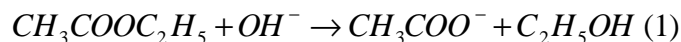


## Versuch 11: Kinetik der alkalischen Esterverseifung

### 1. Theoretische Grundlagen

In diesem Versuch soll die Reaktionsgeschwindigkeit der alkalischen Esterverseifung untersucht werden. Hierfür gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten (Abschreckmethode, Strömungsmethode, Stop-flow Methode). Da sich bei der Reaktion allerdings die Leitfähigkeit sehr deutlich ändert, ist die Messung der spez. Leitfähigkeit während der Reaktion eine adäquate Methode zur Bestimmung der Reaktionskinetik.

Die Reaktionsgleichung der alkalischen Esterverseifung lautet:



Zurückzuführen ist diese Abnahme auf die unterschiedlichen spez. Leitfähigkeiten<sup>1</sup> der verbrauchten OH<sup>-</sup> Ionen bzw. der entstehenden Acetat Ionen. Der Grund hierfür ist die sog. Extraleitfähigkeit von Protonen und OH<sup>-</sup> Ionen. Sie ermöglicht einen Ladungstransport durch das „Umklappen“ von Bindungen. So erfolgt der Ladungstransport ohne, dass das gesamte Teilchen durch die Lösung wandern muss und verläuft dementsprechend schneller<sup>2</sup>.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist allgemein gegeben durch:

$$v = \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

Bei der Esterverseifung handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung. Das Geschwindigkeitsgesetz lautet damit:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (3)$$

A = Ethylester, B = Hydroxyl-Ionen, k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Somit können wir also über die gemessene Leitfähigkeit auf die noch vorhandene Konzentration an OH<sup>-</sup> Ionen zurückschließen. Für eine Reaktion zweiter Ordnung gilt für die Konzentration zum Zeitpunkt t:

$$c^t = \frac{c_0}{1 + c_0 \cdot k \cdot t} \quad (4)$$

c<sub>0</sub> = Anfangskonzentration

---

<sup>1</sup> zur spez. Leitfähigkeit vgl. „Versuch 10: Leitfähigkeitsmessung“

<sup>2</sup> In der Literatur wird dies häufig als Tunneleffekt bezeichnet.

Das Einsetzen in Gleichung (3), anschließendes Integrieren und Umformen liefert die Endgleichung:

$$\frac{1}{k_0 - k_t} = \frac{1}{c_0 \cdot k \cdot t \cdot B} + \frac{1}{B} \quad (5)$$

$k_0$  = spez. Anfangsleitfähigkeit

$k_t$  = spez. LF zum Zeitpunkt t

$c_0$  = Anfangskonzentration der OH<sup>-</sup> Ionen

$$B = (I_{OH^-} - I_{Ac^-}) \cdot 0,001 \cdot c_0$$

$I_{OH^-}$  bzw.  $I_{Ac^-}$  = Ionenleitfähigkeit

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist abhängig von mehreren Faktoren. Unter anderem dem Reaktionsmechanismus, der Konzentration und der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit wird durch die Arrheniusgleichung beschrieben. Sie lautet:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (6)$$

$E_A$  = Aktivierungsenergie,  $k_0$  = Stoßzahl (Wahrscheinlichkeit)

Hiermit ist es möglich die Aktivierungsenergie bei jeder Temperatur durch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zu errechnen.

## 2. Aufgabenstellung

### 2.1 Geräte/Chemikalien:

Konduktometer, LF-Messzelle, Thermostat und thermostatisierbares Messgerät, Magnetrührer und Kern, Stopp-Uhr, Thermometer, Messkolben, Erlenmeyerkolben, Vollpipetten, 1ml Messpipette  
Essigsäureethylester (konz.), 0.125 M KOH- Lösung, 0,01 M KCl-Lösung (Eichlösung)

### 2.2 Durchführung:

Die folgenden Messungen werden für drei Temperaturen durchgeführt, 25°C, 30°C und 35°C. Zuerst wird die Anfangsleitfähigkeit bei der jeweiligen Temperatur bestimmt, indem man 90ml Wasser auf Temperatur bringt und anschließend 10ml KOH zugibt. Nach Wiedereinstellen der Temperatur wird gemessen.

