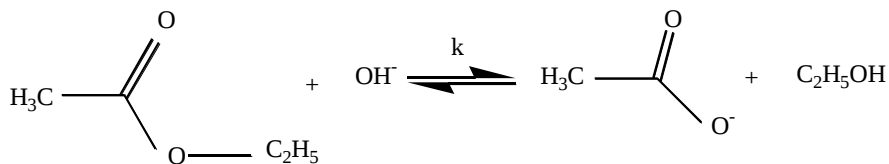


SAPONIFICAÇÃO DO ACETATO DE ETILA - MÉTODO CONDUTIMÉTRICO.

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:

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

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

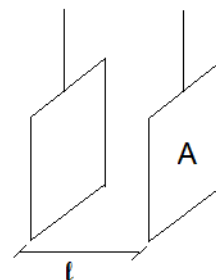
Íons em solução obedecem a Lei de Ohm, e para a medida da resistência de soluções eletrolíticas emprega-se um condutivímetro com uma célula de condutividade com eletrodos de platina-platinizada [Pt(Pt)].

$$2^{\text{a}}. \text{ Lei de Ohm: } R = \rho \frac{\ell}{A} = \frac{\ell}{\kappa} \cdot \frac{\ell}{A}$$

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

$$\text{Na célula: } \theta = \frac{\ell}{A} = \text{constante da célula} [\text{cm}^{-1}]$$

$$\text{Em condutivímetros antigos, lia-se: } R = \frac{\theta}{\kappa} = \text{Resistência} [\Omega]$$



Condutivímetros modernos fornecem diretamente o valor de κ (**condutividade**), ao invés de R (resistência). Para tanto os condutivímetros 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):

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

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:

$$\kappa_t = a\lambda_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-]\lambda_{\text{OH}^-} + [\text{Ac}^-]\lambda_{\text{Ac}^-} \quad (5)$$

No início da reação: $[\text{OH}] = a$ $[\text{Ac}] = 0$

$$\text{Então:} \quad \kappa_0 = a(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \quad (6)$$

Ao final da reação, é válido supor que: $[\text{OH}] = 0$ $[\text{Ac}] = a$

$$\text{Portanto, analogamente:} \quad \kappa_\infty = a(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-}) \quad (7)$$

Da manipulação adequada das equações (5), (6) e (7), chega-se a (lembrando que $[\text{OH}^-] = [\text{A}]$):

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

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:

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{a(\kappa_t - \kappa_\infty)} = \frac{1}{a} + kt \Rightarrow \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} = 1 + akt$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} = akt$$

Deste modo, podemos obter o valor de ak. 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 e ajuste para uma temperatura 1 ou 2 graus acima da ambiente. Prepare a solução de acetato de etila $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ pipetando 1 mL do reagente e diluindo com água destilada até completar o volume de 500 mL. Coloque 50 mL desta solução em um erlenmeyer e em outro coloque 50 mL de NaOH, deixe termostatizar. Em outro erlenmeyer prepare também 25 mL de solução de NaOH, diluída a 50 mL.

Após termostatizar, coloque a célula de condutividade na solução de NaOH que foi diluída a 50 mL e meça a condutividade.

Misture as duas outras soluções, (acetato de etila e NaOH). Inicie neste instante a contagem do tempo. Coloque a célula de condutividade prestando cuidado para que a solução cubra os eletrodos de platina. Acompanhe a variação de condutividade com o tempo durante cerca de 1 h, efetuando as medidas

em intervalos variados. No início, a reação é rápida, portanto os intervalos de leituras devem ser curtos, com o decorrer da reação, a variação de condutividade se torna mais lenta e os intervalos de leitura podem ser ampliados. Repita o procedimento para uma temperatura cerca de 10 graus mais elevada.

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).
4. *International Critical Tables*, vol VII, pág. 129.