energia que devem adquirir A e B para que possam reagir para formar C+D.

Ao olharmos para a reação inversa C e D devem adquirir a energia de  $E_{-1}^\ddagger$  antes de formar o complexo ativado e, portanto, A+B. A energia de ativação desse processo é  $E_{-1}^\ddagger$ .

A teoria moderna postula que a energia adicional requerida para a reação química se alcança a partir das colisões entre as moléculas dos reagentes. Dessa maneira, se verá que somente um pequeno número de moléculas podem possuir essa energia e que somente essas moléculas podem reagir no sentido de formar os produtos.

Outra forma de se pensar é que a energia de ativação age como uma barreira de energia potencial. Somente reagirão aquelas moléculas que tenham energia suficiente para alcançar o topo da barreira e então formar o complexo ativado. É fácil de entender que quanto menor (mais baixa)

for a barreira, menor será a energia de ativação e maior será o número de moléculas ativadas e assim mais rápida a velocidade da reação.

### DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A partir da Equação de Arrhenius pode-se notar que a velocidade de qualquer reação depende de dois fatores:

- (a) A frequência das colisões (ou fator pré-exponencial) da moléculas dos reagentes (termo  $A$ )
- (b) A magnitude da energia de ativação. (termo  $E^\ddagger$ )

O fator de frequência ( $A$ ) tem as mesmas dimensões que a constante de velocidade e está relacionado com a frequência das colisões entre as moléculas dos reagentes.

A forma logarítmica da equação de Arrhenius é dada por:

$$\ln k_v = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT} \quad (12)$$

Se a energia de ativação e a constante de velocidade de uma reação numa determinada temperatura forem determinados, torna-se possível calcular a constante de velocidade da reação para qualquer outra temperatura. Para isso precisamos escrever a equação (12) para duas temperaturas:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT_1} \quad (13)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E^\ddagger}{RT_2} \quad (14)$$

Subtraindo a equação (13) da (14):

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E^\ddagger}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (15)$$

Então se  $T_1$ ,  $k_1$  e  $E^\ddagger$  forem conhecidos,  $k_2$  pode ser calculado.

Alternativamente, pode-se calcular  $k_1$  e  $k_2$  em temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e assim determinar a energia de ativação relacionada ao processo.

A partir da equação (15) pode-se inferir que um gráfico de  $\ln k$  frente a o inverso da temperatura ( $1/T$ ) será uma reta. (Veja Figura 2)

O coeficiente angular da reta é igual a  $-\frac{E^\ddagger}{R}$ . Portanto, as energias de ativação podem ser determinadas experimentalmente medindo-se a constante de velocidade em diferentes temperaturas. Ao representar graficamente esses dados (análogo ao apresentado na Figura 2) e determina-se a Energia de Ativação por meio do coeficiente angular. O fator de frequência ( $A$ ) pode ser calculado a partir origem do eixo das ordenadas ( $\ln k$ ) através da extrapolação da reta obtida até  $T=0$  (coeficiente linear).

As energias de ativação empíricas estão no intervalo de 0 a 80 kJ/mol para a maioria das reações químicas elementares e costumam ser menores para reações bimoleculares que para unimoleculares. As decomposições unimoleculares de compostos que possuem ligações químicas fortes tem valores de  $E^\ddagger$  altos. Um limite superior para os valores de  $E^\ddagger$  é estabelecido pelo fato de reações com energias de ativação muito grande são demasiado lentas para ser observadas.

Em reações unimoleculares  $A$  possui valores entre  $10^{12}$  a  $10^{15}$  s<sup>-1</sup>. Em reações bimoleculares valores entre  $10^8$  a  $10^{12}$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

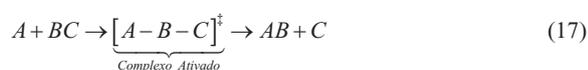
## O COMPLEXO ATIVADO

Propõe-se que o complexo ativado é o estado intermediário de todas as reações químicas. Com o fim de prever teoricamente a velocidade de uma reação, é necessário postular a configuração do complexo ativado ou estado de transição.

Considere uma reação entre um átomo  $A$  e uma molécula diatômica  $BC$ .



Para que se produza a reação, o átomo  $A$  deve se aproximar a molécula  $BC$ . A medida que  $A$  se aproxima de  $BC$  inicia-se uma interação eletrônica e conseqüentemente aumenta a energia potencial. Este aumento continua até que uma configuração intermediária de formação de produtos e decomposição dos reagentes passa a se formar ( $A-B-C$ ). Esta configuração intermediária é o complexo ativado para esse processo representado por:



Quando o átomo  $C$  se separa para que a molécula de  $AB$  seja formada a energia potencial diminui novamente. O estado de ativação é portanto a posição de máxima energia potencial na coordenada de reação. Um diagrama de energia potencial para esse caso pode ser melhor compreendido na Figura 3.

