

# Cinética Química I

## Introdução

O conhecimento e o estudo da velocidade das reações, além de ser muito importante em termos industriais, também está relacionado ao nosso dia-a-dia. Por exemplo, quando guardamos alimentos na geladeira para retardar sua decomposição ou usamos panela de pressão para aumentar a velocidade de cozimento dos alimentos. As reações químicas ocorrem com velocidades diferentes e estas podem ser alteradas. Neste módulo começamos a observar seu estudo e como controlá-la.

Observe este raciocínio:

Durante a fabricação da manteiga, deseja-se que as reações químicas envolvidas sejam as mais rápidas possíveis para a otimização do processo. Depois de pronta, entretanto, espera-se que as reações que tornam a manteiga rançosa sejam as mais lentas possíveis.

## Abordagem Teórica

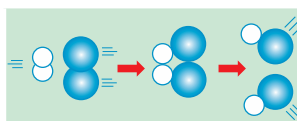
### Condições para ocorrência de uma reação

- **Natureza dos reagentes:** quando uma reação ocorre é porque temos uma "afinidade" entre os reagentes.
- **Contato entre reagentes:** esta é uma condição fundamental para que se possa haver reação, sem contato não teremos, a princípio uma reação ocorrendo.
- **Choques ou colisões:** acreditamos que os choques eficientes entre os reagentes levam a quebra de ligações ocasionando a reação.

### Teoria das colisões

Quando se coloca os reagentes em contato e estimulamos o processo irão ocorrer colisões entre as moléculas e dependendo da orientação e energia promoveremos choques efetivos e com isto, uma reação. Observe o esquema a seguir:

Algumas orientações possíveis durante a colisão	Resultado
	Orientação desfavorável: a colisão não é efetiva e não ocorre reação
	Orientação desfavorável: a colisão não é efetiva e não ocorre reação

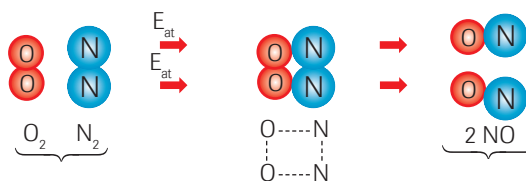


Orientação favorável: a colisão pode ser efetiva e pode ocorrer reação.

No momento em que ocorre o choque em uma orientação favorável, forma-se uma estrutura intermediária entre os reagentes e os produtos, denominado complexo ativado.

Observe o exemplo:

Dada a reação:  $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 NO_{(g)}$ , teremos:

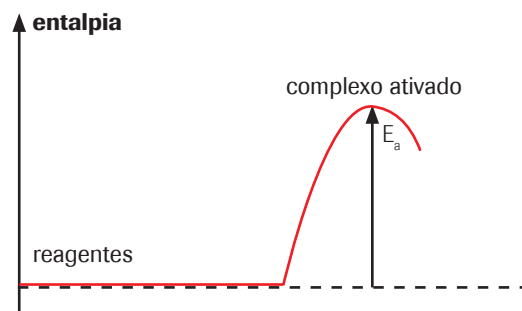


Observe que ao colocarmos os reagentes em contato, devemos fornecer uma pequena quantidade de energia, para provocarmos choques efetivos e propiciar a reação. Logo, são conceitos importantes:

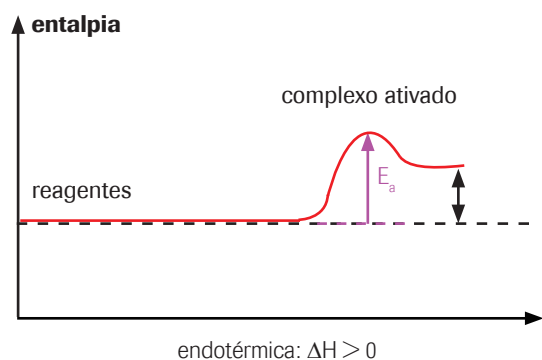
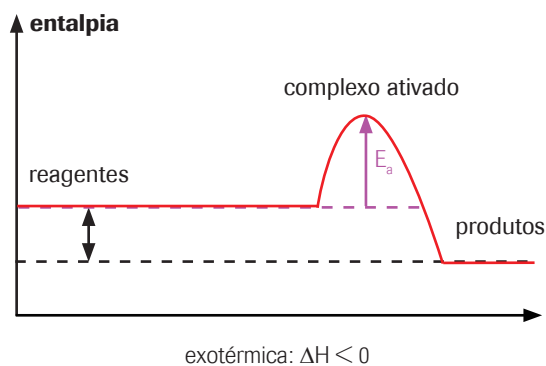
**Energia de ativação** ( $E_a$ ): é a menor quantidade de energia necessária que deve ser fornecida aos reagentes para a formação do complexo ativado e, conseqüentemente, para a ocorrência da reação.

