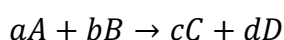


Kinetyka chemiczna. Reakcja inwersji sacharozy.

Podstawowe zagadnienia kinetyki chemicznej.

Kinetyka chemiczna zajmuje się badaniem układów, które zmieniają się w czasie, a więc dostarcza informacji o przebiegu reakcji chemicznych. Podstawowym celem badań kinetycznych jest znalezienie odpowiedniego równania określającego szybkość badanej reakcji, co z kolei pozwala wyznaczyć rzędowość i stałą szybkości reakcji. Ponadto, kinetyka chemiczna zajmuje się ustaleniem schematu reakcji, określeniem kolejności elementarnych aktów chemicznych i wyjaśnieniem ich przebiegu związanego ze zmianami struktury układu.

Większość procesów chemicznych przebiega w roztworach i dlatego najdogodniej jest powiązać szybkość reakcji ze zmianą stężenia. Przeanalizujmy reakcję prostą, nieodwracalną, która zachodzi w trakcie jednego elementarnego aktu w stałej objętości, opisaną następującym równaniem stechiometrycznym:



Szybkość v takiej reakcji określa równanie:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Gdzie: a, b, c, d – współczynniki stechiometryczne, $[A], [B], [C], [D]$ – stężenia molowe substratów A, B i produktów C, D.

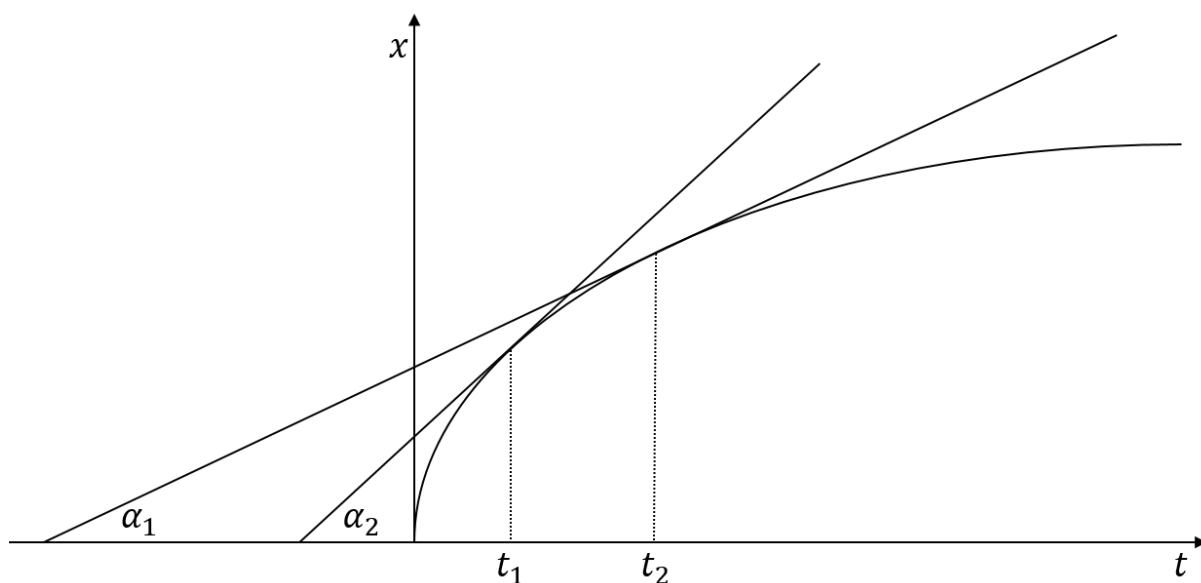
W niektórych podręcznikach nie wprowadza się współczynników stechiometrycznych do definicji szybkości reakcji, gdyż często, ale nie zawsze, są one równe jedności. Zakładając stężenia $[A]=[B]=c$, $[C]=[D]=x$ i przyjmując współczynniki stechiometryczne równe 1, szybkość rozważanej reakcji można wyrazić jako pochodną stężenia substratu c względem czasu lub jako pochodną stężenia produktu x względem czasu:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

W pierwszym przypadku, przed znakiem różniczki dopisujemy znak minus, gdyż stężenie substratu maleje w trakcie reakcji i $dc < 0$, a szybkość musi być wielkością dodatnią. Jeżeli rozpatrujemy zmianę stężenia produktu, to $dx > 0$ (stężenie produktu rośnie w miarę

przebiegu reakcji), a zatem szybkość jest dodatnia. Tak zdefiniowana szybkość jest nazywana szybkością chwilową v , z jaką reakcja zachodzi w chwili t . Przedstawione pochodne można wyznaczyć z zależności $c = f(t)$ lub $x = f(t)$. Szybkość reakcji v_1 i v_2 w chwili t_1 i t_2 będą równe $(dx/dt)_{t=t_1} = tg \alpha_1$ i $(dx/dt)_{t=t_2} = tg \alpha_2$, czyli współczynnikom kierunkowym stycznych do krzywej w punktach t_1 i t_2 . Ilustruje to

