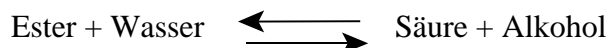


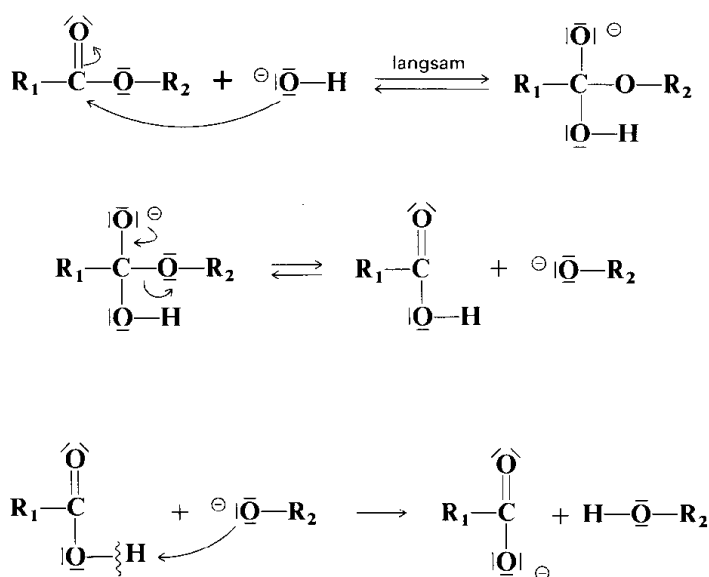
Kinetik der alkalischen Esterhydrolyse

1. Voraussetzungen

Ein Ester reagiert mit Wasser in folgender Gleichgewichtsreaktion:



Die Esterverbindung ist elektrisch nicht leitend. Wird dem Ester Natronlauge zugesetzt, verläuft folgende alkalische Hydrolyse-Reaktion (alkalische Verseifung):



Die Reaktion verläuft in drei Schritten:

1. Nucleophiler Angriff des Hydroxid-Ions unter Bildung eines Additionsprodukts
2. Abspaltung des Alkoholat-Ions und Bildung der Carbonsäure
3. Protonenübergang vom Carbonsäure-Molekül auf das Alkoholat-Ion

Die Reaktion verläuft irreversibel. Die Anzahl zugesetzter Hydroxid-Ionen OH^- ist zu Beginn der Reaktion konstant. Durch die alkalische Hydrolyse nimmt ihre Zahl ab. Stattdessen steigt die Zahl der Acetat-Ionen Ac^- .

Die Grenzionenäquivalentleitfähigkeit oder molare Leitfähigkeit beträgt für die beteiligten Ionen:

$$\text{OH}^- : 199,2 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = \text{S cm}^2/\text{mol} \text{ bei } 25 \, ^\circ\text{C}$$

$$\text{Ac}^- : 40,9 \, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

2. Einsatz der Konduktometrischen Methode

Bei der konduktometrischen Methode wird die Leitfähigkeit einer Lösung bestimmt. Zur Messung der Leitfähigkeit taucht man zwei Elektroden in die Elektrolyt-Lösung, legt eine hochfrequente Wechselspannung an zur Vermeidung von Elektrolyse und Polarisation und bestimmt die Stromstärke I im Stromkreis.

Bei konstanter Feldstärke zwischen den Elektroden (konstanter Wechselspannung U , konstanter Elektrodenabstand l) ist die Stromstärke I aufgrund des **Ohmschen Gesetzes** der Leitfähigkeit L proportional:

$$I = U/R \approx L \quad [1]$$

Für verdünnte Lösungen des Elektrolyten ($0 < c < 0,05 \text{ mol/l}$) gilt die Näherung, dass die gemessene Stromstärke I gleich der Summe der Stromstärkenanteile $I(x)$ der einzelnen Ionensorten aus Kationen und Anionen ist:

$$I = \sum I(x) \quad [2]$$

Der Stromstärkenanteil eines einzelnen Ions wird bestimmt von der

- Konzentration $c(x)$
- der Ladung des Ions: ein-wertig, zwei-wertig oder drei-wertig;

Daraus ergibt sich die Beziehung

$$I(x) = a * m(x) * c(x) \quad [3]$$

Dabei sind:

- a = eine Konstante
- $m(x)$ = eine stoffspezifische Größe aus Ladung und Wanderungsgeschwindigkeit des Ions
- $c(x)$ = Konzentration des Ions x

Somit besteht zwischen der gemessenen Stromstärke I und den Konzentrationen der Ionen folgende Beziehung:

$$I = a * \sum (m(x) * c(x)) \quad [4],$$

die für die Auswertung der Messung wichtig ist.

