

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: W06	Version 2019 (051119)
Kurzbezeichnung: Rohrzucker	

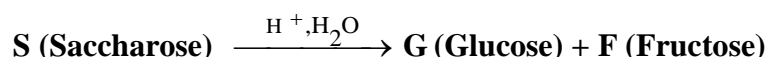
Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Inversion von Rohrzucker und deren Temperaturabhängigkeit

Aufgabenstellung

Der zeitliche Verlauf der Inversion einer Rohrzuckerlösung ist einmal bei 20 °C und zum anderen bei 31 °C aufzunehmen. Aus den Messwerten sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten inklusive der Messunsicherheiten zu bestimmen. Mit den Geschwindigkeitskonstanten ist die Aktivierungsenergie E_A der ARRHENIUS-Gleichung und deren Messunsicherheit zu errechnen.

Grundlagen

Bei der zu untersuchenden Reaktion entstehen aus Saccharose in einer durch Protonen katalysierten Hydrolyse Glucose und Fructose, ein Produktgemisch, das als Invertzucker bezeichnet wird:



Diese Reaktion verläuft, falls in verdünnter wässriger Lösung gearbeitet wird, als Reaktion pseudoerster Ordnung, da die Wasserkonzentration wegen des großen Überschusses konstant bleibt und auch die H^+ -Ionenkonzentration nicht verändert wird, denn H^+ nimmt als *Katalysator* an der Reaktion teil. Das differentielle Zeitgesetz lautet also:

$$\frac{dx}{dt} = k'[\text{S}] = -\frac{d[\text{S}]}{dt}$$

Das integrierte Zeitgesetz kann dann auf die Form gebracht werden:

$$\ln\left(\frac{[\text{S}]}{[\text{S}]_0}\right) = -k't \quad (1)$$

Die Reaktion wird über die Änderung der optischen Drehung verfolgt (zum Messprinzip s.u.).

Das ist möglich, weil Rohrzucker und die entstehende Glucose die Ebene des linear polarisierten Lichtes um einen bestimmten Winkel nach rechts, Fructose dagegen nach links dreht. Der Drehwinkel α solcher optisch aktiven Stoffe hängt bei gegebener Temperatur und Wellenlänge von ihrer Konzentration c und der Länge d des Lichtweges ab:

$$\alpha = \beta \cdot d \cdot c \quad (\beta: \text{stoffspezifische Drehung})$$

Damit ist der Drehwinkel eine konzentrationsproportionale Größe, und daher gilt der folgende Zusammenhang zwischen der Saccharosekonzentration und dem Drehwinkel:

$$\frac{[\text{S}]}{[\text{S}]_0} = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \quad (2)$$

($\alpha_0, \alpha_t, \alpha_\infty$: Messgröße (Drehwinkel) am Beginn, zum Zeitpunkt t und am Ende der Reaktion)

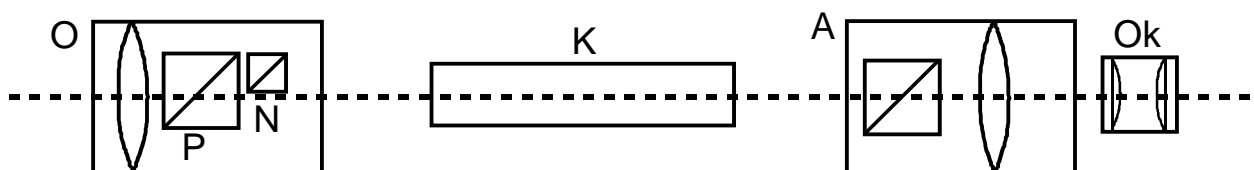
Gleichung 2 ermöglicht nun die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und deren Standardmessunsicherheiten durch lineare Regression aus Gleichung 1.