Rysunek 1 przedstawiający zmianę stężenia produktu w funkcji czasu



Z danych doświadczalnych, którymi są stężenia substratu lub produktu i czas trwania reakcji, możemy bezpośredni obliczyć jedynie szybkość dla pewnego, skończonego przyrostu czasowego Δt . Tę szybkość, zdefiniowaną jako iloraz zmiany stężenia jednego z substratów Δc lub jednego z produktów Δx do zmiany czasu Δt nazywamy szybkością średnią i oznaczamy v_m :

$$v_m = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ lub } v_m = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Szybkość chwilowa v jest granicą do jakiej dąży szybkość średnia v_m , gdy $\Delta t \rightarrow 0$.

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \text{ lub } v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)$$

W szczególnym przypadku, szybkość średnia v_m może być stała w czasie przebiegu reakcji. Wówczas, zależność stężenia substratu lub produktu reakcji od czasu jest prostoliniowa, a szybkość v_m jest równa współczynnikowi kierunkowemu prostej. Szybkości średnie v_m wyznaczone w odniesieniu do różnych substratów lub różnych

produktów będą różne, w przeciwieństwie do szybkości chwilowych v , które będą takie same co do wartości bezwzględnej i co do znaku. Szybkość chwilowa jest bowiem własnością układu i nie zależy od wyboru składnika, dla którego bada się zmiany stężenia w czasie.

W przypadku reakcji, która zachodzi według jednoetapowego mechanizmu, zależność szybkości reakcji od stężenia substratów jest wyrażona równaniem:

$$v = k c_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3} \dots c_i^{n_i} = k \prod_i^l c_i^{n_i}$$

Gdzie: k – stała szybkości niezależna od stężenia reagentów, ale zależna od temperatury, $\prod c_i$ – iloczyn rozciągnięty na stężenia poszczególnych substratów reakcji.

Wykładniki potęgowe $n_1, n_2, n_3 \dots n_i$ nazywamy rzędami cząstkowymi reakcji względem poszczególnych składników. Całkowitym rzędem reakcji lub krócej rzędowością reakcji n nazywamy sumę ($\sum n_i = n$) wykładników potęgowych n_i przy stężeniach tych spośród substratów, które są wyszczególnione w równaniu kinetycznym na szybkość reakcji. Stężenia tych substratów decydują o szybkości reakcji. Rząd reakcji nie zawsze jest liczbą całkowitą. Może być liczbą ułamkową lub liczbą zero, co nie oznacza, że w przemianie biorą udział ułamki cząsteczek lub że reakcja przebiega bez udziału substratu. Najczęściej mamy do czynienia z reakcjami pierwszo- i drugorzędowymi, bowiem reakcje rzędu trzeciego są niezwykle rzadkie. Należy podkreślić, że o rzędowości reakcji nie należy wnioskować na podstawie równania stechiometrycznego. W pewnych poszczególnych i rzadkich przypadkach wykładniki potęgowe n_i są równe współczynnikom stechiometrycznym w równaniu chemicznym reakcji. Jest to możliwe w przypadku tzw. reakcji prostych, zachodzących według jednoetapowego mechanizmu.

Obok pojęcia rzędu reakcji, kinetyka chemiczna posługuje się również pojęciem cząsteczkowości lub molekularnością reakcji. Cząsteczkowość jest to liczba cząsteczek jednocześnie biorących udział w reakcji elementarnej. Jeżeli reagują ze sobą dwie cząsteczki mówimy, że reakcja jest dwucząsteczkowa. Cząsteczkowość reakcji najczęściej wynosi 1 lub 2 rzadziej 3, gdyż jednoczesne zderzenie więcej niż dwóch cząsteczek jest mało prawdopodobne. Należy zaznaczyć, że jedynie w przypadku prostych reakcji, przebiegających jednoetapowo, całkowity rząd reakcji, cząsteczkowość i suma współczynników stechiometrycznych są sobie równe.

Równanie kinetyczne opisuje dane doświadczalne w postaci zależności: szybkość reakcji jako funkcja stężeń substratów układu w stałej temperaturze i objętości. Znając stężenia substratu lub produktu w różnych momentach t czasu trwania reakcji, można wyznaczyć szybkość reakcji i znaleźć postać równania kinetycznego odpowiadającego danym doświadczalnym stężenie-czas. Dane te można otrzymać różnymi metodami: analityczną, fizyczną lub chemiczną.

