

Hidrólisis del acetato de metilo

Trabajo práctico

Módulo de Cinética

Fisicoquímica - UNQ

Lic. Noelia I. Burgardt

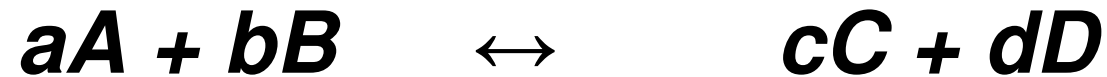
Cinética Química

- Estudio de la velocidad y el mecanismo de las reacciones químicas.
- La velocidad de una reacción depende de la temperatura, la presión y las concentraciones de las sustancias participantes.
- La ecuación que expresa la velocidad de reacción se conoce como ley de velocidad y debe determinarse experimentalmente.

Velocidad de Reacción

- La velocidad a la que se consume o produce cada especie química es proporcional a su coeficiente estequiométrico.
- En cinética química el término ***grado de avance de reacción*** (dC/dt) se refiere a la variación de la ***concentración*** (C) de uno de los reactivos o productos con el ***tiempo*** (t).

Velocidad de Reacción



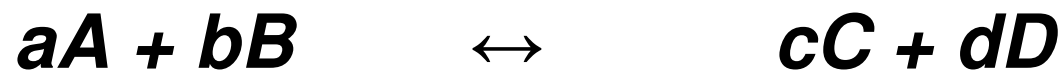
$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

$$\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Ley de Velocidad

La velocidad de reacción puede expresarse como el producto de una **función de la temperatura** (llamada constante de velocidad, k) por las **concentraciones** de reactivos y/o productos u otros componentes de la mezcla, elevadas a diversas potencias.

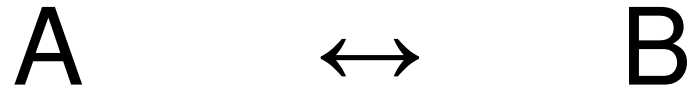


$$v_t = k(T)[A]^\alpha [B]^\beta [C]^\chi [D]^\delta [F]^\gamma$$

Ley de Velocidad

- Las potencias a las que están elevadas las concentraciones (α , β , etc) se denominan ***orden de reacción*** respecto a cada especie química.
- La suma de estos coeficientes da el ***orden global de la reacción***.
- Los ordenes de reacción pueden tomar cualquier valor (positivo, negativo o cero, ser entero o fraccionario).