Da der Versuch bei zwei Temperaturen durchgeführt wird, ist auch die Ermittlung der Aktivierungsenergie möglich:

$$\begin{aligned} \ln k'_{T_2} &= \ln A - \frac{E_A}{RT_2} \\ - \\ \ln k'_{T_1} &= \ln A - \frac{E_A}{RT_1} \\ \hline E_A &= R \frac{\ln k'_{T_2} - \ln k'_{T_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \end{aligned} \quad (3)$$

Messprinzip

Der Drehwinkel wird mit einem Halbschattenpolarimeter bestimmt, das nach folgendem Prinzip arbeitet: Im Objektiv **O** (s. Skizze) des Gerätes ist ein NICOL'sches Prisma angebracht, das das halbe Gesichtsfeld bedeckt. Dadurch werden die Polarisations Ebenen der beiden durch die obere und untere Hälfte gelangenden Lichtstrahlen um einen kleinen Winkel gegeneinander gedreht. Durch den Analysator betrachtet, erscheinen die beiden Gesichtshälften nie vollkommen dunkel, sondern die eine der beiden ist stets heller. Bei zwei bestimmten um 90 °C verschiedenen Zwischenstellungen des Analysators jedoch verschwindet der Trennungsstrich der beiden Hälften, und das Gesichtsfeld ist gleichmäßig unvollständig verdunkelt oder erhellt. Auf diese Halbschatteneinstellung wird der Analysator **A** eingestellt.



P = NICOL'sches Prisma, K = Küvette mit Reaktionslösung, Ok = Okular.

Als Lichtquelle dient eine Natriumdampflampe, der eine Drosselspule vorgeschaltet ist. Das Einschalten der Lampe erfolgt durch Betätigen des an der Drossel angebrachten Schalters.

Mit der Messung kann nach einer Einbrenndauer der Lampe von ca. 20 Minuten (konstante Helligkeit) begonnen werden.

Vorbereitungsfragen

- Informieren Sie sich darüber, wie eine Noniusablesung erfolgt (vgl. Anhang).
- Informieren Sie sich über die Herleitung von Gleichung (2).
- Versuchen Sie, aus Gleichung (3) eine Beziehung für die Standardabweichung der Aktivierungsenergie E_{SEA} herzuleiten, in der außer den Geschwindigkeitskonstanten auch die Temperaturen mit einer Messunsicherheit, und zwar derselben, behaftet wären.

Durchführung

0. Kontrollieren, ob die Natriumdampfampe und der Thermostat eingeschaltet sind und letzterer auf die richtige Temperatur (T_1) eingestellt ist.

1. 16,9 g Zucker in einem kleinen Becherglas auf der Laborwaage einwiegen, mit Hilfe eines Trichters in einem 50ml-Maßkolben überführen, erst in Lösung bringen, dann genau auffüllen und gut vermischen, man erhält dann eine 30%ige Lösung.

2. In 3 Reagenzgläser je 10 ml Rohrzuckerlösung einfüllen (Abmessung mit dem 10ml-Standzylinder), in 3 weitere Reagenzgläser je 10 ml 2M Salzsäure einfüllen (Abmessung mit der Messpipette mit Saugkolben).

VOR DER WEITEREN VERSUCHSDURCHFÜHRUNG MACHE MAN SICH MIT DER ABLESUNG DES POLARIMETERS VERTRAUT! (Anleitung liegt beim Gerät, vgl. Anhang)

Zuerst wird die Ermittlung des Endwertes vorbereitet:

Ein 500ml Becherglas mit destilliertem Wasser (bis ca. 2 cm vom oberen Rand) füllen und auf das Keramikdrahtnetz auf dem Dreifuß setzen. Das Thermometer in das Becherglas stellen.

10 ml der Zuckerlösung in die 10 ml Säurelösung eingießen – also den Inhalt eines Reagenzglases in das andere - und nach Aufsetzen eines Stopfens gut (schlierenfrei) vermischen, anschließend in das Becherglas stellen. Gummistopfen nur locker aufsetzen!