Rozważmy jako przykład reakcję prostą, zachodzącą jednoetapowo typu $A \rightarrow B$. W reakcji bierze udział tylko jeden substrat A, którego stężenie decyduje o szybkości reakcji. Zakładając, że powyższa reakcja może być rzędu zerowego, pierwszego, drugiego lub trzeciego, zgodnie z powyższą zależnością otrzymujemy następujące równania:

Rząd zerowy:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0[A]^0 \quad n = 0$$

Rząd pierwszy:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^1 \quad n = 1$$

Rząd drugi:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad n = 2$$

Rząd trzeci:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3 \quad n = 3$$

Gdzie k_0, k_1, k_2, k_3 – stałe szybkości reakcji, odpowiednio zerowego, pierwszego, drugiego i trzeciego rzędu.

Oznaczmy stężenie początkowe substratu $[A_0]=c_0$, a stężenie w chwili t jako $[A]=c$. Wówczas rozwiązanie, powyższych równań sprowadza się do ich całkowania w granicach c_0 do c i czasu od $t=0$ do t . Na przykład, dla reakcji drugiego rzędu całkowanie równania kinetycznego przeprowadza się następująco:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$$

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 t$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{dt} = k_2 \int_0^t t$$

Ostatecznie, dla reakcji rzędu drugiego otrzymuje się równanie:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t$$

Scałkowanie pozostałych równań prowadzi po prostych przekształceniach, do otrzymania zależności:

Dla reakcji zerowego rzędu:

$$c = c_0 - k_0 t$$

Dla reakcji pierwszego rzędu:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_1 t$$

Dla reakcji trzeciego rzędu

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) = k_3 t$$

Zaleca się aby student sam przeprowadził procedurę całkowania.

Z powyższych równań można wyznaczyć stałą szybkości reakcji k , która nie zależy od stężenia, lecz zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Stała szybkości reakcji jest równa liczbowo szybkości reakcji, gdy stężenia substratów w równaniu kinetycznym są jednostkowe. Stałe szybkości reakcji dla reakcji omawianych rzędów wyrażają się wzorami:

Rząd zerowy:

$$k_0 = \frac{1}{t} (c_0 - c)$$

Rząd pierwszy:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

Rząd drugi:

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

Rząd trzeci:

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right)$$

Jeżeli stężenie substratów będzie wyrażone w mol/dm³, czas w sekundach, to ogólnie wymiar stałej szybkości reakcji k będzie następujący: mol¹⁻ⁿdm³⁽ⁿ⁻¹⁾ s⁻¹, gdzie n oznacza wcześniej zdefiniowany rząd reakcji.

Niekiedy najwygodniej jest wprowadzić do równań kinetycznych stężenie produktu. Jeżeli przez a oznaczymy stężenie początkowe substratu A, stężenie w chwili t przez x, to różnica (a-x) będzie oznaczało stężenie nieprzereagowanego substratu A w tym samym czasie, czyli [A]=c=(a-x). Wprowadzając te założenia do podanych poprzednio równań kinetycznych i całkując je w granicach od x=0 do x i od t=0 do t, otrzymamy odpowiednie zależności określające stałe szybkości rozważanych reakcji.

Tabela 1. Równania kinetyczne i stałe szybkości reakcji.

Rząd reakcji:	Równanie kinetyczne:	Stała szybkości
Pierwszy	$\frac{dx}{dt} = k_1[a - x]$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$
Drugi	$\frac{dx}{dt} = k_2[a - x]^2$	$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right)$
Trzeci	$\frac{dx}{dt} = k_3[a - x]^3$	$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$

Metody wyznaczanie rzędu i stałych szybkości reakcji

Kinetykę reakcji chemicznych określa się na podstawie danych doświadczalnych, którymi są, wobec powyższego równania, zmiana stężenia substratu lub produktu w czasie. Opracowanie wyników eksperymentalnych polega na określeniu rzędowości

reakcji, wyborze odpowiedniego dla badanej reakcji równania kinetycznego, a następnie wyznaczeniu stałej szybkości reakcji.

Wyznaczanie całkowitego rzędu reakcji n

W celu wyznaczenia całkowitego rzędu reakcji n korzystamy z bardziej ogólnej postaci równania kinetycznego na szybkość reakcji:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^n$$

W tym wypadku zakładamy, że stężenia substratów c_i są sobie równe $c_1=c_2=c_3=\dots=c_i$, i wynoszą c , a wówczas $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_i n_i = n$. Zapisując przytoczone równanie dla reakcji poszczególnych rzędów ($n=0, 1, 2, 3\dots$), a następnie całkując je w odpowiednich granicach, otrzymujemy wzory analogicznego do tych na stronach 4-7. Równania te znajdują zastosowanie w różnych metodach wyznaczania rzędowości reakcji. W celu określenia całkowitego rzędu reakcji n stosuje się następujące metody.

