

*Trabajo practico N°3*

# “Hidrólisis del acetato de metilo”

*Materia:* FisicoQuímica

*Docentes:* Hainich, Christian

Saldaño, Tadeo Enrique

Veiga, Federico

*Alumnos:* Amor, Fernando

Bozzoni, Carolina

Jossen, Florencia

Nana, Yésica

*Fecha de entrega:* 1/12/ 2014

S e g u n d o   C u a t r i m e s t r e   2 0 1 4

## Resumen

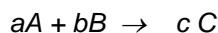
Se determinó la constante de reacción de la hidrólisis del acetato de metilo para dos temperaturas diferentes,  $T_{25^{\circ}\text{C}} = 0,0026$  y  $K_{45^{\circ}\text{C}} = 0,0384$ . Con estos datos, se obtuvo la corriente energía de activación

$$E_a = -1,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

## Marco Teórico

En cinética química se evalúa la velocidad y los mecanismos de una reacción en función de la variación de la concentración de alguna de las especies involucradas en la misma (reactivos, productos y/o intermediarios), teniendo en cuenta los coeficientes estequiométricos de las especies a analizar.

De este modo, para una reacción típica del tipo



se observa que la ecuación de la velocidad queda expresada como

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

Así, el grado de avance de una reacción puede interpretarse como la variación de la concentración en el tiempo de alguna de las especies de la reacción. Esta velocidad puede expresarse también como el producto de un factor  $k$  (factor de proporcionalidad que relaciona el grado de avance de la reacción con la concentración de los reactivos) por las concentraciones de las especies elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos.

Entonces para una reacción de primer orden se observa que el grado de avance de la reacción es directamente proporcional a la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes:

$$V = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

La cinética de una reacción de segundo orden está descrita por las ecuaciones

$$V = k \cdot [A]^2$$

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

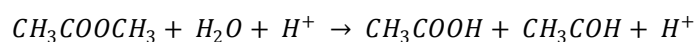
$$V = k \cdot [A] \cdot [B]$$

*Informe de Laboratorio – Trabajo Práctico N°3: “Hidrólisis del acetato de metilo”*

donde [A] y [B] representan las concentraciones de los reactivos A y B respectivamente. Si una de las dos especies se encuentra en exceso con respecto a la otra, puede considerarse que permanecerá prácticamente constante mientras que la otra variará notablemente por lo que se comporta como una reacción de primer orden.

Para la reacción analizada en este trabajo práctico, la hidrólisis ácido de acetato de etilo en medio, se observa el siguiente comportamiento:

- La reacción es extremadamente lenta en agua pura, por lo que se usa un medio ácido para catalizarla;
- Es una reacción reversible.



La ecuación de velocidad para la reacción en sí es:

$$V = \frac{-d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOCH}_3] - k_2[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]$$

Donde  $k_1$  es la constante de velocidad para la reacción directa y  $k_2$  para la reacción inversa.

En las reacciones de este tipo, el agua se encuentra en exceso por lo que su concentración se considera constante y se la asocia a la  $k_1$  dando lugar a una  $k_1'$ . Además se tienen en cuenta los primeros momentos de la hidrólisis, en los cuales la reacción inversa se considera despreciable lo que permite evaluar a la reacción como si fuera de un pseudo-primer orden<sup>1</sup>.

$$V = \frac{-d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = K_1' [\text{CH}_3\text{COOCH}_3] - K_2[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]$$

La energía de activación ( $E_a$ ) se interpreta como la cantidad de energía que las moléculas deben alcanzar para poder reaccionar. La ecuación de Arrhenius establece que:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Obteniéndose,

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

En base a estas consideraciones puede evaluarse el factor  $k$  a distintas temperaturas y así determinar la  $E_a$  de Arrhenius de la reacción directa mediante la ecuación,

$$\ln\left(\frac{K_{2,T2}}{K_{1,T1}}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

<sup>1</sup> Atkins, w. “Química física”. 6ª Edición. Barcelona, Ediciones Omega, 1999. Página 770.

## Procedimiento Experimental

### Parte A: Titulación de HCl

Se realizó por triplicado la titulación de 5ml de HCl 1 M con una solución de NaOH 0,25 M.

### Parte B: Determinación de K

En un termostato con agua estabilizado a 45°C, se colocaron 3 soluciones con la ayuda de un pie, como indica la Figura N°1. En un tubo N°1 se disponen 12 ml de acetato de metilo, en el tubo N°2, 125 ml de HCl y por último, un erlenmeyer solo, dispuesto para la formación de la reacción. Se deja estabilizar las soluciones. Mientras se estabilizan, en una bureta se colocó NaOH 0,1M y se prepararon varios erlenmeyers con aproximadamente 50 ml de agua bidestilada, con dos gotas de fenoftaleína, se los rotuló y se los colocó en un baño de hielo.

