

Versuch 32: Rohrzuckerinversion

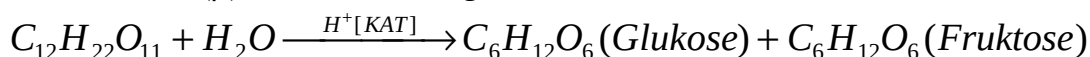
Aufgabenstellung

Es soll die spezifische Drehung $[\alpha]_D^T$ einer Rohrzuckerlösung bei drei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Aus diesen Daten werden die Geschwindigkeitskonstante k_T der Hydrolyse, sowie die Aktivierungsenergie E_a und der Häufigkeitsfaktor A der Reaktion bestimmt.

Theorie

Weist ein Molekül weder Symmetriezentren, noch ein Inversionszentrum auf, so ist es in der Lage, die Ebene linear polarisierten Lichts um einen bestimmten Winkel α zu drehen. Der Betrag der Drehung hängt dabei von der Konzentration c der Lösung, sowie der Länge der betrachteten Flüssigkeitssäule l ab. Aus dem gemessenen Drehwinkel läßt sich damit der sogenannte spezifische Drehwinkel $[\alpha]_D^T$ berechnen.

Wird Rohrzucker (Saccarose) mit einer wässrigen Säurelösung versetzt, so wird er in (β)-D-Glukose sowie (β)-D-Fruktose zerlegt:



Die Saccarose weist einen positiven, die Endprodukte dagegen einen negativen Drehwinkel auf, weshalb man von einer Rohrzuckerinversion spricht. Für die Abnahme an Rohrzucker gilt:

$$-\frac{dc_s}{dt} = k_T \cdot c_s \cdot c_{H_2O} \cdot c_H +$$

Da die Konzentration an Wasser aber praktisch unverändert bleibt (großer Überschuß des Lösungsmittels) und die Protonen nur als Katalysator fungieren, kann die Reaktionsgleichung vereinfacht werden, was eine Reaktion pseudo-erster Ordnung ergibt.:

$$-\frac{dc_s}{dt} = k_T \cdot c_s$$

Durch Messung des Drehwinkels kann also die Konzentrationsabnahme verfolgt werden ($\Rightarrow$ Polarimetrie).

Durch Integration obiger Gleichung und Einsetzen von Drehwinkeln statt Konzentrationen erhält man:

$$-\frac{dc_s}{dt} = kc_s$$

$$-\frac{1}{dt} = k \frac{c_s}{dc_s}$$

$$-dt = \frac{1}{k} \frac{1}{c_s} dc_s$$

$$-k \int_0^t dt = \int_{c_s 0}^{c_s t} \frac{1}{c_s} dc_s$$

$$-kt = \ln c_s \Big|_{c_s 0}^{c_s t} = \ln \left(\frac{c_s t}{c_s 0} \right)$$

$$e^{-kt} = \frac{c_s t}{c_s 0} \rightarrow c_s t = c_s 0 e^{-kt}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_s t}{c_s 0} \right) \xrightarrow{\text{Nullpunktgleich}} \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right)$$

α_∞ = Drehwinkel nach vollständiger Hydrolyse

α_0 = Drehwinkel zur Zeit t=0

α_t = Drehwinkel zur Zeit t

Durch Umformen ergibt sich:

$$-\ln(a_t - a_\infty) = kt - \ln(a_0 - a_\infty)$$

(vgl. $y = ax + b$)

Trägt man also $-\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ gegen t auf, so erhält man als Steigung k.

Die Konstante k ist temperaturabhängig, was durch die Arrheniusgleichung beschrieben wird:

$$k_T = Ae^{-E_A / RT}$$

$$\ln(k_T) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad \text{wobei } \ln(A) \text{ der Achsenabschnitt und } -E_A/R \text{ die Steigung ist.}$$

$$\ln(k_T) = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

A = Häufigkeitsfaktor

E_a = Aktivierungsenergie

Trägt man $1/T$ gegen $\ln(k_T)$ auf, so kann aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Häufigkeitsfaktor A bestimmt werden. (siehe Aufgabe 3)

Versuchsdurchführung

Die Messungen erfolgen bei drei Temperaturen: 15°C, 25°C und 35°C.

