



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Escola de Engenharia de Lorena – EEL  
P1 - Cinética Química – EBQ6 – 07/10/2008

A decomposição do  $\text{OF}_2$  na presença de He, provavelmente ocorre de acordo com a seguinte equação estequiométrica:



L. Dauerman e colaboradores estudaram esta reação no intervalo de temperatura entre 773 e 973 K em intervalos de 50°C. [*Journal of Physical Chemistry*, v71, p3999, 1967]

Os resultados experimentais encontrados foram os seguintes:

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
T (K)	773		823			873			923			973		
k (L.mol/s)	126	120	465	472	574	1309	1228	1495	4500	4387	3451	9291	9394	9213

Determine:

A - a energia de ativação.

B - a equação de velocidade em função da temperatura.

C - o valor da constante de velocidade a 1.000 K.

### CALCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Utiliza-se a Lei de Arrhenius:  $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$  em seu formato logarítmico:  $\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$

Para tal, calcula-se para cada um dos experimentos, os valores de  $1/T$  e  $\ln k$  (tabela abaixo) em seguida plota-se os mesmos gráficos.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
T (K)	773	773	823	823	823	873	873	873	923	923	923	973	973	973
k (L.mol/s)	126	120	465	472	574	1309	1228	1495	4500	4387	3451	9291	9394	9213
$(1/T) \times 10^3$	1,29	1,29	1,22	1,22	1,22	1,15	1,15	1,15	1,08	1,08	1,08	1,03	1,03	1,03
$\ln k$	4,84	4,79	6,14	6,16	6,35	7,18	7,11	7,31	8,41	8,39	8,15	9,14	9,15	9,13

A análise dos valores obtidos revela que os dados dos experimentos 5 e 11 possuem um desvio dos demais dados obtidos na mesma temperatura. Como se tratam de dados experimentais, isto indica uma provável imprecisão na coleta dos dados destes dois experimentos. Como temos 14 dados experimentais, a solução mais adequada é aquela que despreza os dados destes 2 experimentos. (Gráfico 1).

Entretanto, o cálculo feito considerando os 2 pontos também é executado, até mesmo para revelar a diferença da resposta obtida utilizando-se ou não estes dois pontos experimentais. (Gráfico 2).

A tabela abaixo apresenta os valores obtidos para o fator de frequência ( $k_0$ ) e a energia de ativação nas duas situações. A análise destes valores revela que a utilização destes dois dados experimentais conduz a uma pequena diferença na Energia de Ativação, mas a uma diferença significativa no fator de frequência. Por isto, a resposta mais adequada para esta análise é aquela que despreza os dois dados experimentais.

<b>Experimentos Utilizados</b>	<b><math>k_0</math> (L/mol.s)</b>	<b><math>E_a</math> (cal/mol)</b>
Desconsiderados 5 e 11	$1,98 \times 10^{11}$	32.590
Todos	$1,55 \times 10^{11}$	32.101

Resposta:  $E = 32590 \text{ cal/mol}$  (desconsiderando amostras 5 e 11)

