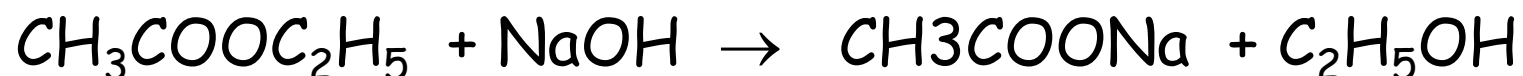


**DETERMINACIÓN
CONDUCTIMÉTRICA DE LA
CONSTANTE DE VELOCIDAD
PARA UNA CINÉTICA DE
SAPONIFICACIÓN**

OBJETIVO

Determinación del orden total y la constante de velocidad de la reacción de saponificación del acetato de etilo en medio básico mediante conductimetría.



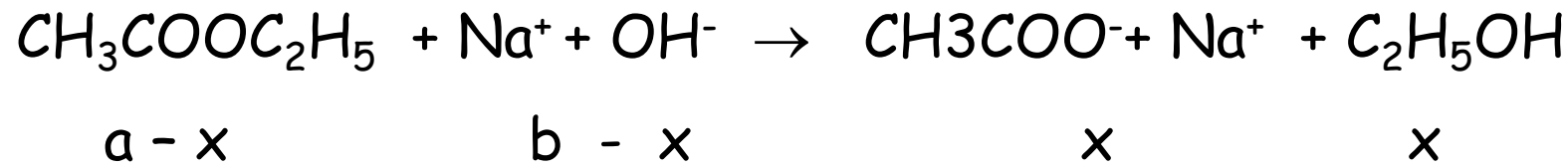
$$v = - \frac{d[\text{NaOH}]}{dt} = \frac{d[x]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^n [\text{NaOH}]^m$$

1.- ¿Porqué por conductimetría?

2.- ¿Cómo se determina el orden total sin determinar los órdenes parciales respecto a la sosa y al acetato de sodio?

1.- ¿Porqué por conductimetría?

¿Porqué cambia la conductividad?



$$a = [\text{AcEt}]_0$$

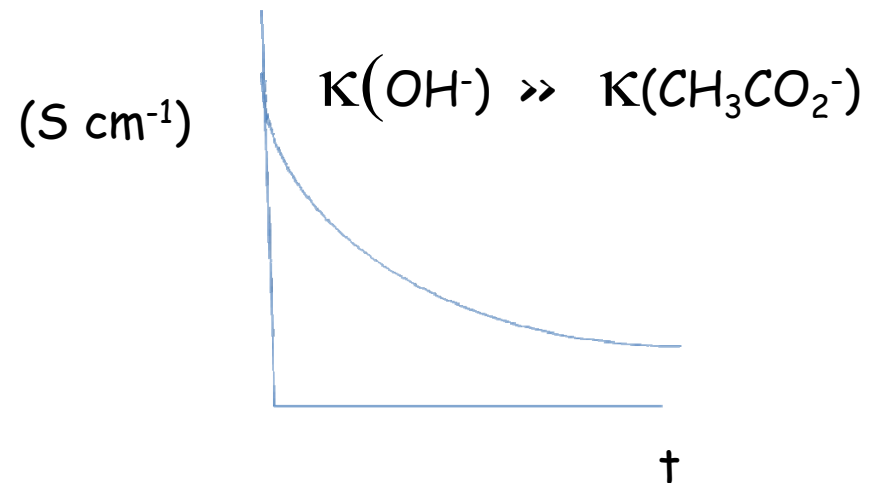
$$b = [\text{NaOH}]_0$$

$$[\text{Na}^+] = b - x + x = b = \text{cte}$$

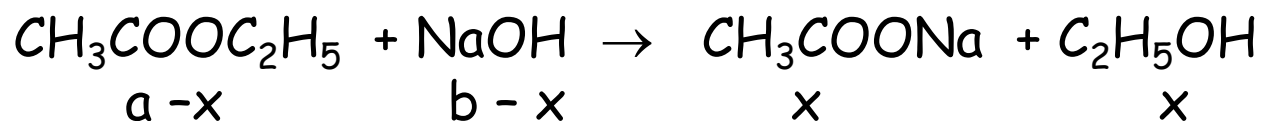
$$[\text{OH}^-] = b - x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$$

$$[\text{iones}] = [\text{Na}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = b - x + x + b - x + x = 2b = \text{cte}$$



