

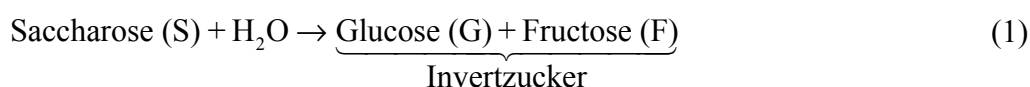
# Aktivierungsenergie

## Abstract

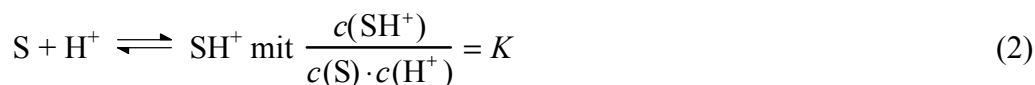
The inversion reaction of saccharose is monitored via the optical activity of the solution. The activation energy and frequency factor are determined via the Arrhenius relation from temperature dependent measurements.

## 1 Theoretische Grundlagen

Die Inversionsreaktion von Rohrzucker (Saccharose)



wird durch Protonen katalysiert. Die katalytische Wirkung liegt in der Anlagerung eines Protons an die Bindungsstelle von Glucose und Fructose, an der dann der Bindungsbruch erfolgt (Zuckerspaltung). Diese gegenüber der eigentlichen Inversion (Spaltungsreaktion) sehr schnell verlaufende Anlagerung kann als vorgelagertes Gleichgewicht



betrachtet werden, wobei  $c(\text{S})$ ,  $c(\text{H}^+)$ ,  $c(\text{SH}^+)$  die Konzentrationen an Saccharose, Protonen und protonierter Saccharose sind. Die langsame Weiterreaktion erfolgt gemäß



mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dc(\text{SH}^+)}{dt} = -\frac{dc(\text{S})}{dt} = k' \cdot c(\text{SH}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \quad (4)$$

Das Wasser liegt bei verdünnten Lösungen in großem Überschuss vor. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration kann daher als konstant angesehen werden und wird in eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k'' = k' \cdot c(\text{H}_2\text{O})$  mit einbezogen. Zusammen mit Gleichung (2) ergibt sich:

$$-\frac{dc(\text{S})}{dt} = k'' \cdot c(\text{SH}^+) = k'' \cdot K \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}). \quad (5)$$

Die Hydroniumionen sind nur katalytisch wirksam, so dass auch  $c(\text{H}^+)$  während der Reaktion konstant ist. Somit folgt mit  $k = k'' \cdot K \cdot c(\text{H}^+)$

$$-\frac{dc(\text{S})}{dt} = k \cdot c(\text{S}). \quad (6)$$

Hieraus folgt durch Integration mit  $c(S) = c_0(S)$  für  $t = 0$ :

$$\ln \frac{c_0(S)}{c(S)} = k \cdot t \quad (7)$$

Zur Verfolgung der Reaktion wird die Änderung der optischen Drehung ausgenutzt. Wässrige Lösungen von natürlichem Rohrzucker sind optisch rechtsdrehend, d.h. die Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes wird, wenn man der Lichtquelle entgegenblickt, um einen bestimmten Winkel nach rechts gedreht. Die entstehende Glucose dreht ebenfalls nach rechts, Fructose dagegen nach links. Insgesamt ändert sich dadurch während der Reaktion der Winkel der optischen Drehung. Der Drehwinkel  $\alpha$  eines drehenden Stoffes hängt bei gegebener Temperatur und Wellenlänge von der Länge  $d$  des Lichtweges und der Konzentration  $c$  des Stoffes ab. Es gilt

$$\alpha = \beta \cdot c \cdot d, \quad (8)$$

wobei  $\beta$  die spezifische Drehung ist. Während der Inversionsreaktion nimmt die Konzentration an Saccharose  $c(S)$  ab und die an Invertzucker  $c(I)$  zu. Zur Zeit  $t$  erhält man bei Konzentrationen  $c(S)$  an Saccharose und  $c(I) = c_0(S) - c(S)$  an Invertzucker für den Drehwinkel.

