

Kinetik

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie der Rohrzuckerinversion

Ziel des Versuches ist es, die Geschwindigkeitskonstanten für die Rohrzuckerinversion bei verschiedenen Temperaturen aus der zeitabhängigen Änderung des Drehwinkels polarisierten Lichtes zu ermitteln, und daraus die Aktivierungsenergie zu bestimmen.

Vorbereitung:

- Chemische Reaktionskinetik
- Reaktionsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstante
- Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze
- Ordnung, Molekularität und Elementarreaktionen
- Stationäre Zustände und vorgelagerte Gleichgewichte
- Kinetische Formulierung des Massenwirkungsgesetzes
- Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrhenius-Gesetz)
- Theorie des aktivierten Komplexes
- Katalyse
- Polarimetrie

Literatur:

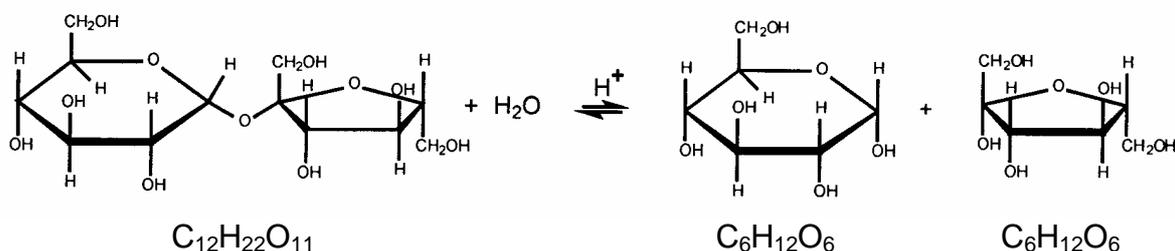
P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2001; Seiten 813 – 841, 886 – 896.

G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VHC-Verlag, Weinheim, 1997; Seiten 166 – 171, 179 – 184, 868 – 873, 876 – 878, 907 – 925.

Theoretische Grundlagen:

Kinetik:

Rohrzucker (Saccharose) ist in wässriger Lösung thermodynamisch instabil und sollte durch Hydrolyse in zwei Monosen zerfallen, die rechtsdrehende D(+)-Glucose (G; auch als Dextrose bekannt) und die linksdrehende D(-)-Fructose (F; auch als Lävulose bekannt); die Gesamtreaktionsgleichung lautet:



Saccharose (S)
rechtsdrehend

(D+)-Glucose (G)
rechtsdrehend

(D-)-Fructose (F)
stark linksdrehend

Die Freie Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ für die Hydrolyse ist stark negativ, und man erwartet daher, dass die Reaktion, ausgehend von den Edukten, freiwillig abläuft und im chemischen Gleichgewicht fast ausschließlich Glucose und Fructose vorliegen. Trotzdem beobachtet man, dass eine wässrige Lösung von Saccharose stabil ist. Dies hängt damit zusammen, dass die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes gehemmt ist. Erst wenn man einen geeigneten Katalysator zusetzt, der die Reaktionshemmung aufhebt, startet die Reaktion und der chemische Gleichgewichtszustand kann sich einstellen. Bei der Rohrzuckerspaltung wird das, wie bereits in der Reaktionsgleichung angedeutet, durch die Zugabe einer Brönstedt-Säure bewirkt, wie z.B. verdünnter Salzsäure. Durch H^+ -Ionen wird die Reaktion also katalytisch beschleunigt bzw. erst ermöglicht.

Damit wird auch klar, dass der Gesamtmechanismus der Reaktion sich aus verschiedenen Teilreaktionen zusammensetzen wird. Beim ersten Schritt erfolgt die Protonierung der Saccharose an der Sauerstoffbrücke zwischen den beiden Monosen in einer schnellen Gleichgewichtsreaktion:



In einem zweiten, wesentlich langsameren und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt dann die eigentliche hydrolytische Spaltung:



Bei diesem Schritt wird der Katalysator wieder zurückgewonnen. Die anschließende Mutarotation der Glucose verläuft dann wiederum deutlich schneller.

