



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Ingeniería de Procesos

EXPERIMENTACIÓN EN INGENIERÍA  
QUÍMICA

Juan Carlos Lozano Medina

**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**

Guía docente práctica:  
**CINETICA POR VOLUMETRIA.  
SAPONIFICACIÓN DEL ACETATO DE  
METILO**

Objetivo
Introducción
Procedimiento
Materiales
Cuestiones,...

JUAN CARLOS LOZANO MEDINA  
INGENIERO INDUSTRIAL  
PROFESOR ASOCIADO ULPGC

ISBN 978-84-16989-25-6  
01 de SEPTIEMBRE 2013



## **PRÁCTICA Nº4.- CINÉTICA POR VOLUMETRÍA. SAPONIFICACION DEL ACETATO DE METILO**

### **OBJETIVOS**

- Reconocer la utilidad del catalizador.
- Verificar una ecuación cinética de orden uno.
- Aplicar el método integral a los datos experimentales.
- Obtener la constante de velocidad.

### **INTRODUCCION**

Con esta práctica se pretende comprobar que la hidrólisis del acetato de metilo sigue una cinética de primer orden. Para verificarlo, se añade al sistema acetato de metilo + agua, una cantidad suficiente de ácido fuerte para que catalice y acelere la reacción. Se procede realizando valoraciones del ácido a intervalos de tiempo perfectamente medidos, hasta que la concentración de este, [Ácido], permanezca constante en determinaciones sucesivas.

En una reacción química, se define la velocidad de reacción,  $v$ , como la variación de la concentración,  $C$ , de alguna de las sustancias que intervienen en la reacción (reaccionantes o productos), con respecto al tiempo  $t$ . Es decir:

$$r = - \frac{dC}{dt}$$

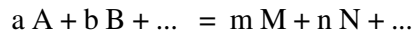
La relación precedente, estará afectada del signo negativo cuando se trate de la velocidad de reacción con respecto a uno de los reactivos, ya que la concentración disminuye al aumentar el tiempo; mientras que será positiva la velocidad, si se refiere a uno de los productos, puesto que en tal caso la concentración aumenta con el tiempo.



**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**

Para proceder con el tratamiento de velocidades de reacción se simplifica notablemente el procedimiento si se supone que la reacción es homogénea (transcurre en una sola fase) y tiene lugar a temperatura constante, es decir, es una reacción isoterma.

Por consiguiente, considerando lo enunciado, dada una reacción que, en forma general, expresaremos como:



la ecuación de velocidad que define su cinética, esto es, la evolución de la reacción hacia un estado de equilibrio a una cierta temperatura, es:

$$-\frac{dC}{dt} = k C_A^{e1} C_B^{e2} \quad (1)$$

en donde  $k$ , es la llamada velocidad específica de la reacción (es igual a la velocidad de la reacción  $r$ , cuando las concentraciones de todos los reaccionantes son iguales a la unidad), y es también denominada como constante de velocidad. Los exponentes  $e1$ ,  $e2$ , que afectan a las concentraciones, constituyen el orden de la reacción con respecto a cada una de las especies químicas que intervienen. El orden total de la reacción es,

$$e = e1 + e2 + \dots$$

Es sumamente importante dejar bien claro que el orden total de una reacción nunca se obtiene, ni puede predecirse, a partir de la estequiometría de dicha reacción. Se determine experimentalmente, comparando los datos obtenidos con las correspondientes ecuaciones cinéticas.

Si la reacción estudiada tiene una cinética de primer orden, la ecuación 1, se transforma en,

$$r = k C_A$$

y en función del grado de avance,

$$\frac{d\xi}{dt} = k (C_{AO} - \xi) \quad (2)$$



**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**

siendo,  $C_A$  la concentración del reactivo A en cada instante t;  $C_{AO}$  es la concentración inicial ( $t = 0$ ) de A; el grado de avance es  $\xi = C_{AO}X$ , siendo X la conversión, por tanto porcentaje o cantidad de sustancia que ha reaccionado. El integrar la ecuación 2, se obtiene;

$$\ln\left(\frac{C_{AO}-\xi}{C_{AO}}\right) = -k t$$

**y haciendo  $C_T = C_{AO} - \xi$**

siendo  $C_T$ , la concentración de A que queda sin reaccionar en cada instante t, podemos, después de pasar a logaritmos decimales, llegar a:

$$\log\left(\frac{C_{AO}}{C_T}\right) = \frac{k t}{2.303} \quad (3)$$

Representando  $\log(C_{AO}/C_T)$  frente a t se obtendrá una línea recta que pasa por el origen, y cuya pendiente es  $\{k/2.303\}$ .

