

2. vaja – Kemijska kinetika

Domen Vaupotič, marec 2017

2.1 Inverzija saharoze

1 Naloga

Namen vaje je določiti konstanto kemijske reakcije kislinsko katalizirane hidrolize saharoze na glukozo in fruktozo prek merjenja kota zasuka polarizirane svetlobe.

2 Osnove

2.1 Optična aktivnost

Optična aktivnost snovi je pojav, pri katerem linearno polarizirana svetloba pri potovanju skozi snov spremeni svoj kot zasuka polarizacije. Ta pojav se lahko zgodi samo ob zadostni koncentraciji kiralnih molekul. Linearno polarizirano svetlobo lahko opišemo kot superpozicijo dveh krožnopolariziranih elektromagnetnih valovanj, ki potujeta v isto smer z isto frekvenco, vendar imata nasprotno smer rotacije. Kiralne molekule zato predstavljajo anizotropno zmes, v kateri se levosučno polarizirana svetloba potuje z drugačno hitrostjo kot desnosučno polarizirana svetloba. Zaradi spremembe v hitrosti potovanja posameznih valovanj se med njima pojavi fazni razmik, ki se nato odrazi kot spremenjen kot zasuka linearno polarizirane svetlobe. Fizikalni izračun pokaže, da je kot zasuka premosorazmeren z dolžino optične poti (l) ter obratno sorazmeren z valovno dolžino (λ) monokromatske (!) svetlobe:

$$\alpha = \frac{\pi l}{\lambda} (n_- - n_+)$$

pri čemer sta n_- in n_+ lomna količnika za levosučno in desnosučno polarizirano svetlobo, ki sta sorazmerna s koncentracijo snovi v vzorcu. Za potrebe kemijskega eksperimenta uporabimo prilagojeno enačbo:

$$\alpha = l [\alpha]_{\lambda}^T c_i$$

Izkaže se, da je v raztopini z več optično aktivnimi snovmi njihova optična aktivnost aditivna, torej lahko v skupni kot zasuka izrazimo kot:

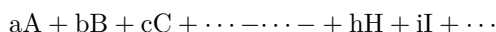
$$\alpha_t = l \sum [\alpha_i]_{\lambda}^T c_i$$

2.2 Hitrost kemijske reakcije

Kemijski reakciji z dobro definiranimi reaktanti in produkti, pri kateri ne prihaja do intenzivnega kopičenja reakcijskih intermediatov, lahko definiramo hitrost reakcije (v'):

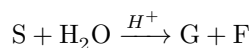
$$v' := \frac{d\zeta}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{g} \frac{dn_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dn_H}{dt} = \dots$$

za reakcijo



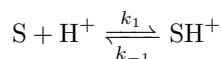
Iz zgornje definicije opazimo, da je hitrost definirana tako, da je zmerom pozitivna, torej neodvisna od izbrane smeri poteka reakcije.

2.3 Hidroliza saharoze

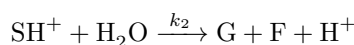


Mehanizem reakcije lahko razdelimo v dve stopnji:

1. protoniranje saharoze



2. hidroliza



Hitrosti posameznih stopenj zapišemo kot

$$v_1 = k_1 c_S c_{H^+} - k_{-1} c_{SH^+}$$

$$v_2 = k_2 c_{SH^+} c_{H_2O}$$

Po predpostavki o konstantni koncentraciji protoniranega intermedata izpeljemo enačbo za hitrost reakcije

$$v = \frac{k_1 k_2 c_{H^+} c_{H_2O}}{k_{-1} + k_2 c_{H_2O}} c_S$$

Konstantna koncentracija vode in vodikovih ionov nam omogoča, da reakcijo obravnavamo kot reakcijo psevdoprvega reda in njeno hitrost zapišemo kot

$$v = k' c_S$$

pri čemer je $k' = \frac{k_1 k_2 c_{H^+} c_{H_2O}}{k_{-1} + k_2 c_{H_2O}}$. Integracija nas privede do eksplicitne odvisnosti koncentracije saharoze pri času t :

$$c_S = c_{S_0} e^{-k' t}$$

Kot zasuka svetlobe je odvisen od koncentracije vseh treh monosaharidov:

$$\alpha_t = (c_S [\alpha_S]_{\lambda}^T + c_F [\alpha_F]_{\lambda}^T + c_G [\alpha_G]_{\lambda}^T) l$$