Luego de que el equilibrio térmico se ha alcanzado en los tubos N°1 y 2, se tomaron 90 ml del tubo N°2 (HCl) y se los colocaron en el erlenmeyer vacío. Luego, se tomó 5 ml de acetato de metilo (tubo N°1) y cuando la bureta está por la mitad, comenzar a tomar el tiempo. En el mismo instante, tomar una muestra del erlenmayer de 5ml y depositarla en el erlenmayer previamente rotulado, con el agua bidestilada, la fenoftaleína y en frío, y se tituló con el NaOH, ya preparado.

En el caso de la toma de muestras a 45°C, durante los primeros 15 minutos, se tomaron muestras cada 3 minutos, luego, hasta los 40 minutos, cada 5 minutos. En cambio, para los 25°C, solamente cada 5 minutos. Se trató cuidadosamente mantener la temperatura del termostato.

Se volvió a realizar el procedimiento, pero con el termostato a 25°C.

## Resultados

### Parte A : Titulación de HCl

#### Valor teórico

Para determinar teóricamente la cantidad necesaria de hidróxido de sodio (NaOH) para titular 5ml de HCl, se utilizó la siguiente relación:

$$N_{\text{HCl}} \cdot \text{Vol}_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}} \cdot \text{Vol}_{\text{NaOH}}$$

$$\text{Vol}_{\text{NaOH}} = N_{\text{HCl}} \cdot \text{Vol}_{\text{HCl}} / N_{\text{NaOH}}$$

$$\text{Vol}_{\text{NaOH}} = 1\text{N} \cdot 5\text{ml} \cdot 0.25\text{N} = 20 \text{ ml.}$$

### Valor Práctico

En la *Tabla N°1*, se pueden observar los valores obtenidos en las tres titulaciones realizadas.

Titulación	Vol de NaOH utilizado (ml)
1	19,4
2	19,4
3	20,3
Promedio	19,7

TABLA N°1 - RESULTADOS DE LA TITULACIÓN DE HCL CON NaOH.

### Parte B: Determinación de K

A partir de la fórmula:

$$V_T = V_x \times V_h V_s + (1000) N \times 25 \times \rho_a M_a V_s$$

Se aproximó con  $V_T$  -  $V_r$  el número de equivalentes de acetato de metilo remanentes en la alícuota de 5 ml de reacción al tiempo  $t$  y, considerando que se produce una molécula de ácido acético por cada molécula de acetato de metilo hidrolizado se procedió a calcular el valor de  $K$  para diferentes temperaturas. Siendo,

$V_r$  los ml de NaOH gastados en el caso que la hidrólisis fuese completa. Este valor es único para cada temperatura analizada. Se utilizó la siguiente relación:

$$V_T = V_x \frac{100}{V_s} + \frac{100}{N} \frac{25 \rho}{M V_s}$$

$V_x$  el promedio del volumen de NaOH gastado, para titular 5 ml de HCl puro.

$V_s$  el volumen total de la mezcla de reacción = 104,6ml (ya determinado previamente por los ayudantes).

$V_h$  volumen de HCl en la reacción = 90 ml

$N$  la normalidad del NaOH utilizado = 0,25 N.

$\rho_a$  es la densidad del acetato de metilo, la cual se calcula  $\rho_a$  (g.ml<sup>-1</sup>). Mediante una expresión proporcionada por los ayudantes de laboratorio, obtenida mediante el gráfico de densidad vs T°C:

$$f(x) = -0,0013x + 0,95990$$

A 25°C, la densidad es 0,9349 g.ml<sup>-1</sup> y a 45°C, 0,9149 g.ml<sup>-1</sup>.

$V_r$  son los ml de la alícuota de mezcla de reacción a titular = 5ml

$V_a$  son los ml de acetato de metilo incorporados a la mezcla de reacción = 5ml.

*Informe de Laboratorio – Trabajo Práctico N°3: “Hidrólisis del acetato de metilo”*

25°C

Con los datos expresados en la *Tabla N°1* en el *Anexo*, se realizó el siguiente gráfico (*Gráfico N°1*) ml de NaOH titulados, en función con el tiempo. En el cual, la temperaturas se consideró constante.

