

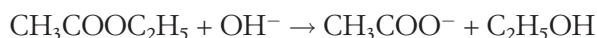
Laboratorio 29.1 CINETICA DI IDROLISI ALCALINA DELL'ACETATO DI ETILE

SCOPO

Determinazione della *costante di velocità*, dell'*energia di attivazione* e del *fattore di frequenza* per la reazione di idrolisi alcalina dell'acetato di etile.

PRINCIPI

La cinetica di reazione di idrolisi alcalina dell'acetato di etile:



è del secondo ordine. Infatti, la legge della velocità dedotta sperimentalmente è:

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-]$$

Per scrivere l'*equazione cinetica* della reazione supponiamo, per semplicità, che le concentrazioni iniziali di acetato di etile e di ione ossidrile siano uguali fra loro:

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_0 = [\text{OH}^-]_0 = a$$

D'altra parte, considerando la stechiometria della reazione, possiamo anche scrivere:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = x$$

Infatti lo ione acetato e l'etanolo si formano in quantità equimolecolare durante la reazione. Di conseguenza, le concentrazioni via via decrescenti di acetato e ione ossidrile durante la reazione saranno pari a $(a - x)$.

L'equazione cinetica quindi è:

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

Ponendo $x = 0$ per $t = 0$, integrando l'equazione differenziale (dopo aver separato le variabili e ponendo $z = a - x$) e, dopo aver effettuato le dovute sostituzioni, si ottiene:

$$k = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \frac{x}{a - x}$$

Dal punto di vista sperimentale, si segue il decorso della reazione misurando a intervalli regolari di tempo la conducibilità della soluzione. Essa diminuisce al passare del tempo a causa della scomparsa di ioni OH^- che vengono sostituiti da ioni CH_3COO^- , molto meno mobili.

Indicando con Λ_0 la conduttanza iniziale, Λ_t la conduttanza all'istante t e con Λ_f la conduttanza finale valgono le seguenti proporzionalità:

$$\begin{aligned} (\Lambda_0 - \Lambda_t) &\propto x \\ (\Lambda_t - \Lambda_f) &\propto (a - x) \end{aligned}$$

L'equazione cinetica integrata diventa allora:

$$k = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{\Lambda_t - \Lambda_f}$$

da cui si ricava:

$$\Lambda_t = \Lambda_f + \frac{1}{a \cdot k} \cdot \left(\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t} \right)$$

Questa è l'equazione della retta che si ottiene riportando su di un grafico il valore di Λ_t , (in ordinata) contro $(\Lambda_0 - \Lambda_t)/t$ (in ascissa). Il coefficiente angolare di questa funzione è $1/ak$, da cui si ottiene il valore della costante di velocità k alla temperatura di reazione (a , infatti, è noto e corrisponde alle concentrazioni iniziali di estere e di ione ossidrilico).

Considerando che nella soluzione iniziale la conducibilità è dovuta in pratica solo agli ioni OH^- , il valore di Λ_0 può essere determinato misurando la conducibilità di una soluzione contenente solo NaOH alla stessa concentrazione della miscela di partenza.

Ricavando sperimentalmente il valore di k a diverse temperature si può ottenere graficamente sia ΔE_a (energia di attivazione) sia A (fattore di frequenza), in base all'equazione di Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT}$$

dove • R è la costante dei gas, pari a $1,987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ • T la temperatura assoluta (in K).

Questa equazione, infatti, può essere riscritta nel modo seguente:

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \cdot \frac{1}{T}$$

E quindi, riportando in un grafico $\ln k$ in funzione di $1/T$ si ottiene una retta il cui coefficiente angolare è pari a $-\Delta E_a/R$, mentre l'ordinata all'origine è pari a $\ln A$.

APPARECCHIATURA

- Conduttimetro
- Cella conduttimetrica ($K \approx 1$)
- Becher da 150 mL
- Bagno termostatico
- Termometro

REAGENTI

- NaOH 0,02 M (titolo noto)
La soluzione può essere preparata a partire da fiale Normafix, oppure sciogliendo 0,8 g di NaOH in 1 L di acqua di grado analitico e titolando poi con ftalato acido a titolo noto.
- Acqua di grado analitico e degasata
- Soluzione acquosa di $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ [$\infty = 88$]
La soluzione deve avere la stessa molarità della soluzione di NaOH .

PROCEDIMENTO

Impostare il bagno termostatico alla temperatura prescelta e inserire tre becher contenenti, rispettivamente, 100 mL della soluzione di NaOH , di acqua di grado analitico e della soluzione di acetato di etile.

Quando le soluzioni si trovano in equilibrio ionico, alla temperatura del bagno, effettuare le seguenti operazioni.

