

Reaktion zweiter Ordnung

Peter Keusch Uni Regensburg

http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/index.html

Kinetische Experimente:

- Alkalische Esterhydrolyse

Zusammenhang zwischen Konzentration und Leitfähigkeit

Der spezifische Leitfähigkeit κ der Reaktionslösung wird durch die Anwesenheit der frei beweglichen Ionen bestimmt. Sie setzt sich aus den jeweiligen molaren Ionenleitfähigkeiten (λ_i) und den entsprechenden molaren Ionenkonzentrationen (c_i) zusammen:

$$\kappa = \lambda_{\text{OH}} c_{\text{OH}} + \lambda_{\text{A}} c_{\text{A}} + \lambda_{\text{Na}} c_{\text{Na}} \quad (1)$$

Wird die Konzentration der Hydroxidionen (c_{OH}) mit x bezeichnet und deren Anfangskonzentration mit x_0 , so ergibt sich aufgrund der Reaktionsgleichung für die Konzentration der Carbonsäureanionen (c_{A}):

$$c_{\text{A}} = x_0 - x \quad (2)$$

Aus Gleichung (1) wird somit:

$$\kappa = (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{A}}) x + \lambda_{\text{Na}} c_{\text{Na}} + \lambda_{\text{A}} x_0 \quad (3)$$

Mit den Konstanten $A = (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{A}})$ und $B = \lambda_{\text{Na}} c_{\text{Na}} + \lambda_{\text{A}} x_0$ erhält man:

$$\kappa = Ax + B \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{\kappa - B}{A} \quad (4)$$

und weiter mit der Anfangsleitfähigkeit κ_0

$$\kappa_0 = Ax_0 + B \quad \text{bzw.} \quad x_0 = \frac{\kappa_0 - B}{A} \quad (5)$$

$$\frac{x_0}{x} = \frac{\kappa_0 - B}{\kappa - B} \quad (6)$$

Ist die Anfangskonzentration des Esters größer als die Anfangskonzentration der Lauge, so sind die Hydroxidionen am Ende der Reaktion verbraucht.

Es gilt dementsprechend bei $t = \infty$ die Beziehung $x = 0$ und deshalb gemäß Gleichung (4)

$$B = \kappa_{\infty} \quad (7)$$

Setzt man diese Beziehung in Gleichung (6) ein, so resultiert:

$$\frac{x_0}{x} = \frac{\kappa_0 - \kappa_{\infty}}{\kappa - \kappa_{\infty}} \quad (8)$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration $c_{\text{OH}} = x$ und der Leitfähigkeit hergestellt.

Zeitliche Änderung der Konzentration

Ausgangspunkt für eine kinetische Betrachtung der **alkalische Esterhydrolyse** bildet der theoretische Ansatz einer **Reaktion zweiter Ordnung**. Demnach gilt für die zeitliche Änderung der Hydroxidionenkonzentration c_{OH}

$$\frac{dc_{\text{OH}}}{dt} = -k \cdot c_{\text{OH}} \cdot c_{\text{E}} \quad (9)$$

mit einer Geschwindigkeitskonstante k und der Esterkonzentration c_{E} . Da äquivalente Mengen von Ester und Lauge umgesetzt werden, läßt sich c_{E} durch die vorhandene Hydroxidionenkonzentration ($c_{\text{OH}} = x$) ausdrücken

$$c_{\text{E}} = a - (x_0 - x) \quad (10)$$

wobei x_0 und a die Anfangskonzentrationen der Lauge, bzw. des Esters darstellen.

Setzt man Gleichung (10) in Gleichung (9) ein, folgt:

$$\frac{dx}{dt} = -k \cdot x \cdot (a - x_0 + x) \quad (11)$$

Die Trennung der Variablen ergibt

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x \cdot (a - x_0 + x)} = -k \int_{t_0}^t dt \quad (12)$$

wobei das Symbol x sowohl für die Integrationsvariable als auch für deren obere Grenze verwendet wird. Der Integrand auf der linken Seite wird unter der Voraussetzung $a \neq x_0$ durch Partialbruchzerlegung umgeformt:

Durch Integration erhält man:

$$\ln \frac{x_0 \cdot (a - x_0 + x)}{a \cdot x} = (a - x_0) \cdot k \cdot t \quad (13)$$

Die Reaktionsbedingungen der alkalischen Esterhydrolyse (siehe entsprechendes Experiment), wonach $a = 2x_0$, vereinfacht Gleichung (13) zu:

$$\ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{x} + 1 \right) \right] = x_0 \cdot k \cdot t \quad (14)$$

Schließlich erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (8):

$$\ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa - \kappa_\infty} + 1 \right) \right] = x_0 \cdot k \cdot t \quad (15)$$

Dies stellt die Gleichung einer Geraden dar, deren Steigung mit $x_0 \cdot k$ identisch ist, wenn man eine Auftragung über die Zeit t wählt.

Verfolgt man die zeitliche Änderung der Hydroxidionenkonzentration c_{OH} durch **Messung des pH -Wertes**, so gilt:

$$\frac{x_0}{x} = \frac{c_{\text{OH}(0)}}{c_{\text{OH}}} \quad (16)$$

$$\text{Mit } c_{\text{H}(0)} = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{OH}(0)}} \quad \text{und} \quad c_{\text{H}} = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{OH}}} \quad (17)$$

wird Gleichung (16) zu

$$\frac{x_0}{x} = \frac{c_{\text{H}}}{c_{\text{H}(0)}} = \frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}(0)}} = 10^{\text{pH}(0) - \text{pH}} \quad (18)$$