Evaluarea parametrilor cinetici si termodinamici pentru reacţia de saponificare a unui ester utilizand metoda conductometrică. Laborator digital

Saponificarea esterilor acizilor carboxilici în mediu alcalin decurge după o cinetică de reacţie de ordinul 2, unilaterală. În acest proces, ionii hidroxil cu o mobilitate ionică mare sunt consumaţi în reacţia cu esterul, iar desfăşurarea reacţiei se poate urmări prin măsurarea conductivităţii.

Reacţia de saponificare a acetatului de etil în mediu alcalin este:

CH3COOC2H5 + HO- → CH3COO- + C2H5OH

Etapa determinată de viteză este caracterizată de un atac nucleofil al ionilor hidroxil asupra carbonului din gruparea carbonil a esterului. Ţinănd cont că concentraţia ionii HO- şi concentraţia esterului sunt egale, ecuaţia vitezei reacţiei de saponificare se poate scrie conform unei reacţii de ordinul 2, astfel:

(1)

Prin integrarea ecuaţiei diferenţiale se obţine relaţia:

(2)

unde cu  s-a notat concentraţia iniţială de acetat de etil (ester).

Ecuaţia (2) poate fi rescrisă în forma: (3)

Relaţia poate fi prelucrată prin înlocuirea concentraţiei din ecuaţia de mai sus cu conductivitatea soluţiei (care este direct proporţional cu concentraţia). Pe parcursul reacţiei, ionii hidroxil (HO-) cu mobilitate mare sunt înlocuiţi de ionii CH3COO- care au o mobilitate mai scăzută. În consecinţă conductivitatea scade în aceeaşi măsură în care sunt consumaţii ionii hidroxil. Dacă notăm conductivitatea iniţială a soluţiei λo, la timpul t cu λt, iar la terminarea reacţiei cu λ∞, atunci constanta de reacţie se poate calcula cu următoarea relaţie:

(4)

Datele experimentale au arătat că viteza de reacţie creşte, în general, cu temperatura, iar variaţia constantei de viteză în funcţie de temperatură este studiată cu ajutorul relaţiei lui Arrhenius:

 (5)

în care: *E*a - energia de activare, care reprezintă energia ce trebuie s-o aibă moleculele de reactant pentru a reacţiona chimic şi a forma produşii de reacţie;

*A* - factor preexponenţial, care reprezintă constanta de viteză la temperatura infinită sau la energie de activare *Ea*=0 şi este proporţional cu numărul de ciocniri eficiente dintre moleculele reactanţilor;

*R* - constanta universală a gazelor = 1,98 cal/K⋅mol = 8,31 J/K⋅mol;

*T*- temperatura absolută (K).

Prin logaritmarea relaţiei lui Arrhenius se obţine:

 (6)

care reprezintă ecuaţia unei drepte cu panta - *Ea / R* şi ordonata la origine lnA .

Valoarea medie *k* a constantei de viteză pentru fiecare temperatură se calculează prin medierea aritmetică a valorilor *k*′i ce corespund timpului de reacţie *t*i:



*Calculul energiei de activare utilizand metoda analitică*

Se calculează câte o valoare *E*ij a energiei de activare pentru fiecare pereche de valori de constante *k*i şi *k*j corespunzând temperaturilor *T*i şi *T*j cu relaţia:



Valoarea *E* a energiei de activare pentru cele trei temperaturi se obţine prin mediere aritmetică:

*E* = (*E*12+ *E*23 + *E*31)/3.

Functiile temodinamice ΔH si ΔS se calculeaza folosind ecuatia Eyring:

(7)

unde: kB este constanta lui Boltzmann (1.381 x 10-23 J/K), T - temperatura (K), h- constanta lui Planck (6.626 x 10-34 Js); ΔH+ entalpia de activare; ΔS+ entropia de activare.

Prin logaritmarea ecuatiei Eyring se obine relatia:

Valorile functiilor termodinamice ΔH+ si ΔS+ pot fi determinate grafic utilizând datele cinetice prin reprezentarea grafică   functie de  , panta dreptei va fi egală cu , iar ordonata la origine va fi egală cu suma .

Energia Gibbs de activare se calculeză cu ralatia:

**SCOPUL LUCRĂRII**

Determinarea parametrilor cinetici (k, Ea, t1/2) si a parametriilor termodinamici pentru reacţia de saponificare a acetatului de etil la trei temperaturi diferite utilizând metoda conductometrică.

