

TP N° 1 HIDROLISIS DEL ACETATO DE METILO

REQUISITOS

Para estar en condiciones de realizar el trabajo práctico se deben cumplir los siguientes requisitos:

1) Responder al siguiente cuestionario:

A) Explique cómo calcula el orden de reacción y qué aproximaciones realiza en dicho cálculo.

B) Por qué la reacción se realiza en medio ácido?

C) Qué medidas se deben realizar para determinar la energía de activación?

2) Encontrarse presentes en el laboratorio a la hora indicada.

OBJETO DE LA EXPERIENCIA

A partir de los datos experimentales del avance de una reacción química, se determinará la constante de reacción para dos temperaturas diferentes y a partir de estos datos se obtendrá la energía de activación.

Introducción Teórica

En cinética química el término *grado de avance de una reacción* se refiere a la variación con el tiempo, dc/dt , de la concentración de uno de los reactivos o productos.

La *constante de la reacción* k es un factor de proporcionalidad que relaciona el grado de avance de la reacción con la concentración de los reactivos.

Una *reacción de primer orden* es aquella cuyo grado de avance es experimentalmente proporcional a la concentración de la sustancia reaccionante:

$$-\frac{dc}{dt} = k.c.....(1)$$

La integración de esta ecuación da las siguientes expresiones equivalentes:

$$-2.303 \log c = k \cdot t + \text{constante} \dots \dots \dots (2)$$

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{c_1}{c_2} \dots \dots \dots (3)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{c_0}{c} \dots \dots \dots (4)$$

Donde c es la concentración del reactivo al tiempo t y c_0 , c_1 , c_2 , son las concentraciones a los tiempos $t = 0$, t_1 y t_2 , respectivamente. Para la reacción de primer orden, k es numéricamente igual a la fracción de sustancia que reacciona por unidad de tiempo, expresada generalmente en minutos⁻¹ o segundos⁻¹. Debería hacerse notar que para una reacción de primer orden el grado de avance de la reacción puede ser determinado sin ninguna información sobre la concentración inicial del reactivo o aún de las concentraciones absolutas a tiempos diferentes, teniendo en cuenta el hecho de que una cantidad proporcional a la concentración puede ser determinada.

La cinética de una *reacción de segundo orden* está descrita por la ecuación:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A^2 \dots \dots \dots (5)$$

Donde c_A es la concentración del reactivo A, o

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B \dots \dots \dots (6)$$

Donde c_A y c_B representan las concentraciones de los reactivos A y B. El valor numérico de la constante de reacción k para una reacción de segundo orden depende de las unidades en las cuales se expresan las concentraciones. En una reacción de segundo orden, si uno de los reactivos está presente en exceso con respecto al otro, su concentración permanecerá aproximadamente constante mientras que se observan marcados cambios en el otro componente, y la reacción aparentará ser de primer orden.

Desde un punto de vista cinético, la mayoría de las reacciones químicas son complejas, con un mecanismo de reacción consistente en varias etapas sucesivas, cada una de las cuales será generalmente de primero o segundo orden. Otra complicación típica aparece con las reacciones que alcanzan un estado de equilibrio sin haberse completado; en estos casos, la reacción inversa se hará más importante a medida que se alcanza el equilibrio.

Otra variable importante es la concentración de algún catalizador.

La hidrólisis del acetato de metilo presenta algunos aspectos cinéticos interesantes. La reacción, que es extremadamente lenta en agua pura, es catalizada por el ión hidrógeno:



La reacción es reversible, por lo que el grado de avance neto de hidrólisis en cualquier momento será la diferencia entre el grado de avance de las reacciones directa e inversa, cada una de las cuales sigue una ley simple dada por la Ec. 6. Así:

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

Donde k'_1 es la constante de velocidad para la reacción directa y k_2 para la reacción inversa.

Para soluciones diluidas, el agua está presente en tan gran exceso que su concentración conlleva un cambio proporcional despreciable mientras que la de acetato de metilo cambia considerablemente. Para este caso la Ec. 8 puede ser escrita como:

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

En los momentos iniciales de la hidrólisis, las concentraciones de ácido acético y metanol permanecen suficientemente pequeñas para que el término que las considera sea despreciable, y la reacción se comporta como si fuera de primer orden:

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

El valor de k_1 puede ser entonces determinado por uno de los métodos convencionales para ecuaciones de primer orden.

La evaluación de k_1 a diferentes temperaturas permite el cálculo del *calor de activación de Arrhenius*, ΔHa , para la reacción directa:

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

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

Al considerar la forma integrada, se está asumiendo que ΔHa es una constante. El calor de activación se expresa generalmente en calorías por mol y se interpreta como la cantidad de energía que las moléculas deben alcanzar para poder reaccionar.