Trotz dieser Folgereaktionen verläuft die Gesamtreaktion nach einem Zeitgesetz erster Ordnung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass i.allg. der langsamste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt maßgeblich ist.

Die zunächst erfolgte Protonierung der Saccharose (Gl. 1) verläuft sehr schnell und führt zu einem Gleichgewicht, in dem Hin- und Rückreaktion gleich wahrscheinlich sind. Unter der Annahme, dass es sich bei beiden um Elementarreaktionen handelt und die Molekularität damit gleich der Ordnung ist, gilt:

$$k_1 \cdot c_S \cdot c_{H^+} = k_1' \cdot c_{SH^+} \quad (3)$$

Dies führt zur kinetischen Formulierung des Massenwirkungsgesetzes:

$$K = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{c_{SH^+}}{c_S \cdot c_{H^+}} \quad (4)$$

bzw. zur Konzentration an SH^+ :

$$c_{\text{SH}^+} = \frac{k_1}{k_1'} \cdot c_S \cdot c_{\text{H}^+} \quad (5)$$

Wenn auch für die zweite und geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (Gl. 2) die Annahme gemacht wird, dass es sich um eine Elementarreaktion handelt, ergibt sich entsprechend der Molekularität das Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_2 \cdot c_{\text{SH}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_1'} c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_S \quad (6)$$

Beachtet man nun, dass sich während der Reaktion einerseits die Konzentration des Lösungsmittels Wasser praktisch nicht ändert und andererseits die Konzentration an H^+ (bei genügender Zugabe an Katalysator) ebenfalls (annähernd) konstant bleibt, dann kann man Gleichung (6) durch Zusammenfassung aller konstanten Größen zu einer neuen Geschwindigkeitskonstanten k für die Hydrolyse von Saccharose umformen in

$$-\frac{dc_S}{dt} = k \cdot c_S \quad (7)$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz wird auch als "pseudo-erster Ordnung" bezeichnet, da die als konstant angenommenen Konzentrationen der anderen Reaktionsteilnehmer nur in die Geschwindigkeitskonstante, nicht aber in die Konzentrationsabhängigkeit eingehen.

Sollte der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus richtig sein, gehorcht die Konzentration von Saccharose also einem Zeitgesetz

$$\ln \frac{c_S}{c_S^0} = -k \cdot t \quad (8)$$

bzw.

$$c_S = c_S^0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (8a)$$

mit der entsprechenden Anfangsbedingung $c_S(t=0) = c_S^0$, und die Geschwindigkeitskonstante k kann aus einer geeigneten grafischen Auftragung bestimmt werden.

In vielen Fällen beobachtet man eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, wobei normalerweise eine Temperaturerhöhung zu einer drastischen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt (für Reaktionen in Lösung häufig bei einer Temperaturerhöhung um 10 K auf das Zwei- bis Vierfache). Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich unter der Annahme verstehen, dass während der Reaktion - ausgehend von den Edukten - eine Hemm- bzw. Aktivierungsschwelle überwunden werden muss, damit es zur Produktbildung kommen kann. Ein empirisches Gesetz für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur lautet

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (9)$$

bzw.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9a)$$

und ist nach Svante Arrhenius benannt. E_A ist hier die sog. "Aktivierungsenergie", also die Energieschwelle, die überwunden werden muss. Der Ausdruck $\exp(-E_A/RT)$ entspricht nach der Boltzmann-Statistik dabei gerade dem Bruchteil der "Reaktionsversuche" der Edukte, in denen diese (mindestens) die erforderliche Aktivierungsenergie besitzen. Der Faktor A wird als "präexponentieller Faktor" oder auch "Frequenzfaktor" bezeichnet und entspricht der Gesamtzahl aller Versuche der Edukte je Zeiteinheit, zu den Produkten zu reagieren.

Die Messung der Geschwindigkeitskonstante k als Funktion der Temperatur sollte also erlauben, sowohl Aktivierungsenergie als auch Frequenzfaktor zu bestimmen.

