

CINETICA REACȚIEI DE INVERSIE A ZAHAROZEI

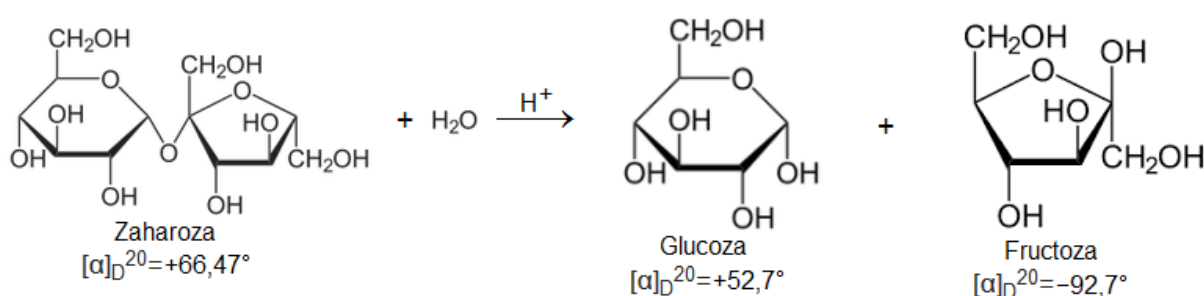
1. SCOPUL LUCRĂRII

Determinarea constantei de viteză și a ordinului de reacție pentru inversia zaharozei în soluție apoasă diluată, în cataliză omogenă acidă.

2. NOȚIUNI TEORETICE

Reacția de inversie a zaharozei este, de fapt, o hidroliză catalizată acid, în soluție suficient de diluată pentru a satisface condițiile degenerării de ordin.

Reacția chimică este:



care, în soluție apoasă diluată, urmează o cinetică de ordinul I descrisă de ecuația:

$$\ln \frac{C_Z^0}{C_Z} = kt$$

unde indicele Z se referă la zaharoză, indicele superior 0 se referă la momentul inițial, iar k reprezintă constanta de viteză.

Ecuația de mai sus poate fi reformulată și în termenii altor mărimi care depind liniar de concentrație, cum ar fi unghiul de rotație al planului luminii polarizate (unghiul polarimetric) care depinde de concentrație după legea *Lambert–Beer*:

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C$$

unde α este unghiul polarimetric, $[\alpha]$ este unghiul polarimetric specific al substanței (“rotația specifică”), l este lungimea drumului optic în cm (lungimea drumului parcurs de raza de lumină prin soluție), iar C este concentrația soluției.

În cazul lucrării de față, metoda polarimetrică introduce, însă, o complicație suplimentară, pentru că toate substanțele implicate (în afară de apă) sunt optic active, astfel încât concentrația nu poate fi înlocuită direct cu unghiul polarimetric. Pentru a obține relația corectă, vom observa că unghiul polarimetric determinat experimental este suma unghiurilor de rotație ale celor trei specii optic active și vom scrie succesiv:

$$\alpha = \alpha_Z + \alpha_G + \alpha_F =$$

$$\begin{aligned}
&= [\alpha]_Z l(C_Z^0 - x) + [\alpha]_F lx + [\alpha]_G lx = \\
&= [\alpha]_Z lC_Z^0 - ([\alpha]_Z - [\alpha]_F - [\alpha]_G)lx
\end{aligned}$$

în care x este gradul volumic de avansare (avansarea specifică). Ecuația de mai sus este valabilă în orice moment din istoricul reacției, deci și în starea inițială (când sistemul conține doar zaharoză și apă) și în cel final (când sistemul este o soluție de fructoză și glucoză). Notând cu α_0 respectiv α_∞ , unghiurile polarimetrice măsurate în aceste două stări, avem:

$$\alpha_0 = [\alpha]_Z lC_Z^0, \quad \alpha_\infty = ([\alpha]_F + [\alpha]_G)lC_Z^0$$

de unde rezultă relația:

$$(\alpha_0 - \alpha)C_Z^0 = (\alpha_0 - \alpha_\infty)x$$

Cu aceste notații, ecuația cinetică pentru reacții de ordinul I devine succesiv:

$$kt = \ln \frac{C_Z^0}{C_Z^0 - x} = \ln \frac{1}{1 - \frac{x}{C_Z^0}} = \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$$

sau, încă:

$$\ln(\alpha - \alpha_\infty) = kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (1)$$

care, în sistemul de coordonate $(x, y) = (t, \ln(\alpha - \alpha_\infty))$ reprezintă un model liniar pentru dependența de timp a unghiului polarimetric. Acest model poate fi folosit pentru a determina constanta aparentă de viteză și pentru a stabili ordinul de reacție pentru inversia zaharozei.

