



Kinetik der alkalischen Esterhydrolyse

Ziel des Versuchs

Die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Esterhydrolyse („Verseifung“) ist in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangsstoffe bzw. von der Temperatur zu messen.

Die Reaktion ist auf einen Mechanismus erster und zweiter Ordnung zu untersuchen und die zugehörige Geschwindigkeitskonstante bzw. die Aktivierungsenergie sind zu bestimmen.

Vorausgesetzte Kenntnisse

Reaktionsgeschwindigkeit, differentielles und integrales Zeitgesetz, Reaktionsordnung, Arrhenius- Gleichung, Aktivierungsenergie für verschiedene Reaktionsmechanismen, MO/LCAO theoretische Betrachtungen, Starke und schwache Elektrolyte, elektrolytische Leitfähigkeit, Äquivalentleitfähigkeit, Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch, Ostwald'sches Verdünnungsgesetz

Theoretische Grundlagen

Für die alkalische Hydrolyse von Essigsäureethylester mit Natronlauge gilt folgende Reaktionsgleichung:



(Da das entstehende Natriumacetat die „Seife“ der Essigsäure ist, wird der Vorgang auch als Verseifung des Essigesters bezeichnet)

Im Versuch werden Ester und Lauge im Stoffmengenverhältnis 1:1 verwendet („stöchiometrischer Umsatz“).

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist:

$$r = - \frac{dc_{\text{OH}^-}}{dt} = k \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{Ester}} \quad (\text{„differentielles Zeitgesetz“}) \quad (2)$$

Der stets positive Proportionalitätsfaktor k ist die Geschwindigkeitskonstante.

Da in unseren Fall die Esterkonzentration in jedem Zeitpunkt gleich der Laugenkonzentration ist, kann man schreiben:

$$- \frac{dc_{\text{OH}^-}}{dt} = k \cdot c_{\text{OH}^-}^2 \quad \text{bzw. vereinfacht} \quad - \frac{dc}{dt} = k \cdot c^2 \quad (3)$$

wobei c sowohl für die Ester- als auch für die Laugenkonzentration steht. Da die Konzentration in der 2. Potenz steht, spricht man von einer Reaktion 2.Ordnung.



Das „integrale Zeitgesetz“, also die Abhängigkeit der Konzentration c von der Zeit t , erhält man durch Integration der Differentialgleichung (3) in folgenden Schritten:

1.) Trennung der Variablen:
$$-\frac{dc}{c^2} = k \cdot dt \quad (4)$$

2.) Integration von $t = 0$ bis t bzw. von c_0 (Anfangskonzentration) bis c :

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \cdot \int_0^t dt \quad (5)$$

Die Integration und anschließende Multiplikation mit c_0 ergibt

$$\frac{c_0}{c} = k \cdot c_0 \cdot t + 1 \quad (6)$$

Trägt man $\frac{c_0}{c}$ als Funktion der Zeit t auf, müssen die Messpunkte bei dieser Reaktion 2. Ordnung auf einer Geraden liegen, deren Anstieg den Wert $k \cdot c_0$ hat.

Wegen unvermeidlicher Messfehler werden nicht alle Messpunkte exakt auf der Geraden liegen. Um sicherzustellen, dass wirklich eine Reaktion 2. Ordnung vorliegt, ist es zweckmäßig, die Messergebnisse auch auf andere Reaktionsordnungen zu testen. Beispielsweise sollte für eine Reaktion 1. Ordnung gelten:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (7)$$

bzw. nach Integration:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k \cdot t \quad (8)$$

(Man beachte, dass die Geschwindigkeitskonstante 1.Ordnung eine andere Maßeinheit hat als die 2. Ordnung!)

Eine Reaktion 1. Ordnung liegt vor, wenn die Darstellung $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$ gegen t eine Gerade (mit dem Anstieg $-k$) ergibt.

Messverfahren

Die Konzentrationen werden im Versuch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt („konduktometrische“ Messung).

Für starke (d. h. praktisch vollständig dissoziierte) Elektrolyte gilt bei Konzentrationen unter $0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, dass die Leitfähigkeit einer Lösung die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Ionensorten ist (unabhängige Ionenwanderung).

Der Beitrag einer gegebenen Ionensorte i ist näherungsweise

$$\kappa_i = \lambda_{i,\infty} \cdot c_i \quad (9)$$

wobei $\lambda_{i,\infty}$ die stoffspezifische Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist.

Die Leitfähigkeit der Lösung ist dann:

$$\kappa = \sum \lambda_{i,\infty} \cdot c_i \quad (10)$$

Bei der alkalischen Esterhydrolyse nach Gleichung (1) bleibt die Zahl der Ionen während der Reaktion konstant. Da jedoch die schnelleren OH^- -Ionen (große Äquivalentleitfähigkeit) durch die langsameren Acetationen Ac^- ersetzt werden, nimmt die Leitfähigkeit im Verlauf der Reaktion ab.

Zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) liegen nur Na^+ und OH^- -Ionen vor. Die Leitfähigkeit ist dann:

$$\kappa_0 = \lambda_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} \quad (11)$$

Wegen der Elektroneutralität ist

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{Na}^+} = c_0$$

Damit ist $\kappa_0 = c_0(\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$ (11a)

Während der Reaktion kommen alle drei Ionenarten vor:

$$\kappa_t = \lambda_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Ac}^-} \cdot c_{\text{Ac}^-} \quad (12)$$

Die Na^+ -Konzentration bleibt während der Reaktion konstant:

$$c_{\text{Na}^+} = (c_{\text{Na}^+})_{t=0} = c_0 \quad (13)$$

während die OH^- -Konzentration abnimmt. Wegen der Elektroneutralität ist stets

$$c_{\text{OH}^-} + c_{\text{Ac}^-} = c_{\text{Na}^+} = c_0 \quad (14)$$

Wird die OH^- -Konzentration einfach mit c bezeichnet ($c_{\text{OH}^-} = c$), ergibt sich

$$c_{\text{Ac}^-} = c_0 - c \quad (15)$$



Somit ist die Leitfähigkeit der Lösung zur Zeit t :

$$\kappa_t = c_0(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Ac^-}) + c(\lambda_{OH^-} - \lambda_{Ac^-}) \quad (16)$$

Am Ende der Reaktion ($t \rightarrow \infty$) liegen nur noch Na^+ - und Ac^- - Ionen der Konzentration c_0 vor:

$$\kappa_\infty = c_0(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Ac^-}) \quad (17)$$

Aus den Gleichungen (11a), (12) und (13) folgt:

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} = \frac{c_0}{c} \quad (18)$$

Mit Gleichung (14) kann die Konzentration der Lösung zu einem beliebigen Zeitpunkt aus der Leitfähigkeit berechnet werden.



Durchführung

Die Leitfähigkeit (Bereich $0 \dots 19,9 \frac{mS}{cm}$) wird in einem temperierbaren Gefäß unter Rühren gemessen (Magnetrührer, mittlere Geschwindigkeit). Der Thermostat, der das Messgefäß temperiert, wird auf die Messtemperatur (z. B. $25 \text{ }^\circ\text{C}$) geheizt.

Zuerst werden die zeitunabhängigen Leitfähigkeiten κ_0 und κ_∞ bestimmt. Diese Messung muss für jede Ausgangskonzentration des Esters getrennt durchgeführt werden.

Das folgende Beispiel gilt für $c_0 = 0,04 \frac{mol}{l}$, es ist sinngemäß auf die anderen Ausgangskonzentrationen zu übertragen.

Messung von κ_0 : 50 ml 0,08 molare NaOH (aus 0,1 molarer Lösung herzustellen) vorlegen, 50 ml dest. Wasser zupipettieren, temperieren und messen

Messung von κ_∞ : 50 ml 0,08 molare NaAc-Lösung (aus 0,1 molarer Lösung herzustellen) vorlegen, 50 ml dest. Wasser zupipettieren, temperieren und messen

Die eigentliche Messung erfolgt im temperierten Gefäß mit 50 ml Essigsäureethylester-Lösung (hier $0,08 \frac{mol}{l}$), die mit 50 ml NaOH der gleichen Konzentration umgesetzt wird (Lauge vorher auf Reaktionstemperatur temperieren!).

Mit der Zugabe der NaOH- Lösung ist **gleichzeitig** die Stoppuhr zu starten! In Abständen von einer Minute wird κ_t registriert., die Messung kann nach 10 Minuten abgebrochen werden.

Aufgaben

1. Für vier Ester- Konzentrationen ($c_0 = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 \frac{mol}{l}$, Verdünnung beachten!) sind bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ die Leitfähigkeit κ als Funktion der Zeit sowie κ_0 und κ_∞ zu messen.

2. Es ist zu prüfen, ob eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung vorliegt (graphische Darstellung

$$\frac{c_0}{c} = f(t) \quad \text{bzw.} \quad \ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = f(t).$$
 Das Ergebnis ist kurz zu diskutieren.

3. Für jede Esterkonzentration sind die Geschwindigkeitskonstanten durch lineare Regression von $\frac{c_0}{c}$ als Funktion der Zeit zu ermitteln.

Der Mittelwert \bar{k} sowie Streuung $s(\bar{k})$ sind anzugeben.

4. Alternativ zu 1.) bis 3.)

Für eine Ester- Konzentration ($c_0 = 0,03 \frac{mol}{l}$) ist die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion der Temperatur zu ermitteln ($T = 25, 30 \text{ }^\circ\text{C}$ und $35 \text{ }^\circ\text{C}$). Dazu ist die Leitfähigkeit κ



als Funktion der Zeit zu messen und graphisch darzustellen. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor sind anzugeben!

Hinweis: κ_0 und κ_∞ sind bei jeder Temperatur zu messen!