

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr.7 Apr. 2021
Kinetik: Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose		

**Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend genutzt werden.
Entscheidend sind aber die Arbeitsanweisungen
in dem zugehörigen Moodlekurs.**

Allgemeine Grundlagen

Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitskonstante k , Reaktionsordnung, Reaktionsmechanismus, Temperaturabhängigkeit von k , Aktivierungsenergie.

Grundlagen zum Versuch

Die Hydrolyse der Saccharose (Rohrzucker) verläuft fast vollständig nach der stöchiometrischen Gleichung.



Der Reaktionsmechanismus ist komplizierter, der zeitliche Verlauf kann jedoch durch die angegebene Bruttogleichung beschrieben werden. Die Inversion wird im sauren Milieu beschleunigt. Die kinetische Untersuchung der Reaktion ergibt den empirischen Zusammenhang:

$$-\frac{dc_s}{dt} = k' \cdot c_s \cdot c_{H^+} \cdot c_{H_2O} \quad c_s = \text{Konz. der Saccharose} \quad (1)$$

Danach wird die Bruttogeschwindigkeit durch Teilschritte kontrolliert, die die Umsetzung der Saccharose mit Wasser und Wasserstoffionen enthalten. Die Wasserstoffionen, die in der stöchiometrischen Gleichung nicht erscheinen, wirken als Katalysatoren; sie protonieren die Saccharose und erleichtern ihre Reaktion mit dem Wasser.

In stark sauren wässrigen Saccharose-Lösungen sind Wasser und Hydroniumionen in so hohem Überschuss vorhanden, so dass sich ihre Konzentrationen während des gesamten Reaktionsverlaufs praktisch nicht ändern. Während der Reaktion verändert sich lediglich die Konzentration der Saccharose. Die Reaktionsordnung erniedrigt sich so von 3. auf 1. Ordnung. Man spricht auch von einer Reaktion mit Pseudo 1. Ordnung.

$$-\frac{dc_s}{dt} = k \cdot c_s \quad (2) \quad k = k' \cdot c_{H^+} \cdot c_{H_2O} \quad (3)$$

Zur Verfolgung der Reaktion wird die Änderung der optischen Drehung ausgenutzt. Saccharose ist optisch rechtsdrehend, d.h. die Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes wird - vom Analysator aus gesehen - um einen bestimmten Winkel nach rechts gedreht. Die entstehende Glucose dreht ebenfalls nach rechts, die Fructose dagegen nach links. Insgesamt ändert sich dadurch während der Reaktion der Drehwinkel der Lösung.

Der Drehwinkel hängt bei gegebener Wellenlänge des Lichtes von der Länge d des Lichtweges und der Massenkonzentration β eines Stoffes ab.

$$\alpha = \beta \cdot d \cdot \alpha_D^{20} \quad (4)$$

α_D^{20} = spezifische Drehung in $^\circ \text{ ml dm}^{-1} \text{ g}^{-1}$

d = Länge des optischen Weges (Küvettenlänge) in dm

β_x = Massenkonzentration des Stoffes x in der Lösung in g/ml

α_D^{20} (Saccharose) = $66,55^\circ \text{ ml dm}^{-1} \text{ g}^{-1} = \beta(S)$

α_D^{20} (Fructose) = $-91,90^\circ \text{ ml dm}^{-1} \text{ g}^{-1} = \beta(F)$

α_D^{20} (Glucose) = $52,55^\circ \text{ ml dm}^{-1} \text{ g}^{-1} = \beta(G)$

(Der Index 20 bedeutet bei 20°C , der Index D gibt an, dass sich der Wert auf die Wellenlänge der Na-D-Linie bei 589 nm bezieht)

Messung der optischen Drehung: Zur Messung der optischen Drehung wird linear polarisiertes Licht durch eine Probe gestrahlt und nach einer bekannten Strecke gemessen, um wie viel Grad sich die Schwingungsebene des Lichtes gedreht hat.

Während der Inversionsreaktion nimmt die Konzentration der Saccharose β_S ab und die Konzentration an Invertzucker (1:1 Mischung aus Fructose und Glucose) β_I zu. Dann erhält man für den Drehwinkel zum Zeitpunkt t :

$$\alpha = \alpha(t) = d \cdot [\alpha_D^{20}(S) \cdot \beta_S + \alpha_D^{20}(F) \cdot \beta_I + \alpha_D^{20}(G) \cdot \beta_I] \quad (5)$$

Es gilt: $\beta_I = (\beta_{S,0} - \beta_S) \cdot M_I/M_S \quad (6)$

M_S = Molekulargewicht (Saccharose)

