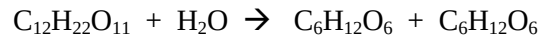


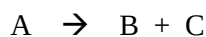
32. Rohrzuckerinversion

Es soll die Kinetik der folgenden Reaktion untersucht werden:



Es handelt sich hierbei um einer Reaktion pseudo-erster-Ordnung, da zwar als Reaktionspartner Wasser mit im Spiel ist, dieses jedoch, da es gleichzeitig Lösungsmittel ist, in einem sehr hohen Überschuss vorliegt, so dass seine Konzentration als konstant angesehen werden kann. Zudem erfolgt die Reaktion unter Säurekatalyse, die Konzentration des Katalysators ändert sich jedoch ebenfalls nicht, da er aus jedem Reaktionsschritt unverändert wieder hervorgeht.

Demnach kann man für die weiteren Untersuchungen die Reaktion als simplen Zerfall eines Moleküls A in die Teile B und C annehmen:



Stellt man für diese Reaktionsgleichung die Kinetik auf, so ergibt sich:

$$-d c(\text{A}) / dt = k \cdot c(\text{A})$$

Durch Trennung der Variablen und Integration in den Grenzen $c(\text{A})_0$ (Ausgangskonzentration) und $c(\text{A})$ (momentane Konzentration) sowie $t_0=0$ bis t (Start zur Zeit $t=0$ bis zur Zeit t) ergibt sich folgende Formel:

$$\ln [c(\text{A})/c(\text{A})_0] = -k \cdot t$$

Zur Untersuchung der Konzentration der Lösung bietet sich eine einfache Möglichkeit: Invertzucker, also das entstehende Zuckergemisch, dreht die Ebene von polarisiertem Licht in genau die entgegengesetzte Richtung wie die am Anfang vorliegende Saccharose. Bei vollständig abgelaufener Reaktion lässt sich somit ein Drehwinkel α_e bestimmen, der nur von der optischen Aktivität der Edukte herrührt. Bestimmt man zudem den Drehwinkel α_0 für reine Saccharose, so kann man die Veränderung zwischen diesen Winkeln verfolgen. Der jeweilig gemessene Winkel α_t gibt dann Auskunft über die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zum Zeitpunkt der Messung. Da die optische Drehung direkt proportional zur Konzentration des Stoffes ist lässt sich für die Saccharosekonzentration schreiben:

$$c(\text{A})_0 = (\alpha_t - \alpha_e)$$

$$c(\text{A}) = (\alpha_0 - \alpha_e)$$

Die obige Gleichung ergibt sich dann zu:

$$\begin{aligned} \ln [(\alpha_t - \alpha_e) / (\alpha_0 - \alpha_e)] &= -k \cdot t \\ \ln (\alpha_t - \alpha_e) &= \ln (\alpha_0 - \alpha_e) - kt \end{aligned}$$

Durch eine Auftragung von $\ln (\alpha_t - \alpha_e)$ gegen t lässt sich also die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmen.

Mit der von Arrhenius aufgestellten Gleichung lassen sich bei temperaturabhängiger Messung der Geschwindigkeitskonstanten die Faktoren A (Häufigkeitsfaktor, gibt die Menge aller stattfindenden Stöße an) sowie die Aktivierungsenergie für die Reaktion bestimmen:

$$k_T = A \cdot \exp(-E_A/RT)$$

Durch Umstellen der Formel zu

$$\ln k_T = -(E_A/R) \cdot 1/T + \ln A$$

sieht man, dass eine Auftragung im Diagramm $\ln(k_T)$ gegen $1/T$ als Steigung die Aktivierungsenergie durch die Gaskonstante und für den y-Achsenabschnitt den Logarithmus des Faktors A auswirft.

Messprotokoll:

Die Bestimmung des Drehwinkels bei 25°C ergab: $\alpha_0(25) = 9,548$

t/min	$\alpha(16)^\circ$	$\alpha(25)^\circ$	$\alpha(35)^\circ$
1,5	4,662	4,623	4,432
2	4,65	4,587	4,297
3	4,622	4,51	4,036
4	4,6	4,439	3,784
5	4,578	4,366	3,542
6	-	4,289	3,315
6,25	4,55	-	-
7	4,535	4,232	3,092
8	4,514	4,178	-
8,17	-	-	2,855
9	4,492	4,13	2,7
10	4,471	4,09	2,517
∞	-1,61	-1,369	-1,115

Hierbei sind alle Werte mit einem Fehler von ca. $\pm 0,003^\circ$ behaftet. Der Wert für $t=\infty$ bei 35°C schwankte zwischen $-1,080^\circ$ und $-1,150^\circ$, ist also mit einem Fehler von $\pm 0,035$ behaftet. Der Fehler bei der Zeitmessung wird mit $\pm 0,5s$ angenommen, also $\pm 0,008min$.