**Complexo ativado:** é o estado intermediário (estado de transição) formado entre reagentes e produtos, em cuja estrutura existem ligações enfraquecidas (presentes nos reagentes) e formação de novas ligações (presentes nos produtos).

Assim sendo, associando a ocorrência da reação e os gráficos dos tipos de reação, temos que, para que ocorra a formação do complexo ativado, as moléculas dos reagentes devem absorver uma quantidade de energia no mínimo igual à energia de ativação.



Esse fato ocorre tanto para as reações exotérmicas quanto para as endotérmicas e seus diagramas, indicando o caminho da reação e a entalpia, podem ser representados por:



### Observação

**Colisão efetiva ou favorável:** é aquela que resulta em reação, isto é, que ocorre em posição geométrica favorável a formação de complexo ativado e com energia igual ou superior à energia de ativação da reação.

## Fatores que influenciam a velocidade da reação

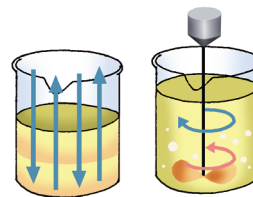
Existem vários fatores que levam uma reação a se tornar mais rápida ou mais lenta, como por exemplo, temperatura, calor, pressão, uso de catalisadores etc. Veremos, nesta fase, a atuação deste fator em uma reação. Podemos dizer que, de uma forma geral, o aumento do fator leva a um aumento da velocidade da reação.

### Estado físico dos reagentes

Como regra geral, os gases reagem mais facilmente e mais rapidamente que os líquidos, e estes mais rapidamente que os sólidos.

Nos gases, as moléculas reagentes se deslocam com muita liberdade e rapidez. Os choques entre elas são muito frequentes e, conseqüentemente, a reação é em geral mais rápida.

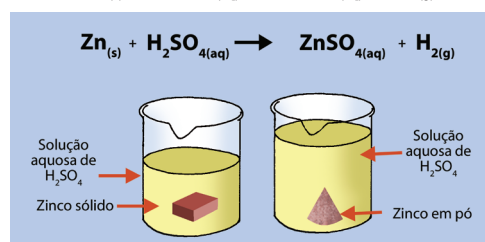
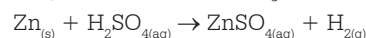
Quando dois líquidos miscíveis são misturados, para que eles reajam, o contato entre suas moléculas ainda é mais fácil. Mais difícil se torna a reação entre dois líquidos miscíveis.



Na reação entre 2 líquidos imiscíveis, somente as moléculas que chegam à interface de separação das duas camadas é que podem reagir; conseqüentemente a reação é lenta.

A agitação do sistema aumenta o choque entre as moléculas reagentes, aumentando portanto a velocidade da reação.

No estado sólido as reações são, em geral, mais difíceis e mais lentas. Seja, por exemplo, a reação:



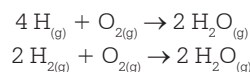
Com um pedaço de zinco, a reação será lenta, pois só os átomos da superfície do zinco é que entram em contato com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Com o zinco em pó a reação se torna mais rápida, porque assim facilitamos o contato (choque) entre os reagentes.

Outra maneira de constatar esse fato é usando um medicamento em forma de comprimido efervescente: colocando o comprimido inteiro na água, ocorre uma certa efervescência; no entanto, se pulverizamos o comprimido e depois colocamos o pó na água, notaremos que a efervescência será muito mais rápida.

É oportuno lembrar que o perigo existe na armazenagem de sólidos na forma de pós muito finos (como pó de carvão, serragem de madeira, metais etc). Em dias muito quentes, esses pós podem se inflamar, causando grandes incêndios e até fortes explosões.

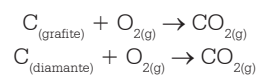
### Estado nascente dos gases



Na primeira reação, o hidrogênio está no estado nascente, isto é, na forma atômica. Átomos isolados (H) estão mais preparados para reagir do que as moléculas de  $\text{H}_2$ . Conseqüentemente, a primeira reação é mais rápida que a segunda.

Pelo mesmo motivo, uma reação entre íons é, em geral, mais rápida do que uma reação entre moléculas inteiras.

### Estado cristalino dos sólidos



A segunda reação é mais difícil e mais lenta do que a primeira, pois a forma cristalina do diamante é muito mais compacta do que a do grafite. Torna-se, então, mais difícil o contato (choque) do oxigênio com os átomos de carbono, que se encontram na estrutura cristalina do diamante.

