

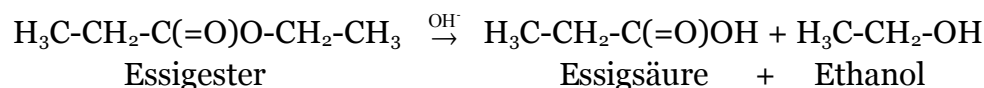
Versuch 33: Essigesterverseifung durchgeführt am 25.05.2004

Zielsetzung:

Ziel des Versuches ist es, die Kinetik der alkalischen Verseifung von Ethansäureethylester (im Folgenden „Essigester“) bei zwei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen und die Aktivierungsenergie für die Hydrolysereaktion zu bestimmen.

Theoretischer Hintergrund:

Im alkalischen Milieu findet ein nucleophiler Angriff des Hydroxidions OH^- an die Carboxy-gruppe des Ethansäurerestes statt. Dabei bricht die Esterbindung unter Bildung von Essigsäure und Ethanol gemäß folgender Gleichung:



Die Berechnung der Aktivierungsenergie der Reaktion wird durch den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur und Aktivierungsenergie ermöglicht, den Arrhenius in der nach ihm benannten Gleichung erstmals formuliert hat:

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Durch Umformen und Logarithmieren erhält man daraus

$$\text{über} \quad \frac{k}{A} = e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

$$\text{und} \quad \ln \frac{k}{A} = \frac{-E_a}{RT}$$

$$\text{die Gleichung} \quad \ln k - \ln A = \frac{-E_a}{RT}$$

welche sich einfach in Geradengleichungsform bringen lässt:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} - \ln A$$

Diese Gleichung soll später die Aktivierungsenergie liefern.

Der Fortschritt der Reaktion wird mittels Konduktometrie verfolgt, wobei die Leitfähigkeit der Lösung gemessen wird. Da, wie aus der Reaktionsgleichung ersichtlich, während des Reaktionsverlaufs OH^- verbraucht wird, sinkt die Leitfähigkeit (der Reziprokwert des Widerstandes) mit fortlaufender Verseifung. Dies ist dadurch zu begründen, dass gemäß Grotthaus das Hydroxidion eine ca. um den Faktor 8 höhere Beweglichkeit besitzt als z.B. das bei der Reaktion entstehende Acetat (Die formal entstehende Essigsäure wird im alkalischen Reaktionsmilieu deprotoniert und bildet so Acetat-Anionen).

Durchführung:

Gemäß der Anweisung im Praktikumsskript werden der Thermostat, das Konduktometer sowie das Reaktionsgefäß vorbereitet und die benötigten Lösungen aus 0,01 M NaOAc, 0,01 M NaOH sowie eine Lösung von 0,330 g Essigester in einem Gesamtvolumen von 25 ml H_2O erstellt.

Es werden nun die spezifischen Leitfähigkeiten der NaOAc – sowie der NaOH-Lösung bei 25 °C und bei 40 °C gemessen. Anschließend vermisst man die mit NaOH versetzte Esterlösung bei 25 °C in definierten Zeitabständen, nämlich nach 1, 2, 4, 6, 10, 15, 20 und 30 Minuten. Die erhaltenen Werte für die Leitfähigkeit werden für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet.

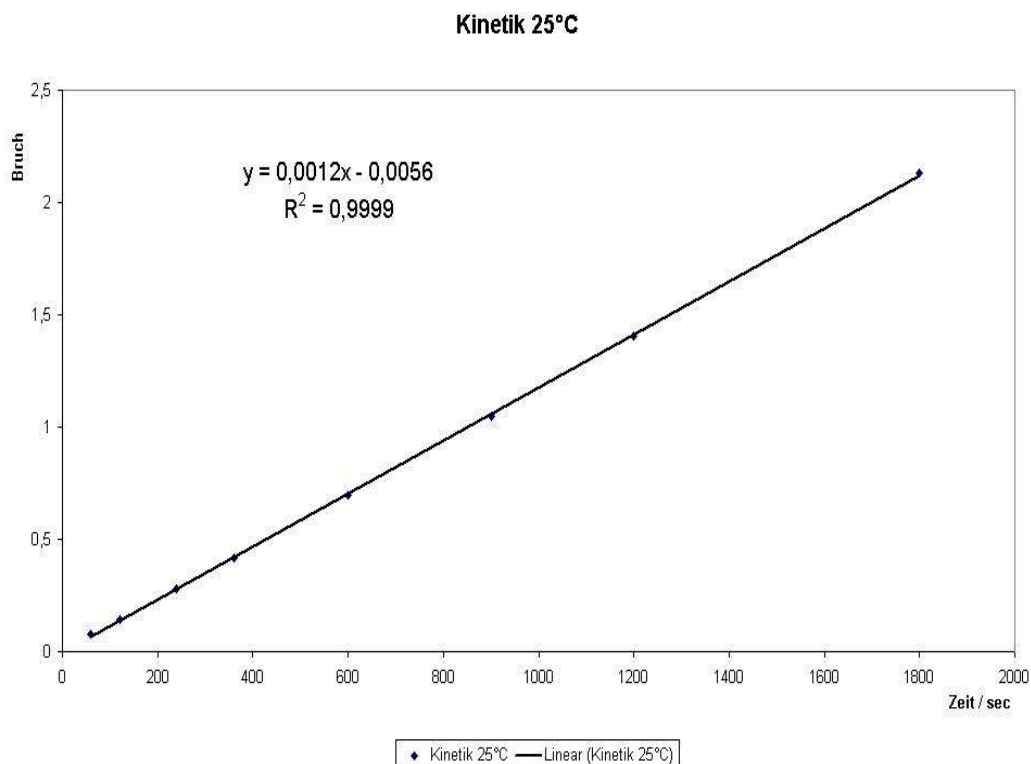
Auswertung:

Die Messreihen führten zu folgenden Ergebnissen:

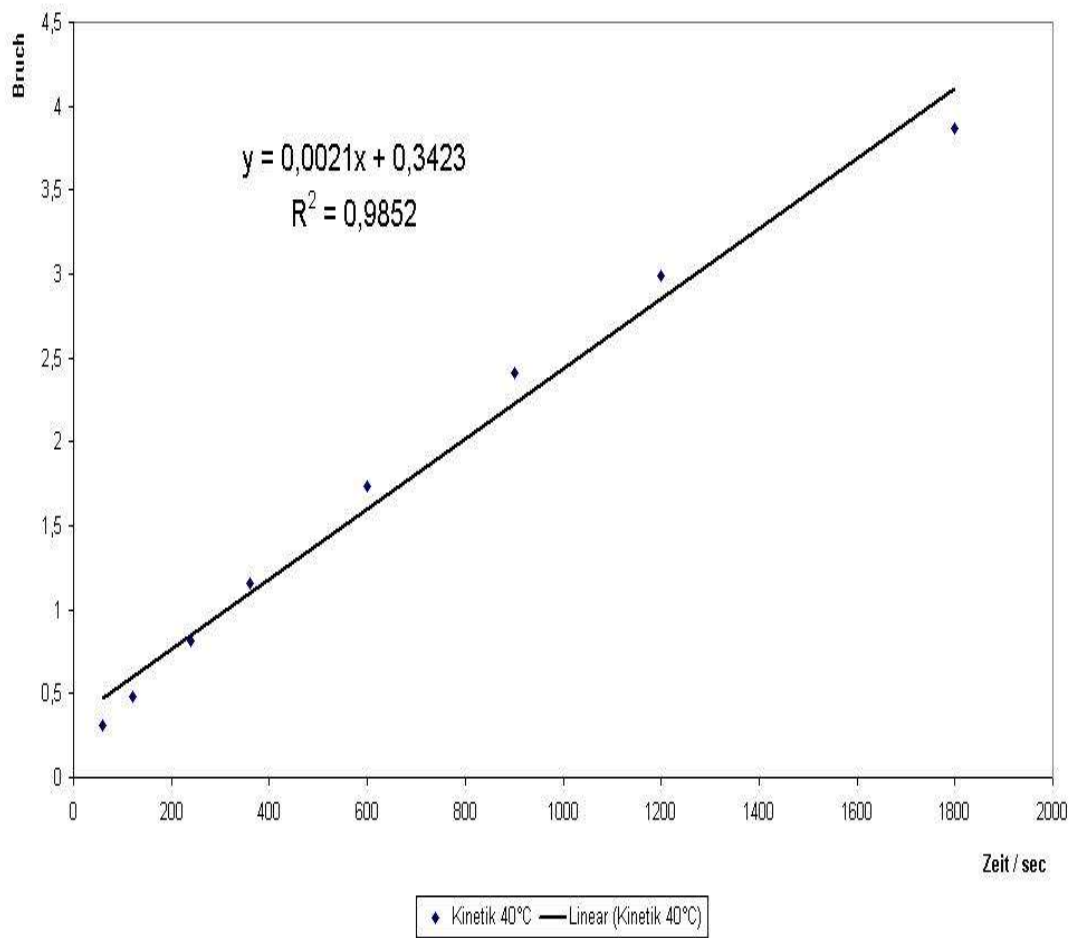
(Im Folgenden ist unter „Bruch“ an der Ordinatenachse das Verhältnis

$$\frac{\sigma(\text{NaOH}) - \sigma}{\sigma - \sigma(\text{NaOAc})} = c \cdot k \cdot t$$

mit σ als der spezifischen Leitfähigkeit zu verstehen. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich somit aus dem Quotienten der Steigung über der Konzentration c .