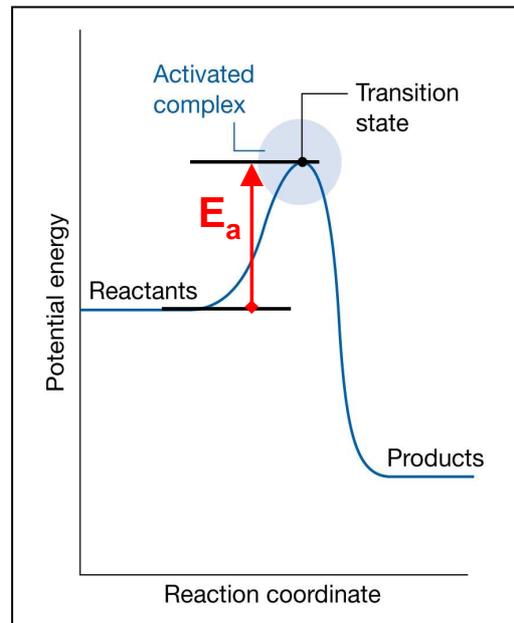


Abb. 1: Energiediagramm mit Skizzierung der Aktivierungsenergie E_A (aus P.W. Atkins, *Physical Chemistry*). Ausgehend von den Edukten (Reactants) muss entlang der sog. Reaktionskoordinate ein "Energieberg" überwunden werden, dessen "Gipfel" der Übergangszustand ist ("Transition state"). Im Gipfelbereich haben sich die Edukte bereits strukturell so stark umgelagert ("aktivierter Komplex"), dass von hier aus die Reaktion zu den Produkten erfolgen kann.

Die Theorie des Übergangszustands (oder auch "Eyring-Theorie") ermöglicht die quantitative Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und ihrer Temperaturabhängigkeit. Ausgangspunkt ist die Annahme, dass der Übergangszustand (ÜZ) mit den Edukten im chemischen Gleichgewicht steht. Dieses kann durch eine Gleichgewichtskonstante K^\ddagger beschrieben werden (das Symbol \ddagger kennzeichnet den Übergangszustand). Der Zerfall des ÜZ führt dann zu den Produkten. Für die Geschwindigkeitskonstante k der Gesamtreaktion führt die Rechnung zu

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^0}{R \cdot T}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta^\ddagger S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta^\ddagger H^0}{R \cdot T}} \quad (10)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante und h das Planck'sche Wirkungsquantum, $\Delta^\ddagger G^0$ die Freie Aktivierungs-Enthalpie (also die Differenz der Freien Bildungsenthalpien zwischen Edukten und aktiviertem Komplex), und $\Delta^\ddagger H^0$ und $\Delta^\ddagger S^0$ die jeweilige Aktivierungsenthalpie bzw. -entropie. Der Vergleich mit der Arrhenius-Gleichung zeigt, dass $E_A = \Delta^\ddagger H^0 + RT$ ist.

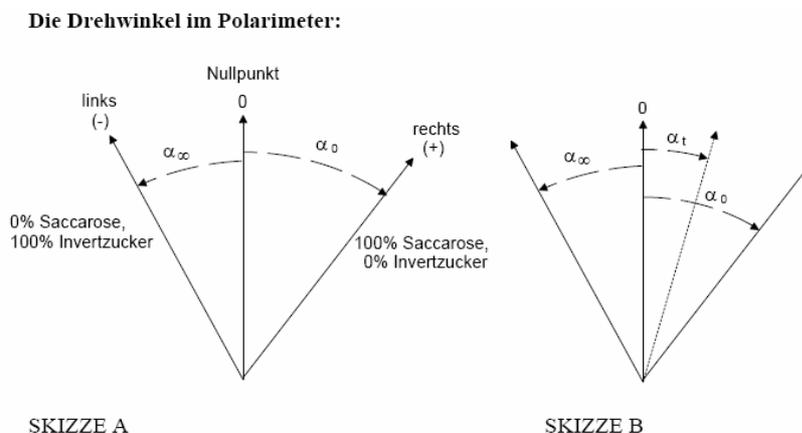
Gleichung (10) macht deutlich, warum Reaktionen mit Molekularitäten >2 sehr unwahrscheinlich sind: die Aktivierungsentropie wäre äußerst ungünstig.

