

Protokoll K1

Esterverseifung in alkalischer Lösung

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

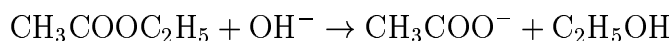
14. Juli 1999

Einführung

Jede Reaktion besitzt eine für sie charakteristische Reaktionsgeschwindigkeit. Viele anorganische Reaktionen verlaufen sehr schnell, so daß die Zeit keine wesentliche Rolle spielt. Organische Reaktionen verlaufen dagegen oftmals vergleichsweise langsam, in biologischen Systemen wird die Reaktionsgeschwindigkeit sehr fein gesteuert und ermöglicht überhaupt erst ein solch kompliziertes Zusammenspiel der unterschiedlichsten Reaktionen, wie wir sie z. B. in einer Zelle vorfinden.

Im vorliegenden Versuch ging es um die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureethylester in alkalischer Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Bruttoreaktionsgleichung dieser Reaktion in ihrer allgemeinen Form lautet wie folgt:



Die Reaktion vollzieht sich in drei Teilschritten, die hier nur kurz skizziert seien:

1. Base bindet an den Carbonylkohlenstoff des Estermoleküls und bildet eine Zwischenverbindung
langsam, geschwindigkeitsbestimmend
2. Substituent ($\text{R}'\text{O}^-$, ursprünglich an das Säurecarbonyl gebunden) dissoziiert schnell vom Zwischenprodukt ab
3. entstandene Carbonsäure setzt sich mit stärkster anwesender Base (hier: $\text{R}'\text{O}^-$) um Entstehung von Carbonsäureanion (hier: Acetat) und Alkohol

Die Gesamtreaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, das durch den ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt festgelegt wird.

Bei diesem Versuch wurde die Acetatkonzentration als Reaktionsvariable gewählt. Die Dif-

Differentialgleichung lautet damit:

$$\frac{d(c_{\text{Ac}^-})}{dt} = k \cdot (c_{\text{E}}^0 - c_{\text{Ac}^-}) \cdot (c_{\text{OH}^-}^0 - c_{\text{Ac}^-})$$

k — Geschwindigkeitskonstante
 c_{E}^0 — Anfangskonzentration des Esters
 $c_{\text{OH}^-}^0$ — Anfangskonzentration der Lauge
 c_{Ac^-} — Acetationenkonzentration zur Zeit t
 t — Zeit nach Zugabe der Lauge

einfachster Fall

$$c_{\text{E}}^0 = c_{\text{OH}^-}^0$$

Variablentrennung

$$\frac{c_{\text{Ac}^-}}{(c_{\text{E}}^0 - c_{\text{Ac}^-})^2} = k \cdot dt$$

Integration zwischen $t = 0$ ($c_{\text{Ac}^-} = 0$) und t

$$\frac{1}{(c_{\text{E}}^0 - c_{\text{Ac}^-})} - \frac{1}{c_{\text{E}}^0} = k \cdot t$$

$$\frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{E}}^0 (c_{\text{E}}^0 - c_{\text{Ac}^-})} = k \cdot t \quad (1)$$

ARRHENIUSsche Gleichung

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

k — Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur T
 A — präexponentieller Faktor
 E_A — Aktivierungsenergie
 R — universelle Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Versuchsdurchführung

Meßprinzip

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Gesamtleitfähigkeit der Lösung ergibt sich in erster Näherung aus der Beteiligung aller Ionen entsprechend dem Maß ihrer Konzentration und jeweiligen molaren Leitfähigkeit. Dabei ersetzen langsamer wandernde Säurerestionen die schnelleren Hydroxidionen. Konstant hingegen bleibt die Konzentration der Natriumionen.

Wichtig für die Messung ist, daß die Leitfähigkeit proportional mit dem Verbrauch der Hydroxidionen sinkt, die momentane Zusammensetzung der Lösung bezüglich Anionen also aus der gemessenen Leitfähigkeit errechenbar ist.

Zur Eichung des Konduktometers wurde bei jeder der drei Meßtemperaturen eine Eichkurve aufgenommen. Die Eichung erfolgte durch die Messung der Leitfähigkeit einer definierten Acetationen-Konzentration, die in sechs Stufen von 0.025 mol/l bis 0 mol/l variiert wurde. Anhand der gewonnenen Eichkurven konnte dann aus dem bei der Reaktion gemessenen Leitwert die jeweilige Acetationen-Konzentration errechnet bzw. abgelesen werden.

