

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ В РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

*С.Ю. Лебедев*

*Сумский государственный университет*

*На основании экспериментального изучения предложено уравнение для расчёта константы скорости реакции гидролиза сахарозы в интервале температур 15 – 40°C при концентрациях соляной кислоты 0,5 – 3,0 моль/л.*

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени, устанавливает эмпирическую связь между скоростью химических реакций и условиями их проведения (концентрациями реагентов, температурой, фазовым состоянием, давлением и т.д.), выявляет факторы, влияющие на скорость процесса. Конечный результат таких исследований – количественные эмпирические зависимости между скоростью химического процесса и условиями его проведения и количественное математическое описание химической реакции как процесса, протекающего во времени.

Настоящая работа ставит своей целью получить дополнительную информацию о кинетике гидролиза сахарозы в присутствии соляной кислоты, установить эмпирические зависимости, описывающие протекание данного процесса, сопоставить эти зависимости с уже имеющимися [1] и с существующими теоретическими воззрениями о кинетике протекания химических реакций [2,3]. Согласно этим представлениям:

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta U^*/RT} \cdot e^{-\Delta S^*/R} \quad (1)$$

В приведённом уравнении  $k$  – константа скорости химической реакции при температуре  $T$ ,  $K$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $k$ ,  $h$  – постоянные Больцмана и Планка;  $\Delta U^*$  – стандартное изменение внутренней энергии в процессе перехода исходного состояния в состояние активированного комплекса;  $\Delta S^*$  – изменение энтропии при образовании 1 моль активированного комплекса в стандартных условиях (при концентрациях активированного комплекса и исходных веществ, равных 1 моль/л). Считается, что  $\Delta U^*$  не может быть определена экспериментально, но связана с энергией активации, определяемой опытным путём  $\Delta U^* = E_a - RT$ . Здесь  $E_a$  – энергия активации химической реакции, определяемая из уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{E_a/RT} \quad (2)$$

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель – экспериментально определяемая постоянная.

Изучение кинетики гидролиза сахарозы проводили поляриметрическим способом [4], измеряя углы вращения плоскости поляризации для разных моментов времени. Реакционным сосудом являлась специальная поляриметрическая трубка из нержавеющей стали, снабжённая термостатирующей оболочкой (точность регулировки температуры в исследуемом интервале температур составляла  $\pm 0,05^\circ$ ). Трубку заполняли смесью реагентов, герметично закрывали с обоих концов и помещали в желобок поляриметра. В работе использовался полутеневого поляриметр производства Германии. В качестве осветителя использовали обычную лампу накаливания.

Использованная в экспериментах сахароза имела квалификацию «чда», соляная кислота – «хч». Концентрацию исходной соляной кислоты определяли по стандартной методике, описанной в [5]. Растворы соляной кислоты для каждого отдельного эксперимента готовили путём разбавления исходной кислоты дистиллированной водой. Плотности растворов сахарозы определяли в соответствии с методикой [4].

Эксперименты проводили при температурах 15 – 40°C, при концентрациях соляной кислоты в реакционных смесях ≈0,5 – 3 моль/л. В каждом отдельном эксперименте проводили по десять замеров. В зависимости от скорости реакции интервалы измерений составляли от 30 секунд до 5 минут.

Полученные в кинетических экспериментах временные зависимости углов вращения плоскости поляризации обрабатывали по стандартным математическим методикам и представляли в виде уравнений

$$\ln(a_t - a_\infty) = -k \cdot t + \ln(a_0 - a_\infty), \quad (3)$$

где  $k$  – константа скорости реакции гидролиза сахарозы;  $a_0$ ,  $a_t$  и  $a_\infty$  – углы вращения плоскости поляризации в моменты времени  $t=0$  (не измеряемая величина), в произвольный момент времени протекания реакции и в момент времени, соответствующий концу реакции. Так как интересующие нас значения  $k$  определялись путём обработки линейных зависимостей (3), методом регрессионного анализа мы рассчитывали погрешности найденных значений констант скоростей. Для отдельных экспериментов погрешности при 95% доверительной вероятности составляли 2 – 6% от значений  $k$ . Коэффициенты линейной аппроксимации всех зависимостей превышали 0,99.

Результаты экспериментов при разных температурах позволили рассчитать значение энергии активации реакции гидролиза сахарозы:  $E_a = 100200 \pm 3500$  Дж/моль, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными [6].

Проведённые нами эксперименты показали, что зависимость константы скорости изучаемой реакции от концентрации соляной кислоты  $C$  нелинейна. В то же время имеющиеся в литературе сведения [1] дают линейную зависимость. Определённые нами значения  $k$  совпадают с приведёнными в [1] только для концентраций соляной кислоты, меньших 0,7 моль/л. Для всего интервала исследованных нами концентраций наблюдается существенное отличие констант скоростей рассчитанных по формулам, приведённым в [1] и определённых в данной работе. Мы поставили задачу-найти функциональную связь константы скорости реакции и концентрации кислоты в более широком интервале концентраций.

Проверка различных математических зависимостей с учётом теоретических представлений о кинетике реакций позволила нам остановиться на экспоненциальной зависимости вида  $k = k_1 \cdot \exp(b \cdot C)$ . На рис.1 представлена зависимость  $k$  –  $C$  для температуры 301,2°K. В табл.1 представлены коэффициенты  $k_1$  и  $b$  для всех температур.

