

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ. РАСЧЁТ ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИИ

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

Целью данного исследования являлось изучение кинетики гидролиза сахарозы в присутствии разных катализаторов и расчёт энтропии активации реакции.

Теория активированного комплекса описывает константу скорости реакции k теоретическим уравнением:

$$k = kT/h \exp(-\Delta H/RT) \exp(\Delta S/R) \quad (1),$$

где k и h – постоянные Больцмана и Планка; ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия активации реакции; $\Delta H = E_a - RT$, E_a – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная.

Наши многочисленные исследования кинетики реакции гидролиза сахарозы в присутствии разных неорганических кислот привели к следующим соотношениям для расчёта k (мин⁻¹):

$$\begin{aligned} k &= 9,97 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11940/T) \cdot \exp(1,196 \cdot C) \quad (\text{HBr}); \\ k &= 2,82 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11510/T) \cdot \exp(1,028 \cdot C) \quad (\text{HCl}); \\ k &= 7,18 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11830/T) \cdot \exp(1,054 \cdot C) \quad (\text{HNO}_3); \\ k &= 5,29 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11750/T) \cdot \exp(1,166 \cdot C) \quad (\text{H}_2\text{SO}_4). \end{aligned} \quad (2)$$

На основании экспериментов нами рассчитано надёжное значение энергии активации реакции. Обращает на себя внимание близость коэффициентов перед концентрацией катализатора C во второй экспоненте каждой формулы. Сравнение теоретического уравнения с экспериментальными позволило нам провести оценочный расчёт энтропии активации (вторая строка) $\Delta S = 1,111 \cdot C \cdot R$, где 1,111 – усреднённое значение коэффициента вторых экспонент для формул (2):

C , моль/л	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
ΔS , Дж/мольК	4,6	9,2	13,9	18,5	23,1	27,7
ΔS , Дж/мольК	0,9	3,9	8,8	13,7	18,5	23,4

В третьей строке таблицы приведены результаты расчёта энтропии активации выполненные на основании наших экспериментов при разных температурах в рамках теории активированного комплекса для серной кислоты. Для этого мы преобразовали исходное уравнение (1) в линейную форму и путём несложных графических построений на компьютере нашли значение энтропии активации для каждой концентрации катализатора.

Сравнение данных расчётов энтропии активации двумя методами позволяет высказать предположение о возможности оценочного расчёта энтропии активации исследуемой реакции на основании уравнений (2), что позволяет упростить расчёты и связать влияние концентрации катализатора на скорость реакции именно с энтропийным фактором.