Ein Vergleich mit der Arrhenius-Gleichung zeigt auch, dass der dortige präexponentielle Faktor A nicht temperatur-unabhängig ist. Für die meisten praktischen Belange ist dies allerdings unerheblich, da der Exponentialterm bei weitem überwiegt.

Polarimetrie:

Mit Hilfe eines Polarimeters wird die Änderung des optischen Drehwinkels linear polarisierten Lichtes als Funktion der Konzentration c_S der Saccharose untersucht. Saccharose und Glucose sind sogenannte optisch aktive Substanzen und drehen die Schwingungsebene linear polarisierten Lichts nach rechts, d.h., in Richtung des ankommenden Lichtstrahls gesehen, im Uhrzeigersinn. Die Fructose ist auch optisch aktiv, jedoch linksdrehend. Da die spezifische Drehung der Fructose in ihrem Absolutwert größer ist als die der Glucose, dreht die ausreagierte Lösung mit dem sog. "Invertzucker" die Schwingungsebene nach links (Abb. 2, Skizze A).

Abb. 2:



SKIZZE A

SKIZZE B

Der Drehwinkel verändert sich von rechts nach links. Bei der Berechnung ist zu beachten, dass alle Werte links von Nullpunkt ein Minuszeichen tragen!

Die genaue Betrachtung, die für den Vergleich mit dem Literaturwert der spezifischen Drehung der Saccharose erforderlich ist, zeigt, dass der Betrag der Drehung der Schwingungsebene des linear polarisierten Lichts proportional der Konzentration der in diesem Experiment benutzten Rohrzuckerlösung, der Länge der durchstrahlten Lösung und ihrer spezifischen Drehung $[\alpha]$ ist. Dabei sind Temperatur und Wellenlänge des Lichtes (Wellenlänge der Na-D-Linie = 589,3 nm) konstant zu halten:

$$\alpha_{\text{exp}} = [\alpha]_{\vartheta}^D \cdot \frac{l \cdot c}{100} \quad (11)$$

mit l = Schichtdicke der Lösung in **dm**,
 c = Konzentration in g pro 100ml Lösung und
 $[\alpha]_{\vartheta}^D$ = spezifische Drehung der optisch aktiven Lösung bei Temperatur ϑ [°C]
 und Na-Licht
 exp= experimentell ermittelter bzw. extrapolierter Wert

Die spezifische Drehung entspricht dem Drehwert von 1g der optisch aktiven Substanz in 1ml Lösung bei einer Schichtdicke von 10cm.

Tabelle 1: spezifische Drehung $[\alpha]_{20}^D$

Verbindung	spezifische Drehung
Saccharose	+66,5°
D-Glucose	+52,7°
D-Fruktose	-92,4°
Äquimolares Gemisch aus G+F	-19,85°

Wenn die Temperatur der Messung von 20°C verschieden ist, muss für den Vergleich mit dem Literaturwert noch mittels

$$[\alpha]_{20}^D = \frac{[\alpha]_{\vartheta}^D}{1 - 0.00037 \cdot (\vartheta - 20^{\circ}\text{C})} \quad (12)$$

auf 20°C umgerechnet werden.

Ausgehend von Gleichung 11 (zur Vereinfachung wird „:100“ weggelassen) ergibt sich zu Beginn der Reaktion ein Drehwinkel von

$$\alpha_0 = [\alpha_S] \cdot c_S^0 \cdot l \quad (13)$$

(mit $[\alpha_S]$ -und c_S^0 = spez. Drehung und Anfangskonzentration der Saccharose).

Während der Inversionsreaktion nimmt die Konzentration an Saccharose (= c_S) ab und die Konzentration an Invertzucker (= c_I) zu. Zur Zeit t erhält man für den Drehwinkel

$$\alpha_t = [\alpha_S] \cdot c_S \cdot l + [\alpha_I] \cdot c_I \cdot l = [\alpha_S] \cdot c_S \cdot l + [\alpha_I] \cdot (c_S^0 - c_S) \cdot l \quad (14)$$

(mit $[\alpha_I]$ und c_I = spezifische Drehung und Konzentration des Invertzuckers).

