

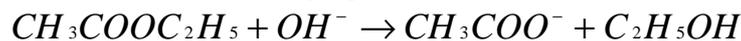
## Versuch 33: Essigesterseifung

### **Versuchsziel**

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Essigesterseifung soll bei 25°C und bei 40°C bestimmt werden. Außerdem wird die Aktivierungsenergie ermittelt.

### **Theorie**

Essigsäureethylester wird im Alkalischen gespalten:



Die Verseifung ist bimolekular und verläuft nach einer Reaktion zweiter Ordnung, für deren Geschwindigkeit gilt:

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

$k$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Sind die Anfangskonzentrationen beider Edukte gleich ( $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{OH}^-] = a$ ) und die Konzentration der Produkte zur Zeit  $t$  gleich  $x$ , so ergibt sich aus obiger Gleichung:

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

Nach Variablentrennung und Integration erhält man:

$$\frac{x}{a(a - x)} = kt$$

Im Versuch werden die Konzentrationsänderungen anhand von Leitfähigkeitsmessungen beobachtet. Weil während der Reaktion  $\text{OH}^-$  verbraucht wird, das eine höhere Äquivalenzleitfähigkeit besitzt als die Produkte, sinkt die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches.

Da sich die Leitfähigkeiten proportional zu den Konzentrationen verhalten, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante durch die spezifischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  von NaOH (Edukt) und NaAc (Produkt) ausdrücken:

$$akt = \frac{s_a^{\text{NaOH}} - s}{s - s_a^{\text{NaAc}}}$$

Trägt man  $\frac{s_a^{\text{NaOH}} - s}{s - s_a^{\text{NaAc}}}$  gegen die Zeit  $t$  auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung  $ak$ ,

so daß sich aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante  $k$  durch  $k = \frac{b}{a}$  bestimmen läßt.

Im Versuch werden die Geschwindigkeitskonstanten bei zwei Temperaturen gemessen. Durch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten kann mit Hilfe der Arrheniusgleichung die Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmt werden.

$$\begin{aligned}
 k_1 &= A e^{-E_a / RT_1}; \dots k_2 = A e^{-E_a / RT_2} \\
 \Rightarrow k_1 - k_2 &= A e^{-E_a / RT_1} - A e^{-E_a / RT_2} \\
 \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} &= \ln(e^{(E_a / RT_2 - E_a / RT_1)}) \\
 \Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\
 \Rightarrow E_a &= \frac{R \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{\left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}
 \end{aligned}$$

### Versuchsdurchführung

Bei einer Temperatur von 25°C, bzw. 40°C werden zuerst die Leitfähigkeiten von 0,01 M NaAc und 0,01 M NaOH ermittelt. Anschließend werden die Leitwerte eines 0,15 M Gemisches aus NaOH und Ester, ebenfalls bei 25 und 40°C, gemessen. Die Leitwerte dieser Lösung werden in bestimmten Abständen über einen Zeitraum von 30 Minuten notiert, wobei der Zeitpunkt t=0 das Zusammenfügen von NaOH und Ester kennzeichnet.

### Meßergebnisse und Auswertung

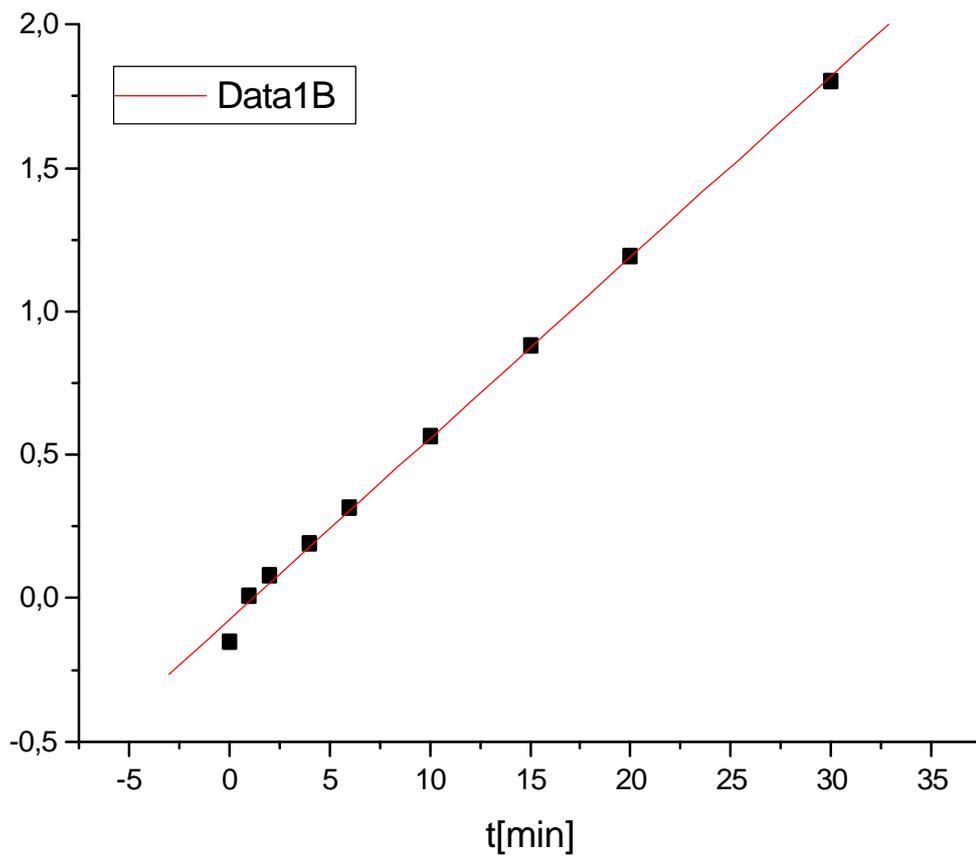
Leitfähigkeiten:

T = 25°C:    0,01M NaOH:  $\sigma_{\text{NaOH}} = 1,84 \text{ mS}$   
                   0,01M NaAc:  $\sigma_{\text{NaAc}} = 0,744 \text{ mS}$   
 T = 39,5°C:    0,01M NaOH:  $\sigma_{\text{NaOH}} = 2,36 \text{ mS}$   
                   0,01M NaAc:  $\sigma_{\text{NaAc}} = 1,001 \text{ mS}$

T=25°C

T=40°C

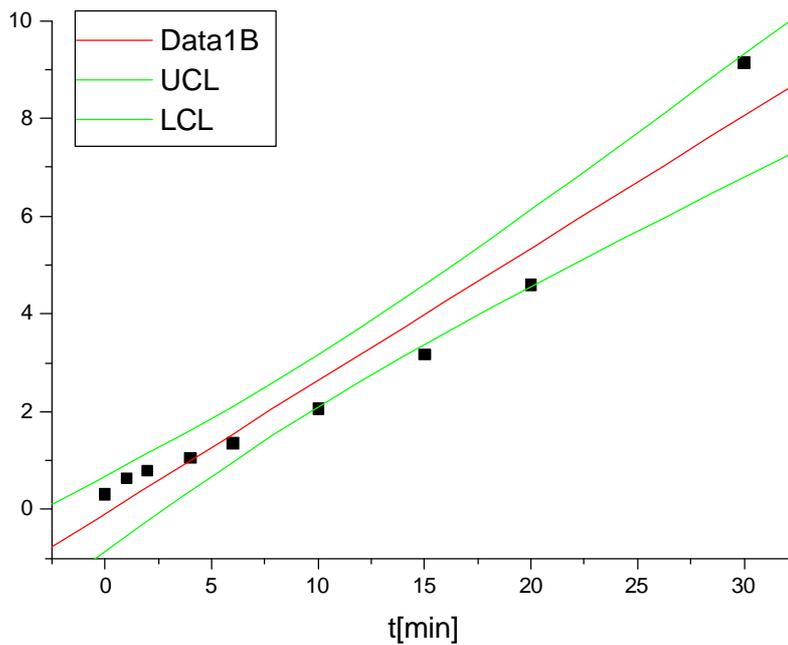
t[min]	$\sigma[\text{mS}]$	$\frac{S_a^{\text{NaOH}} - S}{S - S_a^{\text{NaAc}}}$	t[min]	$\sigma[\text{mS}]$	$\frac{S_a^{\text{NaOH}} - S}{S - S_a^{\text{NaAc}}}$
0	2,040	-0,15432099	0	2,040	0,30798845
1	1,830	0,00920810	1	1,830	0,63932449
2	1,760	0,07874016	2	1,760	0,79051383
4	1,664	0,19130435	4	1,664	1,04977376
6	1,577	0,31572629	6	1,577	1,35937500
10	1,445	0,56348074	10	1,445	2,06081081
15	1,327	0,87993139	15	1,327	3,16871166
20	1,244	1,19200000	20	1,244	4,59259259
30	1,135	1,80306905	30	1,135	9,14179104



Linear Regression T=25°C

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error		
A	-0,07538	0,01633		
B	0,06315	0,00119		
R	SD	N		P
0,99875	0,03424	9		<0.0001



Linear Regression T=40°C

$$Y = A + B \cdot X$$

Parameter	Value	Error		
A	-0,08435	0,32435		
B	0,27125	0,02373		
R	SD	N		P
0,97425	0,68004	9		<0.0001

Mit

$$\frac{s_a^{NaOH} - s_a^{NaAc}}{s - s_a^{NaAc}} = akt \Rightarrow \frac{b}{dt} = ak \Rightarrow \frac{b}{a} = k$$

erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$\Rightarrow k_{25^\circ\text{C}} = 0,421 \text{ l/mol}\cdot\text{min}$$

$$\Rightarrow k_{40^\circ\text{C}} = 1,80833 \text{ l/mol}\cdot\text{min}$$

Für die Aktivierungsenergie ergibt sich damit:

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_{25}}{k_{40}}}{\left(\frac{1}{T_{40}} - \frac{1}{T_{25}}\right)} = \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \ln \frac{0,421}{1,80833}}{\left(\frac{1}{313\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}}\right)} = 75,35 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$