

CINÉTICA DE HIDRÓLISIS DEL ACETATO DE METILO

Eva M^a Talavera Rodríguez y Francisco A. Ocaña Lara

OBJETIVOS

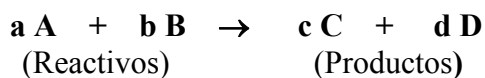
1.- Estudiar la cinética de la reacción de hidrólisis ácida del acetato de metilo en disolución determinando la constante de velocidad de la reacción.

2.- Analizar el efecto de la temperatura y determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius: energía de activación y factor de frecuencia.

FUNDAMENTO TEÓRICO

La cinética química constituye aquella parte de la Fisicoquímica que se ocupa del estudio de la velocidad con que transcurren las reacciones químicas, así como de los factores que influyen sobre las mismas. De entre estos factores, los más interesantes son la concentración y la temperatura.

Velocidad de reacción.- Se define como la variación de la concentración de reactivos o productos que toman parte en la reacción, con el tiempo. En una reacción del tipo:



La velocidad de reacción se puede expresar, indistintamente, como “velocidad de desaparición de uno de los reactivos” o “velocidad de formación de uno de los productos”, por:

$$-\frac{d[A]}{dt}; \quad -\frac{d[B]}{dt}; \quad \frac{d[C]}{dt}; \quad \frac{d[D]}{dt}$$

El signo negativo indica que la concentración de los reactivos disminuye con el tiempo. Para que la velocidad de reacción sea independiente del componente usado para definirla, se debe tener en cuenta su coeficiente estequiométrico. De esta manera, es posible definir una única velocidad de reacción, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, por:

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

Orden de reacción.- En algunas reacciones la velocidad resulta proporcional a las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia. Así, si la velocidad es directamente proporcional a la primera potencia de la concentración de un solo reactivo, se dice que la reacción es de *primer orden*. El término *segundo orden* se aplica a dos tipos de reacciones, aquellas cuya velocidad es proporcional al cuadrado de una sola concentración y a aquellas otras cuya velocidad es proporcional al producto de la primera potencia de dos

concentraciones de diferentes reactivos. Se conocen también reacciones de órdenes superiores.

Esta situación se generaliza como sigue: si la velocidad de una reacción es proporcional a la potencia α de la concentración de un reactivo A, a la potencia β de la concentración de un reactivo B, etc.:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \dots \quad (2)$$

se denomina *orden de la reacción* a la suma de exponentes $\alpha + \beta + \gamma + \dots$. El orden de una reacción tiene, por lo tanto, un sentido eminentemente práctico.

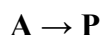
Constante de velocidad o velocidad específica.- Se denomina así a la constante de proporcionalidad **k** puesta en juego en la relación anterior. Es característica de la reacción a la temperatura del medio reaccionante y resulta numéricamente igual a la velocidad de reacción cuando las concentraciones de los reactivos son todas la unidad. Sus unidades se deducen de la ecuación cinética y varían con el orden de reacción.

Medida de las velocidades de reacción

Para medir la velocidad de reacción, es necesario determinar la concentración de un reactivo o de un producto en función del tiempo y mantener la reacción a temperatura constante.

Reacciones de orden 1

Supóngase la reacción siguiente:



Si se designa por a_0 a la concentración de reactivo **inicial** y como **a** la concentración a cualquier tiempo **t** de reacción, la ecuación diferencial de velocidad, considerando que la reacción es de primer orden, se puede expresar por:

$$-\frac{da}{dt} = k a^1 \quad (3)$$

Separando variables e integrando, esta expresión entre los límites a_0 y **a**, para $t=0$ y **t** respectivamente, se obtiene:

$$\ln a = \ln a_0 - k t \quad (4)$$

o lo que es lo mismo:

$$\ln \frac{a}{a_0} = -k t \quad (5)$$

Esta ecuación se puede expresar en función de la concentración de producto **x**,

