

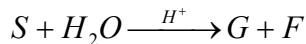
Versuch Nr. 6

Chemische Kinetik – Aktivierungsenergie
(Inversion von Saccharose)

Ziel des Versuchs:

Das Ziel des Versuches ist die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion von Saccharose (S) zu Fructose (F) und Glucose (G) mit H^+ Ionen als Katalysator.

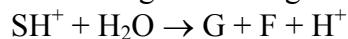
Die Reaktion verläuft nach folgender Bruttogleichung:



Dabei stellt sich zunächst folgendes Gleichgewicht ein



Da sich dieses Gleichgewicht sehr schnell einstellt, ist die folgende Teilreaktion der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt.



Für diese Reaktion kann man nun ein Zeitgesetz aufstellen

$$\frac{dC_S}{dt} = -k * C_{H_2O} * C_{SH^+} = -k * K * C_{H_2O} * C_S * C_{H^+}$$

Da die Konzentration des Wassers in verdünnten Lösungen ungefähr $52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ beträgt, wird sie sich in Laufe der Reaktion kaum ändern und wird deshalb zur Vereinfachung als konstant angesehen. Die Konzentration der Hydroniumionen kann auch als konstant angenommen werden, da sie nur als Katalysator dienen und nach jedem Reaktionszyklus wieder freigesetzt werden. Alle Konstanten werden dann zu einer neuen Konstanten k'' zusammengefasst.

$$\frac{dC_S}{dt} = -k'' * C_S$$

Die Integration der Gleichung führt zu:

$$\ln \frac{C_S}{C_{S(t=0)}} = -k'' * (t - t_0)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k'' kann man nun experimentell bestimmen, indem man die Änderung der Konzentration der Saccharose mit der Zeit verfolgt.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie muss man die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmen, da nach Arrhenius gilt:

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \text{wobei } E_A = \text{Aktivierungsenergie und } A = \text{Stoßwahrscheinlichkeitsfaktor}$$

Für zwei k -Werte bei verschiedenen Temperaturen folgt dann:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Versuchsaufbau/ -durchführung:

Zur Bestimmung der Saccharosekonzentration diente im diesen Versuch die Änderung des Drehwinkels von polarisiertem Licht. Dies ist möglich, da Saccharose eine optisch aktive Substanz ist und der Drehwinkel α proportional zur Konzentration der aktiven Substanz.

$$\alpha = \beta * c * l$$

Für die relative Konzentration zurzeit t gilt dann

$$\frac{C_{S(t=0)}}{C_S} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$$

Wobei α_0 der Drehwinkel zur Zeit t=0 ist und α_∞ der Drehwinkel nach dem die Reaktion vollständig abgelaufen ist, was dem Drehwinkel eines 1:1 Gemisches von Glucose und Fructose entspricht.

Der Drehwinkel wurde nun mit Hilfe eines Polarimeters zu verschiedenen Zeiten bestimmt und der ganze Versuch bei 4 verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Messergebnisse:

293,85K	$\alpha_0=-7$	298,15K	$\alpha_0=-2,7$	308,65K	$\alpha_0=-2$	321,45K	$\alpha_0-1,55$
t[min] $\pm 0,017$	$\alpha[^\circ] \pm 0,05$	t[min] $\pm 0,017$	$\alpha[^\circ] \pm 0,05$	t[min] $\pm 0,017$	$\alpha[^\circ] \pm 0,05$	t[min] $\pm 0,017$	$\alpha[^\circ] \pm 0,05$
5,0	10,40	1,5	11,00	1,0	10,60	1,0	10,30
7,0	10,30	2,0	10,80	1,5	10,40	1,5	9,70
10,0	10,10	2,5	10,70	2,0	10,10	2,0	9,20
12,0	9,80	3,0	10,60	2,5	9,70	2,5	8,80
14,0	9,50	3,5	10,50	3,0	9,40	3,0	8,25
16,0	9,30	4,0	10,50	3,5	9,10	3,5	7,85
18,0	9,10	5,0	10,25	4,0	8,75	4,0	7,45
20,0	8,90	6,0	10,10	4,5	8,30	4,5	6,90
22,0	8,80	7,0	9,90	5,0	8,10	5,0	6,50
24,0	8,60	8,0	9,70	5,5	7,80	5,5	6,10
26,0	8,40	9,0	9,50	6,0	7,60	6,0	5,70
28,0	8,20	10,0	9,40	6,5	7,30	6,5	5,35
30,0	8,15	12,0	9,10	7,0	7,00	7,0	5,00
		14,0	8,80	7,5	6,70	7,5	4,60
		16,0	8,45	8,0	6,45	8,0	4,25
		18,0	8,20	8,5	6,20	8,5	3,90
		20,0	7,85	9,0	6,00	9,0	3,60
				9,5	5,80	9,5	3,40
				10,0	5,45	10,0	3,10
				11,0	5,00	11,0	2,60
				12,0	4,55	12,0	2,20
				13,0	4,20	13,0	1,80
				14,0	3,80	14,0	1,45
				15,0	3,50	15,0	1,05

