

Praktikum – Physikalische Chemie I

30. Januar 2016

Aktivierungsenergie

Guido Petri
Anastasiya Knoch
PC111/112, Gruppe 11

Aufgabenstellung

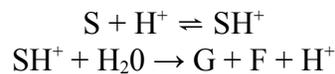
Für die Reaktion von Saccharose mit Wasser zu Glucose und Fructose wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und ihre Abhängigkeit zur Temperatur ermittelt. Die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor der Reaktion wird analysiert.

1. Theoretische Grundlagen

Die Inversionsreaktion von Saccharose lautet



und wird durch Protonen katalysiert. Die Erklärung dafür ist, dass die Protonen sich an den Saccharosemolekülen anlagern und die Reaktion mit Wasser erleichtern, wobei das Proton wieder freigesetzt wird:



Die Anlagerung dieses Protons ist viel schneller als die direkte Reaktion von Saccharose mit Wasser. Sie kann als Gleichgewicht beschrieben werden:

$$K = \frac{c(\text{SH}^+)}{c(\text{S}) \cdot c(\text{H}^+)}$$

Die Reaktion mit Wasser ist dann einen langsameren Schritt, und beschreibt also die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{-dc(\text{SH}^+)}{dt} = \frac{-dc(\text{S})}{dt} = k' \cdot c(\text{SH}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

Da Wasser in verdünnten Lösungen im großen Überschuss vorliegt, kann ihre Konzentration, die annähernd 56,6 mol/L ist, vernachlässigt bzw. in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einbezogen werden:

$$\frac{-dc(\text{S})}{dt} = k'' \cdot c(\text{SH}^+)$$

Zusammen mit dem Massenwirkungsgesetz des ersten Schrittes:

$$\frac{-dc(\text{S})}{dt} = k'' \cdot K \cdot c(\text{S}) \cdot c(\text{H}^+)$$

Dabei können auch die Gleichgewichtskonstante und die Konzentration von Hydronium-Ionen auch in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einbezogen werden, da die erste konstant ist und die zweite nur katalytisch wirkt:

$$\frac{-dc(S)}{dt} = k \cdot c(S)$$

Durch Integration von $t = 0$ bis t :

$$\ln \frac{c_0(S)}{c(S)} = k \cdot t$$

Um diese Reaktion zu folgen wird die optische Drehung ausgenutzt, die aus der Chiralität einiger Kohlenstoffatome entsteht. Wenn polarisiertes Licht auf diese Atome gestrahlt wird, dreht sich die Polarisationssebene um einen bestimmten Winkel. Wenn man durch eine Lösung eines solchen Stoffes direkt die Lichtquelle anblickt, kann man diesen Winkel mit Hilfe geeigneter Geräte messen. Für Saccharose und Glucose dreht sich die Polarisationssebene im Uhrzeigersinn; Für Fructose aber dreht sich die Lichtebene gegen Uhrzeigersinn. Das heißt, dass wir durch eine Messung dieses Drehwinkels die Reaktion genau verfolgen können. Dabei braucht man eine mathematische Verknüpfung des Drehwinkels mit der Konzentration der Edukte. Der Drehwinkel wird wie folgend für eine Konzentration eines Stoffes beschrieben:

$$\alpha = \beta \cdot c \cdot d$$

Wobei β der spezifische Drehwinkel ist und d die Länge des Lichtweges ist. Zur Zeit t erhält man dann folgendes Drehwinkel in Abhängigkeit von Saccharose und Invertzucker:

$$\alpha = (\beta_S \cdot c(S) + \beta_I \cdot c(I)) \cdot d = ((\beta_S - \beta_I) \cdot c(S) + \beta_I \cdot c_0(S)) \cdot d$$

Daraus folgt:

$$c(S) = \frac{\alpha - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}{(\beta_S - \beta_I) \cdot d}$$

$$c_0(S) = \frac{\alpha_0 - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}{(\beta_S - \beta_I) \cdot d}$$

$$\frac{c_0(S)}{c(S)} = \frac{\alpha_0 - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}{\alpha - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}$$

Wenn man annimmt, dass die Reaktion vollständig abläuft, d.h. $t \rightarrow \infty$, erhält man:

$$\alpha_\infty = \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d$$

Durch Verknüpfung dieser Gleichungen mit der Konzentration in Abhängigkeit der Zeit bekommt man die Formel

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = k \cdot t$$

Die Drehwinkeln können direkt zu Zeitpunkten t gemessen werden. Daraus kann man also die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k berechnen. Mit dem Ansatz von Arrhenius bekommt man folgende Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

Durch geeignete Umformung und Linearisieren:

$$\ln k = \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Aus einer Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ kann man also von der Steigung und von dem Achsenabschnitt der Gerade die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor für die Reaktion berechnen.