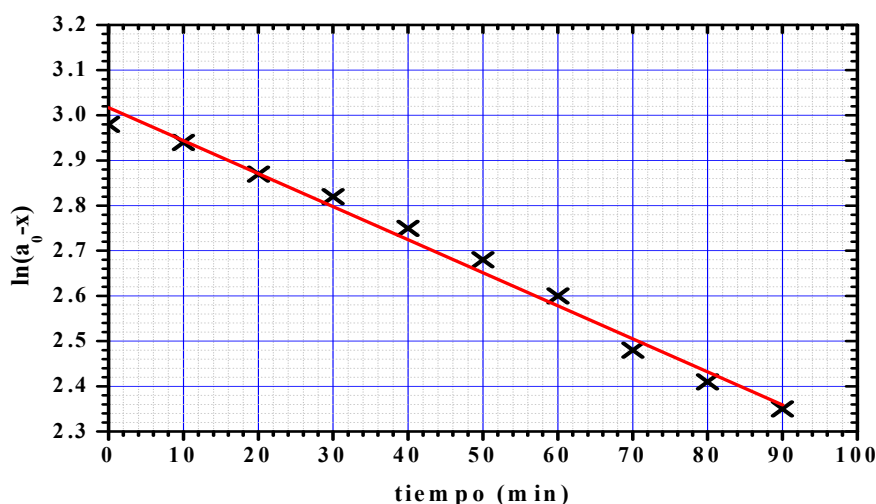
adoptando la forma:

$$\ln \frac{a_0 - x}{a_0} = -k t \quad \Rightarrow \quad \ln(a_0 - x) = \ln a_0 - kt \quad (6)$$

siendo **a** la denominada *concentración remanente de reactivo*:

$$a = a_0 - x \quad (7)$$

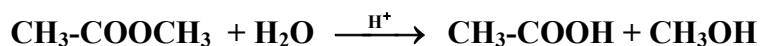
Con esta ecuación se puede determinar, *gráficamente*, la constante de velocidad de la reacción **k** a partir de la pendiente de la recta que resultaría de la representación de $\ln(a_0 - x)$ frente a **t**. En esta práctica, la velocidad de reacción depende también de la concentración de agua, pero al permanecer constante durante todo el proceso, por estar en



exceso, la reacción sigue un proceso cinético de pseudo-primer orden.

La constante de velocidad **k** también se puede determinar *numéricamente*. Para ello, los datos experimentales obtenidos se sustituyen en la ecuación integrada (6) hallando seguidamente la media aritmética de todos ellos.

La hidrólisis ácida del acetato de metilo tiene lugar según la siguiente reacción:



tiempo (min.)	[Acetato de Metilo] (ml de NaOH)	[Ácido Acético] (ml de NaOH)
0	a ₀	0
10	a ₀ -x ₁	x ₁
20	a ₀ -x ₂	x ₂
-		

-		
∞ (*)	0	$x = a_0$

(*) **Tiempo necesario para que la reacción llegue a su término (representado, de forma general como $t = \infty$)**

La concentración final de ácido acético es igual a la inicial de acetato de metilo (a_0) y la cantidad de acetato de metilo descompuesta (x) es igual a la cantidad de ácido acético formado en un tiempo t .

Para determinar la constante de velocidad en esta reacción, se aprovecha el hecho de la formación de un ácido y que, por tanto, se puede determinar su concentración mediante una sencilla valoración con una base, usando fenolftaleína como indicador. El resultado obtenido en la primera valoración ($t=0$) permite conocer la cantidad de base, en mililitros, que corresponde a la cantidad constante de ácido clorhídrico que se valora al mismo tiempo que el ácido acético. En las sucesivas valoraciones, el volumen de base gastado neutralizará, tanto el HCl (constante en todo el proceso) como el ácido acético que va formándose. Los resultados de las valoraciones a distintos tiempos de reacción se anotan en la Tabla I. La reacción finaliza cuando al realizar dos valoraciones sucesivas se gasta igual volumen de HCl. Se debe destacar que, aunque en las ecuaciones cinéticas los términos corresponden a las concentraciones de reactivos y productos, en esta práctica vamos a trabajar con volúmenes, ya que los volúmenes son proporcionales a las concentraciones, y única y exclusivamente porque se trata de una cinética de primer orden.

Hay que resaltar que la función del HCl es la de actuar como catalizador de la reacción de hidrólisis, es decir interviene acelerando la velocidad del proceso, no se consume durante la reacción y tampoco interviene en el orden de la misma.