Nun wird wieder eine KOH/Wasser Mischung angesetzt (10ml/80ml) und nach Temperatureinstellung werden anschließend 10ml Essigsäureethylester hinzugegeben. Nun startet die Messung und die Abnahme der Leitfähigkeit wird von Cassy protokolliert. Während des gesamten Versuchs ist darauf zu achten, dass eine ständige Durchmischung der Lösung erfolgt.

### 2.3 Ergebnisse und Auswertung

Da die Messung am selben Tag wie Versuch 10 durchgeführt wurde, wird die dort ermittelte Zellkonstante verwendet:

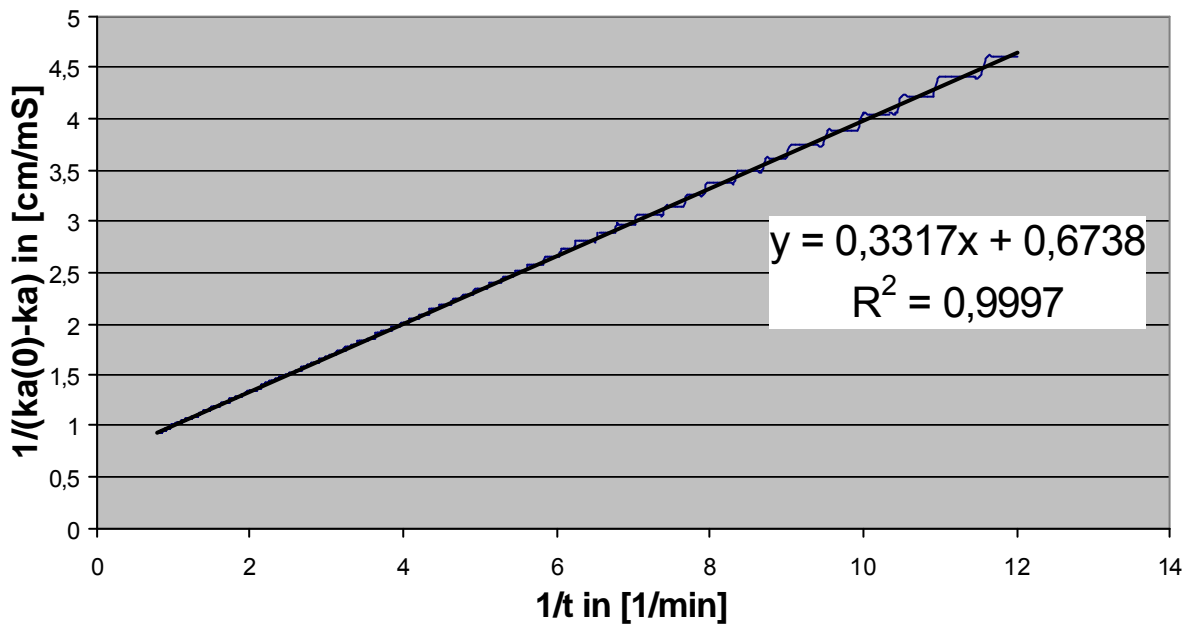
$$C = 0,874 \text{ cm}^{-1}$$

Die gemessenen Anfangsleitfähigkeiten betragen:

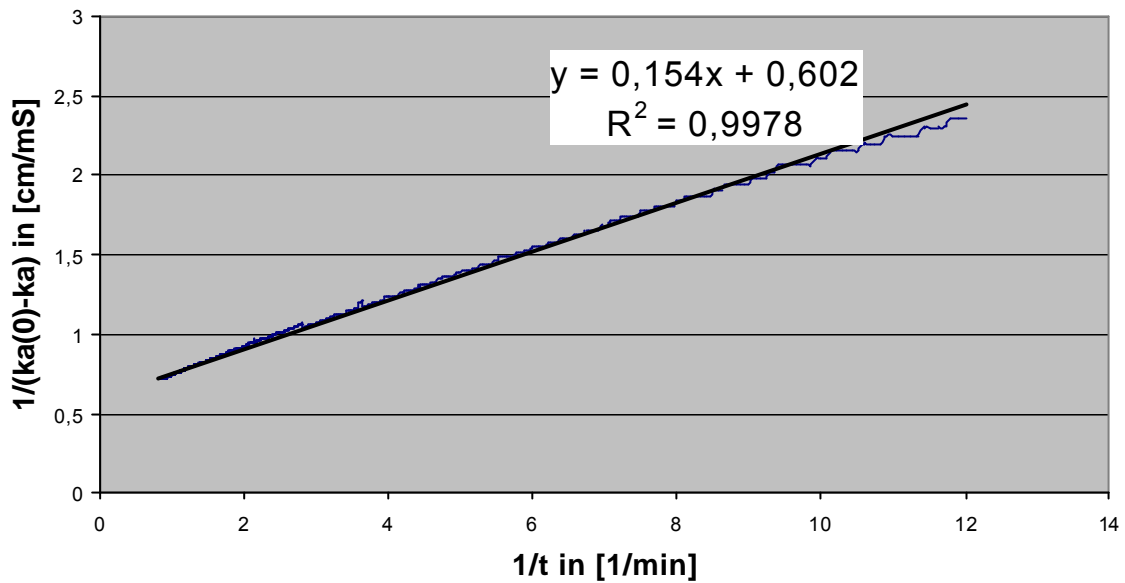
Temperatur in °C	$k$ in $\frac{mS}{cm}$
25	2,687
30	3,034
35	3,253

Folgende Kurven wurden während der Verseifung aufgenommen. Dabei wurde allerdings der Bereich  $t=0\text{min}$  bis  $t=2\text{min}$  vernachlässigt, da in diesem Bereich die Reaktion erst anläuft und somit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante noch nicht zu bestimmen ist. Zusätzlich hierzu ist während der Startphase, kurz nach Zugabe des Esters, die Mischung noch nicht völlig homogen. Außerdem wird durch die Zugabe die gewünschte Temperatur gesenkt, so dass sie in der ersten Phasen nicht mehr als konstant angesehen werden kann.

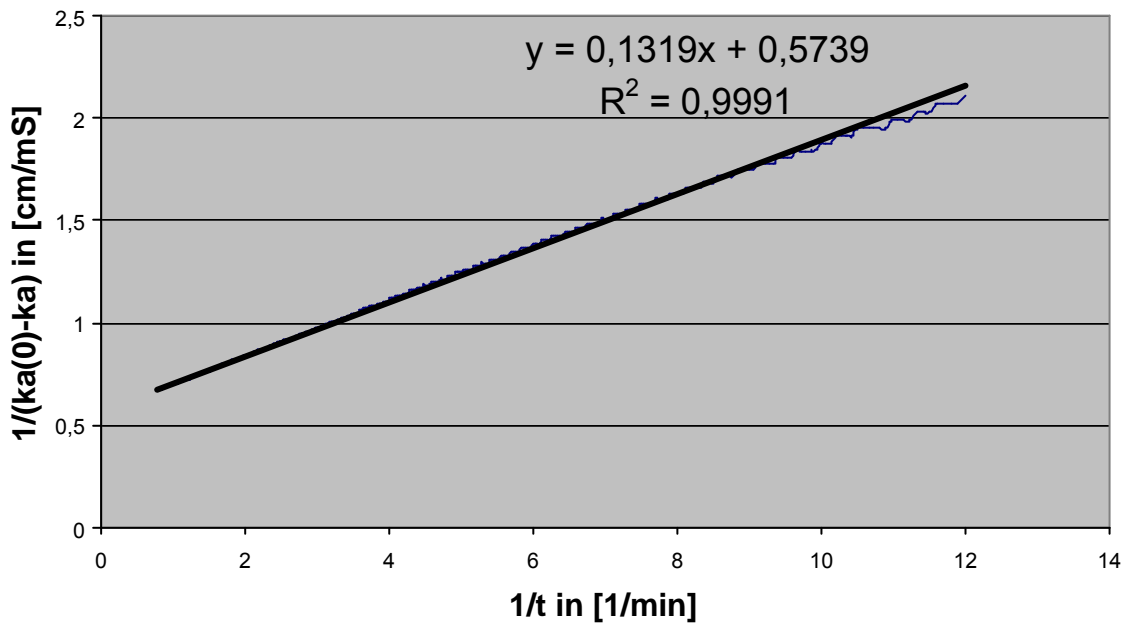
### Kinetik der Esterverseifung bei 25°C von $t=2\text{min}$ bis $t=30\text{min}$



