

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W 07	Version 2019 (210819)
Kurzbezeichnung: Säurekatalysierte Esterhydrolyse	

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der säurekatalysierten Esterhydrolyse

Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante inkl. Messunsicherheit für die saure Hydrolyse von Essigsäureethylester in verdünnter HCl bei 35 °C aus der Steigung der Geraden im Diagramm für die erste Ordnung ($\ln c$ über t). Überprüfen Sie die Reaktionsordnung durch Vergleich mit den Auftragungen der linearisierten Zeitgesetze für 0. und 2. Ordnung,

Grundlagen

Die Hydrolyse einfacher Ester R_1COOR_2 (E) verläuft in saurer und in alkalischer Lösung nach unterschiedlichen Reaktionsordnungen, da sich die Reaktionsmechanismen in beiden Fällen unterscheiden.

In saurer Lösung wird die Hydrolyse nach



durch Hydroniumionen katalysiert. Wie bei allen katalysierten Reaktionen geht auch die Konzentration des Katalysators H_3O^+ in das differentielle Zeitgesetz ein, für das dann der folgende *Ansatz* formuliert werden kann:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} = k[H_2O][H_3O^+][E] \quad (1)$$

Läuft die Esterhydrolyse in einem pH-Bereich ab, in dem praktisch keine Eigendissoziation der gebildeten Carbonsäure erfolgt, bleibt die H_3O^+ -Konzentration konstant. Ist außerdem die H_2O -Konzentration bedeutend größer als die Esterkonzentration, können die Konzentrationen von H_2O und H_3O^+ in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen und die Esterhydrolyse kann dann mit genügender Genauigkeit wie eine Reaktion 1. Ordnung (Pseudo-Ordnung) behandelt werden:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} = k'[E] \quad (2)$$

Die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse vieler einfacher Ester liegt etwas oberhalb der Raumtemperatur in einer solchen Größenordnung, dass der Vorgang, z. B. anhand der entstandenen Säuremenge leicht messbar verfolgt werden kann.

Literatur: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 7.2
 Peter W. Atkins und Julio de Paula,
 Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage,
 WILEY-VCH Verlag 2008
 A. Tuulmets, P. Raik, Ultrason. Sonochem., 6 (1999), 85–87

Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über den Mechanismus der säurekatalysierten Esterhydrolyse (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie, z. B. **Adalbert Wollrab, Organische Chemie, 4. Auflage, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg 2014, S. 681 f.**)

Informieren Sie sich über die Gehaltsbestimmung durch Titration.

Ab welcher HCl-Konzentration dissoziiert eine darin gelöste Essigsäure praktisch nicht mehr, so dass dann bei der Esterhydrolyse keine zusätzlichen Hydroniumionen (Autokatalyse) berücksichtigt werden müssen?

Wäre ein bei pH=7 umschlagender Indikator zur Bestimmung der gebildeten Essigsäure geeignet?

Vorbereitungsaufgabe

Die Dichte und die Molmasse von Essigsäureethylester sind vorab in das Datenblatt einzutragen.

Durchführung

0. Falls noch nicht geschehen: Thermostat einschalten und eine Temperatur von 36 °C einstellen
1. Mit Hilfe der dafür vorgesehenen Messzylinder zuerst 141 ml Wasser und anschließend 56 ml einer verdünnten HCl in das doppelwandige, thermostatisierte Glasgefäß mit aufgesetztem Rückflusskühler geben und das Magnetrührwerk in Betrieb setzen.
2. Einen Erlenmeyerkolben mit 100 ml VE-Wasser füllen und 3-5 Tropfen des Indikators Phenolphthalein zugeben
3. 15 min nach Einschalten des Magnetrührwerkes: Mit einer Mikroliterpipette (Eppendorf-Pipette) 3 ml Ester in das Doppelmantelgefäß geben und sofort eine 5 ml-Probe mittels einer Messpipette mit Saugkolben entnehmen, dabei Zeitnahme starten.
4. Die 5 ml-Probe in den vorbereiteten Erlenmeyerkolben geben und gut vermischen
5. Säuremenge durch Titration mit der NaOH-Maßlösung bestimmen, Farbumschlag: Farblos → violett (erste bleibende Rosafärbung!) bei pH = 8,5.
6. Einen Erlenmeyerkolben mit 100 ml VE-Wasser füllen und 3-5 Tropfen des Indikators zugeben
7. 15 min nach Entnahme der vorherigen Probe eine weitere 5 ml-Probe entnehmen, in den vorbereiteten Erlenmeyerkolben geben und gut vermischen
8. Säuremenge durch Titration mit der NaOH-Maßlösung bestimmen
9. Bis zu einer Reaktionsdauer von 90 min sind die Pkt. 5 bis 7 erneut abzuarbeiten

