

**LABORATORIO DE FÍSICO-QUÍMICA**

***CINÉTICA DE LA SAPONIFICACIÓN DE  
UN ESTER***

Realizado por:

Chen, William  
C.I. : 16.113.714  
Díaz, Jennyfer  
C.I. : 15.518.763

Caracas, 10 de Mayo de 2004.

## INDICE

Introducción .....	1
Datos Experimentales .....	2
Resultados .....	4
Análisis de los resultados .....	7
Conclusiones .....	8
Bibliografía .....	9
Anexos .....	10

## SUMARIO

El objetivo principal de esta práctica es estudiar la cinética de la reacción de saponificación del Acetato de Etilo. Se desea determinar la constante cinética y el orden de la reacción: la saponificación a temperatura ambiente. Otros objetivos de la práctica son: determinar la energía de activación y factor de frecuencia, familiarizarse con la utilización del Ph-metro, y la medición de volumen y Ph como propiedades físicas con las que se puede calcular la concentración de un reactivo en cualquier instante durante una reacción química, y estudiar la rapidez con que se desarrolla la reacción analizando la influencia que tiene la temperatura sobre ella.

Se utilizó una solución de acetato de etilo 0,02N y, como medio básico, hidróxido de sodio 0,02N. Estos se hicieron reaccionar en un reactor por cargas con chaqueta de enfriamiento colocado sobre un agitador magnético. Para poder cuantificar la concentración en cada instante de la reacción se midió el Ph de la solución con el uso de un Ph-metro. Se calculó la conversión del Acetato de Etilo a partir del Ph, y con ella, la concentración a cada instante. Bajo la suposición de que esta es una reacción elemental de 2do orden, y como la alimentación fue equimolar, se calculó su constante cinética con el uso del método integral. El ajuste lineal de  $1/C_A$  vs  $t$ , que son los parámetros que establece para esta reacción el modelo utilizado, aportó una constante cinética de 1,931 l/mol\*min, la cual tiene un error asociado pequeño: 7,3%.

En la reacción se evidenció que la velocidad de la reacción disminuye a medida que los reactivos se agotan. Esto se notó en la disminución de la variación del Ph (por el agotamiento del NaOH que estaba reaccionando).

Con la realización de esta experiencia se ratificó que el método integral es una técnica muy buena para la verificación de la constante cinética de reacciones isotérmicas.

## INTRODUCCIÓN

En esta experiencia de laboratorio se estudió la cinética de la reacción de saponificación del acetato de etilo, para la cual se requiere determinar, a temperatura constante, el orden, la constante cinética de la reacción, el tiempo de vida media y el porcentaje de desviación respecto a la constante cinética teórica calculada para dicha reacción. Para ello se determina la variación del pH de la reacción en el transcurso del tiempo utilizando para ello un pH-metro. Esto se hace porque, al conocerse como varía alguna propiedad física en el tiempo de uno de los reactivos en la reacción, cuya concentración inicial sea conocida, se puede calcular la variación de la conversión de dicho reactivo, lo que a su vez permite determinar la variación de su concentración y que aplicando el método integral resulta en una ecuación cuya gráfica ajustada proporciona la constante cinética de la reacción y la confirmación del orden supuesto.

---

## DATOS EXPERIMENTALES

**Tabla 1: Tiempo de reacción y valores de pH durante la saponificación del acetato de etilo a 27 °C**

<b>t (min ± 0.1)</b>	<b>pH ± 0.01</b>
0	11,763
0,5	11,724
1	11,701
1,5	11,682
2	11,667
2,5	11,652
3	11,637
3,5	11,621
4	11,610
4,5	11,596
5	11,582
5,5	11,569
6	11,555
6,5	11,544
7	11,530
7,5	11,520
8	11,511
8,5	11,500
9	11,491
9,5	11,481
10	11,475
10,5	11,470
11,5	11,442
12,5	11,425
13,5	11,408
14,5	11,390
15,5	11,366
16,5	11,356
17,5	11,337
18,5	11,324
19,5	11,312

---

20,5	11,297
21,5	11,285
22,5	11,273
23,5	11,263
24,5	11,253
25,5	11,241
26,5	11,231
27,5	11,219
28,5	11,209
29,5	11,195
30,5	11,190
32,5	11,168
34,5	11,148
36,5	11,126
38,5	11,111
40,5	11,091
42,5	11,077
44,5	11,067
46,5	11,060
51,5	11,011
56,5	11,979
61,5	11,954
66,5	11,916
71,5	11,893
76,5	11,871
81,5	11,846
91,5	11,804
111,5	10,678
$\infty$	9,586

Nota: El último valor señalado en esta tabla se midió al día siguiente, y se tomó como el valor final para los cálculos.

