

Chemie Protokoll

Versuch 2-3 (RKV)

Reaktionskinetik - Esterverseifung

Stuttgart, Sommersemester 2012

GRUPPE 10

Jan Schnabel

Maximilian Möckel

Henri Menke

Assistent: Durmus

20. Mai 2012

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie	3
2 Versuchsdurchführung	4
2.1 Auswertung	5
2.2 Weitere Aufgaben	7
3 Messwerte	10
3.1 Messwerte der Messung bei 24°C	10
3.2 Messwerte der Messung bei 26.5°C	11
3.3 Messwerte der Messung bei 30°C	12
3.4 Messwerte der Messung bei 35°C	13
Literatur	14

1 Theorie

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Verlauf von chemischen Reaktionen, der durch die Reaktionsgeschwindigkeit oder auch Reaktionsrate r bestimmt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als die zeitliche Änderung der Konzentration und gibt Auskunft darüber, auf welche Weise die reagierenden Edukte in die jeweiligen Produkte umgewandelt werden. Im mathematischen Formalismus ausgedrückt entspricht die Reaktionsrate der ersten Ableitung der Konzentration eines Reaktionspartners nach der Zeit. Liegt folgende Reaktion vor:



so gilt für die Ableitung der Konzentration nach der Zeit:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = +\frac{dc_C}{dt} = +\frac{dc_D}{dt} \quad (1.1)$$

was zum Ausdruck bringt, dass die Abnahme der Konzentration des Stoffes A im entsprechenden Zeitintervall gleich der Zunahme des Stoffes C ist. Hierbei wurde schon implizit eine Reaktion zweiter Ordnung eingeführt. Wobei zwei Edukte zu ein oder mehreren Produkten reagieren. Im konkreten Fall der basischen Esterverseifung liegt die folgende Reaktionsgleichung vor:



wobei es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt. Dabei wird durch die OH^- -Ionen die Acyl-Sauerstoffbindung gespalten. Von diesem Teil der Reaktion ist die Geschwindigkeit der Esterverseifung abhängig. Für die Reaktionsgeschwindigkeit folgt somit:

$$-\frac{dc_{\text{Ester}}}{dt} = k \cdot c_{\text{Ester}} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (1.3)$$

Die Konstante k bezeichnet hierbei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Sind nun die Ausgangskonzentrationen des Esters und der Base gleich, so erhält man:

$$-\frac{dc_{\text{Ester}}}{dt} = k \cdot c_{\text{Ester}}^2 \quad (1.4)$$

was durch Separation der Variablen und anschließender Integration auf:

$$\frac{1}{c_{\text{Ester}}(t)} - \frac{1}{c_{\text{Ester}}(0)} = k \cdot t. \quad (1.5)$$

wobei $c_{\text{Ester}}(t)$ der Konzentration des Esters zur Zeit t entspricht und $c_{\text{Ester}}(0)$ der Anfangskonzentration.

Im Zuge der Reaktion werden die OH^- -Ionen durch Säureionen ersetzt. Die Konzentration der Hydroxidionen nimmt also mit fortschreitender Reaktion ab. Da aber Hydroxidionen im elektrischen Feld beweglicher sind als Säureionen und somit für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind, kann über die Abnahme der Hydroxidionen und die daraus resultierende Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt werden. Es gilt damit folgende Relation für die Esterkonzentration:

$$\frac{c_{\text{Ester}}(t)}{c_{\text{Ester}}(0)} = \frac{L(t) - L(\infty)}{L(0) - L(\infty)} \quad (1.6)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit auch noch von der Temperatur abhängt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit steigender Temperatur ebenfalls zunimmt wird die Arrheniusgleichung eingeführt, welche die genannten Zusammenhänge berücksichtigt.

$$k = k_0 \cdot \exp \frac{-E_A}{RT} \quad (1.7)$$

beziehungsweise logarithmiert:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (1.8)$$

Die Aktivierungsenergie kann durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden.

