

## A 32      Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters

### Aufgabe:

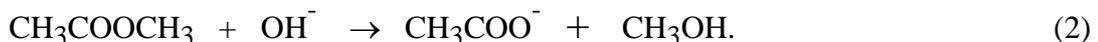
Man bestimme die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Methylacetatverseifung bei 2 verschiedenen Temperaturen und berechne daraus den Vorfaktor sowie die Aktivierungsenergie nach der Arrheniusgleichung.

### Grundlagen:

Die Verseifung eines Esters erfolgt allgemein nach der Reaktionsgleichung



Im Falle des Methylacetats gilt:



Die Reaktion ist 2. Ordnung, ihre Kinetik lässt sich durch folgenden Ansatz beschreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x). \quad (3)$$

Dabei sind  $a$  und  $b$  die Konzentrationen der Ausgangsstoffe AB bzw. C zur Zeit  $t=0$  und  $x$  ist die Konzentration eines der Reaktionsprodukte. Integration liefert Gleichung (4):

$$k \cdot t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = \frac{2.303}{a-b} \cdot \lg \frac{(a-x)b}{(b-x)a}. \quad (4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird in vielen Fällen durch die empirisch ermittelte Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right). \quad (5)$$

Hierbei ist  $A$  der Vorfaktor oder präexponentielle Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $T$  die Temperatur, und  $R$  die allgemeine Gaskonstante. Die Aktivierungsenergie ist nach Arrhenius definiert durch:

$$\frac{d \ln k}{d \frac{1}{T}} = -\frac{E_A}{R}. \quad (6)$$

In unserem Beispiel der Verseifung des Methylacetats (Gleichung (2)) ist für  $x$  die Konzentration des gebildeten Acetat-Ions, für  $a$  die Anfangskonzentration des Esters und für  $b$  die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration zu Beginn der Reaktion einzusetzen.

Da bei der Reaktion das relativ schnell bewegliche  $\text{OH}^-$ -Ion durch das wesentlich weniger bewegliche Acetat-Ion ersetzt wird, lässt sich ihre Kinetik in diesem Falle bequem durch eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit verfolgen. Es gilt nach dem Kohlrausch-Gesetz für die zu einem beliebigen Zeitpunkt gemessene spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ :

$$\kappa = \{ \lambda_{Na} b + \lambda_{OH} (b-x) + \lambda_{Ac} x \} \cdot 10^{-3} \left[ \frac{1}{\Omega \cdot cm} \right] \quad (7)$$

Dabei sind  $\lambda_{Na}$ ,  $\lambda_{OH}$  und  $\lambda_{Ac}$  die Äquivalentleitfähigkeiten der entsprechenden Ionen. Die Konzentration der  $\text{Na}^+$ -Ionen ist während des ganzen Versuchs konstant und entspricht der Anfangskonzentration  $b$  der  $\text{OH}^-$ -Ionen. Die Konzentration der gebildeten Acetat-Ionen ist gegeben durch

$$x(t) = \frac{(\kappa_b - \kappa(t))}{\lambda_{OH} - \lambda_{Ac}} = \frac{\kappa_b - \kappa(t)}{\Delta\lambda}. \quad (8)$$

Die Leitfähigkeit zu Beginn des Versuchs ist gegeben durch:

$$\kappa_b = \kappa(t=0) = (\lambda_{Na} + \lambda_{OH}) b. \quad (9)$$

Mit dieser Beziehung wird die Anfangskonzentration  $b$  durch eine Leitfähigkeitsmessung bestimmbar. Dabei ist bei den im Versuch vorkommenden Konzentrationen zu setzen:

$$\lambda_{Na} + \lambda_{OH} = \left\{ 198 + \frac{3,7}{^{\circ}C} (\vartheta - 18^{\circ}C) \right\} \left[ \frac{cm^2}{\Omega \cdot mol} \right]. \quad (10)$$

$\vartheta$  = Versuchstemperatur in  $^{\circ}C$

Die Anfangskonzentration  $a$  des Esters ist nach vollständiger Umsetzung gleich der Gesamtmenge des gebildeten Acetat-Ions. Man erhält somit  $a$ , indem man in Gleichung (7) für  $x$  den Wert  $a$  und für die zugehörige Endleitfähigkeit  $\kappa_a$  einsetzt. Dies ergibt:

$$x(t = \infty) = a = \frac{\kappa_b - \kappa_a}{\Delta\lambda}. \quad (11)$$

Streng genommen variieren die  $\lambda$ -Werte und damit auch  $\Delta\lambda$  im Laufe der Reaktion etwas mit der Konzentration. In guter Näherung gilt jedoch:

$$\Delta\lambda = \left\{ 135 + \frac{2,1}{^{\circ}C} (\vartheta - 18^{\circ}C) \right\} \left[ \frac{cm^2}{\Omega \cdot mol} \right]. \quad (12)$$

Auf diese Weise lassen sich die Größen  $a$ ,  $b$  und  $x$  der Geschwindigkeitsgleichung (3) aus Leitfähigkeiten berechnen.

### **Durchführung:**

Nach Reinigung mit destilliertem Wasser gibt man 50 ml 0,1 m NaOH-Lösung in das Widerstandsgefäß, verdünnt diese genau auf die Hälfte und bestimmt die spezifische  $\kappa_b$  bei 20°C. Anschließend gibt man 0,2 ml Essigsäuremethylester-Lösung zu und beginnt die Zeitnahme. Die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit  $\kappa(t)$  wird nun bei konstanter Temperatur verfolgt, wobei zu Anfang jede Minute ein Messwert aufgenommen wird. Nach etwa einer Stunde bleibt die Leitfähigkeit konstant, dies ist die Endleitfähigkeit  $\kappa_a$ . Der Versuch wird bei 30 °C wiederholt. Die Messelektrode wird nach der Benutzung abgespült und in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gestellt.

### **Auswertung:**

Aus den gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten  $\kappa_a$  bzw.  $\kappa_b$  berechnet man nach den Gleichungen (9) und (11) die Konzentrationen  $b$  und  $a$ . Die gemessenen  $\kappa(t)$ -Werte liefern nach Gleichung (8) die Konzentration des gebildeten Acetat-Ions zum jeweiligen Zeitpunkt. Diese Werte werden zusammen mit der Zeitablesung tabelliert und nach Gleichung (4) die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten  $k$  berechnet. Für die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ist eine Fehlerdiskussion durchzuführen. Nachdem man sich davon überzeugt hat, dass diese Werte keinen Gang aufweisen (statistische Streuung), bildet man aus allen Werten für jede der beiden Temperaturen den Mittelwert und bestimmt den Fehler für  $k$ . Aus den bei beiden Temperaturen ermittelten  $k$ -Werten berechnet man nach Gl. (5) die Aktivierungsenergie  $E_A$  und den Vorfaktor  $A$  der Reaktion. Für beide Parameter ist eine Fehlerrechnung durchzuführen. Dabei sollen alle Größen berücksichtigt werden, die fehlerbehaftet sind.

### **Was man wissen sollte:**

- Reaktionsordnung und Molekularität einer Reaktion
- Differentielle Zeitgesetze und ihre Integration
- Parallel- und Folgereaktionen
- Kettenreaktionen mit und ohne Verzweigung
- Grundzüge der Methoden zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten (Stoßtheorie, Theorie des aktivierten Komplexes)

### **Zusatzfrage:**

Man diskutiere den Mechanismus der Esterverseifung und begründe, warum die Reaktion 2. Ordnung ist!