1. In un becher, mantenuto nel bagno termostatico, miscelare 50 mL di NaOH con 50 mL di acqua di grado analitico, agitando accuratamente. Misurare la conducibilità.
2. In un altro becher, mantenuto nel bagno termostatico, versare 50 mL di NaOH in 50 mL di acetato di etile, agitando accuratamente per qualche secondo. Misurare la conducibilità a intervalli di 1 minuto, o più lunghi, secondo la temperatura.

Queste operazioni devono essere effettuate per ognuna delle temperature prescelte. Sono sufficienti tre temperature, comprese fra 25 °C e 60 °C.

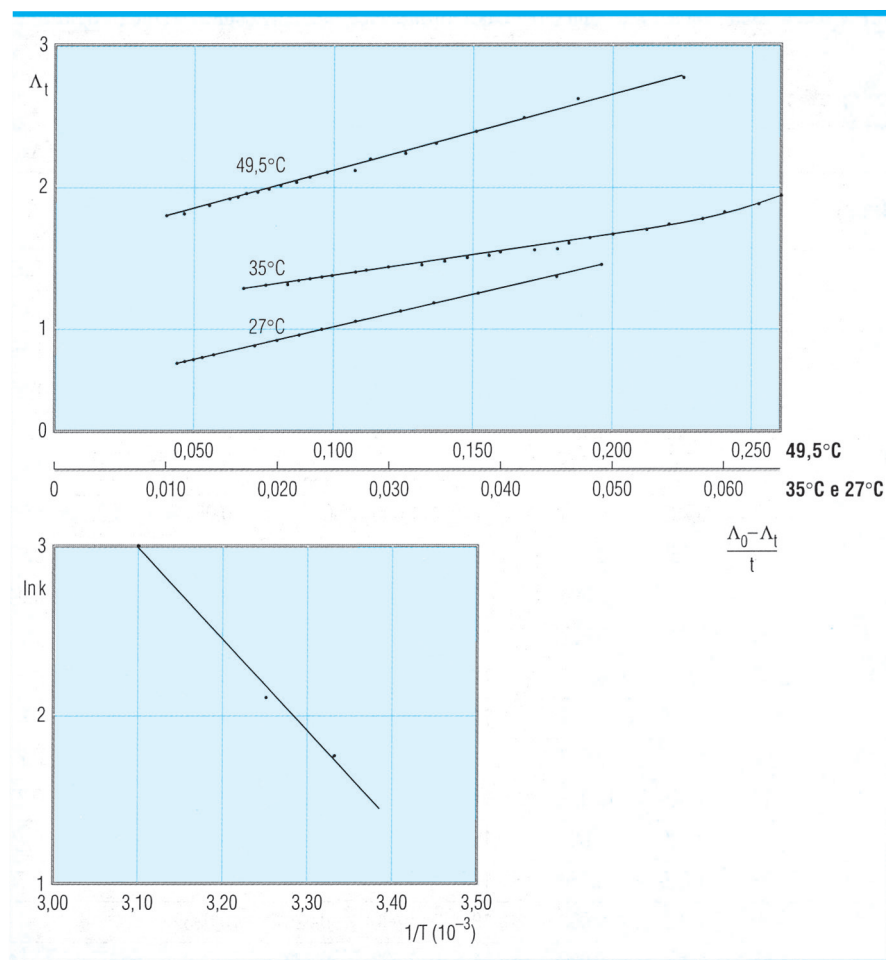
ELABORAZIONE DEI DATI

- Costruire grafici sulla base dei dati sperimentali, riportando in ordinata i valori di Λ_t e in ascissa $(\Lambda_0 - \Lambda_t)/t$ per le tre diverse temperature.
- Interpolare graficamente le tre rette e misurare il coefficiente angolare (ossia la tangente dell'angolo che la retta forma con l'asse delle ascisse). Dai coefficienti angolari si ottengono i valori di $1/K_a$, e quindi di k alle diverse temperature.
(**Attenzione:** non bisogna dimenticare che, in seguito alle diluizioni $1 + 1$, a è uguale alla metà della concentrazione iniziale.)
- Costruire il grafico $\ln k$ in funzione di $(1/T)$ tracciando la retta che meglio interpola i punti sperimentali.
In alternativa: calcolare i parametri della retta con il metodo dei minimi quadrati.
- Ricavare il valore dell'energia di attivazione dal coefficiente angolare della retta, che corrisponde a $-\Delta E_a/R$. Ricavare anche il valore del fattore di frequenza dall'ordinata all'origine, che corrisponde a $\ln A$.

