

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА САХАРОЗЫ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

С.Ю. Лебедев, Т.А. Хижняк, А.С. Кулиш

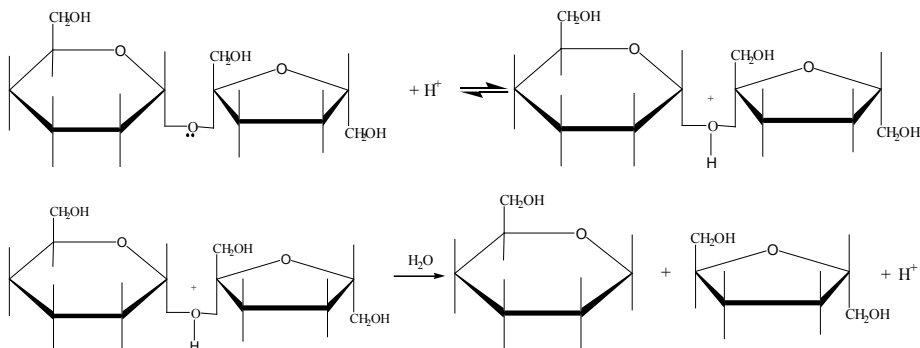
Сумский государственный университет, г. Суми

На основании экспериментального изучения предложено уравнение для расчёта константы скорости реакции гидролиза сахарозы в интервале температур 17 – 40°C при концентрациях серной кислоты 0,7 – 3,0 моль/л.

Проведённое нами исследование кинетики гидролиза сахарозы в растворах соляной кислоты [1] позволило установить зависимость константы скорости реакции k (мин^{-1}) от температуры и концентрации соляной кислоты в растворе

$$k = 2,815 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11510/T) \cdot \exp(1,028 \cdot C). \quad (1)$$

Настоящая работа ставит своей целью получить дополнительную информацию о кинетике гидролиза сахарозы. В связи с отличием установленной нами формулы от имеющейся в литературе [2] мы детально изучили кинетику реакции гидролиза сахарозы в присутствии другой сильной кислоты – серной. В отличие от соляной серная кислота двухосновная, однако как сильная она ведёт себя при диссоциации по первой ступени. Поэтому естественно предположить сохранение механизма реакции:



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

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

Эксперименты проводили при температурах 17 – 40°C, при концентрациях серной кислоты в реакционных смесях $\approx 0,7 - 3$ 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 $t=0$ (неизменяемая величина), в произвольный момент времени протекания реакции и в момент времени, соответствующий концу реакции.

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

Концентрация серной кислоты в растворе, моль/л	T = 290,9°K	T = 296,1°K	T = 301,2°K	T = 306,1°K	T = 311,1°K
0,727	0,0032±0,0002 0,0032±0,0002	0,0064±0,0002 0,0067±0,0001	0,0136±0,0003 0,0126±0,0003	0,0237±0,0009 0,0242±0,0005	0,0491±0,0011
1,453	0,0092±0,0004 0,0091±0,0004	0,0180±0,0003 0,0179±0,0004	0,0368±0,0008 0,0361±0,0007	0,0677±0,0018 0,0704±0,0015	0,1490±0,0099 0,1244±0,0066 0,1320±0,0027
1,928	0,0156±0,0008 0,0150±0,0009	0,0327±0,0013 0,0334±0,0018	0,0632±0,0015 0,0684±0,0012 0,0658±0,0012	0,1163±0,0038 0,1158±0,0029	0,2323±0,0084 0,2326±0,0066
2,314	0,0224±0,0003 0,0228±0,0004	0,0465±0,0013 0,0476±0,0008	0,0889±0,0034 0,0931±0,0040	0,1712±0,0039 0,1793±0,0031	0,3794±0,0323 0,3584±0,0223
2,602	0,0300±0,0007 0,0287±0,0004	0,0629±0,0016 0,0645±0,0016	0,1181±0,0034 0,1223±0,0063	0,2317±0,0053 0,2194±0,0033	-
2,890	0,0396±0,0018 0,0391±0,0011	0,0826±0,0023 0,0843±0,0023	0,1648±0,0047 0,1678±0,0059	0,2875±0,0182 0,3072±0,0072	-
2,974	-	0,0629±0,0016	0,1920±0,0126	0,3072±0,0104	-

Погрешности отдельных экспериментов при 95% доверительной вероятности составляли 2 – 5%. Коэффициенты линейной аппроксимации всех зависимостей превышали 0,99. Результаты экспериментов представлены в табл.1.