M_I = Molekulargewicht (Fructose bzw. Glucose)

mit $\beta_{S,0}$ (Anfangskonzentration der Saccharose) wird:

$$\alpha = \alpha(t) = d \cdot \left\{ \alpha_D^{20}(S) \cdot \beta_S + [\alpha_D^{20}(F) + \alpha_D^{20}(G)] \cdot (\beta_{S,0} - \beta_S) \cdot M_I/M_S \right\} \quad (7)$$

Zur Zeit $t = \infty$ ist die gesamte Saccharose umgewandelt: $\beta_I = \beta_{S,0}$ und $\beta_S = 0 \rightarrow$

$$\alpha(t = \infty) = \alpha_\infty = d \cdot [\alpha_D^{20}(F) + \alpha_D^{20}(G)] \cdot \beta_{S,0} \cdot M_I/M_S \quad (8)$$

Daraus folgt:

$$(\alpha - \alpha_\infty) = d \cdot \{ \alpha_D^{20}(S) - \alpha_D^{20}(F) - \alpha_D^{20}(G) \} \cdot \beta_S \quad (9)$$

und für die Massenkonzentration

$$\beta_S = \beta_S(t) = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{d \cdot \left[\alpha_D^{20}(S) - \alpha_D^{20}(F) \cdot \frac{M_I}{M_S} - \alpha_D^{20}(G) \cdot \frac{M_I}{M_S} \right]} \quad (10)$$

Durch Integrieren von Gleichung (2) erhält man zusammen mit Gleichung (9):

$$\ln(\alpha - \alpha_\infty) = -k \cdot t + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (11)$$

Aufgabenstellung

Messen Sie den Drehwinkel α eines Reaktionsgemisches von Saccharose und Salzsäure als Funktion der Zeit bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Außerdem sind die Drehwinkel Ausgangslösungen Saccharose $\alpha_{\text{Zucker}} 35\text{g}/100\text{ml}$ und der jeweils vollständig ausreagierten Gemische α_{∞} zu messen.

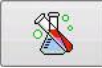
Ermitteln Sie aus den Messwerten:

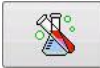
- die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Inversion bei T_1 und T_2 (graphisch),
- die ARRHENIUSSCHE Aktivierungsenergie E_A und den Frequenzfaktor A der Reaktion.

Bedienung des Polarimeters

Das Polarimeter wird auf der Rückseite eingeschaltet. Bis zur ersten Messung sollte es mind. 15 min warmlaufen.

Zum Nullabgleich legen Sie eine Polarimeter-Küvette mit dest. Wasser linksbündig in den

Probenraum, drücken  und überprüfen, ob die Messanzeige auf 0.00° geht. Anschließend können die Küvetten mit der jeweils zu messenden Probe in den Probenraum linksbündig

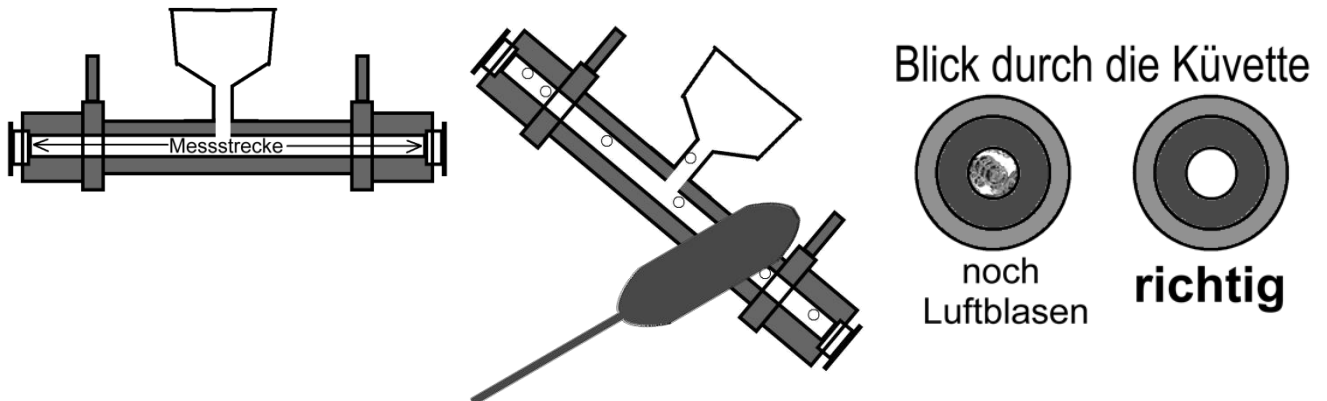
eingelegt werden und der Drehwinkel kann nach betätigen von  abgelesen werden.