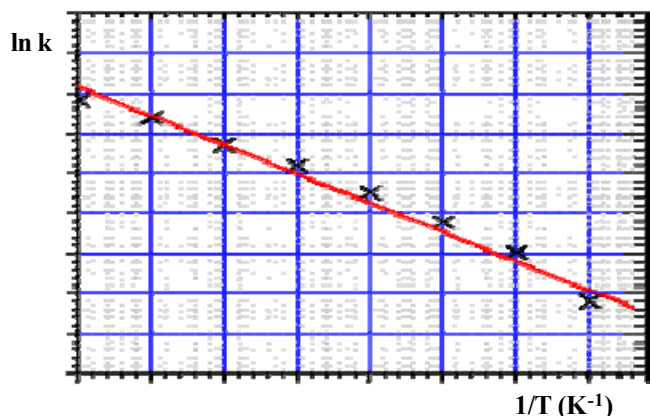
Influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción

A partir de observaciones experimentales, Arrhenius estableció la dependencia que la constante de velocidad específica de una reacción tiene con la temperatura:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

En esta expresión k es la constante de velocidad específica, A el denominado factor de frecuencia, E_a la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura expresada en grados Kelvin. El factor A da cuenta de los choques entre las moléculas reaccionantes dando lugar al denominado *complejo activado*, formado por moléculas dotadas de una cierta energía necesaria para que tenga lugar la reacción química; dicha energía se conoce como *energía de activación* y es independiente de la temperatura y característica de cada reacción en particular. De conformidad con la ecuación de Arrhenius, la velocidad de reacción aumenta exponencialmente con la temperatura.

Si se realizan experiencias a diferentes temperaturas, se pueden determinar los parámetros A y E_a a partir de la representación lineal de la ecuación de Arrhenius en su



forma logarítmica:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$

A partir de la pendiente de esta ecuación se calcula el valor de E_a y del valor de la ordenada en el origen, se determina el de A . En el caso de que A no se pueda obtener de este modo, habrá que hacerlo utilizando la ecuación (13).

DESCRIPCIÓN DE LAS EXPERIENCIAS EN EL LABORATORIO

Determinación de la constante de velocidad específica

Procedimiento

- 1.- Tomar 100 ml de HCl 0,5 M y verterlos en un Erlenmeyer junto con 20 ml de agua destilada.
- 2.- Introducir la mezcla en un termostato y dejar que alcance la temperatura del baño.
- 3.- Preparar un Erlenmeyer con 20 ml de agua destilada.
- 4.- Una vez alcanzada la temperatura deseada, pipetear 5 ml de acetato de metilo y disolverlos en la mezcla de reacción contenida en el Erlenmeyer del baño.
- 5.- Tomar una muestra de 5 ml de la mezcla y diluirla en los 20 ml de agua destilada, previamente preparada.
- 6.- Valorar esta muestra con la disolución de NaOH, usando fenolftaleína como indicador.
- 7.- Repetir esta valoración con fracciones de 5 ml de la muestra de reacción a intervalos definidos de tiempo: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 minutos. Los resultados de cada valoración se anotan en la Tabla I.
- 8.- Dejar la citada mezcla en el termostato durante 24 horas (*) y valorar al cabo de ese tiempo otra fracción de 5 ml.

Estudio del efecto de la temperatura en la velocidad de la reacción

A partir de los valores de k obtenidos en la Tabla I y que cada día corresponderán a una temperatura distinta, se construye la Tabla II.

RESULTADOS

1.- Determinación numérica de la constante de velocidad.

Los datos de las tablas se sustituyen en la ecuación (6), se calcula k y se hace la media que debe coincidir (mas o menos según sean de buenos los datos) con el valor calculado con la pendiente de la gráfica.

Para completar las Tablas se realizan las siguientes operaciones:

- Para calcular x en la tabla se restan a todos los datos de la columna: **volumen total de NaOH** el valor de ml de NaOH a tiempo 0.
- El último valor de la columna x es a_0 .
- El resto de las operaciones se indica en la primera fila de cada columna.

