

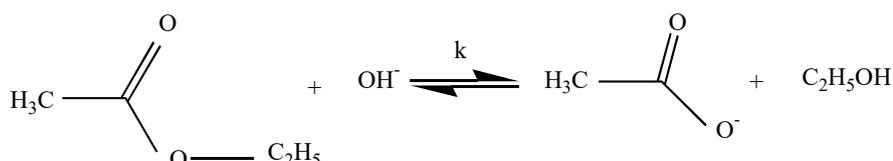
L5 - Cinética Química – Saponificação: Acetato de Etila

Objetivo: Determinação da lei de velocidade e energia de ativação de uma reação química.

Materiais: Cronômetro, banho de aquecimento (um para cada temperatura), erlenmeyers de 250 e 125 mL (para cada ensaio), béquers de 50 ml, balões de 50 ml, pipetas volumétricas de 50 mL, termômetro, condutivímetro, soluções de acetato de etila ($0,020 \text{ mol L}^{-1}$), NaOH padronizada.

Procedimento experimental:

Nesta experiência será estudada a reação de saponificação do acetato de etila:



Que é uma reação de 2ª ordem, com o objetivo de determinar a constante de velocidade (k), e a energia de ativação (E_a).

A velocidade da reação é dada por:

$$v = -\frac{d[\text{EtOAc}]}{dt} = k[\text{EtOAc}][\text{OH}^-].$$

Experimentalmente, utilizam-se concentrações tais que:

$$[\text{EtAc}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = a$$

e portanto, em qualquer instante: $[\text{EtAc}] = [\text{OH}^-] = [A]$

Assim,

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2.$$

Integrando-se a equação acima, obtém-se:

$$-\int_a^{[A]} \frac{d[A]}{dt} = \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{a} + kt \quad (1)$$

A equação (1) é a lei cinética integrada para a reação de 2ª ordem.

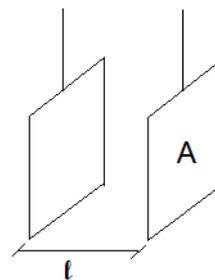
Eletroquímica envolvida

Íons em solução obedecem a Lei de Ohm, e para a medida da resistência de soluções eletrolíticas emprega-se um condutivímetro com uma célula de condutividade com eletrodos de platina-platinizada [Pt(Pt)].

2ª. Lei de Ohm:

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

$$\kappa / S \text{ cm}^{-1} = \text{condutividade} = \frac{1}{\text{resistividade}} = \frac{1}{\rho / \Omega \text{ cm}^{-1}}$$



Condutímetros modernos fornecem diretamente o valor de κ (**condutividade**), ao invés de R (resistência). Para tanto os condutímetros devem ser previamente calibrados para seu uso adequado. A calibração é feita utilizando-se uma solução de KCl cuja concentração e condutividades são muito bem conhecidas.

Por definição:

$$\text{Condutância Molar} \longrightarrow \Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (2)$$

Para soluções muito diluídas e eletrólitos 1:1:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i. \quad (3) \quad \lambda_i = \text{condutância iônica molar}$$

Então a partir de (2) e (3):

$$\kappa = \Lambda C = \sum_i \lambda_i C_i. \quad (4)$$

Esta relação mostra que há uma relação direta entre a condutividade e a concentração de espécies iônicas.

Na reação em estudo, o íon OH^- de elevada mobilidade iônica, vai sendo gradativamente substituído pelo íon acetato, de pequena mobilidade e a reação poderá ser acompanhada através de medida de condutância.

Ao longo da reação: $[\text{Na}^+]$ permanece constante = a.