2. Versuchsaufbau und -durchführung, Beobachtung

Für das Messen der Drehwinkeln wurde ein Halbschattenpolarimeter benutzt. Vier verschiedene Temperaturen wurden hintereinander untersucht: 24,4 °C, 30,7 °C, 34,8 °C, und 40,4 °C. Für jede Temperatur wurde folgendes Verfahren benutzt: Durch Temperieren in einem Thermostat wird die Temperatur für die Edukte eingestellt. 20 mL von 0,8 M Saccharoselösung wurden dann in einem Reagenzglas eingefüllt. Dazu wurden 20 mL von 2 M Salzsäure gegeben, um die Reaktion zu katalysieren. Nach schnelles durchmischen wurde die Lösung in die Reaktionsküvette, welcher Länge 18,5 cm betrug, gegeben und durch das Halbschattenpolarimeter Licht eingestrahlt. Der Drehwinkel wurde für die ersten zwei Reaktionen, die langsamer verlaufen sind, jede 120 s gemessen für insgesamt 30 Minuten; für die zwei schnelleren Reaktionen wurde er jede 60 s gemessen für insgesamt 20 Minuten. Dabei wurde in einem anderen Reagenzglas dasselbe Verfahren durchgeführt, aber es wurde in dem Thermostat seit Anfang des Experimentes gelassen; Dies diente sich, um α_∞ bei 29,8 °C zu messen, da man hier nach ungefähr zwei Stunden annehmen konnte, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist. Es wurde auch eine Lösung von 20 mL Saccharose und 20 mL destilliertes Wasser bei 24,3 °C untersucht, um α_0 zu bestimmen. Folgende Messwerte wurden aufgenommen:

α_0 bei 24,3 °C	17,55
α_∞ bei 29,8 °C	-4,2

24,4 °C	
t in min	α
2	15,9
4	15,4
6	14,8
8	14,55
10	14,0

30,7 °C	
t in min	α
2	15,4
4	14,7
6	13,7
8	12,7
10	11,7

12	13,3
14	13,1
16	12,8
18	12,2
20	12,0
22	11,5
24	11,0
26	10,7
28	10,3
30	10,1

12	11,1
14	9,9
16	9,2
18	8,4
20	7,8
22	7,0
24	6,5
26	5,9
28	5,5
30	4,9

34,8 °C	
t in min	α
1,5	15,0
2	14,9
3	14,2
4	13,45
5	12,45
6	11,7
7	11,0
8	10,4
9	9,65
10	9,1
11	8,6
12	7,95
13	7,3
14	6,75
15	6,4
16	5,8
17	5,4
18	4,95
19	4,5
20	4,25