Es werden 15g Rohrzucker in 100ml Wasser gelöst. Für jede Messung werden vortemperiert 10ml Lösung und 10ml 2n Salzsäure zusammengegeben. Im Verlauf von 20 min wird dann die Änderung des Drehwinkels beobachtet.

α_0 , d.h. der Drehwinkel der reinen Rohrzuckerlösung wird einmalig bei 25°C gemessen.

α_∞ , d.h. der Drehwinkel nach vollständiger Hydrolyse wird bestimmt, indem man eine mit Säure versetzte Rohrzuckerlösung mindestens 5 min auf 70°C erhitzt und anschließen zur Messung des Drehwinkels wieder auf 25°C herunterkühlt.

Auswertung

1. Berechnung der spezifischen Drehung bei 25°C: $[a]_D^T = \frac{100a_0}{cl}$

α_0 (= gemessener Drehwinkel) = 9,518°

l = optische Länge des Polarimeterrohres = 1

c = Konzentration (g/100ccm) = 15

(D => Messung mit der Natrium D-Linie)

$$\rightarrow [a]_D^{25} = \frac{9,518^\circ \cdot 100}{1 \cdot 15} = 63,45^\circ \quad \text{Literaturwert(OC II Skript) } 66,5^\circ$$

2. Bestimmung von k_T bei 15, 25 und 35°C

$\alpha_\infty = -1,290^\circ$

T=25°C

T=35°C

T=15,5°C

t[min]	α [Grad]	$-\ln(\alpha - \alpha_\infty)$	t[min]	α [Grad]	$-\ln(\alpha - \alpha_\infty)$	t[min]	α [Grad]	$-\ln(\alpha - \alpha_\infty)$
0	4,550	-1,7647308	0	4,356	-1,73094733	0	4,697	-1,78959045
1	4,488	-1,7540576	1	4,095	-1,68361731	1	4,678	-1,78641186
2	4,412	-1,74081699	2	3,834	-1,63393538	2	4,660	-1,78339122
3	4,337	-1,72757644	3	3,590	-1,58514522	3	4,641	-1,78019283
4	4,261	-1,71397809	4	3,348	-1,53428324	4	4,617	-1,77613809
5	4,192	-1,70147000	5	3,129	-1,48591343	5	4,601	-1,77342576
6	4,119	-1,68806423	6	2,925	-1,43864959	6	4,579	-1,76968426
7	4,043	-1,67391393	7	2,723	-1,38953909	7	4,562	-1,76678348
8	3,978	-1,66165078	8	2,532	-1,34077385	8	4,538	-1,76267389
9	3,907	-1,64808154	9	2,367	-1,29664314	9	4,518	-1,75923628
10	3,837	-1,63452069	10	2,183	-1,24501877	10	4,499	-1,75595957

(t(0) bezeichnet den Anfang der Messung, nicht den Beginn der Reaktion, da man etwas Zeit benötigt, um die Lösung in die Polarimeterrohre zu füllen.)

Fehlerberechnung über Standardabweichung:

R= Korrelationskoeffizient

N = Zahl der (Meß)Punkte

SD = Standardabweichung

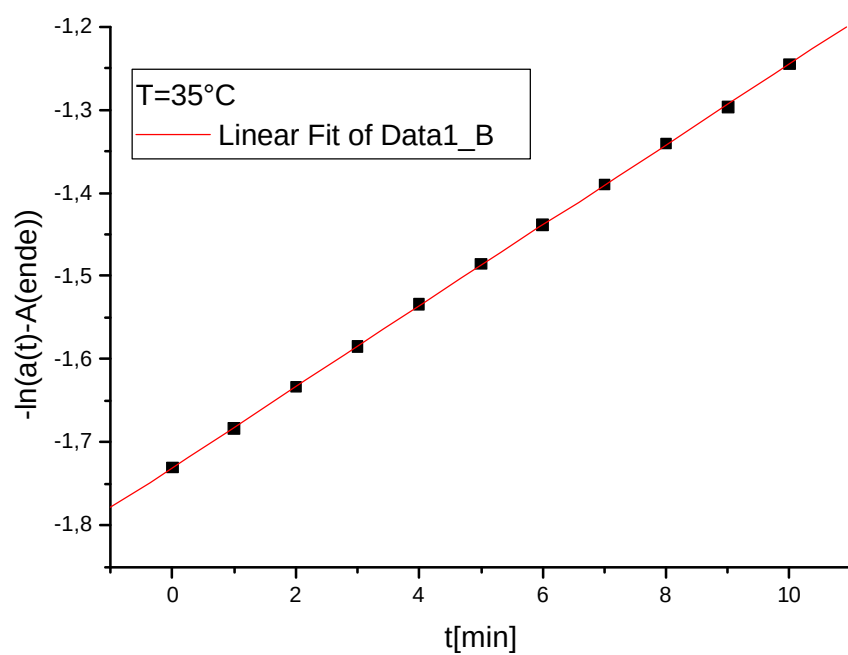
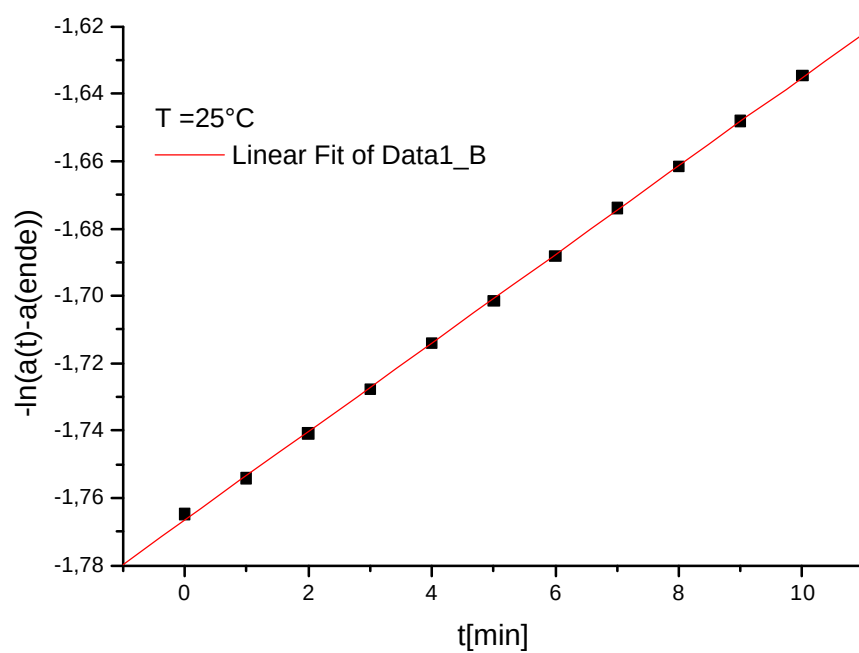
P=Wahrscheinlichkeit, das R=0

Linear Regression T=25°C

$$Y = A + B \cdot X$$

Parameter	Value	Error
A	-1,76652	4,46281E-4
B	0,01314	7,54352E-5

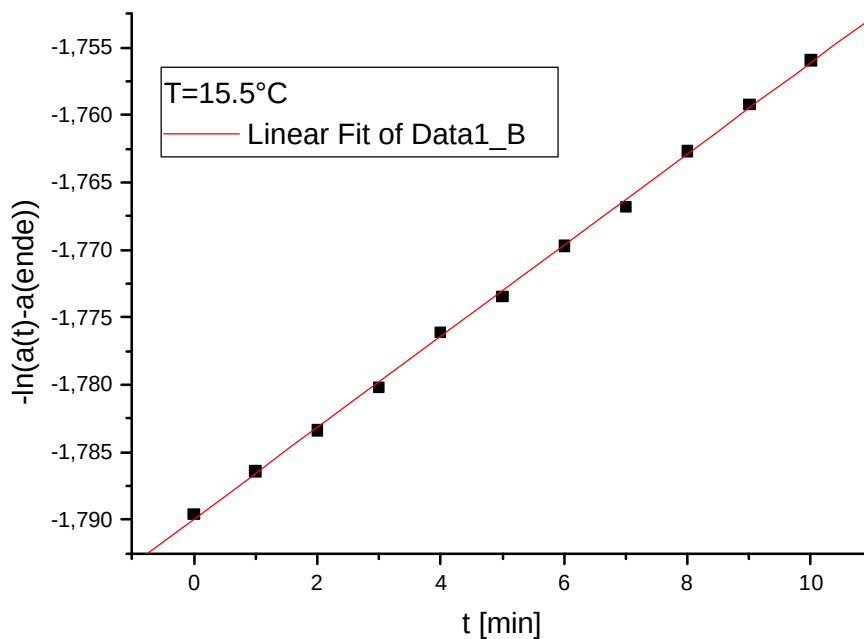
R	SD	N	P
0,99985	7,91171E-4	11	<0.0001



Linear Regression $T=35^\circ\text{C}$

$$Y = A + B \cdot X$$

Parameter	Value	Error		
A	-1,73058	9,11461E-4		
B	0,04858	1,54065E-4		
R	SD	N	P	
0,99995	0,00162	11	<0.0001	