## RESULTADOS

**Tabla 2: Tiempo de reacción e inverso de la concentración**

<b>t (min ± 0.1)</b>	<b>1/Ca</b>
0	50,000
0,5	51,864
1	53,030
1,5	54,034
2	54,853
2,5	55,698
3	56,569
3,5	57,529
4	58,208
4,5	59,096
5	60,011
5,5	60,887
6	61,859
6,5	62,644
7	63,674
7,5	64,430
8	65,126
8,5	65,998
9	66,728
9,5	67,559
10	68,068
10,5	68,497
11,5	71,008
12,5	72,624
13,5	74,315
14,5	76,194
15,5	78,852
16,5	80,015
17,5	82,322
18,5	83,978
19,5	85,568

---

20,5	87,641
21,5	89,374
22,5	91,176
23,5	92,735
24,5	94,348
25,5	96,359
26,5	98,101
27,5	100,277
28,5	102,166
29,5	104,932
30,5	105,957
32,5	110,714
34,5	115,426
36,5	121,094
38,5	125,289
40,5	131,356
42,5	135,965
44,5	139,460
46,5	142,016
51,5	162,913
56,5	180,233
61,5	196,558
66,5	227,941
71,5	252,326
76,5	281,088
81,5	322,917
91,5	430,556

Nota: al realizar los cálculos de ajuste de datos se decidió desechar los ocho últimos valores experimentales dado que estos se encontraban alejados de la tendencia.

GRÁFICO 1: 1/Ca VS t

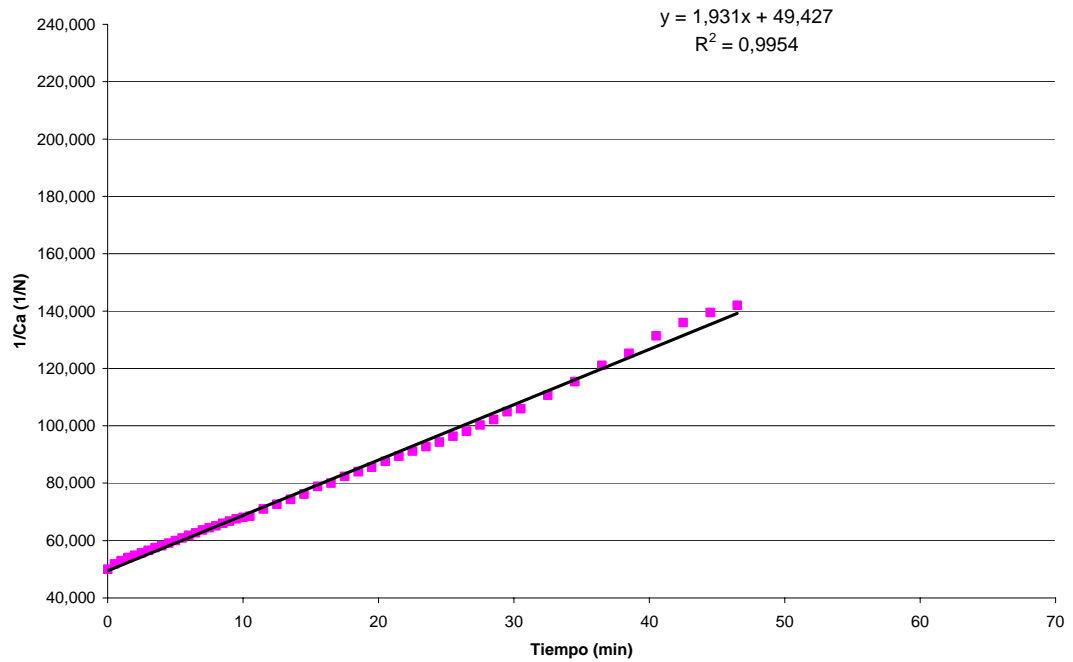


Tabla N° 3: Constante cinética y orden de reacción para la saponificación del acetato de etilo

