



北京大学

物理化学实验报告

题目： 测量蔗糖水解的化学反应动力学常数

姓 名：	王子宸
学 号：	2100011873
组 别：	周四 19 组 8 号
实验日期：	2023 年 11 月 16 日
室 温：	21.2°C
大气压强：	101.40 kPa

摘 要 本实验通过测量蔗糖转化过程中体系旋光度的变化来研究蔗糖转化反应的化学反应动力学常数和氢离子的反应级数。实验结果表明，该反应为一级反应，通过绘制不同盐酸浓度下的 $\alpha_t - t$ 图和 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 图，计算得到反应速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$ 。加入的盐酸浓度分别为 $3.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4.19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，反应速率常数 k 分别为 $(7.96 \pm 0.14) \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $(1.31 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $(2.92 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算得到半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 $(870 \pm 15) \text{ s}$ 、 $(530 \pm 10) \text{ s}$ 、 $(237 \pm 3) \text{ s}$ 。此外，根据 $\ln(k/M^{-1}) - \ln([H^+]/M)$ 图得出，蔗糖转化反应对氢离子的反应级数为二级。

关键词 物理化学实验；旋光仪；蔗糖；一级反应；速率常数；半衰期

1 引言

1.1 实验目的与原理

第 28 页

年 月 日

实验五. 蔗糖转化.

[目的]
了解一级反应动力学特征, 测定蔗糖水解的反应级数, 速率常数与半衰期, 掌握旋光仪的测量原理与方法.

[原理]

· 一级反应 $-\frac{dc}{dt} = kc$
 $\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = kt$

· 半衰期 $t_{1/2}$
 $-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)$
 $t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x}$
 $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-\frac{a}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \quad (0)$
 $\therefore t_{1/2}$ 与浓度无关

· 蔗糖的转化反应

$$C_{12}H_{22}O_{11} (\text{蔗}) + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 (\text{葡}) + C_6H_{12}O_6 (\text{果})$$

· 反应物 k 与 $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ 、 $[H_2O]$ 、 $[H^+]$ 呈正相关
 · $[H_2O]$ 大过量, 固定 $[H^+]$, $k \propto [C_{12}H_{22}O_{11}]$
 · 根据蔗糖、葡萄糖、果糖的旋光性, 确定反应进程.
 ■ 测定总旋光度: 与溶质、溶剂、光源波长、温度、浓度厚度有关.

· 旋光度的测定. $\alpha = Kc$

· 比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$

- 蔗糖 (右旋) $[\alpha]_D^{20} = 66.6^\circ$
- 葡萄糖 (左) $[\alpha]_D^{20} = 52.5^\circ$
- 果糖 (左) $[\alpha]_D^{20} = -91.9^\circ$

图 1 预习报告: 实验的目的与原理 (1)

Fig. 1 Preview Report: Purpose and Principle of the Experiment 1

年 月 日 第 29 页

- 设最初 $\alpha_0 =$ 最终 α_{∞} , 有

$$\alpha_0 = K_R C_0 \quad (\text{未转化, } t=0) \quad (1)$$

$$\alpha_{\infty} = K_P C_0 \quad (\text{全转化, } t=\infty) \quad (2)$$

$$\therefore [C_{12}H_{22}O_{11}] = C: \quad \alpha_t = K_R C_0 + K_P (C_0 - C) \quad (3)$$

- 由 (1), (2), (3) 式, 可得

$$C_0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{K_R - K_P} = K (\alpha_0 - \alpha_{\infty}) \quad (4)$$

$$C = \frac{\alpha_t - \alpha_{\infty}}{K_R - K_P} = K (\alpha_t - \alpha_{\infty})$$

- 将 (4) 代入 (3) 得

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} \quad \text{或} \quad \log(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) = -\frac{k}{2.303} t + \log(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$$

图 2 预习报告：实验的目的与原理 (2)