## Temperatura

O aumento da temperatura sempre acarreta um aumento na velocidade das reações. Podemos observar isso, por exemplo, quando aumentamos a chama do fogão para cozer os alimentos mais depressa, ou quando usamos a panela de pressão para atingir temperaturas mais altas e acelerar o cozimento; ou, ao contrário, quando usamos a geladeira para diminuir a velocidade da deterioração dos alimentos.

No final do século passado, Van 't Hoff estabeleceu uma lei dizendo que uma elevação de 10°C na temperatura duplica a velocidade de uma reação química.

Atualmente conhecemos muitas exceções a essa lei. Devemos reconhecer, porém, que a temperatura é um dos fatores que mais influem na velocidade de uma reação. De fato, um aumento de temperatura aumenta não só a frequência dos choques entre as moléculas reagentes como, também, a energia com que as moléculas se chocam.

## Eletricidade

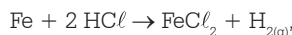
Exemplificando a influência da eletricidade na velocidade das reações, podemos mencionar que uma faísca elétrica provoca a explosão da gasolina no motor de um automóvel ou então a reação do hidrogênio com o oxigênio.



Nesta reação, a faísca elétrica fornece energia para que algumas moléculas de  $\text{H}_2$  e de  $\text{O}_2$  ultrapassem a elevação correspondente à energia de ativação, como a própria reação libera muita energia, isso será suficiente para desencadear a reação na totalidade das moléculas de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  restantes.

## Concentração

É muito fácil constatar que o aumento da concentração dos reagentes acarreta um aumento de velocidade das reações. Por exemplo, a reação:

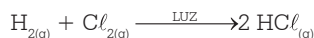


pode ser executada facilmente com esponja de aço (que é formado por finos fios de ferro) e ácido muriático (que é o HCl impuro, comprado em lojas de ferragens). Executando-se essa reação por duas vezes, a primeira com o ácido ao natural e a segunda com o ácido diluído em água, notaremos que no primeiro caso a reação é bem mais rápida.

Por que isso acontece? Porque aumentando a concentração dos reagentes, (números de moléculas por unidade de volume) aumentamos a frequência dos choques entre as moléculas reagentes e, conseqüentemente, aumentamos a velocidade da reação.

## Luz

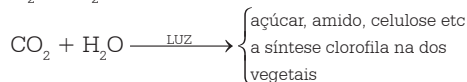
Como exemplo da influência da luz na velocidade das reações, podemos mencionar que uma mistura de  $\text{H}_2$  e  $\text{Cl}_2$  não reage no escuro. No entanto, pode explodir quando exposta à luz solar direta:



A luz e outras radiações eletromagnéticas (especialmente a ultravioleta) exercem um efeito análogo ao da eletricidade, fornecendo energia para que, de início, algumas moléculas consigam ultrapassar a elevação da energia de ativação.

As reações que são influenciadas pela luz são chamadas de reações fotoquímicas. Essas reações podem ser classificadas em fotossíntese e fotólise.

A fotossíntese ocorre a partir de moléculas menores, assim obtêm-se moléculas maiores.

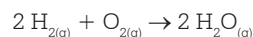


Já a fotólise ocorre quando, a partir de moléculas maiores, obteremos moléculas menores:

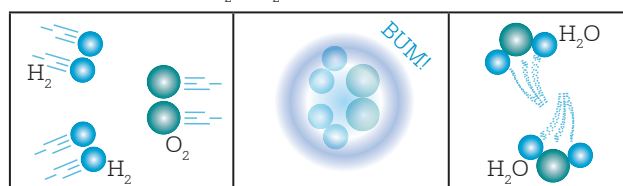


## Pressão

Quando falamos em influência da pressão na velocidade de uma reação, devemos pensar somente nos reagentes gasosos.



Como vimos, a reação se processa através de colisões entre as moléculas  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ .



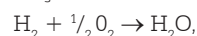
Se aumentarmos a pressão (diminuindo o volume, por exemplo), aumentamos o número de colisões e, portanto, a velocidade.

Note que aumentar a pressão equivale a aumentar a concentração dos participantes gasosos, o que também explica o aumento da velocidade da reação.

## Catalisadores e inibidores

**Catalisador** é a substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem ser consumido durante o processo.

Por exemplo, a reação:



praticamente não se verifica em temperatura ambiente. Se adicionarmos, porém, um pouco de platina em pó, a mistura  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  explodirá no mesmo instante – dizemos então que a platina catalisa a reação.

