

## Versuch 33: Essigesterseifung

### Theorie

Anhand der Änderung der Leitfähigkeit, einer Reaktion bei verschiedenen Temperaturen läßt sich die Geschwindigkeitskonstante berechnen. Aus dieser läßt sich wiederum die Aktivierungsenergie bestimmen. Bei der Reaktion



werden aus  $\text{OH}^-$ -Ionen Acetationen, die wesentlich schlechter leiten als  $\text{OH}^-$  Ionen, da diese nicht wirklich in der Lösung wandern, sondern ihre Ladung von einem auf das nächste Wassermolekül übertragen, was die höhere Leitfähigkeit erklärt.

Da diese Reaktion eine Reaktion zweiter Ordnung ist (d.h.:  $A + B \rightarrow C + D$ ) gilt:

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

Da zu Beginn beide Konzentrationen gleich sind (a), ändern sie sich im Verlauf der Reaktion zu a-x. Daraus erhält man:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 \Leftrightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

Durch Integration erhält man:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = \frac{x}{a(a-x)} = kt$$

Für die Spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  ergibt sich:

$$a\sigma = \sigma_a^{\text{NaOH}}(a - [\text{Ac}^-]) + \sigma_a^{\text{NaAc}}[\text{Ac}^-]$$

Durch auflösen nach  $[\text{Ac}^-]=x$  und einsetzen in die integrierte Gleichung folgt:

$$\frac{x}{a-x} = \frac{\sigma_a^{\text{NaOH}} - \sigma}{\sigma - \sigma_a^{\text{NaAc}}} = akt$$

Nun muß man nur noch diesen Bruch gegen t auflösen, und schon erhält man k. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  wird dann aus der Arrheniusgleichung errechnet:

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \Leftrightarrow \ln(k) = -\frac{E_A}{RT} + \ln(A)$$

$E_A$  erhält man wieder durch auflösen von  $\ln(k)$  gegen  $1/T$ , wobei  $\ln(A)$  der Y-Achsenabschnitt ist, und  $E_A/R$  die Steigung. ( $R =$  allg. Gaskonstante = 8,3144 J/Kmol)

## Versuchsaufbau und Durchführung

Zuerst mißt man die spezifische Leitfähigkeit einer 0,01n NaOAc-Lösung. Dazu gibt man 75ml dieser Lösung in das gesäuberte Thermostatisiergefäß und mißt bei 25°C. Nachdem man alles wieder gesäubert hat gibt man 75ml 0,01n NaOH hinein, und mißt wieder die spez. Leitfähigkeit bei 25°C. Nun säubert man wiederum und gibt 70ml einer bei 75ml 0,01n NaOH Lösung vor und gibt 5ml 0,15n Esterlösung (bei 75ml 0,01n) hinzu. Nun mißt man die Leitfähigkeit bei 25°C nach 1, 2, 4, 6, 10, 15, 20 und 30 Minuten. Nun wiederholt man das ganze nochmals bei 40°C und mißt wieder die spez. Leitfähigkeit von NaOAc, NaOH, und der Reaktionslösung.

t[min]	1	2	4	6	10	15	20	30
$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	1,457	1,426	1,369	1,320	1,235	1,165	1,108	1,025
$\sigma_{40^\circ\text{C}}$ [mS/cm]	1,866	1,772	1,626	1,521	1,443	1,324	1,252	1,164
$\frac{s_a^{\text{NaOH}} - s}{s - s_a^{\text{NaAc}}}$ (25°C)	0,0154	0,0615	0,158	0,2565	0,4736	0,718	0,9863	1,571
$\frac{s_a^{\text{NaOH}} - s}{s - s_a^{\text{NaAc}}}$ (40°C)	0,1314	0,2676	0,559	0,868	1,19	1,973	2,793	4,7225

NaOAc:  $\sigma_{25^\circ\text{C}}$  (NaOAc) = 0,743mS/cm

$\sigma_{40^\circ\text{C}}$  (NaOAc) = 0,991mS/cm

NaOH:  $\sigma_{25^\circ\text{C}}$  (NaOH) = 1,468mS/cm

$\sigma_{40^\circ\text{C}}$  (NaOH) = 1,981mS/cm

Wenn man nun die Brüche gegen die Zeit  $t$  aufträgt, dann erhält man zwei Geraden, deren Steigung gleich  $k$  ist. ( $k_1$  und  $k_2$ )

Dann trägt man für beide  $k$ ,  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  auf, was wiederum eine Gerade ergibt, deren Steigung, wie oben schon gesagt, proportional zu  $E_A$  ist.

$$T \cdot \ln(k) = m \Rightarrow R \cdot m = -E_A \quad (R=8,3144\text{J/Kmol}).$$

$$k_1 = k(25^\circ\text{C}) = 0,05274\text{min}^{-1}$$

$$k_2 = k(40^\circ\text{C}) = 0,13846\text{min}^{-1}$$

$$\ln(k_1) = -2,9424$$

$$\ln(k_2) = -1,977$$

$$1/T_1 = 1/T(298\text{K}) = 3,3557 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$$

$$1/T_2 = 1/T(313\text{K}) = 3,1949 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$$

$$m = \frac{-2,9424 + 1,977}{(3,3557 - 3,1949) \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}} = -6002,02\text{K}$$

$$E_A = -m \cdot R = -(-6002,02\text{K} \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}) = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$