

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W 14	Version 2019 (130219)
Kurzbezeichnung: t-Butylchlorid	

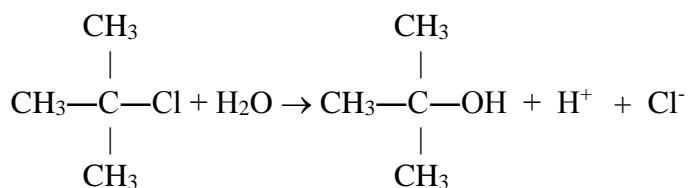
Bestimmung von Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von tertiärem Butylchlorid mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung

Aufgabenstellung

Für die Hydrolysereaktion sind, ausgehend von konstanter t-Butylchloridkonzentration, aber zwei verschiedenen Mischungen aus 95,3 %igem Alkohol und Wasser, bei ca. 25°C die Reaktionsordnung n und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k inkl. Messunsicherheit zu ermitteln. Es ist festzustellen, ob der Reaktionsmechanismus anhand der experimentellen Daten einer S_{N1} - oder einer S_{N2} -Reaktion zugeordnet werden kann.

Grundlagen

Die Hydrolyse von t-Butylchlorid zu t-Butanol



ist eine nucleophile Substitution (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie).

Da bei der Reaktion Ionen gebildet werden, lässt sie sich bequem konduktometrisch (durch Leitfähigkeitsmessung) verfolgen. Die Konzentration c_{t-B} des tert.-Butylchlorids und die elektrische Leitfähigkeit $G=1/R$ stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\frac{c_{t-B}}{c_{t-B0}} = \frac{G_t - G_\infty}{G_0 - G_\infty} \quad (1)$$

Für einen S_{N1} -Mechanismus Mechanismus gilt das differentielle Zeitgesetz:

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k_1 * c_{t-B} \quad (2a)$$

Für einen S_{N2} -Mechanismus dagegen:

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k_2 * c_{t-B} * c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2b)$$

Da bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Konzentration des eingesetzten Wassers sehr viel größer ist als die Konzentration des t-Butylchlorides, ergibt sich allerdings eine Pseudo-Ordnung:

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k_2 * c_{t-B} * c_{\text{H}_2\text{O}} = k'_2 * c_{t-B} \quad (3)$$

Somit sollte das integrierte Zeitgesetz sowohl bei S_{N1} als auch bei S_{N2} einer Reaktion 1. Ordnung folgen:

$$\ln \frac{c_{t-B}}{c_{t-B0}} = -k * t \quad S_{N1} : k = k_1 \quad S_{N2} : k = k_2 * c_{H_2O} \quad (3a)$$

Um eine Reaktion 2. Ordnung auszuschließen, untersucht man auch

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k * c_{t-B}^2 \quad (4)$$

mit dem integrierten Zeitgesetz

$$\frac{1}{c_{t-B}} = \frac{1}{c_{t-B0}} + kt$$

bzw. (umgeformt für die Leitfähigkeitsmessung unter Bezug auf Gl. (1))

$$\frac{c_{t-B0}}{c_{t-B}} = 1 + kc_{t-B0} t \quad (4a)$$

Eine Reaktion 0. Ordnung

$$-\frac{dc_{t-B}}{dt} = k$$

besitzt das integrierte Zeitgesetz

$$c_{t-B} = c_{t-B0} - kt$$

das unter Bezug auf Gl. (1) nach

$$\frac{c_{t-B}}{c_{t-B0}} = 1 - \frac{k}{c_{t-B0}} t \quad (5)$$

umzuformen ist.

Wird eine Reaktion 1. Ordnung bestätigt *und* eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Wasserkonzentration festgestellt, dann liegt *möglicherweise* eine S_{N2} -Reaktion vor.

Da die Geschwindigkeitskonstanten aber auch *von der Polarität des Lösungsmittelgemisches abhängig* sind, kann eine S_{N1} -Reaktion erst dann ausgeschlossen werden, wenn die Quotienten aus der ermittelten Geschwindigkeitskonstante k und der Wasserkonzentration c_{H_2O} tatsächlich der Geschwindigkeitskonstanten k_2 entsprechen (vgl. (3a)), sich also *nicht* signifikant unterscheiden.

