

Geschwindigkeitskonstante einer Esterhydrolyse

Grundlagen

Der Versuch verwendet das Prinzip der kinetischen Messung durch die Abschreckmethode, d.h., der Probennahme zu verschiedenen Zeiten und dem Abbruch der Reaktion in den gezogenen Proben (Temperaturkonstanz – Starten der Reaktion – Abstoppen – Konzentrationsbestimmung). Es wird die Hydrolyse von Essigsäureethylester in Salzsäure 0,5 mol/l untersucht, wobei der Esterumsatz durch Titration der entstehenden Essigsäure verfolgt wird.

Aufgabenstellung

- Bestimmen Sie experimentell für die Hydrolyse von Essigsäureethylester in wässrig-salzsaurer Lösung bei etwa 35°C die Konzentrations-Zeit-Funktion $c = f(t)$! Dabei ist die Zunahme der Menge gebildeter Essigsäure ein Maß für den zeitlichen Ablauf der Reaktion.
- Ermitteln Sie grafisch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.
- Berechnen Sie mit Hilfe der aus den Literaturwerten berechneten Aktivierungsenergie E_A die für Ihre Messtemperatur zu erwartende Geschwindigkeitskonstante! Liegt der erwartete Wert innerhalb der Fehlergrenzen Ihres experimentell ermittelten Wertes? Wie erklären Sie sich mögliche Abweichungen? Berechnen Sie dazu zunächst die Aktivierungsenergie! Literaturwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Essigsäureethylester in Salzsäure 0,5 mol/l:

$$k^{25} = 5,61 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$k^{35} = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 35 \text{ }^\circ\text{C}$$

Vorbereitungsfragen

1. Welche Rolle spielt die Salzsäure im Reaktionsgemisch? Ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit wenn Sie in Salzsäure 0,8 mol/l arbeiten?
2. Warum wirkt die entstehende Menge an Essigsäure nicht autokatalytisch?
3. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die saure Esterhydrolyse!
4. Was wird unter Reaktionsordnung und Molekularität verstanden?
5. Integrieren Sie den angegebenen Geschwindigkeitsansatz (1) für eine Reaktion 1. Ordnung!

$$-\frac{dc_{\text{Ester}}}{dt} = k \cdot c_{\text{Ester}} \quad (1)$$

6. Warum lässt sich für die Esterhydrolyse das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung anwenden?
7. Wie ist es prinzipiell möglich, die Ordnung n einer gegebenen Reaktion zu erniedrigen?
8. Leiten Sie aus dem Geschwindigkeitsgesetz nach Gleichung (3) die Arbeitsgleichung (2) zur Auswertung Ihrer Messdaten ab!

$$k \cdot t = \ln \frac{c_{\text{Ester}}^0}{c_{\text{Ester}}} \quad (2)$$

$$k \cdot t = \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} \quad (3)$$

V_t – Verbrauch an Natronlauge 0,1 mol/l zur Neutralisation der nach der Zeit t entstandenen Essigsäure

V_{∞} – Verbrauch an Natronlauge 0,1 mol/l zur Neutralisation der nach vollständiger Hydrolyse des Esters entstandenen Essigsäure

9. Die Konzentration des homogenen Katalysators H^+ bleibt bei der Reaktion konstant. Warum gilt diese Annahme trotz zunehmender Menge entstehender Essigsäure?

Versuchsdurchführung

a) Geräte

- Bad-Thermostat mit digitaler Anzeige, Thermometer
- 50 ml Bürette; 5 ml Pipette; 2 ml Pipette; zwei Erlenmeyerkolben (300 ml); zwei 200 ml Glasflaschen; 50 ml Glasflasche; 250 ml Meßzylinder

b) Chemikalien

- Natronlauge 0,1 mol/l; Salzsäure 0,5 mol/l; Essigsäureethylester; Phenolphthaleinlösung

c) Durchführung

Es werden parallel zwei Messreihen mit gleichen Arbeitsschritten aufgenommen.

- In zwei Flaschen werden je 100 ml Salzsäure 0,5 mol/l, in einer dritten Flasche etwa 15 ml Essigsäureethylester bei etwa 35°C im Thermostatbad temperiert. Überprüfen Sie nach 15 min bzw. 20 min die Temperatur in den Flaschen.
- Nachdem Sie sich von der Temperaturkonstanz der Salzsäure und des Esters überzeugt haben (Höchstschwankung beträgt 0,1°C), werden 5 ml Ester in eine der beiden Säureflaschen pipettiert und die Uhrzeit (t_0) notiert.
- Das Gemisch wird geschüttelt, 2 ml davon werden sofort in etwa 200 ml destilliertes Wasser pipettiert, wodurch die Reaktion stark verlangsamt wird.
- Die verdünnte Lösung wird sofort mit Natronlauge 0,1 mol/l titriert. Nach 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 min werden jeweils weitere 2 ml des Reaktionsgemisches wie geschildert behandelt.
- In analoger Weise wird parallel dazu die zweite Messreihe aufgenommen, beginnend mit dem Einpipettieren von 5 ml Ester in die zweite Säureflasche. Bitte beachten Sie, dass die zweite Messreihe etwa 5 min versetzt zur ersten begonnen wird.
- Während der Reaktionszeit von 100 min je Messreihe ist auf Temperaturkonstanz im Temperierbad zu achten. Bei jeder Probennahme ist die Versuchstemperatur im Reaktionsgefäß ins Messprotokoll einzutragen.

d) Messprotokoll

Zeit der Probennahme	Zeit in min	Temperatur des Reaktionsgemisches in °C	Verbrauch NaOH in ml	
			gesamt	korrigiert um $V(t_0)$
Beispiel				
11:10	0	34,6		0,0
11:20	10	34,7		
...				

Notieren Sie den Faktor der Natronlauge im Messprotokoll und beziehen Sie ihn in Ihre Rechnungen ein!

Für die Berechnung von V wird von folgender Überlegung ausgegangen: 105 ml Säure-Ester-Gemisch enthalten 5 ml reinen Ester; 5 ml Gemisch enthalten zum Zeitpunkt t_0 x ml Ester. Mit Hilfe der unten angegebenen Dichte von Essigsäureethylester erhält man y mol Ester zum Zeitpunkt t_0 . Nach vollständigem Ablauf der Reaktion bei t_∞ ist diese Menge vollständig zu y mol Essigsäure umgesetzt. Zu ihrer Bestimmung werden z ml = V_∞ der verwendeten (faktorbehafteten) NaOH verbraucht.

Temperatur in °C	Dichte des Esters in g/ml
15	0,907
20	0,901
25	0,894
30	0,888
35	0,882