

## **AVALIAÇÃO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS: PRESENÇA DE CATALISADOR E SUPERFÍCIE DE CONTATO.**

**Glauber Silva Godoi**

### **META**

Desenvolver no aluno a capacidade de avaliar os fatores que influenciam o comportamento das reações químicas.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
determinar a influência da presença do catalisador e da superfície de contato na velocidade de uma reação.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Conhecimento sobre a Lei empírica de Arrhenius para a velocidade das reações; Teoria de Colisão.

### INTRODUÇÃO

Caro aluno, na última aula você foi apresentado à reação conhecida como relógio de iodo. A partir do estudo desta reação foi possível avaliar o efeito da concentração de um dos reagentes e da temperatura de reação na velocidade da reação química. Nesta aula iremos avaliar outros aspectos importantes que influenciam na velocidade de uma reação química, a presença do catalisador e a superfície de contato. Os dois aspectos são muito importantes principalmente em termos industriais, onde os catalisadores permitem a redução dos custos de produção de um determinado produto. Os experimentos que iremos realizar nos fornecerão informações qualitativas a cerca da importância de cada variável na velocidade das reações químicas. No primeiro caso avaliaremos o efeito do catalisador  $MnCl_2$  na velocidade de oxidação de íons oxalato em meio ácido. Já o segundo experimento será sobre a oxidação do ferro em meio ácido com liberação de hidrogênio.

## FATORES QUE INFLUENCIAM A VELOCIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Como vimos na aula 11, podemos citar as seguintes variáveis como sendo responsáveis por diferenças significativas na velocidade de reações químicas similares:

- Concentração dos reagentes;
- Temperatura de reação;
- Presença de catalisador;
- Superfície de contato

Nesta aula você irá aprender um pouco mais sobre os dois últimos aspectos, isto é, presença do catalisador e superfície de contato. Baseado nestas variáveis, você seria capaz de explicar em qual dos fatores (estérico, frequência de colisão, energético) esta variáveis irão influenciar? Lembre-se, por exemplo, da aula 9 sobre Teoria da Colisão e tente responder esta pergunta.

Vamos agora discutir o efeito das duas variáveis restantes que influenciam na velocidade da reação:

### PRESENÇA DE CATALISADOR

O catalisador tem a capacidade de permitir que a reação ocorra através de um caminho alternativo cuja energia de ativação é inferior a da reação em condições normais. Deste modo, podemos dizer que o catalisador permite que uma fração maior de espécies reagentes possa ultrapassar a barreira energética que as separa da condição de produtos de reação. Uma característica importante do catalisador é que ele não participa da reação química. O processo pelo qual este tipo de substância, freqüentemente presente em quantidade mínima, aumenta a velocidade da reação, chama-se catálise. A presença do catalisador é indicada pelo nome ou fórmula da substância acima da seta que indica a reação em uma equação química.

### SUPERFÍCIE DE CONTATO

A superfície de contato, que seria na verdade uma medida de área superficial do material por unidade de massa ( $m^2/g$ ) é outra importante variável que define a magnitude da velocidade de uma reação química. Quanto maior o grau de exposição das espécies reagentes, maior a possibilidade que colisões ocorram em um determinado espaço e em certo intervalo de tempo. Deste modo, a superfície influencia na frequência de colisão entre as espécies reagentes, e conseqüentemente na velocidade de reação. Vale

ressaltar que poderíamos também usar de critérios termodinâmicos para explicar o aumento de velocidade de reação, porém vamos considerar neste caso apenas o aspecto mencionado acima.

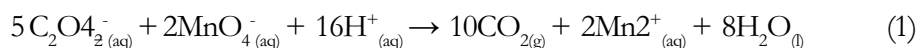
Agora que você está familiarizado com estes conceitos vamos colocar as mãos na massa e iniciar nosso experimento.

### EXPERIMENTO

#### Descrição

#### Efeito do catalisador

A reação que será estudada neste experimento é a oxidação do íon oxalato em meio ácido:



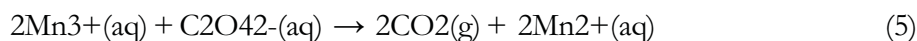
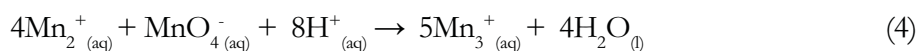
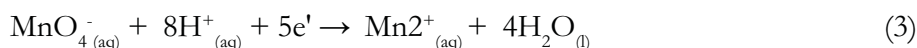
O íon permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) apresenta a cor violeta e ao reagir com o íon oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) forma o  $\text{MnO}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) que é incolor, se esta reação se processar em meio ácido, como é o caso. Desta forma pode-se medir a velocidade da reação pela medida do intervalo de tempo necessário para tornar a solução incolor após a adição do permanganato. É importante ressaltar que, caso a reação seja realizada em meio básico, forma-se o  $\text{MnO}_2$  de cor turva escura (marrom), que também pode ser produzida devido ação da luz. Esta reação envolve a oxidação do carbono presente no íon oxalato, e ao mesmo tempo a redução do manganês presente no íon permanganato. Você consegue identificar os respectivos de número de oxidação para cada um antes e após as reações? Este exemplo de reação ilustra muito bem um importante tipo de análise volumétrica usada para determinação de íons oxalato denominada titulação redox. Nesta técnica o número de mol de íons oxalato nox. pode ser calculado simplesmente a partir da equação:

$$\text{nox.} = (5/2) (V_{\text{per.}})(\text{Conc. per.}) \quad (2)$$

Onde 5/2 é a razão estequiométrica,  $V_{\text{per.}}$  (mL) o volume gasto de solução de permanganato de potássio cuja concentração é  $\text{Conc. per.}$  (mol L<sup>-1</sup>). Tente demonstrar como obter essa equação.

Outro aspecto interessante é que esta reação é um pouco lenta. Você poderia dizer o motivo?

As etapas poderiam ser as seguintes:



Caso seja adicionado o catalisador, cloreto de manganês ( $\text{MnCl}_2$ ), a solução já contará com uma quantidade inicial superior de íons  $\text{Mn}^{2+}$ , permitindo que a reação já aconteça da etapa (4) em diante. Outra informação importante é que este tipo de reação se processa seguindo um mecanismo de auto-catálise, ou seja, a reação produz o seu próprio catalisador, como podemos verificar pelas etapas de (3) à (5). A presença do íon  $\text{Mn}^{3+}$  é verificada pela coloração avermelhada da solução, o que justifica o aparecimento desta coloração no estágio intermediário da reação.

## EFEITO DA SUPERFÍCIE DE CONTATO

Nesta parte do experimento iremos observar o efeito do grau de exposição do ferro, em uma solução ácida, na taxa de produção de hidrogênio. Um conceito importante que você já deve ter visto diz respeito à série ou fila eletroquímica, uma lista em ordem crescente de reatividade química de diversas espécies químicas. Esta série é organizada com base nos potenciais padrões de redução, ou seja, uma listagem de espécies químicas ordenadas de acordo com uma tendência crescente a se oxidarem. No caso específico dos metais, os que se encontram no topo da lista (Pt, Au, etc) são os menos reativos, já os que se encontram na parte inferior são os mais reativos, ou seja, com maior tendência a se oxidarem.

O ferro, devido a sua posição na série, irá se oxidar lentamente no meio ácido. Assim, somente após certo tempo algumas bolhas de hidrogênio serão liberadas, juntamente com uma coloração amarela decorrente da formação do íon ferro (III),  $\text{Fe}^{3+}$ .



Material a ser usado:

Erlenmeyers de 250 ml; Proveta de 10 ml e de 50 ml; Termômetro; Cronômetro; Bastão de vidro; Solução de ácido clorídrico (5 mol L<sup>-1</sup>) – solução 1; Solução de ácido oxálico (0,5 mol L<sup>-1</sup>) – solução 2; Solução de permanganato de potássio (0,04 mol L<sup>-1</sup>) – solução 3;  $\text{MnCl}_2$  (0,04 mol L<sup>-1</sup>) – solução 4 ; amostra de ferro com diferentes área superficiais.

Procedimento Experimental

Efeito do catalisador

- Numere dois erlenmeyers;
- A cada um adicionar 50 ml de água destilada, 10 mL da solução 1 (HCl) e 5 mL da solução 2 (ác. oxálico).
- Ao erlenmeyer 1 adicionar 4 ml da solução 3 (permanganato). Agitar e anotar o tempo de mudança de coloração para incolor.
- Ao erlenmeyer 2 adicionar 4 ml da solução 3 (permanganato) e em

seguida adicionar 5 gotas de solução 4 ( $\text{MnCl}_2$ ). Agitar e anotar o tempo de mudança de coloração para incolor (tabela 1).

