

Versuch 2: Kinetik der Esterverseifung

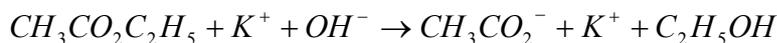
Bestimmung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch Leitfähigkeitsmessung

1. Theorie und Aufgabenstellung

Theorie

Für Reaktionen, an denen Ionen beteiligt sind und bei denen sich die ionische Leitfähigkeit der Lösung während des Reaktionsablaufes stark verändert, ist die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit ein einfaches Verfahren, um Größen der Reaktionskinetik zu ermitteln.

Bei der alkalischen Esterverseifung von Essigsäureethylester zu Acetat und Ethanol soll auf diese Weise die **Reaktionsgeschwindigkeit** untersucht werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist allgemein als Quotient aus der umgesetzten Stoffmenge (Δc) einer Reaktion und der dazu benötigten Zeit (Δt) definiert:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Bei der Esterverseifung handelt es sich um eine **Reaktion 2. Ordnung**, d.h. die Geschwindigkeit v ist proportional zum Quadrat der Konzentrationen oder zum Produkt der Konzentrationen zweier Reaktanten:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \cdot c_B$$

c_A = Konzentration des Ethylesters ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)

c_B = Konzentration der Hydroxidionen (OH^-)

k = Geschwindigkeitskonstante

Da Essigsäureethylester und Hydroxidionen zu äquimolaren Anteilen in der Lösung sind, läßt sich die Gleichung vereinfacht darstellen:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^2$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem Reaktionsmechanismus, der Konzentration der einzelnen Reaktanten, evtl. eingesetzten Katalysatoren u.v.a. von der Temperatur abhängig:

Die RGT-Regel nach van't Hoff beschreibt eine exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. So bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Verdopplung bis Vervierfachung der Geschwindigkeit der Reaktion.

Die **Temperaturabhängigkeit** von Reaktionsgeschwindigkeiten zeigt sich in der **Arrhenius-Gleichung**:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

E_A = Aktivierungsenergie

A = Arrheniuskonstante (abhängig von Gesamtstoßzahl und sterischen Faktoren)

R = ideale Gaskonstante (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹)

T = absolute Temperatur

Beim Verlauf der alkalischen Verseifung des Essigsäureethylesters bleibt die Anzahl der Ionen gleich, da für jedes verbrauchte Hydroxid-Ion ein Acetat-Ion entsteht. Hydroxidionen haben eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die entstehenden Acetat-Ionen, was auf den Tunneleffekt zurückzuführen ist (Erklärung siehe Protokoll zu Versuch 1).

Die Leitfähigkeit nimmt demnach mit der Abnahme der Hydroxid-Ionen-Konzentration (d.h. mit zunehmender Dauer der Reaktion) ab. Über die Leitfähigkeit lassen sich somit Rückschlüsse auf die momentane Hydroxid-Ionen-Konzentration ziehen, von der man wiederum auf den Stand des Reaktionsverlaufes schließen kann.

Nach Integration, Gleichsetzung und mehreren Umformungen ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit κ zum Zeitpunkt t :

$$\frac{1}{\kappa_0 + \kappa} = \frac{1}{c_0 \cdot k \cdot B} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{B}$$

κ_0 = spezifische Leitfähigkeit zur Zeit $t = 0$

κ = spezifische Leitfähigkeit zur Zeit t

k = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

c_0 = Ausgangskonzentration von OH^-

$B =$

$$(c_{\text{OH}^-} - c_{\text{Ac}^-}) \cdot c_0$$

Durch Umstellung der einer allgemeinen Geradengleichung vom Typ $y = mx + b$ entsprechenden mathematischen Beziehung läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k berechnen, wenn die übrigen Parameter bekannt sind.

Mit dem Wert für die Geschwindigkeitskonstante k ist es unter Zuhilfenahme der Arrhenius-Gleichung möglich, die Aktivierungsenergie E_A zu bestimmen.

Aufgabenstellung

Im Praktikum soll mit Hilfe der Leitfähigkeit, direkt gemessen mit einem Konduktometer, die Geschwindigkeitskonstante k der alkalischen Esterverseifung von Essigsäureethylester und deren Temperaturabhängigkeit bestimmt werden.

Die Aktivierungsenergie E_A wird anschließend ermittelt und mit ihrer Hilfe auf die Aktivierungsenergie bei 50°C geschlossen.