Determinazione della cinetica di idrolisi alcalina dell'acetato di etile (1,81 mL/L) con NaOH 0,0185 M. $K = 1$ cm [Conduttimetro Amel mod. 123] **ESEMPIO**

Tabella dei dati

$T = 49,5^{\circ}\text{C}$ ($\Lambda_0 = 2,975 \text{ mS}$)				$T = 35^{\circ}\text{C}$ ($\Lambda_0 = 2,06 \text{ mS}$)				$T = 27^{\circ}\text{C}$ ($\Lambda_0 = 1,593 \text{ mS}$)			
$t \text{ (min)}$	Λ_t	$\Lambda_0 - \Lambda_t$	$\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t}$	$t \text{ (min)}$	Λ_t	$\Lambda_0 - \Lambda_t$	$\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t}$	$t \text{ (min)}$	Λ_t	$\Lambda_0 - \Lambda_t$	$\frac{\Lambda_0 - \Lambda_t}{t}$
1	2,75	0,225	0,225	1	2,000	0,06	0,060	1	1,535	0,058	0,058
2	2,60	0,375	0,187	2	1,930	0,13	0,065	3	1,445	0,148	0,049
3	2,47	0,505	0,168	3	1,870	0,19	0,063	5	1,369	0,224	0,045
4	2,37	0,605	0,151	4	1,820	0,24	0,060	9	1,251	0,342	0,038
5	2,29	0,685	0,137	5	1,770	0,29	0,058	12	1,182	0,411	0,034
6	2,22	0,755	0,126	6	1,730	0,33	0,055	15	1,124	0,469	0,031
7	2,18	0,795	0,113	7	1,690	0,37	0,053	20	1,048	0,545	0,027
8	2,11	0,865	0,108	8	1,660	0,40	0,050	25	0,990	0,603	0,024
9	2,09	0,885	0,098	9	1,630	0,43	0,048	30	0,943	0,650	0,022
10	2,05	0,925	0,092	10	1,600	0,46	0,046	35	0,905	0,688	0,020
11	2,02	0,955	0,087	11	1,570	0,49	0,045	40	0,873	0,720	0,018
12	2,00	0,975	0,081	12	1,550	0,51	0,043	55	0,805	0,788	0,0143
13	1,97	1,005	0,077	13	1,536	0,524	0,040	60	0,787	0,806	0,0134
14	1,95	1,025	0,073	14	1,517	0,543	0,039	65	0,773	0,820	0,0126
15	1,94	1,035	0,069	15	1,498	0,562	0,037	71	0,757	0,836	0,0117
16	1,91	1,065	0,066	17	1,465	0,595	0,035	75	0,756	0,837	0,0112
17	1,90	1,075	0,063	19	1,440	0,620	0,033				
20	1,85	1,125	0,056	21	1,423	0,637	0,030				
25	1,79	1,185	0,047	23	1,407	0,653	0,028				
30	1,78	1,195	0,040	25	1,391	0,669	0,027				
				27	1,375	0,685	0,025				
				29	1,358	0,702	0,024				
				31	1,342	0,718	0,023				
				33	1,327	0,733	0,022				
				37	1,301	0,759	0,021				
				41	1,289	0,771	0,019				
				45	1,274	0,786	0,017				



ELABORAZIONE DEI DATI

Equazioni delle rette calcolate con il metodo dei minimi quadrati e relativa pendenza:

$$y = 5,414 x + 1,553 \quad (49,5^\circ \text{C})$$

$$y = 13,414 x + 1,020 \quad (35^\circ \text{C})$$

$$y = 18,555 x + 0,541 \quad (27^\circ \text{C})$$

$$1/ak = 5,414 \text{ minuti}$$

$$1/ak = 13,414 \text{ minuti}$$

$$1/ak = 18,555 \text{ minuti}$$

Ricordando che a causa della diluizione $1+1 : a = \frac{0,0185}{2} = 0,00925$ si ottiene:

$$k = \frac{1}{0,00925 \cdot 5,414} = 19,97 \text{ L/mol} \cdot \text{min} \quad (49,5^\circ \text{C})$$

$$\ln k = 2,99$$

$$1/T = 3,10 \cdot 10^{-3}$$

$$k = \frac{1}{0,00925 \cdot 13,414} = 8,06 \text{ L/mol} \cdot \text{min} \quad (35^\circ \text{C})$$

$$\ln k = 2,08$$

$$1/T = 3,25 \cdot 10^{-3}$$

$$k = \frac{1}{0,00925 \cdot 18,555} = 5,63 \text{ L/mol} \cdot \text{min} \quad (27^\circ \text{C})$$

$$\ln k = 1,76$$

$$1/T = 3,33 \cdot 10^{-3}$$

In base a questi dati si costruisce il grafico $\ln k/(1/T)$.

La retta che interpola i punti del grafico viene calcolata con il metodo dei minimi quadrati.

Il coefficiente angolare è 5466,34 e corrisponde a $-\Delta E_a/R$. L'ordinata all'origine è 19,91 e corrisponde a $\ln A$.

Quindi:

$$\Delta E_a = 1,9872 \text{ (cal/mol} \cdot \text{K)} \cdot 5466,34 \text{ (K)} = 10,863 \text{ kcal/mol}$$

$$A = 4,442 \cdot 10^8 \text{ L/mol} \cdot \text{min}$$