Auswertung:

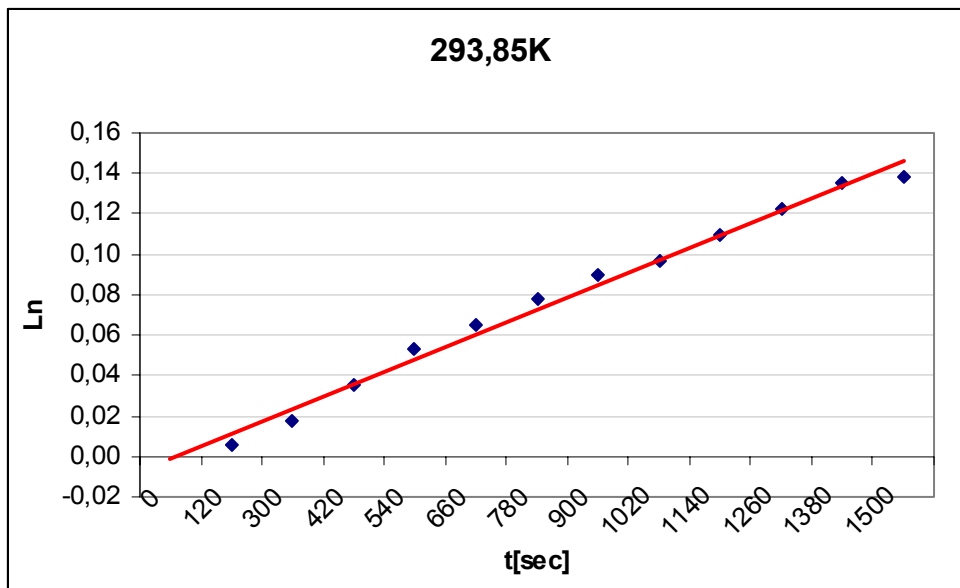
Aus den gemessenen Drehwinkeln kann man nun die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten bestimmen, indem man $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$ gegen $t-t_0$ aufträgt. Dies liefert eine Ursprungsgerade, dessen Steigung k entspricht.

T=293,85K		T=298,15K		T=308,65K		T=312,45K	
$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$	t [s]	t [s]	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$	t [s]	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$	t [s]	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$
0,00576637	120	30	0,01471	30	0,01600034	30	0,05196
0,01739174	300	60	0,02214	60	0,04049136	60	0,09742
0,03509132	420	90	0,02963	90	0,07410797	90	0,13534
0,05310983	540	120	0,03718	120	0,10008346	120	0,18995
0,0653051	660	150	0,03718	150	0,12675	150	0,23162
0,07765093	780	210	0,0563	180	0,15879	180	0,2751
0,0901511	900	270	0,06795	210	0,20155	210	0,33816
0,09646027	1020	330	0,0837	240	0,22116	240	0,38666
0,10919929	1140	390	0,0997	270	0,25131	270	0,43762
0,1221027	1260	450	0,11781	300	0,27193	300	0,49133
0,13517478	1380	510	0,12429	330	0,30368	330	0,54081
0,13846967	1500	630	0,1493	360	0,33647	360	0,59286
		750	0,17505	390	0,37037	390	0,65588
		870	0,20596	420	0,39953	420	0,71446
		990	0,22163	450	0,42956	450	0,77671
		1110	0,26127	480	0,45426	480	0,83333
				510	0,47957	510	0,87294
				540	0,52548	540	0,93546
				600	0,58779	600	1,04922
				660	0,65423	660	1,15057
				720	0,70915	720	1,26337
				780	0,77583	780	1,37372
				840	0,82895	840	1,51682

Durch die Punkte wird dann eine Regressionsgerade gelegt, die sich gemäß folgender Formeln berechnen lässt

$$m = \frac{n \cdot \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \cdot \sum_i y_i}{n \cdot \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2} \quad \text{und dem y-Achsenabschnitt } b = \frac{\sum_i y_i \cdot \sum_i x_i^2 - \sum_i x_i \cdot \sum_i x_i y_i}{n \cdot \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}$$