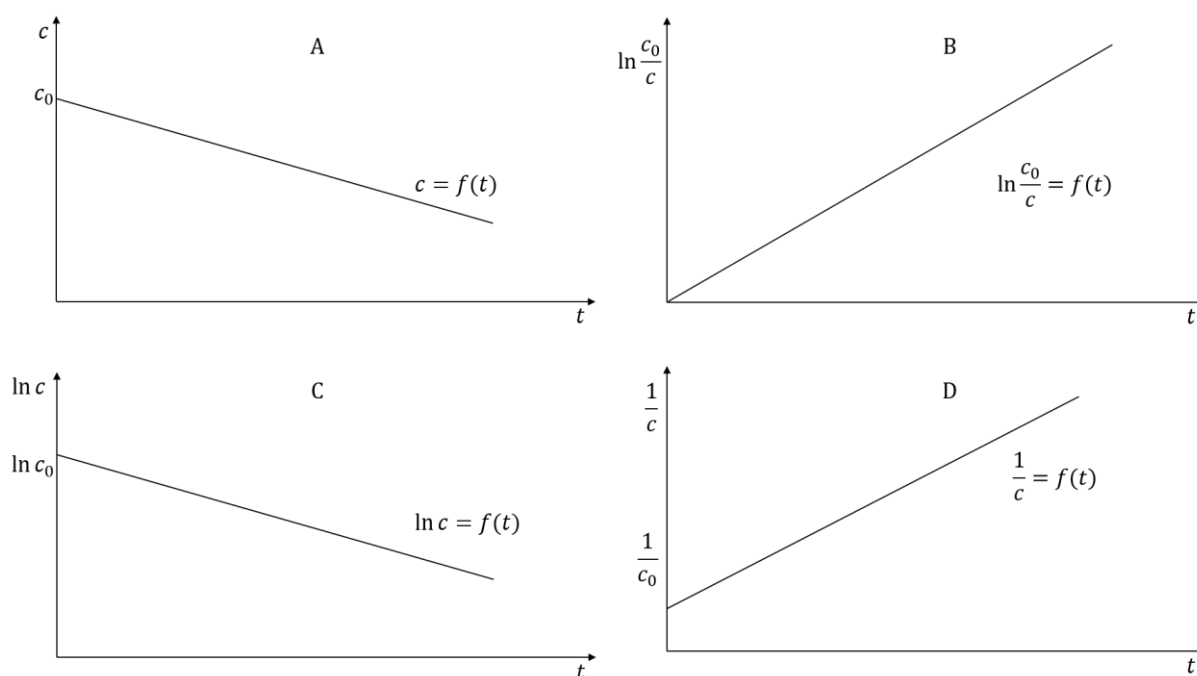
A. Metoda całkowa

Metoda ta polega na dopasowaniu danych doświadczalnych stężenie-czas do zależności otrzymanych w wyniku całkowania równań kinetycznych. Stosuje się dwa warianty metody całkowej: rachunkowy i graficzny.

Wariant rachunkowy polega na założeniu pewnej wartości n dla rzędu reakcji, np. $n=1$. Wówczas z wcześniejszego równania, dla poszczególnych danych stężenia c w czasie t należy obliczyć wartość stałej k_1 . Jeżeli otrzymane wartości k_1 są stałe, niezależne od czasu trwania reakcji, wybór rzędu $n=1$ jest prawidłowy.

Wariant graficzny. Bardziej wygodny i znacznie prostszy, zostanie omówiony szczegółowo ponieważ częściej jest spotykany w praktyce. Wariant wymaga przedstawienia wyników stężenie-czas w różnych układach współrzędnych i znalezienia takiego układu w którym dane doświadczalne wyznaczają linię prostą. Znaleziona prostoliniowa zależność Rysunku 2 pozwala określić rząd i stałą szybkości reakcji. Z równań kinetycznych dla reakcji rzędu zerowego wynika, że w układzie współrzędnych $c = f(t)$ otrzymuje się linię prostą Rysunek 2a. Prostoliniowa zależność stężenia od czasu potwierdza, że badana reakcja jest rzędu zerowego, a współczynnik kierunkowy prostej jest równy stałej szybkości k_0 . W przypadku reakcji rzędu pierwszego prostoliniowe

zależności otrzymuje się w układzie $\ln(c_0/c) = f(t)$, co ilustrują rysunki 2b,c. Powyższe prostoliniowe zależności określają jednoznacznie reakcję rzędu pierwszego, a stała szybkości k_1 może być wyznaczona na podstawie współczynników kierunkowych tych prostych. Dla reakcji rzędu drugiego zależność odwrotności stężenia substratu $1/c$ jest prostoliniową funkcją t (Rys. 2d). Warto zaznaczyć, że w przypadku reakcji pierwszego rzędu nie jest konieczna znajomość stężenia substratu w danym czasie a jedynie stosunek jego stężenia c_0/c w chwili t . Pozwala to wykorzystać, w celu zbadania kinetyki reakcji, pomiar dowolnej wielkości, która jest proporcjonalna do stężenia substratu. Takimi wielkościami mogą być np. absorpcja światła o określonej długości fali $A(\lambda)$, kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego liniowo α , objętość czynnika miareczkującego V .