Daraus ergibt sich für $t \rightarrow \infty$ (d.h. $c_S \rightarrow 0$)

$$\alpha_{\infty} = [\alpha_I] \cdot c_S^0 \cdot l. \quad (15)$$

Aus Gleichung 14 folgt

$$c_s = \frac{\alpha_t - [\alpha_t] \cdot c_s^0 \cdot l}{([\alpha_s] - [\alpha_t]) \cdot l} \quad \text{bzw.} \quad c_s^0 = \frac{\alpha_0 - [\alpha_t] \cdot c_s^0 \cdot l}{([\alpha_s] - [\alpha_t]) \cdot l} \quad (16)$$

Damit kann mittels (15) und (16) das Konzentrationsverhältnis von c_s/c_s^0 durch

$$\frac{c_s}{c_s^0} = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} \quad (17)$$

ausgedrückt und in Gl. (8) bzw. (8a) eingesetzt werden.

Aufgaben:

1) Bestimmen Sie mit dem Polarimeter den Drehwinkel α_t einer etwa 16%igen, mit Salzsäure angesäuerten Saccharoselösung in Abhängigkeit von der Zeit (exakt messen in min und s) bei Raumtemperatur, 28°C und c.a. 35 °C (alle Temperaturen genau messen und konstant halten).

Tragen Sie $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ gegen t auf und bestimmen Sie α_0 durch Extrapolation zum Zeitpunkt $t=0$ (jeweils für alle Temperaturen). Vergleichen Sie die erhaltenen Werte für α_0 mit den gemessenen α_s -Werten und erklären Sie Ihre Beobachtung. Berechnen Sie weiterhin aus den verschiedenen α_0 jeweils die spezifische Drehung der Saccharose und vergleichen Sie die Werte mit dem Literaturwert.

Überprüfen Sie durch eine geeignete Auftragung in einem Diagramm, ob das vorgeschlagene Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung richtig ist.

2) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten k für die eingestellten Temperaturen, und daraus die Aktivierungsenergie E_A der Rohrzuckerinversion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (grafische Darstellungen). Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit Literaturdaten.

3) Berechnen Sie die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ und die Zeit des 90%-igen Umsatzes für die Rohrzuckerinversion bei den drei Temperaturen.

Durchführung der Messungen:

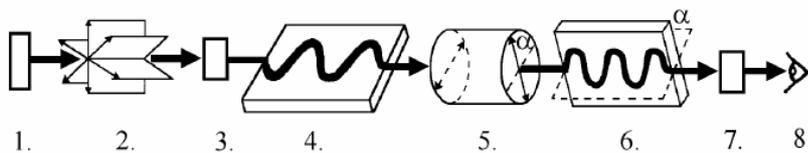
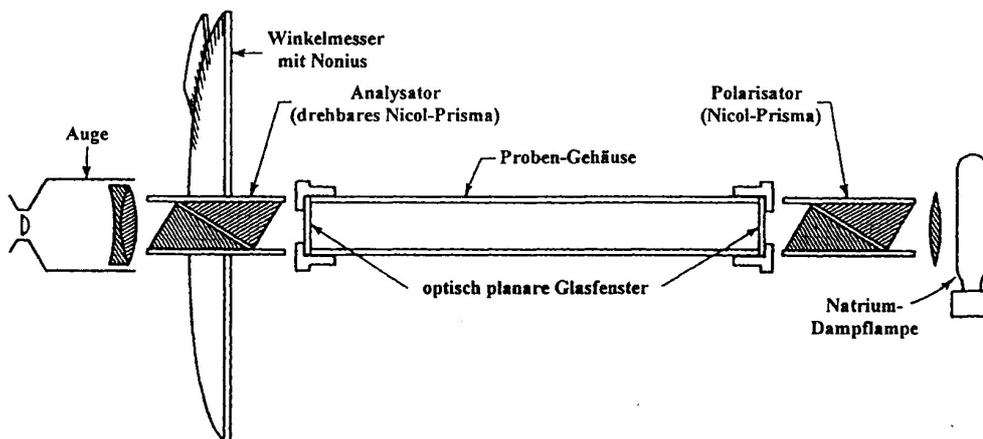
Die Drehwertmessungen erfolgen mit einem untemperierten Kreispolariometer und einer Natriumdampflampe. Zur Temperierung werden die Messrohre in entsprechend temperierte Thermostatenbecken eingehängt und für die Messung der Drehwerte nur kurzzeitig herausgenommen. Dabei sind die Drehwertbestimmungen schnell auszuführen, da sowohl der Drehwert selbst als auch die zu ermittelnden