**Catalise** é o aumento de velocidade da reação, provocado pelo catalisador.

Para indicar o efeito catalítico da platina, na reação anterior, escrevemos então:



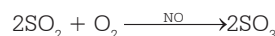
**Inibidor** (antigamente chamado de catalisador negativo) é a substância que diminui a velocidade de uma reação. O inibidor, ao contrário do que ocorre com o catalisador, é consumido pela reação. Assim, consideremos, por exemplo, a reação:



A adição de pequenas quantidades de oxigênio retarda a reação; tão logo, porém, o oxigênio seja consumido, a reação retoma sua velocidade primitiva. Atualmente, os inibidores são muito usados na conservação de alimentos, bebidas e outros perecíveis.

Costuma-se classificar a catalise em homogênea e heterogênea, conforme o sistema em reação e o catalisador formem um todo homogêneo ou heterogêneo.

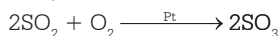
A reação:



é um exemplo de catalise homogênea, porque todas as substâncias ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ) e o catalisador (NO) são gases, e

constituem, pois, uma única fase (conjunto homogêneo). A catálise homogênea ocorre em sistemas gasosos catalisados por um gás ou em sistemas líquidos que contenham substâncias e catalisador (sólidos, líquidos ou gases) solúveis entre si.

A mesma reação catalisada por platina:



é um exemplo de catálise heterogênea, porque o sistema em relação é gasoso, enquanto o catalisador é sólido (são duas fases distintas). A catálise heterogênea, em geral, ocorre quando uma substância sólida catalisa uma reação entre gases ou líquidos.



### Observação

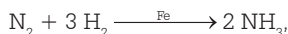
Chama-se promotor (ou ativador) do catalisador à substância que acentua o efeito do catalisador, embora essa substância, sozinha não tenha nenhum efeito catalítico.

A reação  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  é catalisada por ferro; se adicionarmos pequenas quantidades de  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a ação catalítica do ferro ficará muito mais acentuada. Dizemos, então, que o  $\text{K}_2\text{O}$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  agem como promotores ou ativadores do ferro.

O emprego de promotores em reações industriais é tão comum que, freqüentemente, são usadas misturas catalíticas bastante complexas.

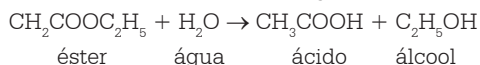
Chama-se Veneno (ou Anticatalisador) a substância que diminui ou mesmo anula o efeito de um catalisador.

No exemplo anterior:



a presença de pequenas quantidades de arsênio ou compostos do arsênio diminui ou anula o efeito do ferro como catalisador.

**Autocatálise** ocorre quando um dos produtos da reação age como catalisador da própria reação:

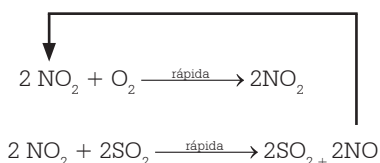


Essa reação é extremamente lenta. No entanto, logo que se formam as primeiras porções do ácido, esse passa a agir como catalisador da reação, acelerando o processo.

### Mecanismo de catálise

Embora existam processos catalíticos complexos, não muito bem explicados até hoje, podemos dizer que há duas maneiras principais de ação de um catalisador, uma delas é a formação de um composto intermediário.

A reação  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ , é lenta. A adição de NO torna-a muito mais rápida, pois:

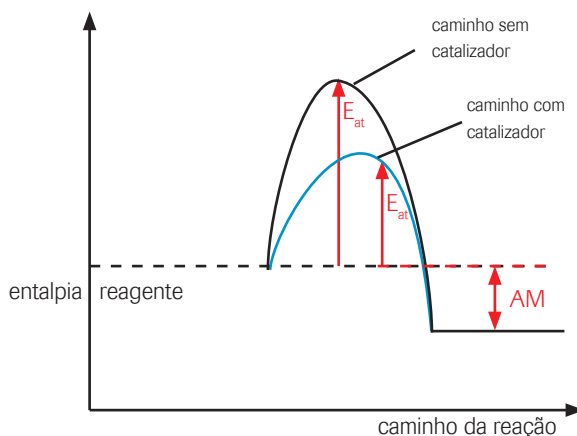


Nesse caso, o catalisador (NO) toma parte na reação, formando um composto intermediário ( $\text{NO}_2$ ), que facilita o andamento da reação. Note que o catalisador (NO) é recuperado na segunda reação, desse modo, podemos continuar dizendo que o catalisador não é consumido na reação.

É importante, no uso de catalisadores, observar o seguinte aspecto gráfico.

