

VITEZA DE SAPONIFICARE A UNUI ESTER

(metoda conductometrică)

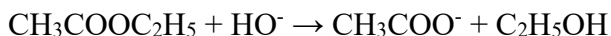
1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea constantei de viteză de reacție pentru saponificarea acetatului de etil la temperatura de 50 °C prin măsurători de conductivitate.

2. NOȚIUNI TEORETICE

Saponificarea esterilor acizilor carboxilici în mediu alcalin decurge după o cinetică de reacție de ordinul 2, unilaterală. În acest proces, ionii hidroxil cu o mobilitate ionică mare sunt consumați în reacția cu esterul, iar desfășurarea unei astfel de reacții se poate urmări prin măsurarea conductivității.

Reacția de saponificare a acetatului de etil în mediu alcalin poate fi redată prin următoarea ecuație chimică:



Etapă determinată de viteză este caracterizată de un atac nucleofil al ionilor hidroxil asupra carbonului din gruparea carbonil a esterului. Deoarece ionii hidroxil și esterul se consumă într-un raport stoichiometric 1:1, viteza reacției de saponificare se poate scrie conform unei reacții de ordinul 2

$$v_r = -\frac{dc_{\text{ester}}}{dt} = k \cdot c_{\text{ester}} \cdot c_{\text{HO}^-} \quad (1)$$

unde cu k s-a notat constanta de viteză de reacție, cu c_{ester} și c_{HO^-} concentrațiile esterului și respectiv ale ionilor hidroxil la timpul t .

Dacă se pleacă de la concentrații inițiale egale ale reactanților, atunci concentrația ambilor reactanți este aceeași la orice moment de timp și ecuația (1) se poate scrie:

$$v_r = -\frac{dc_{\text{ester}}}{dt} = k \cdot c_{\text{ester}}^2 = k \cdot c_{\text{HO}^-}^2 \quad (2)$$

Prin integrarea ecuației diferențiale se obține relația:

$$\frac{1}{c_{\text{ester}}} - \frac{1}{c_{\text{ester}}^0} = k \cdot t \quad (3)$$

unde cu c_{ester}^0 s-a notat concentrația inițială de acetat de etil (ester).

$$\text{Ecuația (3) poate fi rescrisă în forma: } \frac{c_{ester}^0 - c_{ester}}{c_{ester}^0} = c_{ester}^0 \cdot k \cdot t \quad (4)$$

Relația poate fi prelucrată prin înlocuirea concentrației în ecuația de mai sus cu conductivitatea soluției (care este direct proporțional cu concentrația). Pe parcursul reacției, ionii hidroxil (HO^-) cu mobilitate mare sunt înlocuiți de ionii CH_3COO^- care au o mobilitate mai scăzută. În consecință, conductivitatea scade în aceeași măsură în care sunt consumați ionii hidroxil:

$$\lambda_i = a_i \cdot c_i \quad (5)$$

unde λ_i este conductivitatea, a_i - o constantă de proporționalitate, c_i concentrația substanței i .

Deoarece conductivitatea măsurabilă a unui sistem ce reacționează este suma contribuțiilor individuale a fiecărui component al sistemului, vom avea:

$$\lambda = \lambda_{ester} + \lambda_{NaOH} + \lambda_{NaAc} + \lambda_{EtOH} + \lambda_{solv} \quad (6)$$

unde λ_{ester} , λ_{NaOH} , λ_{NaAc} , λ_{EtOH} sunt conductivitățile specifice ale componentelor ester, hidroxid de sodiu, acetat de sodiu și alcool etilic, iar λ_{solv} contribuția (constantă) la conductivitatea sistemului dată de solvent.

Din ecuațiile (5) și (6) rezultă:

$$\lambda = a_{ester} \cdot c_{ester} + a_{NaOH} \cdot c_{NaOH} + a_{NaAc} \cdot c_{NaAc} + a_{EtOH} \cdot c_{EtOH} + \lambda_{solv} \quad (7)$$

sau

$$\lambda = a_{ester} \cdot c_{ester} + a_{NaOH} \cdot c_{ester} + a_{NaAc} \cdot (c_{ester}^0 - c_{ester}) + a_{EtOH} \cdot (c_{ester}^0 - c_{ester}) + \lambda_{solv} \quad (8)$$

Rearanjând:

$$\lambda = (a_{ester} + a_{NaOH} + a_{NaAc} + a_{EtOH}) \cdot c_{ester} + (a_{NaAc} + a_{EtOH}) \cdot c_{ester}^0 + \lambda_{solv} \quad (9)$$

$$\text{sau } \lambda = a_1 \cdot c_{ester} + a_2 \cdot c_{ester}^0 + \lambda_{solv} \quad (10)$$