B. Metoda różnicowa van't Hoffa.

W metodzie tej oznacza się szybkość reakcji dla dwóch różnych stężeń początkowych substratu a_1 i a_2 . Dla tych stężeń szybkości początkowe v_1 i v_2 będą określone równaniami:

$$v_1 = -\frac{da_1}{dt} = k_n a_1^n \text{ i } v_2 = -\frac{da_2}{dt} = k_n a_2^n$$

Po zlogarytmowaniu powyższych równań i odjęciu stronami otrzymujemy:

$$n = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log a_2 - \log a_1}$$

W celu wyznaczenie szybkości początkowych v_1 i v_2 musimy z wystarczającą dokładnością zastąpić nieskończenie małe przyrosty da , dt przyrostami skończonymi Δa , Δt w taki sposób, aby zmiana Δa była niewielka w porównaniu ze stężeniami a_1 , a_2 . Oznacza to, że zmianę stężenia Δa należy wyznaczyć doświadczalnie dla odpowiednio krótkiego przedziału czasu Δt .

C. Metoda oznaczania czasów, w których przereaguje ten sam ułamek substratu

Wyznaczenie rzędu reakcji tą metodą wymaga przeprowadzenia badanej reakcji w stałej temperaturze, ale dla dwóch różnych stężeń początkowych substratu a_1 i a_2 . Oznaczamy czas, w ciągu którego przereaguje ten sam ułamek substratu, tzn. czas, dla którego spełniona jest zależność:

$$\frac{a_1 - x}{a_1} = \frac{a_2 - x}{a_2} = \frac{1}{r}$$

Gdzie: a_1 , a_2 – stężenia początkowe substratów, x_1 , x_2 – stężenia produktu, r – dowolna liczba całkowita.

Podstawiając wartości $(a_1 - x_1) = a_1/r$ dla czasu t_1 oraz $(a_2 - x_2) = a_2/r$ dla czasu t_2 do równania określającego stałą szybkości k_n (Tabela 1), po odpowiednich przekształceniach i uproszczeniach, otrzymujemy następującą zależność:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2^{n-1}}{a_1^{n-1}}$$

Z ostatniego równania można łatwo wyznaczyć rząd reakcji:

$$n = 1 + \frac{\log t_1 - \log t_2}{\log a_2 - \log a_1}$$

Wyznaczanie rzędów cząstkowych n_i .

Znajomość całkowitego rzędu reakcji n jest często niewystarczająca do dokładnego opisu kinetyki badanej reakcji. W celu uzyskania pełniejszej charakterystyki danej reakcji, należy wyznaczyć rzędy cząstkowe n_i względem poszczególnych substratów, a więc skorzystać z równania na stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu, określającego szybkość reakcji. Problem wyznaczenia rzędów cząstkowych reakcji jest znacznie trudniejszy niż wyznaczenie rzędu całkowitego. Wymaga to przeprowadzenia

odpowiednio przygotowanych eksperymentów. Ogólną zasadę postępowania w takim przypadku daje metoda izolacyjna Ostwalda.

D. Metoda izolacyjna Ostwalda

W metodzie izolacyjnej przeprowadzamy doświadczenie w ten sposób, że wszystkie substraty, z wyjątkiem jednego, dla którego wyznaczmy rząd cząstkowy, są użyte w dużym nadmiarze. W takich warunkach, szybkość reakcji zależy wyłącznie od tego substratu, ponieważ stężenia pozostałych substratów zmieniają się nieznacznie.

Metodę izolacyjną Ostwalda przedstawimy na przykładzie reakcji prostej typu $A + B \rightarrow P$. Zakładamy, że powyższa reakcja jest rzędu n_1 względem substratu A i rzędu n_2 względem substratu B. Szybkość takiej reakcji opisuje równanie:

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}$$

Jeżeli reakcja zachodzi wobec dużego nadmiaru substratu B, $[B] \gg [A]$, to wówczas:

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} = k'[A]^{n_1}$$

Gdzie: $k' = [B]^{n_2}$

Jeżeli z kolei przeprowadzimy reakcję w warunkach dużego nadmiaru substratu A, to szybkość reakcji będzie zależała od stężenia substratu B, zatem:

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} = k''[B]^{n_2}$$

Gdzie: $k'' = [A]^{n_1}$

Rzędy cząstkowe n_1 i n_2 można wyznaczyć jedną z wyżej omówionych metod, a następnie należy ustalić postać równania kinetycznego na szybkość v i określić stałą szybkości reakcji.

Wpływ temperatury na szybkość reakcji

Stała szybkości reakcji zależy wykładniczo od temperatury. Zależność ta opisana jest równaniem Arrheniusa:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Gdzie: A – czynnik przedwykładniczy określający częstotliwość zderzeń aktywnych, E_a – energia aktywacji, $\exp[-E_a/RT]$ współczynnik Boltzmana, określający ułamek liczby cząsteczek, które są zdolne do osiągnięcia energii aktywacji.