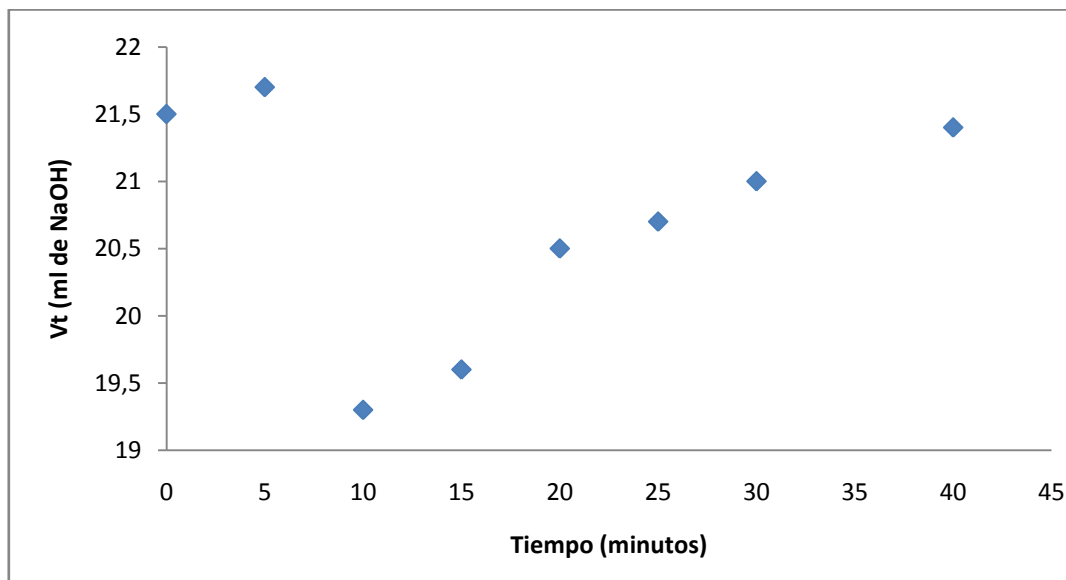


GRÁFICO N°1 - ML DE NaOH UTILIZADOS PARA TITULAR LAS MUESTRAS DEL PRODUCTO DE REACCIÓN A 25°C.

Con los datos obtenidos, se halló el valor de  $V_T$ :

$$V_T = 20\text{ml} \times \frac{90\text{ml}}{104,6\text{ ml}} + \frac{1000}{250\text{ mol/ml}} \times \frac{25 \times 0,9349\text{ g. ml}}{74,08\frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 104,6\text{ ml}} = 17,22\text{ml}$$

Con el dato de  $V_T$  y considerando que  $V_T - V_t$  es el número de equivalentes de acetato de metilo remanentes por alícuota de 5ml a cierto tiempo. En el *Gráfico N°3*, se graficó  $\ln(V_T - V_t)$  vs el tiempo de reacción (datos en *Anexo, Tabla N°2*), y, mediante la extrapolación del gráfico, se obtiene la tendencia del mismo, obteniendo  $K$ , considerando que  $V_T - V_t$  es proporcional a la concentración de acetato de metilo.

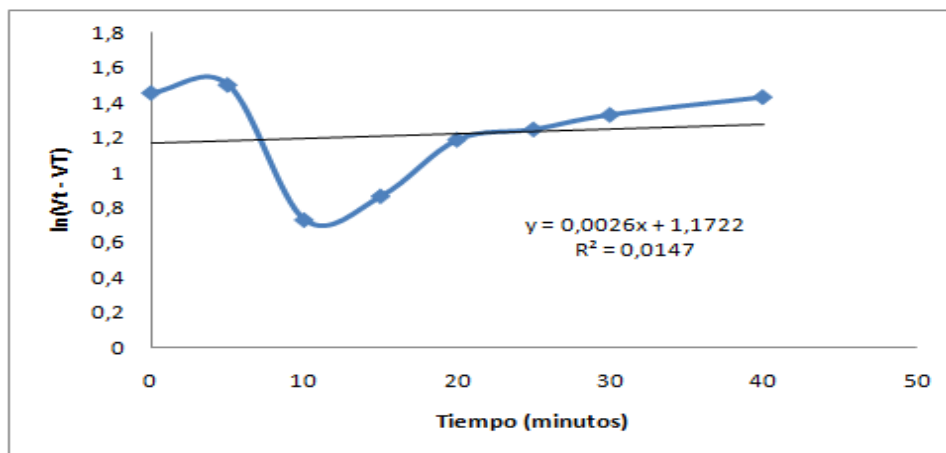


GRÁFICO N°2 - FUNCIÓN PARA OBTENER  $K$  A 25°C.