2 Versuchsdurchführung

Aufgabenstellung

Bestimmung der Reaktionskinetik der Esterverseifung mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen

Durchführung

Zunächst wird zur Bestimmung des Leitfähigkeitswerts in einem Becherglas 100 ml 0,05N KOH-Lösung hergestellt. Dazu mischt man 50 ml Wasser mit 50 ml 0,1 N KOH-Lösung. Die Lösung wird auf 30°C beziehungsweise später auf 35°C erwärmt. Dieser Wert entspricht dem Leitfähigkeitswert zum Zeitpunkt $t = 0$. Danach wird eine Lösung mit 50 ml 0,1 N Kalilauge hergestellt und auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Nachdem sich die gewünschte Temperatur einstellt wird 50 ml 0,1 N Essigsäureethylester zur Kalilauge dazugegeben. Mit Zugabe von Essigsäureethylester beginnt die Messung der Leitfähigkeitswerte. Die gelieferten Messwerte werden dokumentiert, zu Beginn in Zeitintervallen von $\Delta t \approx 20$ s, nach etwa 10 Minuten nur noch mit einminütigen Abständen. Während der Messung wird hin und wieder die Temperatur des Systems überprüft, um zu schauen, ob die Temperatur hinreichend konstant bleibt. Nach weiteren 15 Minuten wird das Zeitintervall in dem die Dokumentation der Messwerte erfolgt auf zwei Minuten vergrößert und zehn Minuten später schließlich auf vier Minuten. Mit Vollendung der ersten einstündigen Messreihe wird die Lösung aus Kalilauge und Essigsäureethylester in einen Kolben gefüllt und zur zweiten Messreihe mit ins Wasserbad gegeben, um zu gewährleisten, dass die Versuchstemperatur von 30°C ungefähr erhalten bleibt. Anschließend begann die zweite Messreihe bei der, wie bereits erwähnt, exakt gleich vorgegangen wird. Lediglich die Einteilung der Intervalle in denen die Messwerte dokumentiert werden, werden geändert. Mit Abschluss der zweiten Messreihe wird nur noch ein letzter Wert für die Leitfähigkeit der ersten Lösung gemessen.

Beobachtung

Während der Durchführung des Versuchs macht man bei beiden Messreihen ähnliche Beobachtungen. Zu Beginn der jeweiligen Messung ist in beiden Fällen ein deutliches Abfallen der Leitfähigkeitswerte zu beobachten. Ebenfalls kann man bei beiden Messreihen beobachten, dass sich nach

etwa zehn Minuten bereits ein Stagnieren der Messwerte abzeichnet. Darüber hinaus ist zu sehen, dass die Temperaturen nicht exakt der jeweils gewünschten Temperatur entspricht, sondern etwas darunter liegen. Der signifikante Unterschied der zwischen den beiden Messreihen besteht, sind die höheren Messwerte des Leitfähigkeitswerts bei der 35°C-Messung. Außerdem kann man bei dieser Messreihe beobachten, dass die Messwerte gegen Ende des Versuchs wieder unerwartet ansteigen