Zum Ende des Versuchs schalten Sie das Polarimeter auf der Rückseite bitte wieder aus. Lassen Sie das Gerät während des Versuchstages ansonsten bitte an.




Durchführung des Versuchs

- Setzen Sie in einem Messkolben 100 ml einer 35g/100ml Saccharose-Lösung an.
- Der Thermostat wird für die erste Messreihe auf $T_1 = 25\text{ °C}$ gestellt. Die exakte Temperatur ist auf 0.1 °C genau zu protokollieren. In den Thermostaten werden der Messkolben mit der 35g/100 ml Saccharose-Lösung und ein Jodzahlkolben (= Erlenmeyerkolben mit Schliff) mit 20 ml genau abpipettierter Salzsäure (2 mol/l HCl) mit Hilfe von Stativklammern eingehängt. Bitte beides mit Stopfen verschließen. Nach 20 Minuten haben die Kolben die eingestellte Temperatur angenommen.
- Zwischenzeitlich wird das Polarimeter in Betrieb genommen s.o. Dann werden die Drehwinkel von Wasser (Nullpunkt) und der Zuckerlösung (35g/100ml) in nicht-temperierbaren Glasküvetten gemessen. *Anm.: Die Messungen erfolgen für die Reaktions-Kinetik in einer temperierbaren Metall-Küvette und die Messungen von Wasser, der Zuckerlösung und von α_∞ in nicht temperierbaren Glas-Küvetten.*
- Zu dem Jodzahlkolben mit den 20 ml 2 mol/l HCl pipettieren Sie genau 20 ml der temperierten Zuckerlösung hinzu (Zeit $t=0\text{ s}$ = Startzeitpunkt der Reaktion / Stoppuhr beim Zusammengeben starten). Schütteln dieses Gemisch gründlich und füllen unmittelbar und zügig in die temperierte Polarimeter-Küvette (Edelstahl + Schläuche).



Achten Sie darauf, dass die Messstrecke in der Küvette vollständig gefüllt ist und keine Luftblasen im Strahlengang sind. Das Einfüllen in die Küvette erfolgt mit Hilfe von Einwegpipetten. Füllen Sie von einer der seitlichen Öffnungen die Küvette vollständig und schrauben Sie sie anschließend zu. Der mittlere Trichter ist dabei zunächst mit einem Gummistopfen verschlossen. Sie müssen danach ohne sichtbare Luftblasen durch die Küvette durchsehen können. Ist das noch nicht möglich öffnen Sie den Gummistopfen und versuchen durch den mittleren Trichter nachzufüllen und ggf. durch Klopfen mittels Schraubenziehergriff an der Metall-Küvette die Luftblasen zu entfernen. Der Gummistopfen wird nicht wieder aufgesetzt. **Der übrig gebliebene Rest des Reaktionsgemisches wird später noch gebraucht!** Nachdem die Küvette in den Strahlengang gelegt wurde, lesen sie das erste Messwertepaar ab (α_1 bei t_1). Die Küvette sollte stabil stehen und nicht umfallen. Die Küvette verbleibt im Polarimeter und wird während der Messreihe vom Thermostaten auf T_1 gehalten. Die weiteren Messungen folgen dann ca. jede Minu-

te. Zu der jeweiligen Messzeit drücken Sie  und lesen dann den Wert, sobald er angezeigt wird, ab. Nach ca. 30 min wird die Messung beendet. Hinweis: Der Thermostat darf für die zweite Messreihe erst nach der Aufnahme des letzten Messwertes erhöht werden, da er benötigt wird, um die temperierbare Küvette auf T_1 zu halten. Bitte beachten Sie: Der Startzeitpunkt $t = 0\text{ s}$ der Reaktion ist der Zeitpunkt, an dem die Salzsäure

und die Zuckerlösung zusammengegeben werden, nicht aber der Zeitpunkt des ersten Messwertes.