Auswertung

Aufgaben

1. Zeichnen Sie die Eichkurven $c_{\text{NaAc}} = f(G)$ (G — Leitwert) für die verschiedenen Temperaturen.
2. Überprüfen Sie das Geschwindigkeitsgesetz und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante für die jeweilige Temperatur. Dazu sind aus der entsprechenden Eichkurve die Acetationenkonzentration zu ermitteln und Gleichung (1) graphisch auszuwerten. Geben Sie alle dabei benutzten Werte auch tabellarisch an. Diskutieren Sie etwaige Abweichungen vom gemäß Gleichung (1) erwarteten linearen Verlauf!
3. Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgt ebenfalls auf graphischem Wege unter Zugrundelegen von Gleichung (2).

1. Eichkurven

lineare Regression

$$y = ax + b$$

allgemeine Geradengleichung

a — Anstieg der Geraden

u_a — Fehler des Anstieges

b — y-Achsen-Abschnitt

u_b — Fehler des y-Achsen-Abschnittes

Eichkurve

$$c_{\text{NaAc}} = f(G)$$

$$c_{\text{NaAc}} = aG + b$$

$T [^\circ\text{C}]$	a	u_a	b	u_b	Geradengleichung
18	-0.0083	0.0001883	0.0393	0.0008553	$c_{\text{NaAc}} = -0.0083 G + 0.0393$
25	-0.0078	0.0002106	0.040	0.0011145	$c_{\text{NaAc}} = -0.0078 G + 0.040$
35	-0.0070	0.0002464	0.041	0.0015581	$c_{\text{NaAc}} = -0.0070 G + 0.041$

2. Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes

lineare Regression

$$y = ax$$

Geradengleichung für Ursprungsgeraden

a — Anstieg der Geraden

u_a — Fehler des Anstieges

Geschwindigkeitsgesetz

$$t = k \cdot \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{E}}^0 (c_{\text{E}}^0 - c_{\text{Ac}^-})}$$

T [°C]	a	u_a
18	0.0487	0.0004989
25	0.0533	0.0007664
35	0.0920	0.0016324

3. Ermittlung der Aktivierungsenergie

lineare Regression

$$y = ax + b$$

allgemeine Geradengleichung

a — Anstieg der Geraden

u_a — Fehler des Anstieges

Aktivierungsenergie E_A

$$\ln k = - \underbrace{\frac{E_A}{R}}_a \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

$$E_A = -a \cdot R$$

a	u_a	E_A [kJ · mol ⁻¹]
-3480.902	1097.6122	28 ± 9

Fehlerbetrachtung und Diskussion

Theoretisch dürften auch bei der Abtragung des Geschwindigkeitsgesetzes für $T = 18^\circ\text{C}$ keine Werte unter Null liegen, da die Acetationen-Konzentration versuchsbedingt nicht größer sein kann als zu Beginn der Reaktion bzw. bei der Messung der reinen NaAc-Lösung der Eichkurve. Eventuell sind das aber Einflüsse anderer Ionen in der Lösung.

Die Fehler für den Gerandenanstieg und den y-Achsen-Abschnitt der Eichkurven liegen alle unter vier Prozent, diejenigen der Graphen für die Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes sogar unter 2 Prozent. Nur der Fehler für die Aktivierungsenergie beträgt etwas mehr als 30 Prozent.

Allerdings legt auch schon der Vergleich der Geschwindigkeitsgesetze für die drei Temperaturen (Abb. 7) den Verdacht nahe, daß die Messung für 308.15 K (35°C) falsch ist. Aufgrund des sehr geringen Fehlers von unter vier Prozent für Anstieg und y-Achsen-Abschnitt der Kurve muß wohl von einem grundlegenden Fehler bei dieser Messung ausgegangen werden.