EQUIPO

- *) Termostatos a 25 °C y 35 °C.
- *) 3 Erlenmeyers de 250 ml y 2 de 125 ml.
- *) Pipeta de 5 ml.
- *) Pipeta de 100 ml.
- *) Cronómetro

- *) Acetato de metilo
- *) 2 litros de solución de hidróxido de sodio 0.2N.
- *) Fenolftaleína (Indicador).
- *) 500 ml de solución de ácido clorhídrico 1N valorada.
- *) Agua destilada.
- *) Hielo.

Procedimiento Experimental

La concentración de acetato de metilo a un tiempo dado se determina mediante titulación de las muestras con una solución de hidróxido de sodio patrón; la precisión experimental depende fuertemente del cuidado que se tenga al pipetear y en la titulación. La solución de hidróxido de sodio debe ser preparada por dilución de una solución saturada para minimizar la cantidad de carbonato presente, para reducir, por lo tanto, la posibilidad de obtener un punto final erróneo. De todas maneras, no es necesario utilizar agua destilada libre de CO₂, debido a que la cantidad de carbonato que se introduce al utilizar agua saturada de aire es despreciable al titular con hidróxido de sodio 0.2N.

Un tubo de ensayo conteniendo aproximadamente 12 ml de acetato de metilo se coloca en un baño termostático a 25 °C. Aproximadamente 125 ml de ácido clorhídrico valorado 1N se termostatizan a igual temperatura en un matraz. Después de que el equilibrio térmico se ha alcanzado (de 10 a 15 minutos deberían ser suficientes), dos o tres alícuotas de 5 ml del ácido se titulan con la solución de hidróxido de sodio para determinar la normalidad exacta de la misma en términos de la solución valorada de ácido clorhídrico.

A continuación se transfieren 100 ml de ácido a cada uno de los Erlenmeyers en el termostato y se deja durante 5 minutos para permitir el restablecimiento del equilibrio térmico. Se agregan 5 ml de acetato de metilo a uno de los Erlenmeyers con una pipeta limpia y seca; se dispara el cronógrafo cuando la pipeta está medio vacía. La mezcla de reacción debe agitarse para favorecer un mezclado completo.

Se retira rápidamente del Erlenmeyer una alícuota de 5 ml y se la disuelve en 50 ml de agua destilada. Esta dilución disminuye considerablemente la velocidad de la reacción, pero la solución debe ser titulada inmediatamente; el error puede ser reducido por enfriamiento del agua en un baño de hielo. Se anota el tiempo al cual la pipeta ha sido medio vaciada en el matraz de titulación, así como el volumen de titulante. Se toman muestras adicionales cada 10 minutos durante 1 hora; luego cada 20 minutos durante una hora y media. Se comienza una segunda determinación aproximadamente un cuarto de hora después de la primera para realizar un control.

De igual manera, se realizan dos experiencias a 35 °C. Debido a la alta velocidad de la reacción, se deben tomar primero tres muestras cada 5 minutos, luego varias a intervalos de 10 minutos y finalmente unas pocas cada 20 minutos. Es conveniente comenzar el experimento de control aproximadamente media hora después de iniciada la primera experiencia.

Técnica

- 1- Preparar y valorar 500 ml de solución 1N de HCl.
- 2- Preparar 2 l de solución 0.2N de NaOH.
- 3- Colocar en baño de hielo aprox. 5 erlenmeyer de 125 ml, con 50 ml de agua destilada.
- 4- Colocar en baño termostatzado a 35 °C lo siguiente: (*)
 - A) 1 tubo con 12 ml de acetato de metilo.
 - B) 1 erlenmeyer de 250 ml con 125 ml de HCl 1N. (Tener cuidado que no flote).
 - C) Tomar 2 muestras de 5 ml de HCl y titularlas.
 - D) Tomar 100 ml de HCl y pasarlo a un erlenmeyer de 125 ml.
- 5- Al cabo de 15 minutos agregar 5 ml de acetato de metilo a los 100 ml de HCl, con pipeta de doble aforo limpia y seca, y disparar el cronómetro cuando la pipeta este medio vacía. Agitar el erlenmeyer (reactor) hasta lograr homogeneidad.
- 6- Se retiran del reactor 5 ml de la mezcla, con pipeta de doble aforo limpia y seca, y se la transfiere rápidamente a uno de los erlenmeyers con 50 ml de agua fría. Se toma el tiempo al momento de vaciar la mitad de la pipeta.
- 7- Se titula inmediatamente esta mezcla con solución 0.2N de NaOH desde bureta de 50 ml.
- 8- Se repite el procedimiento 6 y 7, cada 5 minutos, 3 muestras; luego cada 10 minutos, 6 muestras y finalmente cada 20 minutos, 2 muestras. (Ir enjuagando y reponiendo con 50 ml de agua en el baño de hielo, cada erlenmeyer luego de realizada la titulación).