Zgodnie z hipotezą Arrheniusa (1889) tylko te cząsteczki, które posiadają zasób energii co najmniej równy tzw. energii aktywacji, mogą w trakcie zderzeń aktywnych doprowadzić do przemiany chemicznej. Obecnie mówimy, że cząsteczki te utworzyły kompleks aktywny, który następnie rozpada się na produkty reakcji.

Równanie Arrheniusa można przedstawić w postaci:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

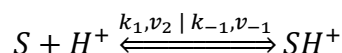
W większości przypadków, zależność $\ln k$ względem $1/T$ jest linią prostą o współczynniku kierunkowym równym co do wartości E_a/R . Wyznaczenie tego współczynnika pozwala więc obliczyć energię aktywacji. Dla większości reakcji chemicznych, energie aktywacji wahają się w granicach od kilkudziesięciu do kilkuset kJ/mol. Równanie Arrheniusa jest równaniem wykładniczym, co wskazuje, że temperatura ma znaczny wpływ na szybkość reakcji: im wyższa jest energia aktywacji tym wpływ temperatury na szybkość reakcji jest większy.

Wpływ temperatury na szybkość reakcji określa również przybliżona reguła van't Hoffa, która mówi, że stała szybkości reakcji wzrasta dwukrotnie przy wzroście temperatury o 10 °C.

Wpływ rodzaju kwasu na szybkość inwersji sacharozy

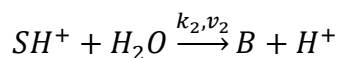
Reakcja inwersji sacharozy jest typowym przykładem katalizy kwasowej, w której rolę katalizatora spełniają jony wodorowe H^+ . W trakcie przebiegu tej reakcji w roztworze wodnym, sacharoza S rozpada się na dwa cukry proste glukozę G i fruktozę F , które tworzą tzw. cukier zinzwertowany B . Badania mechanizmu reakcji inwersji sacharozy wykazały, że zachodzi on w dwóch etapach.

1. Tworzenie produktu pośredniego (kompleksu SH^+) sacharozy z jonami wodorowymi zgodnie z równaniem:



Gdzie: k_1, k_{-1} – stałe szybkości reakcji tworzenia i rozpadu kompleksu SH^+ , v_1, v_2 szybkości tych reakcji,

2. Tworzenie cukru zwinwertowanego B według równania:



Gdzie: k_2, v_2 – stała szybkości i szybkość reakcji tworzenia cukru zwinwertowanego

Utworzony produkt pośredni SH^+ jest bardzo reaktywny i z dużą stałą szybkości rozpada się na produkty końcowe reakcji. W odniesieniu do produktu pośredniego SH^+ stosuje się przybliżenie stanu stacjonarnego, które zakłada, że stężenie produktu przejściowego jest zawsze bardzo małe; może być on nawet niewykrywalny. Szybkość wzrostu jego stężenie musi być również mała. Można więc założyć, że wypadkowa szybkość powstawania kompleksu v_{SH^+} jest równa zero.

$$v_{SH^+} = \frac{d[SH^+]}{dt} = 0$$

Szybkość tę można powiązać z wcześniej wprowadzonymi wielkościami – v_1, v_{-1}, v_2 , następującą zależnością: $v_{SH^+} = v_1 - v_{-1} - v_2$. Zatem:

$$v_{SH^+} = \frac{d[SH^+]}{dt} = k_1[S][H^+] - k_{-1}[SH^+] - k_2[SH^+][H_2O] = 0$$

$[S], [H^+], [SH^+], [H_2O]$ oznaczają stężenia poszczególnych reagentów. Z ostatniego równania można wyznaczyć stężenie kompleksu $[SH^+]$.

Szybkość reakcji tworzenia cukru zwinwertowanego B można określić jako:

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} = k_2[SH^+][H_2O] = \frac{k_2 k_1 [S][H^+][H_2O]}{k_{-1} + k_2[H_2O]}$$

Ze względu na to, że $[H_2O]=\text{const.}$ $[H^+]=\text{const.}$ stężenie sacharozy w chwili t jest równe $[S]=c$, ostatnie równanie przyjmuje postać:

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

Gdzie: k jest stałą szybkości inwersji sacharozy

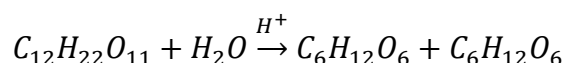
Rozwiązanie równania różniczkowego prowadzi do wyrażenia na stałą szybkości k reakcji inwersji:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

Gdzie: c_0 – stężenie początkowe sacharozy dla $t=0$, c – stężenie sacharozy w chwili t .

Jak wynika z powyższego równania, szybkość reakcji inwersji zależy jedynie od stężenia sacharozy (jest proporcjonalna do stężenia jednego z substratów), a więc jest to reakcja pierwszego rzędu.