2. Versuch

2.1 Geräte/ Chemikalien

Konduktometer, LF-Meßzelle, Thermostat und thermostatisierbares Meßgerät, Magnetrührer und Kern, Stopp-Uhr, Thermometer, 2 x 100ml Meßkolben, 25ml Erlenmeyerkolben, 10ml, 20ml und 50ml Vollpipetten, 1ml Meßpipette, Essigsäureethylester (konz.), 0,125 M KOH-Lösung, 0,01 M KCl-Lösung (Eichlösung)

2.2 Durchführung

Die Leitfähigkeit in einer LF-Meßzelle läßt sich mit Hilfe des zur Verfügung gestellten Konduktometers METROHM E 572 direkt bestimmen.

Bevor man mit dem eigentlichen Versuch beginnen kann, wird die Zellkonstante K mit Hilfe der 0,01 M KCl-Eichlösung bestimmt. Dabei ist auch die Temperatur zu beachten, da sie in die Berechnung mit eingeht. Um die Zellkonstante K werden später die gemessenen

Leitfähigkeiten L nach $\kappa = L \cdot K$ korrigiert.

Zur Bestimmung der Anfangsleitfähigkeiten werden 90ml Wasser und 10ml 0,125 M KOH in das Temperiergefäß gegeben und bei einer eingestellten Temperatur von 25°C die Leitfähigkeit L_0 bestimmt. Diese Lösung hat die gleiche Hydroxid-Ionen-Konzentration wie das spätere Reaktionsgemisch zum Zeitpunkt $t = 0$.

Anschließend werden 80ml Wasser, 10ml 0,125 M KOH und 10ml frisch hergestellte 0,125 M Essigsäureethylester- Lösung in das Temperiergefäß gegeben.

Mit der Zugabe der letzten Komponente Essigsäureethylester wird die Stopp- Uhr gestartet. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur während des Versuches über das Thermostat möglichst konstant auf gewünschtem Betrag gehalten wird und eine gute Durchmischung durch dem Magnetrührer gewährleistet ist.

In immer größer werdenden zeitlichen Abständen wird für insgesamt eine halbe Stunde die Leitfähigkeit L der Esterlösung abgelesen und notiert.

Mit jeweils neu zusammengestellten Lösungen wird der Versuch für die Temperaturen von 30°C und 35°C wiederholt.

2.3 Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

Zellkonstante K

Die Leitfähigkeit der 0,01 M KCl- Lösung betrug 1,46 mS bei 20°C.

Für die Zellkonstante K gilt folgende Beziehung:

$$\kappa = K \cdot L \Leftrightarrow K = \frac{\kappa}{L}$$

κ = spezifische Leitfähigkeit = 1,278 mS cm⁻¹ bei 20°C¹

Somit ergibt sich für die Zellkonstante K ein Wert von $K = 0,875 \text{ cm}^{-1}$, der somit im Bereich der auf die LF-Messzelle aufgedruckten Zellkonstanten liegt.

Anfangsleitfähigkeit

Für die in der Durchführung beschriebene Lösung zur Messung der Anfangsleitfähigkeit zur Zeit $t = 0$ ergaben sich für die unterschiedlichen Ausgangstemperaturen folgende Werte:

Temperatur / °C	Anfangsleitfähigkeit L_0 / mS
25	2,74
30	3,00
35	3,25

Leitfähigkeiten während der Esterverseifung

Die Leitfähigkeit der Lösung wurde alle 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20 und 30 Minuten gemessen. Zu jedem Messwert wurde auch die aktuelle Temperatur im Temperiergefäß notiert, um die Temperaturkonstanz zu belegen.

Zeit / min.	L / mS	T / °C	L / mS	T / °C	L / mS	T / °C
1	2,70	25,0	2,82	29,5	2,96	34,5
2	2,60	25,0	2,70	30,0	2,75	34,5

¹ Küster, F.W./ Thiel, A.: Rechentafeln für die chemische Analytik. 104. Bearb. Aufl.. Berlin: De Gruyter Verlag 1993, S.213.

4	2,42	25,0	2,48	30,0	2,53	35,0
6	2,28	25,5	2,30	30,0	2,33	35,0
8	2,14	25,5	2,18	30,0	2,20	35,0
10	2,08	25,0	2,08	30,0	2,10	35,0
12	2,00	25,0	2,00	30,0	2,03	35,0
15	1,90	25,0	1,91	30,0	1,94	35,0
20	1,78	25,0	1,80	30,0	1,84	35,0
30	1,67	25,0	1,68	30,0	1,72	35,0

