

Fizikalna kemija

Poročilo

Vaja: Inverzija saharoze

Simon Bukovšek

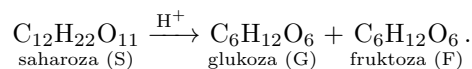
Datum vaje: 26. april 2024

1 Naloga

Cilj naloge je določiti koeficient hitrosti reakcije inverzije saharoze v raztopinah z različnimi koncentracijami saharoze in kislin. Način merjenja je ugotavljanje različnih kotov zasuka polarizirane svetlobe med potekom reakcije.

2 Osnove

Obravnavamo razpad saharoze v vodni raztopini ob prisotnosti kisline:



Hitros reakcije lahko izrazimo z

$$\nu = -\frac{dc_S}{dt} = \frac{dc_G}{dt} = \frac{dc_F}{dt}.$$

Na žalost pa reakcija ni elementarna, zato ne moremo neposredno zapisati hitrostnega zakona. Lahko jo razdelimo na dva elementarna koraka (predlagan a ne potrjen mehanizem):



Ker sta oba procesa elementarna, lahko zapišemo oba hitrostna zakona:

$$\nu = \frac{dc_S}{dt} = k_1 c_S c_{\text{H}^+} - k_{-1} c_{\text{SH}^+} \quad \text{in} \quad \nu = \frac{dc_G}{dt} = \frac{dc_F}{dt} = k_2 c_{\text{SH}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Za poenostavitev lahko uporabimo aproksimacijo stacionarnega stanja, kjer predpostavimo, da se koncentracija intermedata SH^+ ne spreminja s časom:

$$\frac{dc_{\text{SH}^+}}{dt} = k_1 c_{\text{S}} c_{\text{H}^+} - k_{-1} c_{\text{SH}^+} - k_2 c_{\text{SH}^+} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.$$

S tem lahko izrazimo koncentracijo intermedata

$$c_{\text{SH}^+} = \frac{k_1 c_{\text{S}} c_{\text{H}^+}}{k_2 c_{\text{H}_2\text{O}} + k_{-1}},$$

iz česar lahko izrazimo hitrost reakcije

$$\nu = -\frac{dc_{\text{S}}}{dt} = \frac{dc_{\text{G}}}{dt} = \frac{dc_{\text{F}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}^+}}{k_{-1} + k_2 c_{\text{H}_2\text{O}}} c_{\text{S}} = k' c_{\text{S}}.$$

Ker kislina deluje le kot katalizator, se njena koncentracija s časom ne spreminja. Voda je poleg reaktanta tudi topilo, zato je njena koncentracija zelo visoka (okrog 55 mol/L) in se njena relativna koncentracija zelo malo spremeni. Ob teh predpostavkah lahko rečemo, da k' ni odvisna od časa in je reakcija inverzije saharoze (psevdo)prvega reda:

$$c_{\text{S}} = c_0 e^{-k't}.$$

Za določanje deleža preostale saharoze uporabimo zasuk polarizirane svetlobe. Ta je pri dani valovni dolžini λ in temperaturi T podan kot

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

kjer so c_i koncentracije posameznih zvrsti v raztopini, $[\alpha_i]_{\lambda}^T$ specifični zasuki posameznih vrst pri dani valovni dolžini in temperaturi, l pa dolžina prehoda svetlobe skozi raztopino. V našem primeru velja

$$\alpha = (c_{\text{S}}[\alpha_{\text{S}}]_{\lambda}^T + c_{\text{F}}[\alpha_{\text{F}}]_{\lambda}^T + c_{\text{G}}[\alpha_{\text{G}}]_{\lambda}^T)l,$$

kar se ob upoštevanju $c_{\text{F,G}} = c_0 - c_{\text{S}}$ še poenostavi:

$$\alpha = (c_{\text{S}}[\alpha_{\text{S}}]_{\lambda}^T + (c_0 - c_{\text{S}})([\alpha_{\text{F}}]_{\lambda}^T + [\alpha_{\text{G}}]_{\lambda}^T))l.$$