Tabela 1. Tempo de mudança de coloração para cada condição experimental.

| Nº do erlenmeyer | t / s |
|------------------|-------|
| 1                |       |
| 2                |       |

Efeito da superfície de contato

- Prepare dois tubos de ensaio, cada um contendo 5,0 mL de solução 1 (HCl).
- Em um dos tubos adicione 0,5 g de ferro (fio de ferro).
- No outro tubo adicione a mesma quantidade de ferro em pó.
- Agite os dois tubos e observe o que acontece, verificando a velocidade de cada reação (tempo).

### CONCLUSÃO

Os experimentos realizados permitiram avaliar o efeito do catalisador e da superfície de contato na velocidade de duas reações químicas distintas. Na primeira reação, oxidação do íon oxalato, foi verificado que o tempo de mudança de coloração foi bastante influenciado pela adição da solução de  $\text{MnCl}_2$ . Já na segunda reação, oxidação de ferro em meio ácido com liberação de hidrogênio, o grau de exposição do ferro é fator determinante para a velocidade com que ocorre a liberação do hidrogênio.

### RESUMO

Nesta aula vimos dois exemplos de reação com o objetivo de verificar o efeito de duas importantes variáveis na velocidade das reações químicas. Na reação de oxidação de íons oxalato você aprendeu que esta reação é na verdade um processo de oxidação-redução, onde o íon oxalato sofre oxidação e o íon permanganato redução. Esta é muito importante, pois permite determinar a concentração de íons oxalato em solução (titulação redox). Para alterar a velocidade desta reação, foi usado uma solução de  $\text{MnCl}_2$  como catalisador, cujo objetivo era fornecer ao meio uma quantidade de íons  $\text{Mn}^{2+}$ , acentuando a velocidade da reação. Já no segundo caso, vimos que o ferro, devido a sua posição na série eletroquímica, sofre oxidação à  $\text{Fe}^{3+}$  em presença de meio ácido. O grau de exposição do ferro, ou seja, sob a forma de fio ou de pó influencia na velocidade com que o hidrogênio é formado.





## ATIVIDADES

Responda as seguintes questões:

1. Descreva e explique sucintamente o procedimento empregado em todas as partes do experimento (efeito do catalisador e da superfície de contato). Quais as reações envolvidas?
2. Qual a função do permanganato na primeira parte do experimento (efeito do catalisador)?
3. Como o cloreto de manganês atua como catalisador? Por que sem ele a reação é muito lenta?
4. Por que foi mencionado sobre autocatálise? Neste caso a catálise é homogênea ou heterogênea?
5. Neste experimento, o tempo medido corresponde a qual evento? Podemos obter a Lei de Velocidade da reação utilizando apenas o material disponível no laboratório?
6. Explique a mudança de coloração.
7. Descreva o procedimento para preparar 1 litro de solução de  $\text{MnCl}_2$  a 10% a partir de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
8. Neste experimento foi usada uma solução de 0,04 M de  $\text{MnCl}_2$ . Calcule o volume necessário para produzir um litro de solução com esta concentração a partir da solução preparada previamente (questão 7).
9. Por que a posição do elemento na série eletroquímica influencia na facilidade ou dificuldade com que ele é oxidado?
10. Tente explicar em termos atômicos o efeito da superfície de contato.

## PRÓXIMA AULA

Caro aluno, na próxima aula iremos aprender como extrair informações a cerca dos parâmetros cinéticos de uma reação empregando a Lei Empírica de Arrhenius. Até a próxima aula!



## REFERÊNCIAS COMPLETA:

- ATKINS, P. W.; Físico-Química, vol. 1, 8ed., Editora LTC, São Paulo, 2008.
- CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MOORE, W. J.; Físico-química, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.





## DETERMINAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS CINÉTICOS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.

Glauber Silva Godoi

### META

Desenvolver no aluno a capacidade de extrair informações quanto aos parâmetros cinéticos de uma reação a partir dos dados experimentais.

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Obter a constante de velocidade, a ordem da reação e o tempo de meia-vida para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

### PRÉ-REQUISITOS

Leis de velocidade e de velocidade integrada de reações químicas.