$$\alpha = (\beta_s \cdot c(S) + \beta_I \cdot c(I)) \cdot d = ((\beta_s - \beta_I) \cdot c(S) + \beta_I \cdot c_0(S)) \cdot d, \quad (9)$$

wobei  $c_0(S)$  die Einwaagekonzentration,  $\beta_s$  bzw.  $\beta_I$  die spezifische Drehung von Saccharose bzw. Invertzucker ist. Daraus folgt:

$$c(S) = \frac{\alpha - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}{(\beta_s - \beta_I) \cdot d} \quad \text{bzw.} \quad c_0(S) = \frac{\alpha_0 - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}{(\beta_s - \beta_I) \cdot d} \quad \text{für } t = 0, \quad (10)$$

so dass

$$\frac{c_0(S)}{c(S)} = \frac{\alpha_0 - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}{\alpha - \beta_I \cdot c_0(S) \cdot d}. \quad (11)$$

Aus (9) folgt für  $t \rightarrow \infty$  und  $c(S) \rightarrow 0$

$$\beta_I \cdot c_0(S) \cdot d = \alpha_\infty. \quad (12)$$

Damit erhält man aus (7), (10) und (12)

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty} = k \cdot t. \quad (13)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  kann nach dieser Beziehung aus den Drehwinkelablesungen während der Reaktion  $\alpha(t)$  berechnet werden.

Die so bestimmte Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion hängt stark von der Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit wird von der Arrheniusschen Beziehung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (14)$$

bzw. integriert

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (15)$$

beschrieben, wobei  $E_A$  die Aktivierungsenergie ist und  $A$  der präexponentielle Faktor (siehe auch: „Grundbegriffe der Reaktionskinetik“). Durch Logarithmieren der Gleichung (15) ergibt sich

$$\ln k = \underbrace{-\frac{E_A}{R}}_{\text{Steigung}} \cdot \frac{1}{T} + \underbrace{\ln A}_{\text{Achsenabschnitt}} \quad (16)$$

Bestimmt man  $k$  bei verschiedenen Temperaturen und trägt  $\ln k$  in Abhängigkeit von  $1/T$  auf, so erhält man eine Gerade, falls Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor nicht von der Temperatur abhängen.

## 2 Aufgabenstellung

Es ist die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Rohrzuckerinversion bei vier Temperaturen und einer Protonenkonzentration  $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/l}$  zu messen. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor sollen ermittelt werden.

## 3 Versuchsausführung

Zur Bestimmung des Drehwinkels der optisch aktiven Zuckerlösungen wird hier ein **Halbschattenpolarimeter** verwendet. In dem Polarimeter ist zwischen Polarisator und Analysator ein Plättchen H aus optisch drehendem Material eingefügt, das die Ebene des von P durchgelassenen Lichtes um einen kleinen Winkel  $\gamma$  dreht. Dies geschieht nur mit dem Licht, das die Anordnung rechts der optischen Achse durchstrahlt. Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau eines Halbschattenpolarimeters; in Abb. 2 ist dargestellt, wie das Gesichtsfeld des Beobachters aussieht, wenn keine Probe im Strahlengang ist. Steht die Durchlassrichtung von A senkrecht zu der von P, so ist das linke Gesichtsfeld völlig dunkel und das rechte schwach erleuchtet. Wenn man A um den Winkel  $\gamma$  dreht, so ist das rechte Gesichtsfeld völlig dunkel und das linke schwach erleuchtet. In der Zwischenstellung (bei  $\gamma/2$ ) erscheinen beide Hälften gleich hell bzw. gleich dunkel (Nullstellung). Bringt man eine Probe in die Anordnung, die die Ebene des Lichtes um einen Winkel  $\alpha$ , dreht, so muss der Analysator um eben diesen Winkel gedreht werden, damit wieder Halbschatten beobachtet wird.

Die hier verwendete Natriumlampe benötigt eine Einbrennzeit von ca. 15 min.