Če uvedemo še začetno in končno vrednost zasuka:

$$\alpha_z = c_0[\alpha_{\text{S}}]_{\lambda}^T l \quad \text{in} \quad \alpha_k = c_0([\alpha_{\text{F}}]_{\lambda}^T + [\alpha_{\text{G}}]_{\lambda}^T)l,$$

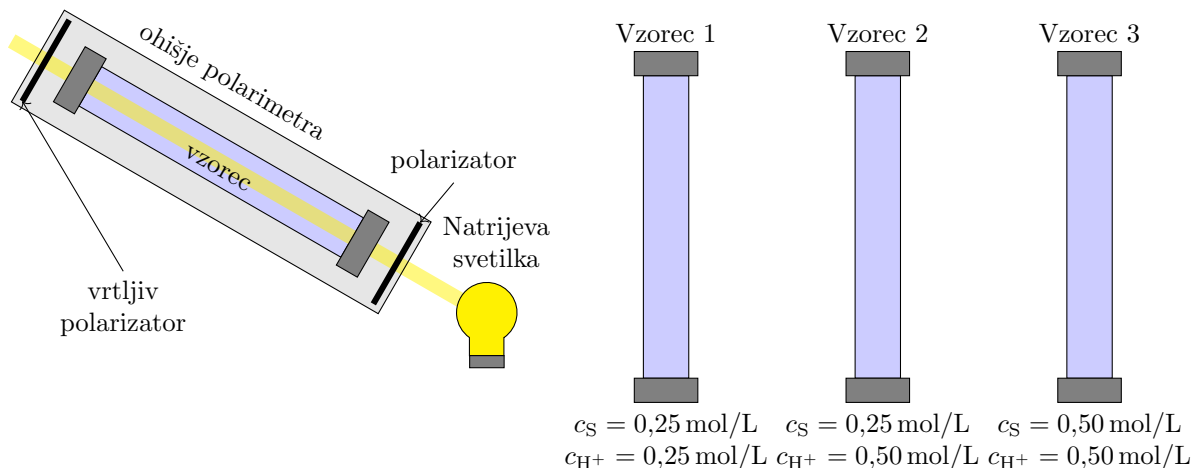
lahko zapišemo

$$\frac{c_{\text{S}}}{c_0} = \frac{\alpha - \alpha_k}{\alpha_z - \alpha_k},$$

kar nam pomaga določiti koncentracijo saharoze v raztopini.

3 Aparatura

Raztopine saharoze in kisline smo pretočili v steklene valjaste cevi in jih tesno zaprli. Cevi smo izmenično vstavljali v aparaturo za merjenje zasuka polarizirane svetlobe.



4 Meritve in obdelava podatkov

Meritve in obdelava so združene po posameznih vzorcih. Za vsak vzorec so bili ob različnih časih izmerjeni koti rotacije polarizirane svetlobe. Iz dolžine optične poti svetlobe skozi snov so bili izračunani α_z , α_a in $c_S/c_0 = (\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)$. Razprava o izračunu napak sledi na koncu.

Vzorec 1

V prvem vzorcu je bila koncentracija saharoze $c_0 = 0,25$ mol/L, koncentracija kisline pa $c_{H^+} = 0,25$ mol/L. Dolžina optične poti svetlobe skozi raztopino je bila $l = (20,0 \pm 0,1)$ cm. Meritve in izračuni so v spodnji tabeli.

$\alpha_z = 11,38^\circ$ $\alpha_k = -3,70^\circ$			
t [s] (± 5 s)	α [$^\circ$] ($\pm 0,05^\circ$)	$(\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)$	$\ln[(\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)]$
218	11,15	$1,016 \pm 0,005$	$0,0154 \pm 0,0053$
1118	10,90	$1,033 \pm 0,005$	$0,0324 \pm 0,0052$
1800	10,50	$1,062 \pm 0,005$	$0,0601 \pm 0,0051$
2700	10,00	$1,101 \pm 0,006$	$0,0960 \pm 0,0050$
3600	9,60	$1,134 \pm 0,006$	$0,1256 \pm 0,0050$
4500	9,25	$1,165 \pm 0,006$	$0,1523 \pm 0,0049$
5400	8,85	$1,202 \pm 0,006$	$0,1837 \pm 0,0048$
6300	8,40	$1,246 \pm 0,006$	$0,2202 \pm 0,0048$

Tabela 1: $c_S = 0,25$ mol/L, $c_{H^+} = 0,25$ mol/L, $l = (20,0 \pm 0,1)$ cm (vzorec 1).