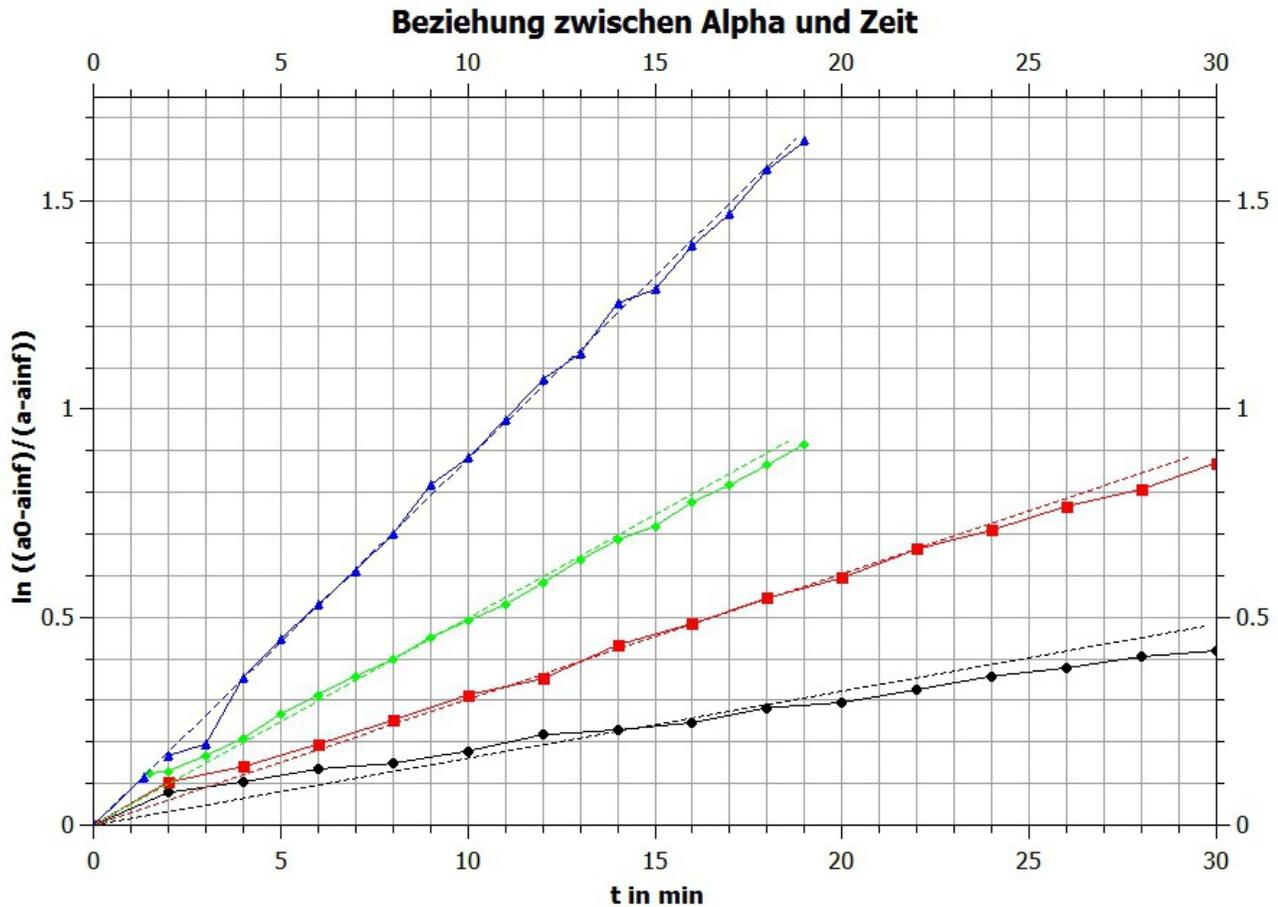
40,4 °C	
t in min	α
1,33...	15,2
2	14,2
3	12,7
4	11,05
5	9,7
6	8,6
7	7,6
8	6,6
9	5,4
10	4,8
11	4,0
12	3,25
13	2,8
14	2,0
15	1,8
16	1,2
17	0,8
18	0,3
19	0,0
20	-0,3

3. Auswertung

Nach Einsetzen der einzelnen α -Werte wurde das Ergebnis der Formel

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = k \cdot t$$

aufgetragen:



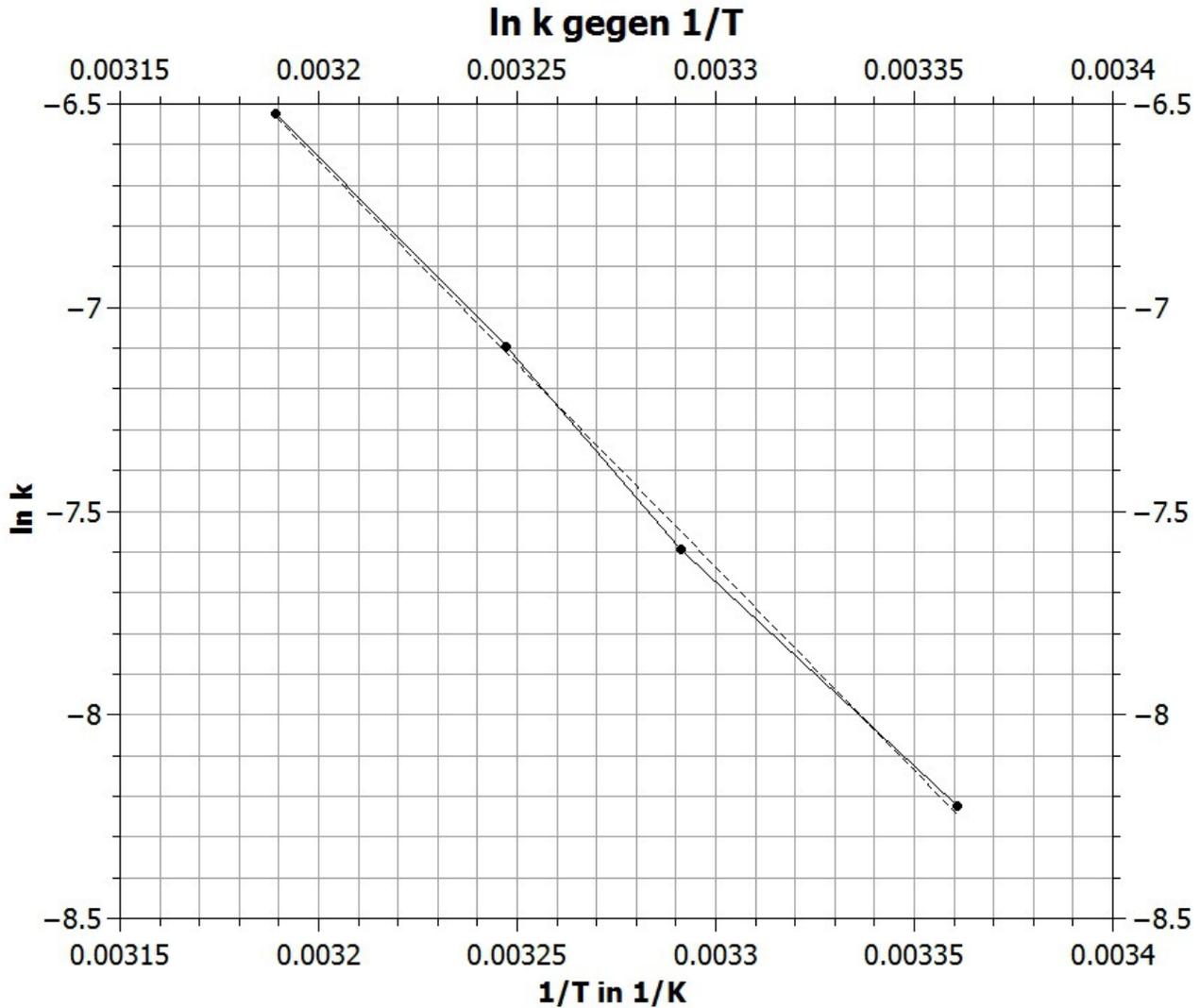
Daraus wurde jeweils eine Steigung abgelesen. Folgende Tabelle wurde erstellt:

Farbe	Temperatur in K	Steigung k in min ⁻¹	Steigung k in s ⁻¹
Schwarz	297,55	0,0161060087	2,6843·10 ⁻⁴
Rot	303,85	0,0302337683	5,0389·10 ⁻⁴
Grün	307,95	0,0497423767	8,2904·10 ⁻⁴
Blau	313,55	0,0879552819	1,4659·10 ⁻³

Durch Einsetzen dieser Werte in der Gleichung

$$\ln k = \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Und einer graphischen Auftragung mit einer eingezeichneten Ausgleichsgerade bekommt man folgenden Graph:



Die Ausgleichsgerade lautet $y = -9,9781258 \cdot 10^3 \cdot x + 2,5290389 \cdot 10^1$. Die Steigung beträgt dann genau:

$$-9,9781258 \cdot 10^3 \text{ K} = \frac{-E_A}{R}$$

$$E_A = 82,9627 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Und der Achsenabschnitt:

$$b = \ln A$$

$$A = 9,6267 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{s}}$$

Unsere Ergebnisse lauten also:

$$E_A = 82,9627 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$A = 9,6267 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{s}}$$

Die Literaturwerte lauten:

$$E_A = 109,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$A = 2,3549 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{s}}$$

Der prozentuale Unterschied ist also:

$$\Delta E_A = 24,03 \%$$

$$\Delta A = 17359,31 \%$$

4. Fehlerbetrachtung

Mögliche Fehlerquellen während des Versuches stammen hauptsächlich aus der Temperierung mit dem Thermostat, der leichte Schwankungen besitzt; aus der zeitlichen Verzögerung zwischen Anfang der Reaktion und erste Messung; und aus leichte optischen Fehlern bei der Ablesung von den α -Werten. Der große Unterschied in A lässt sich dadurch erklären, dass der Stoßfaktor A in dieser Reaktion exponentiell mit der Konzentration von Hydronium-Ionen steigt; mit einer höheren Konzentration an Hydronium-Ionen ist also der Stoßfaktor viel größer. Der relativ große Unterschied im E_A zum Literaturwert lässt sich dadurch erklären, dass es auch durch eine exponentielle Funktion beeinflusst wird, und deshalb kleine Fehlern sehr viel quantitativ ausmachen.

5. Verwendete Literatur

1. <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17228904>>, am 30. Januar 2016 um 16:27 besucht.
2. <<http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>>, am 30. Januar 2016 um 16:29 besucht.
3. <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp067061p>>, am 30. Januar 2016 um 16:29 besucht.
4. Pinheiro Torres, A., Oliveira, F. A. R., Silva, C. L. M., & Fortuna, S. P., 1994, 17(2), The influence of pH on the kinetics of acid hydrolysis of sucrose, *Journal of Food Process Engineering*. Seiten 191-208.