

Praktikum der physikalischen Chemie
K1 - Aktivierungsenergie der Inversion von Rohrzucker

Janosch Ehlers (jaeh@uni-bremen.de)

Samed Hür (huer@uni-bremen.de)

Betreuerin: Petra Martinovic (p.martinovic@uni-bremen.de)

02.12.22

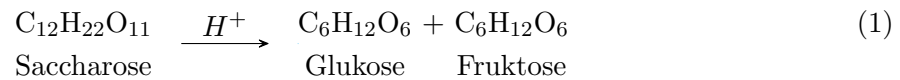
Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Hintergrund	1
2	Durchführung	2
3	Auswertung	3
4	Zusatzfragen	5

Ziel des Versuches ist es, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und die molare Aktivierungsenergie E_A von der Inversionsreaktion von Rohrzucker (Saccharose) zu bestimmen. Mithilfe einer polarimetrischen Messung zur Bestimmung des Drehwinkels.

1 Theoretischer Hintergrund

Die Inversionsreaktion von Rohrzucker (Saccharose) wird durch ein Proton katalysiert. Saccharose wird zu Glukose und Fruktose umgesetzt.



Die Mischung aus Fruktose und Glukose wird als Invertzucker bezeichnet. Saccharose und der Invertzucker sind optisch aktiv. Die äquimolare Mischung von Fruktose und Glukose hat in Summe einen kleineren Drehwinkel als die Saccharose. So kann der Reaktionsfortschritt anhand der Verkleinerung des Drehwinkels der Lösung betrachtet werden. Saccharose dreht die Ebene nach rechts (positiv) und der Invertzucker nach links (negativ). Beim arbeiten mit einer verdünnten wässrigen Lösung kann das Wasser als konstant angesehen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit k lässt sich mit der Gleichung 2 berechnen. Der linke Term wird in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Steigung einer Ausgleichsgerade gibt dann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

$$\ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} \right) = k \cdot t \quad (2)$$

Der Fehler dieser Darstellung lässt sich über die Gleichung 3 berechnen.

$$\Delta \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} \right) = \sqrt{\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha \cdot (\alpha_0 - \alpha)}{(\alpha_\infty - \alpha) \cdot (\alpha_\infty - \alpha_0)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha_\infty - \alpha} \right)^2} \quad (3)$$

Nach dem Arrhenius-Gesetz lässt sich aus der Änderung der Geschwindigkeitskonstante k , mit der Temperatur T die Aktivierungsenergie berechnen, mit:

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A) \quad (4)$$

In der Darstellung werden dann die Fehlerkreuze benötigt. Diese werden über die Gleichungen 5 und 6 berechnet.

$$\Delta(\ln(k)) = \sqrt{\left(\frac{\delta \ln(k)}{\delta k} \cdot \Delta k \right)^2} = \frac{\Delta k}{k} \quad (5)$$

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \sqrt{\left(\frac{\delta \frac{1}{T}}{\delta T} \cdot \Delta T \right)^2} = -\frac{\Delta T}{T^2} \quad (6)$$

Der Fehler für die Aktivierungsenergie und der Geschwindigkeitskonstante wird graphisch ermittelt über die Auswertung die Fehlerkreuze. Zur Bestimmung der Fehler werden jeweils zwei Extremgeraden eingezeichnet, welche jeweils durch $\frac{2}{3}$ der Fehlerboxen verläuft. Außerdem wird $t_{1/2}$ mit der Gleichung 7 ermittelt.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}} \quad (7)$$

Die Fehler der Halbwertzeiten folgen aus der Fehlerfortpflanzung nach Gleichung ??

