

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W 01	Version 2019 (051119)
Kurzbezeichnung: Alkalische Esterhydrolyse	

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse von Essigsäureethylester

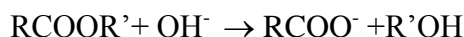
Aufgabenstellung

Ermitteln Sie bei zwei Temperaturen unterhalb 27 °C, die sich um mindestens 5 K unterscheiden, die Reaktionsordnung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der alkalischen Hydrolyse von Essigsäureethylester mittels Leitfähigkeitsmessungen und berechnen Sie aus den erhaltenen Werten die Aktivierungsenergie für die Reaktion!

Außerdem sind die Standardmessunsicherheiten der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie zu berechnen.

Grundlagen

Die Hydrolyse eines Esters kann in wässriger Lösung als Reaktion erster oder zweiter Ordnung ablaufen. Bei alkalischen Esterhydrolysen werden die eingesetzten OH⁻-Ionen nicht zurückgebildet, wenn – wie das meist der Fall ist – die pH-Werte der Reaktionslösung deutlich über den pK_s-Werten der gebildeten Carbonsäuren liegen, so dass die folgende Bruttoreaktion beobachtet wird:



Die reaktionskinetische Untersuchung von Reaktionen mit mehreren Edukten lässt sich vereinfachen, wenn man entweder von stöchiometrischen Ansätzen oder von Überschussansätzen ausgeht, die zu Pseudoordnungen führen. Im vorliegenden Fall eröffnet der stöchiometrische Ansatz die Möglichkeit, die Reaktion über eine Leitfähigkeitsmessung zu verfolgen.

Die Beziehung zwischen der Eduktkonzentration c und der Leitfähigkeit G lautet für irreversible Reaktionen:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{G(t) - G(\infty)}{G(0) - G(\infty)} \quad (1)$$

Die Zeitgesetze für die infrage kommenden Reaktionsordnungen können damit auf die Form

$$\ln \frac{c}{c_0} = \ln \left(\frac{G(t) - G(\infty)}{G(0) - G(\infty)} \right) = -kt \quad (1. \text{ Ordnung}) \quad (2a)$$

und

$$\frac{c_0}{c} = \left(\frac{G(0) - G(\infty)}{G(t) - G(\infty)} \right) = 1 + kc_0 t \quad (2. \text{ Ordnung}) \quad (2b)$$

gebracht werden.

Oft ist die Bestimmung des Endwertes $G(\infty)$ mit langen Wartezeiten verbunden (vgl. Nachbereitungsaufgabe), aber für Reaktionen erster und zweiter Ordnung sind auch Bestimmungsmethoden bekannt, die ohne die explizite Endwertermittlung auskommen (endwertfreie Verfahren):

1. Ordnung

$$\left(\frac{G(t) - G(\infty)}{G(0) - G(\infty)} \right) = \exp(-kt)$$

$$\left(\frac{G(t + \Delta t) - G(\infty)}{G(0) - G(\infty)} \right) = \exp(-k(t + \Delta t))$$

$$G(t + \Delta t) - G(t) = (G(0) - G(\infty)) \exp(-k\Delta t) \exp(-kt)$$

und

$$\ln(G(t + \Delta t) - G(t)) = \ln((\exp(-k\Delta t)(G(0) - G(\infty))) - kt)$$

2. Ordnung

$$\left(\frac{G(0) - G(\infty)}{G(t) - G(\infty)} \right) = 1 + kc_0 t = \left(\frac{G(t) - G(\infty)}{G(t) - G(\infty)} \right) + kc_0 t$$

$$\left(\frac{G(0) - G(t)}{G(t) - G(\infty)} \right) = kc_0 t$$

$$1 = \frac{\left(\frac{G(0) - G(t)}{G(t) - G(\infty)} \right)}{kc_0 t}$$

$$G(t) - G(\infty) = \frac{1}{kc_0} \frac{(G(0) - G(t))}{t}$$

$$G(t) = G(\infty) + \frac{1}{kc_0} \frac{(G(0) - G(t))}{t}$$

Die beiden eingerahmten Gleichungen sind Geradengleichungen, die *in der Vorauswertung* zur Bestimmung der Reaktionsordnung n und von $G(\infty)$ benutzt werden, woraus mit Hilfe von Gl. 1 aus den $G(t)$ die c/c_0 -Werte errechnet werden.