Ob začetnem času ($t = 0$) je prisotna le saharoza

$$\alpha_z = c_S [\alpha_S]_{\lambda}^T l$$

ob koncu reakcije pa le glukoza in fruktoza

$$\alpha_k = c_S [\alpha_S]_{\lambda}^T$$

Iz tega lahko zapišemo končno enačbo

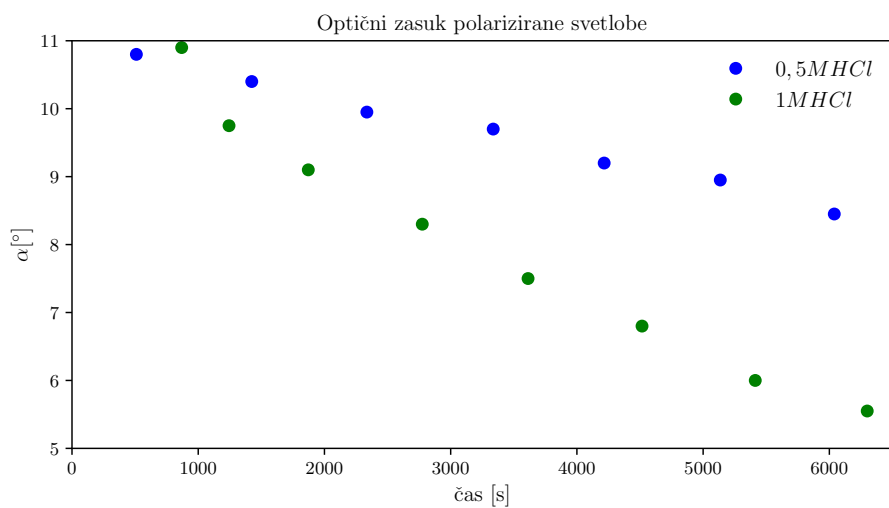
$$\boxed{\ln \frac{\alpha_z - \alpha_k}{\alpha_t - \alpha_k} = k' t} \quad (1)$$

