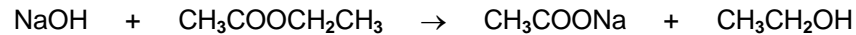




UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Escola de Engenharia de Lorena – EEL  
P2 - Cinética Química – EBQ6 – 07/10/2008

A reação química de saponificação do acetato de etila foi estudada por Potts e Amis a 0°C e os detalhes deste estudo, bem como suas conclusões foram publicados no *Journal of Chemical Society*, v71, p2122 em 1949.



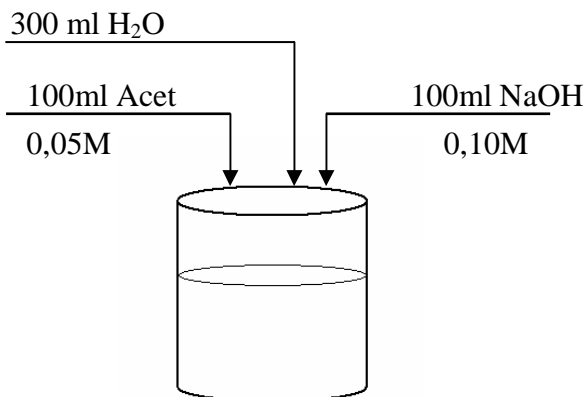
O método utilizado por estes pesquisadores consistiu na mistura em um reator batelada de três soluções distintas: 300mL de água, 100mL de acetato de etila 0,05M e 100 mL de NaOH 0,10M. Após a mistura, o meio reacional foi vigorosamente agitado, e com passar do tempo alíquotas de 50 mL foram rapidamente retirados do meio reacional, e em seguida adicionadas em um becker contendo 50 mL de uma solução de HCl 0,020M.

Em cada uma das alíquotas, a quantidade de HCl residual que permanece em cada um dos becker foi imediatamente titulado com NaOH 0,020M. A tabela abaixo apresenta o volume de NaOH gasto nesta titulação.

tempo (min)	0	15	30	45	60	75	$\infty$
V <sub>NaOH</sub> (mL)	0	7,35	11,20	13,95	15,95	17,55	24,00

Determine a equação de velocidade desta reação.

**ESQUEMA DA REACÃO**



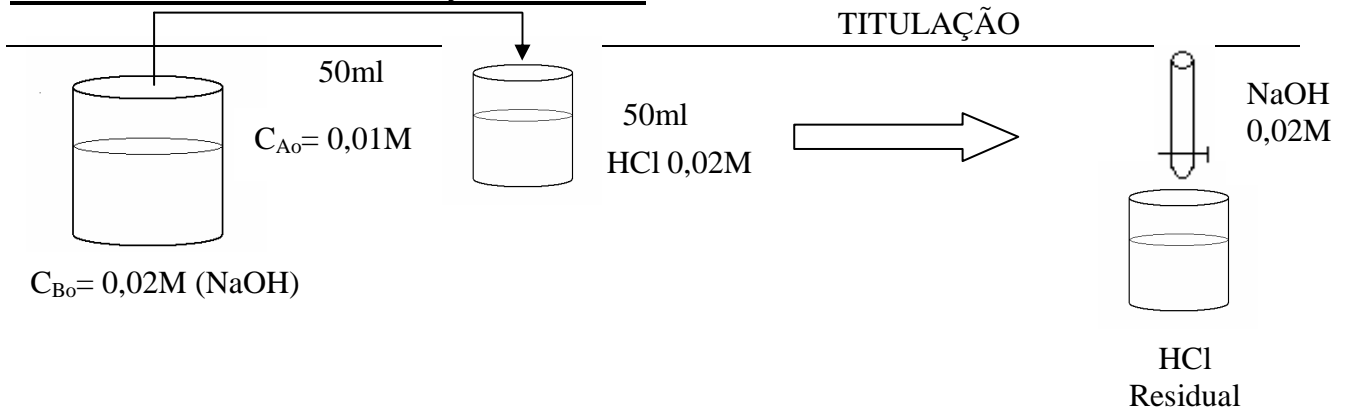
**CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL**

O cálculo da concentração inicial da acetona e do NaOH é feito em função da diluição destes reagentes devido aos diferentes volumes de cada uma das correntes que alimentam o reator.

$$\text{Acet} \Rightarrow C_0 = 0,01M (\text{Acet} = A = \text{Limite})$$

$$\text{NaOH} \Rightarrow C_0 = 0,02M (\text{NaOH} = B = \text{Excesso})$$

**CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL**



– Foi feita uma Retro Titulação usando NaOH para titular HCl em excesso em cada um dos becker.



### CÁLCULO DO NaOH AO LONGO DA REACÃO

Passo 1 – Cálculo do HCl Residual em cada becker:

$$n_{e_{\text{Acido Residual}}} = n_{e_{\text{Base Usada Titulação}}} \rightarrow n_{e_{\text{Acido Residual}}} = 0,02 \times V_{\text{NaOH}}$$

Passo 2 – Cálculo do HCl consumido pelo NaOH da reação em cada becker:

$$n_{e_{\text{HCl}}(\text{inicial})} = 0,02 \times 0,05 = 0,0010 \text{ equiv. HCl}$$

$$n_{e_{\text{HCl}}(\text{consumido})} = n_{e_{\text{HCl}}(\text{inicial})} - n_{e_{\text{HCl}}(\text{titulado})}$$

$$n_{e_{\text{HCl}}(\text{consumido})} = 0,0010 - 0,02V_{\text{NaOH}} \text{ (L)}$$

Passo 3 – Cálculo do NaOH ao longo da reação:

$$n_{e_{\text{NaOH}}(\text{aliquota})} = n_{e_{\text{HCl}}(\text{consumido})}$$

$$C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{aliquota}} = 0,0010 - 0,02V_{\text{NaOH}} \text{ (L)}$$

$$C_{\text{NaOH}} \cdot 0,05 = 0,0010 - 0,02V_{\text{NaOH}} \text{ (L)} \Rightarrow C_{\text{NaOH}} = 0,0020 - 0,04V_{\text{NaOH}} \text{ (L)}$$

### DETERMINAÇÃO DA ORDEM E DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REACÃO

Supondo segunda ordem e tendo  $C_{A0} \neq C_{B0}$ , utiliza-se a equação:

$$\ln \frac{C_B C_{A0}}{C_{B0} C_A} = (C_{B0} - C_{A0})kt$$

$$\ln \frac{0,01C_B}{0,02C_A} = (0,02 - 0,01)kt \Rightarrow \ln \frac{C_B}{2C_A} = 0,01kt$$

t(min)	0	15	30	45	60	75	$\infty$
$V_{\text{NaOH}}(\text{ml})$	0	7,35	11,2	13,92	15,95	17,55	24
$C_{\text{NaOH}}(\text{M}) = C_B$	0,02	0,0171	0,01552	0,01442	0,01362	0,01298	0,0104
$C_{\text{Acet}}(\text{M}) = C_A$	0,01	0,0071	0,00552	0,00442	0,00362	0,00298	0,0004
$\ln \frac{C_B}{2C_A}$	0	0,186	0,341	0,489	0,0632	0,778	
$0,01k \text{ (x}10^4\text{)}$	-	123,8	113,5	108,7	105,3	103,8	

Então:  $0,01k = 0,01078 \Rightarrow k = 1,078 \text{ (L/mol} \cdot \text{min)}$

$$-r_A = 1,078C_A C_B \text{ (mol/L} \cdot \text{min)}$$