Angewendet werden kann die konduktometrische Methode hauptsächlich bei solchen Reaktionen, bei denen sich die Leitfähigkeit der Ausgangslösung wesentlich von der der Endproduktlösung unterscheidet.

Dies ist dann der Fall, wenn bei einer Reaktion Ionen gebildet werden bzw. völlig verschwinden oder wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen sehr unterschiedlich sind.

3. Theorie des Messverfahrens

Zum Ladungstransport tragen bei der Reaktion die Natrium-Ionen Na^+ , die Hydroxid-Ionen OH^- und die Acetationen Ac^- bei. Deren molare Ionenleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung besitzen bei 25 °C die Werte:

$$\text{OH}^-: 199,2 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$$

$$\text{Ac}^-: 40,9 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$$

$$\text{Na}^+: 50,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$$

Welche Beziehung besteht nun zwischen der Abnahme der Stromstärke und der Änderung der OH^- -Konzentration?

Nach einem Drei-Phasen-Modell können folgende Abschnitte der Reaktion unterschieden werden:

a). Beginn der Reaktion

Zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) liegen nur die Na^+ - und OH^- -Ionen vor. Die Stromstärke hat daher gemäß der allgemeinen Beziehung [4] $I = a \cdot \sum (m(x) \cdot c(x))$ den Wert:

$$I_0 = \sum I(x) = I(\text{Na}^+) + I(\text{OH}^-) \quad [5]$$

Die Stromstärke ist dabei proportional der Ladung und der Schnelligkeit, mit der die Ladung transportiert wird.

Die Größe der Ladung und die Geschwindigkeit des Transports werden ausgedrückt im Faktor $m(x)$. Die Anzahl der Ladungsträger, also die Konzentration, spielt ebenfalls eine Rolle. Daraus ergibt sich die Beziehung:

$$I_0 \approx c(x) \cdot m(x) \quad [6]$$

Mit Einführung einer Proportionalitätskonstanten $a(x)$ ergibt sich dann für das Na^+ -Ion der Stromstärken-Anteil:

$$I(\text{Na}^+) = a \cdot m(\text{Na}^+) \cdot c(\text{Na}^+) \quad [7]$$

Zu Beginn der Reaktion gilt dann für beide Ionen:

$$I_0 = (a \cdot m(\text{Na}^+) \cdot c_0(\text{Na}^+)) + (a \cdot m(\text{OH}^-) \cdot c_0(\text{OH}^-)) \quad [8]$$

Bezeichnet man die OH^- -Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ mit c_0 , so gilt aus Gründen der Elektroneutralität:

$$c_0(\text{OH}^-) = c_0(\text{Na}^+) = c_0 \quad [9]$$

Daraus folgt für die Stromstärke zum Zeitpunkt $t = 0$: [9] in [8]

$$I_0 = (a \cdot m(\text{Na}^+) \cdot c_0) + (a \cdot m(\text{OH}^-) \cdot c_0) \quad [10]$$

bzw. zusammengefasst:

$$I_0 = a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{OH}^-)) \quad [11]$$

b) Reaktionsphase

Während der Reaktion ($t = t$) kommen alle drei Ionen vor:

$$I = I(\text{Na}^+) + I(\text{OH}^-) + I(\text{Ac}^-) \quad [12]$$

bzw. im einzelnen:

$$I = (a * m(\text{Na}^+) * c(\text{Na}^+)) + (a * m(\text{OH}^-) * c(\text{OH}^-)) + (a * m(\text{Ac}^-) * c(\text{Ac}^-)) \quad [13]$$