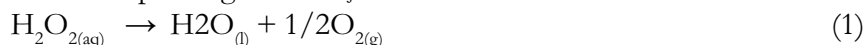
### INTRODUÇÃO:

Caro aluno, nesta aula você irá aprender como extrair informações importantes sobre uma determinada reação química a partir de dados experimentais. A reação de interesse é a decomposição de peróxido de hidrogênio. O procedimento usado será o de determinar a concentração de peróxido de hidrogênio residual a partir de análise volumétrica (permanganimetria). Deste modo, poderemos definir, a partir da lei de velocidade integrada, qual o melhor ajuste obtido para os dados experimentais, isto é, se a reação é reação de primeira ordem ou de segunda ordem. Depois disso poderemos finalmente determinar a constante de velocidade da reação e o tempo de meia-vida. Existem outras maneiras de determinar a ordem da reação, porém, nesta aula iremos definir qual a ordem a partir da verificação do coeficiente de correlação linear [CAIXA DE TEXTO Este coeficiente mede o grau de linearidade entre duas variáveis, ou seja, pode ser usado para detectar padrões lineares] obtido para cada ajuste. Aquele que estiver mais próximo de 1 indicará a ordem da reação. O coeficiente angular da reta obtida permitirá obtermos o valor de  $k$ , e por consequência do tempo de meia-vida.

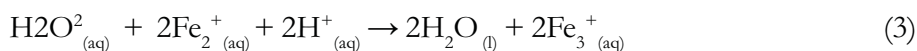
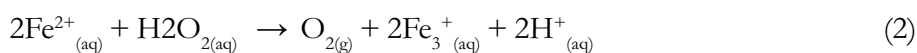
## EXPERIMENTO

Descrição:

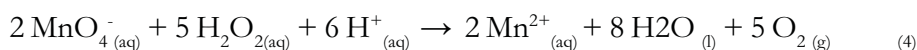
A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa é dada pela seguinte reação:



Esta reação na ausência de catalisador é considerada lenta. Porém, a adição de um ácido de Lewis, como o cloreto férrico, possibilita um caminho alternativo para a decomposição muito mais rápido que o anterior, ou seja, o cloreto férrico atua como um catalisador conforme mostram as seguintes reações:



Para que possamos monitorar o avanço da reação utilizamos a técnica conhecida como permanganimetria, que é nada menos do que a titulação redox mencionada na aula 12. Deste modo, é possível avaliar a concentração residual de peróxido em intervalos ao longo do tempo, e após a adição do cloreto férrico, conforme a reação:



Para isso, são realizadas sucessivas titulações em intervalos de tempo conhecido. Cada titulação de uma determinada alíquota do frasco reacional é realizada assim que esta alíquota é adicionada a um erlenmeyer contendo uma solução de um ácido forte cuja função é basicamente interromper o avanço da reação, e produzir o pH necessário para a reação de (4). Observe que com o processo catalisado sendo interrompido, a concentração do peróxido pode ser considerada constante, já que a reação de decomposição possui uma velocidade relativamente lenta. Deste modo o número de mol de peróxido de hidrogênio  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$  presente na alíquota de volume  $V_{\text{alíquota}}$  avaliada é dado pela equação:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = (5/2) (V_{\text{KMnO}_4})[\text{KMnO}_4] \quad (5)$$

Onde 5/2 é a razão estequiométrica,  $V_{\text{KMnO}_4}$  (mL) o volume gasto de solução de permanganato de potássio cuja concentração é  $[\text{K}_{\text{MnO}_4}]$  (mol L<sup>-1</sup>). Tente demonstrar como obter essa equação.

Com este valor podemos facilmente calcular a concentração do peróxido de hidrogênio  $[H_2O_2]$  ao longo do tempo:

$$[H_2O_2] = nH_2O_2 / \text{Valiquota} \quad (6)$$

Com estas informações já é possível traçar os gráficos conforme a lei de velocidade integrada desejada, permitindo obter o valor da constante de velocidade. Lembre-se que você irá inicialmente determinar qual a ordem da reação a partir da análise dos valores dos coeficientes de correlação linear para cada caso. Maiores detalhes serão fornecidos no procedimento experimental.

Material a ser usado:

Buretas; pipetas graduadas e volumétricas; provetas; erlenmeyers; cronômetro; peróxido de hidrogênio ( $0,16 \text{ mol L}^{-1}$ ); solução de permanganato de potássio ( $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ); solução de cloreto férrico (a 6% m/m) e ácido sulfúrico diluído (1:5).

