Kinetyka reakcji inwersji sacharozy.

Wstęp

Reakcja inwersji sacharozy jest reakcją hydrolizy dwucukru na dwa monocukry: glukozę i fruktozę

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Wszystkie wymienione cukry są optycznie czynne, przy czym sacharoza i glukoza są prawoskrętne (skręcalności właściwe wynoszą odpowiednio $66{,}55^o$ i $52{,}5^o$), zaś fruktoza jest lewoskrętna (skręcalność właściwa = $-91{,}9^o$).
Ponieważ w trakcie reakcji obserwuje się zmianę znaku kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji, reakcję tę potocznie nazywa się reakcją inwersji sacharozy. Reakcja ta jest katalizowana jonami wodorowymi. W nadmiarze wody reakcję tę można opisać równaniem I-rzędu. Stężenie sacharozy określa się przez pomiar kąta skręcania. Wprowadzimy następujące oznaczenia:

α_o - skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w chwili początkowej,
α_t - kąt skręcania po czasie t
α_∞ - kąt skręcania po czasie dostatecznie długim, aby reakcja przebiegła do końca
a_S, a_G , a_F - współczynniki proporcjonalności między stężeniami sacharozy, glukozy i fruktozy, a kątami o jakie składniki te skręcają płaszczyznę polaryzacji (zależą one od długości rurki polarymetrycznej, skręcalności właściwej danego składnika i jednostek, w jakich wyrażamy stężenie).
c_o - stężenie początkowe
c - stężenie reagentów w czasie t

Ponieważ w chwili dokonywania pomiaru roztwór zawiera już pewne niewielkie ilości produktów reakcji, w proporcjach równoległych, dlatego dla t = 0:

a) $\alpha_o = a_S C_{0,S} + a_F C_{0,F} + a_G C_{0,G} = a_S C_{0,S} + (a_F + a_G) C_{0,F}$

dla

$t = \infty$, gdy $C_{0,S} = 0$

b) $\alpha_\infty = (a_F + a_G) C_F = (a_F + a_G) (C_{0,F} + C_{0,S})$

a w dowolnej chwili, po czasie t:

c) $\alpha_t = a_S C_S + (a_F + a_G) [C_{0,F} + (C_{0,S} - C_S)]$

odejmując stronami (b) od (a) znajdujemy

$$\alpha_o - \alpha_\infty = a_S C_{0,S} + (a_F + a_G) C_{0,F} - (a_F + a_G) (C_{0,F} + C_{0,S}) = (a_S - a_F - a_G) C_{0,S}$$

a odejmując (b) od (c) otrzymujemy

$$\alpha_t - \alpha_\infty = a_S C_S + (a_F + a_G)(C_{0,F} + C_{0,S}) - (a_F + a_G) C_S - (a_F + a_G)(C_{0,F} + C_{0,S}) = (a_S - a_F - a_G) C_S$$

A zatem $(\alpha_o - \alpha_\infty)$ jest proporcjonalna do $C_{S,0}$,
a $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ jest proporcjonalna do C_S

Równanie kinetyczne dla reakcji pierwszego rzędu po scałkowaniu ma postać:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{C_0}{C} = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

lub

$$\log(\alpha_t - \alpha_\infty) = \log(\alpha_0 - \alpha_\infty) - \frac{k}{2{,}303} t$$

Ostatnie równanie pozwala obliczyć k metodą graficzną.

Sporządza się wykres log $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ względem zmiennej t , gdzie tg kąta nachylenia prostej = $-\frac{k}{2{,}303}$.

1. Zadanie do wykonania:

   wyznaczyć stałe szybkości reakcji inwersji sacharozy katalizowanej jonami H^+ metodą pomiaru kąta skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego.

   Studenci w danym zespole mogą wyznaczyć

   a) wpływ stężenia katalizatora na stałą szybkości inwersji w tej samej temperaturze
   b) wpływ temperatury na stałą szybkości przy użyciu katalizatora o tym samym stężeniu.
   c) studenci wykonujący sprawozdanie zbiorcze powinni przedyskutować (na podstawie ok. 10 sprawozdań cząstkowych wszystkich zespołów wykonujących to ćwiczenie) zarówno zależność a) jak i b).

2. Aparatura:

   polarymetr kołowy z rurką polarymetryczną, 2 ultratermostaty,

   szkło: 2 kolby stożkowe à 250 cm^3 ze szlifem; 4 kolbki stożkowe à 100 cm^3, kolbki miarowe à 250cm^3 à 100 cm^3; pipety.

3. Odczynniki:

   sacharoza, roztwory HCl 4n, 2n, 1,5n, 1n;

4. Wykonanie pomiaru:

Sporządzić roztwór sacharozy i roztwory HCl o stężeniach podanych przez prowadzącego ćwiczenie.
Nastawić termostat na zadaną temperaturę pomiaru. Do dwóch czystych i suchych kolbek erlenmay`era à 100 cm^3 wlewamy pipetami następujące roztwory na pomiar a) α_o, b) α_∞.