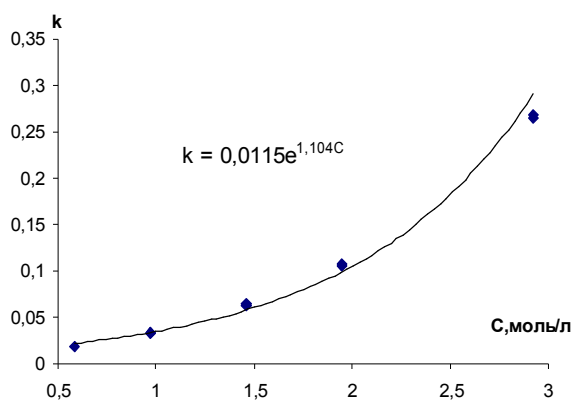


Рисунок 1 – Зависимость  $k$  –  $C$  для  $T=301,2^\circ K$

Таблица 1 – Коэффициенты уравнения  $k=k_1 \cdot \exp(b \cdot C)^1$

Т, К	291,2	296,3	301,2	306,1	311,1
$k_1$	0,00181	0,00398	0,00793	0,0115	0,0248
$b$	1,007	0,971	1,015	1,104	1,045

Обращают на себя внимание как близость коэффициентов  $b$ , так и закономерное изменение коэффициентов  $k_1$ . Предполагая, что экспонента не зависит от температуры, мы связали температурную зависимость константы скорости реакции  $k$  с изменением коэффициента  $k_1$ . Для нахождения связи  $k_1$  с температурой нами построен график  $\ln k_1 = f(1/T)$  (рис.2).

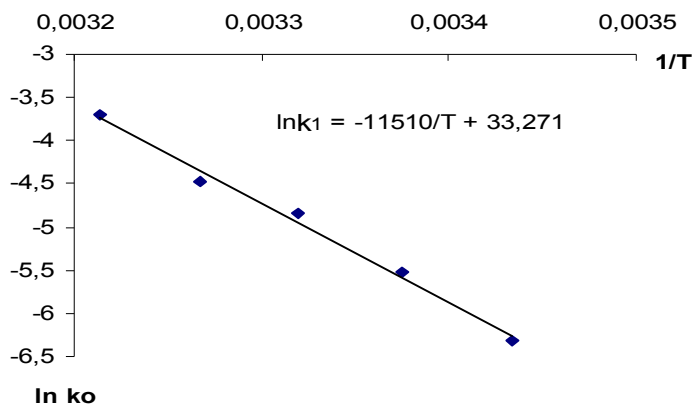


Рисунок 2 – Зависимость  $\ln k_1 = f(1/T)$

Обработка экспериментальных данных позволила установить формулу для расчёта константы скорости реакции гидролиза сахарозы  $k$  ( $\text{мин}^{-1}$ ) в зависимости от температуры  $T$  и концентрации соляной кислоты  $C$ :

$$k = 2,81510^{14} \cdot \exp(-11510/T) \cdot \exp(1,028 \cdot C). \quad (4)$$

Проведённый анализ показал неплохое соответствие экспериментальных и рассчитанных по формуле (4) значений констант скоростей, что позволяет использовать формулу для практических расчётов.

Интересно сопоставить полученное нами уравнение (4) с теоретическим уравнением (1). Прежде всего, сравним значение предэкспоненциального множителя с его теоретическим значением в интервале исследованных температур:  $\frac{kT}{h}$  находится в пределах от  $3,6 \cdot 10^{14}$  до  $3,9 \cdot 10^{14}$ , что не слишком сильно отличается от рассчитанного нами. Независимый от температуры энтропийный фактор мы связали с концентрацией катализатора: значение энтропии активации, найденное как  $\Delta S^* = 1,028 \cdot C \cdot R$  находится в пределах от 8 до 25 Дж/мольК. Как следует из литературных данных, вклад энтропии активации в константу скорости реакции невелик [2]. Тем не менее, изменение концентрации катализатора (кислоты) достаточно сильно сказывается на численном значении константы скорости реакции.

<sup>1</sup> Погрешности коэффициентов  $k_1$  и  $b$  не превышали 5%.

Таким образом, в результате экспериментов получено большое количество значений констант скорости реакции гидролиза сахарозы, отвечающих разным температурам и разным концентрациям катализатора. Для исследованных интервалов температур и концентраций получена эмпирическая формула, которая с неплохой точностью позволяет рассчитывать константы скорости реакции в разных условиях. Найдено надёжное значение энергии активации, сделана оценка значений энтропии активации.

## SUMMARY

*On the basis of experimental studies the equation for velocity reaction constant calculation of saccharose hydrolysis within the temperature interval of 15 – 40°C at hydrochloric acid concentration of 0,5 – 3,0 mol/l is suggested.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермолаева Г.А. Практические аспекты приготовления сахарных сиропов для напитков // Тезисы докладов конференции «Разработка, производство, продвижение и продажа вин, алкогольных и пивобезалкогольных напитков». – Москва, 2002.
2. Ерёмин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. – М.:МГУ, 1971. – 384 с.
3. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1978. – 367 с.
4. Кудряшов И.В. Практикум по физической химии.– М.: Высшая школа, 1986.– 495 с.
5. Сусленикова В.М., Киселёва Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. – Л.: Химия, 1978. – 184 с.
6. Равдель А.А., Пономарёва А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Л.:Химия, 1983. – 232 с.

**С.Ю. Лебедев, канд. хим. наук, доцент**  
*Сумский государственный университет*

*Поступила в редакцию 12 февраля 2007 г.*