(*) Repetir el procedimiento desde ítem 4 al 7, pero en baño termostatzado a 25 °C. Las muestras serán tomadas según el ítem 9.

- 9- Se repite el procedimiento 6 y 7, cada 10 minutos, 6 muestras; finalmente cada 20 minutos, 3 muestras.

Cálculos

El volumen de titulante al tiempo t , V_t , indica el número de equivalente de ácido clorhídrico y ácido acético presentes en la alícuota de 5 ml de la mezcla de reacción. Llamaremos V_T el volumen de titulante por alícuota de 5 ml que correspondería al caso en que la hidrólisis hubiera sido completa. Entonces $V_T - V_t$ indica el número de equivalentes de acetato de metilo remanentes por alícuota de 5 ml al tiempo t , porque se produce una molécula de ácido acético por cada molécula de acetato de metilo hidrolizado. La concentración correspondiente de acetato de metilo en moles por litro es $N(V_T - V_t)/5$, donde N es la normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

Si la reacción fuera completa, V_T podría ser medido por la titulación de una alícuota de la mezcla en equilibrio. Sin embargo, una cantidad apreciable de acetato de metilo sin hidrolizar está presente en el equilibrio y, por lo tanto, V_T debe ser calculado.

El volumen de la solución formada inicialmente al mezclar los 100 ml de ácido clorhídrico 1N con los 5ml de acetato de metilo se designa como V_s . A 25 °C, V_s es 104.6 ml en vez de 105 ml debido a que la solución no es ideal. Llamemos V_x al número de mililitros de solución de hidróxido de sodio requerido para neutralizar una

alícuota de 5 ml del ácido clorhídrico 1N original. El número de mililitros requerido para neutralizar el ácido clorhídrico en la mezcla de reacción de 5 ml es $V_x(100/V_s)$, con la suposición de que el volumen total de la mezcla de reacción permanece constante a medida que procede la hidrólisis.

El peso de los 5 ml de acetato de metilo es $5\rho_2$, donde ρ_2 es la densidad del acetato de metilo ($0.9273 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ a 25°C y $0.9141 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ a 35°C), y el número de moles en la muestra de 5 ml es $5\rho_2/M_2$, donde M_2 es la masa molar, $74.08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El número de moles de acetato de metilo presentes inicialmente en cualquier alícuota de 5 ml de la mezcla de reacción es $(5\rho_2/M_2)(5/V_s)$.

Dado que se requieren $1000/N$ ml de solución de hidróxido de sodio de normalidad N para titular el ácido acético producido por la hidrólisis de un mol de acetato de metilo, se requerirán $(1000/N)(25\rho_2/M_2V_s)$ ml para la titulación del ácido acético producido por la hidrólisis completa del acetato de metilo contenido originalmente en la muestra de 5 ml de la mezcla de reacción. El número total de mililitros de solución de hidróxido de sodio V_T requerido para titular el ácido clorhídrico y el ácido acético producidos por la hidrólisis completa del acetato de metilo en la muestra de 5 ml de la mezcla de reacción es:

$$V_T = V_x \frac{100}{V_s} + \frac{1000}{N} \frac{25\rho_2}{M_2V_s} \dots\dots\dots(13)$$

El valor de V_T se calcula para cada experiencia por medio de la Ec. 13. Para cada corrida se hace una tabla con los tiempos observados y los valores correspondientes de V_t y $V_T - V_t$.

Se preparan dos gráficos. Para cada temperatura se representa $\log(V_T - V_t)$, en función de t ; los puntos obtenidos en cada una de las dos corridas pueden representarse por círculos y cuadrados. Se dibuja la línea recta que se considere que mejor representa los resultados experimentales para cada conjunto de puntos, y se calculan las constantes de velocidad de reacción para las dos temperaturas a partir de las pendientes de ambas líneas, de acuerdo con la Ec. 2. No es necesario calcular las concentraciones reales de acetato de metilo, dado que una representación de $\log(V_T - V_t)$ en función de t tiene la misma pendiente que una representación de $\log[(V_T - V_t)/(N/5)]$.

Se deben calcular valores de k_t a cada temperatura para diferentes conjuntos de puntos por medio de la Ec. 3, para ilustrar la dependencia de la constante de velocidad calculada con el punto particular de puntos elegido para calcularla y por lo tanto, enfatizar las ventajas del promedio obtenido al utilizar el método gráfico. Debería observarse que no es significativo substituir un promedio explícito de los valores de k obtenidos a partir de observaciones sucesivas por medio de la Ec. 3.

A partir de las constantes de velocidad halladas para ambas temperaturas, se calcula el calor de activación haciendo uso de la Ec. 12.