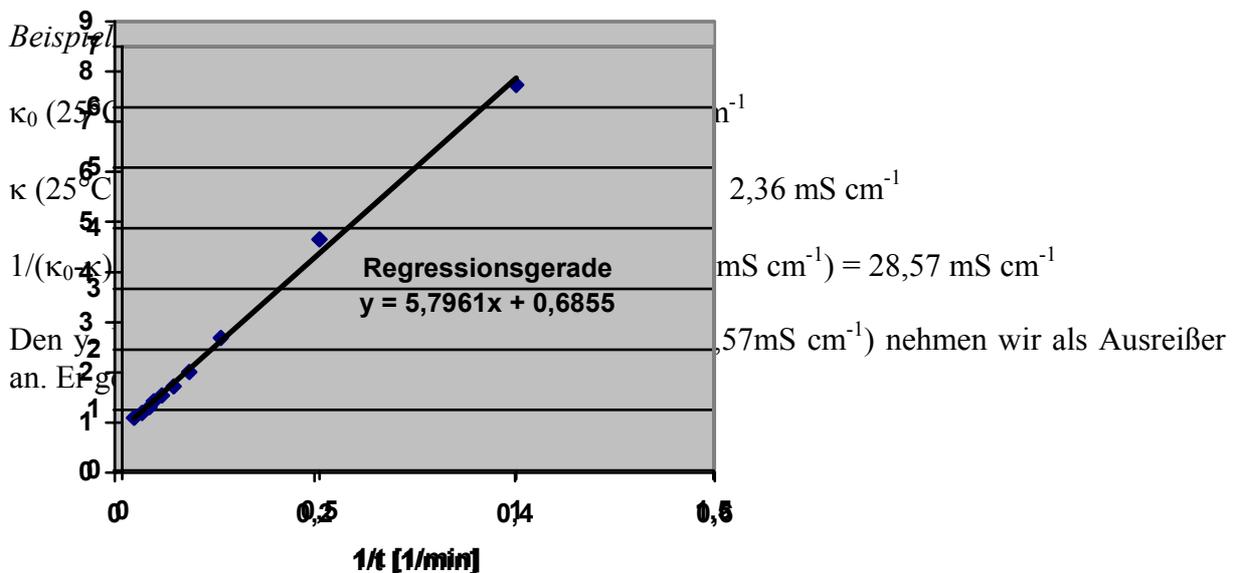
Anmerkung:

Aus dem Messprotokoll wird ersichtlich, dass wir den Versuch bei 25°C zwei Mal durchführten, da die Werte des ersten Versuchsdurchlaufes sehr stark von den Erwartungswerten abwichen. So war z. B. die Leitfähigkeit L bei t = 1min um 0,2mS über der dreimalig mit gleichem Wert gemessenen Anfangsleitfähigkeit von 2,74mS. In der Auswertung beschränkten wir uns deshalb auf die Wiedergabe und Berechnung der Werte der zweiten Messung bei 25°C.

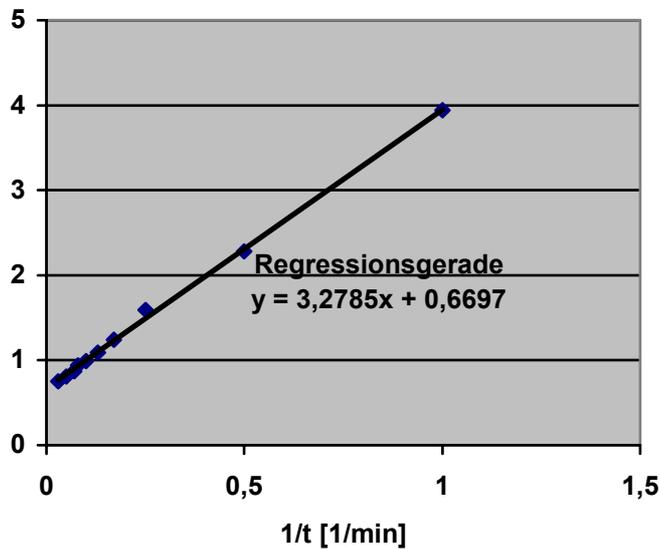
Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k

Die für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k beschriebene Geradengleichung erhält man durch das Auftragen von $y = 1/(\kappa_0 - \kappa)$ gegen $x = 1/t$ in ein Koordinatensystem. Die Steigung $m = 1/(B \cdot c_0 \cdot k)$ und der y- Achsenabschnitt $b = 1/B$ der Regressionsgeraden lassen sich ermitteln.

