

实验七 旋光物质化学反应反应动力学研究 ——蔗糖转化反应

一、实验目的与要求：

- 1、测定蔗糖转化反应的速率常数和半衰期。
- 2、了解反应物浓度与旋光度之间的关系。
- 3、了解旋光仪的基本原理，掌握旋光仪的正确使用。

二、预习要求：

- 1、了解用旋光仪测定蔗糖水解速率常数的原理和方法。
- 2、简单了解旋光仪的构造和使用，了解旋光仪测定比旋光度的原理和方法。

三、实验原理：

反应速率只与某反应物浓度成正比反应称为一级反应，即

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad 8\cdots\cdots(1)$$

式中： k 是反应速率常数， C_A 是反应物的浓度， t 是时间，设 C_A^0 为反应物起始浓度，积分可得：

$$\ln C_A = -kt + \ln C_A^0 \quad 8\cdots\cdots(2)$$

若以 $\ln C_A$ 对 t 作图，可得一直线，其斜率的绝对值即为反应速度常数 k 。

反应速度还可半衰期 $t_{1/2}$ 来表示。若 x 为在 t 时间内已经起反应了的反应物浓度，则在 t 时的反应速度为：

$$-\frac{d(C_A^0 - x)}{dt} = k(C_A^0 - x)$$

积分可得：

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} \quad 8\cdots\cdots(3)$$

当反应物浓度为起始浓度一半时，即 $x = \frac{1}{2} C_A^0$ 时所需之时间，称为半衰期 $t_{1/2}$ ，显然，

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - \frac{1}{2} C_A^0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad 8\cdots\cdots(4)$$

上式说明一级反应的半衰期只决定于反应速度常数 k ，而与起始浓度无关。这是一级反应的一个特点。

蔗糖转化的反应方程式为：



此反应的反应速度与蔗糖的浓度、水的浓度以及催化剂 H^+ 的浓度有关。在催化剂 H^+ 浓度固定的条件下，这个反应本是二级反应，但由于有大量水存在，虽然有部分水分子参加反应，但在反应过程中水的浓度变化极小。因此，反应速度只与蔗糖浓度成正比。其浓度与时间的关系，符合(1)式的条件，所以此反应为一级反应。若在反应过程中的不同时间测得蔗糖的相应浓度，代入上式即可求得该反应的速度常数 k 。

测定反应进程中某一时刻反应物或产物的浓度有两种方法：

1、化学方法是在反应过程中每经过一定的时间取出部分反应混合物，并用化学的方法使其反应立即停止，记录时间，分析此时反应混合物中产物或反应物的浓度。这种方法得到的结果比较准确，重复性较好，但操作的手续较为繁琐，有些反应让其中止比较困难。

2、物理方法是利用反应体系中反应物或产物的某些物理性质（例如导电性、旋光性、

吸光、体积、压力、折光等)与物质浓度的关系,通过测量这些物理性质的变化来确立物质的浓度。用物理方法进行测量时要满足以下条件:

- 1、物理性质与反应物质的浓度要有简单的线性关系,最好是正比关系。
- 2、在反应过程中反应体系的物理性质要有明显的变化。
- 3、不能有干扰因素。
- 4、有较好的测量仪器设备。

物理法的优点在于不需从反应体系中取出样品,可直接测定,它不需要停止反应而可连续迅速地进行分析,且可将物理性质变成电信号进行自动记录等。但对于那些反应中有副反应或少量杂质对所测量的物理性质影响较灵敏时将会造成较大的误差。

本实验是根据反应物与生成物均含有不对称碳原子,它们都具有旋光性,但旋光能力不同这一特点,可用体系反应过程旋光度的变化来量度反应的进程。

测量旋光度所用的仪器称为旋光仪。溶液的旋光度与溶液中所含有旋光物质之旋光能力、溶剂的性质、溶液的浓度、样品管长度、光源波长及温度等均有关系。当其它条件固定时,旋光度 α 与反应物浓度 C 呈线性关系,即:

$$\alpha = KC \quad 8\cdots(5)$$

式中 K 与物质旋光能力、溶剂性质、样品管长度、温度等有关。

物质的旋光能力用比旋光度来度量。比旋光度可用下式表示:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{lC} \quad 8\cdots(6)$$