$$\Delta t_{1/2} = \sqrt{\left(\frac{\delta t_{1/2}}{\delta A} \cdot \Delta A\right)^2 + \left(\frac{\delta t_{1/2}}{\delta E_A} \cdot \Delta E_A\right)^2 + \left(\frac{\delta t_{1/2}}{\delta T} \cdot \Delta T\right)^2} \quad (8)$$

$$\frac{\delta t_{1/2}}{\delta A} = -\frac{1}{A^2} \cdot \frac{\ln(2)}{e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}} \quad (9)$$

$$\frac{\delta t_{1/2}}{\delta E_A} = \frac{\ln(2)}{A \cdot R \cdot T \cdot e^{-\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)}} \quad (10)$$

$$\frac{\delta t_{1/2}}{\delta T} = -\frac{E_A}{R \cdot T^2} \cdot \frac{\ln(2)}{A \cdot e^{-\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)}} \quad (11)$$

$$\Rightarrow \Delta t_{1/2} = \sqrt{\left(\frac{\ln(2)}{A \cdot e^{-\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right)}}\right)^2 \cdot \left(\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E_A}{R \cdot T}\right)^2 + \left(\frac{E_A \cdot \Delta T}{R \cdot T^2}\right)^2\right)} \quad (12)$$

2 Durchführung

Der Thermostat war schon vor dem Versuch eingeschaltet und auf 25 °C eingestellt. Danach wurde der Nullpunkt des Polarimeters mit destilliertem Wasser kontrolliert. So soll der Größtfehler des Polarimeters abgeschätzt werden. Anschließend wurden etwa 100 mL einer Rohrzuckerlösung und etwa 100 mL einer HCL-Lösung abgefüllt und unabhängig voneinander im Wasserbad auf 25 °C temperiert. Dann wurden jeweils 25 mL der HCL-Lösung und der Rohrzuckerlösung in einem Becherglas vermischt. Gleichzeitig wurde die Zeitmessung gestartet. Danach wurde rasch mit einer Pipette genug Flüssigkeit von der Mischung entnommen, um das Polarimeterrohr blasenfrei zu befüllen. Eine Messung dauerte 20 min, dabei wurden in den ersten 10 min alle 30 s abgelesen und danach alle 60 s. Die Messungen wurden für 30 °C und 35 °C wiederholt. Für die Messung von α_∞ wurde zuerst 25 mL der Messlösung im Wasserbad auf 70 °C erhitzt und anschließend auf 20 °C abgekühlt. Danach wurde das Polarimeter blasenfrei mit der Messlösung gefüllt und der Wert für α_∞ abgelesen.

3 Auswertung

t / s	α_{25}	α_{30}	α_{35}
5	-	-	-
35	-	-	-
65	-	-	-
95	9,55	-	-
125	9,05	-	-
155	9,05	-	9,1
185	9,25	8,85	8,95
215	9,15	8,6	8,6
245	9,1	8,4	8,2
275	9,15	8,1	7,85
305	9,05	8	7,85
335	8,95	7,8	7,6
365	8,9	7,6	7,3
395	8,9	7,3	7,15
425	8,8	7,6	6,9
455	8,75	7,5	6,55
485	8,7	7,3	6,3
515	8,5	7,3	6,2
545	8,55	6,7	6
575	8,45	6,65	5,65
605	8,4	6,35	5,4
635	8,25	6,55	5,25
665	8,25	6,35	5,15
695	8,2	6,05	4,95
725	-	6,5	4,65
755	7,95	6,05	-
785	-	-	4,45
815	7,95	5,9	-
845	-	-	4,2
875	7,8	5,75	-
905	-	-	3,95
935	7,8	5,45	-
965	-	-	3,8
995	7,5	5	-
1025	-	-	3,25
1055	7,55	5,35	-
1085	-	-	3
1115	7,25	5,25	-
1145	-	-	2,85
1175	7,2	5,1	-
1205	-	-	2,5
1235	7	4,95	-
1265	-	-	2,05
1295	6,95	4,8	-
1325	-	-	1,95
1355	6,9	4,5	-
1385	-	-	1,7
1415	-	4,4	-