Zeit [min.]	1/t [1/min.]	25°C		30°C		35°C	
		κ [mS/cm]	$1/(\kappa_0 - \kappa)$ [cm/mS] $\kappa_0 = 2,398$	κ [mS/cm]	$1/(\kappa_0 - \kappa)$ [cm/mS] $\kappa_0 = 2,625$	κ [mS/cm]	$1/(\kappa_0 - \kappa)$ [cm/mS] $\kappa_0 = 2,844$
1	1,00	2,36	(28,57)	2,47	6,37	2,59	3,94
2	0,50	2,28	8,13	2,36	3,82	2,41	2,28
4	0,25	2,12	3,57	2,17	2,19	2,21	1,59
6	0,17	1,99	2,48	2,01	1,63	2,04	1,24
8	0,13	1,87	1,90	1,91	1,39	1,93	1,09
10	0,10	1,82	1,73	1,82	1,24	1,84	0,99
12	0,08	1,75	1,54	1,75	1,14	1,78	0,94
15	0,07	1,66	1,36	1,67	1,05	1,69	0,87
20	0,05	1,56	1,19	1,58	0,95	1,61	0,81
30	0,03	Graph B (bei 20°C)		1,47	0,87	1,51	0,75



Graph C (bei 35 °C)



Mithilfe der Geradengleichung der Regressionsgeraden läßt sich aus der Steigung m und dem y- Achsenabschnitt b durch Umformung die Geschwindigkeitskonstante k berechnet werden:

$$b = \frac{1}{B} \Leftrightarrow B = \frac{1}{b}$$

$$m = \frac{1}{B \cdot c_0 \cdot k} \Leftrightarrow k = \frac{1}{B \cdot c_0 \cdot m}$$

$$c_0 = 0,125 \text{ mol/l}$$

Zum Vergleich mit Literaturwerten folgt eine Umrechnung der Einheit der Geschwindigkeitskonstanten k mit 100ml/mol·min auf in der Literatur verwendete Einheiten von l/mol·s :

$$k \left[\frac{100 \text{ ml}}{\text{mol} \cdot \text{min}} \right] \cdot 10 \cdot \frac{1}{60} = k \left[\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$$

T [°C]	m [cm·min/mS]	B [mS/cm]	k _{exp.} [100ml/ mol·min]	k _{exp.} [l/mol·s]	K _{lit.} ² [l/mol·s]
25	15,094	4,203	0,126	0,021	0,111
30	5,796	1,459	0,946	0,158	0,150
35	3,279	1,493	1,634	0,270	0,200

² Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. 1.Aufl.. Weinheim: Wiley- VCH 1987

Beispielrechnung:

$$B(25^{\circ}\text{C}) = 1 : 0,2379 \text{ ms cm}^{-1} = 4,203 \text{ ms cm}^{-1}$$

$$k_{\text{exp}}(25^{\circ}\text{C}) = 1 : (4,203 \cdot 0,125 \cdot 15,094) = 0,126 \cdot 100 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Einheit angeglichen an Literaturwerte:

$$k_{\text{exp}}(25^{\circ}\text{C}) = 0,126 \cdot 100 \text{ ml mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot 10 \cdot 1/60 = 0,021 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Fehlerbetrachtung

Die experimentell ermittelten Werte weichen z.T. deutlich von den Literaturwerten ab.

Besonders auffällig ist dies bei der Messung bei 25°C. Die erste wie auch die zweite Messreihe (siehe Messprotokoll) führen zu ungenauem Ergebnis: die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante k liegt weit unter dem Literaturwert.

Trotz dieser Abweichungen steigen die Geschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Temperatur an, womit eine Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bewiesen ist.

Unter dem Aspekt, dass wir die Esterlösung selbst hergestellt haben, könnten die Abweichungen auf eine fehlerhafte, unsaubere Arbeitsweise zurückzuführen sein. Dagegen sprechen die für 30°C und 35°C bestimmten Werte, da diese, ermittelt mit der gleichen Lösung, Ergebnisse mit relativ kleinem Fehler zum Literaturwert liefern.

Auch bei der Zusammensetzung der einzelnen Lösungen für jede Messung können Fehler aufgetreten sein, da der Aufbau es verlangte, jede Lösung mit 5 verschiedenen „Pipetteneinläufen“ anzusetzen.

Da wir die erste Messung am Ende der Versuchsreihe wenig erfolgreich nochmals wiederholten, kann ein grober Zusammensetzungsfehler im Fall Messung 25°C ausgeschlossen werden.

Die in der Auswertung angesprochene Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist eine weitere Fehlerquelle. Bei dem offenen Versuchsaufbau ist es sehr schwierig, die vorgeschriebene Temperatur zu halten. Wie man in der Wertetabelle sieht, ist uns das nur bis auf Abweichungen um ½ Grad Celsius gelungen.