**Aparatură şi substanţe:**

*Aparatură*: cronometru, pahare Erlenmayere, micropipetă, cilindri gradaţi, conductometru EC-30 cond.

*Substanţe*: soluţii de acetat de etil (CH3COOC2H5) 1 M şi NaOH 1M

**Modul de lucru:**

* Se porneşte conductometrul EC -30 cond apăsând butonul « MEAS » şi apoi butonul « MODE », până apare scala de citire a conductanţei (λ) în mS/cm; Celula de conductivitate care se află în soluţie de KCl 0,01 N se spală cu apă distilată de 2 – 3 ori, după care se utilizează.
* Se prepară următoarele soluţii:
* 50 mL soluţie proaspătă de CH3COOC2H5 având concentraţia 0,1 M;
* 100 mL de soluţie de NaOH 0,1 M folosind o soluţie de NaOH având concentraţia 0,1 M. Se determină conductivitatea acestei soluţii folosind celula de conductivitate, iar conductivitatea măsurată corespunde valorii λ0 din ecuaţia (11);
* o soluţie formată din 50 mL soluţie 0,1 M CH3COOC2H5 şi 50 mL soluţie 0,1 M NaoH. Se măsoară conductivitatea acestei soluţii la anumite intervale de timp, conform tabelului de mai jos din momentul preparării (**λt)**;
* Conductivitatea acestei soluţii (**λ∞)** se determină după 24 h;

**Calcule şi rezultate**:

1. Valorile obţinute se vor trece în tabelul de mai jos .

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***t*, min** | **20 oC** | **35 oC** | **55oC** | **20 oC** | **35 oC** | **55oC** |
|  | **λ *t*, mS/cm** | **λ *t*, mS/cm** | **λ *t*, mS/cm** | ***k2*** | ***k2*** | ***k2*** |
| 0 | 11.65 | 10.1 | 8.5 |  |  |  |
| 1 | 11.6 | 9.26 | 8.05 |  |  |  |
| 2 | 10.62 | 8.4 | 7.64 |  |  |  |
| 3 | 10.07 | 7.65 | 7.19 |  |  |  |
| 4 | 9.21 | 7.08 | 5.82 |  |  |  |
| 5 | 9.02 | 6.72 | 5.54 |  |  |  |
| 6 | 8.64 | 6.31 | 5.31 |  |  |  |
| 7 | 8.15 | 5.9 | 5.11 |  |  |  |
| 8 | 7.65 | 5.49 | 3.95 |  |  |  |
| 9 | 7.18 | 5.08 | 3.83 |  |  |  |
| 10 | 6.95 | 4.67 | 3.72 |  |  |  |
| 11 | 6.53 | 4.46 | 3.63 |  |  |  |
| 12 | 6.1 | 4.25 | 3.53 |  |  |  |
| 13 | 5.68 | 4.04 | 3.47 |  |  |  |
| 14 | 5.25 | 3.83 | 3.41 |  |  |  |
| 15 | 5.02 | 3.62 |  |  |  |  |
| 16 | 4.97 | 3.31 |  |  |  |  |
| 17 | 4.77 |  |  |  |  |  |
| 18 | 4.55 |  |  |  |  |  |
| 19 | 4.32 |  |  |  |  |  |
| 20 | 4.11 |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
| **24 h** | **λ∞ =4,10** | **λ∞ =3,20** | **λ∞ =3,3** |  |  | - |
| **0** | **λ0 =11,65** | **λ0 =10,10** | **λ0 =8,5** |  |  |  |

1. Se repetă experimentul la temperaturile de 35 si 55 C;
2. Se calculează: constanta de viteză (*k2)* pentru fiecare timp cu ecuaţie (11),constanta de viteză medie ( ) şi timpul de înjumătăţire, pentru fiecare temperatura;
3. Se reprezintă grafic conductivitatea (t) în funcţie de timp (*t*);
4. Se reprezinta grafic ln in functie de 1/T si se determina Ea si A ;
5. Se determina functiile termodinamice din reprezintarea grafica ln (k/T) functie de 1/T folosind ecuatia Eyring;

<https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/06%3A_Modeling_Reaction_Kinetics/6.04%3A_Transition_State_Theory/6.4.01%3A_Eyring_equation>

Titlul lucrarii

Evaluarea parametrilor cinetici si termodinamici pentru reacţia de saponificare a unui ester utilizand metoda conductometrică. Laborator digital

Studenti: Mărmureanu Teodora, Mangu Andrei, Popescu Maria