式中: t —实验温度。

D —所用光源为钠灯 D 线(波长 589nm)。

α —测得的旋光度($^\circ$)。

l —样品管的长度(dm)。

C —浓度(克/100mL)。

作为反应物的蔗糖是右旋性的物质,其比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 66.6^\circ$ 。生成物中,葡萄糖也是右旋性的物质,其比旋度 $[\alpha]_D^{20} = 52.5^\circ$ 。但果糖是左旋性物质,其比旋度 $[\alpha]_D^{20} = -91.9^\circ$ 。由于生成物中果糖之左旋比葡萄糖右旋性大,所以生成物呈左旋性质。因此,随着反应的进行,体系的右旋角不断减小。反应至某一瞬间,体系的旋光度可恰好等于零,而后就变成左旋,直至蔗糖完全转化,这时左旋角达到最大值 α_∞ 。设体系最初的旋光度为 α_0 ,则

$$\alpha_0 = K_{\text{反}} C_A^0 \quad (t=0, \text{蔗糖尚未转化}) \quad 8\cdots(7)$$

最终体系的旋光度为:

$$\alpha_\infty = K_{\text{生}} C_A^0 \quad (t=\infty, \text{蔗糖完全转化}) \quad 8\cdots(8)$$

式(7)、(8)中, $K_{\text{反}}$ 和 $K_{\text{生}}$ 分别为反应物与生成物之比例常数。当时间为 t 时,蔗糖浓度为 C_A ,此时旋光度 α_t 为:

$$\alpha_t = K_{\text{反}} C_A + K_{\text{生}} (C_A^0 - C_A) \quad 8\cdots(9)$$

综合上面几式可得:

$$C_A^0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{K_{\text{反}} - K_{\text{生}}} = K'(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad 8\cdots(10)$$

$$C_A = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{K_{\text{反}} - K_{\text{生}}} = K'(\alpha_t - \alpha_\infty) \quad 8\cdots(11)$$

代入积分式(2)后,得:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad 8\cdots(12)$$

若以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图，得一直线，其斜率为 $-k$ ，从而求得反应的速度常数 k 。

四、试剂与仪器：

旋光仪	1 台	超级恒温水浴	1 台
150mL 锥形瓶	6 个	25mL 移液管	5 只
50mL 移液管（公用）	100ml	容量瓶（公用）	1 只
100ml 量筒（公用）	1 只	500ml 广口瓶（公用）	3 只
分析纯蔗糖溶液（公用。40g 蔗糖溶于 400mL 水中；20g 蔗糖溶于 400mL 水中）			
4mol·dm ⁻³ HCl 溶液（另外配制 2 mol·dm ⁻³ HCl 溶液 100ml）（公用）			

五、实验步骤：

1、了解、熟悉旋光仪的结构、原理和使用方法。

2、用蒸馏水校正仪器的零点，蒸馏水为非旋光物质，可用以校正仪器的零点（即 $\alpha=0$ 时仪器对应的刻度）。校正时，先洗净样品管，将管一端加上盖子，并向管内灌满蒸馏水，使液体形成一凸出了液面，然后在样品管上面盖上玻璃片，此时管内不应有气泡存在，再旋上套盖，使玻璃片紧贴于旋光管，勿使漏水。但必须注意旋紧套盖时不能用力过猛，以免玻璃片压碎。用滤纸将样品管擦干，再用擦镜纸将样品管两端的玻璃片擦干净。将样品管放入旋光仪内。打开光源，调整目镜聚焦，使视野清楚。然后旋转检偏镜，直到所观察到的三分视野暗度相等为止，记下检偏镜之旋角，重复测量数次，取其平均值，此均值即为零点，用来校正仪器的系统误差。

3、蔗糖转化旋光度的测定：将超级恒温槽调节到所需的温度，在干燥的 150mL 的锥形瓶中准确移取 25ml 蔗糖溶液，在另一试剂瓶中置入一些 4 mol·dm⁻³ HCl，将两只锥形瓶都放入超级恒温水浴的恒温箱内，恒温至少半小时，然后准确移取 25mL 已恒温的 HCl，注入到已恒温的 25mL 蔗糖溶液中，待移液管中的 HCl 流出一半时开始计时，将混合的反应物摇匀，迅速用少量反应液洗涤样品管 2—3 次，然后将反应液装满样品管，盖好盖子并擦净。立即放入旋光仪内，测量各时间的旋光度。第一个数据要求离开始起反应的 3min 内记录，测量时将三分视野调节暗度相等后，先记录时间，再读取旋光度。为了多读一些数据，反应开始 15min 内，每分钟测量一次，以后由于反应物浓度降低，一直测量到出现旋光度负值为止。反应速度变慢，可以将每次测量的时间间隔适当放长。

4、实验安排如下：

	第一组		第二组		第三组		第四组		第五组	
温度（℃）	35		35		30		35		40	
蔗糖浓度	低	低	高	高	高	低	高	低	高	低
盐 酸 (mol·dm ⁻³)	2	4	2	4	4	4	4	4	4	4