Analogicznie równanie opisujące kinetykę reakcji inwersji można otrzymać nie zakładając mechanizmu tego procesu. Ogólne równanie reakcji inwersji sacharozy przedstawia się następująco:



Równanie określające szybkość reakcji inwersji v można zapisać:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_n c_{H_2O} c + k' c_{H^+} c$$

Gdzie: C_{H_2O} – stężenie wody, c – stężenie sacharozy w chwili t , C_{H^+} – stężenie katalizatora, k_n – stała szybkości reakcji bez katalizatora, k – stała szybkości reakcji katalitycznej

W procesie inwersji sacharozy można założyć, że stężenie wody i H^+ jest stałe, zatem równanie przyjmie postać:

$$v = kc$$

Działanie katalityczne kwasu zależy od łatwości odszczepiania protonu, tzn. od stałej równowagi dysocjacji, a nie od rodzaju kwasu. Wniosek ten potwierdza znalezioną przez Bronsteda empiryczna zależność pomiędzy stałą szybkości reakcji katalitycznej k' a stałą dysocjacji kwasu.

Kinetykę procesu inwersji sacharozy można badać wykorzystując pomiar kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, dzięki różnicom pomiędzy skręcalnością właściwą produktów i substratów reakcji. Sacharoza jest prawoskrętna, natomiast cukier zinwertowany lewoskrętny. Glukoza jest wprawdzie prawoskrętna, ale fruktoza skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo. Kąt skręcania płaszczyzny polaryzacji przez fruktozę jest jednak większy niż w przypadku glukozy i dlatego produkt inwersji skręca płaszczyznę w lewo. Zgodnie z prawem Biota kąt skręcania płaszczyzny polaryzacji światła

spolaryzowanego α przez substancję optycznie czynną w danej temperaturze i dla danej długości fali świetlnej zależy od: grubości warstwy roztworu d (długość rurki polarymetrycznej), stężenia substancji optycznie czynnej c oraz skręcalności właściwej $[\alpha]_{\lambda}^t$ danej substancji:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t c d$$

Oznaczmy przez $[\alpha]_{\lambda}^t$ – skręcalność właściwą sacharozy, $[\alpha']_{\lambda}^t$ – skręcalność właściwą cukru zwinwertowanego, c_0 – stężenie początkowe sacharozy, c – stężenie sacharozy w chwili t . Wówczas, w określonym czasie trwania reakcji kąty skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego α będą opisywane następującymi zależnościami:

W chwili rozpoczęcia reakcji $t=0$

$$\alpha_0 = [\alpha]_{\lambda}^t c_0 d$$

W chwili t

$$\alpha_t = [\alpha]_{\lambda}^t c d + [\alpha']_{\lambda}^t (c_0 - c) d$$

Po zakończeniu procesu $t \rightarrow \infty$, całkowita ilość sacharozy c_0 przekształca się w cukier zwinwertowany

$$\alpha_{\infty} = [\alpha']_{\lambda}^t c_0 d$$

Powyższe zależności pozwalają wyznaczyć wartości stężeń c_0 i c z równań:

$$c_0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{([\alpha]_{\lambda}^t - [\alpha']_{\lambda}^t) d}$$

$$c = \frac{\alpha_t - \alpha_{\infty}}{([\alpha]_{\lambda}^t - [\alpha']_{\lambda}^t) d}$$

Podstawiając otrzymane równania do wzoru na stałą szybkości reakcji otrzymujemy ostatecznie:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$$

Sporządzenie wykresu zależności $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$ w funkcji czasu t pozwala wyznaczyć stałą szybkości reakcji inwersji, równą współczynnikowi kierunkowemu otrzymanej prostej. Ponadto, otrzymanie powyższej zależności w postaci prostoliniowej potwierdza jednoznacznie pierwszorzędowość inwersji sacharozy.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałych szybkości reakcji inwersji sacharozy w obecności dwóch kwasów: HCl (1 mol/dm³) i H₂SO₄ (c=0,5 mol/dm³), wyjaśnienie katalitycznego wpływu kwasu na przebieg badanej reakcji i oznaczenie jej rzędowości.

Układ pomiarowy:

Pomiar kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przez substancję optycznie czynną dokonuje się przy użyciu polarymetru Lippicha. Zasada działania przyrządu opisana jest w załączniku do tego ćwiczenia. Badany roztwór umieszcza się w rurce polarymetrycznej pomiędzy polarymetrem a analizatorem i odczytuje wartość kąta skręcenia na noniuszu i skali sprzężonej z analizatorem, przy ustawieniu jednakowej jasności trzech sąsiadujących ze sobą pól w okularze polarymetru. Pomiar polarymetryczny wykonuje się używając lampy sodowej jako źródła światła monochromatycznego.

Odczynniki chemiczne i sprzęt laboratoryjny:

Sacharoza, HCl (1 mol/dm³), H₂SO₄ (0,5 mol/dm³), szkło laboratoryjne.