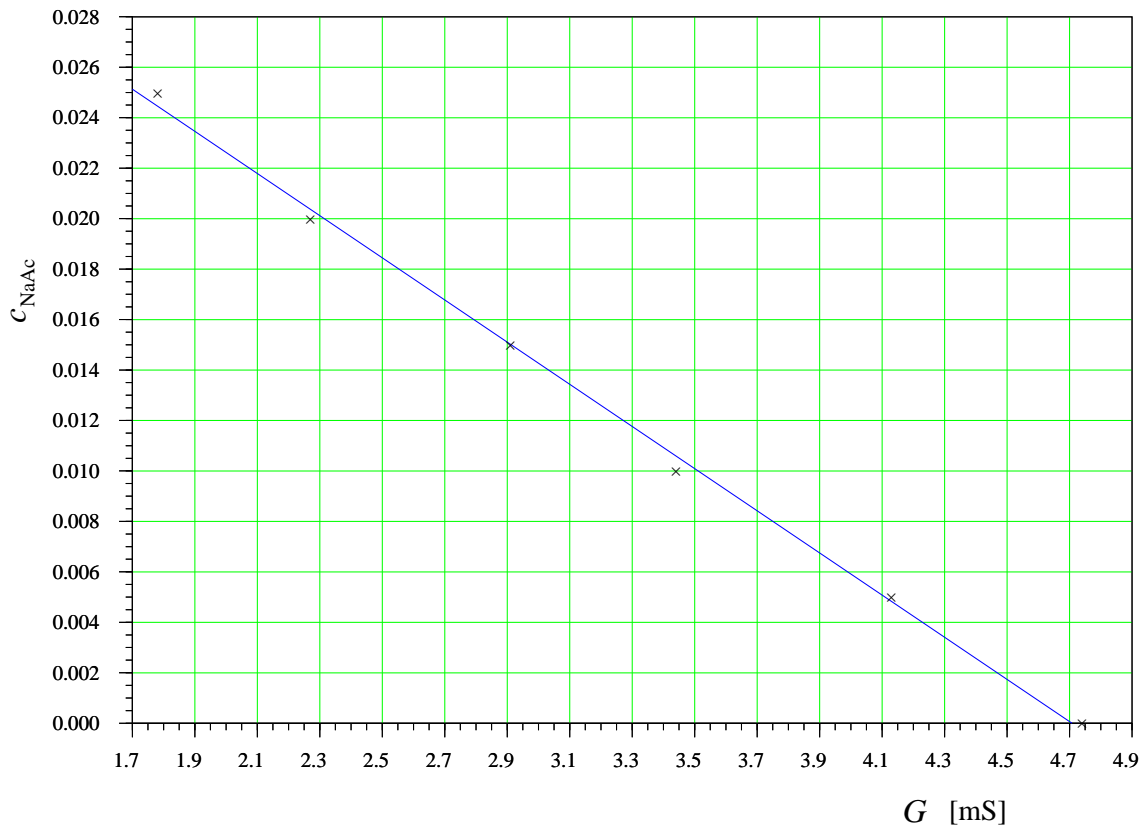


Abbildung 1: Eichkurve $c_{\text{NaAc}} = f(G)$ für $T = 18^\circ\text{C}$

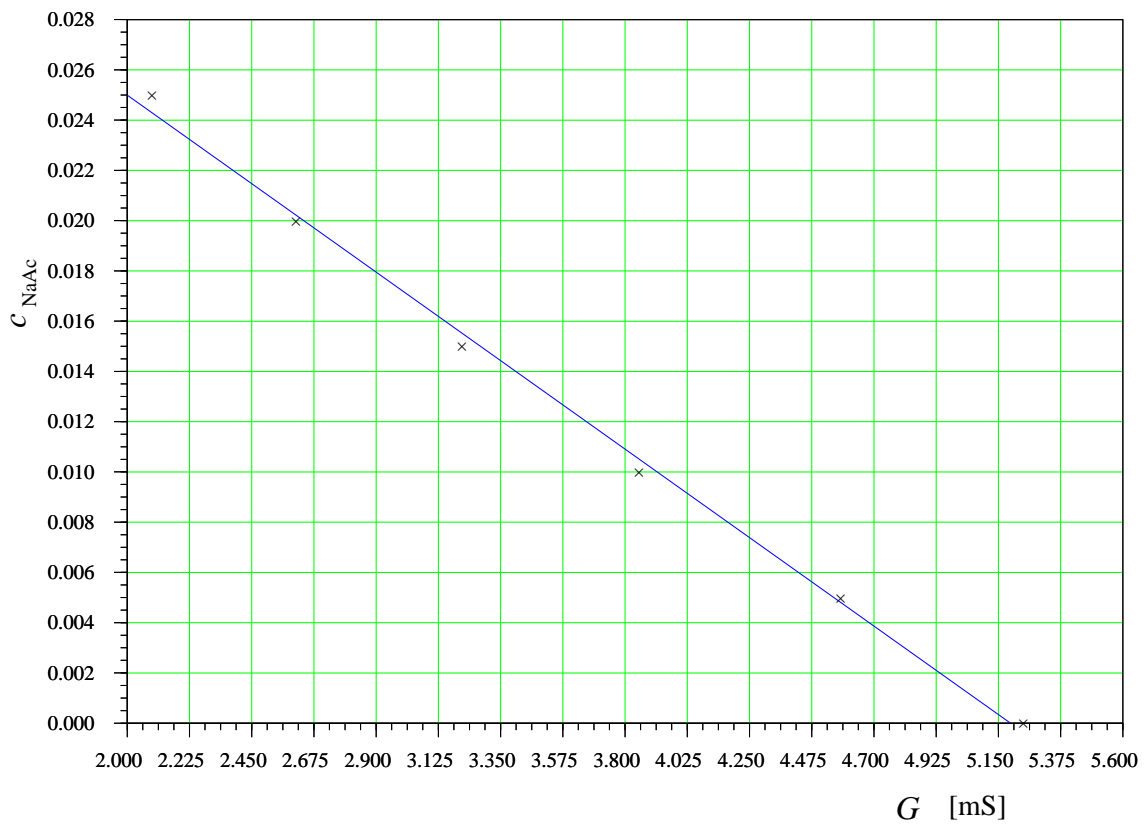