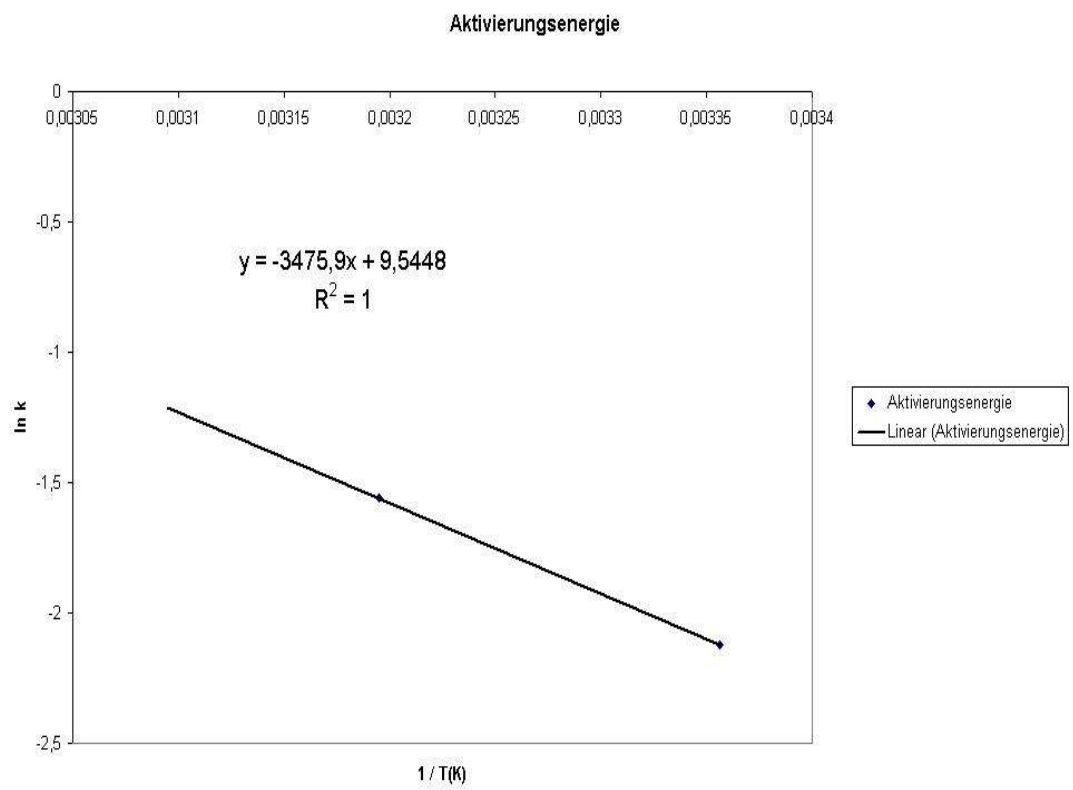
Kinetik 40°C



Temperatur	Zeit / min	Zeit / sec	Bruch	spez.LF / mS		
				0.01n EtOAc	0.01n NaOH	0.01n NaOAc
25°C	0			2,190	2,040	0,746
	1	60	0,074750831	1,950	2,040	0,746
	2	120	0,141093474	1,880	2,040	0,746
	4	240	0,281188119	1,756	2,040	0,746
	6	360	0,415754923	1,660	2,040	0,746
	10	600	0,693717277	1,510	2,040	0,746
	15	900	1,047468354	1,378	2,040	0,746
	20	1200	1,405204461	1,284	2,040	0,746
	30	1800	2,133171913	1,159	2,040	0,746
	40°C	0			2,590	2,600
1		60	0,314009662	2,210	2,600	0,968
2		120	0,480943739	2,070	2,600	0,968
4		240	0,809312639	1,870	2,600	0,968
6		360	1,153034301	1,726	2,600	0,968
10		600	1,738255034	1,564	2,600	0,968
15		900	2,407098121	1,447	2,600	0,968
20		1200	2,990220049	1,377	2,600	0,968
30		1800	3,871641791	1,303	2,600	0,968
Geschwindigkeitskonstante						
k1 = 0,0012 / 0,01 = 0,12						
k2 = 0,0021 / 0,01 = 0,21						
Aktivierungsenergie						
Gesw. Konst.	1/T(K)	ln k				
0,12	0,003356	-2,120263536				
0,21	0,003195	-1,560647748				
Ea = 28900,4 J = 28,9 kJ/mol						

Die Aktivierungsenergie errechnet sich nach der Arrheniusschen Gleichung zu 28,9 kJ/mol, hierzu wurde die negative Steigung des Graphen mit der Gaskonstanten R multipliziert (siehe umgeformte Arrheniusgleichung im theoretischen Teil). Der Wert liegt von seiner Größenordnung her im üblichen Bereich für derartige Energien, es konnte jedoch trotz Recherche kein Literaturwert für diese Reaktion aufgefunden werden.

Graphische Extrapolation der Aktivierungsenergie:



Das Ziel der Versuches konnte erreicht werden, Unstimmigkeiten bzw. Fehler konnten nicht gefunden werden.