Wykonanie ćwiczenia i przedstawienie wyników pomiarów:

Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy włączyć lampę sodową do sieci elektrycznej w obecności prowadzącego zajęcia. Czas nagrzewania lampy wynosi ok 10-15 min.

1. Odważyć 20 g sacharozy i rozpuścić ją w 100 ml wody destylowanej.
2. Roztworem tym napełnić rurkę polarymetru i odczytać wartość kąta skręcania. Kąt ten oznaczmy jako α_0 ponieważ w dalszej części doświadczenia roztwór ten zostanie dwukrotnie rozcieńczany.
3. Zmieszać 12 ml roztworu sacharozy i 12 ml roztworu kwasu solnego. W momencie dodawania kwasu włączyć stoper, którego nie należy wyłączać aż do końca ćwiczenia.

4. Otrzymany roztwór sprawnie umieścić w rurce polarymetrycznej, odczytać kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego i zanotować odpowiadający mu czas.
5. Pomiar kąta skręcania α_t dla roztworu sacharozy katalizowanego przez roztwór HCl wykonać kolejno w 5 minutowych odstępach czasowych przez ok godzinę (całkowity czas ustala prowadzący zajęcia).
6. Po odczytaniu kąta skręcania α_t dla roztworu zawierającego HCl w czasie $t = 30$ min, przygotować roztwór sacharozy katalizowany H_2SO_4 . W tym celu tak jak poprzednio należy zmieszać po 12 ml wyjściowego roztworu sacharozy i H_2SO_4 i umieścić w rurce polarymetrycznej. W momencie dodawania H_2SO_4 należy uruchomić drugi stoper którego także nie należy gasić aż do zakończenia ćwiczenia.
7. Otrzymany roztwór sprawnie umieścić w rurce polarymetrycznej, odczytać kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego i zanotować odpowiadający mu czas.
8. Pomiar kąta skręcania α_t dla roztworu sacharozy katalizowanego przez roztwór H_2SO_4 wykonać kolejno w ok. 2,5 minutowych odstępach czasowych przez ok 30 minut (całkowity czas ustala prowadzący zajęcia).
9. Uzyskane wyniki zamieścić w poniższych tabelach.

Tabela wyników pomiarów i obliczeń.

Katalizator: HCl ($c=1 \text{ mol/dm}^3$)

Czas t [min]	Czas t [s]	α_t [°]	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k_{obl} [s ⁻¹]	$\bar{k}_{obl}$ [s ⁻¹]	k_{graf} [s ⁻¹]	k_{num} [s ⁻¹]
0							
5							
10							
...							
60							

Katalizator: H_2SO_4 ($c=0,5 \text{ mol/dm}^3$)

Czas t [min]	Czas t [s]	α_t [°]	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k_{obl} [s ⁻¹]	$\bar{k}_{obl}$ [s ⁻¹]	k_{graf} [s ⁻¹]	k_{num} [s ⁻¹]
0							
5							
10							
...							
60							

Temperatura otoczenia t_p [°C]

Dla $t = \infty$ kąt płaszczyzny polaryzacji światła wynosi a_∞

Opracowanie i dyskusja wyników pomiarów

1. Kąt skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła w momencie zakończenia inwersji a_∞ obliczyć z następującej zależności empirycznej:

$$-a_\infty = a_0(0,44 - 0,005t_p)$$

Gdzie: t_p – temperatura pomiaru wyrażona w stopniach Celsjusza

2. Na podstawie otrzymanych wartości a_0, a_t i a_∞ obliczyć $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$ i stałą szybkości k_{obl} poszczególnych pomiarów dla obu serii badań.
3. Z uzyskanych wartości k_{obl} wyznaczyć średnią wartość stałej szybkości reakcji inwersji $\bar{k}_{obl}$ dla roztworów zawierających różne katalizatory. W obliczeniach uwzględnić czas trwania reakcji wyrażony w sekundach.
4. Sporządzić wykresy zależności $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$ jako funkcja czasu dla obu roztworów zawierających różne katalizatory, wykorzystując dane zebrane w tabelach wyników.
5. Metodą graficzną wyznaczyć współczynniki kierunkowe otrzymanych prostych, które są w tym przypadku równe stałym szybkości k_{graf} . Uzyskane proste opisuje bowiem zależność typu $y=bx$, na co wskazuje przekształcona postać równania liniowego na k .
6. Stałe szybkości reakcji obliczyć również metodą najmniejszych kwadratów w celu uzyskania k_{num} .

7. Otrzymane wartości stałych szybkości inwersji sacharozy średnie k_{obl} , k_{graf} , k_{num} , dla obu serii pomiarów zamieścić w tabelach wyników i porównać je między sobą.
8. Wyjaśnić który z kwasów (HCl czy H_2SO_4) jest lepszym katalizatorem i dlaczego?
9. Do sprawozdania dołączyć wykresy.
10. W mailu wysłać plik programu MS Excel w którym przeprowadzono obliczenia.
Plik ma być czytelny!