Literatur: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, Kap. 7.1 bis 7.4
 Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008
 Ernst Schoenemann, Holger Hahn, Alexander Brachtal, Thermochemica Acta, 185 (1991) 171-176

Vorbereitungsfragen

1. Nach welchem Mechanismus verläuft die alkalische Verseifung eines Esters?
2. Worin besteht der Unterschied zwischen der Molekularität und der Ordnung einer Reaktion?
3. Warum lassen sich Leitfähigkeitsmessungen für die Verfolgung der Verseifungsreaktion verwenden?

Vorbereitungsaufgabe

Die Molmasse und die Dichte des Essigsäureethylesters sind vorab in das Datenblatt einzutragen.

Durchführung

Zum Versuchsaufbau gehören eine Leitfähigkeitsmessbrücke; eine Leitfähigkeitsmesszelle, ein Magnetrührwerk und ein Thermostat.

Weiteres Zubehör	Chemikalien
1 Stoppuhr	Essigsäureethylester
1 Pipette	Ethanol
2 Maßkolben (1 x 500 ml, 1 x 100 ml)	1M NaOH
1 Bürette (50 ml)	

0. Falls noch nicht geschehen: Thermostat einschalten und auf 16 °C temperieren

1. Aus 1 M Natronlauge eine 0,02 M NaOH- Lösung herstellen:

(SCHUTZBRILLE tragen!)

- 10 ml der 1M NaOH mit einer Vollpipette in den 500 ml-Maßkolben einpipettieren, anschließend den Maßkolben zur Hälfte mit VE-Wasser füllen,
- 20 ml C₂H₅OH hinzufügen (Verbesserung der Löslichkeit des Essigsäureäthylesters in der wässrigen Lösung)
- Maßkolben mit Wasser exakt bis zur Eichmarke auffüllen, Lösung gut durchmischen!

2. Ansetzen der Reaktionslösung:

- 100 ml der selbst hergestellten 0,02M NaOH- Lösung werden in das doppelwandige Glasgefäß gefüllt,
- Leitfähigkeitsmesszelle (bis auf den Deckel) einsetzen,
- Magnetrührwerk einschalten.

3. Leitfähigkeitsmessgerät für die erste Messung vorbereiten (s. Anleitung am Arbeitsplatz)

4. Nach Erreichen einer konstanten Versuchstemperatur ($\pm 0,5$ °C):GENAU 0,195 ml Ester injizieren und die RUN/ENTER-Taste des Messgeräts betätigen. Im Anzeigefelder blinken nun AUTO und STORE, d.h. die Messwerterfassung erfolgt.

5. Nach 50 min die Messung durch Ausschalten des Messgerätes beenden

6. Sofort am Thermostaten eine Temperatur von 26 °C einstellen, anschließend das Doppelmantelgefäß entleeren und reinigen.

7. Ansetzen der Reaktionslösung:

- 100 ml der selbst hergestellten 0,02M NaOH-Lösung werden in das doppelwandige Glasgefäß gefüllt,
- Leitfähigkeitsmesszelle bis auf den Deckel einsetzen,
- Magnetrührwerk einschalten.

8. Leitfähigkeitsmessgerät auf die zweite Messung vorbereiten (s. Anleitung am Arbeitsplatz)

9. Nach Erreichen einer konstanten Versuchstemperatur ($\pm 0,5$ °C): 0,195 ml Ester injizieren und die RUN/ENTER-Taste des Messgeräts betätigen. Die Anzeigefelder sollten nun blinken

10. Nach 50 min die Messung durch Ausschalten des Messgerätes beenden

11. Thermostat ausschalten, Doppelmantelgefäß entleeren und reinigen

12. Kabel des Leitfähigkeitsmessgerätes von der Leitfähigkeitsmesszelle trennen, mit dem Leitfähigkeitsmessgerät (inkl. Netzgerät) zum Computer gehen und die dort befindliche Anleitung zur Messwerteübernahme und *Vorauswertung* abarbeiten

Hinweise zur Versuchsauswertung

Aus der Vorauswertung erhält man die Reaktionsordnung und die c/c_0 – Wertepaare. Je nach Reaktionsordnung wird mit diesen Werten eine lineare Regression nach

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt$$

oder

$$\frac{c_0}{c} = 1 + kc_0 t$$

durchgeführt und die Geschwindigkeitskonstante aus dem Geradenanstieg – ggf. unter Verwendung der Eduktanfangskonzentration – ermittelt.

