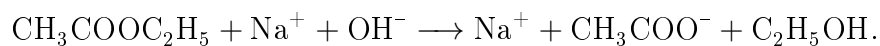


## 1 Aufgabenstellung

1. Konduktometrische Untersuchung der Verseifung von Ethylacetat (Essigsäureethylester) bei 5 verschiedenen Temperaturen.
2. Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die verwendeten Temperaturwerte.
3. Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors der Esterverseifung.

## 2 Grundlagen

1. Ethylacetat setzt sich in wässriger Natriumhydroxid-Lösung wie folgt um (Gesamtreaktionsgleichung einschließlich Gegenion):



Dieser Vorgang wird als Esterverseifung oder als basische Esterhydrolyse bezeichnet. Der Prozess erfolgt irreversibel nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktanden ( $\text{OH}^-$  und Ethylacetat) zu Beginn der Reaktion äquimolar vorliegen, liefert die Integration des Zeitgesetzes zweiter Ordnung das Konzentrations-Zeit-Profil des Eduktes  $c(t)$ :

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

Aufgelöst nach der aktuellen Konzentration des Eduktes  $c(t)$  ergibt sich:

$$c(t) = \frac{c_0}{k \cdot t \cdot c_0 + 1} \quad (2)$$

$c_0$ : Ausgangskonzentration an Ethylacetat bzw. Hydroxid;

$c(t)$ : Aktuelle Konzentration eines *Edukts* zur Zeit  $t$ ;

$k$ : Geschwindigkeitskonstante.

2. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion zweiter Ordnung weist folgende Temperaturabhängigkeit auf (Arrhenius-Gleichung):

$$k(T) = k_\infty \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right). \quad (3)$$

Sind bei hinreichend vielen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten bekannt, so können der Frequenzfaktor  $k_\infty$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Reaktion aus Gl. 3 ermittelt werden.

3. Der zeitliche Ablauf der Esterhydrolyse kann konduktometrisch (Messung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ ,  $[\sigma] = \text{S/cm}$ ) verfolgt werden. Betrachten wir nur geladene Teilchen, so reduziert sich der Umsatz auf:



weil Ethylacetat und Ethanol in wässriger Lösung praktisch nicht ionisch dissoziieren und daher kaum zur Leitfähigkeit beitragen. *Vor* der Reaktion liegen die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$  vor, *nach Abschluss* der Reaktion die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . *Während* des Ablaufs der Esterverseifung messen wir eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch den „Austausch“ von  $\text{OH}^-$  durch  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Die Konzentration an  $\text{Na}^+$  ändert sich während des Prozesses nicht und liefert einen konstanten additiven Beitrag zur Leitfähigkeit.

## 3 Experimenteller Aufbau

### Verwendete Geräte

1. Thermostatisiertes Becherglas auf Magnetrührer, Rührfisch
2.  $2 \times$  Messkolben 50 mL
3. Leitfähigkeitsmessgerät (Konduktometer Cond 3210) mit integriertem Thermometer
4. Stopp-Uhr

### Verwendete Chemikalien

1. 0,1-M NaOH-Lösung
2. 0,1-M Ethylacetat-Lösung
3. Reinstwasser

Die Messung wird mit Hilfe eines kommerziellen Konduktometers durchgeführt. Die Anleitung liegt am Versuchsplatz aus. Sie ist als pdf-Datei unter der Web-Adresse

<http://userpage.chemie.fu-berlin.de/%7Epcprakt/baCond.pdf> abrufbar.

### Durchführung

1. Herstellung der Eduktlösungen:
  - a) Pipettieren Sie 10 mL 0,1-M Ethylacetat in einen 50-mL-Messkolben, und füllen Sie mit Reinstwasser auf 50 mL auf.
  - b) Pipettieren Sie 10 mL 0,1-M NaOH-Lösung in einen 50-mL-Messkolben, füllen Sie mit Reinstwasser auf 50 mL auf.
2. Stellen Sie beide Messkolben für ca. 10 Minuten in das Bad des verwendeten

Thermostaten ( $T=20\text{ °C}$ ).