El método mas adecuado para determinar el orden total y la constante de velocidad de una reacción suele consistir en partir de unas concentraciones iniciales conocidas de los reaccionantes. A diferentes tiempos, se miden las concentraciones que quedan de los reactivos. Una ecuación cinética, del tipo correspondiente con la ecuación 3, permite en cada caso averiguar el valor de k.

Es por ello, que ha sido seleccionada, un tipo de reacción bastante corriente con una cinética de primer orden, es la hidrólisis o saponificación de los ésteres orgánicos. En realidad no se trata de una reacción de primer orden, sino de una reacción de pseudo-primer orden. El disolvente utilizado, el agua, interviene también en la reacción. Lo que ocurre es que se encuentra presente en exceso, por lo que su concentración prácticamente no varia a lo largo de la hidrólisis del éster, y por ello la velocidad de reacción es proporcional a la variación de la concentración del éster.

Sin embargo, utilizando disolventes no acuosos, y concentraciones de agua adecuadas, ha podido comprobarse que la hidrólisis de un éster es una reacción de segundo



**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**

orden total; de primer orden respecto a la concentración del éster y de primer orden respecto a la concentración del agua.

La hidrólisis de los ésteres sería lentísima en medio neutro, a las temperaturas ordinarias de medida. Por esta razón se emplea un ácido que, mediante los iones  $H_3O^+$  que libera en el agua, produce un efecto catalítico. Se consigue un aumento notable de la velocidad de reacción.

Las concentraciones inicial  $C_{AO}$ , y en cada instante  $C_T$  del éster, vendrán dadas por,

$$C_{AO} = [\text{Ácido}]_{OO} - [\text{Ácido}]_O$$

$$C_T = [\text{Ácido}]_{OO} - [\text{Ácido}]_T$$

en donde,  $[\text{Ácido}]_{OO}$  es la concentración de ácido en la disolución, medido tras la correspondiente valoración volumétrica, para  $t = \infty$ ;  $[\text{Ácido}]_O$  es la concentración de ácido que se añade al éster, y  $[\text{Ácido}]_T$  es la concentración de ácido en la disolución en cada instante  $t$ , obtenido por volumetría.

Con estos valores de  $C_{AO}$  y  $C_T$ , se puede obtener la constante de velocidad de la reacción, a la temperatura de operación, teniendo en cuenta la ecuación 3.

## PROCEDIMIENTO

1. Preparar una disolución de acetato de metilo al 10% volumen en un matraz aforado. Esta disolución se tape con un tapón esmerilado y se parafina el borde para evitar que entre en contacto con el  $O_2$  atmosférico. Antes de proceder de esta forma, se sacan 50 mL de la disolución (con pipeta), y se pasan a un erlenmeyer de 100 mL. Se tapa con su tapón esmerilado y se coloca el erlenmeyer dentro del termostato a 25 °C.

2. Si utiliza buretas de carga automática, entonces llénela con disolución de ClH 2N (unos dos litros), que debe ser de reciente preparación.

3. Prepare la disolución de NaOH 0.1N (unos dos litros). Se llena con esta disolución otra bureta de carga automática.



**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**

4. En un erlenmeyer de 100 mL se ponen 50 mL de CIH 2N, así como unas 20 gotas de disolución de fenolftaleína en alcohol etílico (ver práctica C1 para preparación). Se tapa el erlenmeyer con un tapón esmerilado y se lleva al termostato.

5. Una vez que las dos disoluciones de éster y de ácido han tomado la temperatura del baño (esperar unos diez minutos con los erlenmeyer introducidos en el baño para asegurar los 25 °C), se vierte la disolución de acetato de metilo sobre la de CIH 2N, y se anota el tiempo (ahora  $t = 0$ , y se pone en funcionamiento el cronómetro). Esta operación de mezcla de ambas disoluciones y toma de tiempo debe hacerse lo más rápidamente posible.

6. La disolución preparada por la mezcla se agita fuertemente. Y sin pérdida de tiempo se saca una muestra de 2 mL que se vierten sobre 20 mL de agua hervida previa y recientemente, que ya estaba dispuesta en un erlenmeyer de 100 mL introducido en un baño de agua y hielo.

7. Al diluir la disolución con agua, se retrasa la reacción de hidrólisis por disminución de la concentración de iones hidrógeno. Además, la baja temperatura que proporciona a la mezcla el agua con el hielo, contribuye aun mas a "congelar" (retardar) la mezcla reaccionante. Sin embargo es conveniente proceder lo antes posible a valorar la muestra extraída sin retirarla del baño de agua y hielo.

8. Sobre el erlenmeyer, se valora la muestra con NaOH 0.1N. Se obtiene el valor de  $[\text{Ácido}]$ . A intervalos de tiempo de exactamente quince (15) minutos se realizan cinco (5) nuevas valoraciones, de la misma forma que hemos indicado, extrayendo sucesivas muestras de 2 mL de la mezcla reaccionante que se encuentra en el erlenmeyer sumergido dentro del termostato. Se obtienen diversos valores de  $[\text{Ácido}]_T$ .

