

## 6. CINÉTICA QUÍMICA

### I. INTRODUÇÃO

O ozônio é um dos componentes naturais da estratosfera, onde absorve parte significativa da radiação ultravioleta. Se inalado é um agente químico perigoso e tóxico. Ele constitui um bom exemplo do cuidado que devemos ter com produtos químicos: na estratosfera ele ajuda a proteger nossas vidas, mas na troposfera é um poluente perigoso. Ele é formado na parte superior da atmosfera pela dissociação do oxigênio molecular:

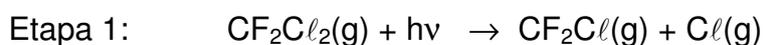


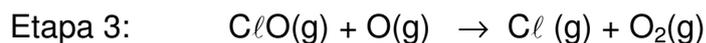
O oxigênio atômico gerado reage com moléculas de  $\text{O}_2$ :



Por sua vez, o ozônio é capaz de absorver radiação ultravioleta de alta energia (letal aos seres humanos) exercendo a proteção das camadas inferiores da atmosfera, revertendo a reação 2. Se não perturbado, a concentração de ozônio é mantida constante por este processo cíclico.

O aumento da atividade humana nas grandes cidades, através do uso cada vez maior de produtos químicos, tem alterado o delicado ciclo do ozônio. Os produtos comercializados como aerossóis, espumas plásticas, líquidos de refrigeração usados até poucos anos atrás em ar-condicionados e geladeiras, contêm os chamados CFCs (fluorclorocarbono). Estes são compostos químicos insolúveis em água e inertes em relação à maioria das outras substâncias; estas propriedades permitem que fiquem um tempo longo na atmosfera. Eles são capazes de se difundir pela estratosfera, onde absorvem a radiação ultravioleta, gerando cloro atômico, que por sua vez reage com o ozônio, de acordo com a sequência de reações:





Note que a última etapa resulta na formação de um átomo de cloro, que pode quebrar outra molécula de ozônio e assim sucessivamente. O resultado final é que a decomposição de uma molécula de CFC é capaz de destruir inúmeras moléculas de ozônio.

O texto acima ilustra uma aplicação do conhecimento da *cinética química*, a qual estuda a velocidade com que uma transformação química ocorre, bem como os fatores que influenciam a velocidade desta transformação. Também busca determinar a sequência de etapas, em nível molecular, de uma reação e o rearranjo dos átomos durante um evento reativo, ou seja, o mecanismo da reação. Tudo isto a torna uma área de importância bastante ampla, pois se relaciona com a rapidez com que um medicamento é capaz de agir, com o desenvolvimento de catalisadores para a síntese de novos produtos (polímeros ou craqueamento do petróleo) ou com o controle da velocidade com que um plástico sofre degradação ambiental. Catalisador é toda e qualquer substância que acelera uma reação, diminuindo a energia de ativação, pois promove um caminho molecular diferente para a reação, sem ser consumido durante o processo.

A velocidade de uma reação química é definida como a variação na concentração dos reagentes ou produtos por unidade de tempo. Um especialista em cinética avalia como a concentração das espécies varia com o tempo a fim de determinar a LEI DE VELOCIDADE DA REAÇÃO, a qual é a expressão matemática que relaciona a concentração das espécies e a velocidade de reação. Para uma reação hipotética  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , a Lei de Velocidade pode ser escrita como:  $v = k [A]^m [B]^n$ , onde  $k$  é chamada de constante de velocidade da reação e,  $m$  e  $n$  são índices que não se relacionam com os coeficientes estequiométricos  $a$  e  $b$ . A partir da Lei de Velocidade podemos especular sobre as etapas elementares envolvidas na transformação em questão, ou seja, o mecanismo da reação.

A Lei de Velocidade indica que a concentração influencia na velocidade, porém não explica este comportamento. A Teoria das Colisões, cuja idéia central é que duas moléculas devem colidir para reagir, explicam em nível

molecular os fatores que influenciam a velocidade de uma reação. Se o número de choques por segundo entre duas moléculas aumentar, então a velocidade também aumenta. Logo, ao aumentarmos a concentração o número de choques cresce e a velocidade da reação aumenta. Porém isto não basta. Além do choque, é necessário que a orientação das moléculas no impacto seja adequada para a formação das novas ligações químicas, assim um efeito chamado *fator de orientação* é importante. Necessitamos também lembrar que durante o choque as velhas ligações devem ser rompidas e que isto exige energia. Assim, se durante a colisão as moléculas não possuírem energia suficiente para a reação, então nada acontecerá. Esta energia mínima necessária para a reação é denominada *Energia de Ativação*. Como se estes fatores não bastassem, os dados experimentais indicam que a temperatura também determina a velocidade da reação. Este efeito pode ser compreendido com base na Teoria Cinética Molecular, onde a fração de moléculas com dada energia varia com a temperatura. Assim, se aumentamos a temperatura, aumentamos o número de moléculas com energia necessária para a reação e, por conseguinte a velocidade.

Quando observamos a Lei de Velocidade os fatores mencionados acima não aparecem, com exceção da concentração. Na verdade eles estão incluídos na *constante de velocidade k*, que é, portanto *característica para cada reação química a uma determinada temperatura*.

