

CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y CALOR DE REACCION

PARA EL SISTEMA: ACIDO ACETICO, ALCOHOL ETILICO,

ACETATO DE ETILO Y AGUA

oooooooooooo Trabajo de tesis presentado por el
señor ALBERTO A. TOMAGHELLI para optar al grado
de doctor en química. ooooooooooooooooooooooooooooo

El presente tra-
bajo ha sido realiza-
do en el laboratorio
"E.J.Poussart" de es-
ta Facultad.

Tesis de



P A D R I N O D E T E S I S

D O C T O R A R T U R O M E N N U C C I

Señores Profesores:

Cumpliendo disposiciones reglamentarias dejo a vuestro acertado juicio mi primer trabajo de investigación que es a la vez mi tesis.

Agradezco a todos y en especial al doctor Arturo Mennucci, la enseñanza que tan sabiamente han sabido impartirme.

A M I S P A D R E S

S U M A R I O

I. PREPARACION Y CONTROLOR DE LOS REACTIVOS

II. PREPARACION DE LOS SISTEMAS: ACIDO ACETICO - ALCOHOL ETILICO
Y ACETATO DE ETILO - AGUA

III. EQUILIBRIO DE LOS SISTEMAS A 100° C Y 150° C

IV. CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y DE LOS CALORES DE
REACCION

V . ANALISIS DE LOS RESULTADOS

VI. CONCLUSIONES

Desde los clásicos trabajos de Berthelot y Péan de Saint Gilles (1) la mayoría de los autores (2) se inclinan a tomar como nulo el calor de la reacción de esterificación del alcohol etílico por el ácido acético según la ecuación:



Ley del desplazamiento del equilibrio

Si se calcula dicho calor de reacción en base a los calores de combustión de los reactivos y productos de la reacción teniendo en cuenta los datos que suministra la bibliografía al respecto, hallamos que oscila alrededor de cero obteniéndose unas veces valores positivos y en otros casos valores negativos como ilustran los siguientes ejemplos:

Calores de combustión en Cal/Mol			Calor de reacción calculado	Observaciones
CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COO.C ₂ H ₅		
209.4	327.6	536.9	♦ 0.1 Cal	20°C. 1 atm (3)
208.6 (4)	326.6 (5)	538.0 (6)	• 2.8 "	25°C. 1 atm
209.6	326.1	537.4	• 1.7 "	(7)

Quando se calcula el calor de la reacción en la forma indicada, debe tomarse para los calores de combustión, los valores respondientes a las temperaturas a las cuales se ha estudiado el equilibrio. Como no se dispone de tales valores, pueden calcularse a partir de los conocidos determinados a temperatura ambiente y pre

sión atmosférica normal, mediante la conocida fórmula de Kirckhoff:

$$\frac{d w}{d T} = \sum_r C_p - \sum_p C_p,$$

donde con $\frac{d w}{d T}$ se expresa la variación del calor de reacción (de combustión en estecaso) por grado de temperatura y con $\sum_r C_p$ y $\sum_p C_p$ se denotan las sumas de los calores específicos a presión constante de los reactivos y productos de reacción, respectivamente.

Para las sustancias de nuestro caso se han tomado los siguientes valores:

		<u>Cp (medio entre 20 y 100°C)</u>	<u>Cp (medio entre 20 y 150°C)</u>
CH ₃ COOH	(8)	31.34	32.73
C ₂ H ₅ O H	(8)	32.98	35.93
CH ₃ COOC ₂ H	(8)	44.30	45.88
H ₂ O	(9)	18.04	18.22
CO ₂	(8)	9.58	9.71
O ₂	(8)	6.98	7.00

$\frac{d w}{d T}$ expresado en Cal/ Mol./°C resulta:

	<u>Medio entre 20 y 100° C</u>	<u>Medio entre 20 y 150° C</u>
CH ₃ COOH	- 0.00994	- 0.00913
C ₂ H ₅ O H	- 0.01936	- 0.01715
CH ₃ COOC ₂ H ₅	- 0.03228	- 0.03084

El cálculo conduce a los siguientes resultados, correspondientes a los tres casos considerados anteriormente:

Temperatura	Calores de combustión en Cal/mol.			Calor de reacción
	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COO.C}_2\text{H}_5$	
(3) 20° C	209.4	327.6	536.9	0.1 Cal
100° C	208.6	326.1	534.3	0.4 "
150° C	208.2	325.4	532.9	0.7 "
20° C	208.6 (4)	326.6(5)	538.0 (6)	- 2.8 "
100° C	207.8	325.1	535.4	- 2.5 "
150° C	207.4	324.4	534.0	- 2.2 "
(7) 20° C	209.6	326.1	537.4	- 1.7 "
100° C	208.8	324.6	534.8	- 1.4 "
150° C	208.4	323.9	531.4	- 1.1 "

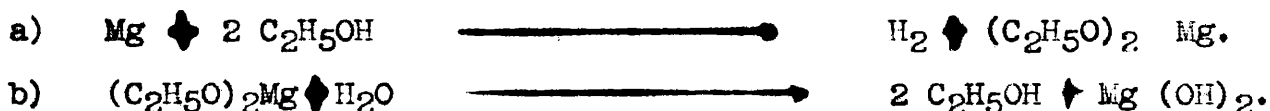
Como se ve, subsiste la indeterminación. Por esta razón se ha investigado la posibilidad de calcular el calor de reacción midiendo las constantes de equilibrio a dos temperaturas distintas. Se estudian las reacciones de esterificación y saponificación, midiendo las constantes para sistemas en que las concentraciones de alcohol etílico y ácido acético y acetato de etilo y agua ofrecen un amplio margen de variación.