Ley de Velocidad Integrada



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K$$

$$A - A_0 = -Kt$$

**Orden de
Reacción 0**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

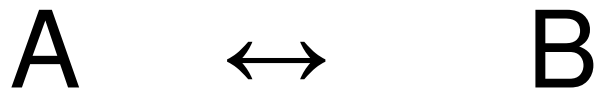
**Orden de
Reacción 1**

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

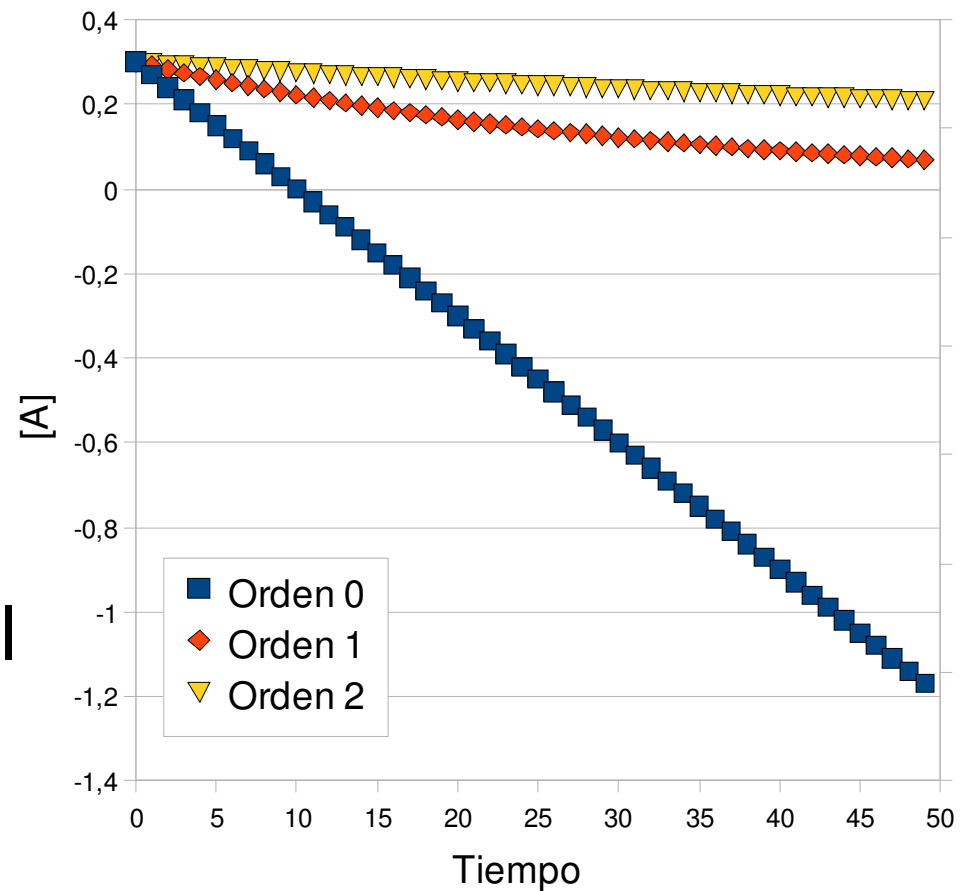
**Orden de
Reacción 2**

Ley de Velocidad Integrada



$$k = 0.03 \text{ y } [A]_0 = 0.3$$

Determinación experimental
del orden de reacción



Energía de Activación

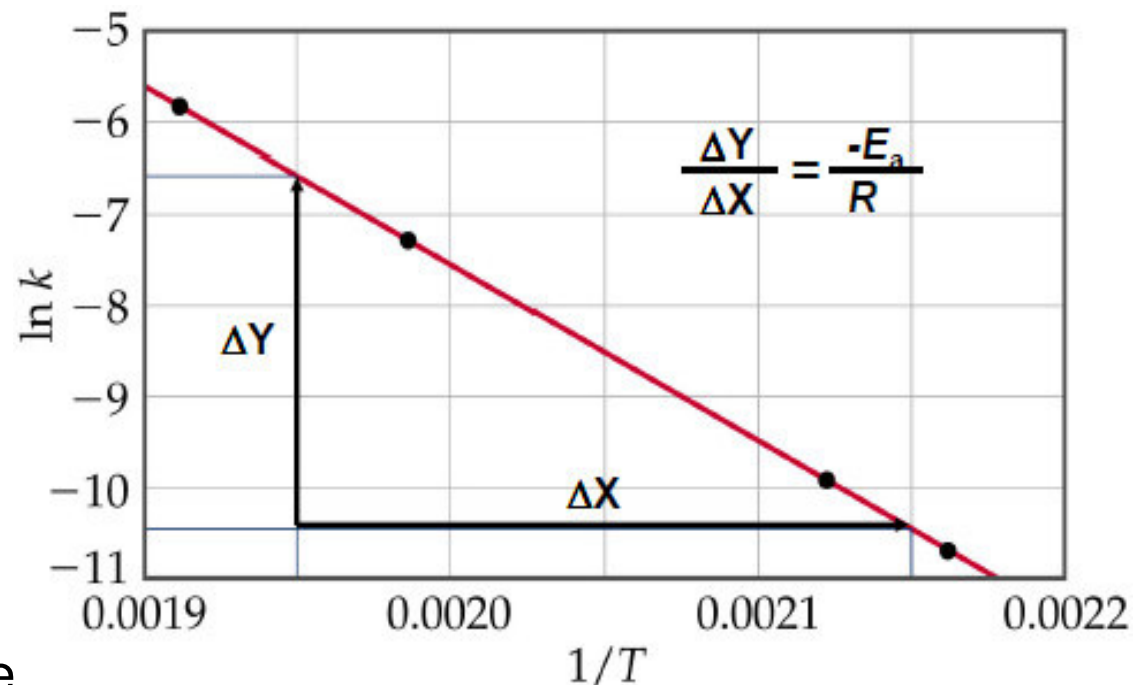
El calor de activación (E_a o ΔH_a) se interpreta como la cantidad de energía que las moléculas deben alcanzar para poder reaccionar.