Tabelle 1: Drehwinkel über Zeit bei verschiedenen Temperaturen

α_∞ spiegelt in unserem Versuch den Drehwinkel wieder, bei dem die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Nach unserer Methode wurde ein Wert von -3.7° bestimmt. Die Messung der Drehwinkel bei den verschiedenen Temperaturen ergab die in Tabelle 1 dargestellten Werte. Visualisiert ist hier der Drehwinkel (α) zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktionen. Außerdem ist der Drehwinkel in Abhängigkeit der Zeit in der Abbildung 1d dargestellt. Dessen Linearregression gibt über den Y-Achsenabschnitt den extrapolierten Anfangsdrehwinkel. Daraus ergibt sich ein $\alpha_{0(T_{25})} = 9.6^\circ$, $\alpha_{0(T_{30})} = 8.9^\circ$ und $\alpha_{0(T_{35})} = 9.4^\circ$. Über Gleichung 2 verrechnen wir die bereits erhaltenen Konstanten mit den Rohdaten. Diese werden dann in Abhängigkeit der Zeit dargestellt (Abbildungen 1a, 1b und 1c). Beispielhaft ist für $\alpha_{25} = 9.55^\circ$, $\alpha_\infty = -3.7^\circ$, $\alpha_0 = 9.6^\circ$ und $t = 90$ s nach Gleichung 2, der linke Term ausgerechnet. Dieser Wert wurde dann in Abbildung 1c bei 90 s eingetragen. Analog wurde mit den anderen Werten verfahren.

$$\ln\left(\frac{9.59^\circ - (-3.7^\circ)}{9.55^\circ - (-3.7^\circ)}\right) = 3.014 \times 10^{-3} \quad (13)$$

Außerdem wird der Drehwinkelfehler mit 0.2° und der Zeitfehler mit 5 s bemessen. Da es immer eine gewisse Zeit braucht, um den Drehwinkel abzulesen, haben wir auf jeden Zeitwert 5 s addiert. Mit dem angegebenen Fehlerwert ergibt sich ein Fehlerbereich von 0 bis +10 s um den eigentlichen Messwert herum. Der eingezeichnete Ordinatenfehler errechnet sich nach 3. Beispielhaft ist dies, für $\alpha = 9.55^\circ$, $\alpha_0 = 9.598^\circ$, $\alpha_\infty = -3.7^\circ$, hier dargestellt:

$$\Delta \ln(K) = \sqrt{\left(\frac{0.2^\circ}{9.598^\circ - (-3.7^\circ)}\right)^2 + \left(\frac{0.2^\circ \cdot (9.598^\circ - 9.55^\circ)}{(-3.7^\circ - 9.55^\circ) \cdot (-3.7^\circ - 9.598^\circ)}\right)^2 + \left(\frac{0.2^\circ}{-3.7^\circ - 9.55^\circ}\right)^2} = 0.021 \quad (14)$$

Mit den Fehlerkreuzen konnten nun die Extremgeraden bestimmen werden. Diese sollen $\frac{2}{3}$ aller Fehlerbereiche schneiden. In Tabelle 2 sind die Gleichungen der Extremgeraden und Ausgleichsgeraden dargestellt. Nach Gleichung 4 wird die logarithmische Reaktionsgeschwindigkeit (k) in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ($1/T$) dargestellt. Über diesen Datensatz wird eine lineare Regression gelegt. Die Steigung ist nach Gleichung 4 gleichzusetzen mit $-\frac{E_A}{R}$. Der Y-Achsenabschnitt ist dann gleich $\ln(A)$. Dargestellt ist dies in Abbildung 2.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{1.85 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-108576.99 \text{ J mol}^{-1}}{8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298.14 \text{ K}}\right)} = 3928.88 \text{ s} \quad (15)$$

T	obere Extremgerade	Ausgleichsgerade	untere Extremgerade
25 °C	$0,00024x - 0,0426$	$0,00018x - 0,0066$	$0,00011x + 0,0351$
30 °C	$0,00041x - 0,0522$	$0,00037x - 0,0302$	$0,00032x + 0$
35 °C	$0,00081x - 0,1360$	$0,00073x - 0,0840$	$0,00065x - 0,029$

