

ESTUDO DE REAÇÕES DE SEGUNDA ORDEM EM PROPORÇÕES QUASE ESTEQUIOMÉTRICAS

Paulo Teng-An SUMODJO*
Milton Caetano FERRERONI*

RESUMO: A análise para tratar reações de segunda ordem em proporções quase estequiométricas como se fossem rigorosamente estequiométricas, desde que se utilizem fatores de correção, foi empregada para a clássica reação de saponificação do acetato de etila. Foi constatada a validade da análise para uma relação molar inicial $[\text{NaOH}]_0 / [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0$ no intervalo entre 0,8 e 1,0, de modo que, nessas condições, continua válida a equação cinética para proporções estequiométricas, consideradas as devidas correções.

UNITERMOS: Cinética química; saponificação; reação de 2ª ordem.

INTRODUÇÃO

No ensino prático de Físico-Química são realizadas experiências envolvendo estudo cinético de reações de segunda ordem com dois reagentes^{1,2}. Estes estudos são realizados inicialmente com os reagentes em proporções estequiométricas e, a seguir, com relações molares 1:2, e têm como objetivo enfatizar os distintos tratamentos de dados envolvidos em cada caso. No presente trabalho, utilizando uma análise proposta por BENSON³, constatou-se a validade daquele tratamento, ou seja, dentro de certos limites de proporções molares é possível tratar reações com os reagentes em proporções quase estequiométricas como se fossem rigorosamente estequiométricas, desde que se utilize fatores de correção. Considerando que a obrigatoriedade de se ter proporções rigorosamente estequiométricas conduz frequentemente a inúmeras dificuldades experimentais, fica configurada a utilidade do presente estudo, com vistas a futuros trabalhos em cinética química que o aluno venha a empreender.

* Instituto de Química - USP - 05508 - São Paulo - SP.

Considerando o fim didático deste trabalho, escolheu-se uma experiência clássica, a saber, a reação de saponificação do acetato de etila:



PARTE EXPERIMENTAL

Por se tratar de um experimento clássico de cinética química, o procedimento experimental pode ser encontrado nos diversos textos existentes de Físico-Química Prática. No presente trabalho foi empregado o procedimento descrito por RANGEL⁴. Foram realizados ensaios a 25°C para as seguintes relações molares iniciais:

$$[\text{NaOH}]_0 / [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = 1,0; 0,9; 0,85 \text{ ou } 0,8$$

As soluções de acetato foram preparadas da seguinte maneira: em um balão volumétrico de 50 ml contendo aproximadamente 20 ml de água destilada era colocada rapidamente a massa de soluto necessária para o preparo de dois litros da solução desejada. A seguir era adicionada mais água e a solução homogeneizada. Essa solução era quantitativamente transferida para o balão volumétrico de 2 litros e o volume completado.

Em 14 erlenmeyers de 250 ml colocou-se 30 ml de HCl 0,05M. A seguir, mediu-se, em um balão volumétrico, 250 ml da solução de acetato, e termostatizou-se. Mediu-se 250 ml da solução de NaOH 0,05M, com o auxílio de um balão volumétrico, transferiu-se para um erlenmeyer de 500 ml e termostatizou-se.

Alcançando o equilíbrio térmico, a solução de acetato era adicionada à de NaOH. Imediatamente a seguir a solução reagente era misturada e iniciada a contagem dos tempos.

Em intervalos de tempos determinados retiraram-se amostras de 25 ml, empregando uma pipeta de escoamento rápido, que eram colocadas nos erlenmeyers contendo a solução de HCl.

O excesso de HCl era titulado com NaOH 0,05M, usando fenolftaleína como indicador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma reação de 2ª ordem genérica



a equação cinética é dada por

$$-(dC_A/dt) = kC_A C_B \quad (1)$$

cujas equação integrada é

$$\ln (C_A/C_B) = \ln (C_{A0}/C_{B0}) + (bC_{A0} - aC_{B0}) \cdot (1/a) \cdot kt \quad (2)$$

onde C_A e C_B são as concentrações instantâneas das espécies A e B, respectivamente; C_{A0} e C_{B0} as concentrações iniciais das mesmas espécies e a e b seus coeficientes estequiométricos. Quando os reagentes estiverem inicialmente em proporções estequiométricas, isto é, $C_{A0}/C_{B0} = a/b$, a integração da expressão (1) resulta em

$$1/C_A = 1/C_{A0} + (b/a) kt \quad (3)$$

Lembrando que

$$C_B = C_{B0} - (b/a) \cdot (C_{A0} - C_A) \quad (4)$$

pode-se escrever

$$C_B = (b/a) \cdot (C_A + \Delta) \quad (5)$$

onde $\Delta = (a/b) \cdot (C_{B0} - C_{A0})$. Substituindo (5) em (1) e fazendo $C_A = C_A + \Delta/2$ chega-se a