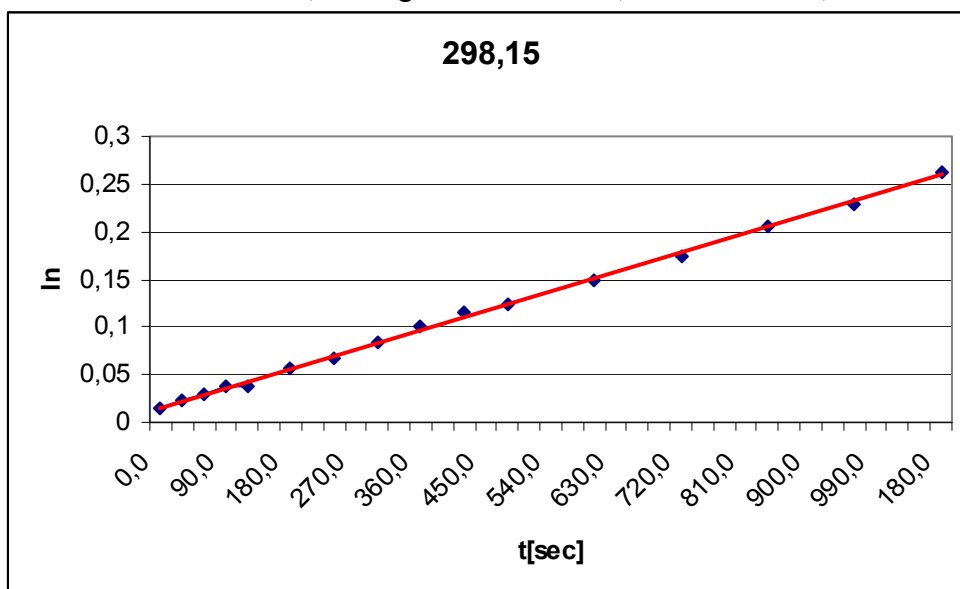
$$\text{Mit den Fehlern } \Delta m = \sigma_y \cdot \sqrt{\frac{n}{n \cdot \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad \text{und } \Delta b = \sigma_y \cdot \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}}$$



Die Gerade besitzt folgende Gleichung:

$$1,005285 \cdot 10^{-4} \pm 3,007531 \cdot 10^{-6} t - 5,118755 \cdot 10^{-3} \pm 2,814413 \cdot 10^{-3}$$

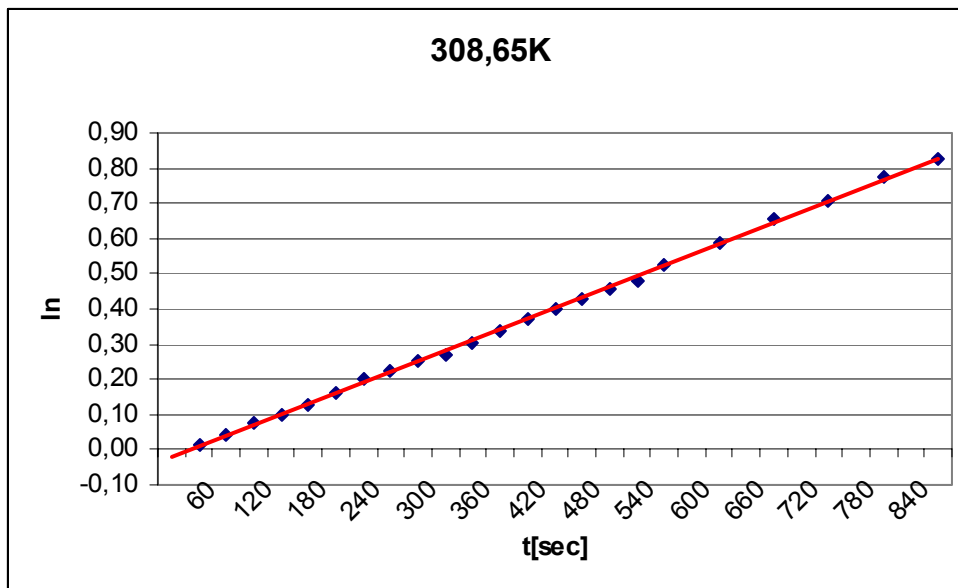
Für den k'' Wert bei 293,85k ergibt sich somit $1,005285 \cdot 10^{-4} \pm 3,007531 \cdot 10^{-6}$



Die Geradengleichung hierfür lautet:

$$2,256847 \cdot 10^{-4} \pm 2,032550 \cdot 10^{-6} t + 8,623440 \cdot 10^{-3} \pm 1,115429 \cdot 10^{-3}$$