Num instante t qualquer (equação 4) da reação estudada, tem-se que:

$$\kappa_t = [\text{A}]_0 \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{OAc}^-] \lambda_{\text{OAc}^-}. \quad (5)$$

No início da reação: $[\text{OH}^-] = [\text{A}]_0$ $[\text{OAc}^-] = 0$

$$\text{Então:} \quad \kappa_0 = [\text{A}]_0 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \quad (6)$$

Ao final da reação, é válido supor que: $[\text{OH}^-] = 0$ $[\text{OAc}^-] = [\text{A}]_0$

$$\text{Portanto, analogamente:} \quad \kappa_\infty = [\text{A}]_0 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OAc}^-}) \quad (7)$$

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \frac{\kappa_t - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa_\infty} \quad (8)$$

Isto é, a concentração de hidroxila ou acetato em qualquer instante pode ser calculada medindo-se a condutividade da solução.

Retomando agora a cinética da reação!

A substituição da equação (8) na equação (1) resulta em:

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{[A]_0(\kappa_t - \kappa_\infty)} = \frac{1}{a[A]_0} + kt \Rightarrow \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} = 1 + [A]_0kt \Rightarrow \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} = [A]_0kt. \quad (9)$$

Deste modo, podemos obter o valor de $[A]_0k$. Uma vez que o valor de a é conhecido, podemos obter o valor da constante de velocidade (k).

Realizando-se a reação em duas temperaturas diferentes podemos calcular a Energia de Ativação (E_a) da reação utilizando-se a equação de Arrhenius rearranjada:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right).$$

PROCEDIMENTO

Ligue o termostato do banho e ajuste a temperatura de acordo com o seguinte esquema:

- Grupo D1 – 25 °C
- Grupo D2 – 30 °C
- Grupo D3 – 35 °C
- Grupo D4 – 40 °C

Cada Grupo será responsável por uma temperatura.

Sequência de passos experimentais:

1º Passo: Preparar uma solução de acetato de etila ($0,020 \text{ mol L}^{-1}$). Para tal, deverá pipetar 0,5 mL do reagente para um balão volumétrico de 250 mL e completar o seu volume com água destilada. (Uma única solução será suficiente para os 4 grupos).

2º Passo: Pipetar 50 mL desta solução (acetato de Etila $0,020 \text{ mol L}^{-1}$) para um Erlenmeyer rolhando-o em seguida.

3º Passo: Pipetar 50 mL da solução de NaOH padronizada para um outro Erlenmeyer rolhando-o em seguida.

4º Passo: Colocar os dois Erlenmeyers no banho termoestatizado.

5º Passo: A partir da solução de NaOH padronizada prepare um padrão. Para tal, deverá pipetar 25 mL da solução de NaOH padrão para um balão volumétrico de 50 mL e completar o seu volume com água destilada. Transferir parte desta solução para um tubo de ensaio e colocar no banho termoestatizado.

6º Passo: Colocar no banho termoestatizado os seguintes itens:

- Um tubo de ensaio com água destilada no qual deverá colocar a sonda de temperatura do condutivímetro
- Um tubo de ensaio contendo água destilada no qual deverá colocar célula de condutividade do condutivímetro

- Um Erlenmeyer de 125 mL vazio

7º Passo: Termoestatar durante 10 minutos.

8º Passo: Medir a condutividade da solução de padrão de NaOH.

9º Passo: Misture as duas soluções no Erlenmeyer de 125 mL agitando vigorosamente a mistura. Coloque de imediato a célula de condutividade dentro do Erlenmeyer e inicie nesse instante a contagem do tempo.

9º Passo: Deverá acompanhar a condutividade da mistura durante 1 hora registrando o valor de condutividade em intervalos de 3 minutos

TRATAMENTO DE DADOS

Construir, para cada temperatura, o gráfico de $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty}$ em função do tempo, para obter a constante de velocidade. Calcule a E_a da reação.

BIBLIOGRAFIA

1. F. Daniels, J. W. Williams, P. Bender, R. A. Alberty, C. D. Cornwell e J. E. Harriman, *Experimental Physical Chemistry*, McGraw-Hill, 1970.
2. *Livros Textos de Físico-Química*.
3. H. A. Smith e H. S. Levenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1172 (1939).
International Critical Tables, vol VII, pág. 129