### Kinetik der Esterverseifung bei 30°C von t=2min bis t=30min



### Kinetik der Esterverseifung bei 35°C von t=2min bis t=30min



Aus diesen Graphen lassen sich nun die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die jeweiligen Temperaturen bestimmen.

Es gilt Gleichung (6):

$$\frac{1}{k_0 - k_t} = \frac{1}{c_0 \cdot k \cdot B} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{B}$$

Beispielrechnung für 25°C:

Der Y-Achsenabschnitt b beträgt also genau:

$$b = \frac{1}{B} \Rightarrow B = \frac{1}{b} = \frac{1}{0,6738 \frac{cm}{mS}} = 1,484 \frac{mS}{cm}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k kann man aus der Steigung ermitteln.  
Es gilt:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{c_0 \cdot k \cdot B} \Rightarrow k = \frac{1}{c_0 \cdot m \cdot B} \\ &= \frac{1}{0,125 \frac{mol}{l} \cdot 0,3317 \frac{cm \cdot min}{mS} \cdot 1,484 \frac{mS}{cm}} \\ &= \frac{1l}{0,125 mol \cdot 0,3317 min \cdot 1,484} = 16,252 \frac{l}{mol \cdot min} \end{aligned}$$

Die tabellierten Daten liegen allerdings in der Einheit  $\frac{l}{mol \cdot s}$  vor. Deswegen werden die erhaltenen Werte dementsprechend umgerechnet:

$$16,252 \frac{l}{mol \cdot min} \cdot \frac{1}{60} = 0,271 \frac{l}{mol \cdot s}$$

Temperatur in °C	b in $\left[ \frac{cm}{mS} \right]$	m $\left[ \frac{cm \cdot min}{mS} \right]$	B $\left[ \frac{mS}{cm} \right]$	$k_{exp} \left[ \frac{l}{mol \cdot min} \right]$	$k_{exp} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$	$k_{Lit} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]^3$
25	0,6738	0,3317	1,484	16,252	0,271	0,1
30	0,602	0,154	1,661	31,275	0,521	---
35	0,5739	0,1319	1,743	34,798	0,58	---

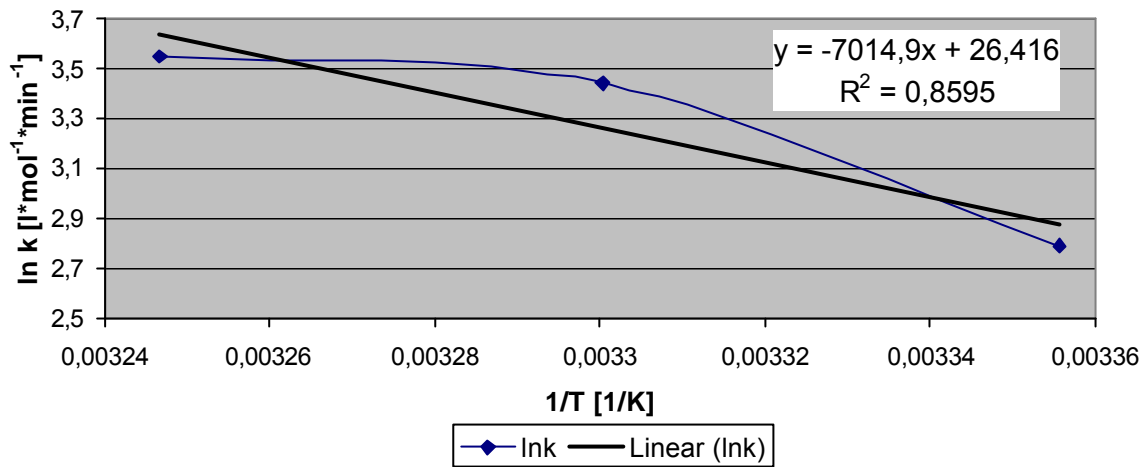
Aus den berechneten k Werten lässt sich nun mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (6) die Aktivierungsenergie der Esterverseifung bestimmen:

$$\begin{aligned} k &= k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \\ \Rightarrow \ln k &= \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \end{aligned}$$