Abbildung 2: Eichkurve $c_{\text{NaAc}} = f(G)$ für $T = 25^\circ\text{C}$

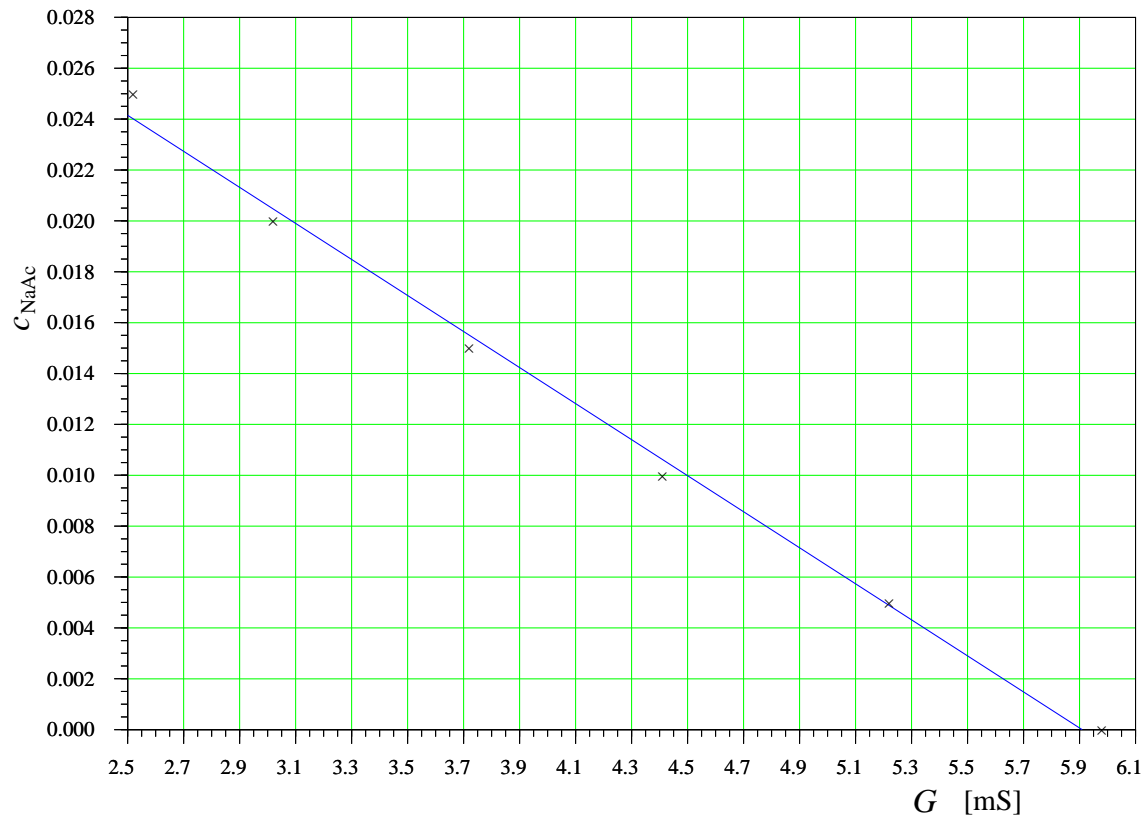


Abbildung 3: Eichkurve $c_{\text{NaAc}} = f(G)$ für $T = 35^\circ\text{C}$

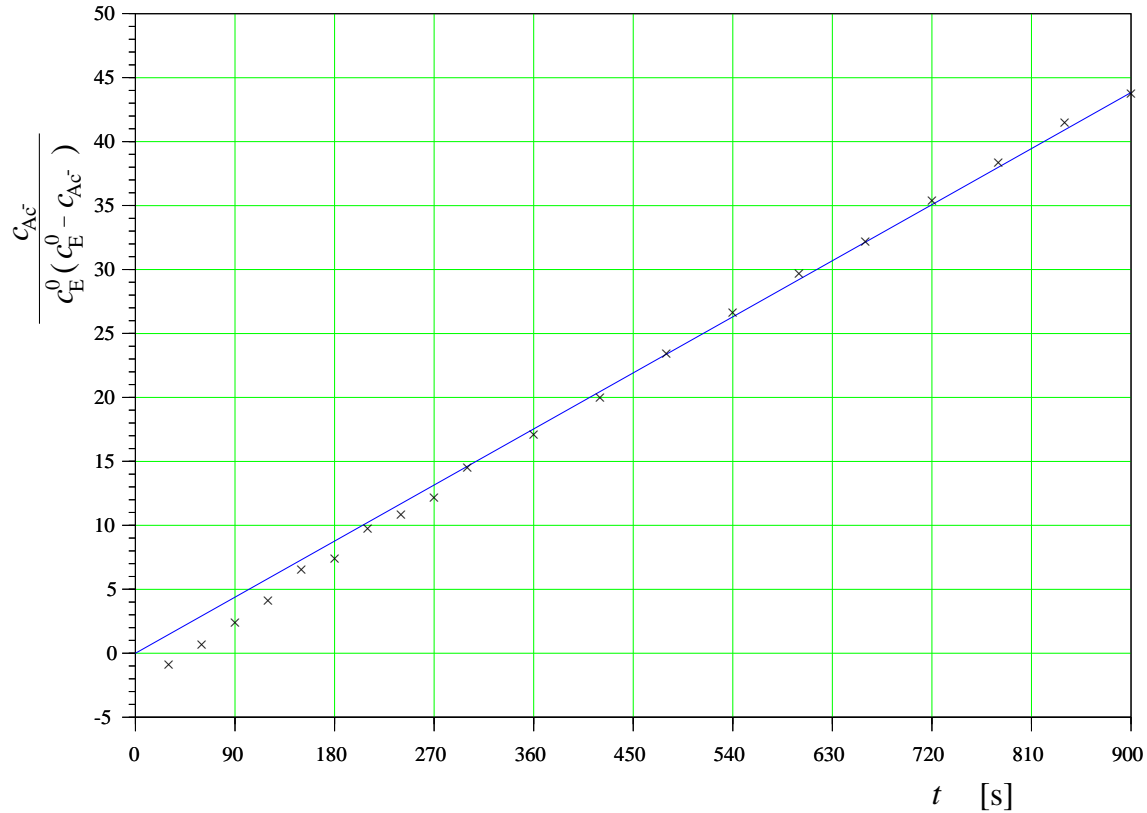


Abbildung 4: Geschwindigkeitsgesetz für $T = 18^\circ\text{C}$

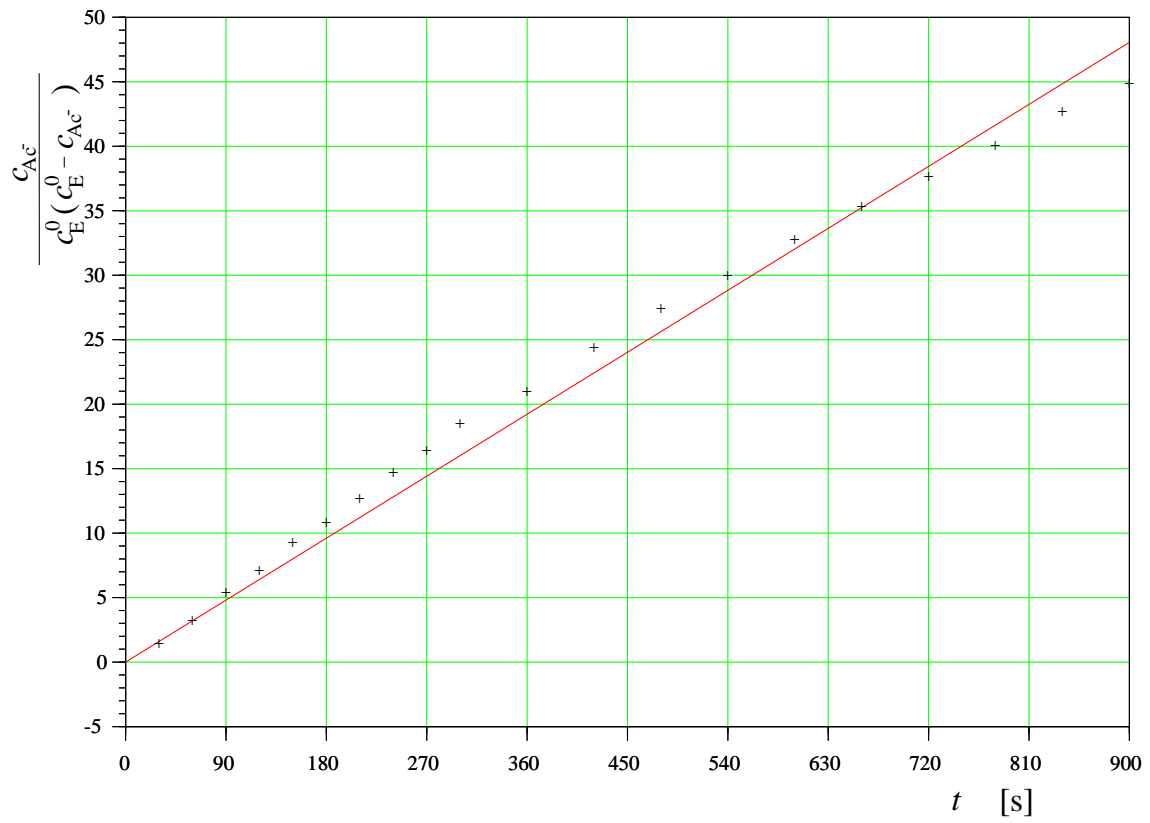