Particularizând relația (10) pentru începutul reacției ($t=0$), când $c_{ester} = c_{ester}^0$ și pentru sfârșitul reacției ($t \rightarrow \infty$) când saponificarea este completă și $c_{ester} = 0$, se pot scrie relațiile:

$$\lambda_0 = a_1 \cdot c_{ester}^0 + a_2 \cdot c_{ester}^0 + \lambda_{solv} \quad (11)$$

$$\lambda_{\infty} = a_2 \cdot c_{ester}^0 + \lambda_{solv} \quad (12)$$

Pe baza relațiilor (10-12), putem exprima concentrațiile de ester c_{ester} , c_{ester}^0 ca diferențe de conductivitate:

$$\lambda - \lambda_0 = a_1 \cdot (c_{ester} - c_{ester}^0) \quad (13)$$

$$\lambda_0 - \lambda_{\infty} = a_1 \cdot c_{ester}^0 \quad (14)$$

Înlocuind în ecuația integrată a vitezei (4), se poate obține ecuația ce va fi folosită în determinarea grafică a constantei de viteză (din panta reprezentării liniare Q funcție de timp):

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda - \lambda_{\infty}} = Q = c_{ester}^0 \cdot k \cdot t \quad (15)$$

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- Cobra 3 basic-unit, adaptor de curent 12V/2A, computer, software *Measure*, cablu de date, modul pentru măsurarea temperaturii, senzor de conductivitate, agitator magnetic cu plită de încălzire, refrigerentul Dimroth, baie de apă, balon cu fund rotund, 2 pipete de 25 mL, seringă de 1mL, pară de cauciuc, soluție de calibrare (conductivitate 1,413 mS/cm), soluție de NaOH 0,1 M, alcool etilic, acetat de etil.

3.2. MOD DE LUCRU

Instalația experimentală este prezentată în fig. 1. Se conectează senzorul de conductivitate la unitatea Cobra. Se pornește computerul, se deschide aplicația *Measure* și se selectează modulul *Chem-Unit*. Se setează parametrii de măsurare ca în fig. 2:

- în meniul *Preference*, submeniul *Conductivity* se selectează modul *Conductivity*.
- la opțiunea *Range* se selectează *Auto* și *mS/cm* la *unit*; la *Temperature compensation* se alege *Pt1000* și *linear*; la *Temperature* se selectează ca unitate $^{\circ}\text{C}$ și opțiunea *Average over 1 value*.
- în meniul *Displays* se setează domeniul pentru conductivitate (*Range*) între 0 - 10 mS/cm. Se setează afișajul digital *1* pentru *Conductivity*, la *Diagrams* se selectează *Line diagram* pentru *Diagram 1*, *Conductivity* pentru *Diagram 1a*, iar pentru domeniul de afișare *from 0 to 100s* și *auto range*.
- se confirmă setările făcute cu *OK*. (*Observație*: Nu este necesar să se facă setările la fiecare nou experiment).



Fig. 1. Instalația experimentală

Se calibrează apoi senzorul în meniul *Calibrate* setând la *Conductivity* valoarea conductivității soluției de calibrare ($1,413 \text{ mS/cm}$) urmată de introducerea senzorului de conductivitate, spălat în prealabil cu apă distilată, în soluția de calibrare. La opțiunea *Temperature* se poate introduce o valoare a temperaturii măsurată cu un termometru și apoi se apasă *Calibrate*. După realizarea acestor setări se apasă *Continue*.

Se prinde balonul (2) de suportul (4) al agitatorului magnetic astfel încât să fie pe jumătate imersat în baia de apă (5). Se introduce (prin racordul lateral A) în balon 25 mL soluție NaOH 0,1 M și 25 mL alcool etilic fiecare măsurată cu câte o pipetă. Se montează refrigerentul Dimroth (6) și se pornește circuitul de răcire. Se conectează termometrul plitei magnetice și se citește temperatura. Nu se pornește încălzirea. Se introduce în balon și, respectiv, în baia de apă două bare magnetice pentru a transmite câmpul magnetic de la agitator la balon. Se introduce senzorul de conductivitate, spălat în prealabil cu apă distilată, în racordul lateral A al balonului astfel încât partea activă să fie complet imersată în soluție, iar în racordul (B) un tub de sticlă prevăzut cu un dop de cauciuc (7) care NU trebuie să atingă lichidul.

