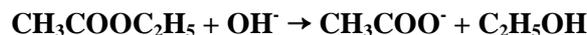


Physikalisch-Chemisches Praktikum I

Protokoll zu Versuch 33: Essigesterseifung

Theorie:

Essigsäureethylester wird in alkalischer Lösung nach folgender Reaktionsgleichung verseift:



Die Kinetik dieser Reaktion soll über Leitfähigkeitsmessungen bei zwei verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Die so gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten werden dann verwendet, um die Aktivierungsenergie der Reaktion nach der Arrhenius-Gleichung zu bestimmen.

Der Rückschluß auf die Kinetik über das Beobachten der Leitfähigkeit der Lösung beruht auf der stark unterschiedlichen Leitfähigkeit der Ionen in Lösung. Als da wären das stark leitende (weil sehr bewegliche) Hydroxidion, das weniger gut leitende Acetation und das Natriumion. Nur die beiden Erstgenannten sind für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k von Bedeutung, da sich ihre Konzentration mit Fortgang der Reaktion verschiebt. Wie aus der obigen Reaktionsgleichung leicht ersichtlich ist, wird für jedes verbrauchte Hydroxidion ein (schlechter leitendes) Acetation gebildet. Die Leitfähigkeit wird also mit fortlaufender Zeit abnehmen.

Die Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, das folgende Form hat:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}^-]$$

Mit einigen Substitutionen ergibt sich nach erfolgter Integration für das Konzentrations-Zeit-Gesetz:

$$k \cdot t = \frac{x}{a} \cdot (a - x)$$

Hierbei ist x die Konzentration des Essigesters (und auch der Hydroxidionen) nach der Zeit t und a die Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$.

Die spezifische Gesamtleitfähigkeit der Lösung ergibt sich aus der Summe der einzelnen Beiträge der Ionen, die proportional zu Konzentration des jeweiligen Ions in Lösung aber jedoch noch mit einem Koeffizienten gewichtet sind. Diese zu bestimmen ist jedoch nicht notwendig. Es genügt, die Leitfähigkeiten einer Natriumhydroxid- und einer Natriumacetatlösung der im Versuch verwendeten Startkonzentrationen bei den beiden betrachteten Temperaturen zu messen.

Durch in Bezug setzen der Konzentrationen zu den Leitfähigkeiten und einige Umformungen erhält das oben genannte Konzentrations-Zeit-Gesetz die folgende Form:

$$a \cdot k \cdot t = \frac{\sigma^{\text{NaOH}} - \sigma}{\sigma - \sigma^{\text{NaAc}}}$$

Hierbei ist a die weiter oben schon erwähnte Ausgangskonzentration, die in beiden Meßreihen für beide Edukte jeweils 0,01 mol/l betrug, σ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung und σ^{NaOH} bzw. σ^{NaAc} die bei der jeweiligen Temperatur bestimmte spezifische Leitfähigkeit der reinen Natriumhydroxid- bzw. Natriumacetatlösung.

Somit ist ein direkter Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Verlauf der Reaktion und der zu beobachtenden Leitfähigkeit σ hergestellt.

Die Arrhenius-Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k lautet:

$$k = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$$

Wobei T die absolute Temperatur, R die allgemeine Gaskonstante und A den mit der Stoßzahl der Moleküle zusammenhängenden präexponentiellen Faktor darstellt. Da k für zwei verschiedene Temperaturen bestimmt wurde, läßt sich die Aktivierungsenergie für diese Reaktion aus den beiden Gleichungen für die jeweilige Temperatur bestimmen.

Durchführung:

Vor jeder neuen Befüllung wurde das Thermostatisiergefäß mit Wasser und Aceton gereinigt. Zuerst wurden die spezifischen Leitfähigkeiten der reinen 0,01n Natronlauge und der Esterlösung bei $T_1 = 298,15\text{K}$ bestimmt. Dazu wurden ca. 75ml der entsprechenden Lösungen in das Thermostatisiergefäß gegeben und die Leitfähigkeit nach Erreichen der Temperaturkonstanz abgelesen.

