

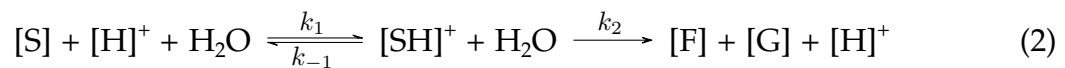
1 Theoretische Grundlagen^[wedler]

Der Drehwinkel, der mit Hilfe eines Polarimeters gemessen werden kann, ist durch folgende Gleichung mit dem spezifischen Drehwinkel eines optisch aktiven Stoffes verknüpft:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c \quad (1)$$

Dabei ist l die Länge des Probenröhrchens (in dm), c die Konzentration der Probe und λ die Wellenlänge des Lichtes (für gewöhnlich: $\lambda_D = 589 \text{ nm}$).

Die Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Saccharose [S] zu Fructose [F] und Glucose [G] lautet wie folgt:



Die Reaktion verläuft unter Einsatz von katalytischen Mengen an Salzsäure und in wässriger Lösung, so dass die Hydrolyse irreversibel ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist der zweite Teil der Reaktion

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [SH]^+ \cdot [H_2O] \quad (3)$$

wobei unter Verwendung des Quasistationaritätsprinzips gilt:

$$[SH]^+ = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} \cdot [H]^+ \cdot [S] \quad (4)$$

,sodass nun ein Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung aufgeschrieben werden kann.

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k \cdot [H]^+ \cdot [S] \cdot [H_2O] \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} \cdot k_2 \quad (5)$$

Es wird nun jedoch zum einen angenommen, dass die Konzentration des Wassers konstant ist, da die Reaktion im wässrigen Medium durchgeführt wird und daher diese sich im Verlauf der Reaktion kaum ändert, zum anderen wird angenommen, dass die Konzentration der Protonen konstant ist, da es sich um einen katalytischen Prozess handelt. Das Geschwindigkeitsgesetz ändert sich nun zu

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = k \cdot [S] \quad \text{mit} \quad k = K \cdot [H]^+ \cdot [H_2O] \quad (6)$$

Die Reaktion beschreibt also ein Geschwindigkeitsgesetz nach 1. Ordnung es wird

auch in diesem Falle von einer Pseudo-Reaktion 1. Ordnung gesprochen.
Die Anwendung der Operatoren liefert dann das integrierte Geschwindigkeitsgesetz:

$$[S] = [S]_0 \cdot e^{-kt} \quad (7)$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu ermitteln, nutzt man die Arrhenius-Gleichung:

$$k = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (8)$$

Dabei ist k_{∞} der sogenannte Frequenzfaktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die Temperatur.

Die graphische Auftragung (Ärrhenius-Plot") gelingt durch logarithmieren der oberen Gleichung:

$$\ln(k) = \ln(k_{\infty}) - \left(\frac{E_A}{R \cdot T} \right) \quad (9)$$

Der Drehwinkel lässt sich, da er sich linear mit dem Verlauf der Reaktion verändert, als Funktion der Zeit begreifen. Aus dieser Abhängigkeit heraus, lässt sich durch Hinzunahme von Hilfsparametern ein Ausdruck herleiten, der diesen Zusammenhang berücksichtigt:

$$\alpha(t) = (\alpha_0 - \alpha) \cdot e^{(-kt)} + \alpha_{\infty} \quad (10)$$

α_0 = Drehwinkel zu Beginn der Reaktion, α_{∞} = Drehwinkel am Ende der Reaktion.

2 Auswertung

Es wurde die Veränderung des optischen Drehwinkels α über die Zeit bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Diese Werte wurden in Abbildung refat dargestellt

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Reaktionskonstanten der Anpassung mit Gleichung XXX in Relation zur Temperatur.

Temperatur [C]	Reaktionskonstante [???)
25	$3.83 \cdot 10^{-5}$
31	$3.09 \cdot 10^{-4}$
35.5	$8.91 \cdot 10^{-4}$
41	$1.33 \cdot 10^{-3}$

