

ESTUDO DA REGRA DE VAN'T HOFF

LIVIA SOFIA AMORIM¹; CAROLINE XAVIER CAMARGO²; DANIEL BONOTTO BASSO²; DANIEL DA ROSA COUTO²; VINICIUS MORDINI DE ANDRADE³

¹*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – liviasofiaamorim02@gmail.com*

² *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia*

³ *Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – viniciusandrade@pelotas.ifsul.edu*

1. INTRODUÇÃO

Este resumo tem como propósito apresentar um estudo conduzido pelos discentes do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense (IFSul) acerca da temperatura, T , analisando de forma matemática a influência desta na equação de Arrhenius e na regra de Van't Hoff (1852-1911), a qual afirma que um aumento de 10°C na temperatura resulta na duplicação da velocidade.

Durante sua vida, Van't Hoff, realizou diversas contribuições para o avanço da química, as quais consequentemente o proporcionaram importantes premiações pelas suas descobertas químicas. Começando a ganhar destaque a partir de 1884, quando publicou sua pesquisa sobre cinética química, denominada *Études de Dynamique chimique* ("Estudos em Química Dinâmica"), no qual descreveu um novo método para determinar a ordem de uma reação usando gráficos, e aplicado as leis da termodinâmica para os equilíbrios químicos, além de introduzir o conceito moderno de afinidade química. Em 1887, em conjunto com o químico alemão Wilhelm Ostwald criaram uma revista científica influente chamada *Zeitschrift für physikalische Chemie* ("Jornal da Físico-Química"). Além disso, ele trabalhou na teoria da dissociação de eletrólitos de Svante Arrhenius. Em 1889 e apresentando uma justificação física para a equação de Arrhenius (foco central do resumo). Ademais, em 1901, conquistou o primeiro Prêmio Nobel de Química por seu trabalho com soluções.

A cinética química representa o estudo da velocidade das reações, como a variação da mesma ocorre em função das diferentes condições e quais os mecanismos de desenvolvimento de uma reação (LAVORENTI, 2002).

Nesse sentido, cabe ressaltar que esta pesquisa coloca em prova o postulado proferido por Van't Hoff, segundo o qual, se uma reação química está ocorrendo a uma velocidade V a 25°C, por exemplo, um aumento na temperatura para 35°C dobra a velocidade da reação para $2V$ e assim sucessivamente.

Deve-se levar em consideração que esta é influenciada pela concentração do(s) reagente(s) e pela temperatura, que é responsável por conceder a energia necessária para a ativação de uma reação, a qual pode ser obtida com a equação de Arrhenius (Eq.1).

$$k = A_0 e^{\frac{-E_a}{R.T}} \rightarrow k = \frac{A_0}{e^{\frac{E_a}{R.T}}} \quad (\text{Eq.1})$$

Dante dessa equação, evidencia-se que há mesma concentração, porém em duas temperaturas diferentes, a lei de Arrhenius indica:

$$\ln = \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ (Eq.2)}$$

de modo que E permanece constante.

2. METODOLOGIA

Partindo-se do pressuposto de que a regra de Van't Hoff seja válida para toda e qualquer reação química, através de uma análise matemática irá desenvolver-se uma relação entre os parâmetros cinéticos que atendam o comportamento descrito.

Para esta análise matemática utiliza-se a equação de Arrhenius, uma vez que esta é a que melhor avalia a influência da temperatura na cinética química. Ademais a primeira relação funcional vinculando velocidades da reação foi visualizada por Van't Hoff, ideia desenvolvida mais tarde por Arrhenius.

Uma reação de extrema importância estudada por Van't Hoff, foi a decomposição do gás arsina. Alguns compostos orgânicos derivados da arsina, como lewisita (2-clorovinildicloroarsina), adamsita (difenilaminocloroarsina), e outros como "Clark I" (difenilcloroarsina) e "Clark II" (difenilcianooarsina), foram desenvolvidos para a guerra química, porém nunca foram usados. O principal uso da arsina é na indústria eletrônica, como gás dopante para a formação dos materiais semicondutores.

De acordo com a fig.1, encontra-se o aparelho no qual foi realizada a decomposição do gás arsina a 310°C (MAROTANO, 2012).



Fig.1 Esquema da aparelhagem que Van't Hoff (1898) utilizou para estudar a marcha da reação de decomposição do gás arsina (*Études de Dynamique chimique* pag. 190, 1898).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Seguindo-se a premissa de que a velocidade da reação irá dobrar para um aumento de 10°C na temperatura, obteve-se uma relação entre a energia de ativação e as temperaturas válidas, conforme demonstrado a seguir:

Valores das constantes envolvidas: $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$; $e = 2,718$.

Equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \rightarrow k_1 = Ae^{\frac{Ea}{RT_1}} \rightarrow k_2 = Ae^{\frac{Ea}{RT_2}}$$

De acordo com a regra de Van't Hoff as condições de contorno são: a) $k_2 = 2k_1$ b) $T_2 = T_1 + 10$.

