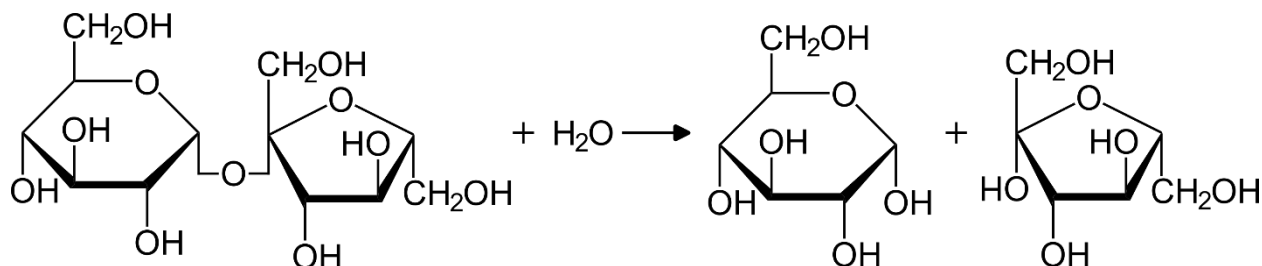


Ćwiczenie 12

KINETYKA HYDROLIZY SACHAROZY

Zagadnienia: Szybkość reakcji chemicznych, Całkowe postaci równań kinetycznych, Równanie Arrheniusa, Mechanizmy reakcji, Przykłady mechanizmów reakcji

Reakcja hydrolizy (inwersji) sacharozy zachodzi zgodnie z równaniem reakcji chemicznej przedstawionym na Rys.1. Reakcja ta charakteryzuje się niską szybkością reakcji, która może być znacznie zwiększona dzięki wprowadzeniu do roztworu jonów wodorowych, katalizujących przebieg procesu.



Rys. 1. Reakcja inwersji sacharozy

Jeżeli szybkość ubywania z mieszaniny reakcyjnej jednego z substratów jest proporcjonalna do jego stężenia, to mówimy, że proces przebiega zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Reakcja może przebiegać według równania kinetycznego reakcji pierwszorzędowej nawet wtedy, gdy przewidywany na podstawie równania stechiometrycznego sumaryczny rząd reakcji jest różny od jedności. Możliwe jest to na przykład wówczas, jeżeli w reakcji biorą udział substraty, które to bądź nie ulegają zużyciu w trakcie przebiegu reakcji (np. jony H^+ w inwersji sacharozy), bądź też są obecne w tak dużych ilościach, że ich stężenia nie ulegają istotnym zmianom w wyniku reakcji (np. woda w rozważanym procesie). Szybkość ubywania sacharozy z mieszaniny reakcyjnej można zapisać za pomocą równania różniczkowego (1):

$$-\frac{d[S]}{dt} = k[S] \quad (1)$$

gdzie $[S]$ oznacza stężenie sacharozy w chwili t , a k – stałą szybkości reakcji.

W przypadku rozważanej reakcji warunki te są określone przez temperaturę i stężenie jonów wodorowych, które to parametry pozostają stałe w czasie przebiegu procesu. Przez scałkowanie równania (1), przy założeniu warunku początkowego, że dla $t=0$ oraz $[S] = [S]_0$ otrzymujemy:

$$\ln[S] = -kt + \ln[S]_0 \quad (2)$$

Jeżeli zatem poprawny jest opis inwersji sacharozy za pomocą równania kinetycznego reakcji pierwszorzędowej wtedy, jak wynika z równania (2), zależność $\ln[S]_0$ od t będzie liniowa, o współczynniku kierunkowym wyznaczonym przez wartość stałej szybkości reakcji k przebiegającej w określonej temperaturze i przy określonym pH.

Doświadczalne wyznaczenie zależności $\ln[S]$ od czasu t wymaga ustalenia stężeń sacharozy (lub wielkości do nich proporcjonalnych) w określonych momentach czasu trwania reakcji. Wygodnym sposobem śledzenia reakcji inwersji sacharozy jest obserwacja zmian skręcalności optycznej, tj. zmian kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego przez mieszaninę reakcyjną. W miarę przebiegu

reakcji inwersji, skręcalność światła zmienia się z dodatniej na ujemną. Dzieje się tak, gdy z skręcalność właściwa (równanie (3) sacharozy w 20 °C dla linii D światła sodowego ($\lambda=589,6$ nm) - $[\alpha]_S^{20,D}$ wynosi 66,5°, z kolei skręcalność właściwa mieszaniny poreakcyjnej (równomolowego roztworu D-fruktozy i D-glukozy) jest średnią arytmetyczną skręcalności właściwej obu heksoz i wynosi -20° (skręcalność właściwa D-fruktozy $[\alpha]_F^{20,D}$ wynosi -92° zaś D-glukozy $[\alpha]_G^{20,D} = 52^\circ$).

$$[\alpha]_A^{T,\lambda} = \frac{\alpha}{l[A]} \quad (3)$$

gdzie, α oznacza obserwowany kąt skręcenia, l grubość warstwy roztworu przez którą przechodzi spolaryzowane światło, $[A]$ stężenie substancji A. Indeksami T oraz λ oznacza się wybraną do pomiaru długość fali świetlnej i temperaturę.