Vorbereitungsfragen

- Was versteht man unter der Ordnung bzw. Pseudoordnung und der Geschwindigkeitskonstante einer einfachen irreversiblen Reaktion, wie kann man diese durch Linearisierung ermitteln?
- Informieren Sie sich über den Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Geschwindigkeit von S_N1 - und S_N2 -Reaktionen (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie).

Durchführung

- Falls noch nicht geschehen: Thermostat einschalten, Kühlwasser aufdrehen
- Kontrollieren, ob am Thermostaten eine Temperatur von 25 °C eingestellt ist
- Die beiden Büretten jeweils mit dest. Wasser bzw. Ethanol auffüllen
- Doppelmantelgefäß ausspannen
- **Messreihe A:** Aus den Büretten 30 ml Ethanol und 42 ml dest. Wasser in das Doppelmantelgefäß füllen
- **Messreihe B:** Aus den Büretten 36 ml Ethanol und 36 ml dest. Wasser in das Doppelmantelgefäß füllen
- Doppelmantelgefäß einspannen, Magnetrührer einlegen
- Deckel mit Leitfähigkeitsmesszelle auf das Doppelmantelgefäß absenken
- Betriebsanleitung des Leitfähigkeitsmessgerätes durchlesen
- Leitfähigkeitsmessgerät einschalten
- Wenn eine Temperatur von (25 ± 0,3) °C erreicht ist, wird die Reaktion gestartet ; dazu werden mit einer Labpipette – Volumeneinstellung vorher überprüfen – 0,24 ml ($2,2 \cdot 10^{-3}$ mol) t-Butylchlorid durch die Bohrung im Deckel injiziert
- Datenerfassung starten und nach **40 min** (Teil A) bzw. **60 min** (Teil B) beenden
- **Nach Beendigung der Messreihe B:** Daten am Computer auslesen und hinsichtlich der Reaktionsordnung auswerten

Anleitungen für die Handhabung des Leitfähigkeitsmessgerätes und des benutzten Auswerteprogramms befinden sich am Arbeitsplatz bzw. am Computer.

LITERATUR: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, Kap.7.2 und 7.3
Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie
4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag 2008
A. R. Olson, R. S. Halford, J. Am. Chem. Soc., 59 (12) (1937)2644

Hinweise zur Versuchsauswertung

Zur Auswertung wird durch eine *lineare Regression der Wertepaare für die bestätigte Ordnung* (d.h. ist c/c_0 gegen t , $\ln(c/c_0)$ gegen t oder c_0/c gegen t richtig?) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus dem Anstieg ermittelt. Sollte eine Reaktion erster Ordnung bestätigt worden sein, beachte man das Vorzeichen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante! Die Standardabweichung von k entspricht dann der Standardabweichung des Anstieges.

Diese lineare Regression selbst kann mit Hilfe des *dafür* zur Verfügung gestellten Excel-Programms erfolgen, die entsprechenden Wertepaare sind dann nur in die x- und y- Spalte zu kopieren.

Sollte sich nun zwischen den Messreihen A und B ein Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten ergeben, errechnet man zur Prüfung auf eine Pseudo-Ordnung versuchsweise Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (die zusätzlichen Indices A bzw. B ordnen die Ergebnisse den Messreihen zu):

$$k_{2A} = \frac{k_A}{c_{0H_2OA}} \quad \text{bzw.} \quad k_{2B} = \frac{k_B}{c_{0H_2OB}} \quad (6)$$

Die zugehörigen Standardabweichungen erhält man durch Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf die Gleichungen (6):

$$s_{k_{2A}} = \frac{s_{k_A}}{c_{0H_2OA}} \quad \text{bzw.} \quad s_{k_{2B}} = \frac{s_{k_B}}{c_{0H_2OB}}$$

Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen ist einzuschätzen, ob signifikante Unterschiede zw. k_{2A} und k_{2B} bestehen. Eigentlich ist dazu ein t-Test erforderlich, wenn aber die Differenz zwischen beiden größer ist als das Dreifache der größten Standardabweichung, kann die Übereinstimmung abgelehnt und somit eine S_N1 -Reaktion *nicht* ausgeschlossen werden. In diesem Falle wären weitere Untersuchungen zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus erforderlich.