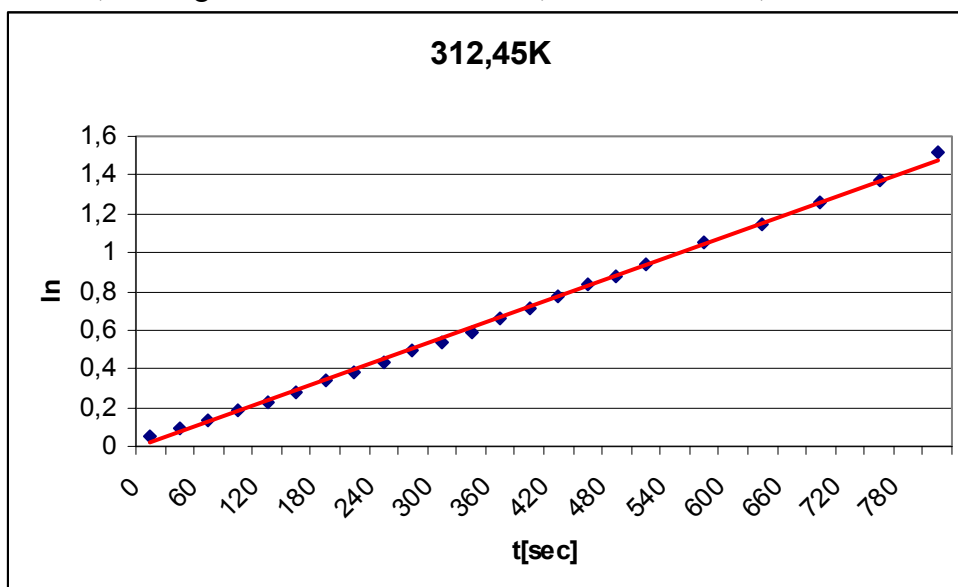
Hier ergibt sich ein k'' Wert für 298,15K von $2,256847 \cdot 10^{-4} \pm 2,032550 \cdot 10^{-6}$



Die Geradengleichung lautet:

$$1,011927 \cdot 10^{-3} \pm 5,946660 \cdot 10^{-6} t - 2,248030 \cdot 10^{-2} \pm 2,637979 \cdot 10^{-3}$$

Für 308,65K ergibt sich ein k-Wert von $1,011927 \cdot 10^{-3} \pm 2,637979 \cdot 10^{-3}$



Die Gerade hat folgende Gleichung:

$$1,804530 \cdot 10^{-3} \pm 1,425380 \cdot 10^{-5} t - 3,661917 \cdot 10^{-2} \pm 6,323083 \cdot 10^{-3}$$

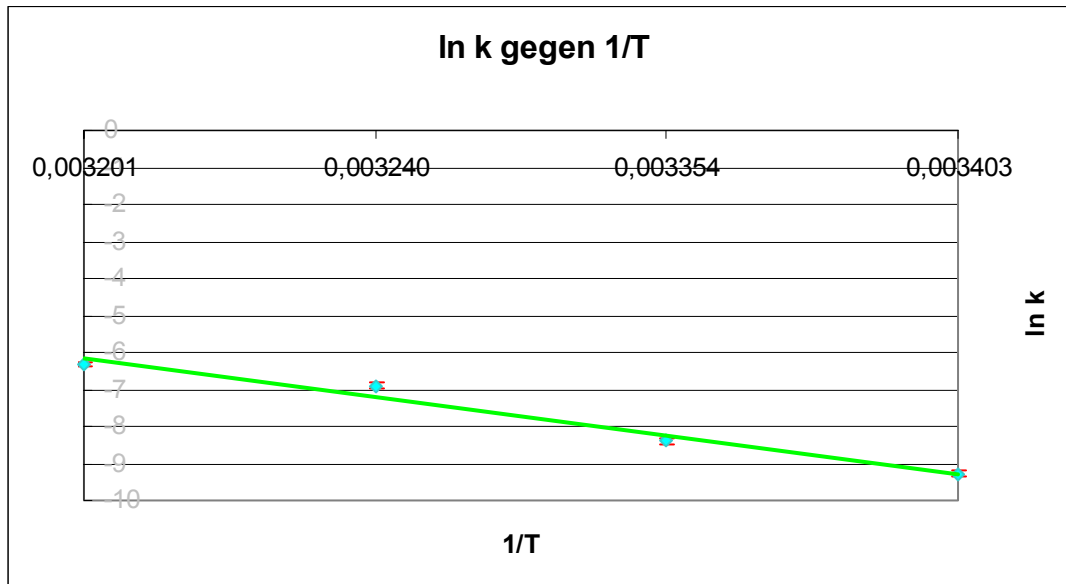
Bei 321,45K beträgt der K-Wert $1,804530 \cdot 10^{-3} \pm 1,425380 \cdot 10^{-5}$

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie trägt man nun den natürlichen Logarithmus der Temperaturabhängigen k-Werte gegen die reziproke Temperatur auf. Dies liefert wieder eine Gerade folgender Form.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Die Aktivierungsenergie ist somit gegeben durch die Steigung der Geraden multipliziert mit -R.