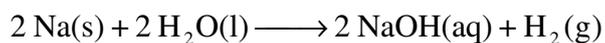
## II. OBJETIVOS

Demonstrar por uma metodologia simples, os fatores que influenciam a velocidade de uma reação química, pelo ponto de vista da Teoria das Colisões: a natureza química dos reagentes, a concentração, a temperatura e a presença de catalisadores.

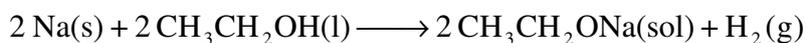
## III. PARTE EXPERIMENTAL

### III.1. Natureza dos reagentes.

Em um becher com uma fina camada de água destilada e 1 gota de fenolftaleína colocar um pequeno pedaço de sódio metálico. NÃO pegue o metal com as mãos e mantenha-se afastado no momento da reação! OBSERVE o que ocorre e explique.



Em um becher pequeno com um pouco de álcool etílico, coloque um pedaço de sódio metálico. Compare com a experiência anterior e justifique.



### III.2. Concentração dos reagentes.

Misturar em dois tubos de ensaio 0,5 mL de água e uma gota de solução a 5% de tiosulfato de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Juntar, ao mesmo tempo, a um dos tubos 5 gotas de solução de  $\text{HCl}$   $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  e ao outro 5 gotas de solução de  $\text{HCl}$   $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

OBSERVAR a velocidade da reação e comparar as duas velocidades



Qual a influência da concentração na velocidade?

#### III.2.1. *Relógio Químico de Landolt.*

Em um tubo de ensaio com 3,0 mL de água destilada adicionar 3,0 mL de solução  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de metabissulfito de sódio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (recém preparado) e 4 gotas de solução de amido.

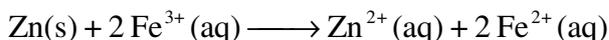
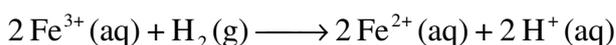
Em outro tubo com 4,5 mL de água destilada junte 1,5 mL da solução de metabissulfito e 4 gotas de solução de amido.

Adicionar em cada tubo de ensaio, 6,0 mL de solução de iodato de potássio,  $\text{KIO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Observar e comparar as velocidades das reações.

### III.3. Estado de divisão dos reagentes.

Em dois tubos de ensaio preparar a mistura de  $\cong 1$  mL de água destilada,  $\cong 1$  mL de solução de  $\text{FeCl}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 5 gotas de solução de  $\text{HCl}$   $12 \text{ mol L}^{-1}$ . Em um destes tubos de ensaio coloque um grão de zinco e no outro zinco em pó.

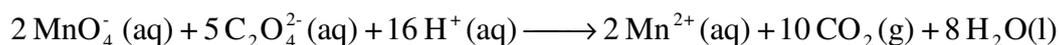
Compare a velocidade das reações. Observe a variação da cor. Justifique.



### III.4. Temperatura.

Em dois tubos de ensaio, misturar 0,5 mL de água gelada, 3 gotas de solução de oxalato de sódio,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 2 gotas de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Esfriar bem um dos tubos e juntar 2 gotas de solução de permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Aquecer, ligeiramente, o outro tubo e acrescentar 2 gotas de  $\text{KMnO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

OBSERVAR e comparar a velocidade nos dois ensaios.

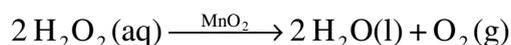


Que conclusão se pode tirar?

### III.5. Catálise

#### III.5.1. *Catálise heterogênea.*

Em um tubo de ensaio com 1-2 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 3% adicionar um pouco de dióxido de manganês,  $\text{MnO}_2$ , sólido. OBSERVAR.



Por que o nome catálise heterogênea?

#### III.5.2. *Catálise homogênea.*

Em dois tubos de ensaio com 0,5 a 1,0 mL de água destilada adicionar 1 gota de solução de  $\text{FeCl}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 1 gota de solução saturada de KSCN.

Em um tubo colocar 1 gota de solução de  $\text{CuSO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Acrescentar, então, a cada tubo, 2 gotas de solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a 5%.



Qual foi a reação mais rápida?

#### III.5.3. *Composto intermediário como catalisador.*

Em dois tubos de ensaio colocar 1 grão de zinco, 1,0 mL de água destilada, 2 gotas de ácido sulfúrico e 2 gotas de solução de  $\text{KMnO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Acrescentar, a um dos tubos, alguns cristais de  $\text{KNO}_3$  e observar.

Na reação com nitrato temos:



Na reação sem nitrato temos:



Qual o papel do grão de zinco?

#### III.5.4. *Auto-catálise.*

Em dois tubos de ensaio com 0,5 a 1,0 mL de água destilada adicione 3 gotas de solução de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e 1 gota de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em um tubo coloque 1 gota de solução de  $\text{MnSO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Adicionar, ao mesmo tempo, em cada tubo, 2 gotas de solução de  $\text{KMnO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

OBSERVAR e comparar a velocidade nos dois tubos.



## IV. CÁLCULOS E QUESTÕES