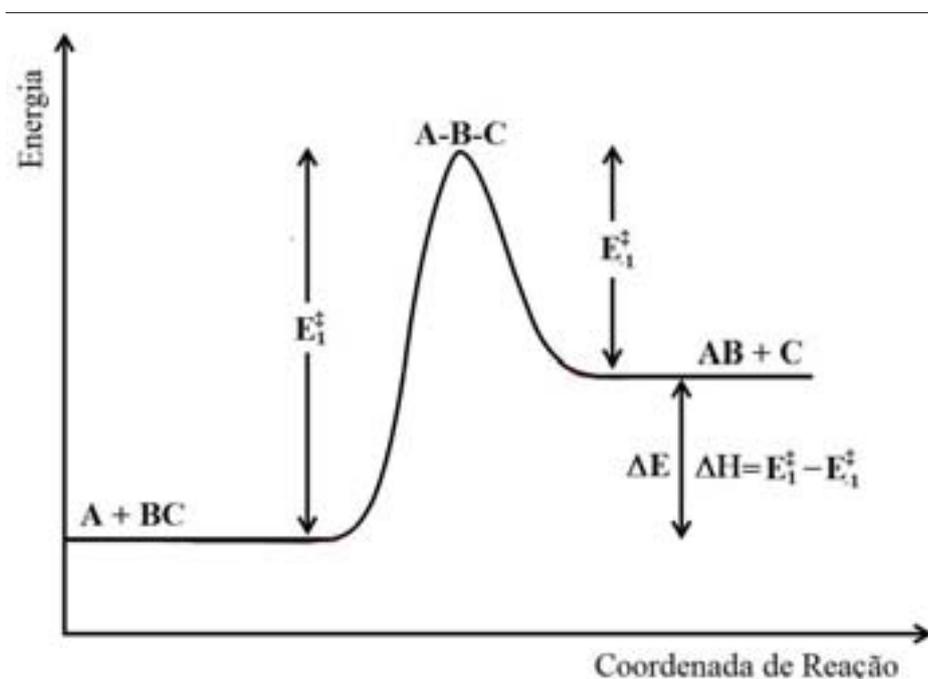
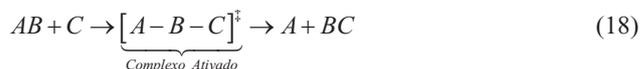


Figura 3: Barreira de energia potencial para a reação de A + BC.

A variação de energia potencial ao formar o estado ativado a partir do estado inicial é o que chamamos de energia de ativação ( $E_1^\ddagger$ ) para o processo direto. Da mesma maneira podemos raciocinar para o processo inverso:



Que simbolizamos por  $E_{-1}^\ddagger$ . A diferença entre as energias de ativação do processo direto e inverso é a variação total de energia, ou seja:

$$\Delta E = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger \quad (19)$$

Que a pressão constante é a própria variação de entalpia da reação:

$$\Delta H = E_1^\ddagger - E_{-1}^\ddagger \quad (20)$$

Assim, se  $E_1^\ddagger < E_{-1}^\ddagger$  a variação de entalpia do processo é negativo e o processo é exotérmico. De modo inverso, se  $E_{-1}^\ddagger < E_1^\ddagger$ ,  $\Delta H$  é positivo e a reação é endotérmica (veja Figura 3). Para reações endotérmicas, a energia de ativação pode ser menor que o valor de  $\Delta H$  da reação, e portanto, a variação de entalpia é o valor mínimo possível para a energia de ativação. Tais processos tendem a ser lentos, exceto em altas temperaturas.

## CONCLUSÃO

Nesta aula tivemos a oportunidade de estudar como a temperatura se relaciona com a velocidade de uma reação química. Através da Equação de Arrhenius é possível interpretar quantitativamente como essa relação se estabelece, e vimos que é de forma exponencial.

## RESUMO

Nesta aula vimos qual a relação entre a velocidade de uma reação química com temperatura. Essa relação está diretamente relacionada com a constante de reação através da Equação de Arrhenius,  $k_r = A \exp\left(-\frac{E^{\ddagger}}{RT}\right)$ . O termo  $A$  é chamado de fator pré-exponencial (fator de frequência) que relaciona o número de colisões que estão favoravelmente orientadas para a reação. A equação de Arrhenius é frequentemente utilizada na forma logarítmica:  $\ln k_r = \ln A - \frac{E^{\ddagger}}{RT}$  e um gráfico de  $\ln k$  frente a  $1/T$  produz uma reta com inclinação  $-\frac{E^{\ddagger}}{R}$ . Particularmente, a partir da Equação de Arrhenius introduzimos uma nova quantidade chamada de energia de ativação que nos informa a respeito da barreira de energia potencial que os reagentes devem atravessar a fim de formar os produtos.



## PRÓXIMA AULA

Próxima aula estudaremos um tema bastante aplicado a indústria em geral, a catálise.



## REFERÊNCIAS

- PILLA, L. Físico-Química I, 1 ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- BALL, D.W., Físico Química, Vol 1., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P.W., Physical Chemistry, 6 Ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P.W., Físico-Química e Fundamentos, 3 Ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003.