Für die Fehlerbestimmung ergibt sich daraus, dass nur der Fehler der Winkelmessung für $t=\infty$ bei 35°C so gross ist, dass er im weiteren berücksichtigt wird, da die anderen Fehler im Bereich von $\times 10^{-4}$ bezogen auf die Messwerte liegen.

Ein weiterer Fehler, der sich allerdings nicht quantifizieren lässt ergibt sich daraus, dass die Messung des Drehwinkels α_0 für die Temperaturen 16°C und 35°C unterlassen wurden und somit die Temperaturabhängigkeit des Bezugsdrehwinkels nicht berücksichtigt wurde.

Allerdings bezieht sich der Fehler nur auf den y-Achsenabschnitt der Geraden und verschiebt sie somit nach oben oder unten, die Steigung bleibt hiervon unbeeinflusst.

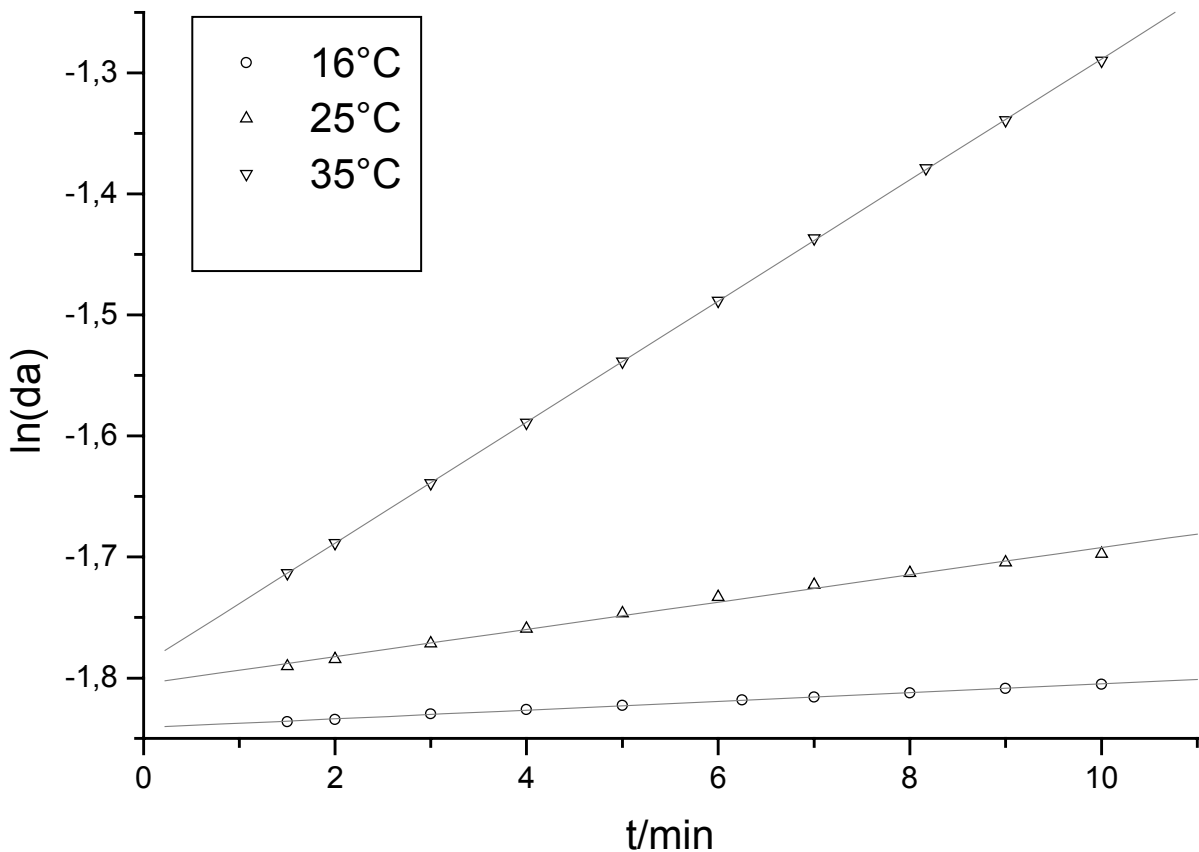
Die Auswertung der Messdaten ergibt folgendes:

t/min	a(16)	da=(a(t)-a(unendl))	Fehler da	neg. ln von da	Fehler ln(da)
1,5	4,662	6,272	0,004	-1,836095283	0,000675792
2	4,65	6,26	0,004	-1,834180185	0,000677087
3	4,622	6,232	0,004	-1,829697309	0,000680128
4	4,6	6,21	0,004	-1,826160896	0,000682537
5	4,578	6,188	0,004	-1,822611933	0,000684963
6,25	4,55	6,16	0,004	-1,818076778	0,000688075
7	4,535	6,145	0,004	-1,815638743	0,000689754
8	4,514	6,124	0,004	-1,812215478	0,000692118
9	4,492	6,102	0,004	-1,808616586	0,000694613
10	4,471	6,081	0,004	-1,805169156	0,000697011

t/min	a(25)	da=(a(t)-a(unendl))	Fehler da	neg. ln von da	Fehler ln(da)
1,5	4,623	5,992	0,004	-1,790425246	0,00070736
2	4,587	5,956	0,004	-1,784399115	0,000711634
3	4,51	5,879	0,004	-1,771386679	0,000720951
4	4,439	5,808	0,004	-1,759236278	0,000729761
5	4,366	5,735	0,004	-1,746587751	0,000739047
6	4,289	5,658	0,004	-1,733070473	0,000749101
7	4,232	5,601	0,004	-1,722945153	0,000756721
8	4,178	5,547	0,004	-1,713257241	0,000764085
9	4,13	5,499	0,004	-1,704566258	0,000770752
10	4,09	5,459	0,004	-1,697265623	0,000776398

t/min	a(35)	da=(a(t)-a(unendl))	Fehler da	neg. ln von da	Fehler ln(da)
1,5	4,432	5,547	0,035	-1,713257241	0,006307809
2	4,297	5,412	0,035	-1,68861871	0,006464647
3	4,036	5,151	0,035	-1,639190871	0,006791099
4	3,784	4,899	0,035	-1,589031103	0,007139183
5	3,542	4,657	0,035	-1,538371464	0,007508779
6	3,315	4,43	0,035	-1,488399584	0,007892026
7	3,092	4,207	0,035	-1,436749805	0,008308625
8,17	2,855	3,97	0,035	-1,378766095	0,008802454
9	2,7	3,815	0,035	-1,338940665	0,009158457
10	2,517	3,632	0,035	-1,289783461	0,009617698

Daraus ergeben sich folgende Graphen:



Man erkennt, dass die Abweichung der Messwerte von der Ausgleichsgeraden einen grösseren Fehler verursachen als die oben beschriebene Fehlerbehaftung der Messwerte selber. Es wird der Fehler der Geradensteigung als Fehler der Geschwindigkeitskonstanten angenommen. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned}k(16^{\circ}\text{C}) &= 0,00161 \pm 4,26 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1} \\k(25^{\circ}\text{C}) &= 0,05016 \pm 6,12 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\k(35^{\circ}\text{C}) &= 0,01125 \pm 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

In SI – Einheiten lauten die Konstanten:

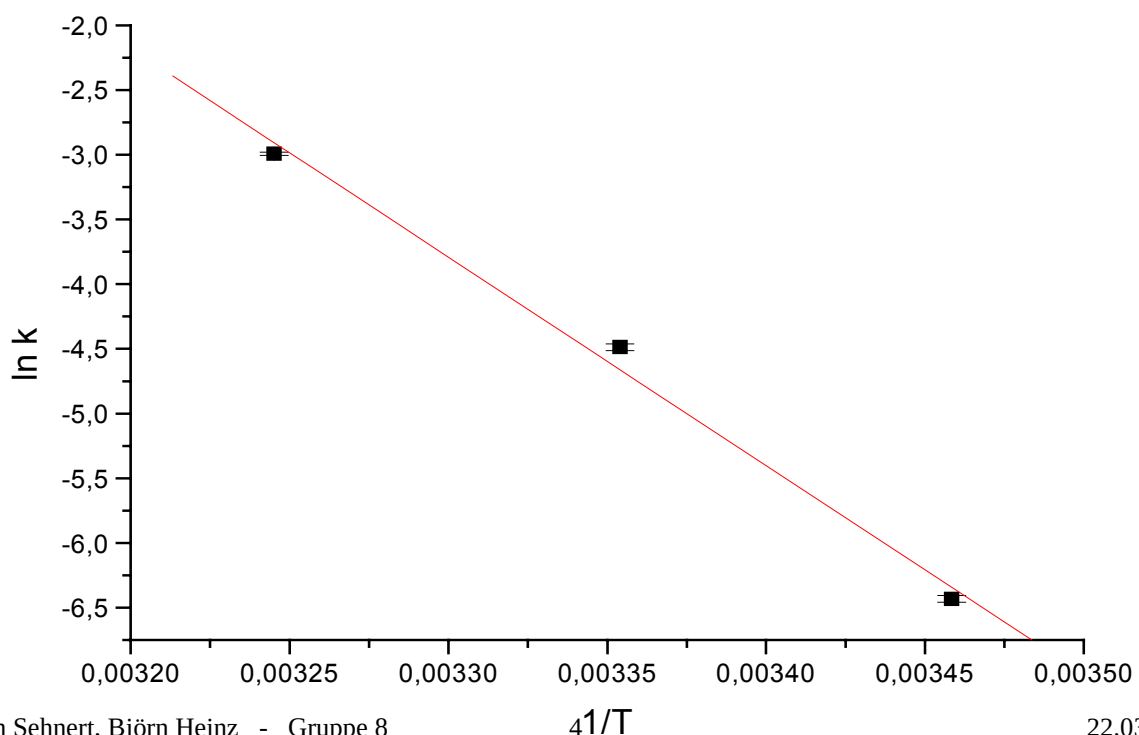
$$\begin{aligned}k(16^{\circ}\text{C}) &= 2,6833 \cdot 10^{-5} \pm 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \\k(25^{\circ}\text{C}) &= 8,3600 \cdot 10^{-4} \pm 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\k(35^{\circ}\text{C}) &= 1,8750 \cdot 10^{-4} \pm 4,87 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Mit diesen Werten lassen sich nun die Aktivierungsenergie sowie der präexponentielle Faktor bestimmen:

T/K	1/T / 1/K	k / min ⁻¹	Fehler von k	ln k	Fehler von ln k
289,15	0,0034584	0,00161	$4,26 \cdot 10^{-5}$	-6,4315211	0,0265
298,15	0,003354	0,01125	$2,92 \cdot 10^{-4}$	-4,4873872	0,026
308,15	0,0032452	0,05016	$6,12 \cdot 10^{-4}$	-2,9925374	0,0122

Linear Regression for Book1_Q:
Y = A + B * X

Parameter	Value	Error	t-Value	Prob> t
A	49,37326	4,73014	10,43802	0,0608
B	-16110,32431	1410,43871	-11,42221	0,05559
R	R-Square(COD)	Adj. R-Square	Root-MSE(SD)	N
-0,99619	0,99239	0,98479	0,21269	3



Für die Geradensteigung ermittelt sich der Wert $m = -16110\text{K}$, für den y-Achsenabschnitt der Wert $a = 49,17126$. Mit der vorgegebenen Geradengleichung $\ln k_T^{\text{sec}} = -(E_A/R) * 1/T + \ln A$ lassen sich die fehlenden Größen wie folgt berechnen:

Zur Umrechnung von Minuten in Sekunden muss man die Geschwindigkeitskonstante durch 60 teilen:

$$\ln k_T^{\text{sec}} = \ln (k_T^{\text{min}}/60) = \ln k_T^{\text{min}} - \ln 60$$

Die Steigung bleibt von der Umrechnung unbeeinflusst, der Wert von $\ln A$ muss um $\ln 60$ erhöht werden:

$$\begin{aligned} -(E_A/R) &= -16110\text{K} \\ E_A &= 16110\text{K} * 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

$$\underline{E_A = 133,94 \text{ kJ/mol}}$$

$$\ln A = 49,17126 + \ln 60$$

$$\underline{A \approx e^{53,3}}$$

Man kann nun ebenfalls die Zeit berechnen, bei der 99% des Zuckers umgesetzt sind:

$$\begin{aligned} \ln [(\alpha_t - \alpha_e) / (\alpha_0 - \alpha_e)] &= -k \cdot t \\ \ln [0,99] &= -k \cdot t \\ \ln(0,99)/-k &= t \end{aligned}$$

$$t = 0,8934 \text{ min}$$