*Informe de Laboratorio – Trabajo Práctico N°3: “Hidrólisis del acetato de metilo”*

Con la ecuación obtenida con el programa, se determinó el valor de  $K_{25^{\circ}\text{C}} = -0,0026$ .

45°C

Con los datos expresados en la *Tabla N°2* en el *Anexo*, se realizó el siguiente gráfico (*Gráfico N°3*) ml de NaOH titulados, en función con el tiempo. En el cual, la temperatura se consideró constante.

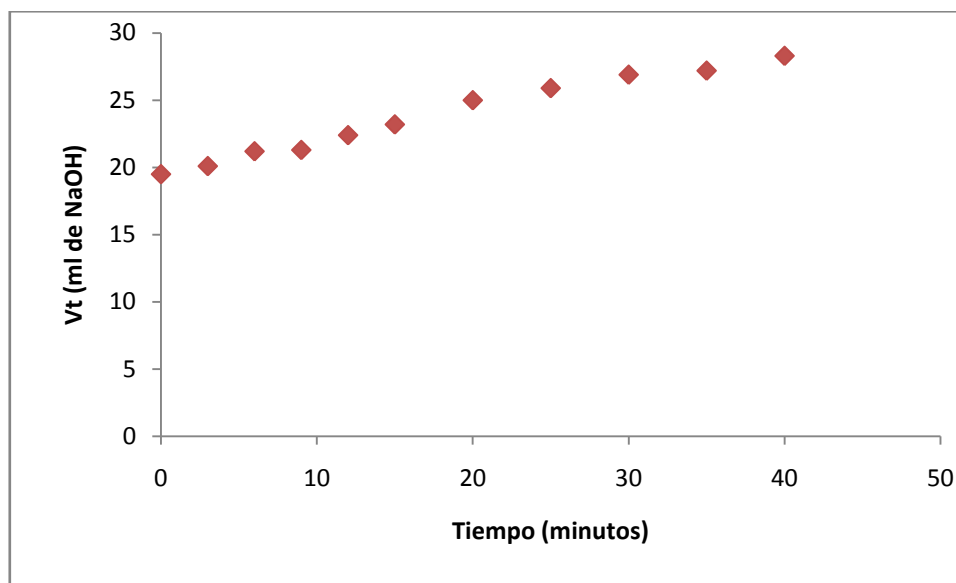


GRÁFICO N°3 - ML DE NaOH UTILIZADOS PARA TITULAR LAS MUESTRAS DEL PRODUCTO DE REACCIÓN A 45°C.

Reemplazando los datos,

$$V_T = 20\text{ml} \times \frac{90\text{ml}}{104,6\text{ ml}} + \frac{1000}{250\text{ mol/ml}} \times \frac{25 \times 0,9149\text{ g.ml}}{74,08\frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 104,6\text{ ml}} = 17,22\text{ ml}$$

Procediendo igual que a la temperatura anterior y, con los datos de la *Tabla N°3* que se encuentra en el *Anexo*, se llegó al siguiente gráfico:

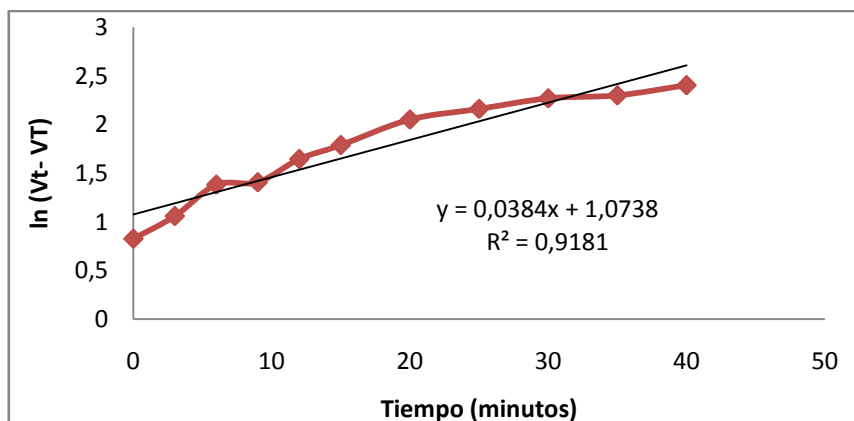


GRÁFICO N°4 - LN(VT - VT ) VS EL TIEMPO A 45°C.

Mediante este gráfico, procediendo igual que a 25°C, se determina que  $K_{45^{\circ}\text{C}} = 0,0384$ .

