

# INFORME-SE SOBRE A QUÍMICA

Eduardo Leite do Canto

Autor de *Química na Abordagem do Cotidiano* – Editora Saraiva

## Que reações não seguem a regra de van't Hoff?

*A equação de Arrhenius esclarece por que muitas reações violam essa regra empírica.*

Segundo a regra de van't Hoff, um aumento de 10°C na temperatura acarreta duplicação na velocidade de uma reação química. Por que essa previsão funciona apenas para algumas reações?

A resposta pode ser obtida utilizando-se a Equação de Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

em que:  $k$  = constante cinética da reação;  
 $A$  = fator pré-exponencial de Arrhenius, constante característica da reação;  
 $e$  = base dos logaritmos neperianos;  
 $E_a$  = energia de ativação da reação;  
 $R$  = constante dos gases;  
 $T$  = temperatura em K.

O aquecimento aumenta a rapidez da reação porque aumenta  $k$ . Vamos aplicar a equação a duas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  e dividir membro a membro ambas as expressões. Obtemos:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{A e^{-E_a/RT_2}}{A e^{-E_a/RT_1}}$$

Consideremos que uma reação seja duas vezes mais veloz a 35°C do que a 25°C. Sendo  $T_2$  a temperatura mais elevada, temos que  $k(T_2)/k(T_1) = 2$ .

$$2 = \frac{A e^{-E_a/RT_2}}{A e^{-E_a/RT_1}}$$

Extraindo o logaritmo neperiano de ambos os lados e desenvolvendo:

$$\ln(2) = \ln(A e^{-E_a/RT_2}) - \ln(A e^{-E_a/RT_1})$$

$$\ln(2) = \ln(A) + \ln(e^{-E_a/RT_2}) - \left[ \ln(A) + \ln(e^{-E_a/RT_1}) \right]$$

$$\ln(2) = \frac{-E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln(2) = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \ln(2)$$

Substituindo nessa expressão:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

$$T_2 = 308 \text{ K};$$

$$T_1 = 298 \text{ K};$$

$$\ln(2) = 0,693;$$

chegamos a:

$$E_a = 53 \text{ kJ/mol} = 13 \text{ kcal/mol}$$

Assim, **para uma reação realizada a 25°C e a 35°C, a regra de van't Hoff só será válida se ela tiver energia de ativação próxima de 53 kJ/mol.** (Se escolhêssemos outras temperaturas que diferem por 10°C, isso conduziria a outro valor de  $E_a$ !)

Repetindo os cálculos, mas empregando agora  $\ln(3) = 1,099$  em vez de  $\ln(2)$ , chegamos a:

$$E_a = 84 \text{ kJ/mol} = 20 \text{ kcal/mol}$$

Portanto, reações com esse valor de  $E_a$  terão sua **velocidade triplicada** de 25°C para 35°C. É ilustrativo perceber que **uma maior energia de ativação torna o efeito do aquecimento sobre a velocidade mais pronunciado**, pois o aquecimento produz um aumento mais acentuado da fração de moléculas com energia superior à energia de ativação.



### E isso tem a ver com...

- Efeito da temperatura sobre a rapidez de uma reação — v. 2, cap. 23, e vu, cap. 22
- Teoria das colisões — v. 2, cap. 24, e vu, cap. 22

*Química na Abordagem do Cotidiano*, 3 volumes.  
*Química na Abordagem do Cotidiano*, volume único.