- Zur Bestimmung von α_{∞} wird der Rest des Reaktionsgemisches (salzsaure Zuckerlösung) im Jodzahlkolben ca. 30 Minuten in einem separaten Wasserbad auf maximal ca. 65°C erwärmt, wobei sich die Inversion sehr rasch vollzieht. Eine stärkere Erwärmung ist unbedingt zu vermeiden, da sich die Zuckerlösung dann zersetzt. Führen Sie diesen Schritt bereits durch, während die Kinetik (s.o.) läuft. **Nach dem Abkühlen** füllt man die Lösung in eine nicht-temperierbare Glasküvette und bestimmt den Wert für α_{∞} .
- Für die zweite Messreihe wird der Thermostat, nachdem die erste Messreihe beendet ist auf $T_2 = 35\text{ °C}$ gestellt. Die exakte Temperatur ist auf 0.1°C genau zu protokollieren. In den Thermostaten werden weiterhin der Messkolben mit der 35g/100 ml Saccharose-Lösung und ein neuer Jodzahlkolben mit 20 ml genau abpipettierter Salzsäure (2 mol/l HCl) eingehängt. Nach 20 Minuten haben die Kolben die eingestellte Temperatur angenommen.
- Zu dem Jodzahlkolben mit den 20 ml 2 mol/l HCl geben Sie 20 ml der temperierten Zuckerlösung hinzu (Zeit $t = 0\text{ s}$ = Startzeitpunkt der Reaktion / Stoppuhr beim Zusammengeben starten). Schütteln dieses Gemisch gründlich und füllen unmittelbar und zügig in die temperierte Polarimeter-Küvette (Edelstahl + Schläuche). Achten Sie darauf, dass die Messstrecke in der Küvette vollständig gefüllt ist. Genauere Anweisungen s.o. **Der übrig gebliebene Rest des Reaktionsgemisches wird ebenfalls noch gebraucht.** Nachdem die Küvette in den Strahlengang gelegt wurde, lesen sie das erste Messwertepaar ab (α_1 bei t_1). Die Küvette verbleibt im Polarimeter und wird während der Messreihe vom Thermostaten auf T_2 gehalten. Die weiteren Messungen folgen dann jede Minute (s.o.). Nach ca. 30 min wird die Messung beendet.
- Zur zweiten Bestimmung von α_{∞} wird der Rest des zweiten Reaktionsgemisches im Jodzahlkolben ebenfalls ca. 30 Minuten im separaten Wasserbad auf maximal ca. 65°C erwärmt. Führen Sie diesen Schritt parallel zur Kinetik durch, um Zeit zu sparen. **Nach dem Abkühlen** füllt man die Lösung in eine nicht-temperierbare Glasküvette und bestimmt einen zweiten Wert für α_{∞} .
- Spülen Sie alle Geräte sehr gründlich (zunächst mit sehr viel Leitungswasser und dann mit dest. Wasser) von Resten der klebrigen Zuckerlösung ab. Reinigen sie den gesamten Arbeitsplatz bitte gründlich. Arbeiten sie bitte während der Messung sauber, damit nicht der ganze Arbeitsplatz klebt. Den Sollwert des Thermostaten stellen Sie bitte wieder auf 25 °C zurück und schalten ihn nach einer kurzen Wartezeit aus.

Auswertung

Aus dem gemessenen Drehwinkel der reinen Zuckerlösung lässt sich der Drehwinkel des Reaktionsgemisches bei $t = 0$ s **errechnen**. $\alpha = \beta \cdot d \cdot \alpha_D^{20}$
(beachten Sie die Verdünnung der Zuckerlösung durch Mischen mit Salzsäure -> die Massenkonzentration β ändert sich!!!)

a) k-Berechnung: Durch Integrieren von Gleichung (2) erhält man mit Gleichung (9):

$$\ln(\alpha - \alpha_{\infty}) = -k \cdot t + \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) \quad (11)$$

Beim grafischen Auftragen von $\ln(\alpha - \alpha_{\infty})$ gegen die Zeit t erhält man eine Gerade mit dem Anstieg $m = -k$. Die Wertepaare T_1, k_1 und T_2, k_2 sind zu bestimmen.

b) Die Berechnung von E_A und A erfolgt mit der Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (12)$$

bzw.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (13)$$

Man erhält jeweils durch Einsetzen von T_1, k_1 und T_2, k_2 zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten E_A und A . Dieses Gleichungssystem lässt sich durch Eliminierung von $\ln A$ lösen und man erhält zur Berechnung der Aktivierungsenergie:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (14)$$

Die Berechnung für A erfolgt durch Umstellen von Gleichung (12).

Vergleichen Sie die Messwerte $\alpha_{\text{Zucker } 35\text{g}/100\text{ml}}$ und α_{∞} mit durch Berechnung gewonnenen Werten (s.o.)

Zubehör

- | | | |
|---|---|-------------------------|
| 1 | Polarimeter | |
| 4 | Polarimeter-Küvetten (1 temperierbar und 3 nicht temperierbar)
(Küvettenlänge jeweils 1,00 dm) | |
| 2 | Jodzahlkolben/Erlenmeyerkolben mit Schliff (100 ml) | |
| 1 | Messkolben (100 ml) | 4 Stativmuffen |
| 1 | Stoppuhr | 4 Stativklappen |
| 1 | Thermostat | |
| 1 | Wasserbad temperierbar auf 65°C | Saccharose (Rohrzucker) |
| 3 | Stative | HCl 2 mol/l |