Aus den für die beiden Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k wird die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_A berechnet:

$$\ln k_{T_2} = \ln A - \frac{E_A}{RT_2}$$

–

$$\ln k_{T_1} = \ln A - \frac{E_A}{RT_1}$$

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

Schließlich ist auf die Beziehungen $k = f(\text{Geradenanstieg})$ und die Gleichung für E_A das Fehlerfortpflanzungsgesetz anzuwenden, wobei die Standardmessunsicherheiten von Temperatur und Anfangskonzentration zu vernachlässigen sind.

Symbole:

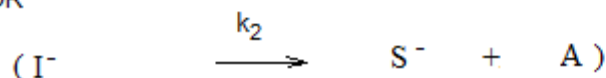
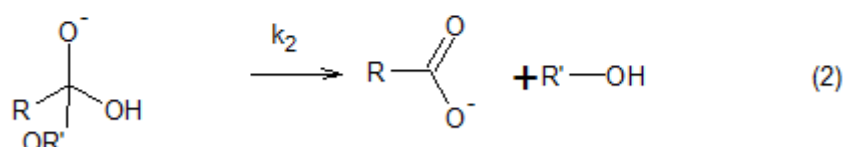
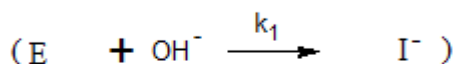
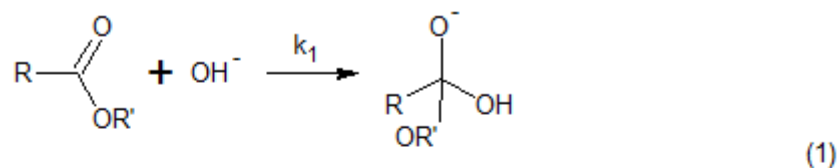
Symbol	Bezeichnung
c	Konzentration
c_0	Anfangskonzentration
G	Leitfähigkeit (Leitwert)
k	Geschwindigkeitskonstante
t	Zeit
A	präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gleichung
T	Kelvin-Temperatur
E_A	Aktivierungsenergie der Arrhenius-Gleichung
n	Reaktionsordnung

Nachbereitungsfragen

1) Wie lange hätten Sie bei den von Ihnen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten warten müssen, um den Leitfähigkeitsendwert der Reaktion direkt zu ermitteln, wenn dafür ein Umsatz von (nur) 96,5 % ausreichen soll?

2) Warum entstehen bei der Anwendung der linearisierten integrierten Zeitgesetze systematische Abweichungen für die Geschwindigkeitskonstanten? (vgl. Robert G. Mortimer, *Mathematics for Physical Chemistry*, 3rd ed. [Online-Ausg.], Burlington, Mass, Elsevier Academic, 2005, S. 350. *Im Uni-Netz zugänglich!*)

3) Ein vereinfachter Mechanismus für die alkalische Esterhydrolyse lautet:



Leiten Sie die Beziehung $\frac{d[\text{S}^-]}{dt}$ für die Zunahme der Carboxylat-Anionen S^- unter folgenden

Voraussetzungen her:

- Die erste Reaktion verläuft wesentlich langsamer als die zweite
- Für die Konzentration des Esters E und der Reaktionsprodukte P (Carboxylat-Anionen S^- oder Alkohol A) gilt: $[\text{E}] + [\text{P}] \approx [\text{E}]_0$

Anmerkung: Die Anlagerung der OH^- -Ionen im ersten Reaktionsschritt ist zwar prinzipiell reversibel, doch kann dies in Anbetracht der Irreversibilität des letzten Reaktionsschrittes vernachlässigt werden. Der zweite Reaktionsschritt ist als Zusammenfassung mehrerer schneller Teilreaktionen aufzufassen. Der detaillierte Reaktionsmechanismus ist in Lehrbüchern der organischen Chemie enthalten, vgl. z.B. **Adalbert Wollrab, Organische Chemie, 4. Auflage, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg 2014, S. 681 f.**

Datenblatt: Alkalische Esterhydrolyse

Gruppe:.....

Datum:.....

 Anmeldung nicht vergessen! $\rho(\text{Ester}) = \dots\dots\dots \text{g/cm}^3$ $M(\text{Ester}) = \dots\dots\dots \text{g/mol}$ **Messreihe 1:**

T=..... K

 $c_0 = \dots\dots\dots \text{mol/l}$

Ergebnis der Vorauswertung

n=..... (Reaktionsordnung)

Messreihe 2:

T=..... K

 $c_0 = \dots\dots\dots \text{mol/l}$

Ergebnis der Vorauswertung

n=..... (Reaktionsordnung)

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die

 Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:

 Abmeldung nicht vergessen!