Temperatura (T)	Constante Cinética Experimental ( $K_{EXP}$ )	Constante Cinética Teórica ( $K_{TEORICA}$ )	Porcentaje de desviación	Orden de la Reacción (n)	Tiempo de vida media
27 ° C	1,931 lt/mol*min	2,083 lt/mol*min	7,3%	Segundo orden	25,9 min

## ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En la *Tabla 4* y en el *Gráfico 2* se observa que la conversión para la saponificación del acetato de etilo aumenta progresivamente a lo largo del tiempo de reacción. Al principio lo hace de forma más pronunciada pero, durante el transcurso de la reacción, se va estabilizando a medida que se acerca al valor tope de la unidad. Este es el comportamiento típico de la conversión de un reactivo en una reacción isotérmica<sup>1</sup>.

Estos valores de conversión puntuales (*Tabla 4*) no son calculados a partir de los moles consumidos y alimentados, si no, a través de la medición de la actividad de los iones  $H^+$  o acidez del medio de reacción por medio de un pH-metro. Esto quiere decir, que es posible calcular la conversión de un reactivo en una reacción isotérmica a partir del seguimiento del cambio de una propiedad física o química, que sea aditiva y proporcional a la concentración y, por tanto, que varíe durante la reacción<sup>2</sup>.

Calculando la conversión puntual del NaOH, la cual es igual a la del acetato de etilo ya que la reacción es equimolar, se puede obtener el valor de la concentración puntual conociendo previamente la concentración inicial. Con los valores de concentración puntual de NaOH, que es el reactivo al cual se le hizo el seguimiento, se realiza el ajuste al modelo cinético de orden 2 (*Tabla 2* y *Gráfico 1*). No obstante, para ello, en el proceso de cálculo del mejor ajuste, se decidió desechar la información aportada por los ocho últimos valores medidos experimentalmente, dado que éstos se encontraban muy alejados de la tendencia esperada, y su único efecto era desmejorar el valor de la constante cinética. Se decidió eliminar estos puntos porque el término independiente del ajuste lineal debe ser igual a la concentración inicial del reactivo que se está siguiendo y, esto sólo se consiguió luego de descartar los datos mencionados.

En cuanto a los resultados obtenidos, estos fueron bastante satisfactorios ya que, al calcular la constante cinética, se obtuvo un porcentaje de desviación del 7,3% lo que indica que las condiciones para que se llevase a cabo la reacción fueron buenas, pero no las mas optimas ya que la temperatura a la que ocurrió la reacción no fue 30 °C si no 27 °C, lo que produce un porcentaje de desviación junto con la precisión de los instrumentos utilizados en la práctica.

---

## CONCLUSIONES

- La saponificación de acetato de etilo se ajusta al modelo cinético de orden 2, lo cual verifica que se puede relacionar la conversión puntual de los reactivos por medio de la variación del pH del medio de reacción.
  - Es posible calcular la conversión de un reactivo en una reacción isotérmica a partir del seguimiento del cambio de una propiedad física o química, que sea aditiva y proporcional a la concentración y, por tanto, que varíe durante la reacción, como es el caso del pH.
  - El incremento de la temperatura a la cual se va a llevar a cabo una reacción isotérmica aumenta la velocidad de reacción de la misma. Esto se ve reflejado en valores mayores de la constante cinética para temperatura más elevadas.
-

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LEVENSPIEL, Octave. "Chemical Reaction Engineering", 3° edición. John Wiley & Sons. USA, 1999. 668pp.
- (2) BARROW, Gordon. "Química Física", 2° edición, vol.2. Edit. Reverté S.A.. Barcelona, España, 1968. 893pp.

Otras consultas realizadas:

- CASTELLAN, Gilbert. "Fisicoquímica", 2° edición. Addison Wesley Longman. México, 1987. 1057pp.
  - CROCKFORD, H. D. y Samuel Knight. "Fundamentos de Fisicoquímica". 1° edición en español de la 2° edición en inglés. Compañía Editorial Continental, SA. México, 1978. 469pp.
-

## ANEXOS

### ***Deducción del modelo cinético***

Para volumen y temperatura constante durante la reacción:

$$\frac{dCa}{dt} = -k \cdot Ca^n$$

- Ca:** Concentración puntual del reactivo **a**  
**t:** Tiempo  
**k:** Constante cinética de la reacción  
**n:** Orden de la reacción