Abbildung 5: Geschwindigkeitsgesetz für $T = 25^\circ\text{C}$

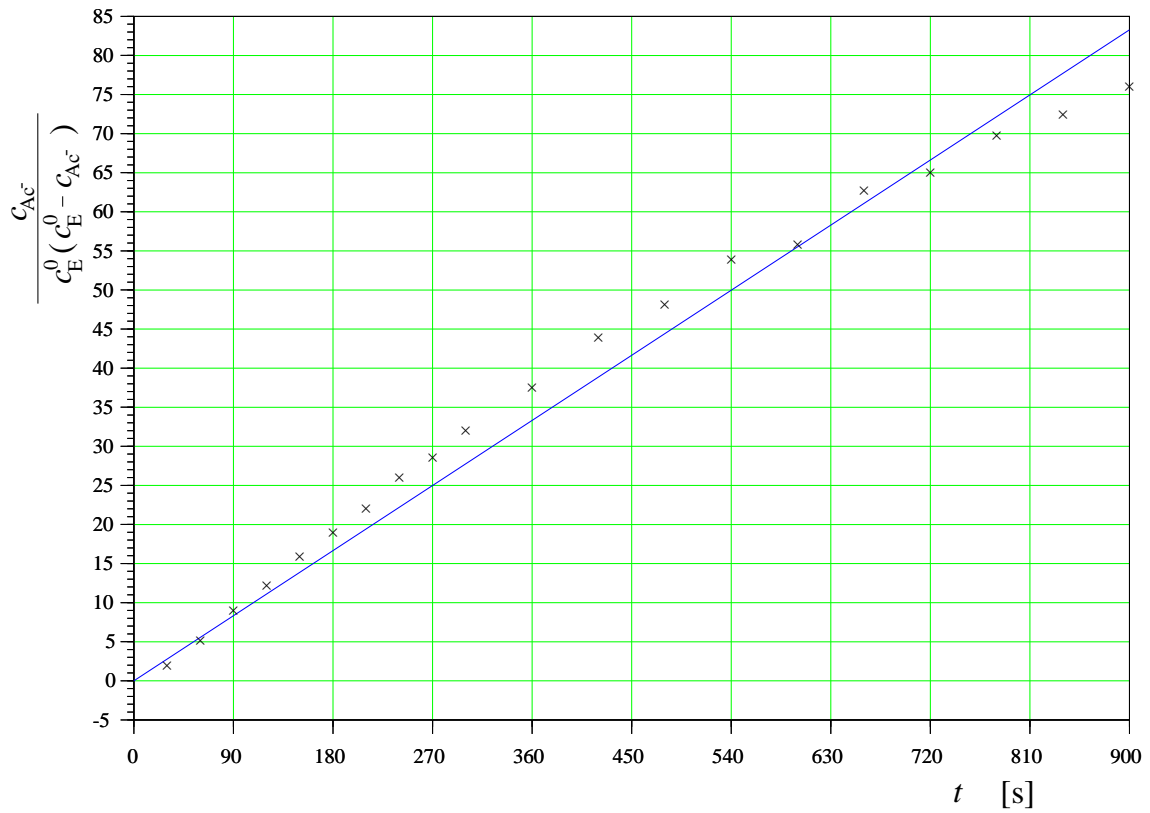


Abbildung 6: Geschwindigkeitsgesetz für $T = 35^\circ\text{C}$