- Überführen Sie die von Ihnen hergestellte und temperierte Ethylacetat- und NaOH-Lösung in ein bereitgestelltes thermostatisiertes Becherglas (Magnetrührer), das mit demselben Thermostaten verbunden ist, in dem die Messkolben temperiert wurden. Starten Sie beim Zusammenrühren die Stopp-Uhr.
- Messen Sie bei fortwährendem Rühren (Magnetrührer) die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma(t)$  der Lösung etwa alle dreißig Sekunden über einen Zeitraum von 20 Minuten. Notieren Sie jeweils die Zeit in Sekunden und die Leitfähigkeit.
- Bereiten Sie *während dieser Messungen* bereits die nächste Proben vor (entsprechend Schritt 1) und stellen Sie die Messkolben in die Badwanne des Thermostaten.
- Erhöhen Sie nach dem Ende der Messungen an der aktuellen Probelösung die Thermostatterperatur um  $5\text{ °C}$ . Warten Sie zehn Minuten, damit die Lösungen in den Messkolben die Temperatur annehmen. Verfahren Sie nun weiter wie unter 3 beschrieben. Insgesamt sollen Messungen stattfinden bei den Temperaturen  $20\text{ °C}$ ,  $25\text{ °C}$ ,  $30\text{ °C}$ ,  $35\text{ °C}$ ,  $40\text{ °C}$ . Verwenden Sie zur Temperaturbestimmung der Probelösung stets das in das Konduktometer integrierte Thermometer, da die Temperatur im Becherglas von der Thermostatterperatur abweichen kann.

## 4 Auswertung

**Softwaregestützte Datenanalyse** Abb. 1 zeigt die Leitfähigkeit  $\sigma$  als lineare Funktion des Reaktionsstandes  $\xi$ .

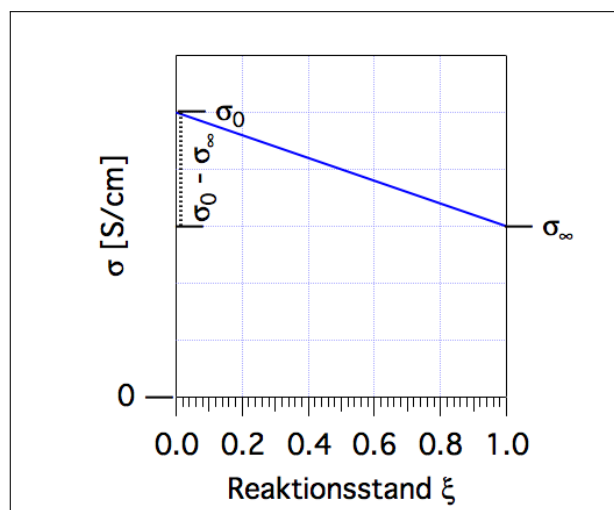


Abbildung 1: Elektrische Leitfähigkeit des Systems NaOH/CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> als Funktion des Reaktionsstandes der Verseifung.

#### Herleitung der Messgleichung (Gl. 11).-

$\xi$  ist wie folgt definiert:

$$\xi = \frac{c_0 - c(t)}{c_0} \quad (4)$$

Hier ist  $c(t)$  eine *Edukt*konzentration (Ethylacetat bzw. OH<sup>-</sup>) und  $c_0$  deren Anfangswert. Der Reaktionsstand  $\xi$  ist eine dimensionslose Größe, die zu Beginn der Reaktion den Wert  $\xi = 0$  und am Ende der Reaktion den Wert  $\xi = 1$  aufweist. Beachten Sie, dass zwar die *Konzentrationen* der Edukte mit zunehmendem Reaktionsstand gegen Null tendieren, nicht aber die *Leitfähigkeit*, da auch die Reaktionsprodukte eine Leitfähigkeit aufweisen.  $\sigma$  ändert sich gemäß Abb. 1 linear mit dem Reaktionsstand:

$$\sigma(\xi) = \sigma_0 - \frac{\Delta\sigma}{\Delta\xi} \cdot \xi. \quad (5)$$

Da die Leitfähigkeit linear vom Reaktionsstand abhängt, ist

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\xi} = \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\xi_{end} - \xi_{start}}. \quad (6)$$

Mit  $\xi_{end} - \xi_{start} = 1$ , da  $\xi_{end} = 1$  und  $\xi_{start} = 0$ , kann der Nenner auf der rechten Seite von Gl. 6 wegfallen. Damit wird aus Gl. 5:

$$\sigma(\xi) = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_\infty) \cdot \xi. \quad (7)$$

Durch Umrechnen findet man:

$$\xi(\sigma) = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}. \quad (8)$$

Setzen wir für  $c(t)$  in Gl. 4 die rechte Seite von Gl. 2 ein, so ergibt sich:

$$\xi(t) = \frac{c_0 \cdot k \cdot t}{c_0 \cdot k \cdot t + 1}. \quad (9)$$

Gl. 8 und 9 sind Bestimmungsgleichungen von  $\xi$ , die wir einander gleichsetzen können, da  $\xi$  eine eindeutige Funktion von  $t$  ist:

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{c_0 \cdot k \cdot t}{c_0 \cdot k \cdot t + 1}. \quad (10)$$

Diese Gleichung können wir nach  $\sigma(t)$  auflösen.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit ergibt sich wie folgt:

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0 + \sigma_\infty \cdot c_0 \cdot k \cdot t}{c_0 \cdot k \cdot t + 1}. \quad (11)$$

Gl. 11 gibt die Entwicklung der Leitfähigkeit als explizite Funktion der Zeit mit den Parametern  $\sigma_0$ ,  $\sigma_\infty$ ,  $c_0$  und  $k$ . Diese Parameter sind zunächst vier Unbekannte, die bestimmt werden müssen. Da  $c_0$  und  $k$  in Gl. 11 stets als Produkt auftreten, können diese beiden Größen nicht unabhängig voneinander bestimmt werden, sondern nur ihr Produkt. Demnach gibt es nur die *drei* Parameter  $\sigma_0$ ,  $\sigma_\infty$  und  $c_0 k$ .  $c_0$  muss also bekannt sein. Wenn ca. 30 Datenpunkte aufgenommen werden, ist das System hinreichend überbestimmt, so dass die gesuchten Parameter mit ausreichender Genauigkeit mittels einer Anpassungsfunktion bestimmt werden können (siehe Anhang). Das Resultat einer Anpassungsfunktion an die Messdaten ist in der Abb. 2 graphisch dargestellt.

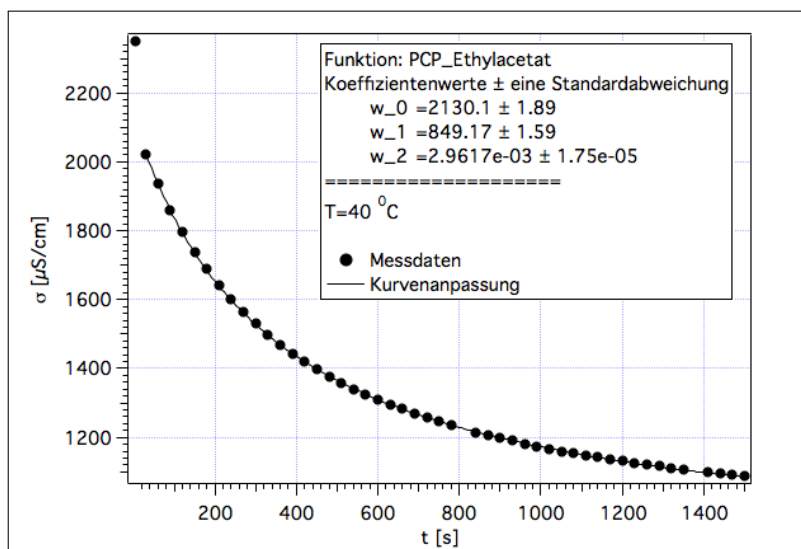


Abbildung 2: Anwendung der Anpassungsfunktion 11 auf Messdaten zur Verseifung von Ethylacetat (Implementierung in IGOR PRO siehe Anhang). Beachten Sie, dass der erste Messwert nicht berücksichtigt wurde (Maskierung).

## 5 Aufgaben

1. Stellen Sie Gl. 11 für alle Temperaturen mit Ihren Messwerten graphisch dar und bestimmen Sie unter Nutzung einer Anpassungsfunktion (siehe Anhang) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Verseifung von Ethylacetat, die Anfangsleitfähigkeit sowie den asymptotischen Wert der Leitfähigkeit  $\sigma_\infty$ . Die graphische Darstellung hat so zu erfolgen, dass *alle* Messwerte bei allen Temperaturen in *einer* Schwarz-Weiß-Abbildung dargestellt werden. Die Marker der Messwerte unterschiedlicher Temperaturen müssen sich in ihrer Form unterscheiden (Kreise, Kreuze, etc.). Anpassungsfunktionen sind für sämtliche Temperaturen einzutragen. Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Temperaturen sind tabellarisch darzustellen.
2. Stellen Sie in einer Graphik den natürlichen Logarithmus (Basis  $e$ ) der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der reziproken absoluten Temperatur dar. Nutzen Sie die ermittelten Koeffizienten einer linearen Anpassungsfunktion zur Ermittlung des Frequenzfaktors  $k_\infty$  und der Aktivierungsenergie.