3. PARTE EXPERIMENTALĂ

Principiul metodei

O soluție acidă diluată de zaharoză este analizată polarimetric, obținându-se valori ale unghiului polarimetric la diverse momente în timp, inclusiv unghiul de rotație corespunzător stării finale, în care zaharoza este epuizată. Datele astfel obținute se folosesc pentru a determina calitatea corelării cu modelul liniar de mai sus, determinându-se, astfel, ordinul de reacție. Constanta aparentă de viteză rezultă ca un produs colateral al analizei.

Notăm că în această lucrare diagnoza regresiei este o etapă esențială, calitatea corelării fiind un indicator al ordinului de reacție.

3.1. APARATURA ȘI SUBSTANȚE

- polarimetru, baie de apă, tuburi polarimetrice, trei pahare Erlenmayer, cilindru gradat de 100 mL, zahăr, soluție de HCl 1N, soluție de HCl 2N, apă distilată.

3.2. MOD DE LUCRU

1. Se prepară o soluție de 20% (w/w) zaharoză prin dizolvarea a 16 g zaharoză comercială (zahăr alb cristalizat) în 64 mL apă distilată;
2. Soluția obținută se împarte în două părți de 35 mL, în două pahare *Erlenmeyer*;
3. Se măsoară un volum de 35 mL de soluție de acid clorhidric de concentrație 1 M, care se toarnă peste una din soluțiile de zaharoză și se agită, moment în care se pornește cronometrul pentru această soluție.
4. Se umple un tub polarimetric cu soluția rezultată și se citește unghiul de rotație, notând timpul indicat de cronometru (care nu se oprește).
5. Se repetă punctele 3, 4 folosind o soluție de acid clorhidric 2 M și a doua soluție de zaharoză.
6. Cele două pahare *Erlenmayer* cu resturile de soluții se scufundă într-o baie de apă termostatăă la 85 °C, timp de aproximativ 10 de minute;
7. Se citește unghiul polarimetric pentru fiecare soluție din 10 în 10 minute față de prima citire, timp de o oră;
8. Soluțiile încălzite în baia de apă se aduc la temperatura camerei, după care se introduc în cele două tuburi polarimetrice. Se măsoară cele două valori α_{∞} corespunzătoare.

Citirea unghiului polarimetric se face rotind tamburul de sub ocularul polarimetrului până când câmpul vizual este complet negru. În acest moment, unghiul de rotație se poate citi pe discul cu vernier astfel: partea întreagă este dată de diviziunea cea mai apropiată de gradația 0 a vernierului, iar prima zecimală este dată de prima diviziune de pe vernier care se află în prelungirea unei diviziuni de pe disc. Atenție: fracțiunile de unghi sunt exprimate în zecimi, nu în minute de arc.

4. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

4.1. Folosind datele experimentale se completează câte un tabel cu formatul de mai jos:

Nr. crt.	t , min	α	$\alpha - \alpha_{\infty}$	$\ln(\alpha - \alpha_{\infty})$
1				
...				

Dacă datele se prelucrează analitic, se determină parametrii modelului liniar (1) pentru fiecare serie de măsurători și se calculează coeficientul de determinare. Dacă acest coeficient este mai mare de 0,95 se poate considera că reacția urmează o cinetică de ordinul I a cărei constantă aparentă este dată de panta dreptei de regresie.

Dacă datele se prelucrează grafic, se reprezintă logaritmul diferenței de unghiuri din ultima coloană a tabelului în funcție de timp și se trasează dreapta de regresie. Dacă punctele experimentale se corelează liniar (sunt grupate în jurul dreptei de regresie) atunci cinetica aparentă a reacției este de ordinul I, iar constanta de viteză este dată de panta dreptei.

Se compară pantele dreptelor de regresie pentru cele două seturi de măsurători și se discută rezultatele.

5. ÎNTREBĂRI

5.1. Care este relația teoretică dintre pantele celor două drepte de regresie în ipoteza că ordinul este degenerat complet? Justificați.

5.2. Calculați raportul molar zaharoză : apă și arătați că apa este în exces suficient pentru a justifica ipoteza de degenerare de ordin.

5.3. Dacă ordinul nu ar fi fost complet degenerat (excesul de apă nu ar fi fost suficient), cum s-ar fi reflectat aceasta în graficul $\ln(\alpha - \alpha_{\infty}) = f(t)$? Justificați.