Stężenie sacharozy w mieszaninie reakcyjnej w chwili t jest wprost proporcjonalne do różnicy pomiędzy kątem skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego zmierzonym w momencie t - α_t a kątem uzyskanym po zakończeniu reakcji, α_∞ (Wartość α_∞ zależy od temperatury, ponieważ zarówno w przypadku glukozy, jak i fruktozy ustala się, zależna od temperatury, równowaga pomiędzy formami α i β , które w różnym stopniu uczestniczą w ostatecznej skręcalności wykazywanej przez dany roztwór). Równanie (2) można więc zapisać następująco:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (4)$$

gdzie α_0 jest kątem skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przechodzącego przez roztwór sacharozy na początku reakcji ($t = 0$).

W ćwiczeniu wykorzystywana jest metoda Guggenheima, opierającej się na równaniu (4), które po przekształceniu daje:

$$\ln\left(\frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}\right) = -kt \quad (5)$$

a następnie:

$$\alpha_t - \alpha_\infty = (\alpha_0 - \alpha_\infty)e^{-kt} \quad (6)$$

Dla chwili $t + \Delta t$ równanie (6) przyjmuje postać:

$$\alpha_{t+\Delta t} - \alpha_\infty = (\alpha_0 - \alpha_\infty)e^{-k(t+\Delta t)} \quad (7)$$

Gdzie $\alpha_{t+\Delta t}$ oznacza kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przechodzącego przez mieszaninę reakcyjną w chwili $t + \Delta t$.

Oznaczmy zmianę wartości kąta skręcenia jaka nastąpiła w czasie Δt przez $\Delta\alpha(t)$, czyli $\Delta\alpha(t) = \alpha_t + \alpha_{t+\Delta t}$. Odejmując stronami równanie (7) od równania (6) otrzymujemy:

$$\Delta\alpha(t) = (\alpha_0 - \alpha_\infty)(1 - e^{-k\Delta t})e^{-kt} \quad (8)$$

A po zlogarytmowaniu

$$\ln(\Delta\alpha(t)) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) + \ln(1 - e^{-k\Delta t}) \quad (9)$$

Zauważmy, że dla stałej wartości interwału czasu Δt zależność $\ln(\Delta\alpha(t))$ od t jest linią prostą o współczynniku kierunkowym $-k$ oraz wyrazie wolnym $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) + \ln(1 - e^{-k\Delta t})$. Stąd stałą szybkości reakcji możemy wyznaczyć bez znajomości α_0 i α_∞

Wykonanie ćwiczenia

1. W kolbie miarowej sporządzamy 50 cm^3 wodnego roztworu sacharozy o stężeniu $0,24\text{ g/cm}^3$.
2. Przepłukujemy rurkę polarymetryczną
3. Bezpośrednio przed przystąpieniem do pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła, sporządzamy mieszaninę reakcyjną poprzez zmieszanie w stosunku objętościowym 1:1 przygotowanego roztworu sacharozy oraz roztworu kwasu solnego.
4. Napełniamy rurkę polarymetryczną przygotowaną mieszaniną oraz dokonujemy pomiaru kąta skręcenia jednocześnie notując czas pomiaru.
5. W 10-minutowych odsypach dokonujemy kolejnych pomiarów kąta skręcenia badanej mieszaniny reakcyjnej.
6. Dokonujemy pomiaru temperatury otoczenia (tj. temperatury przebiegu reakcji)

Obliczenia

7. Wykreślamy zależność α_t od t
8. Wybrać interwał czasu Δt , w przybliżeniu równy $1/3$ całkowitego czasu eksperymentu oraz odczytać wartości α_t dla punktów pomiarowych oddległych od siebie o Δt
9. Obliczyć różnice $\Delta\alpha(t) = \alpha_t - \alpha_{t+\Delta t}$
10. Sporządzić wykres $\ln(\Delta\alpha(t))$ od t i korzystając z równania (9), za pomocą regresji liniowej wyznaczyć wartość stałej szybkości reakcji inwersji sacharozy.