Dividindo a equação de k_2 pela a de k_1 :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{Ea}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{Ea}{RT_1}}} \rightarrow 2 = \frac{e^{-\frac{Ea}{RT_2}}}{e^{-\frac{Ea}{RT_1}}} \rightarrow \ln(2) = \ln\left(\frac{e^{-\frac{Ea}{RT_2}}}{e^{-\frac{Ea}{RT_1}}}\right)$$

$$\ln 2 = \ln\left(e^{-\frac{Ea}{RT_2}}\right) - \ln\left(e^{-\frac{Ea}{RT_1}}\right) \rightarrow \ln 2 = \left(-\frac{Ea}{RT_2}\right) \ln(e) - \left(-\frac{Ea}{RT_1}\right) \ln(e)$$

$$\ln 2 = \left(\frac{Ea}{RT_1}\right) - \left(\frac{Ea}{RT_2}\right) \rightarrow \ln 2 = \left(\frac{T_2 Ea - T_1 Ea}{RT_1 T_2}\right) = \frac{10Ea}{RT_1 T_2}$$

$$Ea = RT_1 T_2 \ln 2.0,1 \text{ (Eq. 3)}$$

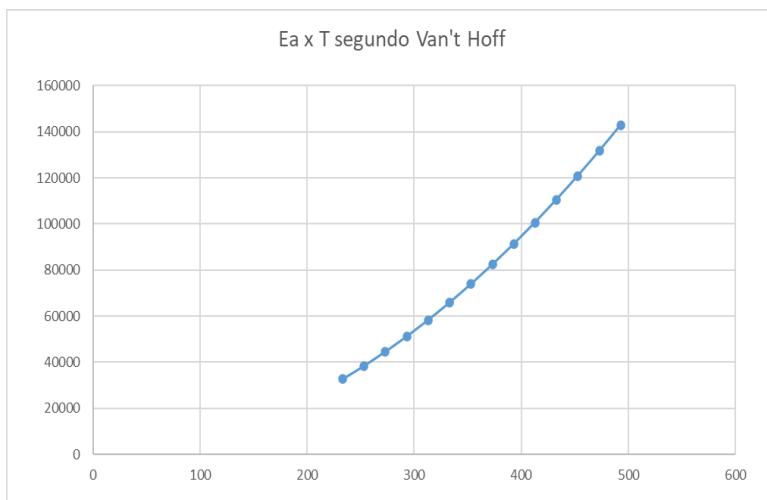


Fig.2

Para que a regra de Van't Hoff seja atendida, é necessário que a Ea tenha uma relação com a temperatura inicial, conforme a equação 3 e a figura 2, esta relação estabelece que a Ea varia de forma não-linear com a temperatura. Uma vez que, pela Termodinâmica, esta variação não é tão sensível, entende-se que apenas em algumas faixas de temperatura a regra de Van't Hoff seja válida.

Por exemplo, a reação de decomposição do gás Arsina foi estudada a 583K por Van't Hoff (VAN'T HOFF, 1898). Sabe-se que a Ea desta reação é de 142 kJ/mol (DenBAARS, 1986). Para esta temperatura, a Figura 2 mostra que a regra seria obedecida para uma Ea de 190 kJ, o que mostra um afastamento de 48 kJ do valor dentro das condições de contorno.

A reação do acetato de etila foi estuda na faixa de 5 a 33°C, obtendo-se uma Ea de 49,7 kJ/mol (BOEMEKE, 2018). De acordo com a figura 2, para esta reação a regra é satisfatoriamente atendida na temperatura de 18°C.

Dessa forma observa-se que algumas reações obedecem a regra Van't Hoff de acordo com a faixa de temperatura em que são submetidas.

Para considerações referentes ao trabalho, utilizamos a reação de hidrólise do acetato de etila afim de validar a sua regra.

4. CONCLUSÕES

Uma vez analisados os parâmetros cinéticos das reações estudadas por Van't Hoff, observa-se que todas obedecem a relação matemática demonstrada pela equação 3 e pela figura 2. No entanto, para reações que possuam energia de ativação com valores diferentes, a regra de Van't Hoff é válida para algumas faixas de temperatura, como constatado para a reação de hidrolise do acetato de etila.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOEMEKE, V. ESTUDO CINÉTICO E PARÂMETROS DE ARRHENIUS DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DO ACETATO DE ETILA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO. 2018. Disponível em: https://cti.ufpel.edu.br/siepe/arquivos/2018/EN_02783.pdf. Acesso em: 29 de setembro de 2020.

DenBAARS S.P., MAA, B.Y., DAPKUS, P.D., DANNER, A.D., et al., **Homogeneous and Heterogeneous Thermal Decomposition Rates of Trimethylgallium and Arsine and Their Relevance to the Growth of GaAs by MOCVD.**, Journal of Crystal Growth, Amsterdam, 77. 188 – 193, 1986.

LAVORENTI, A. **Cinética Química**. Piracicaba: Universidade Estadual de São Paulo, 2002.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3^a edição. Edgard Blucher: São Paulo, 2000.

MORATANO, Simone A. de A. **A TRANSIÇÃO PROGRESSIVA DOS MODELOS DE ENSINO SOBRE CINÉTICA QUÍMICA A PARTIR DO DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DO TEMA**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. Faculdade de Educação, Instituto de Física, Instituto de Química e Instituto de Biociências. São Paulo. Pg 65-70. 2012.

VANT HOFF, J. **Études De Dynamique Chimique**. França, 1898.