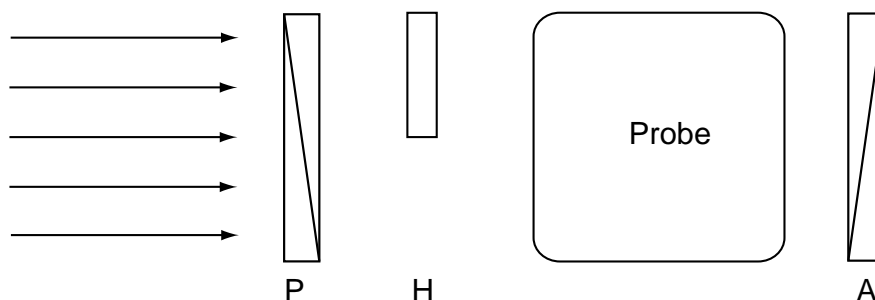


Abb. 1: Polarimeter mit Halbschatteneinrichtung **H**, Polarisator **P**, Analysator **A**.

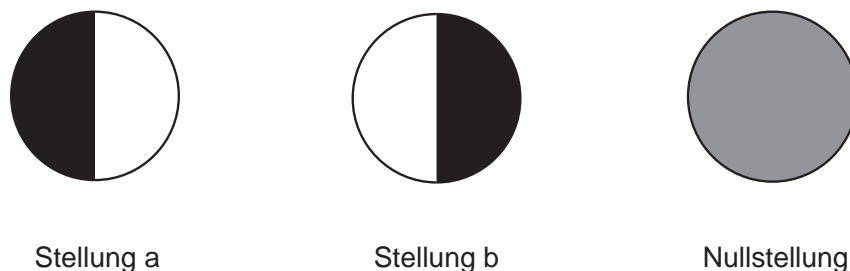


Abb. 2: Gesichtsfeld im Halbschattenpolarimeter.

Die Reaktionslösungen (2 M HCl, Saccharoselösung), stehen aus. Der Versuchsaufbau besteht aus einem Thermostaten zur Temperierung der Versuchslösungen und der Reaktionsküvette sowie einem Halbschattenpolarimeter, in welches die Reaktionsküvette während der Reaktion eingebracht wird. Bei allen Teilversuchen ist darauf zu achten, dass die Küvette mit der Reaktionslösung vorgespült werden muss und absolut luftblasenfrei zu füllen ist.

Zunächst wird der für die Berechnungen benötigte  $\alpha_0$ -Wert bestimmt. Hierzu werden 20 ml Saccharoselösung mit 20 ml destilliertem Wasser gut vermischt, in die Küvette eingebracht, in der Küvette auf 25 °C temperiert und der Drehwinkel bestimmt.

Anschließend werden die Messungen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion durchgeführt. Die vier Versuchstemperaturen sollen möglichst äquidistant zwischen 25 °C und 40 °C liegen. Sie werden durch Drehen des kleinen Magneten am Kontaktthermometer des Thermostaten eingestellt. Rohrzuckerlösung und Salzsäure sind vor dem Zusammengeben getrennt in zwei Reagenzgläsern, die in den Thermostaten gehängt werden, auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Ist die jeweilige Reaktionstemperatur erreicht (thermische Trägheit des Systems beachten), werden je 20 ml der Lösungen den Reagenzgläsern entnommen und beim Vermischen gut umgerührt. Möglichst zeitgleich mit dem Vermischen wird die Stoppuhr gestartet ( $t = 0$ ). Bei jeder Temperatur soll nun über einen Zeitraum von mindestens 20 Minuten jede Minute ein Messwert abgelesen werden.

Zur Bestimmung des Endwertes  $\alpha_{\infty}$  der Drehung nach vollständigem Reaktionsablauf wird die letzte der vier Reaktionslösungen (somit die der höchsten Temperatur) nach Beendigung der zwanzigminütigen Messwertaufnahme in der Küvette für mindestens 15 Minuten auf 70 °C erwärmt. Anschließend wird bei einer Temperatur von ca. 30-35 °C der Drehwinkel bestimmt.

#### 4 Versuchsauswertung

Aus dem zeitlichen Verlauf der optischen Drehung bei der Inversion ermittelt man durch graphische Auftragung gemäß Gleichung (13) ( $\ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty})/(\alpha - \alpha_{\infty})$  über  $t$ ) bei den vier Messtemperaturen die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt man durch eine Auftragung gemäß der Arrheniusgleichung (s. Gleichung (16),  $\ln k$  vs.  $1/T$ ) die Aktivierungsenergie und den präexponentielle Faktor.

