

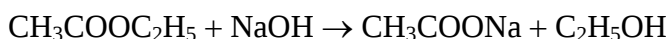
VITEZA DE SAPONIFICARE A UNUI ESTER (metoda titrimetrică)

1. SCOPUL LUCRĂRII

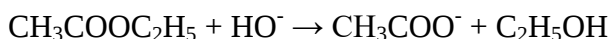
Determinarea constantelor de viteză pentru reacția de saponificare a acetatului de etil folosind titrarea ca metoda de analiza.

2. NOȚIUNI TEORETICE

Reacția de saponificare a acetatului de etil în mediu alcalin decurge după următoarea ecuație chimică:



sau, ținând cont de disocierea acetatului și hidroxidului de sodiu în soluție:



Pentru această reacție, ordinele parțiale de reacție coincid cu coeficienții stoichiometrici ai reacțiilor, fiind 1 atât pentru ester cât și pentru ionii HO^- , astfel încât ordinul total de reacție este 2, iar ecuația diferențială a vitezei este:

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

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 .

Deoarece ionii hidroxil și esterul se consumă într-un raport stoichiometric 1:1 și folosind notațiile pentru concentrațiile inițiale ale celor 2 reactanți, $c_{\text{ester}}^0 = a$ și $c_{\text{HO}^-}^0 = b$, concentrațiile reactanților la timpul t se pot scrie: $c_{\text{ester}} = a - x$ și $c_{\text{HO}^-} = b - x$ (unde x este conversia la timpul t sau scăderea de concentrație a reactantului până la timpul t).

Astfel, ecuația diferențială a vitezei de reacție se poate scrie:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (2)$$

În cazul în care se folosesc concentrații inițiale egale pentru ester și hidroxid, $a = b$:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (3)$$

Integrarea ecuației (2) cu condiția inițială $x = 0$ la $t = 0$ duce la:

$$(a-b)kt = \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (4)$$

și a ecuației 3:

$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad (5)$$

ecuații care permit determinarea valorii experimentale a constantei de viteză.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

3.1. APARATURĂ ȘI SUBSTANȚE

- 1 pahar Berzelius/Erlenmayer de 300 mL, 2 pahare Erlenmayer (100-200 mL), 1 biuretă, gheață, soluții apoase de acetat de etil, NaOH și HCl, fenolftaleină.

3.2. MOD DE LUCRU

Se folosesc soluții apoase de acetat de etil 17 mmol/L (soluția A), NaOH 25 mmol/L (soluția B) și HCl 50 mmol/L. Concentrațiile inițiale ale soluțiilor A și B (notate 2a și 2b) sunt orientative și se determină exact prin titrări (vezi punctele a) și c)); valorile concentrațiilor acestor soluții fiind notate a și respectiv b.

Determinarea constantei de viteză la temperatura camerei

Într-un pahar Berzelius/Erlenmayer de 300 mL se introduc 100 mL soluție A și 100 mL soluție B (așa încât concentrațiile inițiale în amestecul de reacție ale esterului și ale ionilor HO^- vor fi a și b , deoarece scad la jumătate din valorile concentrațiilor respective înainte de amestecare). Timpul inițial $t = 0$ se consideră media aritmetică a timpilor corespunzători

începutului și sfârșitului amestecării reactanților.

Înainte de amestecarea reactivilor se pregătesc 2 baloane Erlenmayer în care se introduc exact câte 15 mL HCl 50 mmol/L (din biuretă). Baloanele se păstrează la gheață, dacă este posibil. Rolul HCl ca și al răcirii cu gheață constă în „înghețarea” reacției (viteza de saponificare a acetatului de etil scade de circa 100 ori în mediu acid în comparație cu mediul alcalin, iar răcirea puternică reduce și mai mult viteza de reacție).

La timpii de reacție de 3, 8, 16, 30, 40 și 50 minute, se scot din paharul de reacție cu pipeta probe de 25 mL și se introduc imediat în paharele cu HCl. Drept timp de reacție (t) se consideră media aritmetică a timpilor corespunzători începutului și sfârșitului golirii pipetei. Excesul de HCl din balon se titrează cât mai repede (întrucât „înghețarea” reacției nu este perfectă) cu NaOH 25 mmol/L (în prezența indicatorului fenolftaleină). Se notează volumele de NaOH consumate corespunzătoare celor șase timpuri de reacție (v_b).

Amestecul rămas în balonul de reacție se păstrează pentru determinarea concentrației inițiale a esterului (vezi punctul c).

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

1. Calculul concentrațiilor

a) Concentrația soluției de NaOH ~25 mmol/L (notată $2b$) se obține titrând 10 mL HCl de concentrație 50 mmol/L cu această soluție. Relația de egalitate la punctul de echivalență a cantităților de HCl și NaOH exprimate în mmoli se poate scrie: $2b \cdot v_b = 10 \cdot 50$, de unde rezultă

$$b = \frac{250}{v_b} \quad (6)$$

unde v_b este volumul de NaOH consumat la titrare (mL), iar b este concentrația inițială a NaOH din amestecul de reacție, în mmol/L.

b) Variația x de concentrație a ionilor OH^- la timpul de reacție t se calculează pe baza bilanțului numărului de moli la neutralizarea probei de 25 mL din amestecul de reacție: $n_1 + n_2 = n_3$, unde:

n_1 – cantitatea de ioni OH^- preexistentă în probă, $n_1 = 25 \cdot (b - x) / 1000$;

n_2 – cantitatea de ioni OH^- introdusă la titrare, $n_2 = 2 \cdot b \cdot v / 1000$;

n_3 – cantitatea de ioni H^+ preexistentă în probă, $n_3 = 15 \cdot 50 / 1000$;

Bilanțul este echivalent cu $25(b - x) + 2 \cdot b \cdot v = 750$, de unde:

$$x=b-30+0,08 \cdot b \cdot v \quad (7)$$

c) Din volumul v_a de NaOH consumat la titrarea probei total hidrolizate rezultă prin analogie cu rel.(7): $a=b-30+0,08 \cdot b \cdot v_a$ (8)

2. Calculul constantelor de viteză

Metoda I. Pentru fiecare timp t se calculează o valoare k a constantelor de viteză, cu ajutorul relației (4):

$$k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

cu a, b, x în mmol/L, t în s, k în L/(mol·s).

Datele se introduc într-un tabel de tipul:

temperatura camerei	Timpuri de reacție, min					
	3	8	16	30	40	50
x, mmol/L						
k, L/(mol·s)						

$k_{T1} =$

Valoarea medie k a constantei de viteză se calculează prin medierea aritmetică a valorilor

$$k_i \text{ ce corespund timpului de reacție } t_i: k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i;$$

Metoda II. Ecuația $k = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ se poate scrie: $\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = k(b-a)t.$

Reprezentarea grafică liniarizată a datelor experimentale dă posibilitatea evaluării constantei de viteză k .

Astfel pentru fiecare timp de reacție t se va calcula valoarea $R = \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ și valorile se

introduc în tabelul:

temperatura camerei	Timpuri de reacție, min					
	3	8	16	30	40	50
x						
R						

Se reprezintă grafic valorile R în funcție de timp și din panta dreptei $k(b-a)$ ce trece prin origine se determină constanta de viteză k_{T1} .

Similar, ecuația $kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$ se poate scrie: $\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$.

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Să se calculeze timpul de înjumătățire în raport cu reactantul acetat de etil.