Рассчитанное из экспериментов с серной кислотой значение энергии активации $E_a=100300 \pm 3100$ Дж/моль практически совпадает с найденным нами ранее значением [1] и независимыми литературными данными [5].

Проведённые нами эксперименты подтвердили нелинейность зависимости константы скорости реакции от концентрации 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 $k=k_1 \cdot \exp(b \cdot C)$

Т, К	Коэффициент	Кислота	
		соляная [1]	серная
290,9	k_1 b	0,00181 1,007	0,00156 1,143
296,1	k_1 b	0,00398 0,971	0,00313 1,158
301,2	k_1 b	0,00793 1,015	0,00638 1,150
306,1	k_1 b	0,0115 1,104	0,01195 1,133
311,1	k_1 b	0,0248 1,045	0,02117 1,245
<i>Примечание.</i> Погрешности коэффициентов k_1 и b не превышают 5 %			

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

$$k = 5,290 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-11750/T) \cdot \exp(1,166 \cdot C). \quad (2)$$

Как данные табл.2, так и установленная формула (2) несколько отличаются от полученных нами при использовании соляной кислоты [1]. Хотя эти отличия невелики, а значения констант скоростей в том и другом случаях очень близки, нужно дополнительное исследование влияния природы кислоты на скорость реакции гидролиза сахарозы.

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

Рассчитанные значения энергии активации (7 – 29 Дж/мольК) очень близки к найденным нами в [1].

Отдельные эксперименты были проведены с растворами сахарозы концентрации 20%. Данные этих экспериментов приведены в табл.3. Видно, что константа скорости реакции практически не зависит от концентрации сахарозы, а определяется исключительно концентрацией катализатора. Этот вывод подтверждают значения коэффициентов k_1 и b , рассчитанные нами для обеих концентраций:

$$T = 301,2 \text{ K} - k=0,00638 \cdot \exp(1,150 \cdot C) - 10\% \text{ и}$$

$$k=0,00702 \cdot \exp(1,233 \cdot C) - 20\% .$$

Таблица 3 – Константы скорости реакции гидролиза сахарозы в растворе серной кислоты k [мин⁻¹] ($\omega(\text{сахарозы}) = 20\%$, $T = 301,2^\circ\text{K}$)

Концентрация серной кислоты в растворе, моль/л	Константа скорости реакции k , мин ⁻¹
0,740	0,0142±0,0003
1,480	0,0396±0,0010 0,0398±0,0012
2,019	0,0697±0,0015
2,356	0,1014±0,0021 0,1015±0,0039 0,1005±0,0016
3,029	0,1896±0,0026

Таким образом, в результате проведённых экспериментов получено большое количество значений констант скорости реакции гидролиза сахарозы, отвечающих разным температурам и разным концентрациям катализатора – серной кислоты. Для исследованных интервалов температур и концентраций получена эмпирическая формула, которая с неплохой точностью позволяет рассчитывать константы скорости реакции в разных условиях. Установлена слабая зависимость скорости изучаемой реакции от концентрации раствора сахарозы.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF THE KINETICS OF SACCHAROUSE HYDROLYSIS IN THE SOLUTIONS OF AT SULPHURIC ACID

Lebedev S.Yu., Huzhnyak T.A., Kulish A.S.

On the basis of experimental studies the equation for velocity reaction constant calculation of saccharose hydrolysis within the temperature interval of 17 – 40°C at sulphuric acid concentration of 0,7 – 3,0 mol/l is suggested.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Лебедев С.Ю., канд. хим. наук, доцент;

Хижняк Т.А., студентка;

Кулиш А.С., студент

Поступила в редакцию 24 марта 2008 г.