Tabla I.- 25°C

tiempo (min.)	volumen total de NaOH	(x) en ml de NaOH	(a_0-x) en ml de NaOH	ln (a_0-x)	k (min^{-1})
0	21,4	0	21,8	3,08	0
20	22,4	1	20	3,03	4.30×10^{-3}
40	23,7	2,3	19,5	2,97	2.78×10^{-3}
70	25,2	3,8	18	2,89	2.73×10^{-3}
90	26,2	4,8	17	2,83	2.76×10^{-3}
120	27,3	5,9	15,9	2,77	2.63×10^{-3}
130	28,1	6,7	15,1	2,71	2.82×10^{-3}
∞	43,2	21,8=a_0	0	-----	-----

$$\bar{k} = 3.00 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$$

2.- Determinación gráfica de la constante de velocidad. Representación gráfica de los datos de la Tabla I y cálculo de la pendiente.

Una vez calculada la pendiente $-m=-k$ y por tanto, $m=k (\text{min}^{-1})$

Se repite esta misma tabla para todas las temperaturas (al final del documento)

3.- Completar los datos de la Tabla II.

Tabla II

t (°C)	T (K)	1/T · 10 ³	k	ln k
25	289	3.35x10 ⁻³	0,0028	-6
30	303	3.30x10 ⁻³	0,0047	-5.5
35	308	3.25x10 ⁻³	0,0074	-4.91
40	313	3.19x10 ⁻³	0,0136	-4.3
45	318	3.14x10 ⁻³	0,0159	-4.14
50	323	3.10x10 ⁻³	0,0247	-3.7

Para el cálculo de T (temperatura) en grados Kelvin se suma 273 al valor de la temperatura en grados centígrados

4.- Representación gráfica de los datos de la Tabla II y determinación de los parámetros de la ecuación de Arrhenius.

Tras la representación de la ecuación (13) se obtienen los valores siguientes:

- $\ln A = 24.417$ y por tanto $A = 4.019 \times 10^{10}$ Factor de frecuencia

- $E_a/R = -9055,9$ y por tanto $E_a = 75290.75 \text{ J/mol} = 75,29 \text{ kJ/mol}$,
siendo $R = 8,314 \text{ JK/mol}$ (J=julios, K=Kelvin)

Una vez conocidos los parámetros A y E_a , también se podría hacer la representación de la ecuación (12)

Tabla I.- 30°C

tiempo (min.)	volumen total de NaOH	(x) en ml de NaOH	(a ₀ -x) en ml de NaOH	ln (a ₀ -x)	k (min. ⁻¹)
0	21,3				
10	22,6				
20	23,6				
30	24,4				
50	26,2				
60	27,1				
70	27,9				

∞	44,4				
----------	------	--	--	--	--

$$\bar{k} =$$

Tabla I.- 35°C

tiempo (min.)	Volumen total de NaOH	(x) en ml de NaOH	(a ₀ -x) en ml de NaOH	ln (a ₀ -x)	k (min. ⁻¹)
0	21.4				
10	23				
20	24.4				
30	25.8				
40	27.1				
50	28.5				
60	29.3				
∞	43.9				

$$\bar{k} =$$

Tabla I.- 40°C

tiempo (min.)	volumen total de NaOH	(x) en ml de NaOH	(a ₀ -x) en ml de NaOH	ln (a ₀ -x)	k (min. ⁻¹)
0	21.4				
10	24.3				
20	26.1				
30	27.9				
40	29.6				
50	31.2				
60	32.4				
∞	41				

$$\bar{k} =$$

Tabla I.- 45°C

tiempo (min.)	volumen total de NaOH	(x) en ml de NaOH	(a ₀ -x) en ml de NaOH	ln (a ₀ -x)	k (min. ⁻¹)
0	21.8				
5	22.9				
10	24.5				
15	26.1				
20	27.5				
25	28.4				
30	29.7				
35	30.8				
∞	43.5				

$$\bar{k} =$$

Tabla I.- 50°C

tiempo (min.)	volumen total de NaOH	(x) en ml de NaOH	(a ₀ -x) en ml de NaOH	ln (a ₀ -x)	k (min. ⁻¹)
0	22.3				
5	24.7				
15	27.9				
20	29.6				
25	31.1				
30	32				
35	33.8				
∞	41.8				

$$\bar{\mathbf{k}} =$$