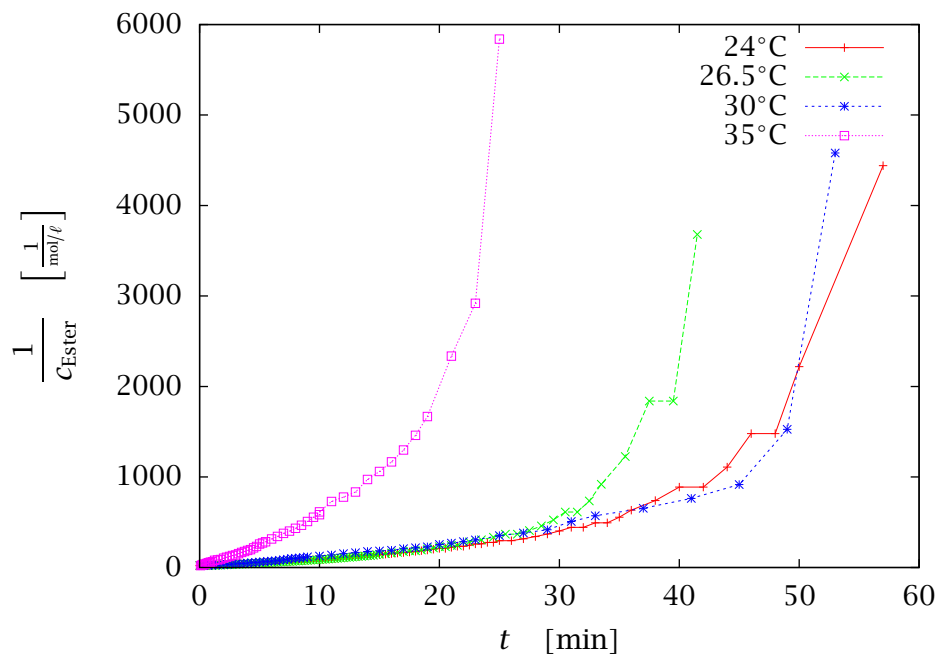
2.1 Auswertung

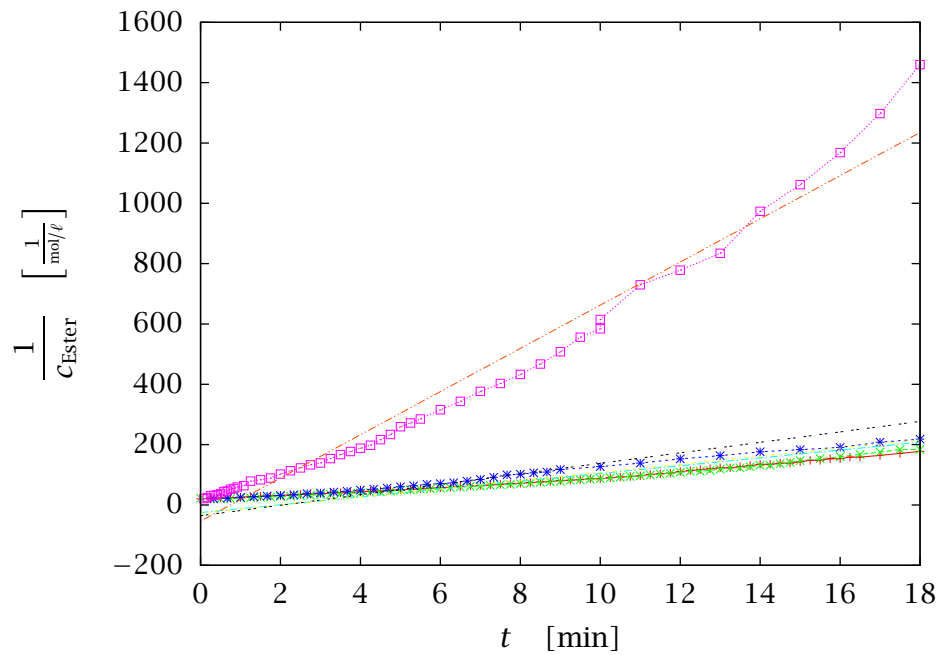
Wenn man Gleichung (1.6) umformt erhält man

$$\frac{1}{c_{\text{Ester}}(t)} = \frac{L(0) - L(\infty)}{(L(t) - L(\infty))c_{\text{Ester}}(0)}$$

bzw.

$$c_{\text{Ester}}(t) = \frac{(L(t) - L(\infty))c_{\text{Ester}}(0)}{L(0) - L(\infty)}$$





Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann aus der Steigung der Regressionsgerade abgelesen werden.

für 24°C

$$k = 0.2159 \frac{1}{\frac{\text{mol}}{\ell} \text{ s}}$$

für 26.5°C

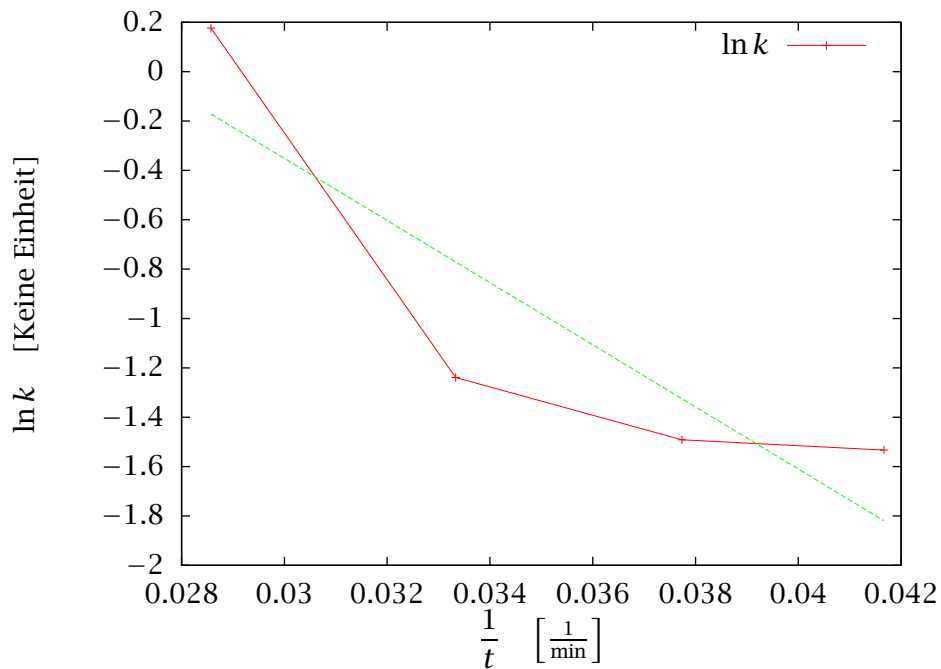
$$k = 0.2251 \frac{1}{\frac{\text{mol}}{\ell} \text{ s}}$$