Tabelle 2: Geradengleichungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten Bestimmung

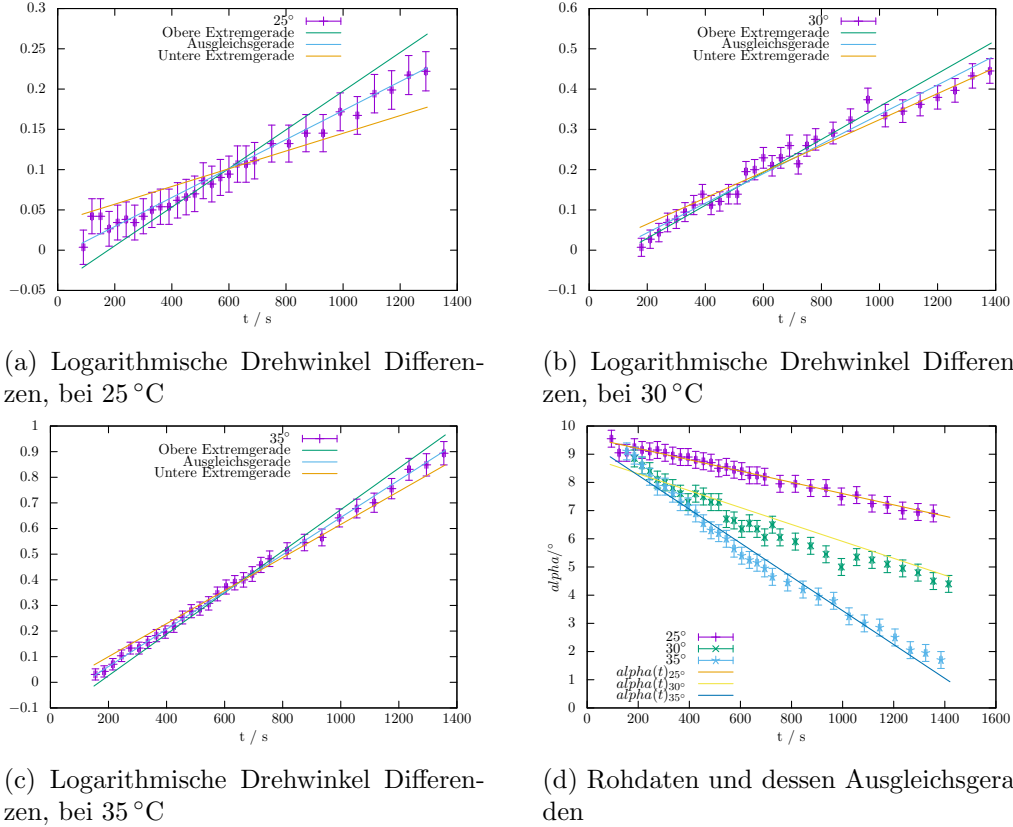


Abbildung 1: Visualisierung der Rohdaten und der Logarithmierung des Drehwinkels über die Zeit.

Zuletzt wird über die errechneten Daten die Halbwertszeiten der Reaktion von den Temperaturen 0 °C, 25 °C, 50 °C und 100 °C berechnet. Genutzt wird hierfür Gleichung 7. Beispielhaft für $T = 273.14 \text{ K}$ ist die Halbwertszeit in Gleichung 15 berechnet. Der Fehler der Halbwertszeit wird nach Gleichung ?? berechnet. ΔA berechnet sich aus der Mittelwertabweichung der Ordinatenabschnitte der Extremgeraden. Während ΔE_A die Mittelwertabweichung der Steigungen der Extremgeraden, geteilt durch die ideale Gaskonstante ist. Beispielhaft ist dies für $T = 273.14 \text{ K}$, $E_A = 108\,576.99 \text{ J mol}^{-1}$ und $A = 1.85 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ im Folgenden gezeigt:

$$\Delta t_{1/2} = \sqrt{\left(\frac{\ln(2)}{1.85 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\left(\frac{108\,576.99 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.14 \text{ K}} \right)}} \right)^2 \cdot \left(\left(\frac{13.2 \text{ s}^{-1}}{1.85 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} \right)^2 + \left(\frac{962.17 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.14 \text{ K}} \right)^2 + \left(\frac{108\,576.99 \text{ J mol}^{-1} \cdot 1.126 \text{ K}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (273.14 \text{ K})^2} \right)^2 \right)}$$

$$= -1.125 \times 10^{-6} \text{ s}$$

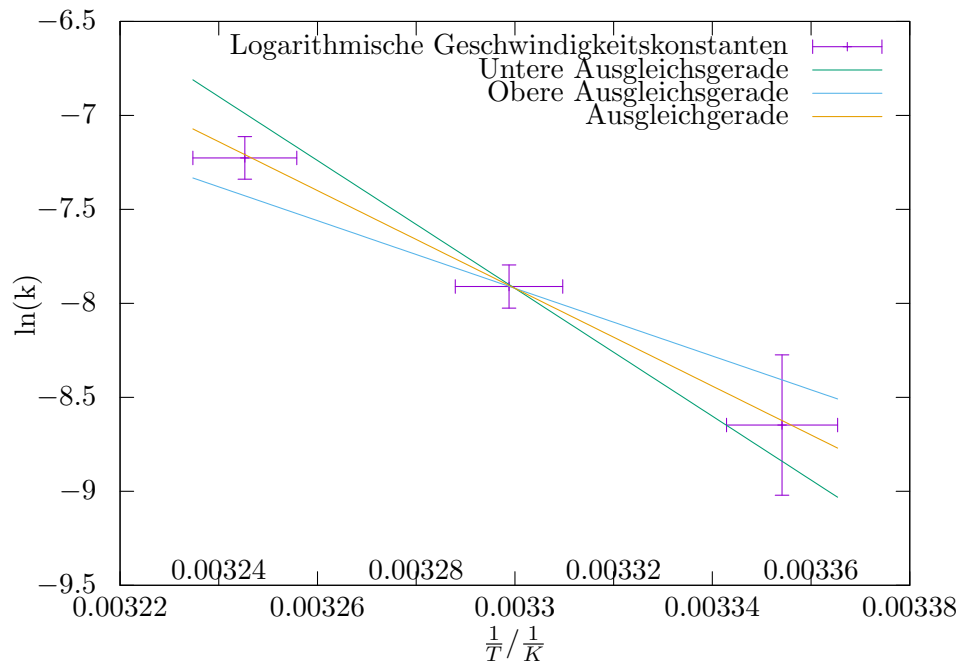


Abbildung 2: Darstellung der logarithmischen Geschwindigkeitskonstanten über die reziproke Zeit

4 Zusatzfragen

1. Warum heißt die hier vorliegende Reaktion Inversionsreaktion ?

Eine Inversion beschreibt eine chemische Reaktion, die eine Umkehr von bestimmten Eigenschaften der Edukte gegenüber den Produkten bedeutet. In der hier vorliegenden Reaktion ändert sich der Drehwinkel. Saccharose dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts (positiv) und der Invertzucker, bestehend aus Fructose und Glucose, nach links (negativ). Im Verlauf der Reaktion sinkt die Konzentration von Saccharose und die Konzentration vom Invertzucker nimmt zu.

2. Wie ist die optische Aktivität mit der Struktur eines Moleküls in Zusammenhang zu bringen ?

$\alpha_{\infty} / ^{\circ}$	-3,7
k_{25} / s^{-1}	0,00018
k_{30} / s^{-1}	0,00037
k_{35} / s^{-1}	0,00073
E_A / J	108576
A / s^{-1}	1.85×10^{15}
$t(T_0) / s$	216 459.62 s
$t(T_{25}) / s$	3928.88 s
$t(T_{50}) / s$	132.61 s
$t(T_{100}) / s$	0.59 s

Tabelle 3: Versuchsergebnisse

Die meisten Stoffe sind optisch nicht aktiv. Da für optische Aktivität ein Chirales Zentrum nötig ist. Dies ist der Fall, wenn ein Kohlenstoffatom vier unterschiedliche Liganden hat. Chirale Moleküle können nicht mit dem Spiegelbild in Deckung gebracht werden.

