

# Praktikum - Physikalische Chemie I

14. Januar 2016

## Reaktion 2. Ordnung

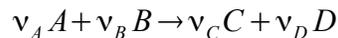
Guido Petri  
Anastasiya Knoch  
PC111/112, Gruppe 11

## Aufgabenstellung

Die Reaktionsgeschwindigkeit von der Hydrolyse von Essigsäureacetatester wird mit Hilfe einer Wheatstonebrücke gemessen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  wird berechnet.

### 1. Theoretische Grundlagen

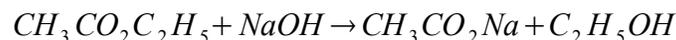
Die Geschwindigkeit für eine Reaktion



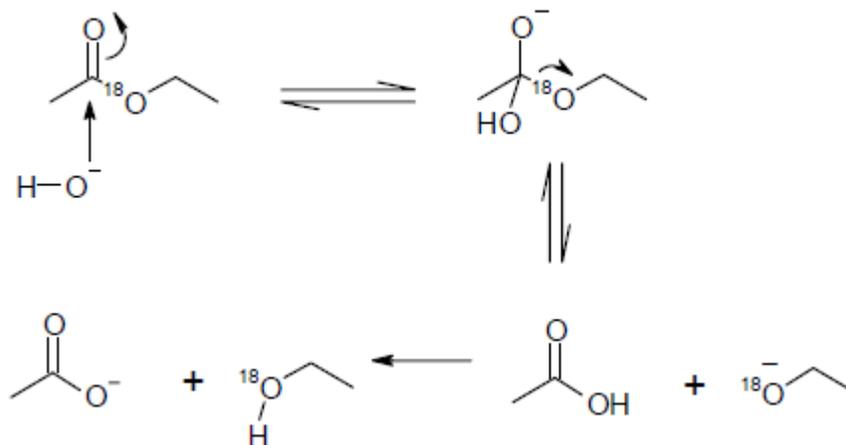
wird in Abhängigkeit der mit der Zeit abhängige Konzentration wie folgend definiert:

$$r = \frac{1}{\nu_N} \frac{dc_N}{dt}$$

Die Ableitung nach der Zeit wird benutzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu einem bestimmten Zeitpunkt zu berechnen. In dieser Formel sind die Edukte wie üblich mit negativem Vorzeichen und die Produkte mit positivem Vorzeichen einzusetzen, da die Veränderung der Eduktenkonzentration negativ ist. Es ist gleichgültig, welche der Produkte oder Edukte man für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt, da sie von ihrem stöchiometrischen Koeffizient gewichtet werden; Daher ist das Ergebnis immer dasselbe. In diesem Versuch geht es um die Esterverseifungsreaktion



Durch genauere Untersuchung mit Sauerstoffisotopen wurde folgendes Reaktionsmechanismus bestimmt:



Das Gleichgewicht wird vernachlässigt, da es schwer zur Reaktion kommt; es steht weit zur Seite der Produkte, da das Alkohol nicht von der deprotonierte Säuregruppe angegriffen wird. Die Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit lautet also:

$$r = \frac{1}{-1} \frac{dc_{Ester}}{dt} = k \cdot c_{Ester} \cdot c_{OH^-}$$

Da die Konzentration der Edukte genau die Anfangskonzentration der Produkte minus die aktuelle Konzentration einer der Produkte ist, kann man die Formel wie folgend umstellen:

$$r = \frac{dc_{\text{Salz}}}{dt} = k \cdot (c_{\text{Ester},0} - c_{\text{Salz}})(c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{Salz}})$$

Unter Trennung der Variablen der Zeit und Konzentration:

$$\frac{dc_{\text{Salz}}}{(c_{\text{Ester},0} - c_{\text{Salz}})(c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{Salz}})} = k \cdot dt$$