für 30°C

$$k = 0.2896 \frac{1}{\frac{\text{mol}}{\ell} \text{ s}}$$

für 35°C

$$k = 1.1932 \frac{1}{\frac{\text{mol}}{\ell} \text{ s}}$$



Der Anstieg der Regressionsgerade entspricht

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

somit

$$\begin{aligned} E_A &= -m \cdot R \\ &= 125.868 \text{ mol K} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ &= 1046.375 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

2.2 Weitere Aufgaben

- Geschwindigkeitskonstante bei 373 K mit Hilfe von Gleichung (10) aus [Har12, S. 111]:

Zunächst ermittelt mal k_0 als

$$\begin{aligned} k_0 &= \sum_{i=1}^4 k_i \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \\ &= 0.727 \frac{1}{\frac{\text{mol}}{\ell} \text{s}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k &= k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \\ &= 0.727 \cdot \exp\left(-\frac{1046.375 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 373 \text{K}}\right) \\ &= 0.519 \frac{1}{\frac{\text{mol}}{\ell} \text{s}} \end{aligned}$$

- Herleitung de Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Konzentration aus Gleichung (7) aus [Har12, S. 108]:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c_{\text{Ester}}(t)} - \frac{1}{c_{\text{Ester}}(0)} &= k \cdot t \\
 c_{\text{Ester}}(t_{1/2}) &= \frac{1}{2}c_{\text{Ester}}(0) \\
 \frac{1}{\frac{1}{2}c_{\text{Ester}}(0)} - \frac{1}{c_{\text{Ester}}(0)} &= k \cdot t_{1/2} \\
 \frac{1}{c_{\text{Ester}}(0)} &= k \cdot t_{1/2} \\
 t_{1/2} &= \frac{1}{c_{\text{Ester}}(0) \cdot k}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Und für die Viertelwertszeit

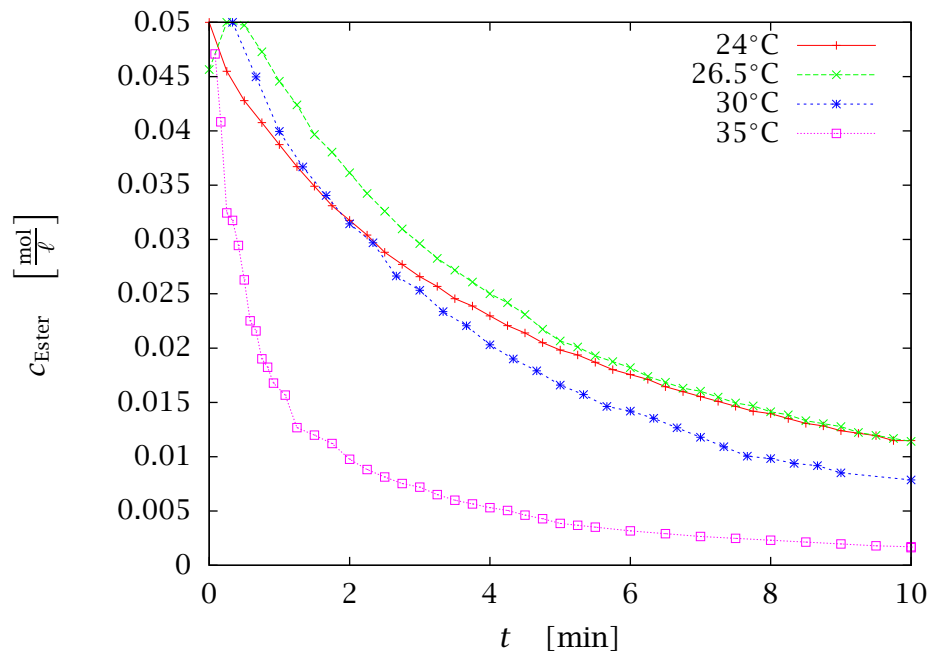
$$\begin{aligned}
 \frac{1}{c_{\text{Ester}}(t)} - \frac{1}{c_{\text{Ester}}(0)} &= k \cdot t \\
 c_{\text{Ester}}(t_{1/4}) &= \frac{1}{4}c_{\text{Ester}}(0) \\
 \frac{1}{\frac{1}{4}c_{\text{Ester}}(0)} - \frac{1}{c_{\text{Ester}}(0)} &= k \cdot t_{1/4} \\
 \frac{3}{c_{\text{Ester}}(0)} &= k \cdot t_{1/4} \\
 t_{1/4} &= \frac{3}{c_{\text{Ester}}(0) \cdot k} = 3 \cdot t_{1/2}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