T	1/T	K	ln k
293,85	0,003403	$1,005285 \cdot 10^{-4} \pm 3,007531 \cdot 10^{-6}$	-9,2051
298,15	0,003354	$2,256847 \cdot 10^{-4} \pm 2,032550 \cdot 10^{-6}$	-8,3946
308,65	0,003240	$1,011927 \cdot 10^{-3} \pm 2,637979 \cdot 10^{-3}$	-6,9078
312,45	0,003201	$1,804530 \cdot 10^{-3} \pm 1,425380 \cdot 10^{-5}$	-6,3175



Es ergibt sich folgende Geradengleichung:

$$\ln k = -1,399984 \cdot 10^4 \pm 4,166099 \cdot 10^2 + 3,848622 \cdot 10^1 \pm 1,375029$$

Für E_a errechnet sich somit:

$-1,399984 \cdot 10^4 \cdot -8,314 \text{ kJ/mol} = 116,39 \text{ kJ/mol} \pm 3,46 \text{ kJ/mol}$. Gegenüber einem Literaturwert von $107,9 \text{ kJ/mol}$ ist dies eine relativ große aber noch akzeptable Abweichung von $7,87\%$ darüber.

Bestimmung der Halbwertszeit bei $T=323,15\text{K}$:

Die Halbwertszeit ist definiert als die Zeit in der die Hälfte der reagierenden Substanz reagiert hat.

$$C = \frac{1}{2} C_0$$

Setzt man dies ins Zeitgesetz ein, ergibt sich

$$\ln \frac{0,5 C_0}{C_0} = -k \cdot t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Zunächst muss nun die die Geschwindigkeitskonstante bei $T=323,15\text{K}$ berechnet werden. Dafür setzt man die Werte in die oben gefundene Geradengleichung ein.

$$\ln k = -1,399984 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{T} + 3,848622 \cdot 10^1 \Rightarrow \ln k_{50} = -1,399984 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{323,15} + 3,848622 \cdot 10^1 = -4,83681883$$

Woraus sich ergibt, dass $k = 7,932248 \cdot 10^{-3} \pm 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

$$\text{Für die Halbwertszeit gilt: } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{7,932248 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}} = 87,38 \pm 154 \text{ s}$$

Das heißt, dass nach 87,38 Sekunden die Hälfte der eingesetzten Saccharose bei 50°C in Glucose bzw. Fructose zerfällt.

Fehlerbetrachtung:

Die Fehler die hier zu Betrachten sind, sind der Fehler der Einzelnen Steigungen der Geraden sowie deren Y-Achsenabschnitte. Bei der Bestimmung der Halbwertszeit bei 50°C benutzt man die Fehlerfortpflanzung, dass hierbei die Berechneten Werte eingesetzt werden, welche ebenfalls mit Fehlern behaftet sind.

Für die Berechnung des Fehlers der Steigungen gilt, dass man diesen über die Fehlerquadratsumme S und der Standardabweichung σ_y bestimmt.

$$S = \sum (m * x_i + b - y_i)^2 \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{S}{n-2}}$$

$$\Delta m = \sigma_y * \sqrt{\frac{n}{n * \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \quad \Delta b = \sigma_y * \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n * \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2}}$$

Fehler der Halbwertszeit:

$$\Delta k = \sqrt{\left(-\frac{1}{RT} * A * \exp^{\frac{-E_a}{RT}}\right)^2 * (\Delta E_a)^2 + \left(\exp^{\frac{-E_a}{RT}}\right)^2 * (\Delta A)^2} \quad ; \Delta A = \sqrt{(e^b)^2 * (\Delta b)^2} = 7,09 * 10^{16}$$

$$\rightarrow \Delta k = \pm 1,4 * 10^{-2}$$

$$\Delta t_{\frac{1}{2}} = \sqrt{(-\ln 2 * k^{-2})^2 * (\Delta k)^2} = 154s$$

Der Fehler von $\pm 154s$ ist nicht wirklich akzeptabel, da der Wert der Halbwertszeit gerade einmal 87,38s beträgt. Warum der Fehler so groß ist, ist von uns nicht nachvollziehbar.