En los capítulos siguientes se exponen las condiciones experimentales y los resultados obtenidos.

I. PREPARACION Y CONTROLOR DE LOS REACTIVOS

A) ALCOHOL ETILICO ANHIDRO

Para su obtención se ha seguido el método indicado por Hakon L~~und~~ y Jarmik Bjerrum (10) el cual está basado en las reacciones siguientes:



En un balón de dos litros al que se le adapta un refrigerante a reflujo y una ampolla de decantación, se colocan 5 gramos de cinta de magnesio cortada en trozos pequeños, 50-75 c³ de alcohol etílico absoluto (99% aproximadamente) y 0.5 gramos de iodo. Calentando el balón con mechero Bunsen, intercalando una tela metálica con amianto, se produce un vivo desprendimiento de hidrógeno a medida que el iodo desaparece. El calentamiento debe continuarse hasta casi total transformación del magnesio en etilato de magnesio, se le añade entonces 900 c³ de alcohol absoluto y se continúa a reflujo durante 30 minutos. Finalmente se destila recogiendo los 400 c³ intermedios.

El producto obtenido acusó una densidad determinada por picnómetro a ^{15°} /4°C de 0.79438.

B) ACIDO ACETICO

Se utilizó ácido acético glacial para análisis, cuya

riqueza evaluada volumétricamente con solución $N/10$ de hidróxido de bario e indicador fenolftaleína resultó ser de 99.25 % en peso.

C) ACETATO DE ETILO

El acetato de etilo se preparó siguiendo el método de Rozh dest~~ada~~, Pukirev y Longincv (11) que comprende los siguientes pasos:

1) Se calienta durante una hora, en baño de agua, una mezcla de 1000g. de ácido acético glacial puro, 950-975g de alcohol e tílico de 96° y 112.5 g de ácido sulfúrico puro, colocados en un balón provisto de refrigerante a reflujo. Luego se destila y recoge el producto que pasa a 73° C.

2) El éster impuro obtenido se calienta en baño de agua a 80° C y se le deja llegar desde una ampolla de decantación, a medida que destila, 800 g. de agua por cada 1000 g. de éster. La destilación se detiene ahora a 71° C.

3) El producto así obtenido se le somete a cinco lavados con agua, iniciando con 100 c³ de agua y en cada lavado siguiente se resta del anterior 20 c³ de agua.

4) Se seca el producto por dos veces consecutivas por medio de carbonato de potasio anhidro previamente calcinado.

5) Una vez seco se destila fraccionadamente recogiendo el producto que pasa entre 76.8° - 77.3° C.

Las fracciones restantes se someten a nuevos lavados secados separándose por fraccionamiento nuevas cantidades de es

El acetato de etilo así obtenido acusó los siguientes dtos físicos:

Densidad a 15/4°C ● 0.90739

Punto de ebullición a 760 mm ● 76.9° C

Indice de refracción $[n]_D^{20^\circ C}$ ● 1.3712

D) A G U A

valoración gravimétrica

Se utilizó agua bidestilada.

I. PREPARACION DE LOS SISTEMAS, ACIDO ACETICO
ALCOHOL ETILICO Y ACETA O DE ETILO - AGUA.

Para el estudio de la reacción de esterificación se prepararon ocho sistemas, variando la relación molecular de los reactivos como indica el siguiente cuadro:

Sistema N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Moles de CH ₃ COOH	1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Moles de C ₂ H ₅ OH	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2

La mezcla del ácido acético y el alcohol etílico fue hecha en una ampolla de vidrio de unos 100 c³ de capacidad que tiene dos tubuladuras con sus respectivas llaves (figura A.). Comprobado un cierre perfecto en las llaves se extrae el aire de la ampolla por medio de una bomba de vacío y se pesa.

Para introducir el líquido se llena con el mismo la porción a del tubo y se abre con mucho cuidado la llave. La disposición interna permite la entrada del líquido; es necesario cuidar que el conducto de la llave quede lleno de líquido, con lo que se asegura que no ha entrado aire.

Operando en la forma indicada se evita el error que ocasiona el peso del volumen de aire desplazado por el líquido que se introduce y por los vapores del mismo, cuando estas operaciones se efectúan en recipientes a la presión atmosférica.

Para el caso de la reacción de saponificación se prepararon ocho sistemas de acuerdo a las siguientes concentraciones:

Sistema N°	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
Moles de CH ₃ COO.C ₂ H ₅	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Moles de H ₂ O	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2

En la preparación de las mezclas de acetato de etilo y agua se debe tener en cuenta que tratándose de líquidos no miscibles en las relaciones moleculares utilizadas, requiérese previamente homogeneizar estos sistemas lo que se logra manteniéndolas a la temperatura de 100° C. durante un tiempo que varía, según los sistemas, desde 36 horas para el 1' hasta 180 horas para los 7' y 8'.

Estas mezclas no es posible obtenerlas en la ampolla utilizada para los sistemas de la reacción de esterificación, debido a que como se requiere elevar la temperatura para facilitar la hidrólisis y con ello la miscibilidad de los reactivos, se origina una fuerte presión interna por los vapores de acetato de etilo y agua que desplaza las llaves de paso con la pérdida consiguiente de los reactivos. Para obviar este inconveniente se utiliza una ampolla como indica la figura B.