Fig. 2 Preview Report: Purpose and Principle of the Experiment 2

2 实验内容⁽¹⁾

2.1 仪器与药品

蔗糖 (AR), 盐酸 (AR, 2.96 mol/L, 3.95 mol/L, 5.85 mol/L)。

旋光仪, 秒表, 恒温旋光管, 烧杯 (500 mL), 移液管 (25 mL 若干), 磨口锥形瓶 (100 mL \times 5), 量筒 (100 mL), 水浴装置, 电子台秤 (0.01 g)。

2.2 实验步骤与条件

2.2.1 旋光仪的使用和校零

接通 WXG-4 目视旋光仪电源, 打开电源开关预热 10 min, 待完全发出钠黄光。洗净恒温旋光管, 连接好恒温水管路, 将旋光管加满去离子水, 并将管内气泡从加液口排净, 旋光管外壁残液用滤纸擦净、两端玻璃片用擦镜纸擦净, 放入旋光仪镜筒中。调节调焦螺旋, 使视场中三分视场分界线最清晰。调节读盘转动手轮, 至三分视场消失, 视野暗度相同, 从读数放大盘中读出度盘的示数, 即为旋光仪零点的旋光度 α 。重复测量旋光仪零点 5 次, 取平均值作为旋光仪的零点。

2.2.2 配制蔗糖溶液

用粗天平称取 30.03 g 蔗糖, 加入 150.0 mL 蒸馏水, 在 250 mL 烧杯中搅拌溶解。

2.2.3 旋光度的测定

用移液管移取 25.00 mL 蔗糖溶液置于干燥的 100 mL 锥形瓶中, 置于 30°C 恒温水浴槽中预热。用另一支移液管移取 25.00 mL 6.16 M 盐酸溶液 ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 移入装有蔗

糖溶液的锥形瓶中。当酸流入一半时, 打开秒表开始计时。盐酸全部流入后迅速将混合液摇匀。取少量混合液润洗旋光管 2 ~ 3 次, 用混合液装满旋光管。

用滤纸擦净管外壁的溶液, 尽快把旋光管放入旋光仪中, 测量不同时间 t 时溶液的旋光角 α_t 。在反应开始 15 min 内, 每半分钟到一分钟记录一次读数, 以后测量的时间间隔适

当加长, 测至旋光角 α_t 由右旋变为左旋, 至少获取 12 组有效数据。测量结束后, 将旋光管中的混合液倒回原锥形瓶中备用。

按照以上步骤, 依次使用 3.14 M、4.19 M、6.16 M 的盐酸溶液, 进行混合液旋光度的测定。后续 4 组混合液不需倒回原锥形瓶中。○

2.2.4 α_∞ 的测定

将锥形瓶中保留备用的 6.16 M 盐酸溶液与蔗糖溶液的混合液置于恒温水浴槽中预热, 取少量混合液润洗旋光管 2 ~ 3 次, 用混合液装满旋光管, 测定混合液的旋光度即为 α_∞ 。重复测量 5 次, 取平均值作为 α_∞ 的值。

3 实验结果

3.1 实验数据记录及处理

3.1.1 确定旋光仪的零点

重复测量旋光仪零点 5 次, 数据示于表 1。

表 1 旋光仪零点测量数据
Table 1 Polarimeter zero point measurement data

编号	1	2	3	4	5
$\alpha_0 / ^\circ$	0.00	0.05	0.00	0.00	-0.05

根据表 1 数据, 计算旋光仪零点的平均值为

$$\alpha_0 = 0.00^\circ$$

α_0 的标准偏差

$$\sigma_{\alpha_0} = 0.04^\circ$$

故旋光仪零点为

$$\alpha = (0.00 \pm 0.04)^\circ$$

3.1.2 旋光度的测定

依次测定 6.16 M、4.19 M、3.12 M 的盐酸溶液与蔗糖溶液的混合液不同时间 t 时的旋光度 α_t 。由于第 1 次测定 6.16M 的盐酸溶液与蔗糖溶液的混合液的旋光度变化时，恒温水水管联通不畅进入气泡，导致半途恒温水停止流动，使得数据不够可靠，故重新测定了一组 6.16M 的盐酸溶液与蔗糖溶液的混合液的旋光度。

