



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
P1 - Cinética Química – EI8 - 18/09/2007

A reação:



ocorre em fase líquida a 25°C. O estudo cinético é feito a partir de três experimentos com concentrações iniciais diferentes para cada um dos experimentos. Os dados encontrados neste estudo estão na tabela abaixo.

Experimento I			Experimento II			Experimento III		
t (min)	[HgCl ₂] (M)	[HCOONa] (M)	t (min)	[HgCl ₂] (M)	[HCOONa] (M)	t (min)	[HgCl ₂] (M)	[HCOONa] (M)
0	0,103	0,1734	0	0,0503	0,1734	0	0,103	1,023
3	0,068		3	0,0396		1		0,998

Qual a equação de velocidade desta reação?

Etapa 1 – Análise Estequiométrica

Como a reação ocorre em fase líquida e possui uma estequiometria, do tipo:



Tem-se então que $\Delta C_A = \frac{\Delta C_B}{2} \Rightarrow C_{A_0} - C_A = \frac{C_{B_0} - C_B}{2}$

Sendo assim, os dados que faltam em cada um dos 3 experimentos é calculado:

Experimento I			Experimento II			Experimento III		
t (min)	[HgCl ₂] (M)	[HCOONa] (M)	t (min)	[HgCl ₂] (M)	[HCOONa] (M)	t (min)	[HgCl ₂] (M)	[HCOONa] (M)
0	0,103	0,1734	0	0,0503	0,1734	0	0,103	1,023
3	0,068	0,1560	3	0,0396	0,1681	1	0,053	0,998

Etapa 2 – Proposta de Teste para Verificação de Provável Ordem



Para uma estequiometria: $A + 2B \longrightarrow \text{produtos}$, onde $C_{B_0} \neq C_{A_0}$

O modelo matemático para o teste de segunda ordem é:

$$\ln \left| \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_0} C_A} \right| = C_{A_0} (M - 2)kt \quad \therefore \text{onde } M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}$$

O modelo matemático para o teste de terceira ordem é:

$$\frac{(2C_{A_0} - C_{B_0})(C_{B_0} - C_B)}{C_{B_0} C_B} + \ln \left| \frac{C_B C_{A_0}}{C_{B_0} C_A} \right| = (2C_{A_0} - C_{B_0})^2 kt$$



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
P1 - Cinética Química – EI8 - 18/09/2007

Etapa 3 – Teste para Verificação da Ordem com a escolha correta dos reagentes A e B.

Definição: \underline{A} = HCOONa e \underline{B} = HgCl₂

Aplicando-se os modelos matemáticos de segunda e terceira ordem, tem-se que:

t (min)	3	3	1
C _{B0} (M)	0,103	0,0503	0,103
C _B (M)	0,068	0,0396	0,053
C _{A0} (M)	0,1734	0,1734	1,023
C _A (M)	0,156	0,1681	0,998

SEGUNDA ORDEM				
A	ln (C _B C _{A0} /C _{B0} C _A)	-0,30948	-0,20813	-0,63970
B	M	0,59400	0,29008	0,10068
C	C _{A0} (M-2)	-0,24380	-0,29650	-1,94300
D	A / C	1,26939	0,70197	0,32923
E	k (n=2)	0,42313	0,23399	0,32923

TERCEIRA ORDEM				
A	ln (C _B C _{A0} /C _{B0} C _A)	-0,30948	-0,20813	-0,63970
B	primeiro termo	1,21830	1,59274	17,79630
C	A + B	0,90883	1,38461	17,15660
D	(2C _{A0} -C _{B0}) ²	0,05944	0,08791	3,77525
E	C / D	15,29023	15,74988	4,54450
F	k (n=3)	5,09674	5,24996	4,54450

Conclusão: Os dados se ajustam melhor a uma equação de velocidade de terceira ordem.

Portanto, a equação de velocidade desta reação é: $-r_A = 4,96C_A C_B^2$

Observação: O teste para verificação da ordem poderia ser feito a partir da definição errada dos reagentes A e B, ou seja: \underline{A} = HgCl₂ e \underline{B} = HCOONa

Se isto ocorresse, a aplicação das equações dos modelos de ordem 2 e 3 conduziram aos seguintes dados:

SEGUNDA ORDEM				
A	ln (C _B C _{A0} /C _{B0} C _A)	0,30948	0,20813	0,63970
B	M	1,68350	3,44732	9,93204
C	C _{A0} (M-2)	-0,03260	0,07280	0,81700
D	A / C	-9,49314	2,85898	0,78298
E	k (n=2)	-3,16438	0,95299	0,78298



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL
P1 - Cinética Química – EI8 - 18/09/2007

TERCEIRA ORDEM				
A	$\ln (C_{bCao}/C_{boCA})$	0,30948	0,20813	0,63970
B	termo 1	0,02097	-0,01324	-0,02001
C	A + B	0,33045	0,19490	0,61969
D	$(2C_{ao}-C_{bo})^2$	0,00106	0,00530	0,66749
E	C / D	310,93189	36,77411	0,92839
F	k (n=3)	103,64396	12,25804	0,92839

Portanto, verifica-se, sem nenhuma dúvida, que a escolha incorreta dos reagente A e B conduz a resultados sem nenhuma coerência