Una vez limpia y seca se cierra al soplete en uno de estrangulamientos; adáptase luego al otro tubo uno de goma para vacío y en el extremo libre de éste un tubo de vidrio; el cierre se logra mediante una pinza a tornillo.

Se extrae el aire e introducen los líquidos como ya se indicó. Por último se cierra al soplete en el lugar del estrangulamiento, teniendo la precaución durante esta operación de abrir la llave de manera que el aire entre lentamente; con ello se logra arrastrar los vapores de la porción b al interior de la ampolla a la vez que se evita la salida de los mismos al exterior.

Una vez llena y cerrada como queda indicado, se coloc

la estufa a 100° C, hasta homogeneización. Así preparadas las mezclas se cargan los tubos de reacción determinando por pesada la cantidad en cada uno.

Todo el material de vidrio utilizado en estas operaciones fué "Pyrex" americano adoptado previo ensayo realizado con varios tipos de vidrios para establecer la alcalinidad que ceden al agua a temperaturas elevadas. Su comportamiento resulta ser similar al del vidrio "Jena" y la alcalinidad cedida a las temperaturas de la experiencia puede considerarse despreciable.

figura A

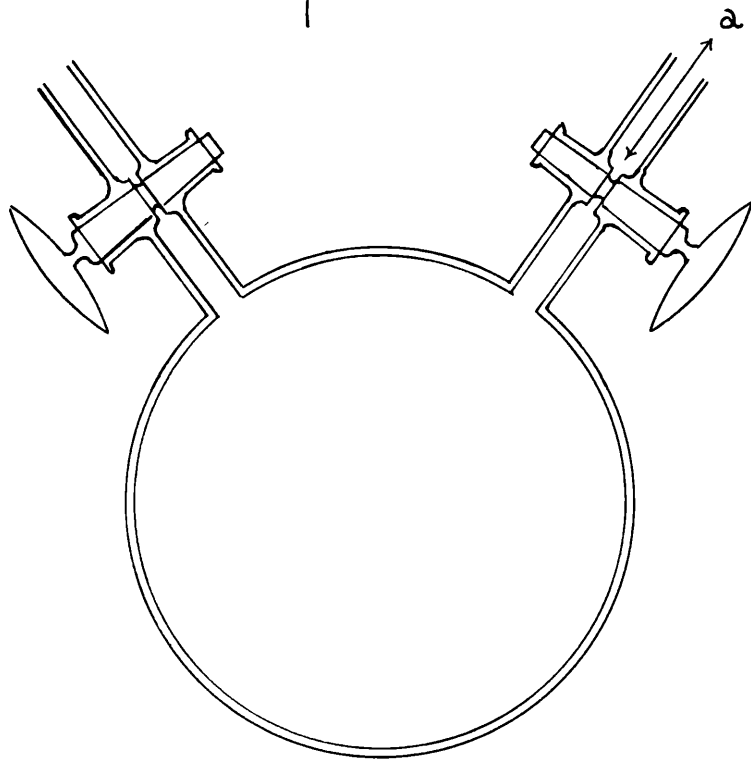
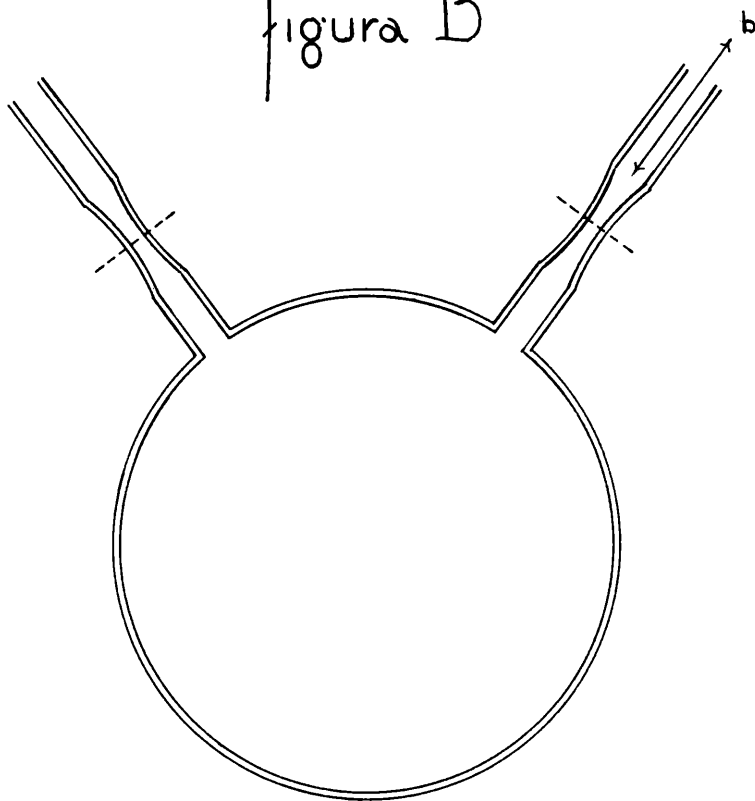


figura B



II. EQILIBRIO DE LOS SISTEMAS A 100° C Y 150° C

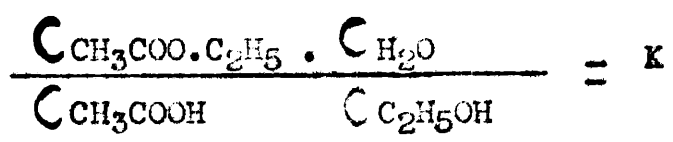
CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y DE
LOS CALORES DE REACCION

Se utilizó una estufa a gas con termoregulador que aseguraba una variación máxima de 1° C, para las dos temperaturas utilizadas, a saber 100° y 150° C.