3. Welche Bedeutung hat das Messen von Drehwinkeln für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen ?

Wird eine Änderung des Drehwinkels gemessen, so hat eine Änderung der Summe an Drehwinkeln, der Reaktionslösung stattgefunden. In unserem Fall, da wir Edukt und Produkt kennen, kann so auf den Reaktionsfortschritt geschlossen werden.

4. Wie funktioniert ein Polarimeter ?

Im Polarimeter misst man den Drehwinkel einer Probensubstanz. Das Licht der Lichtquelle ist linear polarisiert. Wenn die Probe optisch aktiv (chiral) ist, wird das Licht gebeugt. Der drehbare Polarisator stellt die Polarisationssebene fest. Wenn der Drehwinkel des zweiten Polarisationsfilters gleich dem Drehwinkel der Probe entspricht, fällt Licht durch das Polarimeter. Siehe Abbildung 3.

5. Wie wirken sich systematische Fehler bei der Drehwinkelbestimmung auf die erhaltene Werte für K und E_A aus ?

Es hat keine Auswirkung, da sich die Fehler gegenseitig aufheben. [1]

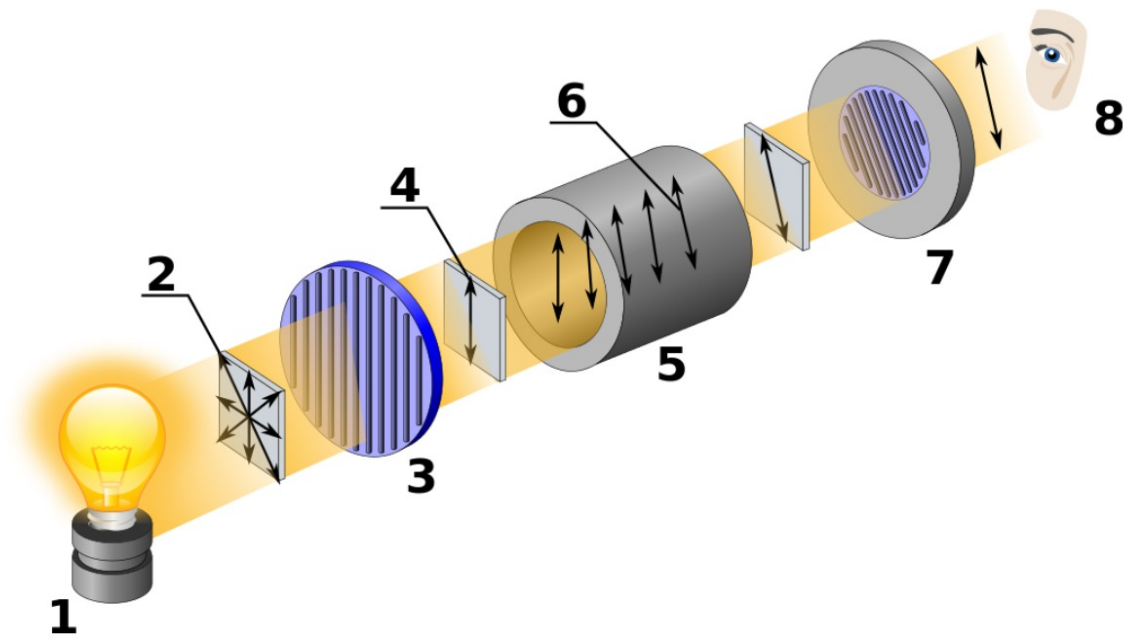


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Polarimeters

Literatur

- [1] URL: <https://de.serlo.org/chemie/25361/optische-aktivitaet>.
- [2] *Praktikumsskript der physikalischen Chemie - K1.*