记实验测得原始旋光角为 α'_t ，根据

$$\alpha_t = \alpha'_t - \alpha$$

处理原始数据，原始旋光角 α'_t 减去旋光仪的零点 α ，得到实际的旋光角 α_t 。以上各项数据示于表 2。

表 2 不同盐酸浓度下混合液 $t - \alpha_t$ 测量数据Table 2 Measurement data of $t - \alpha_t$ under different hydrochloric acid concentration

6.16 M HCl			4.19 M HCl			3.12 M HCl		
t/s	$\alpha'_t/^\circ$	$\alpha_t/^\circ$	t/s	$\alpha'_t/^\circ$	$\alpha_t/^\circ$	t/s	$\alpha'_t/^\circ$	$\alpha_t/^\circ$
201	4.20	4.20	155	8.80	8.80	181	11.95	11.95
234	3.60	3.60	186	8.50	8.50	231	10.55	10.55
261	3.20	3.20	215	8.35	8.35	268	9.80	9.80
290	2.80	2.80	240	7.95	7.95	311	9.35	9.35
308	2.30	2.30	266	7.40	7.40	349	8.90	8.90
332	1.80	1.80	296	7.10	7.10	383	8.15	8.15
368	1.40	1.40	319	6.90	6.90	418	7.70	7.70
396	0.90	0.90	353	6.20	6.20	458	7.20	7.20
426	0.20	0.20	382	5.55	5.55	499	6.90	6.90
456	-0.05	-0.05	415	5.30	5.30	554	6.50	6.50
484	-0.20	-0.20	458	5.00	5.00	601	5.85	5.85
520	-0.55	-0.55	489	4.70	4.70	645	5.50	5.50
562	-0.90	-0.90	510	4.25	4.25	711	5.05	5.05
583	-1.05	-1.05	536	4.10	4.10	767	4.75	4.75
614	-1.35	-1.35	567	3.65	3.65	826	4.60	4.60
637	-1.75	-1.75	622	3.15	3.15	904	4.10	4.10
659	-1.80	-1.80	674	3.00	3.00	955	3.60	3.60
677	-1.90	-1.90	712	2.75	2.75	1023	3.20	3.20
705	-2.00	-2.00	739	2.55	2.55	1094	2.60	2.60
724	-2.15	-2.15	780	2.00	2.00	1148	2.30	2.30
752	-2.35	-2.35	818	1.60	1.60	1215	2.05	2.05
827	-2.70	-2.70	865	1.30	1.30	1317	1.70	1.70
			948	0.55	0.55	1438	1.40	1.40
			1031	-0.15	-0.15	1530	1.00	1.00
						1660	0.50	0.50
						1761	0.00	0.00
						1870	-0.10	-0.10
						1898	-0.13	-0.13

3.1.3 α_∞ 的测定

测量保留备用的两次测定时的 6.16M 盐酸溶液与蔗糖溶液的混合液的旋光度，重复测量 5 次，读取旋光仪的原始旋光角 α'_∞ ，根据

$$\alpha_\infty = \alpha'_\infty - \alpha_0 \quad (1)$$

处理原始数据，得到实际的 α_∞ 。各项数据示于表 3。

表 3 α_∞ 测量数据
Table 3 α_∞ measurement data

编号	溶液 1					溶液 2				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
$\alpha'_\infty / ^\circ$	-4.05	-4.05	-4.08	-4.05	-4.00	-3.98	-4.00	-4.02	-4.05	-3.95
$\alpha_\infty / ^\circ$	-4.05	-4.05	-4.08	-4.05	-4.00	-3.98	-4.00	-4.02	-4.05	-3.95