Para la temperatura de 100° C, se mantuvieron los tubos de reacción durante 500 horas y para la serie de 150° C durante 320 horas. Retirados de la estufa, se evaluó inmediatamente el ácido acético, restante en la reacción de esterificación y originado en la de saponificación, utilizando solución ^N/10 de hidróxido de bario y fenoltaleína como indicador.

Los resultados se hallarán en los cuadros que figuran a continuación.

Tanto para la reacción de esterificación como par saponificación el valor de la constante de equilibrio K, se calculó con la fórmula:



de manera que en ambos casos los valores obtenidos corresponden la reacción de esterificación.

REACCION DE ESTERIFICACION

100% C

500 horas

Sistema	Composición inicial						CH ₃ COOH Final	Composición final				Constante de equilibrio	K Promedio
	En gramos			En moles				En moles					
	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O		CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O		
1	0.4092	2.8459	0.0031	0.0991	0.8983	0.0025	0.0327	0.0079	0.8073	0.0912	0.0930	1.33	
"	0.4139	2.8788	0.0031	0.0991	0.8983	0.0025	0.0337	0.0081	0.8076	0.0910	0.0933	1.30	1.26
"	0.4282	2.9792	0.0032	0.0991	0.8983	0.0025	0.0363	0.0076	0.8239	0.0831	0.0854	1.13	
"	0.4130	2.8721	0.0031	0.0991	0.8983	0.0025	0.0341	0.0082	0.8076	0.0909	0.0933	1.28	
"	0.7887	2.5572	0.0060	0.1903	0.8049	0.0048	0.0827	0.0199	0.6345	0.1704	0.1752	2.38	2.86
"	0.7885	2.5568	0.0060	0.1903	0.8049	0.0048	0.0824	0.0200	0.6342	0.1704	0.1754	2.37	
3	1.2227	2.2403	0.0093	0.2928	0.6998	0.0074	0.2051	0.0491	0.4561	0.2437	0.2511	2.73	2.83
"	1.2157	2.2273	0.0092	0.2928	0.6998	0.0074	0.2036	0.0490	0.4561	0.2438	0.2511	2.74	
4	1.2148	1.4446	0.0092	0.3883	0.6020	0.0097	0.2868	0.0918	0.3040	0.2969	0.306	3.26	3.23
"	1.2186	1.4490	0.0092	0.3883	0.6020	0.0097	0.2897	0.0923	0.3057	0.2956	0.3061	3.21	
5	1.5218	1.2098	0.0115	0.4849	0.5028	0.0122	0.5075	0.1617	0.1796	0.3233	0.3354	3.73	3.73
"	1.5451	1.2284	0.0117	0.4849	0.5028	0.0122	0.5150	0.1616	0.1796	0.3233	0.3355	3.74	
6	1.8381	0.9722	0.0139	0.5831	0.4023	0.0146	0.8556	0.2714	0.0906	0.3116	0.3264	4.14	4.16
"	1.8498	0.9779	0.0139	0.5831	0.4023	0.0146	0.8596	0.2710	0.0898	0.3123	0.3269	4.19	
7	1.4255	0.4818	0.0107	0.6820	0.3060	0.0172	0.8806	0.4212	0.0402	0.2607	0.2779	4.28	4.29
"	1.4560	0.4921	0.0110	0.6820	0.3006	0.0172	0.8977	0.4200	0.0403	0.2613	0.2784	4.30	
8	1.4788	0.2868	0.0112	0.7824	0.1979	0.0197	1.1298	0.5966	0.0130	0.18	0.6	4.89	
"	1.5231	0.2954	0.0115	0.7824	0.1979	0.0197	1.1648	0.5972	0.0139	0.1851	0.638	4.54	