9. Por ultimo, un día o dos después, cuando se supone que la reacción ha sido prácticamente completa, se efectúa la última valoración, que nos dará el valor de  $[\text{Ácido}]_{\infty}$ .



10. Los resultados obtenidos en la práctica, se tabulan de la siguiente manera:

<b>t</b> <b>(min)</b>	<b>[Ácido]<sub>T</sub></b> <b>(mol*lt<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>T</sub></b> <b>(mol*lt<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>AO</sub>/C<sub>T</sub></b>	<b>log (C<sub>AO</sub>/C<sub>T</sub>)</b>	<b>k</b> <b>(seg<sup>-1</sup>)</b>
--------------------------	--	--	-------------------------------------	---	---------------------------------------

11. Cada valor calculado para k no debe diferir de la media (que se deberá obtener) de todos los valores hallados en mas de un 8 por 100. Si sobrepasa esta cantidad se debe realizar una reducción de datos. El primer valor obtenido para k suele ser el que mas difiere del resto, y con frecuencia, es necesario rechazarlo. El valor medio calculado ahora nos dará un valor de k bastante aceptable.

12. El método indicado es puramente numérico y algo inexacto, ya que hace intervenir el valor de la concentración inicial [Ácido]<sub>O</sub>, que se determina con bastante imprecisión. Por ésta razón es conveniente calcular k mediante una representación gráfica, según se indica después, o bien realizar una regresión múltiple y analizar los datos con alguno de los estimativos estadísticos.

13. En papel milimetrado normal se representan los valores de log (C<sub>AO</sub>/C<sub>T</sub>) frente a t. Se ajustan los puntos por mínimos cuadrados. Se determine el valor de la pendiente. Y se calcula k, con independencia de [Ácido]<sub>O</sub>, empleando la expresión 4.

## NOTAS

1. Los autores que se ocupan de estos temas, suelen afirmar que en la determinación de velocidades de reacción por métodos puramente químicos, como es con la presente volumetría, se pone a prueba la puesta a punto de una buena valoración. Hay que poner un cuidado especial en la lectura y manipulación de las buretas, en el vaciado de las pipetas.

2. Hay que poner atención especial en el cálculo de las diversas concentraciones utilizadas. Los cálculos deberán tener en cuenta las diversas diluciones efectuadas.



**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**

3. Debe impedirse que el  $\text{CO}_2$  influya sobre el pH de las disoluciones ya que de no ser así, los resultados que obtendríamos se verían afectados por la hidrólisis ácida de dicho componente atmosférico.

Para ello deberá eliminarse previamente del agua utilizada hirviéndola. Haciendo pasar corrientes de aire procedentes de un tubo con hidróxido sódico (que retiene el  $\text{CO}_2$  en forma de  $\text{NaHCO}_3$  insoluble). Este tipo de disoluciones debe conservarse el mayor tiempo posible fuera del contacto con el aire.

4. Suele ser conveniente repetir la practica, las valoraciones, al menos una vez. La falta de experiencia en las diversas manipulaciones suelen proporcionar medidas defectuosas que es preciso desechar.

5. Si se pueden determinar los valores de  $k$  a temperaturas diferentes, empleando dos termostatos regulados a dos temperaturas, que difieran entre si en unos  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , entonces será posible calcular el valor de la energía de activación, empleando la ecuación de Arrhenius.

#### APARATOS Y SUBSTANCIAS QUIMICAS

Termostato regulable a  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Erlenmeyer de 100 mL (6, cada uno, con tapón esmerilado)

Matraz aforado de 200 mL (1)

Bureta de carga automática, de 50 mL (2), con NaOH 0.1N y con ClH 2N

Pipetas de 50 mL (2), de 20 mL (1) y de 2 mL (1)

Cristalizador o bien otro recipiente análogo, de gran tamaño, para agua + hielo

Cronómetro (1)

Acetato de metilo, pureza grado reactivo, 20 mL enrasados en matraz a 200 mL

Hidróxido sódico, disolución 0.1N, preparar 2 litros

Ácido clorhídrico, disolución 2N, preparar 2 litros





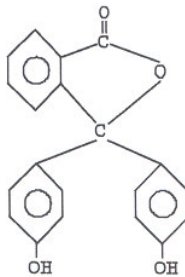
**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**

Alcohol etílico de 96°

Agua destilada

Hielo

Fenoltaleína





UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Ingeniería de Procesos

**EXPERIMENTACIÓN EN INGENIERÍA  
QUÍMICA**

**Juan Carlos Lozano Medina**

**PRÁCTICA nº 4: Cinética por volumetría. Saponificación Acetato de Metilo.**