Durch Integrieren und Umstellen kriegt man:

$$\int_0^{c_{\text{Salz}}} \frac{dc_{\text{Salz}}}{(c_{\text{Ester},0} - c_{\text{Salz}})(c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{Salz}})} = \int_0^t k \cdot dt$$

$$\frac{1}{c_{\text{Ester},0} - c_{\text{NaOH},0}} \cdot \left[ \ln \left( \frac{c_{\text{Ester},0} - c_{\text{Salz}}}{c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{Salz}}} \right) \right]_0^{c_{\text{Salz}}} = k \cdot t$$

$$k \cdot t = \frac{1}{c_{\text{Ester},0} - c_{\text{NaOH},0}} \cdot \left[ \ln \left( \frac{c_{\text{Ester},0} - c_{\text{Salz}}}{c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{Salz}}} \right) - \ln \left( \frac{c_{\text{Ester},0}}{c_{\text{NaOH},0}} \right) \right]$$

$$\ln \left( \frac{c_{\text{Ester},0} - c_{\text{Salz}}}{c_{\text{NaOH},0} - c_{\text{Salz}}} \right) = \underbrace{k \cdot t \cdot (c_{\text{Ester},0} - c_{\text{NaOH},0})}_{\text{Steigung}} + \underbrace{\ln \left( \frac{c_{\text{Ester},0}}{c_{\text{NaOH},0}} \right)}_{\text{Achsenabschnitt}}$$

Diese letzte Formel ist dann in lineare form, und aus der Steigung der Gerade lässt sich k ermitteln.

## 2. Versuchsaufbau und -durchführung, Beobachtung

Der Versuch wurde in einem durch einem Wassermantel umgeben Reaktionsgefäß durchgeführt, um die Temperatur konstant zu halten. Es wurde das  $\alpha$ -Wert von 60 mL einer 0,025 M Lösung von Natronlauge gemessen, um einen Wert für unseren Graphen bei  $t = 0$  zu haben. 100 mL einer 0,03 M Lösung von Ethylacetatester wurden dann mit 0,290 mL reines Ethylacetatester gefertigt. Daraus wurden 30 mL entnommen und in das Reaktionsgefäß gesetzt. 30 mL von 0,05M Natronlauge wurden mit Hilfe eines Thermostats temperiert, während das Reaktionsgefäß selber auch auf der Temperatur  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt wurde. Ein Rührfisch wurde benutzt, um die Lösung gut gemischt zu haben. Nach Einstellung der Temperatur wurde die Natronlauge in das Reaktionsgefäß hineingegossen und mit den Elektroden der Wheatstone-Brücke der  $\alpha$ -Wert auf folgende Zeitpunkte gemessen:

t in min	$\alpha$ -Wert
0	640
0,5	631
1	622

2	612
3	604
4	596
5	591
7	580
9	571
11	562
13	555,5
15	550
20	544
25	536
30	529

Danach wurde die Lösung auf 70 °C erwärmt, wieder auf 23 °C abgekühlt und der  $\alpha$ -Wert nochmal gemessen:

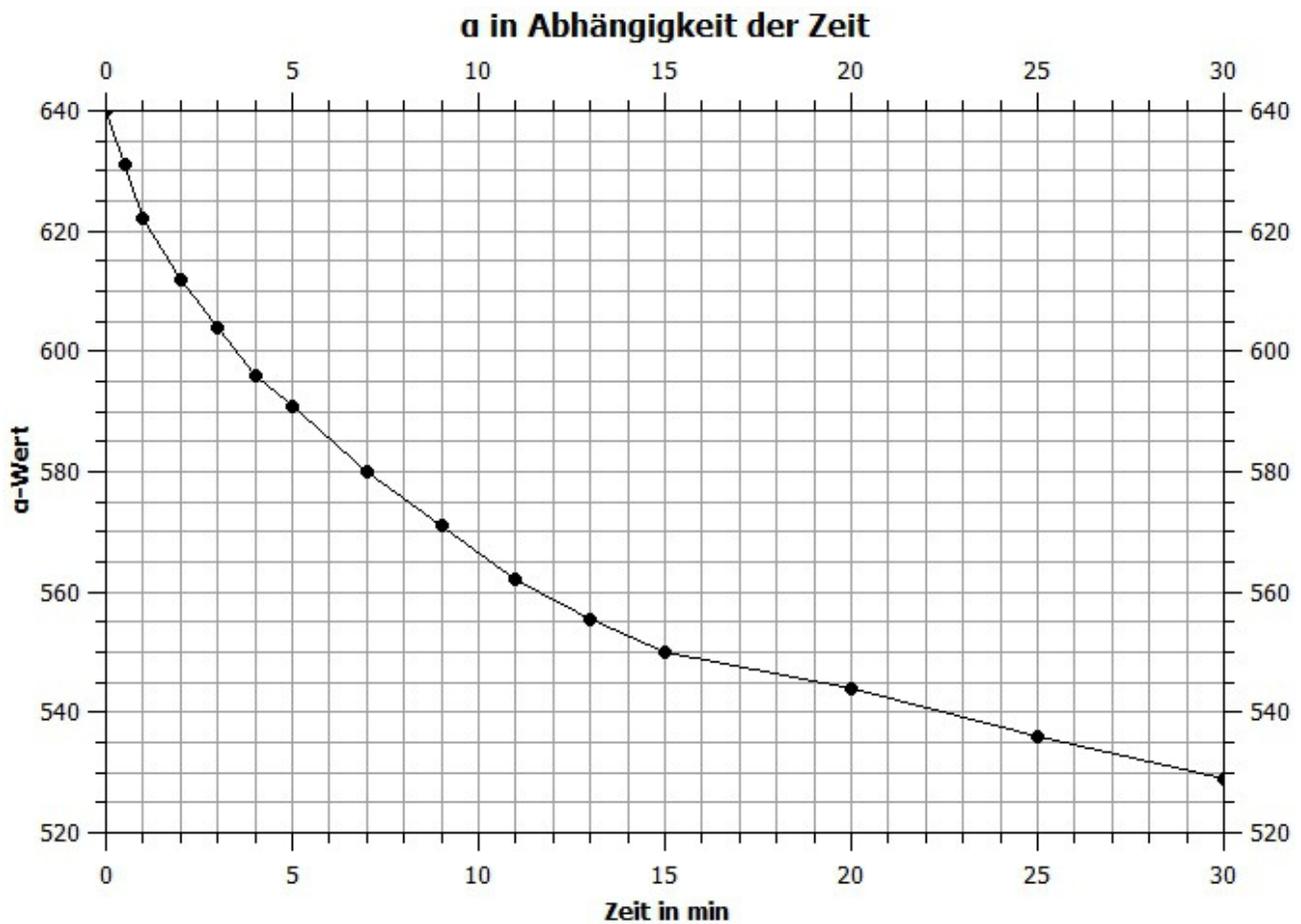
Lösung	$\alpha$ -Wert
Reaktionslösung	519

Zuletzt wurde die Lösung auf 100 mL verdünnt und zweimal 30 mL entnommen und mit 0,05 M Schwefelsäure titriert. Der Indikator war Phenolphthalein. Zur Kontrolle wurden auch zweimal die 0,05M Natronlauge titriert:

Lösung	Umgesetztes Volumen an 0,05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in mL
Natronlauge 10 mL (1)	10,9
Natronlauge 10 mL (2)	10,8
Reaktionslösung 30 mL (1)	2,5
Reaktionslösung 30 mL (2)	2,6

### 3. Auswertung

Aus den  $\alpha$ -Messwerten wurde einen Graphen erstellt:



Die  $\alpha$ -Werte beschreiben unsere Wheatstone-Brücke wie folgend:

$$R_x = \frac{R_a}{R_b} \cdot R_v = \frac{1000 - \alpha}{\alpha} \cdot R_v$$

Wobei  $\alpha$  genau gleich  $R_a$  über  $R_b$  ist, und  $R_v$  der Vergleichswiderstand, was in unserem Fall  $100 \Omega$  beträgt.