3 Skica aparature

4 Meritve

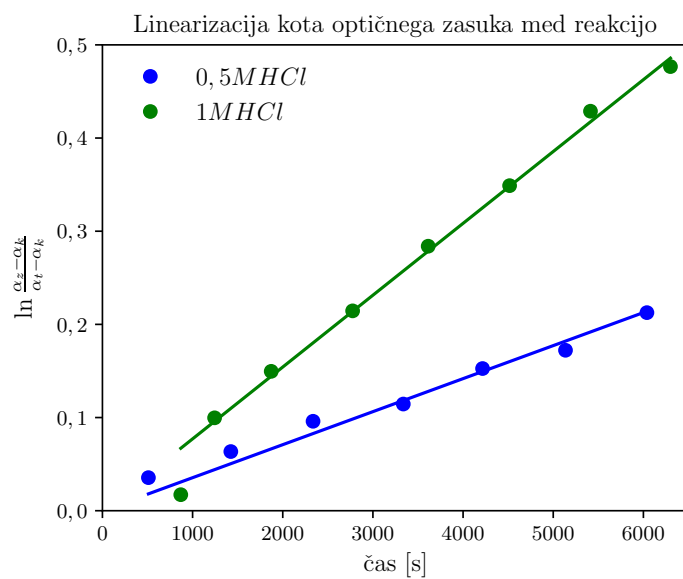
Laboratorijski pogoji

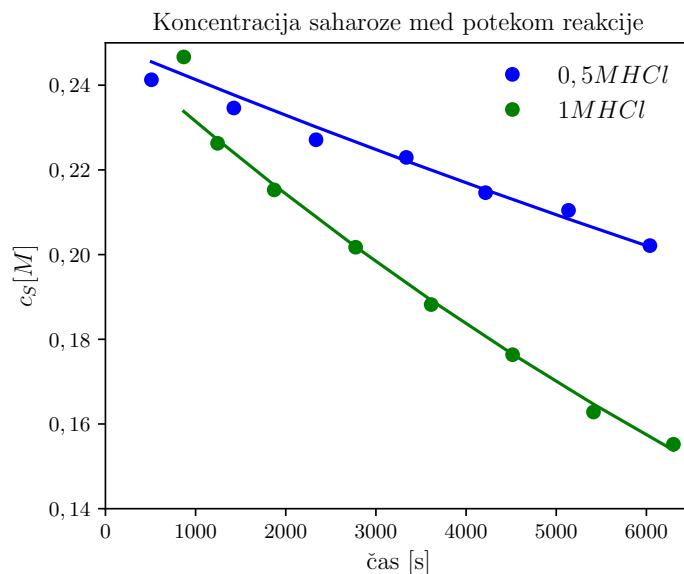
$$p_0 = 978 \text{ mbar}, T_0 = 24 \text{ }^\circ\text{C}, \varphi = 36 \%$$



5 Račun

	$\alpha_{589\text{ nm}}^{20^\circ} [^\circ \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-1}]$
fruktoza	-16,895
glukoza	+9,501
saharoza	+22,76





Konstanto hitrosti inverzije (k') sem izračunal kot naklon regresijske premice na grafu ($\ln \frac{\alpha_x - \alpha_k}{\alpha_t - \alpha_k}$) z izhodiščem v 0 po metodi najmanjših kvadratov.

Razpolovni čas:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$$

6 Ocena napak

Napaka merjenja volumna s polnilno pipeto

$$\Delta V = 0,03 \text{ ml}$$

Napaka merjenja kota zasuka s polarimetrom

$$\Delta \alpha = 0,0025^\circ$$

Napaka koeficienta linearne regresije

$$\Delta k_{0,5} = 1,136 \times 10^{-6}$$

$$\Delta k_{1M} = 1,845 \times 10^{-6}$$

Dodatna napaka: koeficienti optičnega zasuka so podani pri temperaturi 20 °C.

$$t_{0,05}(5) = 2,571$$

$$t_{0,05}(6) = 2,447$$

7 Rezultat

Konstanta hitrosti inverzije

$$k'_{0,5M} = (3,5 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{1M} = (7,7 \pm 0,5) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Razpolovni čas saharoze

$$t_{\frac{1}{2},0,5M} = (330 \pm 30) \text{ min}$$

$$t_{\frac{1}{2},1M} = (150 \pm 10) \text{ min}$$

2.2 Hitrost raztapljanja soli

1 Naloga

Namen naloge je določiti konstanto hitrosti raztapljanja sadre ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) v trikrat destilirani vodi z merjenjem električne prevodnosti raztopine.

2 Osnove

Sadra je težko topna sol, ki se v vodi raztaplja tako, da disociira na Ca^{2+} in SO_4^{2-} . Ta iona delujeta kot elektrolita in povečujeta električno prevodnost raztopine. Hitrost raztapljanja je odvisna od intenzivnosti mešanja, temperature raztopine in koncentracije že raztopljenih soli v raztopini. Po izpeljavi prvega Fickovega zakona in predpostavkah, da:

- gradient koncentracije ob kristalu linearno pada z oddaljenostjo,
- ostanejo površina kristala, volumen raztopine in debelina difuzijske plasti med raztapljanjem nespremenjeni,
- je prevodnost vode zanemarljiva v primerjavi s prevodnostjo elektrolita,
- odvisnost specifične prevodnosti elektrolita v odvisnosti od koncentracije aproksimiramo z $\Lambda(c) = \Lambda^\infty - A\sqrt{c} + Bc$,