Reaktionsgeschwindigkeiten temperaturabhängig sind und bei Temperaturänderungen während der Messung verfälscht werden.

Zunächst wird in einem 100 ml-Maßkolben eine 16%ige Rohrzuckerlösung hergestellt. Die Anfangsdrehwerte α_S bei den Messtemperaturen werden zunächst in der 10cm-Küvette ermittelt, die mit der unverdünnten Rohrzuckerlösung ohne Säurezugabe gefüllt und nach der Temperierung auf die Messtemperaturen jeweils zur Messung in das Polarimeter gelegt wird (Distanzrohr benutzen!). Bei der Drehwertbestimmung von α_S sind drei voneinander unabhängige Ablesungen notwendig, wobei vor jeder Ablesung die Halbschatteneinrichtung nach Lippich auf gleiche mittlere Helligkeit des gesamten Gesichtsfeldes neu einzustellen ist und anschließend der Mittelwert der drei Ablesungen gebildet wird.

Bei allen folgenden Messungen genügt ein Ablesewert.

Abb. 3: Polarimeter zur Untersuchung der Rohrzuckerinversion



1. Natriumdampflampe
2. unpolarisierter monochromatischer Lichtstrahl (mit einigen willkürlich herausgegriffenen Schwingungsebenen)
3. Polarisator, der nur für eine Schwingungsebene durchlässig ist
4. Polarisierungsebene des aus dem Polarisator aus- und in die Substanzprobe einfallenden Lichts
5. Substanzprobe im Polarimeterrohr, die die Polarisierungsebene um den Winkel α dreht
6. Um α gedrehte Polarisierungsebene des aus der Substanzprobe austretenden Lichts
7. Analysator zur Erfassung von α
8. Beobachter

Abb. 4: Halbschatteneinrichtung nach Lippich

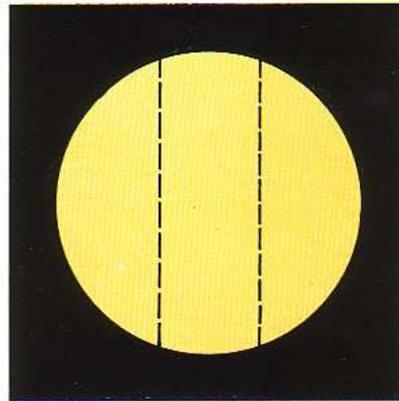
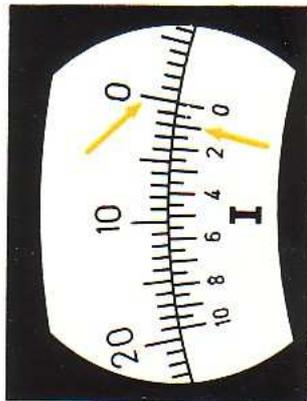


Bild 6. **Anfangsstellung** des Nonius nach Einstellen des Sehfeldes auf gleiche Helligkeit bei leer eingeführter Beobachtungsröhre (Ablesung: $+ 0,10''$)