#### **Orden uno (n=1)**

$$\frac{dCa}{Ca} = -k \cdot dt$$

Integrando la expresión:

$$\ln(Ca) = -k \cdot t + \ln(Ca_0)$$

**Ca<sub>0</sub>:** Concentración inicial del reactivo **a**

#### **Orden dos (n=2)**

$$\frac{dCa}{Ca^2} = -k \cdot dt$$

Integrando la expresión:

$$\frac{1}{Ca} = k \cdot t + \frac{1}{Ca_0}$$

---

## **Cálculos para la saponificación del acetato de etilo**

### **Conversión puntual**

$$x = \frac{pH - pH_0}{pH_\infty - pH_0}$$

**x:** Conversión puntual

**pH<sub>0</sub>:** pH inicial

**pH<sub>∞</sub>:** pH final

### **Concentración de NaOH puntual**

Como el volumen del reactor es constante tenemos

$$Ca = Ca_0(1 - x)$$

**Ca:** Concentración puntual del reactivo **a**

**t:** Tiempo

**k:** Constante cinética de la reacción

**n:** Orden de la reacción

**Ca<sub>0</sub>:** Concentración inicial del reactivo **a**

### **Tiempo de vida media**

Como la reacción de acetato de etilo es de segundo orden:

$$t_{mexp} = \frac{1}{k_{exp} * C_{A0}}$$

Donde:

**T<sub>mexp</sub>** : Tiempo de vida media experimental (min)

**K<sub>exp</sub>** : Constante cinética experimental (lt/mol\*min)

---

$C_{A0}$  : Concentración inicial (mol/l)

$$t_{m\text{exp}} = \frac{1}{1,931 * 0,02}$$

$$t_{m\text{exp}} = 25,9 \text{ min}$$

**Constante teórica a partir de la Ecuación de Arrhenius**

$$k_{\text{TEO}} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right)$$

$k_{\text{TEO}}$ : Constante cinética teórica

$A_0$ : Factor de frecuencia ( $16,6 * 10^6$  l/mol\*s)

$Ea$ : Energía de activación de la reacción (11,3 Kcal/molK)

$R$ : Const. Universal de los gases ( $1,987 * 10^{-3}$  Kcal/mol k)

$T$ : Temperatura de la reacción (300 °K)

$$k_{\text{TEO}} = 16,6 * 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{11,3}{1,987 * 10^{-3} * 300}\right)$$

$$k_{\text{TEO}} = 3,472 * 10^{-2} \text{ l/mol} * \text{s} = 2,083 \text{ l/mol} * \text{min}$$

**Porcentaje de desviación<sup>1</sup>**

$$\%_{\text{DESVIACIÓN}} = \frac{k_{\text{TEO}} - k_{\text{EXP}}}{k_{\text{TEO}}} * 100$$

$k_{\text{TEO}}$  : Constante Cinética Teórica

$k_{\text{EXP}}$  : Constante cinética experimental<sup>1</sup>

$$\%_{\text{DESVIACIÓN}} = \frac{2,083 - 1,931}{2,083} * 100$$

$$\%_{\text{DESVIACIÓN}} = 7,3\%$$

---

## Resultados intermedios

**Tabla N° 4 : Conversión puntual para la saponificación del acetato de etilo**

<b>t (min ± 0.1)</b>	<b>X</b>
0	0,00
0,5	0,04
1	0,06
1,5	0,07
2	0,09
2,5	0,10
3	0,12
3,5	0,13
4	0,14
4,5	0,15
5	0,17
5,5	0,18
6	0,19
6,5	0,20
7	0,21
7,5	0,22
8	0,23
8,5	0,24
9	0,25
9,5	0,26
10	0,27
10,5	0,27
11,5	0,30
12,5	0,31
13,5	0,33
14,5	0,34
15,5	0,37
16,5	0,38
17,5	0,39
18,5	0,40
19,5	0,42
20,5	0,43
21,5	0,44

---

22,5	0,45
23,5	0,46
24,5	0,47
25,5	0,48
26,5	0,49
27,5	0,50
28,5	0,51
29,5	0,52
30,5	0,53
32,5	0,55
34,5	0,57
36,5	0,59
38,5	0,60
40,5	0,62
42,5	0,63
44,5	0,64
46,5	0,65
51,5	0,69
56,5	0,72
61,5	0,75
66,5	0,78
71,5	0,80
76,5	0,82
81,5	0,85
91,5	0,88
111,5	1,00

GRAFICO 2: CONVERSIÓN VS TIEMPO