En mano

REACCIO DE ESTERIFICACION

Sistema	150° C						320 horas						Constante de equilibrio	K
	Composicion Inicial			CH ₃ COOH			Composicion final			Constante de equilibrio	K			
	En gramos			En moles			Final	En moles						
	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O					
1	0.4240	2.9492	0.0032	0.0991	0.8983	0.0025	0.02334	0.0055	0.8045	0.0938	0.0962	2.05		
"	0.4084	2.8405	0.0031	0.0991	0.8983	0.0025	0.0229	0.0055	0.8055	0.0937	0.0961	2.01	2.06	
"	0.4057	2.8220	0.0031	0.0991	0.8983	0.0025	0.0220	0.0054	0.8044	0.0938	0.0964	2.09		
"	0.4081	2.8385	0.0031	0.0991	0.8983	0.0025	0.0220	0.0053	0.8047	0.0937	0.0963	2.10		
2	0.7910	2.5647	0.0060	0.1903	0.8049	0.0048	0.07615	0.0183	0.6329	0.1720	0.1768	2.62	2.62	
"	0.7700	2.4967	0.0058	0.1903	0.8049	0.0048	0.0740	0.0180	0.6330	0.1721	0.1769	2.63		
3	1.2163	2.2286	0.0092	0.2928	0.6998	0.0074	0.1938	0.0467	0.4536	0.2462	0.2535	2.95	2.95	
"	1.2152	2.2262	0.0092	0.2928	0.6998	0.0074	0.1929	0.0466	0.4535	0.2463	0.2536	2.96		
4	1.2278	1.4671	0.0093	0.3883	0.6020	0.0097	0.28715	0.0919	0.3033	0.2979	0.3078	3.32	3.31	
"	1.2069	1.4352	0.0091	0.3883	0.6020	0.0097	0.28184	0.0907	0.	2.075	0.3073	3.31		
5	1.5188	1.2075	0.0115	0.4849	0.5028	0.0122	0.50735	0.1120	0.1801	0.3228	0.3351	3.70	3.70	
"	1.5313	1.2174	0.0116	0.4849	0.5028	0.0122	0.5113	0.1620	0.1799	3.229	0.3352	3.71		
6	1.8579	0.9827	0.0140	0.5831	0.4031	0.0146	0.8764	0.2751	0.0947	0.3080	0.3226	3.83	3.85	
"	1.8521	.9796	0.0140	0.5831	0.4023	0.0146	0.8220	0.2745	0.0937	0.3085	0.3233	3.88		
7	1.1330	0.3839	0.0085	0.6820	0.3006	0.0172	0.7046	0.4244	0.0	580	0.2748	3.90	3.90	
"	1.4458	0.4886	0.0109	0.6820	0.3006	0.0172	0.8996	0.4239	0.04	7583	0.2759	3.90		
8	1.5025	0.2914	0.0113	0.7824	0.1979	0.0197	1.1512	0.5995	0.0	830	0.2026	4.13	4.19	
"	1.4693	0.2849	0.0111	0.7824	0.1979	0.0197	1.1252	0.5991	0.0	833	0.2030	4.25		

REACCION DE SAPONIFICACION100° C500 horas

Ejemplo	Composición inicial				CH ₃ COOH Final	Composición final				Constante de Equilibrio	
	En gramos		En moles			En moles					
	CH ₃ COOC ₂ H ₅	NaOH	CH ₃ COOC ₂ H ₅	NaOH	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ NaOH	CH ₃ COOC ₂ H ₅	NaOH			
1'	1.0495	1.9294	0.1001	0.8999	0.5351	0.0748	0.0748	0.0253	0.8251	3.72	
"	1.0508	1.8315	0.1001	0.8999	0.5372	0.0750	0.0750	0.0249	0.8251	3.71	3.
"	1.0368	1.9059	0.1001	0.8999	0.5289	0.0749	0.0749	0.0252	0.8250	3.69	
"	1.0541	1.9378	0.1001	0.8999	0.5365	0.0750	0.0750	0.0250	0.8250	3.71	
2'	1.3985	1.1346	0.2009	0.7991	0.5770	0.1219	0.1219	0.0793	0.6769	3.61	3.
"	1.3583	1.1031	0.2009	0.7991	0.5620	0.1221	0.1221	0.0791	0.6767	3.59	
3'	1.6242	0.7613	0.3038	0.6962	0.5503	0.1513	0.1513	0.1530	0.5444	3.65	3
3'	1.6264	0.7624	0.3038	0.6962	0.5514	0.1511	0.1511	0.1527	0.5451	3.64	
4'	1.1190	0.3389	0.4031	0.5969	0.3155	0.1667	0.1667	0.2366	0.4300	3.67	3
"	1.0680	0.3234	0.4031	0.5969	0.3004	0.1663	0.1663	0.2369	0.4305	3.68	
5'	1.1311	0.2592	0.4716	0.5284	0.2777	0.1700	0.1700	0.3011	0.3589	3.74	3.
"	1.1385	0.2609	0.4716	0.5284	0.2799	0.17005	0.17005	0.3012	0.3587	3.74	
6'	1.2021	0.1624	0.6021	0.3979	0.2200	0.1616	0.1616	0.4406	0.2362	3.98	3
"	1.2337	0.1668	0.6021	0.3979	0.22615	0.1618	0.1618	0.4402	0.2362	3.97	
7'	1.2945	0.1145	0.6982	0.3018	0.1840	0.1455	0.1455	0.5528	0.1562	4.08	
"	1.2436	0.1100	0.6982	0.3018	0.17715	0.1459	0.1459	0.5522	0.1560	4.05	
8'	1.2754	0.0744	0.7780	0.2220	0.1387	0.1241	0.1241	0.6540	0.0978	4.15	
"	1.2781	0.0746	0.7780	0.2220	0.1384	0.1238	0.1238	0.6530	0.0986	4.21	