Für die Aufnahme der Meßreihen wurden 7,5ml 0,1n Natronlauge auf 70ml aufgefüllt und im Thermostatisiergefäß vorgelegt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wurden 5ml der 0,15n Esterlösung zu der Natronlauge hinzupipettiert. Die Lösung war somit zum Start der Reaktion 0,01 molar an Natronlauge und an Ester. Die Zeit wurde mit einer Stoppuhr gemessen; gestartet wurde sie, nachdem die Pipette zur Hälfte ausgelaufen war.

Schließlich wurden noch wie oben die spezifischen Leitfähigkeiten der reinen Edukte bei $T_2 = 313,15\text{K}$ bestimmt.

Auswertung:

Folgende Werte wurden gemessen:

$$\sigma^{\text{NaOH}}(T_1) = 1,830\text{mS/cm}$$

$$\sigma^{\text{NaAc}}(T_1) = 0,743\text{mS/cm}$$

$$\sigma^{\text{NaOH}}(T_2) = 2,33\text{mS/cm}$$

$$\sigma^{\text{NaAc}}(T_2) = 0,989\text{mS/cm}$$

T₁:

$\sigma/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	t/min
1,840	0
1,779	1
1,717	2
1,609	4
1,521	6
1,385	10
1,265	15
1,179	20
1,064	30

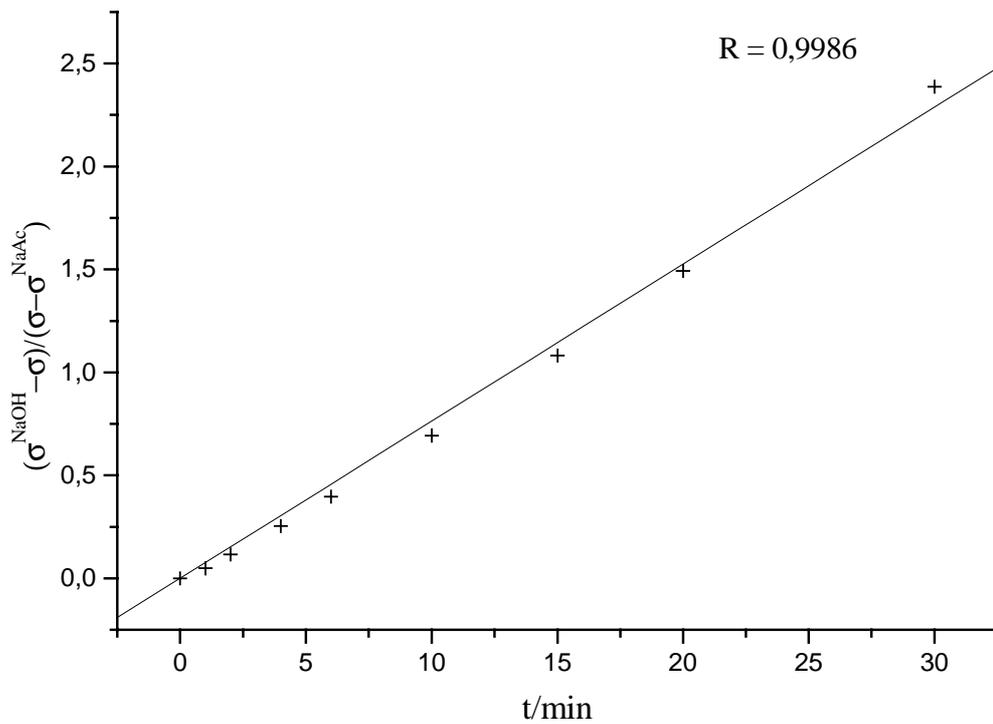
T₂:

$\sigma/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	t/min
2,27	0
1,99	2
1,796	4
1,663	6
1,496	10
1,380	15
1,312	20
1,234	30

Nach der oben besprochenen Theorie müßte ein linearer Zusammenhang zwischen t und dem Bruch $(\sigma^{\text{NaOH}} - \sigma)/(\sigma - \sigma^{\text{NaAc}})$ bestehen. Erweitert man die obigen Tabellen um diesen Bruch und um den Quotienten $[(\sigma^{\text{NaOH}} - \sigma)/(\sigma - \sigma^{\text{NaAc}})]/(t \cdot a)$ ($=k$), der ja konstant sein müßte, ergibt sich:

T₁:

$\sigma/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	t/min	$(\sigma^{\text{NaOH}} - \sigma)/(\sigma - \sigma^{\text{NaAc}})$	$k/(\text{mol}/\text{l}\cdot\text{min})$
1,840	0	0,0000	
1,779	1	0,0492	4,9228
1,717	2	0,1160	5,8008
1,609	4	0,2552	6,3799
1,521	6	0,3972	6,6195
1,385	10	0,6931	6,9315
1,265	15	1,0824	7,2158
1,179	20	1,4931	7,4656
1,064	30	2,3863	7,9543



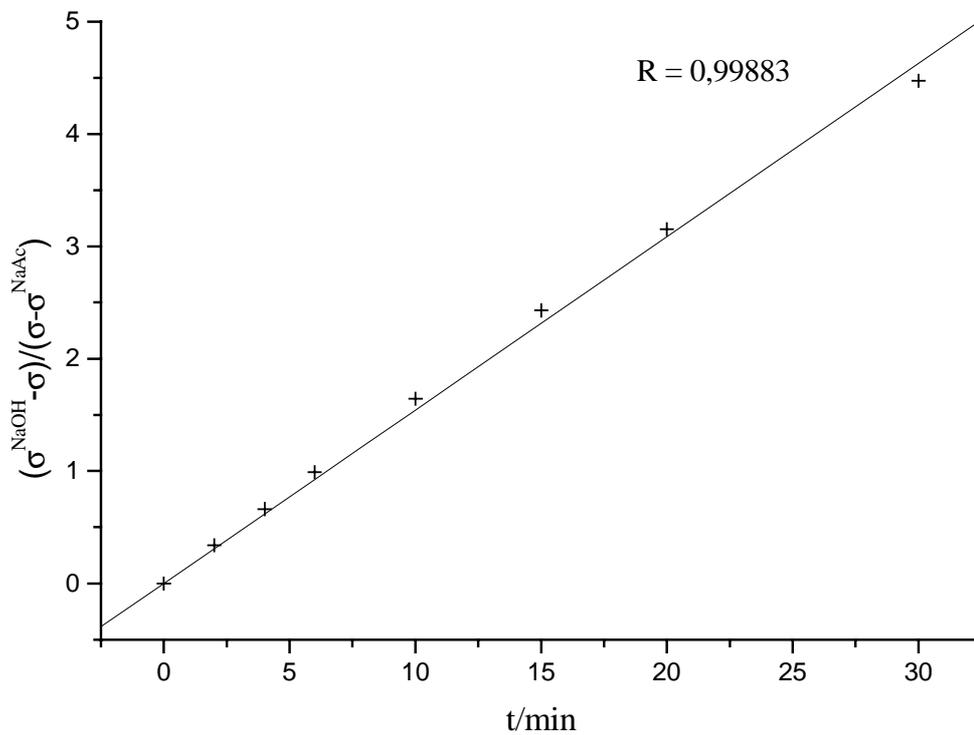
Als Mittelwert für die Steigung m ergibt sich:

$$\bar{k}_1 = 7,628 \text{ mol}/\text{min} \cdot \text{l} = 0,127 \text{ mol}/\text{l} \cdot \text{s}$$

$$\rightarrow k_1 = 0,127 \text{ mol}/\text{l}\cdot\text{s}$$

T₂:

$\sigma/\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	t/min	$(\sigma^{\text{NaOH}} - \sigma)/(\sigma - \sigma^{\text{NaAc}})$	k/(mol/l·min)
2,27	0	0,0000	
1,99	2	0,3397	16,9830
1,796	4	0,6617	16,5428
1,663	6	0,9896	16,4936
1,496	10	1,6450	16,4497
1,380	15	2,4297	16,1978
1,312	20	3,1517	15,7585
1,234	30	4,4735	14,9116



Als Mittelwert für die Steigung m ergibt sich hier

$$\bar{m}_2 = 15,431 \text{ mol/l} \cdot \text{min} = 0,257 \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

$$\rightarrow k_2 = 0,257 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$$

Die Aktivierungsenergie E_A ergibt sich durch Umstellen der Arrhenius-Gleichungen für die jeweilige Temperatur nach A und Gleichsetzen. Mit einigen Umformungen ergibt sich:

$$E_A = \frac{\ln(k_2 / k_1) \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

$$= 36,48 \text{ kJ/mol} \quad \text{mit } R = 8,31451 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$