

ESTUDO DA CINÉTICA DA HIDRÓLISE ÁCIDA DO ACETATO DE ETILA.

Glauber Silva Godoi

META

Desenvolver no aluno a capacidade de extrair informações quanto aos parâmetros cinéticos de uma reação a partir dos dados experimentais.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Determinar a energia de ativação e o fator de frequência da reação da hidrólise do acetato de etila em meio ácido.

PRÉ-REQUISITOS

Leis de velocidade e de velocidade integrada de reações químicas, dependência da constante de velocidade com a temperatura; Lei Empírica de Arrhenius.

INTRODUÇÃO

Caro aluno, nas primeiras aulas experimentais (11 e 12) você aprendeu sobre alguns fatores que influenciam a velocidade das reações, tais como, concentração dos reagentes, temperatura da reação, presença de catalisador e superfície de contato. Na aula anterior (13) aprendeu como obter informações sobre a ordem da reação, e a sua respectiva constante de velocidade e tempo de meia-vida. Nesta aula você irá aprender como determinar mais dois importantes parâmetros cinéticos: a energia de ativação e a constante pré-exponencial. Para isso iremos estudar a reação de hidrólise ácida do acetato de etila em diferentes temperaturas. Com este procedimento será possível determinar a constante de velocidade em cada temperatura, permitindo estabelecer a dependência da constante com a temperatura. Aplicando a Lei de Arrhenius poderemos finalmente determinar os valores da energia de ativação e da constante pré-exponencial.

EXPERIMENTO

1. Considerações importantes:

Acetato de etila (etanoato de etila), quando em meio ácido, pode ser facilmente hidrolisado à ácido acético e etanol conforme a reação:



Para esta reação podemos escrever a seguinte equação de velocidade de reação v:

$$v = -d[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]/dt = k[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+] \quad (2)$$

Caso a concentração de água e de ácido seja relativamente grande a reação é deslocada para a formação dos produtos, ácido acético e etanol, de forma que a equação (2) pode ser reescrita como sendo:

$$v = -d[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]/dt = k'[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] \quad (3)$$

Descrevendo, portanto, uma reação de pseudo-primeira ordem.

Neste contexto, como a reação é forçada na direção dos produtos, podemos dizer que após um tempo relativamente grande (t^∞), todo o éster foi hidrolisado. Na verdade, a questão é um pouco mais complexa, porém, para fins práticos faremos estas aproximações.

Pela equação (1) podemos afirmar que cada mol de éster hidrolisado produz um mol de ácido acético. Portanto, no tempo t^∞ , a quantidade de ácido acético será muito próxima da quantidade de acetato de etila no início do experimento, t_0 . Neste contexto, se determinamos a quantidade de ácido acético por titulação ácido-base convencional poderemos estabelecer uma meio indireto de avaliar, em termos relativos, o quanto de éster ainda está presente no meio reacional. Determinando a quantidade de acetato de etila ao longo do avanço da reação poderemos, a partir da lei de velocidade integrada, obter o valor da constante de velocidade k.

Material a ser usado:

Banho termostatzado; erlenmeyer de 250mL e de 150mL; cronômetro; pipeta de 5mL; acetato de etila; solução de hidróxido de sódio (0,1 molL⁻¹); solução de ácido clorídrico (0,5 mol L⁻¹), solução alcoólica de fenolftaleína (0,1 %) e água destilada gelada.

Procedimento Experimental:

a) Transferir 100mL da solução de ácido clorídrico em um erlenmeyer de 250mL.

- b) Colocar o erlenmeyer em um banho termostatzado a 25°C, juntamente com um tubo de ensaio contendo, pelo menos, 10,0 mL de acetato de etila. Quando a temperatura de equilíbrio for alcançada, pipetar 5,0 mL de acetato de etila para o erlenmeyer contendo a solução ácida. Na metade desta adição, iniciar a contagem de tempo. Este será o tempo zero da reação t_0 .
- c) Após agitar bem o erlenmeyer, e posteriormente retirar uma alíquota de 5,0 mL da mistura, transferindo-a para um erlenmeyer contendo 25 mL de água fria ($\sim 6^\circ\text{C}$). Considerar que, no momento em que a alíquota é colocada sobre a água fria, a reação sofre uma redução significativa em sua velocidade. Anotar esse tempo.
- d) Colocar 5 gotas de fenofaleína e titular rapidamente esta alíquota. O volume gasto de solução de NaOH para a titulação em um tempo qualquer t será definido como sendo V_t .
- e) Repetir os procedimentos (c) e (d) para alíquotas retiradas após intervalos sucessivos de 3 minutos contados a partir do tempo zero da reação. Realizar cinco titulações.
- f) Repetir o procedimento de (a) a (e) à 25 e 35 °C, mas não ultrapassando 40°C.
- g) Guardar os 25 mL restantes da mistura no frasco de reação a 25°C por 48 horas para a titulação final, no tempo t_∞ , onde a reação é considerada completada. Nesta última titulação, o volume gasto de NaOH é denominado V_∞ .