Procedimento Experimental:

- Colocar 5,0 mL da solução de ácido sulfúrico em dez erlenmeyers de 125 mL.
  - Colocar 100,0 mL da solução de peróxido de hidrogênio no erlenmeyer maior 250 mL (frasco reacional).
  - Adicionar, no frasco reacional, 10 mL da solução de cloreto férrico, utilizando uma pipeta graduada. Acionar o cronômetro quando 5 mL da solução do catalisador (cloreto férrico) tiverem sido adicionados. Agitar a mistura constantemente.
- Atenção: Manter o cronômetro funcionando até o final da experiência.
- Ao colocar todo o catalisador, retirar uma alíquota de 5,0 mL da mistura reacional. Colocar no erlenmeyer contendo a solução de ácido sulfúrico e titulá-la com a solução de permanganato de potássio. Anotar o volume gasto em cada titulação.
  - Repetir o procedimento descrito na etapa anterior, após 5 minutos, e nas etapas seguintes a cada 3 minutos até completar dez titulações. Anotar o volume gasto em cada caso.

Tratamento dos dados:

Os dados obtidos permitirão o preenchimento da tabela 1. Observe que após preencher a tabela você poderá fazer o gráfico de  $\ln [H_2O_2] \times t$  e de  $1/[H_2O_2] \times t$ . Cada gráfico está de acordo com uma determinada ordem de reação, primeira e segunda, respectivamente, de modo que aquela que se ajustar melhor a lei de velocidade, seja de primeira ou de segunda, será o que fornecerá a ordem da reação. O parâmetro usado para esta análise é o coeficiente de correlação linear, ou seja, o gráfico que apresentar o coefi-

ente mais próximo de um define a ordem da reação. Após definir a ordem de reação basta aplicar a equação de lei de velocidade correspondente para determinar o valor da constante de velocidade, e posteriormente, o tempo de meia-vida.

Tabela 1. Resultados obtidos no experimento.

| Titulação | t/ s | V <sub>KMnO4</sub> / mL | n <sub>H2O2</sub> | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] / mol L <sup>-1</sup> | ln [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] | 1/ [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] |
|-----------|------|-------------------------|-------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 2         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 3         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 4         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 5         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 6         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 7         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 8         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 9         |      |                         |                   |  |                                     |                                     |
| 10        |      |                         |                   |  |                                     |                                     |

## CONCLUSÃO

A prática desta aula nos permitiu determinar três importantes parâmetros cinéticos de uma reação química: a ordem da reação, a constante de velocidade e o tempo de meia-vida. Lembre-se que neste tipo de experimento é importante que tenhamos um número considerável de dados experimentais para que não possamos cometer erros quanto à definição da ordem de reação.

## RESUMO

Nesta aula você aprendeu que o coeficiente de correlação linear de uma reta experimental pode nos informar qual a ordem da reação. A reação escolhida foi a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por um ácido de Lewis, no caso o cloreto férrico. O uso do catalisador se justificou pela relativa lentidão da velocidade com que ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio. Para determinar a concentração residual do peróxido presente em solução foi utilizada a técnica da permanganimetria. Conhecido os valores de concentração ao longo do tempo foi possível estabelecer duas retas experimentais, cada uma representando uma determinada lei de velocidade (primeira e segunda ordem). A partir do valor do coeficiente de correlação obtido, ou seja, aquele mais próximo de um, foi possível definir qual a ordem da reação. Com a ordem da reação definida, foi necessário apenas aplicar a equação de lei de velocidade correspondente para determinar o valor da constante de velocidade, e posteriormente, o tempo de meia-vida.





### ATIVIDADES

Responda as seguintes questões:

1. Descreva e explique sucintamente o procedimento empregado neste experimento. Qual a reação envolvida?
2. Qual a função do  $\text{FeCl}_3$  neste experimento? Proponha um mecanismo.
3. Qual a função da solução de ácido sulfúrico neste experimento?
4. O peróxido de hidrogênio é um oxidante muito usado na indústria. Neste experimento ele atua como um oxidante? Explique.
5. Como foram obtidos os gráficos neste experimento? Que informação o coeficiente de correlação linear nos fornece?
6. Neste experimento foi necessária a obtenção de uma solução de peróxido de hidrogênio 0,16 mol/L. Calcule como obter 1 litro desta solução a partir de uma solução de peróxido de hidrogênio : a) 30 volumes; b) 30% (m/v); c) 30% m/m. Dados:  $d_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,44 \text{ g/mL}$ ;  $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34 \text{ g/mol}$ .
7. Determine a constante da reação e o tempo de meia-vida a partir dos dados obtidos no experimento.



### PRÓXIMA AULA

Caro aluno, na próxima aula você irá aprender como extrair informações como energia de ativação e o fator pré-exponencial empregando a Lei Empírica de Arrhenius. Até a próxima aula!

### REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; Físico-Química, vol. 1, 8ed., Editora LTC, São Paulo, 2008.
- CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
- MOORE, W. J.; Físico-química, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.