根据表 3 数据，计算 α_∞ 的平均值为

$$\alpha_\infty = -4.02^\circ$$

α_∞ 的标准差为

$$s_{\alpha_\infty} = 0.04^\circ$$

根据公式 (1)， α_∞ 的误差为

$$\sigma_{\alpha_\infty} = \sqrt{s_{\alpha_\infty}^2 + \sigma_{\alpha_0}^2} = 0.06^\circ$$

故 α_∞ 测定值为

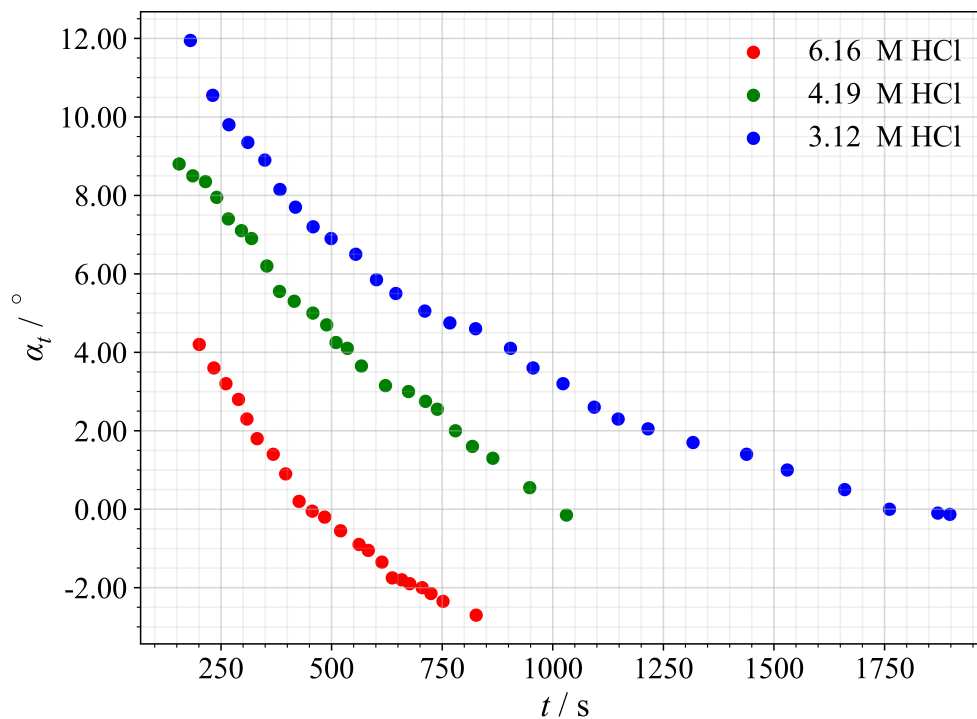
$$\alpha_\infty = -(4.02 \pm 0.06)^\circ$$

3.2 数据处理结果与分析

3.2.1 $\alpha_t - t$ 图的绘制

根据表 2 数据，使用 python matplotlib，作出不同盐酸浓度下混合液 $\alpha_t - t$ 图，如图 3 所示。

在图 3 中，标出的盐酸浓度为加入的盐酸溶液的浓度，与蔗糖溶液混合后实际的盐酸浓度为该数值的一半。根据图 3 可以看出，同一时间 α_t 随盐酸浓度增大而减小，即随着盐酸度升高，蔗糖转化反应速度加快。

图 3 不同盐酸浓度下混合液 $\alpha_t - t$ 图Fig. 3 $\alpha_t - t$ diagram under different hydrochloric acid concentration

3.2.2 $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 和 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 的数据处理

根据表 2 数据和 $\alpha_\infty = -4.02^\circ$ ，计算不同盐酸浓度下的 $(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 和 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 数据，记 $\alpha' = (\alpha_t - \alpha_\infty)$ ，计算得到各项数据示于表 4。