Ecuación de Arrhenius

$$k_{(T)} = A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln [k_{(T)}] = \ln [A] - E_a/RT$$

Al considerar la forma integrada, se está asumiendo que E_a es constante.



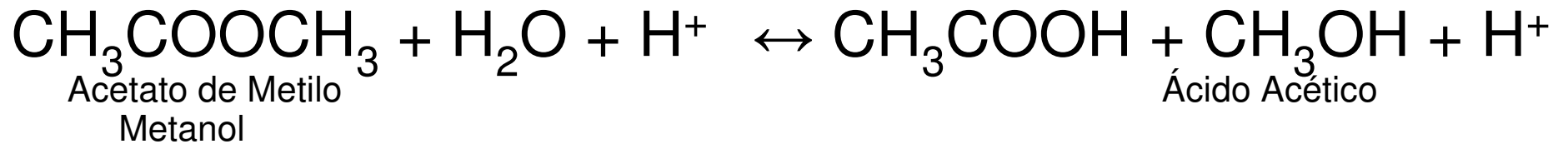
Energía de Activación

¿Qué significado tiene el valor de E_a ?

▶ $E_a > 0 \rightarrow$ La reacción se acelera al aumentar la temperatura.

▶ $E_a < 0 \rightarrow$ La reacción se desacelera cuando aumenta la temperatura.

Hidrólisis del acetato de metilo



- Esta reacción es lenta en agua pura.
- La reacción es catalizada por el ión hidrógeno.
- La reacción es reversible.

Hidrólisis del acetato de metilo

Ecuación de velocidad

$$-\frac{dc_{CH_3COOCH_3}}{dt} = k'_1 \cdot c_{H_2O} \cdot c_{CH_3COOCH_3} - k_2 \cdot c_{CH_3COOH} \cdot c_{CH_3OH} \dots \dots \dots (8)$$

El agua se considera constante y se define $k_1 = k'_1 \cdot c_{H_2O}$

$$-\frac{dc_{CH_3COOCH_3}}{dt} = k_1 \cdot c_{CH_3COOCH_3} - k_2 \cdot c_{CH_3COOH} \cdot c_{CH_3OH} \dots \dots \dots (9)$$

Si se mide la velocidad a tiempos cortos, la reacción inversa se puede despreciar

$$-\frac{dc_{CH_3COOCH_3}}{dt} = k_1 \cdot c_{CH_3COOCH_3} \dots \dots \dots (10)$$

Hidrólisis del acetato de metilo

Ecuación de pseudo-primer orden

$$-\frac{dc_{CH_3COOCH_3}}{dt} = k_1 \cdot c_{CH_3COOCH_3} \dots\dots\dots(10)$$

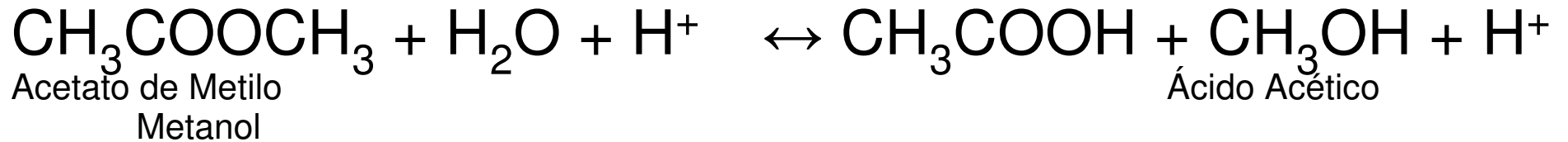
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Objetivos del Trabajo Práctico

- Determinar la constante de velocidad de la reacción de hidrólisis del acetato de metilo a dos temperaturas diferentes.
- Obtener la energía de activación de la reacción.