Den Gasbrenner anzünden (nur mäßige Flamme einstellen!) und während der 1. Messreihe (etwa 1 Stunde) zur Einstellung des Endwertes die Temperatur des VE-Wassers bei ca. 70 °C (zwischen 65 und max. 75 °C) halten. (rechtzeitig Brenner entfernen!)

1. Messreihe:

(*) Dann wieder 10 ml der Zuckerlösung in die 10 ml Säurelösung eingießen – also den Inhalt eines Reagenzglases in das andere - und nach Aufsetzen eines Stopfens gut vermischen.

Vom Reaktionsgemisch sind ca. 10 ml mit Hilfe der Injektionsspritze abzunehmen und in die rohrförmige Messkammer („Zelle“), die durch Anschluss an den Thermostaten temperiert wird, blasenfrei einzufüllen, Beim Einfüllen in die Zelle darauf achten, dass möglichst schnell gearbeitet wird und sich keine Luftblasen im Strahlengang befinden. Dies lässt sich mehrmaliges Hin- und Herschwenken erreichen.

Die Zelle in das Polarimeter einsetzen und die Scharfeinstellung des Okulars vornehmen.

Den ersten Drehwinkel einstellen und ablesen. Der Zeitpunkt der ersten Ablesung ist der Anfangspunkt der Zeitmessung (Laboruhr über der Tür zum Vorbereitungsraum ablesen).

Der Drehwinkel α ist dann während des Experiments nachzustellen zu bestimmten Zeiten abzulesen, so dass eine Messreihe für folgende Zeiten erhalten wird:

0, 5, 10, 20, 30, 45, 60 min (Vergleiche Datenblatt!) (**)

Bestimmung des Endwertes α_∞

Nach Beendigung der ersten Messreihe den Thermostaten sogleich auf die **zweite Messtemperatur** einstellen (Taste T 2 am Bedienfeld des Thermostaten drücken und mit der

↓ - Taste zu bestätigen), die Messkammer entleeren (ein Seitenverschluss abdrehen) und mit destilliertem Wasser spülen. Nach dem Spülen muss die Messzelle wieder vollständig entleert und korrekt zusammgebaut sein!

Anschließend erfolgt die **Ermittlung des Endwertes α_{∞}** , wobei die Einstellung der zweiten Temperatur nicht abgewartet werden muss. Dazu die im Becherglas auf 70 °C gehaltene Lösung mit Hilfe der Injektionsspritze in die Messkammer füllen und deren Drehwinkel bestimmen.

(Ableseung nur richtig im Bereich von 15 ° bis -5°, z.B.: Ableseung 176,8° ergibt 176,8°-180°= -3,2°)

Die Messkammer wieder entleeren und spülen.

2. Messreihe

Sobald die zweite Temperatur erreicht ist, wird die zweite Messreihe analog zur ersten durchgeführt (*) und (**) erneut abarbeiten, wobei allerdings die folgenden Messzeiten benutzt werden: 0,5, 10, 20, 30, 40, 50 min. (Vergleiche Datenblatt!)

Vor dem Abschalten der Geräte am Thermostaten wieder die erste Temperatur T1 programmieren.

Die Zelle gründlich mit VE-Wasser spülen, vollständig entleeren und ablegen.

Gefahrstoffe und Gefahrenhinweise:

Beim Umgang mit der 2M Salzsäure besonders auf Augenschutz achten!

LITERATUR: C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, Kap. 7.2-7.4
Peter W. Atkins und Julio de Paula,
Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage,
WILEY-VCH Verlag 2008
E. Tombari, G. Salvetti, C. Ferrari, and G. P. Johari, J. Phys. Chem. B,
111(2007)496-501

Hinweise zur Versuchsauswertung

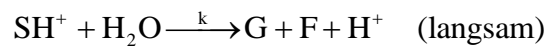
Die Geschwindigkeitskonstanten und deren Standardmessunsicherheiten (-abweichungen) sind für beide Temperaturen durch eine lineare Regression nach Gleichung (1) zu ermitteln, die Diagramme sind dem Protokoll beizufügen.