5、 α_∞ 的测定

将剩余的反应液放置 48 hr 后，在相同温度下测定溶液的旋光度，即为 α_∞ 值，为了缩短时间，还可将剩余的反应液和样品管中的反应液混合置于 50°—60℃ 水浴上温热 30min，使其加速反应至完全，然后冷却至原来温度，再测此溶液的旋光度，观察读数是否稳定，若稳定，即为 α_∞ 值。注意水浴温度不可过高，否则将产生副反应，颜色变黄。加热过程亦应避免溶液蒸发影响浓度，影响 α_∞ 的测定。

6、 α_0 的测定（近似）

取 25ml 蔗糖溶液加入 25ml 纯净水，混合均匀后测量旋光度。

由于酸会腐蚀旋光仪的金属套，因此实验一结束，必须用水将管洗净。

六、实验注意事项：

- 1、在进行实验前，要熟练掌握旋光仪的使用，能正确而迅速地读出其读数。
- 2、旋光管只要旋至不漏水即可，过进地旋扭会造成损坏，或因玻片受力而产生假旋光。
- 3、旋光仪中的钠光灯不宜长时间开启，测量间隔较长时应熄灭，以免损坏。
- 4、反应速率与温度有关，溶液应先恒温后再混合。

七、数据记录及处理：

1、数据记录：

实验温度 $t =$ $^{\circ}\text{C}$ ，旋光管长度 $l =$ dm ；反应液中蔗糖液度 = %，反应液中 HCl 浓度 = $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $\alpha_{\infty} =$ $^{\circ}$

$t/\text{分}$	α_t	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$
斜率 =		速率常数 =	

2、数据处理：

- a、将 $\alpha_t - t$ 列表并作 $\alpha_t - t$ 曲线图。
- b、在 $\alpha_t - t$ 曲线上找出 8—10 个点计算 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ ，以 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 对 t 作图，由直线的斜率分别求出所测温度的反应速度常数 k 、半衰期 $t_{1/2}$ 及 α_0 。

3、利用阿累尼乌斯公式，求该反应的活化能

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

E_a 为反应的表观活化能。

4、讨论盐酸浓度、温度及蔗糖浓度对反应的影响。

八、思考题：

1、在蔗糖的转化反应中，所测的 α_t ，是否需要零点校正？

答：本实验测定 k 不需要对 α 进行零点校正，因为 α_t ， α_{∞} 是在同一台仪器上测量，而结果是以 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 对 t 作图求得的。

2、在混合蔗糖溶液和盐酸溶液时，我们将盐酸加到蔗糖中，能否将蔗糖加到盐酸溶液中？

答：反应速率只与蔗糖的浓度有关。盐酸只作催化剂。如果将蔗糖加入盐酸中，蔗糖的起始浓度就是一个变化的值，而且先加入的蔗糖会先水解，影响起始浓度和反应速率。只有将盐酸加入到蔗糖溶液中，所有实验才是在相同条件下进行的。

3、如何判断某一旋光物质是左旋还是右旋？

答：根据公式 $[\alpha]_D^{25} = \alpha \times 100 / Lc$ ，在其它条件不变的情况下， α 与浓度成正比。配制若干不同浓度的溶液，测定其旋光度。即可判断。

4、在旋光度的测量中，为什么要对零点进行校正？可否用蒸馏水来进行校正？

答：若需要精确测量 α 的绝对值，则需要对仪器零点进行校正，因为仪器本身有一系统误差；水本身没有旋光性，故可用来校正仪器零点。

5、在测量蔗糖转化速率常数的，选用长的旋光管好？还是短的旋光管好？

答： 选用较长的旋光管好。根据公式 $(\alpha) = \alpha \times 1000/Lc$ ，在其它条件不变情况下，L越长， α 越大，则 α 的相对测量误差越小。

6、记录反应开始的时间晚了一些，是否影响 k 值的测定?为什么？

答： 不会影响；因为蔗糖转化反应对蔗糖为一级反应，本实验是以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对t作图求k，不需要 α_0 的数值。

7、配制蔗糖溶液时称量不够准确或实验所用蔗糖不纯对实验有什么影响？

答： 此反应对蔗糖为一级反应，利用实验数据求k时不需要知道蔗糖的初始浓度。所以配溶液时可用粗天平称量。若蔗糖中的不纯物对反应本身无影响，则对实验结果也无影响。

8. 使用旋光仪时以三分视野消失且较暗的位置读数，能否以三分视野消失且较亮的位置读数?哪种方法更好？

答： 不能以三分视野消失且较亮的位置读数，因为人的视觉在暗视野下对明暗均匀与不均匀比较敏感，调节亮度相等的位置更为准确。若采用视场明亮的三分视野，则不易辨明三个视场的消失。