Desarrollo Experimental



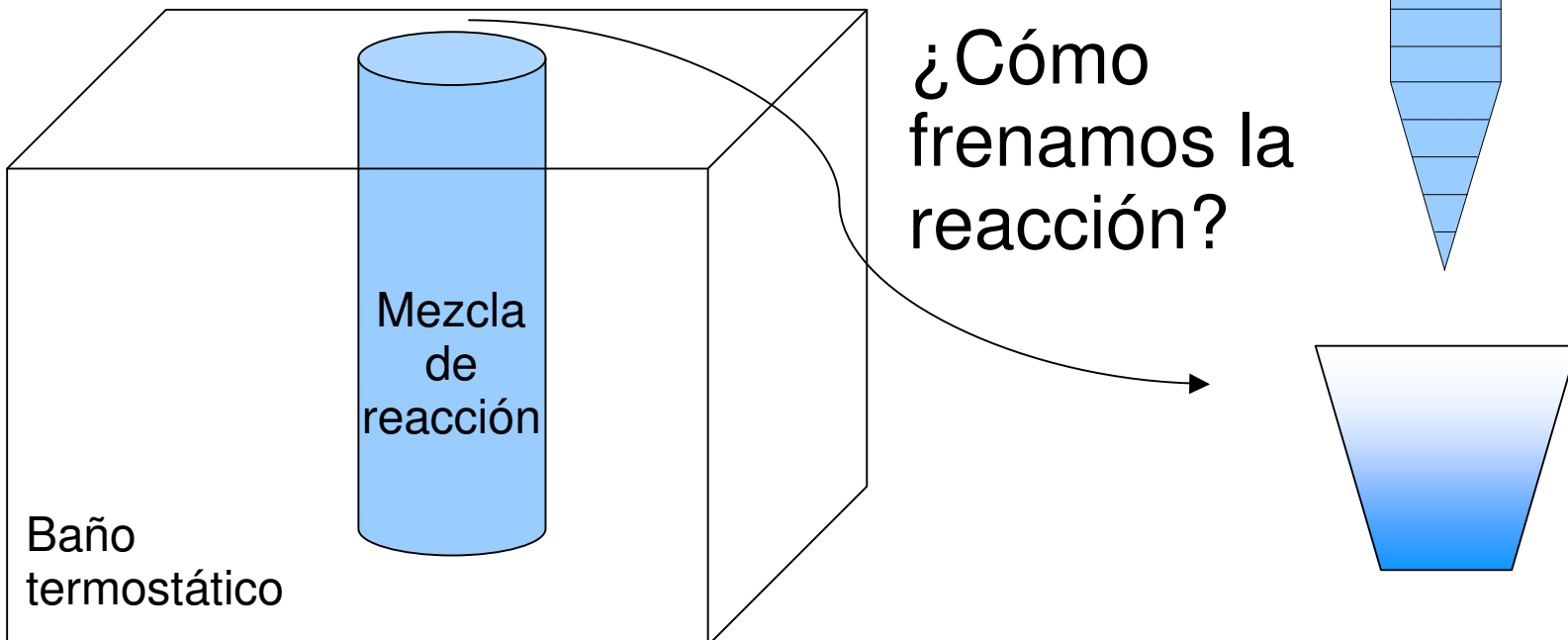
Para determinar k necesitamos conocer como varía la concentración de reactivos o productos con el tiempo.

¿Cómo podemos seguir experimentalmente el avance de la reacción?

Desarrollo Experimental

Mezcla de Reacción:

- 100 ml de HCl 1N
- 5 ml acetato de metilo



Desarrollo Experimental

- Cada alícuota se diluye en agua destilada fría para frenar la reacción.
- La reacción es catalizada por ácido clorhídrico.
- La presencia de este catalizador afecta la determinación del ácido acético producido.

Resultados

Tabla de resultados crudos

Tiempo (min)	NaOH T1 (ml)	NaOH T2 (ml)



Llamamos V_t a el volumen de NaOH necesario para titular una alícuota al tiempo t .