Nachbereitungsfragen

1. Welcher Reaktionsmechanismus liegt - unter Berücksichtigung Ihrer Vorkenntnisse über den Einfluss der Lösungsmittelpolarität - hier wahrscheinlich vor?
2. Erläutern Sie kurz, warum man auch mit Hilfe stereochemischer Untersuchungen zwischen S_N1 - und S_N2 -Reaktionen unterscheiden kann.
3. Bei der Ermittlung des Endwertes G_∞ muss ein Kompromiss zwischen Messwertpräzision und Reaktionsdauer gefunden werden.

3.1 Stellen Sie c/c_0 für eine Reaktion 1. Ordnung als Funktion von $t/\tau_{1/2}$ im Bereich von 0 bis 3 dar.

3.2 Zeichnen Sie in dasselbe Diagramm die Funktion $\left(\frac{c}{c_0}\right)_{F(\text{alsch})}$, die sich bei einer fehlerhaften Endwertbestimmung ergibt, wobei angenommen wird, dass $G_0=100\text{mS}$, $G_\infty=1000\text{mS}$ und der durch einen zu frühen Abbruch der Reaktion erhaltene fehlerhafte Endwert $G_{\infty F(\text{alsch})}=900\text{mS}$.

Hinweis:

Zur Lösung von 3.1 müssen Sie vom expliziten integrierten Zeitgesetz

$$\left(\frac{c}{c_0}\right) = \exp(-kt) \quad \text{ausgehen und darin } k \text{ mit Hilfe der Beziehung } \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

substituieren. Berechnen Sie die c/c_0 für $t/\tau_{1/2}=0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3$.

Zur Lösung von 3.2 stellen Sie Gleichung (1) nach G_t um und benutzen die für 3.1 errechneten c/c_0 -Werte, um die für die entsprechenden Zeiten vorliegenden G_t -Werte zu berechnen. Letztere werden nun *unter Verwendung von $G_{\infty F}$* in die Gleichung (1)

eingesetzt, wodurch die $\left(\frac{c}{c_0}\right)_F$ ermittelt werden können.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
c	Konzentration
k'	Pseudogeschwindigkeitskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
G	Leitfähigkeit
t	Zeit
n	Reaktionsordnung
s _k	Standardmessunsicherheit von k

Übungen in Physikalischer Chemie (B.Sc.)

Datenblatt: t-Butylchlorid

Gruppe:.....

Datum:.....

 *Anmeldung nicht vergessen!***Für beide Versuchsreihen sind die Wasserkonzentrationen bitte in der üblichen Konzentrationseinheit zu berechnen.**

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = (v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}) / (M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{Versuch}})$$

 $v_{\text{H}_2\text{O}}$: Im jeweiligen Versuch eingesetztes Wasservolumen $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$: Dichte des Wassers (1,0g/cm³) $M_{\text{H}_2\text{O}}$: Molmasse des Wassers v_{Versuch} : Im jeweiligen Versuch eingesetztes (Gesamt-)Flüssigkeitsvolumen**- Messreihe A** (30 ml Ethanol und 42 ml dest. Wasser)

$c_{\text{H}_2\text{O A}} =$	
------------------------------	--

 $x_{\text{H}_2\text{O A}} = \dots \cdot *$

Ermittelte Reaktionsordnung: n =.....

- Messreihe B (36 ml Ethanol und 36 ml dest. Wasser)

$c_{\text{H}_2\text{O B}} =$	
------------------------------	--

 $x_{\text{H}_2\text{O B}} = \dots \cdot *$

Ermittelte Reaktionsordnung: n =.....

*) Diese Stoffmengenanteile werden ggf. für den Vergleich mit Literaturwerten benötigt. Für Ethanol kann eine Dichte von 0,785 g/cm³ verwendet werden. Für Wasser kann die Molmasse auf 18g/mol, für Ethanol auf 46 g/mol gerundet werden.

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

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!