

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ

Шапаренко А. А., студент; Лебедев С. Ю., доцент

Теория активированного комплекса описывает константу скорости реакции k теоретическим уравнением:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \exp(-\Delta H_a/RT) \exp(\Delta S_a/R),$$

где k и h – постоянные Больцмана и Планка; ΔH_a и ΔS_a – энтальпия и энтропия активации реакции; $\Delta H_a = E_a - RT$, E_a – энергия активации реакции, рассчитываемая из результатов эксперимента, χ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий вероятность того, что система, достигнув переходного состояния, пройдет через него в направлении образования продуктов реакции. Теоретического метода расчёта этого коэффициента нет, но для большинства химических реакций его принимают равным единице.

В окончательном виде имеем

$$k = \chi e \frac{kT}{h} \exp(-E_a/RT) \exp(\Delta S_a/R).$$

Значение выражения $e \frac{kT}{h} = 3,401 \cdot 10^{12} \text{ К}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Расчёт энтропии активации часто невозможен. Мы обратили внимание на сильную зависимость константы скорости реакции от концентрации кислоты-катализатора. Наблюдаемая зависимость по нашему мнению объясняется тем, что как раз концентрация кислоты и является мерой энтропии активации, что связано с механизмом реакции гидролиза.

Обработка массивов данных (50 - 60 точек) по всем используемым кислотам привела к таким результатам:

$$\begin{aligned} k &= 9,861 \cdot 10^{11} \cdot T \cdot \exp(-11556,5/T) \cdot \exp(1,057 \cdot C) \text{ (соляная кислота),} \\ k &= 4,280 \cdot 10^{12} \cdot T \cdot \exp(-12008,3/T) \cdot \exp(1,053 \cdot C) \text{ (азотная кислота),} \\ k &= 3,476 \cdot 10^{12} \cdot T \cdot \exp(-11939,1/T) \cdot \exp(1,136 \cdot C) \text{ (серная кислота),} \\ k &= 5,764 \cdot 10^{11} \cdot T \cdot \exp(-11418,8/T) \cdot \exp(1,189 \cdot C) \text{ (бромоводородная} \\ &\text{ кислота).} \end{aligned}$$

Видно, что численное значение коэффициента перед экспонентами достаточно хорошо совпадает с теоретическим значением для азотной и серной кислот. Некоторое его отличие от теоретического для соляной и бромоводородной кислот, по-видимому, связано с отклонением трансмиссионного коэффициента от единицы.

Расчитанные из полученных уравнений значения энтропии активации исследуемой реакции лежит в пределах 5 – 30 Дж/мольК, что хорошо согласуется с имеющимися в литературе представлениями о значениях энтропий активации химических реакций.

Сучасні технології у промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій, м. Суми, 23-26 квітня 2013 р.: у 2-х ч. / Ред.кол.: О.Г. Гусак, В.Г. Євтухов. - Суми : СумДУ, 2013. - Ч.1. - С. 109.