Die ARRHENIUS-Aktivierungsenergie ist nach Gleichung (3) zu berechnen, deren Standardmessunsicherheit durch Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes, wobei davon ausgegangen werden kann, dass die Standardmessunsicherheiten für die Temperatur zu vernachlässigen sind.

Nachbereitungsfragen

a) Berechnen Sie aus Ihren experimentellen Ergebnissen die Geschwindigkeitskonstante für 75 °C (Temperatur der Endwertbestimmung). Wie groß ist der unter diesen Bedingungen nach 60 min erreichte Rohrzucker-Umsatz?

b) Der Mechanismus der Rohrzuckerinversion besteht im Wesentlichen aus folgenden Teilschritten:



Außerdem gelten: $[G] + [S] \approx [S]_0$ und $[F] + [S] = [S]_0$.

Weisen Sie nach, dass das in den „Grundlagen“ formulierte Zeitgesetz aus diesem Mechanismus resultiert.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
x	Umsatzvariable
$k'_{(T)}$	Pseudogeschwindigkeitskonstante (bei Temperatur T)
t	Zeit
α	Drehwinkel
t	Zeit
A	präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gleichung
T	Kelvin-Temperatur
E_A	Aktivierungsenergie der Arrhenius-Gleichung
K	Gleichgewichtskonstante
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Anhang: Einstellen und Ablesen des Drehwinkels am Polarimeter

- Am kleinen Rändelring hinter dem Okular die Bildscharfe einstellen
- Am Handrad (rechts) den korrekten Drehwinkel einstellen:



Drehwinkleinstellung zu groß



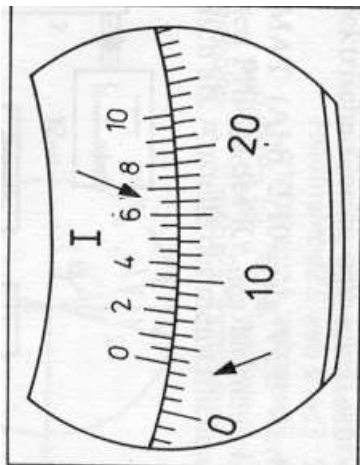
Drehwinkleinstellung korrekt



Drehwinkleinstellung zu klein

Die korrekte Einstellung erkennt man auch daran, dass schon bei einem geringfügigen Verstellen des Drehwinkels der hellere bzw. dunklere Balken in der Bildmitte sofort sichtbar wird.

Durch die rechte Messlupe am Okular kann der Drehwinkel abgelesen werden:



Am Nullpunkt des **Nonius** (linke Skale, die von 0-10 läuft) liest man auf der *rechten* Skale die Vorkommastelle ab - in der Abbildung also 3,...

Auf dem Nonius sucht man nun bei 0 beginnend den *ersten* Teilstrich auf, der mit einem beliebigen Teilstrich der rechten Skale übereinstimmt - in der Abbildung ist der Teilstrich 6. Dies ergibt die Nachkommastelle. Das Ergebnis der Ablesung beträgt somit 3,6 °.

Bei einem Drehwinkel unter 0° werden 180° vom Ablesewert (z. B. 175,6°) subtrahiert, also negative Werte errechnet.

Für die Rohrzuckerinversion gilt: Es sind nur Ablesungen im Bereich von 15° bis -5° (175°) zu erwarten.

Übung in Physikalischer Chemie (B.Sc.)

Datenblatt: Rohrzuckerinversion

Gruppe:.....

Datum:.....

Anmeldung nicht vergessen!

Aufgabenstellung: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Rohrzuckerinversion für 20 °C und 31 °C sind zu bestimmen.

T₁ = K

t in min	α_t in °	$[S]/[S]_0 = (\alpha_t - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$
0	$\alpha_0 =$	1
5		
10		
20		
30		
45		
60		

$\alpha_\infty =$

T₂ = K

t in min	α_t in °	$[S]/[S]_0 = (\alpha_t - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$
0	$\alpha_0 =$	1
5		
10		
20		
30		
40		
50		

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!