sledi, da koncentracija sadre v raztopini sledi enačbi

$$c = c_0(1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

hitrost raztapljanja, ki je enaka odvodu koncentracije po času, pa

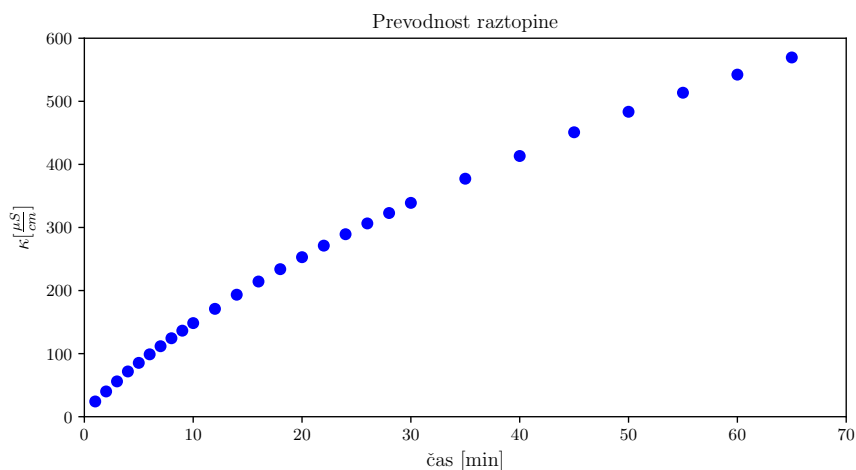
$$\frac{dc}{dt} = kc_0e^{-kt}$$

3 Skica aparature

4 Meritve

Laboratorijski pogoji

$$p_0 = 978 \text{ mbar}, T_0 = 24 \text{ }^\circ\text{C}, \varphi = 36 \%$$

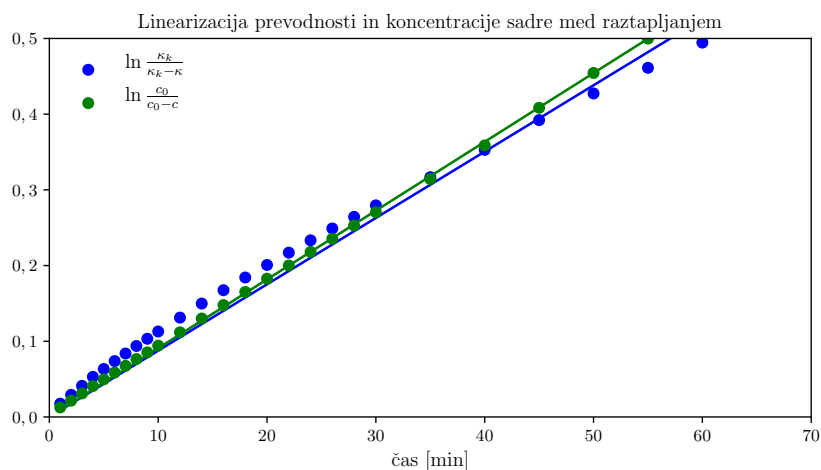


5 Račun

$$\begin{array}{l|l}
 c_0 (T = 25 \text{ }^\circ\text{C}) & 0,0151 \text{ mol L}^{-1} \\
 \Lambda^\infty & 140,83 \text{ cm}^2 \text{ S mol}^{-1} \\
 A & 996,2 \text{ cm}^2 \text{ dm}^{-\frac{3}{2}} \text{ S mol}^{-\frac{3}{2}} \\
 B & 3774 \text{ cm}^2 \text{ dm}^3 \text{ S mol}^{-2}
 \end{array}$$

Iterativno sem računal kot:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{n+1} &= \Lambda^\infty - A\sqrt{c_n} + Bc_n \\
 c_{n+1} &= \frac{\kappa}{\Lambda_n}
 \end{aligned}$$



6 Ocena napak

Napaka merilnika prevodnosti (na območju do $120 \mu\text{Scm}^{-1}$)

$$\Delta\kappa = 0,005 \text{ S}$$

Natančnost merilnika prevodnosti (na območju nad $120 \mu\text{Scm}^{-1}$)

$$\Delta\kappa = 0,05 \text{ S}$$

Napaka koeficienta linearne regresije

$$\Delta k'_1 = 1,467 \times 10^{-5}$$

$$\Delta k'_2 = 1,898 \times 10^{-5}$$

$$t_{0,05}(25) = 2,060$$

7 Rezultati

Prvi približek konstante hitrosti raztapljanja

$$k' = (8,76 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$$

Konstanta hitrosti raztapljanja po stokratni iteraciji

$$k' = (9,09 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$$