$$-(dC_A/dt) = (b/a) \cdot [1 - \Delta/2C_A]^2 \cdot k \cdot (C_A)^2 \quad (6)$$

Segundo a análise feita por BENSON⁵, quando, $\Delta \leq C_{A0}/4$, o termo $[1 - \Delta/2C_A]$ da equação (6) é inicialmente $\geq 0,99$ e passa a $\geq 0,96$ quando metade do reagente já houver reagido. Nessas condições, pode-se admitir este termo como constante e substituí-lo por seu valor médio no curso da reação, isto é, $[1 - \Delta^2/4 C_{A0} C_{Af}]$ e a integração da equação (6) resulta em

$$1/C_A = 1/C_{A0} + (b/a) \cdot k \cdot [1 - \Delta^2/4 C_{A0} C_{Af}] \cdot t \quad (7)$$

Se a análise exposta for válida, a representação em gráfico de $1/C_A$ em função do tempo deve resultar numa reta nos primeiros 50% ou 75% da reação e, desse modo, a constante de velocidade poderá ser estimada.

Como se pode observar na Fig. 1, a equação (3) é obedecida somente para reações cujos reagentes estejam rigorosamente em proporções estequiométricas, já que mesmo para uma relação molar inicial igual a 0,9 a equação (3) não é obedecida em todo o tempo de ensaio. Verifica-se que para tempos de reação inferiores a 30 minutos pode-se empregar a equação (3) para tratar os dados cinéticos de reações de 2ª ordem cujas relações molares iniciais não sejam inferiores a 0,85.

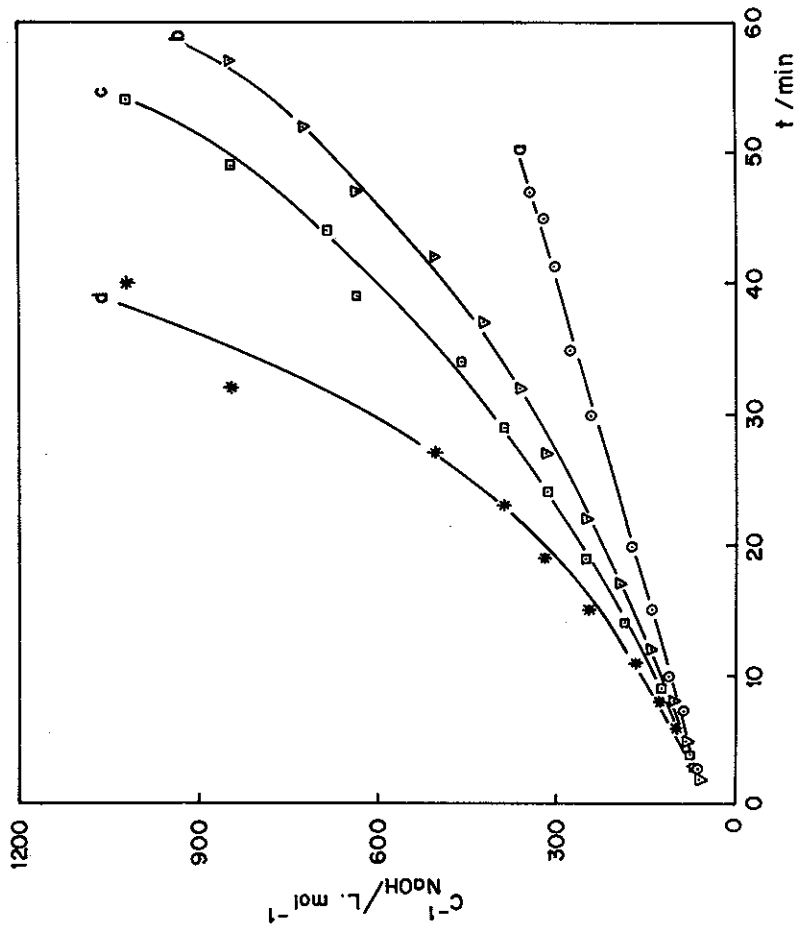


FIG. 1 - Variação de C_{NaOH}^{-1} com o tempo para diferentes relações molares iniciais. $C_{NaOH}/C_{CH_3COOC_2H_5}$: a) 1,0; b) 0,9; c) 0,85; d) 0,8.

