

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛЫ КИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ

С.Ю. Лебедев, доцент;

А.С. Кулиш, студент

Сумський державний університет, г. Суми

На основании экспериментального изучения предложено уравнение для расчёта константы скорости реакции гидролиза сахарозы в интервале температур 17–35°C при концентрациях азотной кислоты 0,7 – 3,0 моль/л.

Ключевые слова: кинетика, сахароза, скорость реакции.

На основі експериментального вивчення запропоновано рівняння для розрахунку константи швидкості реакції гідролізу сахарози в інтервали температур 17 – 35°C при концентраціях нітратної кислоти 0,7 – 3,0 моль/л.

Ключові слова: кінетика, сахароза, швидкості реакцій.

Процессы, протекающие при гидролизе дисахаридов, имеют огромное научное и практическое значение. В сахарной промышленности важными являются знания о гидролизе сахарозы в условиях производства той или иной продукции.

Ранее нами изучен процесс гидролиза сахарозы в присутствии двух разных минеральных кислот – соляной и серной [1,2]. Эксперименты показали близость значений констант скоростей реакции гидролиза для всего исследованного нами интервала температур и концентраций кислот-катализаторов. Вместе с тем эмпирические итоговые уравнения для разных кислот несколько отличны:

$$k = 2,815 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11510/T) \cdot \exp(1,028 \cdot C) \text{ [мин}^{-1}\text{]} \text{ для HCl,} \quad (1)$$

$$k = 5,290 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11750/T) \cdot \exp(1,166 \cdot C) \text{ [мин}^{-1}\text{]} \text{ для H}_2\text{SO}_4. \quad (2)$$

Настоящая работа ставит своей целью получить дополнительную информацию о кинетике гидролиза сахарозы. Нами изучена кинетика гидролиза сахарозы в присутствии азотной кислоты. Известно, что азотная кислота не относится к сильным, а является кислотой средней силы.

Исследование кинетики гидролиза сахарозы проводили в соответствии с методикой, описанной в [1]. Использованные в экспериментах сахароза и азотная кислота имели квалификацию «чда».

Концентрацию исходной азотной кислоты определяли по стандартной методике, описанной в [3]. Плотности растворов сахарозы определяли в соответствии с методикой [4].

Эксперименты проводили при температурах 17 – 35°C, при концентрациях азотной кислоты в реакционных смесях ≈ 0,7 – 3 моль/л. Полученные в кинетических экспериментах временные зависимости углов вращения плоскости поляризации обрабатывали по стандартным математическим методикам и представляли в виде уравнений

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -k \cdot t + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty), \quad (3),$$

где k – константа скорости реакции гидролиза сахарозы, α_0 , α_t и α_∞ – углы вращения плоскости поляризации в моменты времени $t=0$ (неизмеряемая величина), в произвольный момент времени протекания реакции и в момент времени, соответствующий концу реакции. Погрешности отдельных экспериментов при 95%-й доверительной вероятности составляли 2 – 5%. Коэффициенты линейной аппроксимации всех зависимостей превышали 0,99. Результаты экспериментов представлены в табл.1.

*Таблица 1 - Константы скорости реакции гидролиза сахарозы в растворах азотной кислоты
 k [мин⁻¹] (ω (сахарозы) = 10%)*

Концентрация азотной кислоты в растворе (C), моль/л	$T = 290,9^{\circ}\text{K}$	$T = 296,1^{\circ}\text{K}$	$T = 301,2^{\circ}\text{K}$	$T = 306,1^{\circ}\text{K}$	Концентрация ионов H^+ в растворе C(H^+), моль/л
0,734			$0,01187 \pm 0,00037$ $0,01198 \pm 0,00046$	$0,02342 \pm 0,00087$	0,722
0,761	$0,00293 \pm 0,00018$	$0,00594 \pm 0,00008$		$0,02302 \pm 0,00049$	0,748
0,979			$0,01807 \pm 0,00068$ $0,01875 \pm 0,00056$		0,958
1,468			$0,03580 \pm 0,00146$ $0,03427 \pm 0,00116$	$0,06042 \pm 0,00178$ $0,05733 \pm 0,00162$	1,422
1,522	$0,00757 \pm 0,00028$	$0,01549 \pm 0,00093$ $0,01526 \pm 0,00039$			1,472
1,908			$0,05038 \pm 0,00139$ $0,04851 \pm 0,00157$		1,831
1,968	$0,01210 \pm 0,00033$	$0,02526 \pm 0,00112$		$0,09236 \pm 0,00173$	1,886
2,348			$0,06941 \pm 0,00148$ $0,06706 \pm 0,00398$	$0,11995 \pm 0,00477$ $0,13235 \pm 0,00357$	2,234
2,422	$0,01739 \pm 0,00044$	$0,03691 \pm 0,00078$ $0,03659 \pm 0,00128$		$0,1368 \pm 0,00264$	2,301
2,879			$0,10438 \pm 0,00560$ $0,10458 \pm 0,00838$ $0,12045 \pm 0,00375$	$0,19429 \pm 0,00576$ $0,19966 \pm 0,00988$	2,710
3,028	$0,02620 \pm 0,00079$ $0,02713 \pm 0,00043$	$0,0826 \pm 0,0023$ $0,0843 \pm 0,0023$			2,843

Проведённые нами эксперименты подтвердили нелинейность зависимости константы скорости реакции от концентрации азотной кислоты в исследованном нами интервале. Коэффициенты уравнения $k=k_1 \cdot \exp(b \cdot C)$ для данного исследования приведены в табл.2. В этой же таблице для сравнения представлены данные [1].