Da es sich um ein offenes System handelte, das Thermometer aber in mittlerer Höhe des Temperiergefäßes angebracht war, könnte es trotz Durchmischung mithilfe des Magnetrührers zu Temperatur- und Konzentrationsschwankungen innerhalb des Gefäßes gekommen sein.

Abschließend ist zu erwähnen, dass in allen drei Messungen gleichermaßen vorgegangen wurde und somit unklar bleibt, warum bei beiden Versuchsdurchläufen für die Messung bei 25°C so große Abweichungen zu erwarteten Werten auftreten.

Berechnung der Aktivierungsenergie

Durch das Umstellen und Logarithmieren der Arrhenius- Gleichung kann die Aktivierungsenergie E_A berechnet werden:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \Leftrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

Trägt man nun $\ln k$ gegen den Kehrwert der Temperatur auf, läßt sich aus der Steigung m der Geraden die Aktivierungsenergie E_A aus $E_A = -R \cdot m$ berechnen.

T [K]	1/T [1/K]	ln k_{exp}	ln k_{lit}
-------	-----------	---------------------	---------------------

298	$3,356 \cdot 10^{-3}$	(- 3,86)	- 2,19
303	$3,300 \cdot 10^{-3}$	- 1,85	- 1,89
308	$3,247 \cdot 10^{-3}$	- 1,31	- 1,61

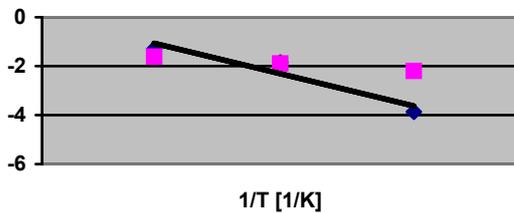
Beispielrechnung:

$$\ln k_{\text{exp}} (25^\circ\text{C}) = \ln 0,021 = -3,86$$

Anmerkung:

Auch hier fallen die Versuchsergebnisse von der Messung bei 25°C aus dem Rahmen und werden bei der graphischen Darstellung nicht weiter beachtet.

Ermittlung der Aktivierungsenergie



	m	b	E_A [kJ]
Werte_{exp}	-10189,0	31,773	84,71
Werte_{lit}	- 5321,4	15,669	44,24

Beispielrechnung:

$$E_{\text{Aexp}} = -R \cdot m = 8,314 \cdot (-10189,0) = 84,71 \text{ kJ}$$

Berechnung von k (50°C):

Mithilfe der experimentell ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie E_A und für k (25°C) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k (50°C) errechnen:

$$k_{323\text{K}} = k_{298\text{K}} \cdot e^{-\frac{E_A}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right)} = 0,021 \cdot e^{-\frac{84710}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right)} = 0,296 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Auf gleiche Weise erhält man bei der Verwendung der Literaturwerte:

$$k_{323\text{K}} = 0,111 \cdot e^{-\frac{44240}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right)} = 0,027 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Fehlerbetrachtung

Da wir die Aktivierungsenergie E_A mithilfe der zuvor ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k errechnet haben, pflanzt sich die Abweichung zwischen experimentellen Werten und Literaturwert fort.

Versuch 2: Kinetik der Esterverseifung

Bestimmung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch Leitfähigkeitsmessung

Korrektur

Formel S. 2

$$\frac{1}{\kappa_0 - \kappa} = \frac{1}{c_0 \cdot k \cdot B} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{B}$$

κ_0 = spezifische Leitfähigkeit zur Zeit $t = 0$

κ = spezifische Leitfähigkeit zur Zeit t

k = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

c_0 = Ausgangskonzentration von OH^-

$B =$

$$(c_{\text{OH}^-} - c_{\text{Ac}^-}) \cdot c_0$$

Einheiten S. 8

Beispiel für die Berechnung von E_{Aexp} aus der Steigung des Graphen $\ln k$ gegen $1/T$ (bezugnehmend auf die Arrheniusgleichung):

$$E_{\text{Aexp}} = -R \cdot m = 8,3174 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \cdot (-10189,0 \text{ K}) = 84,71 \text{ kJ/mol}$$

Berechnung von k (50°C):

Mithilfe der experimentell ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie E_A und für k (25°C) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k (50°C) errechnen:

$$k_{323\text{K}} = k_{298\text{K}} \cdot e^{-\frac{E_A}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{323\text{K}} \right)} = 0,021 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot e^{-\frac{84710 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{323\text{K}} \right)} = 0,296 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Auf gleiche Weise erhält man bei der Verwendung der Literaturwerte:

$$k_{323\text{K}} = 0,111 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot e^{-\frac{44240 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{323\text{K}} \right)} = 0,027 \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