- Rechnerische Bestimmung von $t_{1/2}$ und $t_{1/4}$ mit (2.1) und (2.2)

	24°C	26.5°C
$t_{1/2}$	92.635 s \triangleq 1.544 min	96.575 s \triangleq 1.610 min
$t_{1/4}$	277.905 s \triangleq 4.632 min	289.725 s \triangleq 4.83 min
	30°C	35°C
$t_{1/2}$	69.061 s \triangleq 1.151 min	17.832 s \triangleq 0.297 min
$t_{1/4}$	207.183 s \triangleq 3.453 min	53.496 s \triangleq 0.891 min

Graphische Bestimmung

	24°C	26.5°C	30°C	35°C
$t_{1/2}$	4.0 min	3.2 min	2.4 min	0.5 min
$t_{1/4}$	9.5 min	9.1 min	7.0 min	1.5 min



3 Messwerte

3.1 Messwerte der Messung bei 24°C

<u>Zeit (m)</u>	<u>Leitfähigkeit (mS)</u>				
		9.000	3.03		22.000 2.67
0.000	4.7	9.250	3.02		22.500 2.66
0.250	4.5	9.500	3.01		23.000 2.65
0.500	4.38	9.750	2.99		23.500 2.65
0.750	4.29	10.000	2.99		24.000 2.64
1.000	4.2	10.250	2.97		24.500 2.64
1.250	4.11	10.500	2.96		25.000 2.63
1.500	4.03	10.750	2.95		26.000 2.63
1.750	3.95	11.000	2.94		27.000 2.62
2.000	3.89	11.250	2.92		28.000 2.61
2.250	3.83	11.500	2.91		29.000 2.6
2.500	3.76	11.750	2.9		30.000 2.59
2.750	3.71	12.000	2.88		31.000 2.58
3.000	3.66	12.250	2.87		32.000 2.58
3.250	3.62	12.500	2.86		33.000 2.57
3.500	3.57	12.750	2.85		34.000 2.57
3.750	3.54	13.000	2.84		35.000 2.56
4.000	3.5	13.250	2.84		36.000 2.55
4.250	3.46	13.500	2.83		38.000 2.54
4.500	3.43	13.750	2.82		40.000 2.53
4.750	3.39	14.000	2.81		42.000 2.53
5.000	3.36	14.250	2.81		44.000 2.52
5.250	3.34	14.500	2.8		46.000 2.51
5.500	3.31	14.750	2.8		48.000 2.51
5.750	3.28	15.000	2.79		50.000 2.5
6.000	3.26	15.250	2.78		57.000 2.49
6.250	3.24	15.500	2.78		61.000 2.48
6.500	3.21	15.750	2.77		
6.750	3.19	16.000	2.77		
7.000	3.17	16.250	2.76		
7.250	3.15	16.500	2.76		
7.500	3.13	17.000	2.75		
7.750	3.11	17.500	2.74		
8.000	3.1	18.000	2.73		
8.250	3.08	18.500	2.72		
8.500	3.06	19.000	2.71		
8.750	3.05	19.500	2.7		
		20.000	2.69		
		20.500	2.69		
		21.000	2.68		
		21.500	2.67		