2.- ¿Cómo se determina el orden total?



$$v = -\frac{d[\text{NaOH}]}{dt} = \frac{d[x]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^n [\text{NaOH}]^m$$

$$[\text{Na}^+] = b - x + x = b = \text{cte} \quad \frac{d[x]}{dt} = k [a - x]^n [b - x]^m$$

$$[\text{OH}^-] = b - x$$

Orden total

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x \quad \frac{d[x]}{dt} = k [a - x]^{m+n} = k [a - x]^r$$

$$[\text{iones}] = [\text{Na}^+] + [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = b - x + x + b - x + x = 2b = \text{cte}$$

Si $r = 1$

$$\text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{a-x}{a} = -k t$$

Si $r = 2$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k t$$

¿Cómo relacionamos la concentración con la conductividad?

$$x = a \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_f}$$

κ_0 a la conductividad específica inicial de la disolución.

κ_t a la conductividad específica de la disolución en el tiempo t.

κ_f a la conductividad específica final de la disolución.

x = concentración de reactivo que ha reaccionado en el tiempo t

a = concentración inicial de reactivos

Demostrar la ecuación (Cuestión 1)

ORDEN 1

$$\text{Ln} \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{a-x}{a} = -k t$$

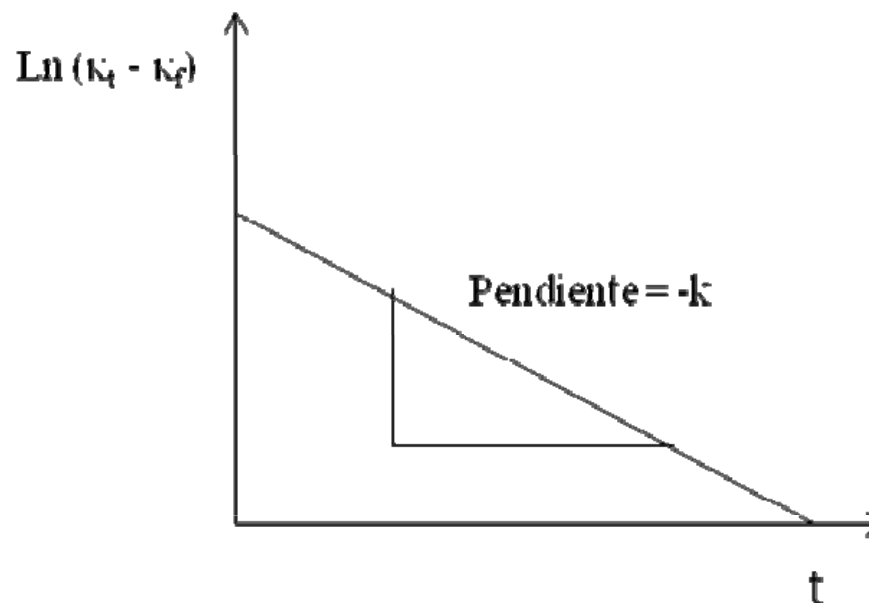
$$x = a \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_f}$$



$$\text{Ln} \frac{\kappa_t - \kappa_f}{\kappa_0 - \kappa_f} = -k t$$

Demostrar (Cuestión 2)