Folgende Tabelle wurde dann erstellt:

t in min	$R_x$
0	56,25
0,5	58,48
1	60,77
2	63,40
3	65,56
4	67,79

5	69,20
7	72,41
9	75,13
11	77,94
13	80,02
15	81,82
20	83,82
25	86,57
30	89,04
70 °C erhitzt	92,68

Die Anfangs- und Endkonzentration der Reaktionslösung bezüglich Acetat-Ionen wird berechnet:

$$c_0 = 0$$

$$c_{\text{Ende, verdünnt}} = \frac{V_{H_2SO_4} \cdot c(H_2SO_4) \cdot (\text{Protonen pro Mol } H_2SO_4)}{20 \text{ mL}}$$

$$c_{\text{Ende}} = \frac{c_{\text{Ende, verdünnt}} \cdot V_{\text{verdünnt}}}{V_{\text{Ende}}}$$

$$c_{\text{Ende}} = 2,125 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Für die Leitfähigkeit gilt:

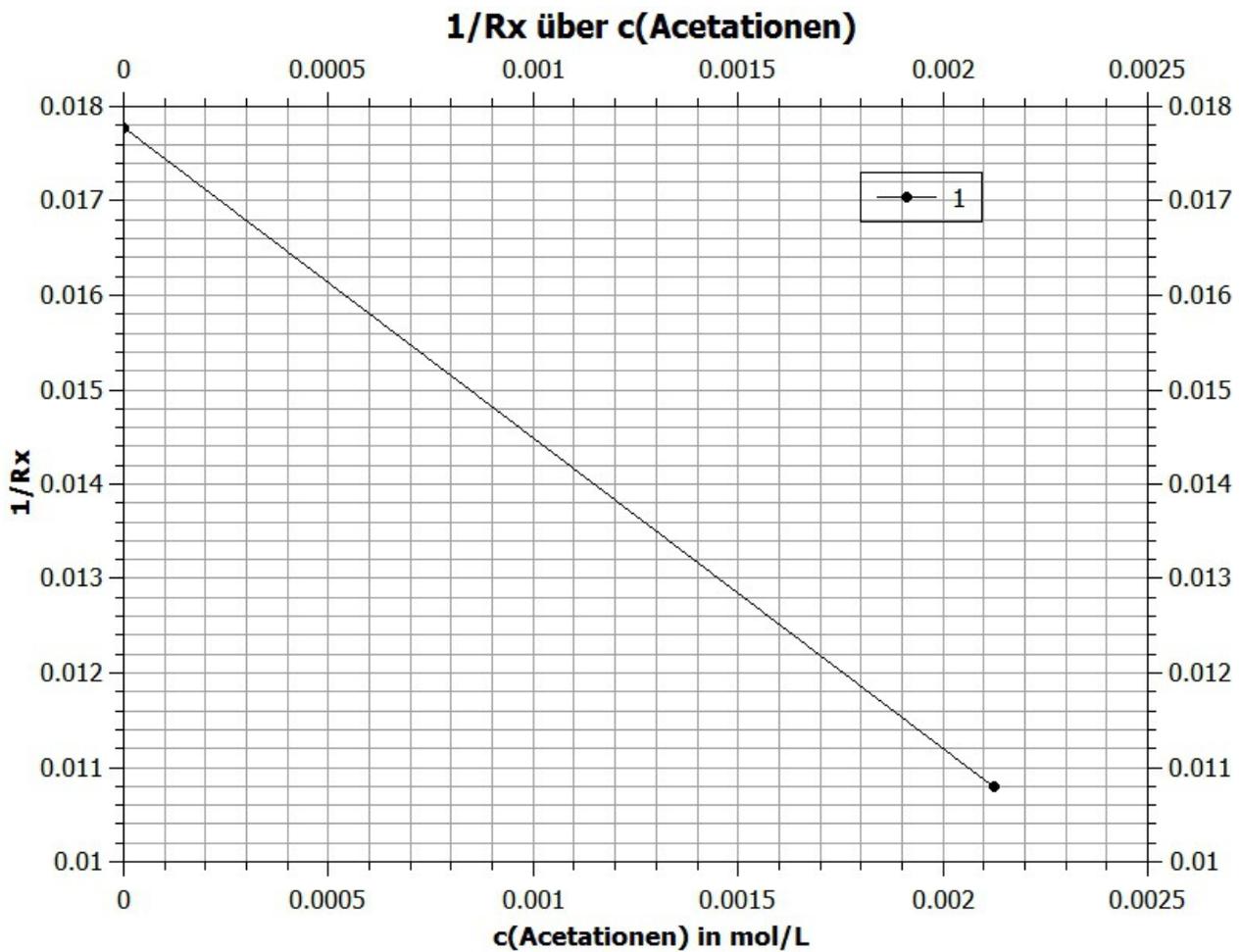
$$\kappa = \Lambda Na^+ \cdot c(Na^+) + \Lambda OH^- \cdot c(OH^-) + \Lambda Ac^- \cdot c(Ac^-)$$

