

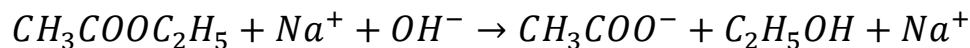
Hochschule Emden/Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers. Nr. 2 Nov. 2016
Kinetik: Esterverseifung in alkalischer Lösung		

Allgemeine Grundlagen

Reaktionskinetik, Elektrolytleitfähigkeit

Grundlagen zum Versuch

Die Verseifung eines Esters (z.B. Essigsäureethylester (M=88,1 g/mol)) erfolgt in alkalischer Lösung nach der Reaktionsgleichung



Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion ergibt sich **nur dann** aus der Stöchiometrie, wenn es sich um eine Elementarreaktion handelt. Das ist hier nicht der Fall, denn die Verseifung des Essigesters läuft in mehreren Schritten ab: Angriff des OH⁻-Ions auf die Estergruppe, Protonentransfer, Alkoholabspaltung etc. Wenn man als Arbeitshypothese annimmt, dass der langsamste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Angriff des OH⁻-Ions auf den Ester ist, gehen nur die Konzentrationen des Esters und der Base in das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz ein und es ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit ein Ansatz zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k * [Ester] * [OH^-] = k * (a - x) * (b - x)$$

oder in integrierter Form:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} * \frac{1}{b - a} * \ln \left[\frac{(b - x_2)(a - x_1)}{(b - x_1)(a - x_2)} \right]$$

bzw. mit $t_1 = 0, x_1 = 0; t_2 = t, x_2 = x$

$$t * k = \frac{1}{b - a} * \ln \left[\frac{(b - x)a}{(a - x)b} \right] \quad (1)$$

Dabei bedeuten: **x** = jeweilige Konzentration des Acetations, **a** = Anfangskonzentration des Esters, **b** = Anfangskonzentration der OH⁻-Ionen und der Na⁺-Ionen, **t** = Zeit.

Der zeitliche Verlauf der Reaktion lässt sich durch eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit κ (kleines griechisches Kappa) verfolgen. Für die zu einem beliebigen Zeitpunkt t gemessene spezifische Leitfähigkeit gilt nach dem Kohlrauschen Gesetz

$$\kappa = \sum \lambda_i * c_i$$

$$\kappa = \lambda_{Na^+} * b + \lambda_{OH^-} * (b - x) + \lambda_{Ac^-} * x \quad \text{in } [\Omega^{-1} * cm^{-1}]$$

Da die Konzentration der Natriumionen während des Versuches konstant bleibt, ist sie zu jedem Zeitpunkt gleich **b**. Die Konzentration der OH⁻ Ionen ist **(b-x)**.

Für die Menge des gebildeten Acetat-Ions folgt mit der Anfangsleitfähigkeit $\kappa_0 = b * (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-})$:

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa}{\lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-}} \quad (2)$$

Die Anfangskonzentration a des Esters, der im Laufe der Reaktion vollständig verbraucht wird, ist am Ende der Reaktion gleich der Gesamtkonzentration des gebildeten Acetations, d. h. für die Endleitfähigkeit κ_∞ gilt

$$\kappa_\infty = \kappa_0 - a * (\lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-}) \quad \text{oder}$$

$$a = \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-}} \quad (3)$$

wobei näherungsweise

$$\begin{aligned} \lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-} &= \{135,0 + 2,1 * (\vartheta[^\circ C] - 18)\} [cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}] \\ \lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-} &= \{198,0 + 3,7 * (\vartheta[^\circ C] - 18)\} [cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}] \end{aligned}$$

sind (ϑ =Temperatur in °C). Dabei sind λ_{x^+} und λ_{x^-} sind die Ionenleitfähigkeiten der Ionen x.

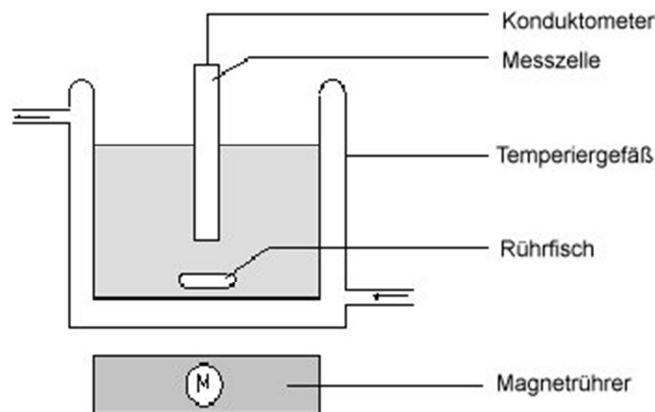
Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten der Esterverseifung bei zwei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur (RT) und RT+10 K) und berechnen Sie daraus die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Versuchsdurchführung

1. Apparatur

Die Messapparatur besteht aus einem Leitfähigkeitsmessgerät und einem thermostatisierten Messgefäß. Für die Messung bei Raumtemperatur lassen Sie die Solltemperatur bei unter 20 °C. (Später für die Messung bei der höheren Temperatur stellen Sie die Solltemperatur auf Raumtemperatur + 10 K ein.)



