

Hochschule Emden/Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers. Nr. 25 Juni 2018
Kinetik: Hydrolyse von Essigsäureethylester		

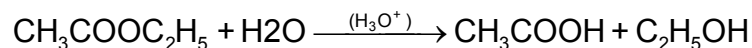
Allgemeine Grundlagen

Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstante k , Aufstellen und Integrieren von Geschwindigkeitskonstanten, Reaktionsmechanismus, Temperaturabhängigkeit von k , Katalyse

Grundlagen zum Versuch

Der Versuch verwendet das Prinzip der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k durch chemische Konzentrationsermittlung – Starten, Temperaturkonstanz, Abstoppen, Maßanalyse.

Die saure Esterhydrolyse wird durch folgende Bruttogleichung beschrieben:



Der Reaktionsmechanismus ist recht komplex und verläuft in mehreren Schritten: Protonierung der Carbonylgruppe, Angriff des Wassers auf den positivierten Kohlenstoff, Protonenübertragung etc. etc.

Da sich Essigester nur wenig in Wasser löst (8,5 Gew-% bei 20 °C) muss man mit verdünnten Lösungen arbeiten und das Wasser liegt in großem Überschuss vor. Daher ist die Konzentrationsänderung des Reaktionspartners Wasser bei der Reaktion vernachlässigbar klein.

Die Konzentration der katalytisch wirkenden und in großem Überschuss vorhandenen Hydroniumionen ändert sich ebenfalls praktisch nicht mit dem Esterumsatz. So enthält jede, dem Gemisch zu verschiedenen Zeiten entnommene 5 ml-Probe die gleiche Menge Chlorwasserstoff. Die Änderung des Säuregehaltes im Reaktionsgemisch entspricht deshalb unmittelbar den Molen gebildeter Essigsäure bzw. der Molzahl des hydrolysierten Esters.

Während der Reaktion verändert sich also nur die Ester- und die Essigsäurekonzentration. Als Arbeitshypothese kann man nun annehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit linear proportional zur Konzentration des Esters ist. Dann kann man folgendes Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz **RGG** formulieren:

$$- \frac{dC_E}{dt} = k \cdot C_E \quad (1) \qquad - \frac{dC_E}{C_E} = k \cdot dt \quad (1a)$$

integriert:
$$- \ln \frac{C_E(t)}{C_E(t=0)} = k \cdot t \quad (1b)$$

Wenn die Messungen mit diesem **RGG** übereinstimmen, dann kann man davon ausgehen, dass die Arbeitshypothese richtig ist.

Aufgabenstellung

Bestimmen Sie experimentell die Umsatz-Zeit-Funktion für die Hydrolyse von Essigester in wässrig-salzsaurer Lösung bei etwa 35 °C.

$$c = f(t)$$

Dabei ist die Zunahme der Konzentration der gebildeten Essigsäure das analytische Maß für den zeitlichen Ablauf der Reaktion.

Ermitteln Sie aus einer geeigneten graphischen Darstellung der Messergebnisse die Geschwindigkeitskonstante k.

Versuchsdurchführung

Es werden zwei Messreihen aufgenommen. In zwei Erlenmeyerkolben mit Schliff (250 ml) werden genau je 100 ml 0,5 N HCl, in einer dritten Flasche ca. 15 ml Essigsäureethylester bei etwa 35 °C temperiert.

Nachdem die Temperaturkonstanz des Thermostaten erreicht ist (Höchstschwankung $\pm 0,1$ °C) und die Salzsäure sowie der Ester die Thermostatterperatur angenommen haben (ca. 20 Minuten), werden 5 ml Ester in eine der beiden Säureflaschen pipettiert und die Stoppuhr gestartet ($t_0 = 0$ s). Das Gemisch wird geschüttelt. Nach 5 min werden 5 ml davon abpipettiert und in etwa 200 ml destilliertes Wasser gegeben (genauen Zeitpunkt protokollieren!), wodurch die Reaktion stark verlangsamt wird. Die verdünnte Lösung wird mit 0,1 N NaOH gegen Phenolphthalein titriert. 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 Minuten nach t_0 werden erneut je 5 ml des Reaktionsgemisches wie oben beschrieben mit neuen 200 ml Wasser verdünnt und titriert.