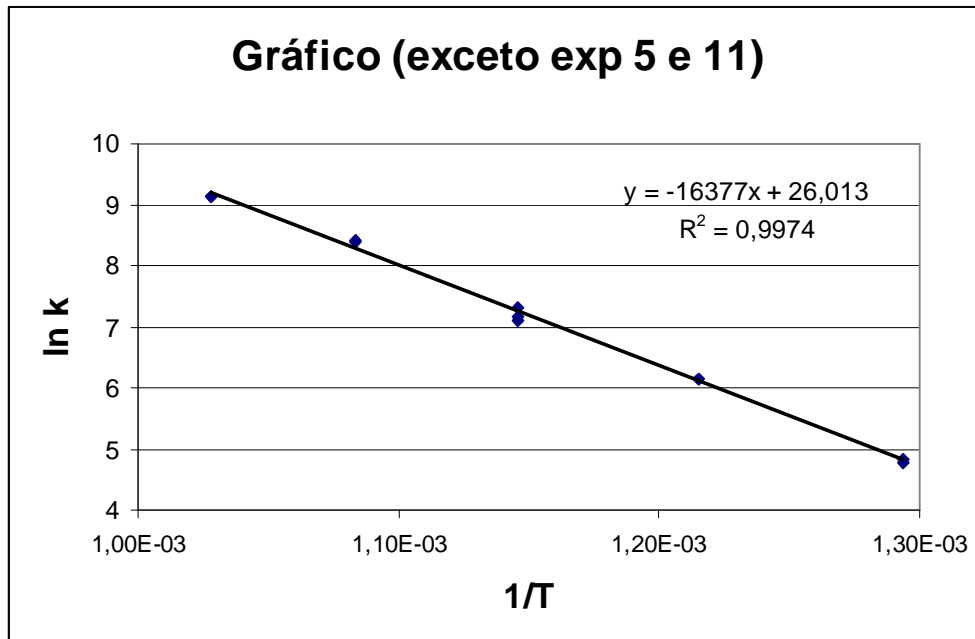


Gráfico 1 – Cálculo da Energia de Ativação (desprezando os experimentos 5 e 11)

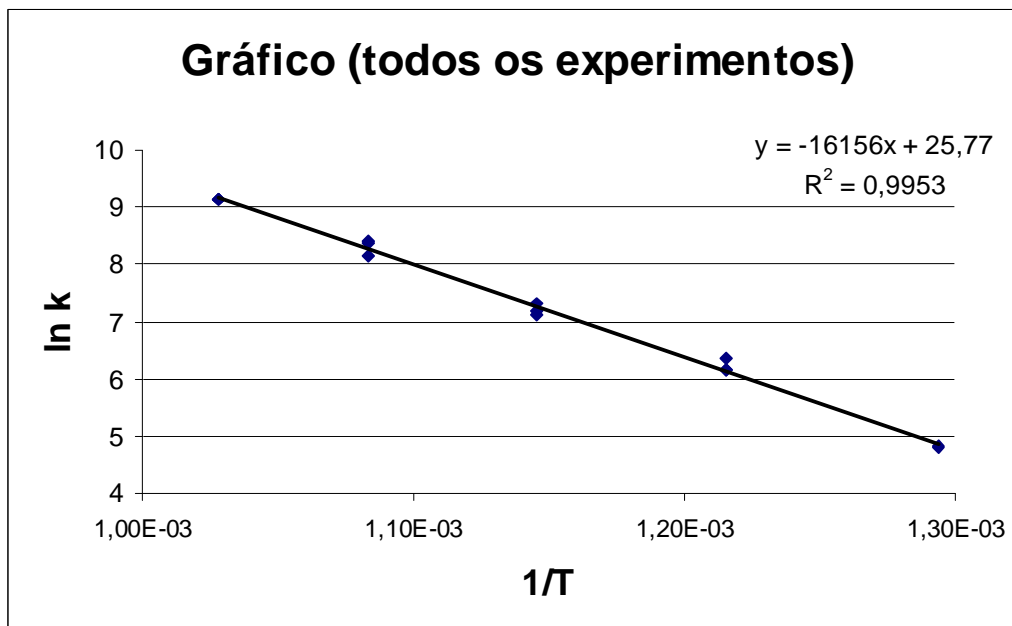


Gráfico 2 – Cálculo da Energia de Ativação (utilizando os dados de todos os experimentos)

### **B – CÁLCULO DA EQUAÇÃO DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

Como:  $y = 26,013 - 16377x$  , então  $\ln k_0 = 26,013$   $\Rightarrow$   $-r_A = 1,98 \times 10^{11} e^{-16377/T} C_A C_B$

### **B – CÁLCULO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE A 1000K**

$$\ln k = 26,013 - \frac{16377}{T} \Rightarrow \ln k = 26,013 - \frac{16377}{1000} \Rightarrow k = 15,306 (L/mol \cdot s)$$