Resultados

- $V_t \propto [\text{ácido acético}]_t + [\text{HCl}]$
- Definimos V_T como el volumen de NaOH necesario para titular el ácido liberado si la hidrólisis se completa un 100% (+[HCl]).
- $(V_T - V_t) \propto [\text{acetato de metilo}]_t$

Resultados

- V_T debe ser calculado porque existe en el equilibrio una cantidad apreciable de acetato de metilo (AcMe) sin hidrolizar.
- Para calcular V_T necesitamos determinar los moles de acetato de metilo y los moles de HCl agregados.

$$V_T = V_1 (\text{HCl}) + V_2 (\text{AcMe})$$

- Definimos V_s como el volumen final de la mezcla de reacción, es cual es 104.6 mL.

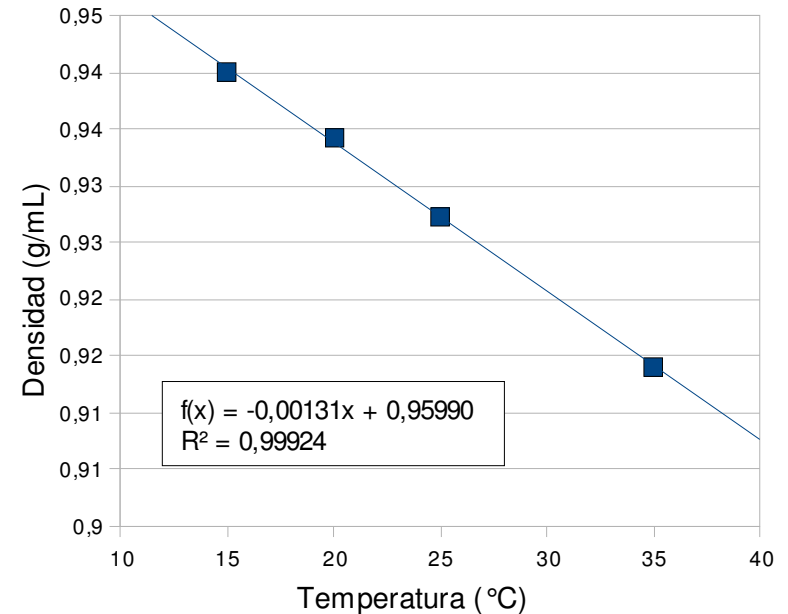
Resultados

- Definimos V_x como el volumen de NaOH necesario para titular 5 ml de HCl. Este valor se determina experimentalmente, por triplicado.
- Agregamos 100 ml de HCl a la mezcla de reacción.
- El volumen de NaOH necesario para titular el HCl presente en 5 ml de alícuota (V_1) es:

$$V_1 = V_x (100 / V_s)$$

Resultados

- La densidad (ρ) del acetato de metilo cambia con la temperatura.
- El peso de 5 ml de solución de acetato de metilo es 5ρ y los moles de acetato son $5\rho/M$ ($M = 74.08$)
- El **número de moles** de acetato de metilo presentes inicialmente en cualquier alícuota de 5 ml de la mezcla de reacción es $(5\rho/M)(5/V_s)$.



Resultados

- Para titular el ácido acético producido por la hidrólisis de un mol AcMe se requieren $1000/N$ ml de solución de NaOH de normalidad N.
- Para titular el ácido acético producido por la hidrólisis completa del AcMe contenido originalmente en 5 ml de la mezcla de reacción se requerirán:

$$V_2 = (1000 / N)(25 \rho / M V_s)$$

Resultados

Finalmente el cálculo de V_T se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$V_T = V_x \frac{100}{V_s} + \frac{1000}{N} \frac{25\rho_2}{M_2 V_s} \dots\dots\dots(13)$$

OJO!!!

Observar que V_T depende de la temperatura porque la densidad depende de la temperatura!

Resultados: Constante de velocidad

- Reacción de pseudo-primer orden.