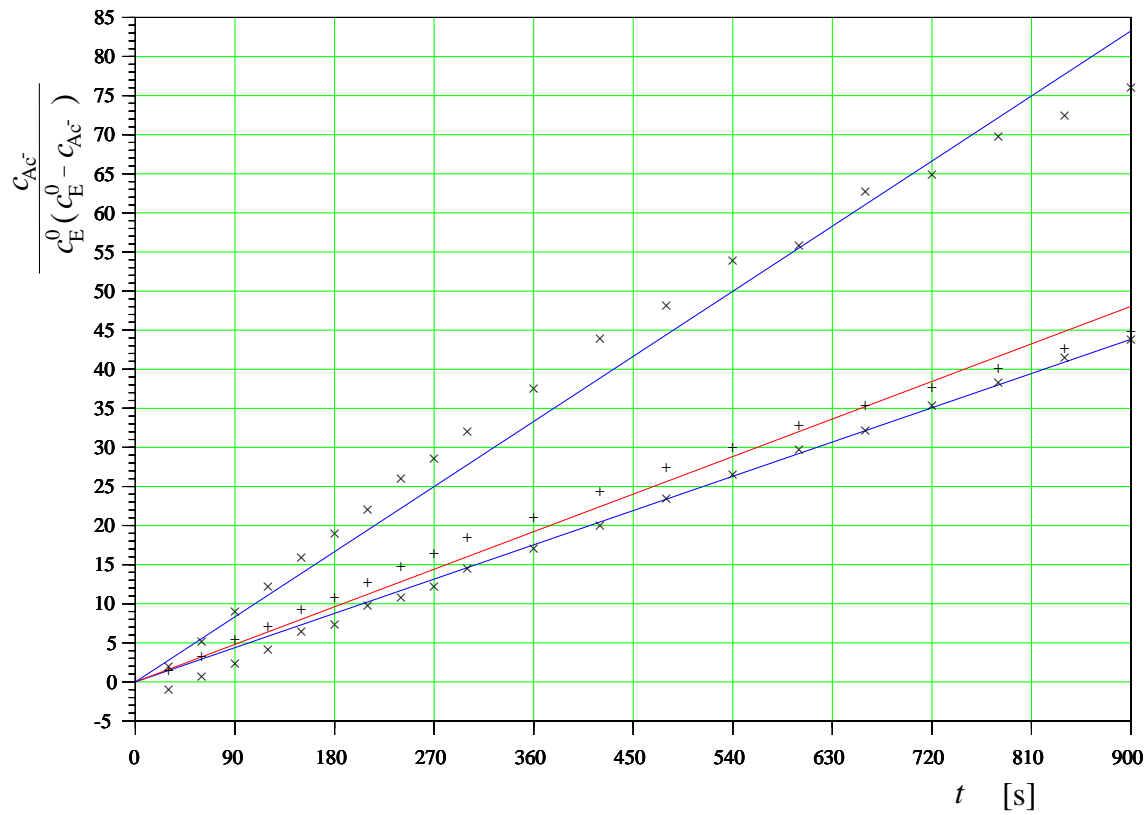


Abbildung 7: Geschwindigkeitsgesetze für $T = 18^\circ\text{C}$, $T = 25^\circ\text{C}$ und $T = 35^\circ\text{C}$