Vzorec 2

V drugem vzorcu je bila koncentracija saharoze $c_0 = 0,25$ mol/L, koncentracija kisline pa $c_{H^+} = 0,50$ mol/L. Dolžina optične poti svetlobe skozi raztopino je bila $l = (19,8 \pm 0,1)$ cm. Meritve in izračuni so v spodnji tabeli.

$\alpha_z = 11,27^\circ$ $\alpha_k = -3,66^\circ$			
t [s] (± 5 s)	α [$^\circ$] ($\pm 0,05^\circ$)	$(\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)$	$\ln[(\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)]$
104	11,05	$1,015 \pm 0,005$	$0,0146 \pm 0,0053$
1004	10,45	$1,058 \pm 0,006$	$0,0562 \pm 0,0052$
1800	9,25	$1,156 \pm 0,006$	$0,1451 \pm 0,0050$
2700	8,30	$1,248 \pm 0,006$	$0,2215 \pm 0,0048$
3600	7,65	$1,320 \pm 0,006$	$0,2774 \pm 0,0047$
4500	6,85	$1,420 \pm 0,006$	$0,3508 \pm 0,0046$
5400	5,90	$1,561 \pm 0,007$	$0,4455 \pm 0,0044$
6300	5,50	$1,629 \pm 0,007$	$0,4883 \pm 0,0043$

Tabela 2: $c_S = 0,25$ mol/L, $c_{H^+} = 0,50$ mol/L, $l = (19,8 \pm 0,1)$ cm (vzorec 1).

Vzorec 3

V tretjem vzorcu je bila koncentracija saharoze $c_0 = 0,50$ mol/L, koncentracija kisline pa $c_{H^+} = 0,50$ mol/L. Dolžina optične poti svetlobe skozi raztopino je bila $l = (19,2 \pm 0,1)$ cm. Meritve in izračuni so v spodnji tabeli.

Izračun napak

Pri izračunu napak vrednosti α_z in α_k upoštevamo, da je relativna napaka izmerka dolžine optične poti približno enaka relativni napaki količine $\alpha_{z,k}$: $\Delta\alpha_{z,k} = \alpha_{z,k}\Delta l/l$. Pri izračunu napak vrednosti $(\alpha_z -$

$$\alpha_z = 21,8^\circ \quad \alpha_k = -7,10^\circ$$

t [s] (± 5 s)	α [$^\circ$] ($\pm 0,05^\circ$)	$(\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)$	$\ln[(\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)]$
172	21,25	$1,021 \pm 0,005$	$0,0209 \pm 0,0046$
1072	19,30	$1,097 \pm 0,005$	$0,0922 \pm 0,0043$
1972	17,70	$1,167 \pm 0,005$	$0,1547 \pm 0,0041$
2872	15,80	$1,264 \pm 0,005$	$0,2344 \pm 0,0039$
3772	14,10	$1,366 \pm 0,005$	$0,3116 \pm 0,0037$
4672	12,50	$1,477 \pm 0,005$	$0,3901 \pm 0,0035$
5572	11,30	$1,573 \pm 0,005$	$0,4532 \pm 0,0034$
6472	9,80	$1,713 \pm 0,006$	$0,5383 \pm 0,0032$

Tabela 3: $c_S = 0,50$ mol/L, $c_{H^+} = 0,50$ mol/L, $l = (19,2 \pm 0,1)$ cm (vzorec 1).