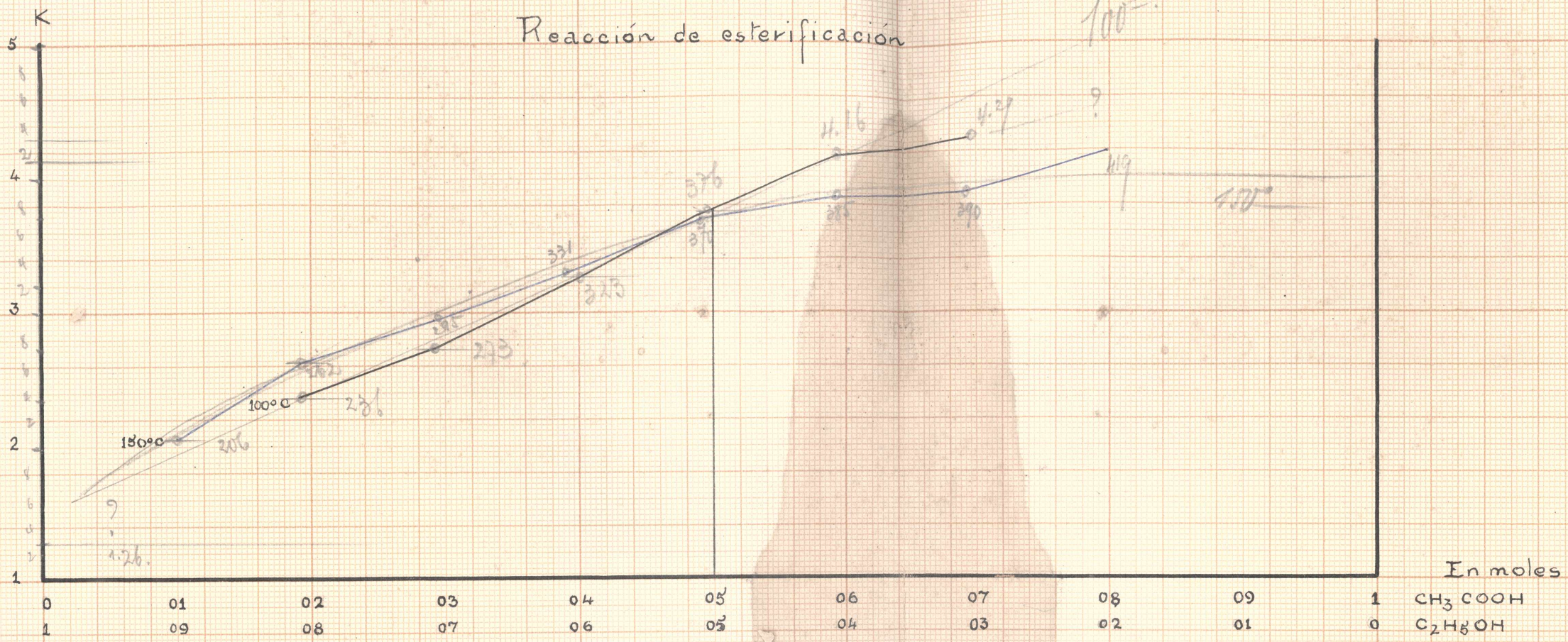
REACCION DE SAPONIFICACION

150° C

320 horas

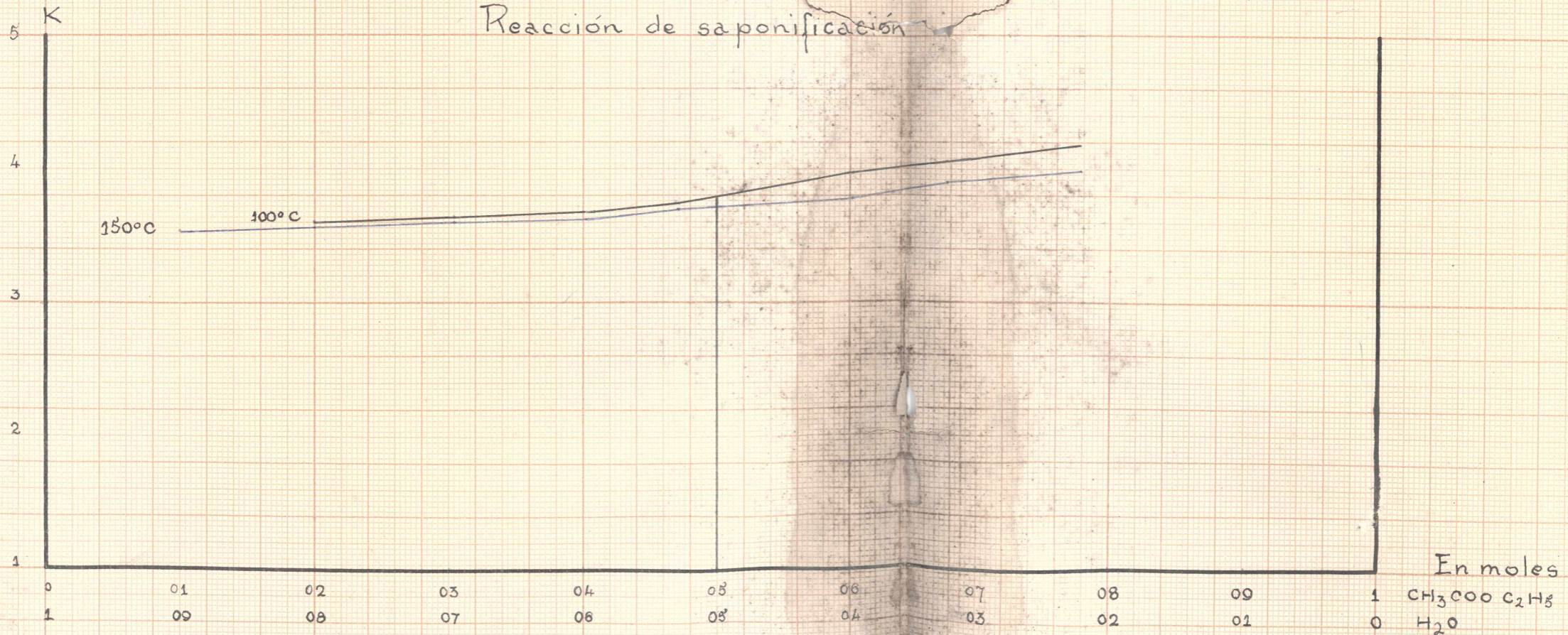
Sistema	Composición inicial				CH ₃ COOH Final	Composición final				Constantes etc
	En gramos		En moles			En moles				
	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O		
1'	1.0409	1.9136	0.1001	0.8999	0.5355	0.0755	0.0755	0.0244	0.8246	3.53
"	1.0351	1.9029	0.1001	0.8999	0.5329	0.0756	0.0756	0.0245	0.8243	3.54 3.5
"	1.0356	1.9037	0.1001	0.8999	0.5320	0.0754	0.0754	0.0247	0.8245	3.58
"	1.0505	1.9311	0.1001	0.8999	0.5417	0.0757	0.0757	0.0244	0.8242	3.51
2'	1.3759	1.1175	0.2009	0.7991	0.5699	0.1222	0.1222	0.0789	0.6767	3.58 3.59
"	1.3889	1.1231	0.2009	0.7991	0.5725	0.1222	0.1222	0.0789	0.6767	3.58
3'	1.6187	0.7587	0.3038	0.6962	0.5496	0.1513	0.1513	0.1525	0.5449	3.63 3.60
"	1.6813	0.7880	0.3038	0.6962	0.5738	0.1521	0.1521	0.1517	0.5441	3.58
4'	1.0545	0.3193	0.4031	0.5969	0.2986	0.1674	0.1674	0.2358	0.4294	3.61 3.62
"	1.0849	0.3285	0.4031	0.5969	0.3067	0.1671	0.1671	0.2360	0.4298	3.63
5'	1.1085	0.2541	0.4716	0.5284	0.2740	0.1709	0.1709	0.3007	0.3575	3.68 3.6
"	1.1605	0.2661	0.4716	0.5284	0.2863	0.1706	0.1706	0.3011	0.3577	3.70
6'	1.1549	0.1561	0.6021	0.3979	0.2149	0.1643	0.1643	0.4377	0.2337	3.79 3.7
"	1.2063	0.1630	0.6021	0.3979	0.2246	0.1644	0.1644	0.4378	0.2334	3.78
7'	1.2515	0.1107	0.6982	0.3018	0.1856	0.1477	0.1477	0.5504	0.1542	3.89
"	1.3340	0.1180	0.6982	0.3018	0.1920	0.1474	0.1474	0.5507	0.1545	3.92
8'	1.3177	0.0769	0.7780	0.2220	0.1453	0.1258	0.1258	0.6522	0.0961	3.96
"	1.2570	0.0734	0.7780	0.2220	0.1283	0.1255	0.1255	0.6524	0.0966	4.00