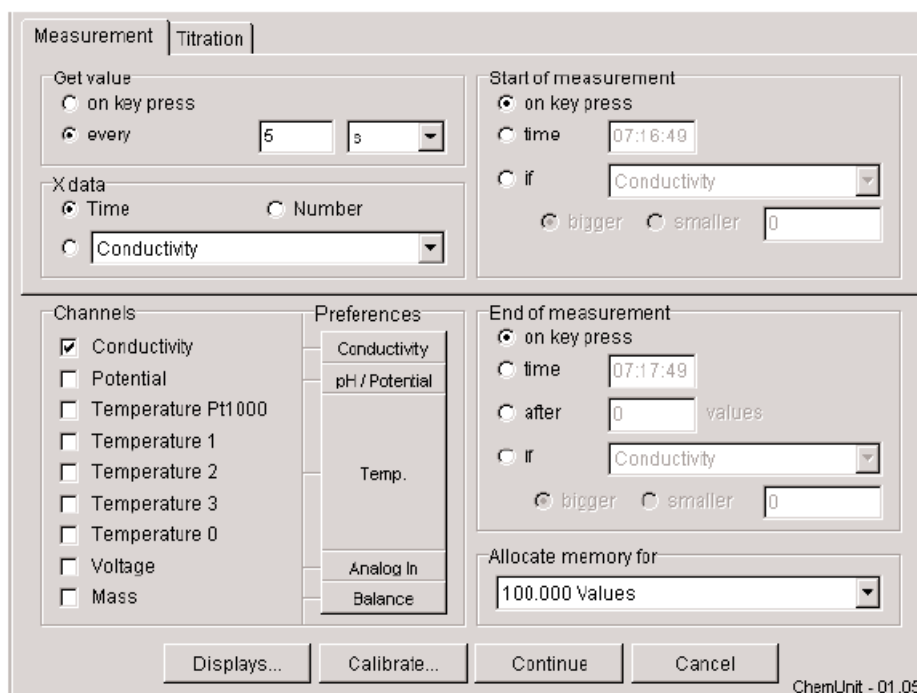


Fig. 2. Setarea parametrilor de măsurare

Se fixează agitatorul magnetic la o viteză medie de agitare. Se conectează termometrul plitei magnetice și se fixează temperatura la 50 °C, valoare la care se va determina constanta de viteză de reacție. Se pornește încălzirea și se urmărește temperatura pe afișajul dispozitivului (9) așteptându-se atingerea valorii de 50 °C. Se urmărește pe monitor valoarea conductivității. După ce se observă o stabilizare a acesteia, se pornesc măsurătorile apăsând *Start measurement*. După 50 secunde după pornirea măsurătorilor se citește valoarea indicată (acesta se consideră timpul zero al reacției) și se injectează rapid 0,33 mL acetat de etil ($2,5 \cdot 10^{-3}$ moli) prin dopul de cauciuc. În primele 15 de secunde conductivitatea prezintă oscilații semnificative până acetatul se dizolvă complet apoi scade uniform, destul de repede în primele 1000 de secunde apoi din ce în ce mai lent până la o valoare aproximativ constantă după aproximativ 4000 de secunde. Din 50 în 50 de secunde de la injecție se notează valoarea conductivității pe foaia de observații.

Evoluția reacției de saponificare este urmărită pe monitor. După 4500 de secunde se opresc măsurătorile apăsând *Stop measurement* și se salvează datele înregistrate selectând în meniul File opțiunea *Save measurement as*. Pentru utilizarea datelor în format electronic acestea se exportă ca numere într-un fișier de tip text.

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Rezultatele se introduc într-un tabel de forma:

t, s	$\lambda, \text{mS/cm}$	$Q = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda - \lambda_\infty}$
0	$\lambda_0 =$	
50		
...		
>4000	$\lambda_\infty =$	

4.2. Se reprezintă grafic conductivitatea (λ) în funcție de timp (t);

4.3. Se reprezintă grafic Q în funcție de timp pentru valori ale timpului $t < 1000 \text{ s}$ și se determină panta dreptei (m);

4.4. Se calculează valoarea constantei de viteză cu ajutorul relației

$$k = \frac{m}{c_{ester}^0}, \text{ unde } c_{ester}^0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

4.5. Se calculează valoarea timpului de înjumătățire.

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Dacă energia de activare a reacției de saponificare este de $41,6 \text{ kJ/mol}$ și factorul preexponențial $A = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, să se determine valoarea constantei de viteză și a timpului de înjumătățire pentru cazul în care reacția decurge la temperatura camerei.