In analoger Weise wird zeitversetzt dazu eine zweite Messreihe aufgenommen, beginnend mit dem Einpipettieren von 5 ml Ester in die zweite Säureflasche. Während der Reaktionszeit von 80 Minuten je Messreihe ist ständig auf die Temperaturkonstanz im Temperierbad zu achten. Bei jeder Probenahme ist die genaue Versuchstemperatur ins Messprotokoll einzutragen.

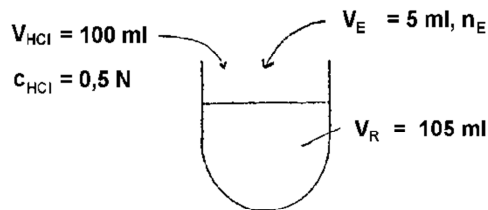
Die genauen Konzentrationen der verwendeten NaOH 0,1 mol/l und HCl 0,5 mol/l müssen danach genau bestimmt werden. Dazu wird jeder der beiden Stoffe mind. 2x titriert.

Auswertung

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt auf der Basis der Gleichung (1a).

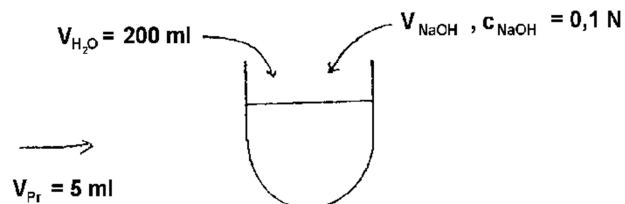
Für die Berechnung von c_E aus dem Volumen der zu titrierenden NaOH-Lösung gelten folgende Beziehungen:

Reaktion:



$$c_{\text{HCl}}(\text{R}) = \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{R}}} c_{\text{HCl}}$$

Titration:



am Äquivalenzpunkt der Titration gilt:

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}} + n_{\text{E.S. (Essigsäure)}}$$

bzw.

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = V_{\text{Pr}} \cdot \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{R}}} \cdot c_{\text{HCl}} + c_{\text{E.S.}} \cdot V_{\text{Pr}}$$

$$c_{\text{E.S.}} = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Pr}}} c_{\text{NaOH}} - \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{R}}} c_{\text{HCl}}$$

und

$$c_{\text{E (Ester)}} = c_{\text{E0}} - c_{\text{E.S.}}$$

Die Konzentration $c_{\text{E0}} = c_{\text{E}}(t, 0)$ lässt sich auf zwei Arten bestimmen:

a) für $t \rightarrow \infty$ ist $c_{\text{E}} = 0$ und $c_{\text{E0}} = c_{\text{E.S.}}(t, \infty)$

b) aus der Menge des zugegebenen Esters

$$m_{\text{E}} = \rho_{\text{E}} V_{\text{E}} = n_{\text{E}} M_{\text{E}} = c_{\text{E0}} V_{\text{R}} M_{\text{E}}$$

Tabelle 1: Dichtewerte von Essigsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur (°C)	Dichte von Essigester (g/ml)
15	0,908
20	0,901
25	0,895
30	0,889

Die Auswertung der Messwerte V_{NaOH} zur Berechnung von c_E erfolgt zweckmäßigerweise in Tabellenform:

t [min]	T [°C]	V_{NaOH} [ml]	$c_{E.S.}$ [mol/l]	c_E [mol/l]	$-\ln(c_E/c_{E0})$

Die Geschwindigkeitskonstante k wird aus der graphischen Darstellung der Gleichung (1b) ermittelt.

Zubehör

- | | |
|-----------------------------|---|
| 1 Thermostat | 1 Stoppuhr |
| 1 Spritzflasche | 1 Becherglas (100 ml) |
| 2 Erlenmeyerkolben (300 ml) | 1 Bürette |
| 1 Trichter | 3 Erlenmeyerkolben mit Schliff (250 ml) |

Essigsäureethylester
NaOH 0,1 mol/l

HCl 0,5 mol/l
Phenolphthalein