Reacción de esterificación



inicial
Final

Reacción de saponificación



faltan las curvas de K (f. relas
conc. de equil.) y de las correspondientes en
relación a los porcentajes de just. puros
del sistema.

En las gráficas adjuntas se representan las constantes de equilibrio en función de las concentraciones, para las temperaturas de la experiencia.

↓ iníciales y no finales

Como puede observarse dadas las anomalías que presentan las curvas para la temperatura de 100° C el tiempo empleado, 500 horas, es insuficiente para alcanzar el estado de equilibrio en la reacción de esterificación, cuando la concentración del ácido acético es muy pequeña respecto a la del alcohol etílico: tal es el caso del sistema 1. Esta insuficiencia de tiempo se observa también para la reacción de saponificación en el caso del sistema 1' donde la concentración del acetato de etilo es pequeña respecto a la del agua.

o' el tiempo porque

no sera otra la causa?

Considerando no haber alcanzado el estado de equilibrio a la temperatura de 100° C para esas concentraciones, conviene dejar de lado esos valores. La constante determinada para el sistema 8 a la temperatura de 100° C es muy poco segura como puede observarse por la gran disparidad entre los valores parciales por lo que conviene también dejarla de lado.

!!! y porque?

De acuerdo a las curvas obtenidas para concentraciones equimoleculares de reactivos los valores de las constantes de equilibrio resultan:

<u>Temperatura</u>	<u>Esterificación</u>	<u>Saponificación</u>
100° C	3.78	3.79
150° C	3.71	3.71

Los calores de reacción se calcularon a partir de la ecuación de van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{W}{R T^2}$$

que mide la variación del logaritmo natural de la constante de equilibrio con la temperatura en la que W expresa el calor de reacción y R la constante de los gases.

Para un pequeño intervalo de temperatura W puede considerarse constante lo que permite la inmediata integración de la ecuación anterior. Se encuentra así:

$$\ln K = -\frac{W}{R} \int \frac{dT}{T^2} + C = \frac{W}{RT} + C$$

y definiendo entre la temperatura T₁ y T₂

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{W}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{W}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

de la cual se saca:

$$W = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot 2.3026 \log. \frac{K_2}{K_1}$$

en la que se han sustituido los logaritmos naturales por males. El valor de R se tomará naturalmente en calorías

Mediante esta ecuación se han calculado los ca e reacción para los diferentes sistemas. A continuación se dan los valores obtenidos:

REACCION DE ESTERIFICACION

Sistema N°	2	3	4	5	6	7
Calor de reacción en calorías	-642	-486	-153	51	485	581

*7 productos
de reacción
relacionados con los
productos*

Como explica estos anomalías con relación

REACCION DE SAPONIFICACION

En este cuadro los calores están expresados como corre

pondientes a la reacción de esterificación. Cuando se interprete como calor de la reacción de saponificación se invertirá el signo.