## 6 Literatur

- [1] K. Das, P. Sahoo, M. Sai Baba, N. Murali, P. Swaminathan, Int. J. Chem. Kin. **43**, 648 (2011) (vergleichende Zahlenwerte).

## 7 Anhang

Folgende Anpassungsfunktion zur Auswertung der Messdaten nach Gl. 11 kann genutzt werden, wenn IGOR PRO als Analyseprogramm verwendet wird:

```
function PCP_kin20rd(w,x): FitFunc
wave w
variable x
// w[0] = sigma_0
// w[1] = sigma_inf
// w[2]= c0 * k
return ((w[0] + w[1]*w[2]*x) / (w[2]*x + 1))
end
```

Vorgehensweise am Beispiel der Gl. 11:

1. Übertragen Sie dieses Programm in das **Procedure Window** von Igor (Igor → Windows → Procedure Windows → Procedure Window).
2. Kompilieren Sie die Procedure (Button **Compile** rechts unten im Procedure Window klicken).
3. Igor → Analysis → Curve Fitting...
4. Wählen Sie im Register „Function and Data“ die eingegebene Funktion aus.
5. Geben Sie im Register „Coefficients“ Startwerte und einen Wertebereich ein. Orientieren Sie sich an den Daten, die in Abb. 3 eingetragen sind.
6. Unter Umständen müssen Sie fehlerhafte Werte maskieren, damit diese bei der Anpassungsfunktion nicht berücksichtigt werden (Information hierzu finden Sie unter: Igor → Help → Igor Help Browser → Help Topics → Curve Fitting → Using a Mask Wave).

Version: 02.12.2016 —Flesch, Mondes, Gerke, Germer

Dank an J. Immer für wertvolle Hinweise.



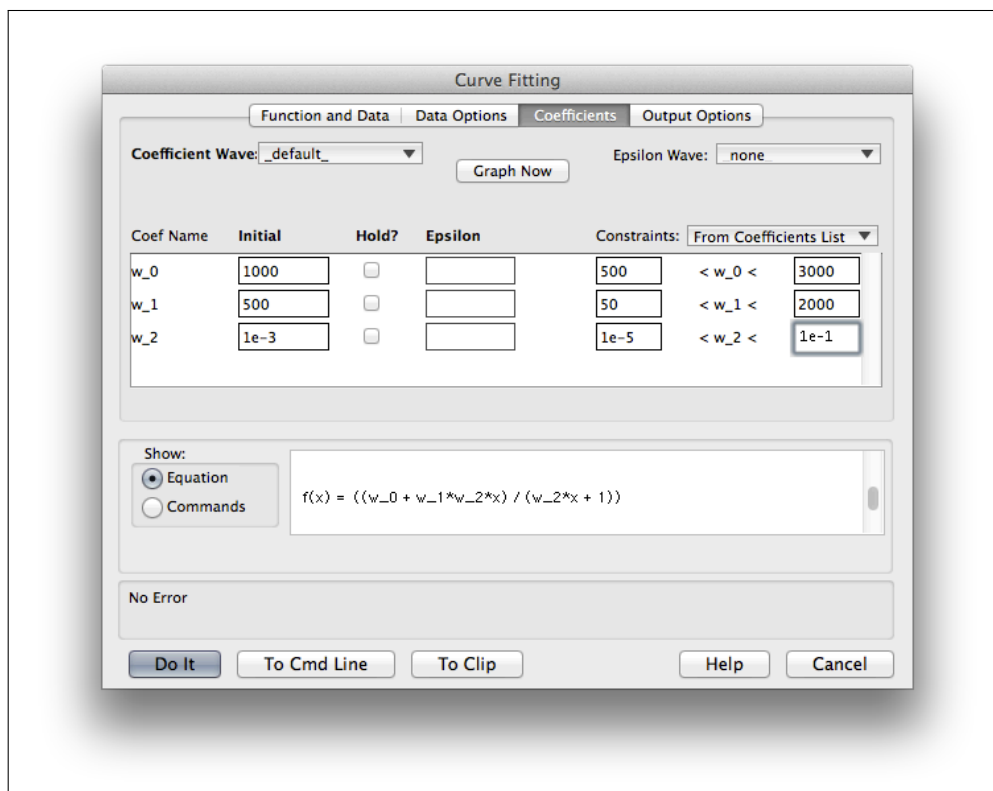


Abbildung 3: Dialogbox in Igor Pro zur Vorgabe von Anfangswerten für die Kurvenanpassung der Leitfähigkeits-Zeitkurven entsprechend Gl. 11.