A Fig. 2 mostra a variação do inverso da concentração aparente de hidróxido de sódio em função do tempo para diferentes relações molares estudadas. Como se nota, para uma relação molar igual a 0,9, uma linearidade é observada em todo o intervalo de tempo

estudado, enquanto que, para outras condições, os dados experimentais se ajustam à reta somente para tempos de reação inferiores a 20 minutos. Dessa forma, pode-se admitir válida a análise feita por Benson, e a equação (7) pode ser empregada para se estimar a constante de velocidade da reação, obtendo-se um valor médio de

$$k = [6,72 \pm 0,07] l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$$

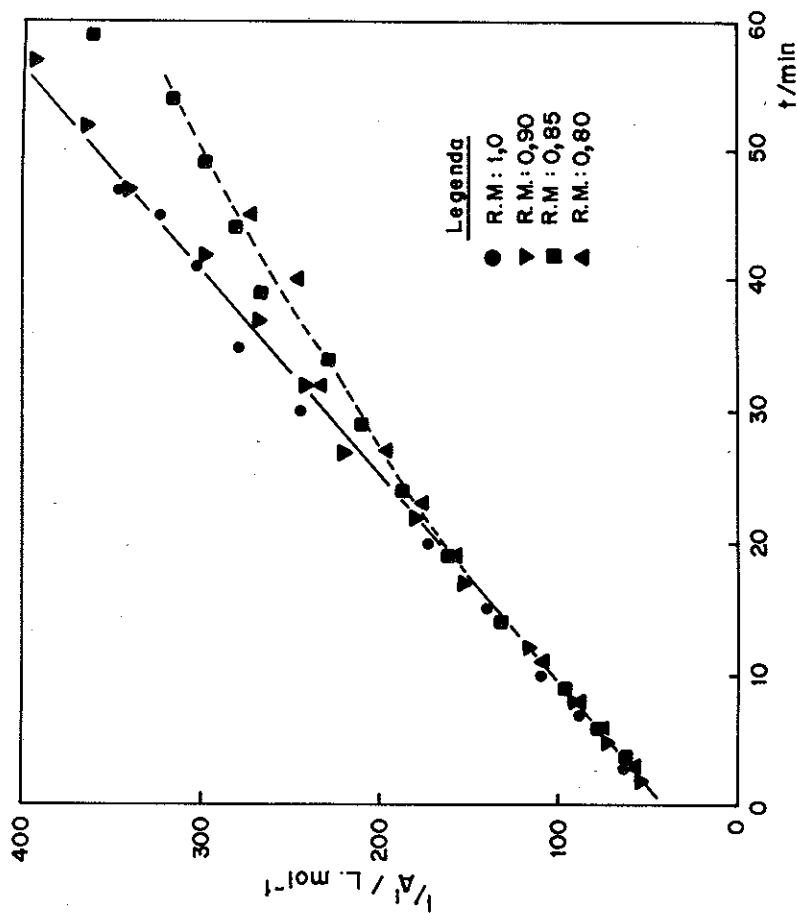


FIG. 2 - Variação do inverso da concentração aparente de NaOH $A' = C_{NaOH} + \Delta/2$; $\Delta = (C_{CH_3COOC_2H_5})_0 - (C_{NaOH})_0$; para diferentes relações molares iniciais $C_{NaOH}/C_{CH_3COOC_2H_5}$

CONCLUSÕES

A análise matemática de Benson pode ser considerada como experimentalmente verificada, implicando que para relações molares de até 0,8 pode-se empregar a equação cinética integrada para reações de segunda ordem em proporções estequiométricas, consideradas as devidas correções.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Renato N. Rangel pelas discussões, e ao Sr. Augusto Barbulho pelo auxílio técnico.

SUMODJO, P. T. A. & FERRERONI, M. C. - A kinetic study of second order reactions with approximately stoichiometric initial molar ratio. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 13: 1-6, 1988.

ABSTRACT: *The classical reaction of ethyl acetate saponification was studied in order to test the validity of an equation proposed to treat the kinetic data of second order reactions with an initial molar ratio near the stoichiometric ratio. It was observed that the experimental data fit the proposed equation for an initial molar ratio $[\text{NaOH}]_0/[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0$ in the range from 0,8 to 1,0.*

KEY-WORDS: *Chemical kinetics, saponification, 2nd order reactions.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PALMER, W. G. - *Experimental Physical Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1960.
2. DANIELS, F.; WILLIAMS, J. W.; BENDER, P.; ALBERTY, R. A. & CORNWELL, C. D. - *Experimental Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1968.
3. BENSON, S. W. - *The Foundations of Chemical Kinetics*, 1th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1960, p. 20.
4. RANGEL, R. N. - *Práticas de Físico-Química*, vol. 2, IBEC, São Paulo, 1980, p. 25.

Recebido em 15/01/88