Tratamento dos dados:

Cada experimento realizado em temperaturas distintas irá fornecer um conjunto de resultados que serão usados para completar uma tabela semelhante à tabela 1, mostrada abaixo. Com a tabela preenchida, o próximo passo é fazer, para cada temperatura, o gráfico $\ln(V_\infty - V_t) \times t$, onde t representa o tempo em que a alíquota foi colocada na água gelada. A partir deste gráfico, deve-se obter uma reta cujo coeficiente angular corresponde ao valor da constante de velocidade aparente, k' , como mostrado na equação (3). A obtenção dos valores de k' para diferentes temperaturas de reação nos permite determinar o valor da energia de ativação e da constante pré-exponencial da Lei Empírica de Arrhenius a partir da análise dos coeficientes angular e linear da reta obtida, isto é, o coeficiente angular corresponde à razão $-E_a/R$ e o coeficiente linear, a constante pré-exponencial. Para obtenção destes dados é necessário, portanto, construir o gráfico de $\ln k' \times 1/T$, onde T é a temperatura absoluta em Kelvin. Após preencher a tabela 2 você terá condições de realizar este gráfico facilmente.

Tabela 1. Tabela a ser preenchida em cada temperatura de reação.

Titulação	t/ s	V _t / mL	ln (V _t - V _∞)
1			
2			
3			
4			
5			

Tabela 2. Tabela a ser usado para obtenção do gráfico de ln k' x 1/T.

T / °C	T / K	k' s ⁻¹	T ⁻¹ / K ⁻¹	ln k'

CONCLUSÃO

O estudo da reação de hidrólise do acetato de etila nos permitiu avaliar, de acordo com o procedimento usado, a energia de ativação e a constante pré-exponencial para este processo. Neste tipo de experimento é importante que tenhamos um número considerável de dados experimentais para que não possamos cometer erros quanto ao valor da constante de velocidade obtido. É importante lembrar também que a constante obtida é k', como mostrado na equação (3). Já com relação a energia de ativação, um número superior de pontos poderia ser bastante útil. Porém, a idéia foi apenas obter uma estimativa do valor da energia de ativação.

RESUMO

Caro aluno, na aula de hoje você aprendeu como determinar a energia de ativação e a constante pré-exponencial A, da Lei Empírica de Arrhenius. A reação usada no experimento foi a hidrólise ácida de acetato de etila. Esta reação, em condições normais, é na verdade um equilíbrio químico entre as espécies: acetato de etila, água, ácido acético e etanol. Porém, devido a grande quantidade de água (solvente) no meio, bem como de concentração de íon H⁺, consideramos a reação como sendo uma reação dependente apenas da concentração de acetato de etila. Deste modo, a constante de velocidade obtida no experimento é na verdade uma constante k', relacionada conforme mostrado na equação (3) do texto. A obtenção dos valores de k' para diferentes temperaturas de reação nos permitiu determinar o valor da energia de ativação e da constante pré-exponencial da Lei Empírica de Arrhenius a partir da análise dos coeficientes angular e linear da reta





ATIVIDADES

Responda as seguintes questões:

1. Descreva e explique sucintamente o procedimento empregado neste experimento (descreva apenas o que foi feito). Qual a reação envolvida? Por que usamos a água gelada?
2. A partir dos dados experimentais obtidos explique como a informação desejada será obtida (constante de velocidade).
3. Explique o significado de V^∞ e de V_t ? Por que o podemos colocar no eixo das ordenadas $\ln(V^\infty - V_t)$ e garantir que o resultado obtido para o coeficiente angular é o da constante de velocidade?
4. Qual o significado da constante de velocidade obtida? Explique utilizando equações.
5. Proponha um mecanismo para a reação em questão.
6. Explique através de cálculos como seria obtido o gráfico de \ln [acetato de etila] x tempo. Use os dados de uma titulação como exemplo.
7. O volume de solução de NaOH fornece qual informação?
8. Poderíamos corrigir a concentração do acetato de etila com o tempo a partir do valor da constante de dissociação ácida do ácido acético ($pK_a = 4,76$). Isto é realmente necessário? Explique.
9. Por que não levamos em consideração a constante de dissociação do éster neste experimento?



PRÓXIMA AULA

Caro aluno, na próxima aula iremos aprender como extrair informações a partir de um experimento realizado em um espectrofotômetro. Até a próxima aula!

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; Físico-Química, vol. 1, 8ed., Editora LTC, São Paulo, 2008.
CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
MOORE, W. J.; Físico-química, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.