Die Na^+ -Ionenkonzentration bleibt während der ganzen Reaktion konstant:

$$c(\text{Na}^+) = c_0(\text{Na}^+) = c_0 \quad [14]$$

Im Gegensatz dazu ändert sich die OH^- -Ionenkonzentration, da das Hydroxid-Ion in die Reaktion eingeht. Daher soll

$$c(\text{OH}^-) = c \text{ sein.} \quad [15]$$

Aufgrund der Elektroneutralität gilt:

$$c(\text{OH}^-) + c(\text{Ac}^-) = c(\text{Na}^+) \quad [16]$$

Die Summe der negativen Ladungen muss gleich sein der Summe der positiven Ladungen: [14] und 15] in [16]:

$$c + c(\text{Ac}^-) = c_0 \quad [17]$$

Daraus ergibt sich für die Ac^- -Konzentration der Term:

$$c(\text{Ac}^-) = c_0 - c \quad [18]$$

Wenn in Term [13]

$$I = (a * m(\text{Na}^+) * c(\text{Na}^+)) + (a * m(\text{OH}^-) * c(\text{OH}^-)) + (a * m(\text{Ac}^-) * c(\text{Ac}^-)) \quad [13]$$

$$\text{mit } c(\text{Na}^+) = c_0 \quad [14]$$

$$c(\text{Ac}^-) = c_0 - c \quad [18]$$

$$c(\text{OH}^-) = c \quad [15]$$

folgende Substitutionen durchgeführt werden, ergibt sich der Ausdruck für die Stromstärke zum Zeitpunkt t :

$$I = (a * m(\text{Na}^+) * c_0) + (a * m(\text{OH}^-) * c) + (a * m(\text{Ac}^-) * (c_0 - c)) \quad [19]$$

bzw.

$$I = (a * m(\text{Na}^+) * c_0) + (a * m(\text{OH}^-) * c) + (a * m(\text{Ac}^-) * c_0) - (a * m(\text{Ac}^-) * c) \quad [20]$$

Zusammengefasst:

$$I = (a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{Ac}^-))) + (a * c * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-))) \quad [21]$$

c) Endphase: die Reaktion ist beendet.

Am Ende der Reaktion bei $t = \infty$ liegen nur noch die Ac^- - und die Na^+ -Ionen in gleicher Konzentration c_0 vor, da die OH^- -Ionen ja verbraucht wurden:

$$I_\infty = I(\text{Na}^+) + I(\text{Ac}^-) \quad [22]$$

$$= (a * m(\text{Na}^+) * c(\text{Na}^+)) + (a * m(\text{Ac}^-) * c(\text{Ac}^-)) \quad [23]$$

Mit $c(\text{Na}^+) = c_0$ [14] und $c(\text{Ac}^-) = c_0 - c$ [18] ergibt sich daraus:

$$I_\infty = (a * m(\text{Na}^+) * c_0) + (a * m(\text{Ac}^-) * (c_0 - c)) \quad [24]$$

und da $c = c(\text{OH}^-)$ [15] am Ende der Reaktion den Wert 0 erreicht hat, gilt:

$$I_\infty = (a * m(\text{Na}^+) * c_0) + (a * m(\text{Ac}^-) * c_0) \quad [25]$$

Somit gilt für die Stromstärke zur Zeit $t = \infty$

$$I_\infty = a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{Ac}^-)) \quad [26]$$

Zusammenfassung:

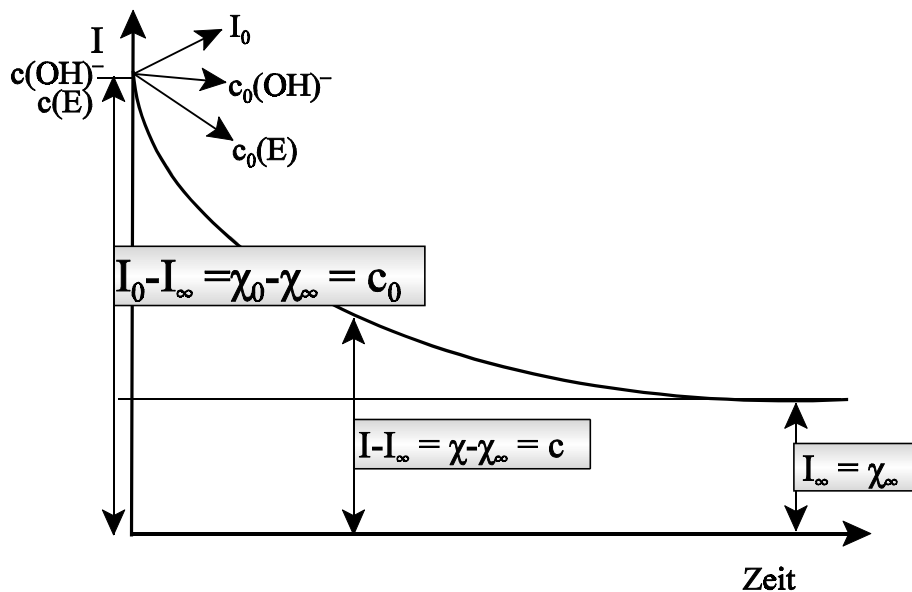
$$I_0 = a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{OH}^-)) \quad [11]$$

$$I = (a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{Ac}^-))) + (a * c * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-))) \quad [21]$$

$$I_\infty = a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{Ac}^-)) \quad [26]$$