### Determinación de la Energía de activación

Mediante la ecuación presentada en *Marco Teórico*, se reemplazaron los datos y se obtuvo  $E_a$ :

$$E_a = \ln \frac{K_{25^{\circ}\text{C}}}{K_{45^{\circ}\text{C}}} \times \left( \frac{1}{25^{\circ}\text{C}} - \frac{1}{45^{\circ}\text{C}} \right)^{-1} \times 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} =$$

$$E_a = -1259,27 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -1,25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

## Conclusión

Se determinaron las constantes aproximadas de la hidrólisis para las tres temperaturas de reacción en base a la suposición de que, la concentración de agua durante la reacción permanece constante y que durante los inicios de la reacción, la reacción inversa no ocurre. Una vez determinadas se logró calcular la energía de activación para la reacción.

La estimación realizada sobre la reacción inversa puede considerarse válida si la magnitud del intervalo de tiempo es lo suficientemente pequeño. Para esta reacción los valores obtenidos fueron aproximados y acarrear los errores posibles de las suposiciones realizadas, errores instrumentales y humanos durante las mediciones.

A partir de la ecuación de velocidad deducida

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{dt} = k_1' [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]$$

se observa la concentración del acetato de metilo en función del tiempo disminuye, debido a que la derivada presenta un valor negativo. Lo cual resulta lógico ya que el acetato de metilo se consume mediante la reacción de hidrólisis. Por ello resulta que el valor de  $k_1'$  resultara positivo para cada temperatura de reacción.

Fue notable que mientras mayor era la temperatura más concentración de esta especie se consumía para formar los productos de la reacción, lo cual da la noción de que la  $E_a$  debía ser positiva.

Para la temperatura más baja de reacción no había un cambio considerable en la concentración de acetato de metilo, lo cual es lógico ya que altas temperaturas favorecen la reacción mientras que bajas temperaturas la inhiben. El hecho de que las bajas temperaturas inhiban la reacción fue de utilidad para poder determinar mas específicamente los valores de la reacción ya que al disminuir bruscamente la temperatura la reacción se detenía en el momento que tomábamos la alícuota a titular lo que permitió



---

*Informe de Laboratorio – Trabajo Práctico N°3: “Hidrólisis del acetato de metilo”*

analizar ese momento exacto. Sin embargo, consideramos que el resultado obtenido es lejano al real, a causa de que el coeficiente de correlación lineal arrojado por la extrapolación del gráfico, es lejano a 1.

La constante más pequeña correspondió a la reacción a 25°C y la más alta a la de 45°C. El valor positivo de la energía de activación explica el porqué del aumento de la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura y viceversa.

## **Bibliografía**

- Atkins, w. Química física. 6ª Edición. Barcelona, Ediciones Omega, 1999
- Levine, Fisicoquímica. Volumen 1 quinta edición, 1999.
- Guía de Trabajos Prácticos, FisicoQuímica, 2014.

## Anexo

### DATOS A 25°C

<i>Tiempo (min)</i>	<i>V<sub>t</sub> (ml)</i>	<i>T (°C)</i>
0	21,5	25
5	21,7	24
10	19,3	24
15	19,6	24
20	20,5	24
25	20,7	24
30	21	24
40	21,4	24

TABLA N°2 – ML DE NaOH TITULADOS A PASAR EL TIEMPO A 25°C

<i>V<sub>T</sub> - V<sub>t</sub></i>	<i>ln(V<sub>t</sub> - V<sub>T</sub>)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
4,28	1,45395301	0
4,48	1,499623046	5
2,08	0,732367894	10
2,38	0,867100488	15
3,28	1,187843422	20
3,48	1,247032294	25
3,78	1,32972401	30
4,18	1,430311247	40

TABLA N°3

*Informe de Laboratorio – Trabajo Práctico N°3: “Hidrólisis del acetato de metilo”*

DATOS A 45°C

Tiempo (min)	Vt (ml)	T (°C)
0	19,5	45
3	20,1	45
6	21,2	45
9	21,3	45
12	22,4	45
15	23,2	45
20	25	45
25	25,9	45
30	26,9	45
35	27,2	45
40	28,3	45

TABLA N°4

VT- Vt	ln (Vt- VT)	Tiempo (min)
2,28	0,824175443	0
2,88	1,057790294	3
3,98	1,381281819	6
4,08	1,406096988	9
5,18	1,644805056	12
5,98	1,788420568	15
7,78	2,051556338	20
8,68	2,161021529	25
9,68	2,270061901	30
9,98	2,30058309	35
11,08	2,405141681	40

TABLA N°5