Linear Regression for Data1_B:
Y = A + B * X

Parameter	Value	Error
A	-1,78997	1,86828E-4
B	0,00338	3,15796E-5
R	SD	N
0,99961	3,3121E-4	11
<0.0001		

Daraus Resultieren folgende Geschwindigkeitskonstanten

$$k_T(25^\circ\text{C}) = 0,01314 \text{ min}^{-1} = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_T(35^\circ\text{C}) = 0,04858 \text{ min}^{-1} = 8,097 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_T(15,5^\circ\text{C}) = 0,00338 \text{ min}^{-1} = 5,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

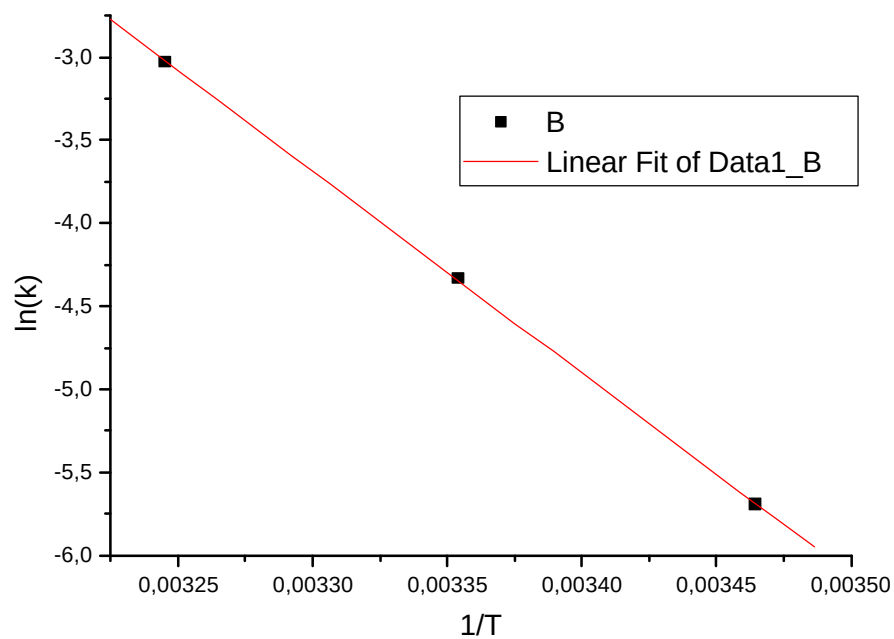
Die Reaktion ist definitiv erster Ordnung, da sich sonst bei der Verwendeten Auftragung der Daten keine Gerade ergeben hätte. Die Werte liegen sehr gut an der Regressionslinie.

3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Wie bereits im Theorieteil gezeigt gilt

$$\ln(k_T) = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln(A)$$

Es wird $1/T$ gegen $\ln(k_T)$ aufgetragen, wobei die Steigung der Geraden $-E_A/R$ und der Achsabschnitt $\ln(A)$ entspricht.



Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B \cdot X$$

Parameter **Value** **Error**

A	36,43734	0,30234
B	-12158,80939	90,09823

R	SD	N	P
-0,99997	0,01397	3	0,00472

$$BR = -E_A = -12158,8 \cdot 8,314 = -101,08 \frac{kJ}{mol}$$

$$\ln(A) = A \rightarrow e^{36,43734} = A = 6,676 \cdot 10^{15}$$

4. Zeit für 99%igen Umsatz des Rohrzuckers

$$c(t) = 0,01$$

$$c(0) = 1$$

$$c(t) = c(0)e^{-kt}$$

$$\ln(c(t)) = \ln(c(0)) - kt$$

$$\ln(0,01) = -kt$$

$$\frac{\ln(0,01)}{-k} = t = \frac{-4,60517}{-0,04858} = 94,79 \text{ min} \approx 1h,35 \text{ min}$$