Gefahrstoffe, Gefahrenhinweise

Die verwendeten Reagenzien wirken ätzend, Augenschutz beachten und den Reaktionsansatz in einem bereitstehenden Rückstandsgefäß entsorgen.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Die Konzentration des Esters lässt sich aus dem Verbrauch der NaOH (Korrekturfaktor berücksichtigen) ermitteln, dafür ist folgende Tabelle zu verwenden:

t min	$n_{\text{H}^+} = c_{\text{NaOH}} * f_{\text{NaOH}} * v_{\text{NaOH}}$ mol	$n_{\text{HAc}} = n_{\text{H}^+} - n_{\text{H}^+}(t=0)$ mol	$[\text{E}] = [\text{E}]_0 - n_{\text{HAc}} / 0,005 \text{ liter}$ mol/l
----------	---	--	---

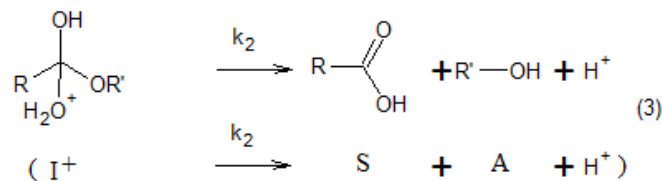
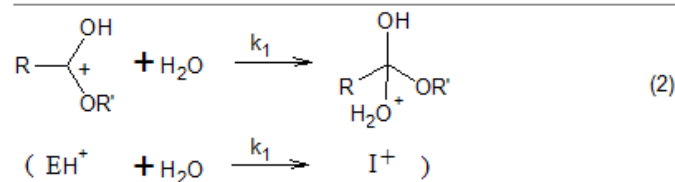
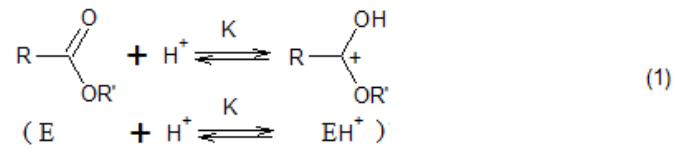
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und ihre Messunsicherheit sind durch eine lineare Regression entsprechend dem integrierten Zeitgesetz 1. Ordnung zu ermitteln. Anhand der *Bestimmtheitsmaße* ist für die Auftragungen nach 0. Ordnung und nach 2. Ordnung zu überprüfen, ob die Vorgabe einer Reaktion 1. Ordnung berechtigt war. Beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstante mit den Literaturdaten ist die Säurekonzentration zu berücksichtigen!

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
x	Umsatzvariable
t	Zeit
k	Geschwindigkeitskonstante
k'	Pseudo-Geschwindigkeitskonstante
n_{xx}	Stoffmenge des Stoffes XX
f	Korrekturfaktor des Maßlösung
v	Volumen der verbrauchten Maßlösung

Nachbereitungsfragen

- Ein *vereinfachter* Mechanismus der sauren Esterhydrolyse lautet mit I als Abkürzung für „Intermediat“ :



Leiten Sie das differentielle Zeitgesetz für *die Abnahme der Esterkonzentration* unter folgenden Annahmen her:

- Eingestelltes Gleichgewicht in Reaktion 1
- Der dritte Reaktionsschritt verläuft sehr schnell im Vergleich zum zweiten
- Für die Konzentrationen des Esters und der Reaktionsprodukte P (Carbonsäure S bzw. Alkohol A) gilt: $[\text{E}] + [\text{S}] \approx [\text{E}]_0$ und $[\text{E}] + [\text{A}] \approx [\text{E}]_0$

Anmerkung: Die Reaktionsschritte der sauren Esterhydrolyse sind prinzipiell reversibel, doch in ausreichender Entfernung zum Gleichgewicht können die Reaktionsschritte 2 und 3 als irreversibel angesehen werden. Der Reaktionsschritt 3 stellt außerdem eine Zusammenfassung mehrerer schneller Reaktionsschritte dar (**vgl. dazu die in den Vorbereitungsfragen angegebene Literatur**).

Übungen in physikalischer Chemie (B. Sc.)**Datenblatt: Säurekatalysierte Esterhydrolyse****Gruppe:.....** *Anmeldung nicht vergessen!***Datum:.....***Eingesetzte NaOH-Maßlösung:* $c_{\text{NaOH}} = \dots \text{mol/l}$ $f_{\text{NaOH}} = \dots$ *Angaben zur Reaktionsmischung:* $\rho(\text{E}) = \dots \text{g/cm}^3$ $M(\text{E}) = \dots \text{g/mol}$ $[\text{HCl}]_0 = \dots \text{mol/l}$ (Bitte m.H. des ersten Titrationsergebnisses errechnen). $[\text{E}]_0 = \dots \text{mol/l}$ (Bitte m.H. der Stoffmenge des zugegebenen Esters errechnen.)

t in min	V_{NaOH} in ml
0	
15	
30	
45	
60	
75	
90	

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift: *Abmeldung nicht vergessen!*