$$\kappa = \Lambda Na^+ \cdot c(Na^+) + \Lambda OH^- \cdot (c(OH_0^-) - c(Ac^-)) + \Lambda Ac^- \cdot c(Ac^-)$$

$$\kappa = \Lambda Na^+ \cdot c(Na^+) + \Lambda OH^- \cdot c(OH_0^-) + (\Lambda(Ac^-) - \Lambda(OH^-)) \cdot c(Ac^-)$$

$$\kappa = b + m \cdot c(Ac^-)$$

Das bedeutet, dass die Leitfähigkeit direkt proportional zur Konzentration der Acetationen ist.  $\kappa$  ist umgekehrt proportional zum Widerstand  $R_x$ , das heißt,  $1 / R_x$  ist direkt proportional zur Acetatkonzentration. Da wir  $R_x$  zu jedem oben genannten Zeitpunkt und die Acetatkonzentration am Ende und am Anfang wissen, können wir eine Gerade aus den Anfang- und Endpunkt erstellen:

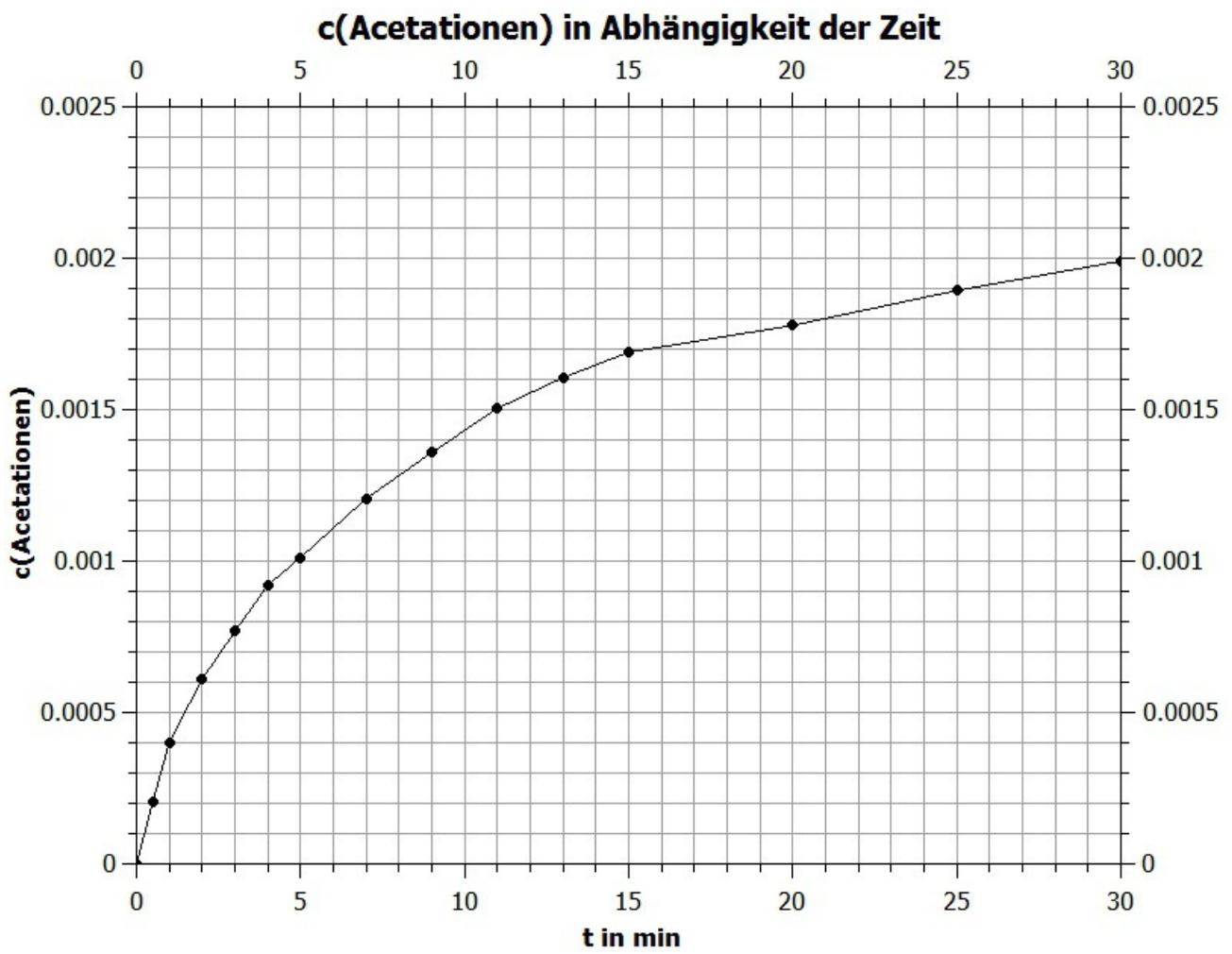


Davon liest man sowohl  $b$  als auch  $m$  ab:

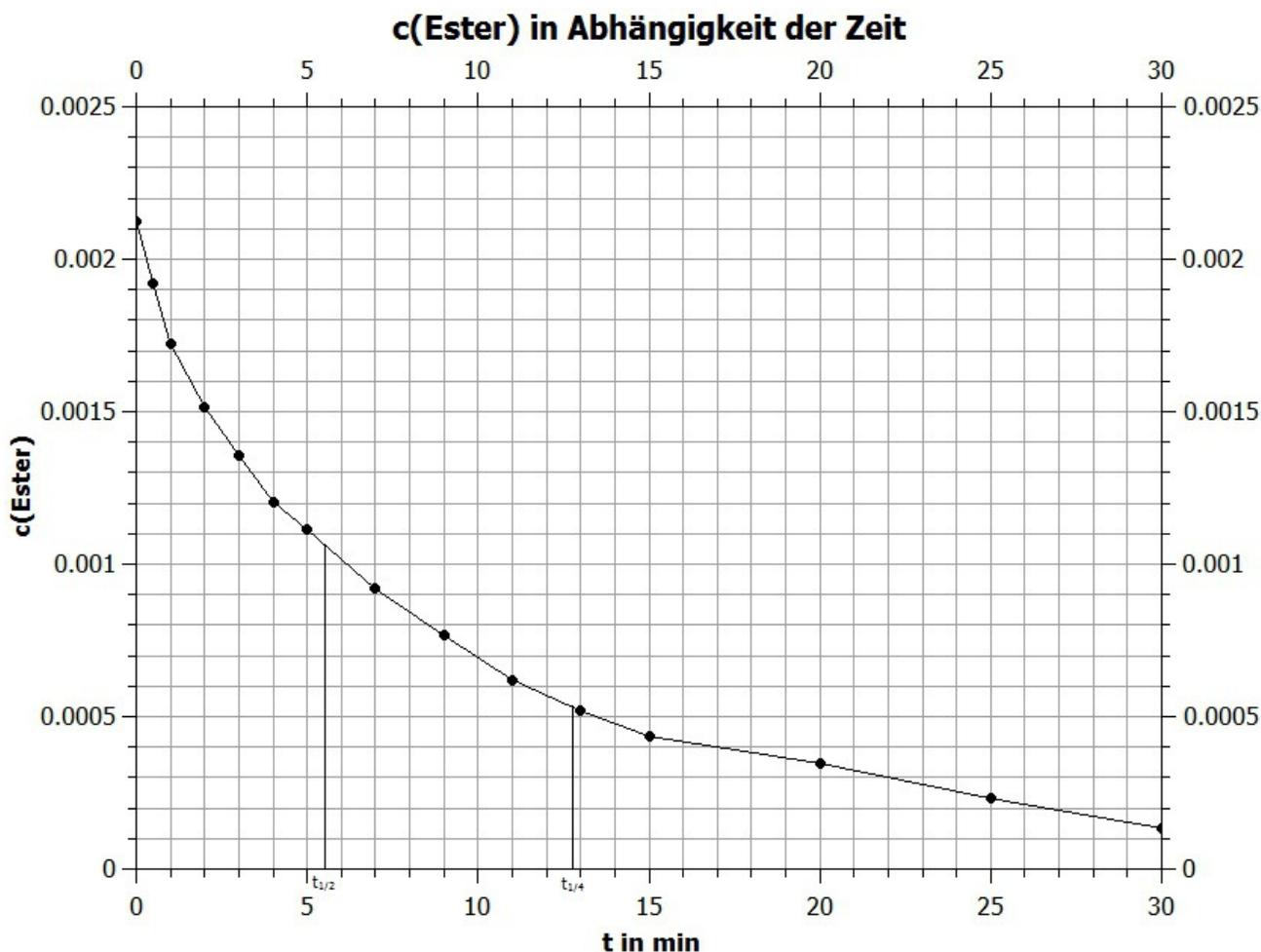
$$b = 0,017777\dots$$

$$m = -3,2885$$

Mit den beiden Werten kann man dann für jeden beliebigen  $R_x$ -Wert die Acetatkonzentration berechnen. Folgendes Graph von der Acetatkonzentration in Abhängigkeit der Zeit wurde dann gemacht:



Eins für die Essigsäureethylester wurde auch erstellt:



Am Graphen wurden  $t_{1/2}$  und  $t_{1/4}$  markiert. Wie zu sehen ist, beträgt der  $t_{1/2}$  Wert 5,52283 min, während der  $t_{1/4}$  Wert 12,7688 min beträgt. Dieses zeigt uns, dass zwei  $t_{1/2}$  nicht gleich die  $t_{1/4}$  Wert ist.

#### 4. Fehlerbetrachtung

Während des Versuches wurden kaum große Fehler gemacht, jedoch gab es mögliche Fehlerquellen. Die verwendete Menge an Essigsäureethylester war 0,290 mL der reinen Lösung statt 0,293 mL, wie es sein sollte, um eine perfekte 0,03 M Lösung zu bekommen. Die Natronlauge, die benutzt wurde, war auch konzentrierter als 0,05 M, wie zu sehen ist von den Titrationsergebnissen. Zuletzt gab es einen großen Fehler bei der Titration von der Reaktionslösung: Die 60 mL der Reaktionslösung wurden aus Versehen verdünnt. Wir haben es dann auf ungefähr 100 mL verdünnt, was jedoch sehr ungenau war, denn die Lösung war in einen Becherglas. Das wurde unsere Ergebnisse jedoch nicht so viel beeinflussen, da dieses Fehler mit einberechnet wurde und die Reaktionslösungskonzentration an Acetationen dadurch berechnen sein konnte.

#### 5. Verwendete Literatur

1. Skript *Reaktion 2. Ordnung* für das Praktikum Grundlagen der Physikalischen Chemie an der TU Berlin, WS 2015/16