Таблица 2 - Коэффициенты уравнения $k=k_1 \cdot \exp(b \cdot C)$ ¹

T, К	Коэффициент	Кислота	
		Соляная [1]	Азотная
290,9	k_1	0,00181	0,00164
	b	1,007	0,946
296,1	k_1	0,00398	0,00333
	b	0,971	0,969
301,2	k_1	0,00793	0,00689
	b	1,015	0,984
306,1	k_1	0,0115	0,01220
	b	1,104	0,991

Обработка экспериментальных данных позволила установить формулу для расчёта константы скорости реакции гидролиза сахарозы k (мин^{-1}) в зависимости от температуры Т и концентрации азотной кислоты С:

$$k = 6,500 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11780/T) \cdot \exp(0,973 \cdot C). \quad (3)$$

Учитывая, что азотная кислота – слабая, мы рассчитали истинную концентрацию ионов водорода в растворах азотной кислоты. При этом мы использовали значение константы диссоциации азотной кислоты [5]. С учётом неполной диссоциации азотной кислоты уравнение (3) превращается в

$$k = 7,180 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11830/T) \cdot \exp(1,054 \cdot C(H^+)). \quad (4)$$

Для наглядности данные, полученные нами в этой работе, мы сопоставили с данными, опубликованными нами в [1]. На рис.1 представлены данные зависимости константы скорости реакции гидролиза сахарозы от концентрации кислоты, полученные в данной работе и в работе [1] для $T = 306,1\text{K}$.

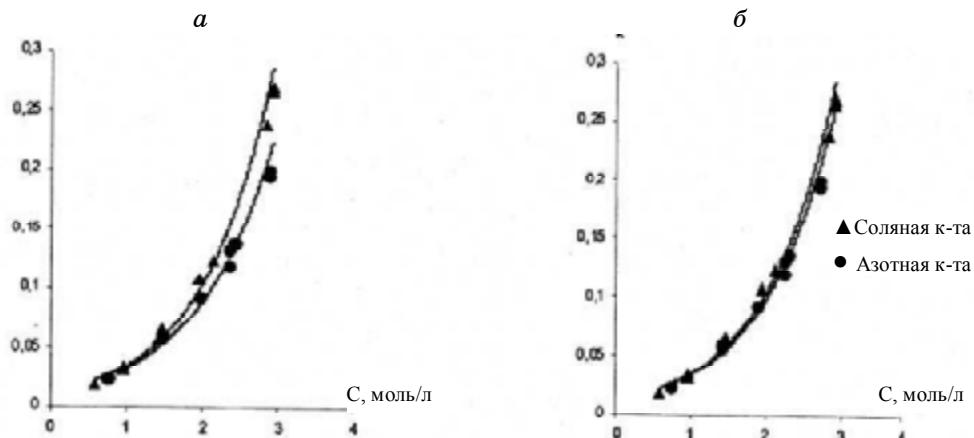


Рисунок 1 - Зависимость $k - C$ для разных катализаторов:
а – без учёта неполной диссоциации HNO_3 ;
б – с учётом неполной диссоциации HNO_3

¹ Погрешности коэффициентов k_1 и b не превышают 5 %

Из рис. 1б видно, что данные по обеим кислотам практически совпадают. Такая же картина наблюдается и для других исследованных нами температур. Поэтому мы, объединив данные по двум кислотам, получили общее для соляной и азотной кислот уравнение

$$k = 1,805 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11400/T) \cdot \exp(1,047 \cdot C). \quad (5)$$

В результате нашего исследования получено большое количество значений констант скоростей изучаемой реакции, протекающей в растворах азотной кислоты. Показано практическое совпадение значений констант скоростей реакции гидролиза сахарозы, протекающей в растворах соляной и азотной кислот.

SUMMARY

RESEARCH OF INFLUENCING OF FORCE OF ACID ON KINETICS OF HYDROLYSIS OF SACCHAROSE

*S.Yu. Lebedev, A.S. Kulish
Sumy State University, Sumy*

On the basis of experimental studies the equation for velocity reaction constant calculation of saccharose hydrolysis within the temperature interval of 17 – 35°C at nitric acid concentration of 0,7 – 3,0 mol/l is suggested.

Key words: kinetics, saccharose, velocity reaction.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев С.Ю. Исследование кинетики гидролиза сахарозы в растворах соляной кислоты // Вісник СумДУ. – 2007. - №1. - С. 93 – 96.
2. Лебедев С.Ю. Исследование кинетики гидролиза сахарозы в растворах серной кислоты / С.Ю. Лебедев, Т.А. Хижняк, А.С. Кулиш // Вісник СумДУ. – 2008. - №1. - С. 112 – 115.
3. Суслениникова В.М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Суслениникова, Е.К. Киселёва. – Л.: Химия, 1978. – 184 с.
4. Кудряшов И.В. Практикум по физической химии. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
5. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарёва. – Л.:Химия, 1983. – 232 с.

Поступила в редакцию 23 марта 2009 г.