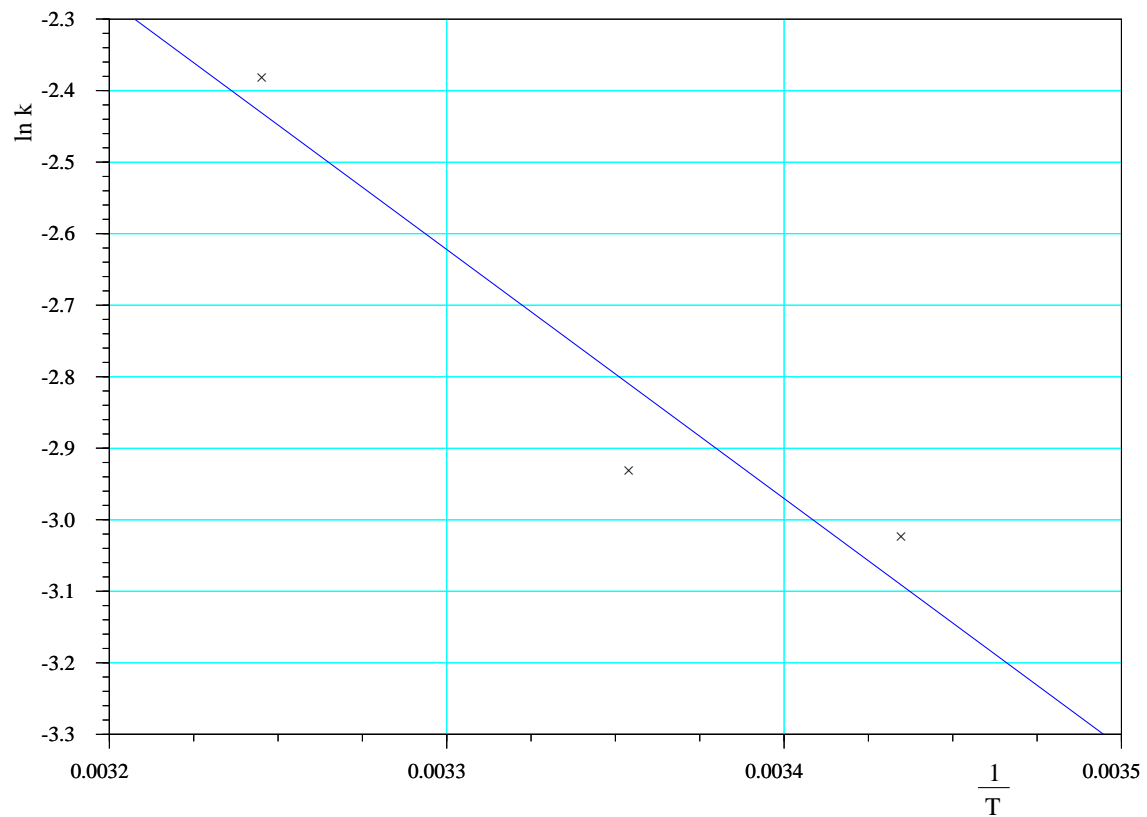


Abbildung 8: Auftragung von $\frac{1}{T}$ gegen $\ln k$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A