$$\text{Ln} (\kappa_t - \kappa_f) = \text{Ln} (\kappa_0 - \kappa_f) - k t$$



ORDEN 2

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k t$$

$$x = a \frac{K_0 - K_t}{K_0 - K_f}$$

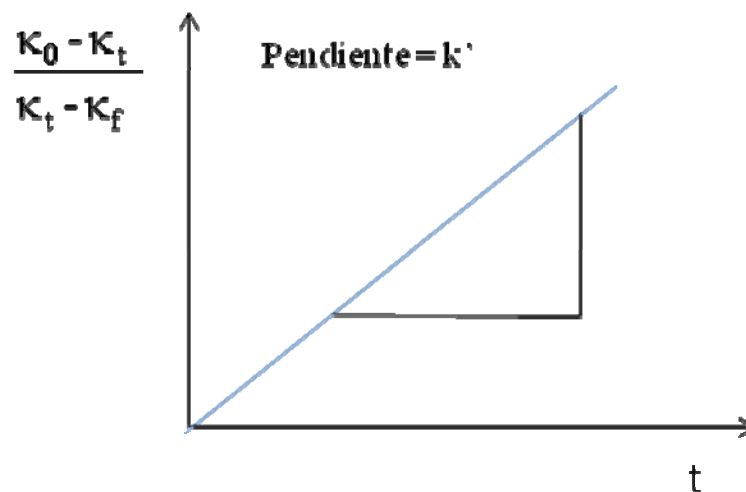


Demostrar (Cuestión 2)

$$\frac{K_0 - K_t}{K_t - K_f} = a k t$$

$$k' = k a$$

$$\frac{K_0 - K_t}{K_t - K_f} = k' t$$



Procedimiento experimental

1. Conectar el baño termostático a 25°C.

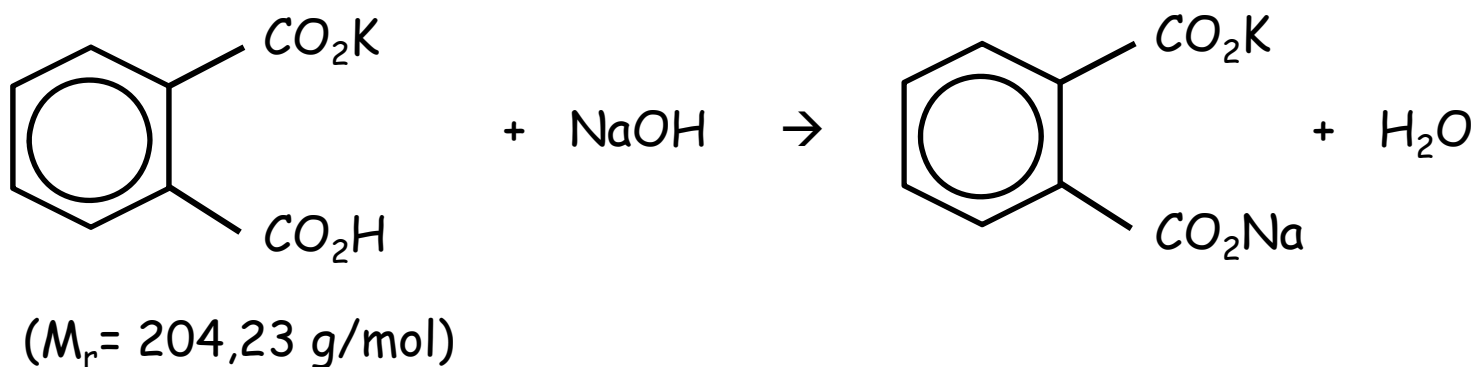
¿Porqué?

PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Preparar 250 mL de disolución de NaOH 0.1M.

¿Qué hacemos con esta disolución?

Valorar esta disolución con ftalato ácido de potasio y determinar la concentración de sosa.



VALORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE NaOH

¿Qué masa de HFt utilizamos en la valoración?
Supongamos que queremos gastar 20 mL de NaOH?