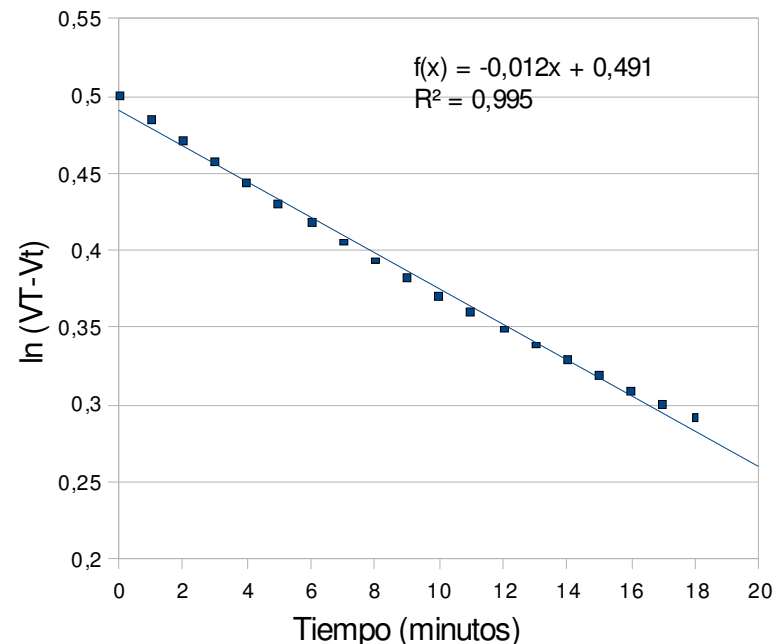
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

- $\ln ([AcMe]) = -k t + \ln ([AcMe]_0)$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

- $(V_T - V_t) \propto [AcMe]$

- $k = -$ pendiente



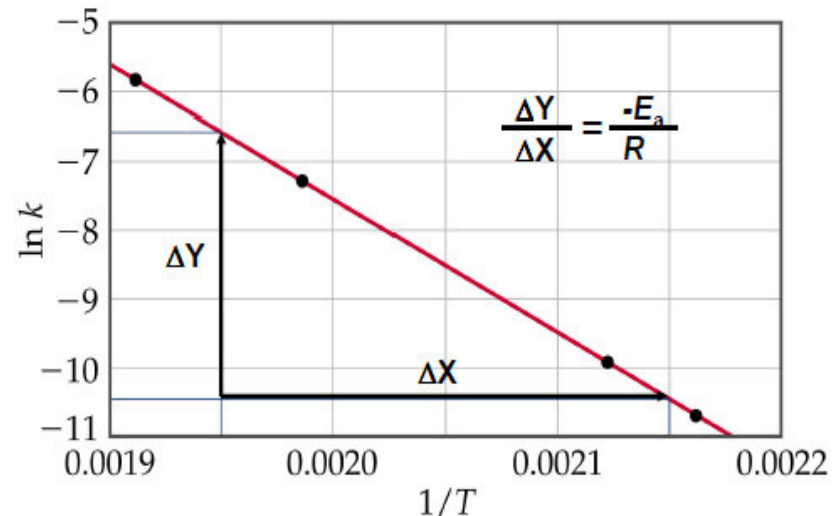
Resultados: Energía de Activación

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \dots\dots\dots(11)$$

$$\log \frac{k_1 \cdot T_2}{k_1 \cdot T_1} = \frac{\Delta H_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \dots\dots\dots(12)$$

$$\ln k_{(T2)} / k_{(T1)} = - (E_a/R) * [(T_1 - T_2) / (T_1 T_2)]$$

Ecuación de Arrhenius
 $\ln [k_{(T)}] = \ln [A] - E_a/RT$



Conclusiones

- ¿Los valores obtenidos de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas fueron los esperados? ¿Porqué?
- ¿El valor de energía de activación obtenido es coherente?

Relacionando conceptos

- ¿Cuál será la relación entre la constante de velocidad y la constante de equilibrio?
- ¿Cómo podríamos medir la velocidad de reacción de los sistemas utilizados en los trabajos prácticos anteriores?
- ¿Cómo afectará la temperatura a cada una de esas reacciones?