Levando em conta que o catalisador é uma substância que abaixa a energia de ativação de uma reação, aumentando, assim, sua velocidade, sem sofrer alteração qualitativa nem quantitativa no fim da reação.

Temos que:



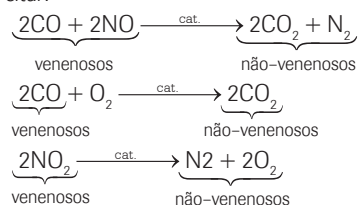
### Exercícios Resolvidos

- (ELITE) Como funcionam os conversores catalíticos?

#### Solução

Existem catalisadores especiais, utilizados no escapamento dos automóveis, que conseguem transformar alguns dos gases venenosos emitidos (dentre eles  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ) em gases não venenosos, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ .

Entre as muitas reações que ocorrem nesse processo, podemos citar:



Os conversores catalíticos são bastante efetivos. Os gases produzidos pelo motor ficam em contato com o catalisador por apenas 100 a 400 milissegundos, tempo suficiente para que 96% do  $\text{CO}$  seja convertido em  $\text{CO}_2$  e a emissão de ácidos de nitrogênio seja reduzida em 76%.

- (VUNESP-SP) Uma mistura de 2 volumes de  $\text{H}_2$  gasoso e 1 volume de  $\text{O}_2$  gasoso, quando submetida a uma faísca elétrica, reage explosivamente segundo a equação:



liberando grande quantidade de energia. No entanto, se essa mistura for adequadamente isolada de influências externas (por exemplo, faísca elétrica, luz etc.), pode ser mantida por longo tempo, sem que ocorra reação. Se, ao sistema isolado

contendo a mistura gasosa, forem adicionadas raspas de platina metálica, a reação também se processará explosivamente e, no final, a platina adicionada permanecerá quimicamente inalterada.

- Explique por que no sistema isolado, antes da adição da platina, não ocorre a reação de formação de água.
- Explique por que a platina adicionada ao sistema isolado faz com que a reação se processe rapidamente.

► **Solução**

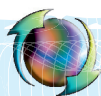
a) Num sistema fechado contendo uma mistura dos gases  $H_2$  e  $O_2$ , as moléculas chocam-se constantemente devido ao seu movimento desordenado; no entanto, esses choques devem estar ocorrendo com uma energia inferior à energia de ativação, pois a reação não ocorre.

b) A platina atua como um catalisador, provocando uma diminuição da energia de ativação e, conseqüentemente, acelerando a reação. Como característica de sua ação catalítica, ela não foi consumida durante a reação, permanecendo inalterada.

*diminuir a pressão: se os reagentes forem gasosos, uma pressão menor irá afastar as partículas e diminuir a frequência de colisões;*

*diminuir a temperatura: quanto menor a temperatura, menor a energia cinética (movimento) das partículas e menor a velocidade da reação;*

*evitar qualquer fornecimento de energias mecânica, térmica ou elétrica: choques, atritos, faíscas podem detonar uma reação com energia de ativação muito baixa (explosiva); nesse caso, é preciso tomar todas providências para proteger os reagentes de um imprevisto.*



## Interdisciplinaridade

*Resolvida*

- Existem reações que, apesar de termodinamicamente possíveis, ocorrem com velocidade tão pequena que podem levar dias para que sua ocorrência seja percebida, ao passo que outras ocorrem com velocidade tão grande que chegam a ser explosivas. Como, num laboratório de química, você procederia para:
  - acelerar uma reação muito lenta? (Cite alguns procedimentos, justificando-os.)
  - retardar uma reação muito rápida? (Cite alguns procedimentos, justificando-os.)

► **Solução**

a) Para acelerar uma reação, é necessário fazer com que as partículas (moléculas ou íons) dos reagentes colidam com mais frequência e com maior energia, assim, o número de colisões efetivas será maior. Nesse caso, podemos:

*aumentar a concentração dos reagentes: quanto mais partículas reagentes por unidade de volume, maior frequência de colisões entre elas;*

*aumentar a pressão: se os reagentes estiverem na fase gasosa, um aumento de pressão irá aproximar as partículas e aumentar a frequência de colisões;*

*aumentar a temperatura: quanto maior a temperatura, maior a energia cinética (movimento) das partículas e, conseqüentemente, maior a frequência de colisões com energia igual ou superior à energia de ativação da reação.*

b) Para retardar uma reação muito rápida, devem-se adotar procedimentos inversos aos descritos anteriormente:

*diminuir a concentração de reagentes: menos partículas reagentes por unidades de volume implica menos colisões por unidade de tempo e menor velocidade da reação;*