3.2 Messwerte der Messung bei 26.5°C

<u>Zeit (m)</u>	<u>Leitfähigkeit (mS)</u>				
		9.500	3.16		27.500 2.81
0.000	4.4	9.750	3.15		28.500 2.8
0.250	4.56	10.000	3.14		29.500 2.79
0.500	4.55	10.250	3.13		30.500 2.78
0.750	4.46	10.500	3.12		31.500 2.78
1.000	4.36	10.750	3.11		32.500 2.77
1.250	4.28	11.000	3.1		33.500 2.76
1.500	4.18	11.250	3.09		35.500 2.75
1.750	4.12	11.500	3.08		37.500 2.74
2.000	4.05	11.750	3.07		39.500 2.74
2.250	3.98	12.000	3.06		41.500 2.73
2.500	3.92	12.250	3.05		44.500 2.72
2.750	3.86	12.500	3.05		
3.000	3.81	12.750	3.04		
3.250	3.76	13.000	3.03		
3.500	3.72	13.250	3.02		
3.750	3.68	13.500	3.02		
4.000	3.64	13.750	3.01		
4.250	3.61	14.000	3		
4.500	3.57	14.250	3		
4.750	3.52	14.500	2.99		
5.000	3.48	14.750	2.98		
5.250	3.46	15.000	2.97		
5.500	3.43	15.500	2.96		
5.750	3.41	16.000	2.95		
6.000	3.39	16.500	2.94		
6.250	3.36	17.000	2.93		
6.500	3.34	17.500	2.92		
6.750	3.32	18.000	2.92		
7.000	3.31	18.500	2.91		
7.250	3.29	19.000	2.9		
7.500	3.27	19.500	2.89		
7.750	3.26	20.000	2.88		
8.000	3.24	20.500	2.88		
8.250	3.23	21.000	2.87		
8.500	3.21	21.500	2.87		
8.750	3.2	22.500	2.85		
9.000	3.19	23.500	2.84		
9.250	3.17	24.500	2.83		
		25.500	2.82		
		26.500	2.82		

3.3 Messwerte der Messung bei 30°C

<u>Zeit (m)</u>	<u>Leitfähigkeit (mS)</u>		
		20.000	2.69
0.000	9.54	21.000	2.68
0.333	4.80	22.000	2.67
0.666	4.57	23.000	2.66
1.000	4.34	25.000	2.64
1.333	4.19	27.000	2.63
1.666	4.07	29.000	2.62
2.000	3.95	31.000	2.60
2.333	3.87	33.000	2.59
2.666	3.73	37.000	2.58
3.000	3.67	41.000	2.57
3.333	3.58	45.000	2.56
3.666	3.52	49.000	2.54
4.000	3.44	53.000	2.52
4.333	3.38	60.000	2.51
4.666	3.33		
5.000	3.27		
5.333	3.23		
5.666	3.18		
6.000	3.16		
6.333	3.13		
6.666	3.09		
7.000	3.05		
7.333	3.01		
7.666	2.97		
8.000	2.96		
8.333	2.94		
8.666	2.93		
9.000	2.90		
10.000	2.87		
11.000	2.84		
12.000	2.81		
13.000	2.79		
14.000	2.77		
15.000	2.76		
16.000	2.75		
17.000	2.73		
18.000	2.72		
19.000	2.71		

3.4 Messwerte der Messung bei 35°C

<u>Zeit (m)</u>	<u>Leitfähigkeit (mS)</u>		
		9.500	3.59
0.000	9.22	10.000	3.58
0.083	8.88	10.000	3.57
0.166	8.15	11.000	3.54
0.250	7.17	12.000	3.53
0.333	7.09	13.000	3.52
0.416	6.82	14.000	3.50
0.500	6.45	15.000	3.49
0.583	6.01	16.000	3.48
0.666	5.90	17.000	3.47
0.750	5.60	18.000	3.46
0.833	5.51	19.000	3.45
0.916	5.34	21.000	3.43
1.083	5.21	23.000	3.42
1.250	4.86	25.000	3.40
1.500	4.78	27.000	3.40
1.750	4.69	29.000	3.40
2.000	4.52	31.000	3.39
2.250	4.41	35.000	3.39
2.500	4.33	39.000	3.40
2.750	4.26	43.000	3.42
3.000	4.22		
3.250	4.14		
3.500	4.08		
3.750	4.04		
4.000	4.00		
4.250	3.97		
4.500	3.92		
4.750	3.88		
5.000	3.83		
5.250	3.81		
5.500	3.79		
6.000	3.75		
6.500	3.72		
7.000	3.69		
7.500	3.67		
8.000	3.65		
8.500	3.63		
9.000	3.61		

Literatur

[Har12] Hartenbach, I.: 1. Universität Stuttgart, 2012.

[MM07] Mortimer, C. und Müller, U.: 1. Thieme Verlag, 9. Auflage, 2007.