$$[\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{HFt}}}{M_r}$$

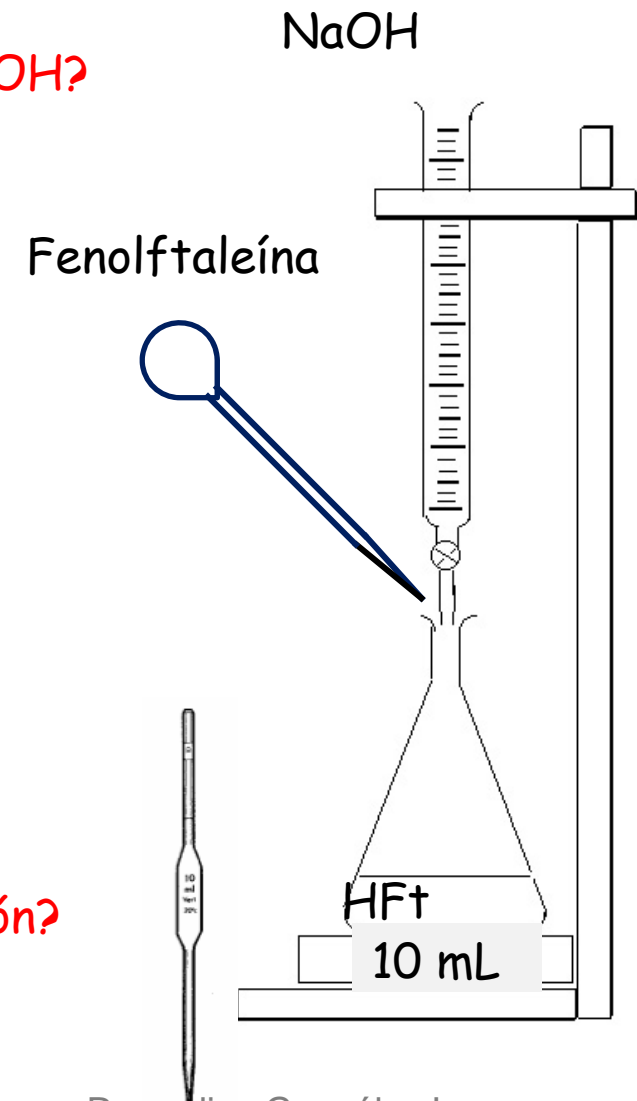
¿Qué volumen de agua utilizaremos para disolver el ftalato?

¿Cómo será el pH en el punto de equivalencia?

¿Qué indicador utilizamos?

¿Qué volumen de sosa se gastará en la valoración?

¿Cuántas valoraciones hacemos?

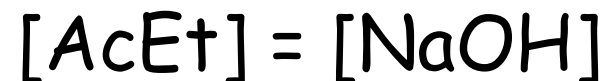


Una vez valorada la disolución de NaOH
¿Qué hacemos?

Preparar la disolución de acetato de etilo

¿De qué concentración y porqué?

$$a = b \quad \frac{d[x]}{dt} = k [a - x]^n [b - x]^m = k [a - x]^{n+m} = k [a - x]^r$$



Ya tenemos los reactivos ¿Qué hacemos a continuación?

¿mezclamos estas disoluciones y comienza la reacción?

Preparar las restantes disoluciones.

¿Qué disoluciones vamos a utilizar para la mezcla reactiva?

- 50 mL de disolución de AcEt 0.02 M.

- 50 mL de disolución de NaOH 0.02 M.

¿Estas disoluciones deben ser exactamente 0.02 M.

¿Qué volumen de sosa y acetato de etilo 0.1M necesitamos para preparar las disoluciones de la mezcla de reacción?



10 mL

¿Qué otras disoluciones necesitamos preparar?

¿Qué conductividades debemos medir para poder seguir la evolución de la concentración en función del tiempo?

$$X = a \frac{K_0 - K_t}{K_0 - K_f}$$

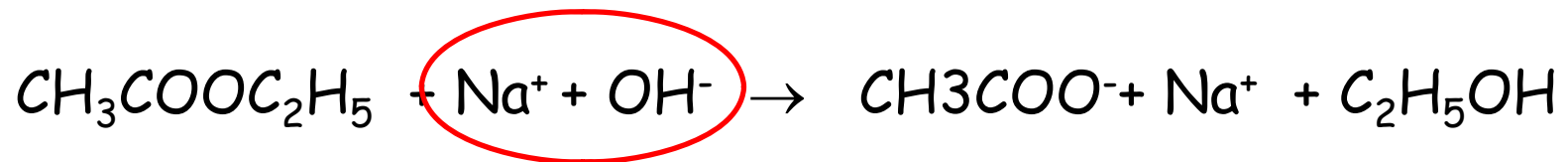
κ_0 a la conductividad específica inicial de la disolución.

κ_t a la conductividad específica de la disolución en el tiempo t.

κ_f a la conductividad específica final de la disolución.

¿Cómo simulamos las condiciones iniciales y finales?

¿Qué iones contribuyen a la conductividad inicial?



¿De qué concentración será la disolución de sosa y qué volumen prepararemos?