a) 15 cm^3 roztworu sacharozy i 15 cm^3 wody; wstawiamy do termostatu. Po 15 minutach roztworem napełniamy rurkę polarymetryczną i mierzymy początkowy kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego tzw. $\boldsymbol{\alpha_o}$ Również rurkę polarymetryczną (z zakręconą z jednej strony nakrętką za szkiełkiem) wstawiamy pionowo do termostatu.
b) 20 cm^3 roztworu sacharozy i 20 cm^3 zadanego roztowu HCl wstawiamy do termostatu nastawionego na około 50^0 C. Po upływie ok. 1 godziny, gdy inwersja praktycznie przebiegnie do końca, doprowadzamy roztwór do zadanej temperatury, w której bada się kinetykę inwersji. Napełniamy rurkę polarymetryczną uprzednio ogrzaną do temperatury pomiaru. Wykonujemy pomiar kąta skręcania roztworu. Następnie umieszczamy badany roztwór w termostacie w temperaturze około 50^0C na 15 minut i ponownie, po doprowadzeniu roztworu do zadanej temperatury, mierzymy kąt skręcania. Jeśli obydwa wyniki nie różnią się między sobą (tzn. jeśli drugi pomiar nie daje wyniku mniejszego) oznacza to, że sacharoza w roztworze uległa całkowitej hydrolizie, a odczytany kąt to α_∞.

c) Śledzenie kinetyki reakcji inwersji sacharozy przez pomiar zmian kąta skręcania α_t w czasie przebiegu reakcji.
Do czystej suchej kolbki à 100 cm^3 wlać pipetą 20 cm^3 wyjściowego roztworu sacharozy. W drugiej kolbce umieszczamy ok. 30 cm roztworu HCl. Umieszczone w oddzielnych kolbkach roztwory (substrat i katalizator) oraz rurkę polarymetryczną termostatujemy około 15 minut do zadanej temperatury. Następnie pipetą pobieramy 20 cm^3 roztworu kwasu, wlewamy do kolbki z sacharozą. Mieszamy, notujemy czas mieszania obu roztworów, t_o z dokładnością do 15 sekund. Napełniamy rurkę polarymetryczną, mierzymy kąt skręcania oraz czas jaki upłynął od początku reakcji. Rurkę polarymetryczną z badanym roztworem wstawiamy do termostatu i po upływie 3 minut mierzymy ponownie kąt skręcenia. Pomiary powtarzamy przez około 1 godzinę początkowo co 5 minut, a następnie co 10 minut. W czasie przebiegu reakcji szybkość reakcji maleje, a więc zmiany kąta skręcenia w jednakowym przedziale czasu są mniejsze.

Instrukcja obsługi polarymetru

Polarymetr kołowy półcieniowy włączamy do sieci poprzez transformator. 5 minut przed pomiarem włączamy lampę sodową /wyłącznik transformatora w pozycji "on"). Napełniamy rurkę polarymetryczną wodą destylowaną tak, aby po zamknięciu nie było w niej pęcherzyków powietrza. Obracamy analizator, aż stopień zaciemnienia obu połówek pola widzenia będzie jednakowy. W tym celu dobrze jest znaleźć 2 kontrastowe położenia polaryzatora tzn.: ciemny pasek na jasnym tle i jasny pasek na ciemnym tle, a następnie między tymi dwoma położeniami analizatora znaleźć takie położenie , gdy zaciemnienia pola będzie jednakowe, a środkowy, kontrastowy pas nie będzie widoczny na pozostałym tle.

Temu położeniu dla wody destylowanej powinno odpowiadać na skali zero stopni czyli brak skręcalności.

Jeżeli w rurce polarymetrycznej znajduje się roztwór optycznie czynny wówczas w polu widzenia obserwujemy kontrastowy pas. Aby zmierzyć kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego, należy obracać analizatorem, aż stopień zaciemnienia pola będzie jednakowy, odczytać położenie na skali.

Proponowane parametry do przeprowadzenia reakcji ustalane przez prowadzącego ćwiczenie.

Tabela: Stężenie roztworów i parametry pomiaru.

V roztw.~ 50 cm . (objętość roztworu sacharozy do objętości stężenia kwasu wynosi 1:1).

Nr zespołu	stężenie sacharozy (początkowe)	stężenie sacharozy (początkowe)	Temperatura pomiaru
1	20g/50g H_2O	4n	20, 30
2	20g/50g H_2O	4n	40, 50
3	20g/30g H_2O	2n	20, 30
4	20g/50g H_2O	2n	40, 50
5	30g/50g H_2O	4n	20, 30
6	30g/50g H_2O	4n	40, 50
7	30g/50g H_2O	4n	15, 25
8	15g/50g H_2O	4n	20, 25
9	40g/50g H_2O	4n	15, 25

5. Opracowanie wyników.
   Wyniki podajemy w tabeli:

czas wykonania pomiaru (rzeczywisty)	Δt t(s)	α_t	$(\alpha_t - \alpha_\infty)$	$\log(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k [s^{-1}]
11^{00}	0				
11^{05}	300				
11^{10}	600				

- Obliczamy stałą szybkości inwersji sacharozy:

a) sporządzamy wykres zależności $\log(\alpha_t - \alpha_\infty)$ od t, z nachylenia prostej wyznaczamy stałą szybkości inwersji.

b) obliczamy metodą algebraiczną i graficzną , rząd i stałą szybkości reakcji.

- Obliczamy E_a reakcji przeprowadzonych na tym samym katalizatorze, w różnych temperaturach.

c) sprawdzamy na przykładzie mocnych kwasów (dla których przyjmujemy stopień dysocjacji $\alpha = 1$ i możemy dokładnie obliczyć stężenie jonów wodorowych) wpływ stężenia kwasów na stałe szybkości.
   Sporządzamy wykres $k = f(c_{kwasu})$.
   Powinna to być zależność liniowa $k = k + k' c$
   Parametry prostej k i k' można wyznaczyć z wykresu.

6. Omówienie wyników i wnioski.

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadza się dyskusję dotyczącą kinetyki badanej reakcji (rząd i szybkość reakcji, parametry wpływające na szybkość reakcji, okres połowicznej przemiany).