Sistema N°	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'
Calor de reacción en calorías	35	63	101	84	307	252	307

Utilizando los valores de las constantes halladas para las concentraciones equimoleculares los calores de reacción resultan :

Esterificación : 117 calorías
 Saponificación : 134 calorías

V.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Los valores de las constantes de equilibrio obtenidas para la reacción de esterificación no ofrecen ninguna seguridad para el cálculo de los calores de reacción ya, que, como se ve resultan negativos o positivos según los diferentes sistemas estudiados. Esto es debido a que la reacción, en rigor, no cumple si no con cierta aproximación la ley de acción de masas.

La reacción de saponificación se la puede considerar como la reacción inversa, de esterificación, en la cual se ha partido de cantidades equimoleculares de alcohol etílico y ácido acético más cantidades variables de agua desde el sistema 1' al 5' y mas cantidades variables de acetato de etilo desde el 6' al 8'.

Esto nos explica por que hallamos una variación relati-
te poco acentuada de la constante de equilibrio al varia-
mente la concentración inicial de los reactivos, a con-

Los resultados aquí obtenidos nos permiten ^{haber de 1920} estas que el valor de la constante de equilibrio decrece muy ligeramente con el aumento de la temperatura, lo cual revela que, de acuerdo a la ecuación de van't Hoff, el calor de reacción es positivo aunque sumamente débil. También se observa este hecho relacionando los valores de las constantes para las temperaturas de 100° C y 150° C en la reacción de esterificación cuando las concentraciones iniciales de los reactivos, como ocurre en el sistema 5, son aproximadamente equimoleculares: el calor de reacción resulta positivo.

Tanto partiendo de alcohol etílico y ácido acético, como del acetato de etilo y agua para concentraciones equimoleculares de reactivos, se llega al mismo valor para la constante de equilibrio; la concordancia en nuestro caso resulta muy buena, siendo la diferencia del orden del 0.3%.

V.

CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas se concluye:

1º) Las constantes de equilibrio para el sistema ácido acético, alcohol, etílico, acetato de etilo y agua, cuando se utilizan concentraciones equimoleculares de reactivos ya sea en la reacción de esterificación como en la de saponificación son:

a 100° C 3.78

a 150° C 3.71

2º) La constante de equilibrio decrece ligeramente con el aumento de temperatura y la variación para las temperaturas estudiadas es del orden del 2 %.

3º) De esta variación se deduce que el calor de reacción para la esterificación es positivo aunque sumamente

(del orden de 100 calorías) $\times \times$

↓ para equimoleculares
y los demás sistemas

BIBLIOGRAFIA

- (1) Berthelot y Péan de Saint Gilles.^x *rect* Ann. de Chimie Phys. 65, 66, 68,
1862, 1863. *una página?*
(citado en J.H.van't Hoff.
Leçons de chimie physique. Pa
ris 1898, tomo 1 pág. 108.)
- (2) J.H.van't Hoff. Leçons de chimie physique. Pa
ris 1898, tomo 1, pág. 96.
- " W. Nernst. Chimie generale. Paris 1923 ,
tomo 2, pág. 1. ?
- " S. Poznanski Rocniki Chem. 8, 377, 1928.
(citado en Chem. Abst. 23, 1559,
1929).
- " R.C.Cantelo y R.D.Billinger J.Am. Chem. Soc. 50, 3212, 1928
- " W.Swientoslowski, Z.Blaczowska y E. Josefowicz. Rocniki Chem. 9, 1,
1928 (citado en Chem. Abst. 22,
2626, 1928)
- " C. Durruty An. Soc. Quim. Argentina 19 ,
227, 1931.
- " A.L.Corso y C. Durruty..... Ib. 20, 140, 1932.
- " P. Coria Rev. Fac. Cienc. Quim. X, 67 ,
1935.
- (3) Kharasch Bureau of Standards, Journ. of
research 2, 259, 1929.
(citado en Handbook of Chemis-
try and Physics 1936-1937,
997).

- (4) E. Hchlenberg..... Svenk. Kem. Tids. 44, 227, 193
(citado en Chem. Abst. 27, 3133, 1933).
- (5) F.D. Rossini..... Bureau of Standards Journ. of
research. 8, 119, 1932, (citado
en Chem. Abst. 26, 2109, 1932).
- (6) G. S. Parks, H.M. Huffman, y M. Barmore. J. Am. Soc. Chem. 55 ,
2733, 1933.
- (7) Landolt, Bornstein, Roth, Scheel: Physikalisch chemische tabe-
llen 1923 y 1927.
- (8) International critical tables vol. 5, pág. 107. *7* *Don M. Marie*
- (9) Handbook of chemistry and Physics. 1936-37, pág. 1261.
- (10) H. Lund y J. Bjerrum..... Ber. 64, B, 210, 1931.
- (11) M.S. Rozhdestvenskii, A.C. Pukirev y U.V. Longinov. Trans. Inst.
Pure. Reag. Sci. Tec. Dep. U.S.
Nº 300, 123, 1929 (citado en C an
Abst. 24, 3755, 1930).

*falta una búsqueda bibliográfica
mis perversa.*