Graphische Verdeutlichung der drei Gleichungen:

Um aus den gemessenen Stromstärken I_0 , I und I_∞ die gesuchte Konzentration c zu erhalten, müssen die übrigen Unbekannten (a , $m(\text{Na}^+)$, $m(\text{Ac}^-)$ und $m(\text{OH}^-)$) entweder experimentell bestimmt oder durch passende mathematische Operationen eliminiert werden.



$m(\text{Na}^+)$ lässt sich sehr einfach eliminieren, wenn man Stromstärkedifferenzen bildet:

$$I_0 - I_\infty = (a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{OH}^-))) - (a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{Ac}^-))) \quad [27]$$

$$= (a * c_0 * m(\text{Na}^+)) + (a * c_0 * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-))) - (a * c_0 * m(\text{Na}^+)) - (a * c_0 * m(\text{Ac}^-)) \quad [28]$$

$$I_0 - I_\infty = a * c_0 * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-)) \quad [29]$$

Für die zweite Differenz gilt:

$$I - I_\infty = (a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{Ac}^-))) + (a * c_0 * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-)))$$

$$- (a * c_0 * (m(\text{Na}^+) + m(\text{Ac}^-))) \quad [30]$$

$$= (a * c_0 * (m(\text{Na}^+)) + (a * c_0 * m(\text{Ac}^-)) + (a * c * (m(\text{OH}^-)) - (a * c * m(\text{Ac}^-)) - (a * c_0 * (m(\text{Na}^+)) - (a * c_0 * m(\text{Ac}^-))) \quad [31]$$

$$= (a * c * m(\text{OH}^-)) - (a * c * m(\text{Ac}^-)) \quad [32]$$

$$\mathbf{I - I_{\infty} = a * c * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-))} \quad [33]$$

Zwischenergebnis:

$$I_0 - I_{\infty} = a * c_0 * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-)) \quad [29]$$

$$I - I_{\infty} = a * c * (m(\text{OH}^-) - m(\text{Ac}^-)) \quad [33]$$

Die unbekannten Größen $m(\text{OH}^-)$, $m(\text{Ac}^-)$ und a lassen herauskürzen, wenn man folgenden Quotienten bildet:

$$\frac{(I_0 - I_{\infty})}{(I - I_{\infty})} = \frac{a * c_0 * (m(\text{OH}^-) - a * c_0 * m(\text{Ac}^-))}{a * c * (m(\text{OH}^-) - a * c * m(\text{Ac}^-))} \quad [34]$$

$$= \frac{a * (m(\text{OH}^-) - a * m(\text{Ac}^-) * c_0)}{a * (m(\text{OH}^-) - a * m(\text{Ac}^-) * c)} \quad [35]$$

$$\frac{(I_0 - I_{\infty})}{(I - I_{\infty})} = \frac{c_0}{c} \quad [36]$$

$$\text{Dann ist } c = \frac{I - I_{\infty}}{I_0 - I_{\infty}} * c_0 \quad [37]$$

Da die Stromstärke der Leitfähigkeit proportional ist, gilt diese Gleichung auch für die Leitfähigkeit:

$$\boxed{c = \frac{\chi - \chi_{\infty}}{\chi_0 - \chi_{\infty}} * c_0} \quad [38]$$

4. Anwendung: siehe Arbeitsblatt „Reaktionen 2. Ordnung“

5. Auswertung: siehe Text „Auswertung des Versuchs zur alkalischen Esterhydrolyse“

Literatur:

Tausch/v. Wachtendock: Chemie SII; Stoff - Formel - Umwelt; C.C. Buchner-Verlag. Bamberg 1993

Lutz Strohmaier: Chemie Sekundarstufe II, Verlauf chemischer Reaktionen; Schwann Verlag Düsseldorf 1978