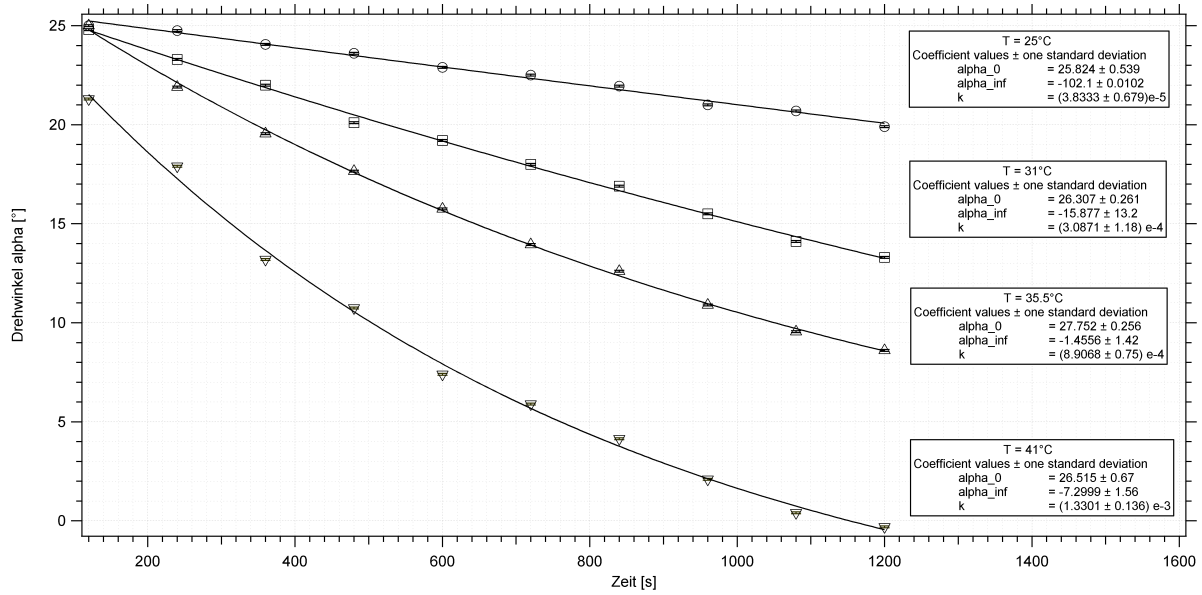


Abbildung 2.1: Auftragung des optischen Drehwinkels gegen die Zeit bei 25°C, 31°C, 35.5°C, 41°C zur Bestimmung von α_0 , α_∞ sowie von k bei der Hydrolyse von Saccharose (25Gew.%) mit 3 – N HCL. Die Auswertung erfolgte mit Igor Pro 6.37 und einer, vom Assistenten zur Verfügung gestellten, Anpassungsfunktion.

$$k_T = k_\infty \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

$$\ln(k_T) = \ln(k_\infty) + \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

$$\ln(k_T) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_\infty) \quad (13)$$

Anschließend wurden der Natürliche Logarithmus von k_T gegen $\frac{1}{T}$ gemäß der Arrhenius-Gleichung REF aufgetragen. Durch eine lineare Regression konnten somit E_a und k_∞ bestimmt werden. Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der linearen Regression der logarithmierten Arrhenius-Gleichung in Gegenüberstellung zur Literatur.

Konstante	Einheit	Messwert	Literatur cite
k_∞	$\frac{1}{s}$	$2.77 \cdot 10^{26}$	
E_a	$\frac{kJ}{mol}$	175 ± 35	

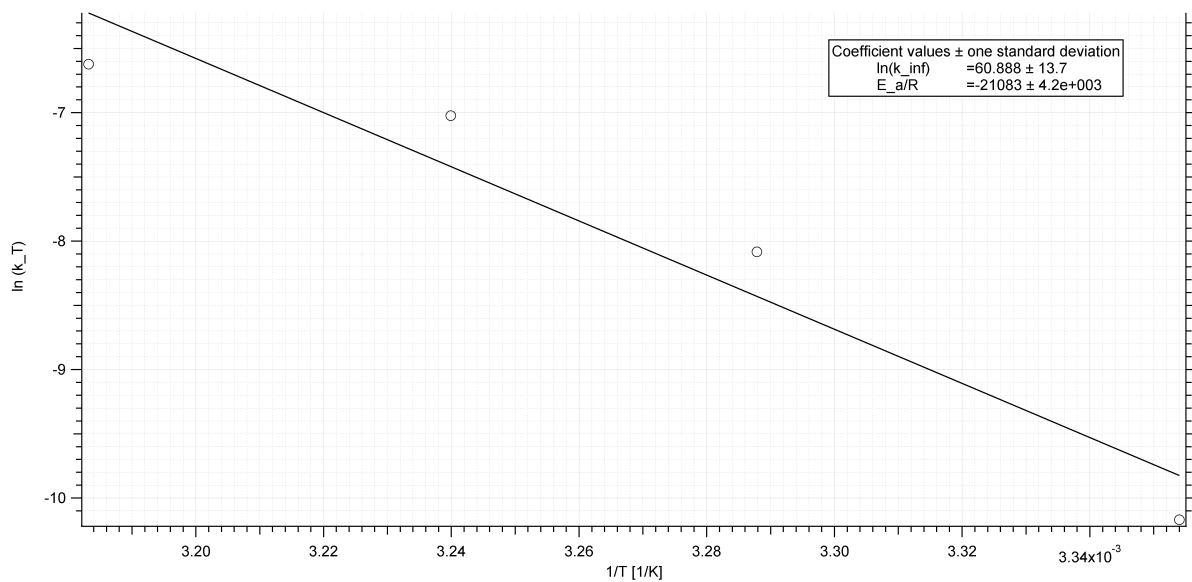


Abbildung 2.2: Auftragung von k_T über $\frac{1}{T}$ zur Bestimmung von E_a und k_{∞} mittels einer linearen Regression der logarithmierten Arrhenius-Gleichung. Die Auswertung erfolgte mit Igor Pro 6.37