2. Herstellung der Esterlösung

In einem 400-ml-Becherglas wird unter intensivem Rühren mit einem Glasstab zu genau 200 ml dest. Wasser 1 ml des Carbonsäureesters gegeben.

3. Bestimmung der Anfangsleitfähigkeiten

Ca. 60 ml der NaOH-Lösung werden vor der Reaktion in einen Jodzählkolben (= Erlenmeyerkolben mit Schliff) gegeben und zum Temperieren in den Thermostaten gehängt. 20 ml dest. Wasser werden in das trockene und saubere Temperiergefäß pipettiert. Rührer und Messgerät werden eingeschaltet (Messgeräteinstellung am Konduktometer auf 25 °C belassen!) und die Leitfähigkeitselektrode eingetaucht.

Nach Temperatúrausgleich (ca. 10-15 min) werden zur Bestimmung der Anfangsleitfähigkeiten κ_0 genau 20 ml der temperierten Natronlauge in das Temperiergefäß pipettiert und bei der eingestellten Temperatur die Leitfähigkeit bestimmt. Diese Lösung hat die gleiche Hydroxid-Ionen-Konzentration wie das spätere Reaktionsgemisch (**b**) zum Zeitpunkt $t = 0$ s.

4. Reaktionsablauf

Von der Esterlösung (Punkt 2. s.o.) werden genau 20 ml in das trockene und saubere Temperiergefäß gegeben. Rührer und Messgerät werden eingeschaltet (Messgeräteinstellung auf 25 °C belassen!) und die Elektrode eingetaucht. Warten Sie den Temperatúrausgleich ab (ca. 10-15 min). Dann werden zum Zeitpunkt $t = 0$ s genau 20 ml der temperierten Natronlauge zu der Carbonsäureester-Lösung gegeben und die Stoppuhr gestartet.

Man notiert die Leitfähigkeit alle 15 sec. über 15 min, dann minütlich bis ein stationärer Zustand erreicht ist (ca. 30 min.).

Der Versuch (Punkte 3 + 4) wird jeweils für die Temperaturen von Raumtemperatur und einer ca. 10 K höheren Temperatur durchgeführt. (Messgeräteinstellung am Konduktometer auf 25 °C belassen!)

5. Nachbereitung

Stellen Sie die Solltemperatur des Thermostaten wieder unter 20°C. Schalten Sie Thermostat, Magnetrührer und Thermometer ab. Die genaue Konzentration der verwendeten Natronlauge ist mit Hilfe der automatischen Büretten (Einweisung durch Labormitarbeiterin/Labormitarbeiter) zu bestimmen.

Versuchsauswertung

1. Berechnen Sie κ_0 und vergleichen Sie es mit Ihrem gemessenen κ_0 (s. Versuchsdurchführung Punkt 3).
Geben Sie κ_∞ aus Ihren Messwerten an.
2. Berechnen Sie **a** mittels (3) und **b** (s. Versuchsdurchführung Punkt 3).
3. Berechnen Sie

$$\frac{1}{b-a} * \ln \left[\frac{(b-x)a}{(a-x)b} \right]$$

(s. auch (1) und (2)) aus Ihren Leitfähigkeitsmesswerten und stellen Sie diese Werte graphisch als Funktion der Zeit dar. Hieraus ergibt sich k als Steigung dieser Funktion im **linearen Bereich**.

4. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten k bei den beiden Temperaturen und berechnen Sie daraus die Aktivierungsenergie E_A und A.

Die Wertepaare werden mit der Arrhenius-Gleichung ausgewertet:

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Man erhält jeweils durch Einsetzen von T_1, k_1 und T_2, k_2 zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten E_A und A. Dieses Gleichungssystem lässt sich lösen: Durch Eliminierung von $\ln A$ erhält man zur Berechnung der Aktivierungsenergie:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_A}{R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Die Berechnung für A erfolgt analog.

Zubehör

1 Becherglas (400 ml)	1 Thermostat
1 Uhrglas (groß)	1 Stoppuhr
1 Glasstab	1 Thermometer
1 Temperiergefäß	
1 Jodzahlkolben 100 ml mit Kunststoffstopfen	Essigsäureethylester (Ethylacetat, EEE, EA)
1 Magnetrührer mit Rührfisch	
1 Konduktometer (<i>Leitfähigkeitsmessgerät</i>)	NaOH 0,1 mol/l