100 mL de disolución de NaOH 0.01 M.

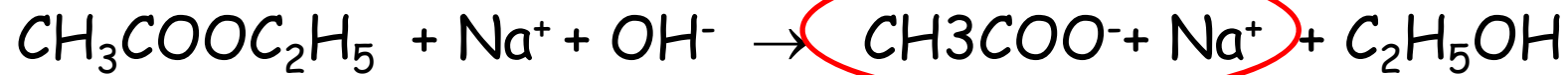
¿Será realmente 0.01M? ¿Qué volumen de sosa 0.1M? utilizaremos para preparar esta disolución?

¡ El mismo volumen que para preparar 50 mL 0.02M !

10 mL



¿Qué iones contribuyen a la conductividad final?



¿De qué concentración será la disolución de acetato de sodio y qué volumen prepararemos?

100 mL de disolución de NaAc de concentración lo más parecida a la concentración de la disolución de NaOH preparada en el apartado anterior.

¿Cuándo podremos determinar cuanto acetato sódico debemos pesar para preparar esta disolución?

Una vez preparadas las disoluciones ¿Qué conductividades vamos a medir?

κ_0 conductividad inicial de la mezcla reactiva

κ_t conductividad de la mezcla de reacción a un tiempo t .

κ_f conductividad una vez la reacción ha transcurrido completamente.

OJO conectar el conductímetro!

¿Cómo y donde mediremos las conductividades?

En el baño termostático (erlenmeyers de 100 mL con tapón):

- Mezcla de reacción: 50 mL NaOH 0.02 M y 50 mL AcEt 0.02 M
- Condiciones iniciales, 100 mL NaOH 0.01 M .

¿De qué disolución mediremos primero la conductividad y porqué?

Medida de κ_0 :

¿Qué destacaría en la medida de esta conductividad?

- Equilibrio térmico (aproximadamente 15 minutos)
- Lavar la célula de conductividad varias veces con agua desionizada .
- SECAR la celda.
- Medir la conductividad de la disolución 0.01 M de NaOH.
(Realizar la medida varias veces).

Todas las medidas se efectuarán a 25°C, es decir DENTRO DEL BAÑO.

¿Qué conductividad mediría a continuación?

¿Qué destacaría en la medida de esta conductividad?

Medida de κ_t :

- NaOH 0.02M sobre la disolución 0.02M de AcEt.
- Agitar fuerte.
- Conectar el cronómetro
- Lavar la célula varias veces con agua, secarla, introducirla en la disolución, agitarla la celda sin golpearla.
- Medir la conductividad de la disolución lo más pronto posible.
- Sin sacar la celda de la disolución medir la conductividad a los diferentes intervalos de tiempo.

¿Qué conductividad mediría a continuación?

¿Qué destacaría en la medida de esta conductividad?

Medida de k_f :

- Introducir la disolución de NaAc en el baño termostático (equilibrio térmico)
- Lavar y secar la célula de conductividad
- Realizar la medida varias veces.

¿Qué diferencias destacaríais en la medida de la conductividad respecto al procedimiento seguido en la experiencia anterior “determinación del pK del ácido acético”?

Calibrado del conductímetro

$$\kappa = L \text{ cte}$$

$$\rightarrow L = \kappa / \text{cte}$$

$$\kappa' = L \text{ cte}'$$

$$\kappa' = \text{cte}' \kappa / \text{cte} = f \kappa$$

$$f = \text{cte}' / \text{cte}$$

$$X = a \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_f}$$

$$x = a \frac{(f \kappa_0) - (f \kappa_t)}{(f \kappa_0) - (f \kappa_f)} = a \frac{(\kappa_0 - \kappa_t) f}{(\kappa_0 - \kappa_f) f} = a \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_f}$$

CONDUCTIVIDAD DEL DISOLVENTE

$$x = a \frac{(K_0 - K_{dte}) - (K_t - K_{dte})}{(K_0 - K_{dte}) - (K_f - K_{dte})} =$$

$$a \frac{K_0 - K_{dte} - K_t + K_{dte}}{K_0 - K_{dte} - K_f + K_{dte}} = a \frac{K_0 - K_t}{K_0 - K_f}$$