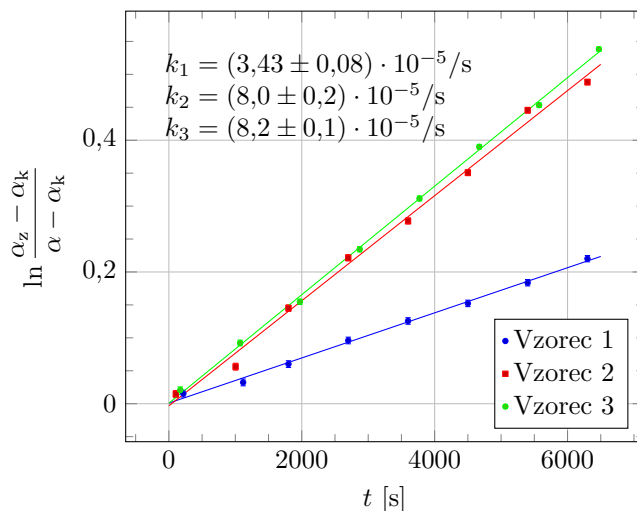
$\alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)$ upoštevamo seštevanje kvadratov absolutnih napak pri seštevanju in relativnih napak pri deljenju:

$$\Delta \frac{\alpha_z - \alpha_k}{\alpha - \alpha_k} = \sqrt{\frac{(\Delta\alpha_z)^2 + (\Delta\alpha_k)^2}{(\alpha_z - \alpha_k)^2} + \frac{(\Delta\alpha)^2 + (\Delta\alpha_k)^2}{(\alpha - \alpha_k)^2}}$$

Napaka logaritma je kar $\Delta \ln x = \Delta x/x$.

Grafi

Iz izračunanih podatkov v zgornjih tabelah smo narisali graf $\ln[(\alpha_z - \alpha_k)/(\alpha - \alpha_k)]$ v odvisnosti od časa (spodnji graf).



Vsem trem vzorcem smo poiskali najboljše prilegajočo premico in izračunali njen naklon. Naklonski koeficienti in hkrati efektivni koeficienti reakcijske hitrosti so zbrani v spodnji tabeli. Hkrati velja, da je efektivni koeficient naklona sorazmeren s koncentracijo kisline, zato bi pričakovali, da bodo vrednosti hitrostnih konstant, deljene s koncentracijo kisline, enake (tretji stolpec v spodnji tabeli).

Vzorec	k (koeficient reakcijske hitrosti)	k/c_{H^+}
1	$(3,43 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}/s$	$(1,37 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ L}/(s \text{ mol})$
2	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}/s$	$(1,59 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ L}/(s \text{ mol})$
3	$(8,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}/s$	$(1,65 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ L}/(s \text{ mol})$

Nadalje lahko izračunamo tudi predvideno odvisnost spreminjanja koncentracije saharoze v odvisnosti od časa in jo primerjamo z meritvami. V spodnji tabeli so izračuni koncentracij v odvisnosti od časa za vse tri vzorce, na grafu pa so ti podatki prikazani skupaj s teoretičnimi krivuljami.

Vzorec 1		Vzorec 2		Vzorec 3	
t [s] (± 5 s)	c_S [mol/L]	t [s] (± 5 s)	c_S [mol/L]	t [s] (± 5 s)	c_S [mol/L]
218	$0,2462 \pm 0,0013$	104	$0,2464 \pm 0,0013$	172	$0,4896 \pm 0,0022$
1118	$0,2420 \pm 0,0013$	1004	$0,2363 \pm 0,0012$	1072	$0,4560 \pm 0,0020$
1800	$0,2354 \pm 0,0012$	1800	$0,2162 \pm 0,0011$	1972	$0,4283 \pm 0,0018$
2700	$0,2271 \pm 0,0011$	2700	$0,2003 \pm 0,0010$	2872	$0,3955 \pm 0,0015$
3600	$0,2205 \pm 0,0011$	3600	$0,1894 \pm 0,0009$	3772	$0,3661 \pm 0,0014$
4500	$0,2147 \pm 0,0011$	4500	$0,1760 \pm 0,0008$	4672	$0,3385 \pm 0,0012$
5400	$0,2080 \pm 0,0010$	5400	$0,1601 \pm 0,0007$	5572	$0,3178 \pm 0,0011$
6300	$0,2006 \pm 0,0010$	6300	$0,1534 \pm 0,0007$	6472	$0,2919 \pm 0,0009$