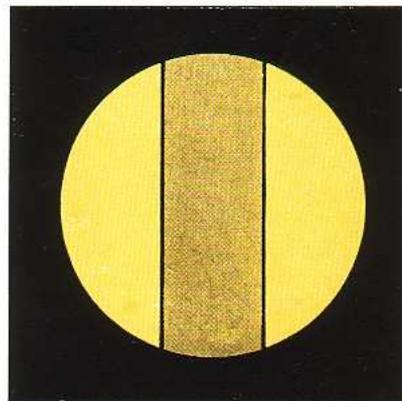
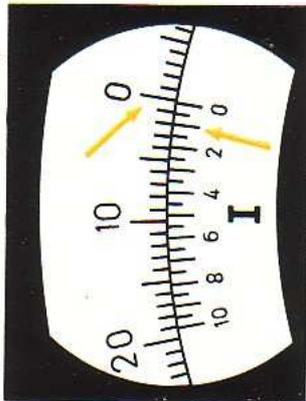


Bild 7 Nach Einführen der gefüllten Beobachtungsröhre und nochmaligem Scharfeinstellen des Okulars

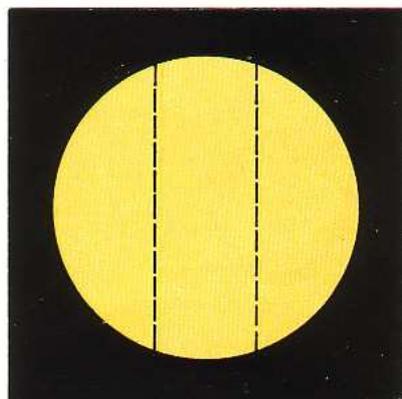
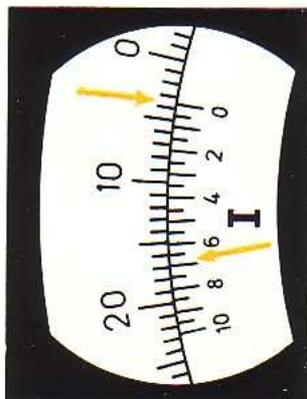


Bild 8. **Endstellung** des Nonius nach Einstellen des Sehfeldes auf gleiche Helligkeit bei gefüllter Beobachtungsröhre (Ablesung: $+ 3,65''$)

Zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes werden jeweils 20ml (Pipette) der Rohrzuckerlösung und 25ml (Pipette) 2n-HCl-Lösung in je zwei 50ml-Erlenmeyerkolben gegeben und nach dem Verschließen zur Temperierung in die beiden Thermostatenbecken gehängt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ pipettiert man 20 ml der HCl-Lösung in die 20ml Zuckerlösung (Hierbei ist zu beachten, dass die Stammlösung mit der Säure auf die Hälfte verdünnt wird!) und füllt die jeweils vortemperierten 20 cm-Küvetten mit der jeweiligen durchmischten Probe. Beim Füllen achte man darauf, dass keine Luftblasen eingeschlossen und die Verschlüsse vorsichtig zuge dreht werden, um ein Ab- oder Zerplatzen der Deckglasscheiben der Küvetten zu vermeiden (zweite Glasscheibe auf die Küvette schieben!).

Man misst den Drehwinkel am Anfang möglichst in kurzen Abständen (zügig hintereinander messen!), danach in größeren Abständen, so lange, bis Werte um Null bzw. einige Werte im Minusbereich ermittelt werden. Zwischendurch werden die Polarimeterrohre möglichst schnell wieder in die Temperierbehälter eingehängt.

Um die Messzeit für den Drehwinkel α_{∞} zu verkürzen, gibt man die Reste der Mischungen in einen Erlenmeyerkolben und stellt ihn verschlossen für die gesamte Messzeit in ein etwa 60°C warmes Wasserbad. Nach dem Abkühlen gibt man die Mischung ebenfalls in eine 20 cm- Küvette, temperiert nacheinander sorgfältig auf die Messtemperaturen und misst anschließend jeweils den Wert von α_{∞} .

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabellenform dazustellen.

Sicherheit:

Salzsäure	HCl	
	R 34	Verursacht Verätzungen
	R 37	Reizt die Atmungsorgane
	S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
	S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen
	S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
	C	Ätzend