<sup>3</sup> Homann, Band IV Reaktionskinetik S.10 Tab. 5, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag

Wenn man nun  $\ln k$  graphisch gegen  $1/T$  aufträgt, erhält man den folgenden Graphen:

### Aktivierungsenergie der Esterverseifung



Aus der Steigung des Graphen kann man nun die Aktivierungsenergie  $E_A$  bestimmen:

$$m = -\frac{E_A}{R} \Rightarrow E_A = -m \cdot R$$

$$\Rightarrow 7014,9K \cdot 8,314 \frac{J}{K \cdot mol} = 58,322 \frac{kJ}{mol}$$

Die von uns ermittelte Aktivierungsenergie beträgt also:  $E_A = 58,322 \frac{kJ}{mol}$

Der gefundene Literaturwert beträgt  $E_A = 47 \frac{kJ}{mol}$ <sup>4</sup>.

Unser Wert stimmt also relativ gut überein und weicht nur um 24% ab. Unter den Versuchsbedingungen ist dies aber durchaus noch akzeptabel (siehe Fehlerbetrachtung)

<sup>4</sup> Homann, Band IV Reaktionskinetik S.10 Tab. 5, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag

Im Folgenden soll nun die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für  $T=50^\circ\text{C}$  berechnet werden.

Hierzu verwendet man die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie und  $k$  bei  $25^\circ\text{C}$  (298K).

Es gilt wieder:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Zuerst bestimmen wir den Arrheniusparameter  $k_0$  für die Reaktion:

$$k_{298K} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \Rightarrow k_0 = \frac{k_{298K}}{e^{-\frac{E_A}{RT}}}$$

$$k_0 = \frac{0,271 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{s}}}{e^{-\left(\frac{58322 \frac{J}{\text{mol}}}{8,314 \frac{J}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298K}\right)}} = \frac{0,271 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{s}}}{e^{-23,54}} = 4,532 \cdot 10^9 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Nun kann man durch die erhaltenen Werte  $k(50^\circ\text{C})$  berechnen:

$$k_{323K} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} = 4,532 \cdot 10^9 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot e^{-\left(\frac{58322 \frac{J}{\text{mol}}}{8,314 \frac{J}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 323K}\right)} = 1,676 \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

#### 2.4. Fehlerbetrachtung:

Diese Versuchsdurchführung war von vornherein mit einem recht großen Fehler behaftet, da schon beim Ansetzen der Esterlösung die ersten Probleme auftraten. So war es nicht möglich diese aufgrund des hohen Dampfdrucks zu pipetieren, sondern wir mussten die benötigte Menge des Esters abwägen und konnten somit nicht kontrollieren ob und wie viel Ester beim Einwiegen und auffüllen des Messkolbens verdampft ist. So entstand natürlich schon eine große Unsicherheit bei der Anfangskonzentration des Esters.

Zum anderen konnten wir nur mit einer Waage messen, die auf zwei Nachkommastellen genau misst.

Leider war es uns nur möglich eine Literaturangabe der Rkt.geschw.konstanten bei Zimmertemperatur zu finden. Der Temperaturbereich kann also durchaus zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  differieren.

Deswegen liefert ein Vergleich auch enorm große Abweichungen.

Dennoch erscheinen unsere Werte sinnvoll, da die van't Hoff'sche RGT Regel erfüllt scheint. Der Wert verdoppelt sich ungefähr bei einer Erhöhung um  $10^\circ\text{C}$ . Gleiches gilt für die berechnete Konstante  $k_{50^\circ\text{C}}$ .

Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie fällt auf, dass der zweite Messpunkt ein wenig aus der Reihe fällt. Dies könnte daran liegen dass wir diese Messung an einem anderen Tag durchgeführt haben und evtl. geringfügige Änderungen im Versuchsaufbau vorlagen.