表 4 不同盐酸浓度下混合液 ($\alpha_t - \alpha_\infty$) 和 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 数据Table 4 Data of ($\alpha_t - \alpha_\infty$) and $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ under different hydrochloric acid concentration

6.16 M HCl			4.19 M HCl			3.12 M HCl		
t/s	$\alpha'/^\circ$	$\lg[(\alpha')/^\circ]$	t/s	$\alpha'/^\circ$	$\lg[(\alpha')/^\circ]$	t/s	$\alpha'/^\circ$	$\lg[(\alpha')/^\circ]$
201	8.22	0.915	155	12.82	1.108	181	15.97	1.203
234	7.62	0.882	186	12.52	1.098	231	14.57	1.164
261	7.22	0.859	215	12.37	1.092	268	13.82	1.141
290	6.82	0.834	240	11.97	1.078	311	13.37	1.126
308	6.32	0.801	266	11.42	1.058	349	12.92	1.111
332	5.82	0.765	296	11.12	1.046	383	12.17	1.085
368	5.42	0.734	319	10.92	1.038	418	11.72	1.069
396	4.92	0.692	353	10.22	1.010	458	11.22	1.050
426	4.22	0.626	382	9.57	0.981	499	10.92	1.038
456	3.97	0.599	415	9.32	0.970	554	10.52	1.022
484	3.82	0.582	458	9.02	0.955	601	9.87	0.994
520	3.47	0.541	489	8.72	0.941	645	9.52	0.979
562	3.12	0.495	510	8.27	0.918	711	9.07	0.958
583	2.97	0.473	536	8.12	0.910	767	8.77	0.943
614	2.67	0.427	567	7.67	0.885	826	8.62	0.936
637	2.27	0.357	622	7.17	0.856	904	8.12	0.910
659	2.22	0.347	674	7.02	0.847	955	7.62	0.882
677	2.12	0.327	712	6.77	0.831	1023	7.22	0.859
705	2.02	0.306	739	6.57	0.818	1094	6.62	0.821
724	1.87	0.273	780	6.02	0.780	1148	6.32	0.801
752	1.67	0.223	818	5.62	0.750	1215	6.07	0.783
827	1.32	0.122	865	5.32	0.726	1317	5.72	0.758
			948	4.57	0.660	1438	5.42	0.734
			1031	3.87	0.588	1530	5.02	0.701
						1660	4.52	0.655
						1761	4.02	0.605
						1870	3.92	0.594
						1898	3.89	0.590

3.2.3 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 图与反应级数

根据表 4 数据,作出不同盐酸浓度下混合液 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 散点图,并用 python 处理数据:使用 `scipy.stats.linregress()` 进行线性拟合参数与相关系数的计算,使用 `scipy.optimize.curve_fit()` 计算线性拟合的参数误差。作出不同盐酸浓度下混合液 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 拟合直线,如图 4 所示。根据图 4 可以看出,不同盐酸浓度下 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 都具有良好的线性关系,根据一级反应的动力学特征

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt$$

可以判断 H^+ 浓度固定的条件下,蔗糖转化反应为一级反应。6.16 M、4.15 M、3.12 M 盐酸浓度下的回归直线方程分别为:

$$\lg[(\alpha_t - \alpha_\infty)/^\circ] = (-1.27 \pm 0.02) \times 10^{-3}t/s + (1.19 \pm 0.01); \quad R^2 = 0.99654$$

$$\lg[(\alpha_t - \alpha_\infty)/^\circ] = (-5.68 \pm 0.11) \times 10^{-4}t/s + (1.21 \pm 0.01); \quad R^2 = 0.99154$$

$$\lg[(\alpha_t - \alpha_\infty)/^\circ] = (-3.46 \pm 0.06) \times 10^{-4}t/s + (1.22 \pm 0.01); \quad R^2 = 0.99192$$

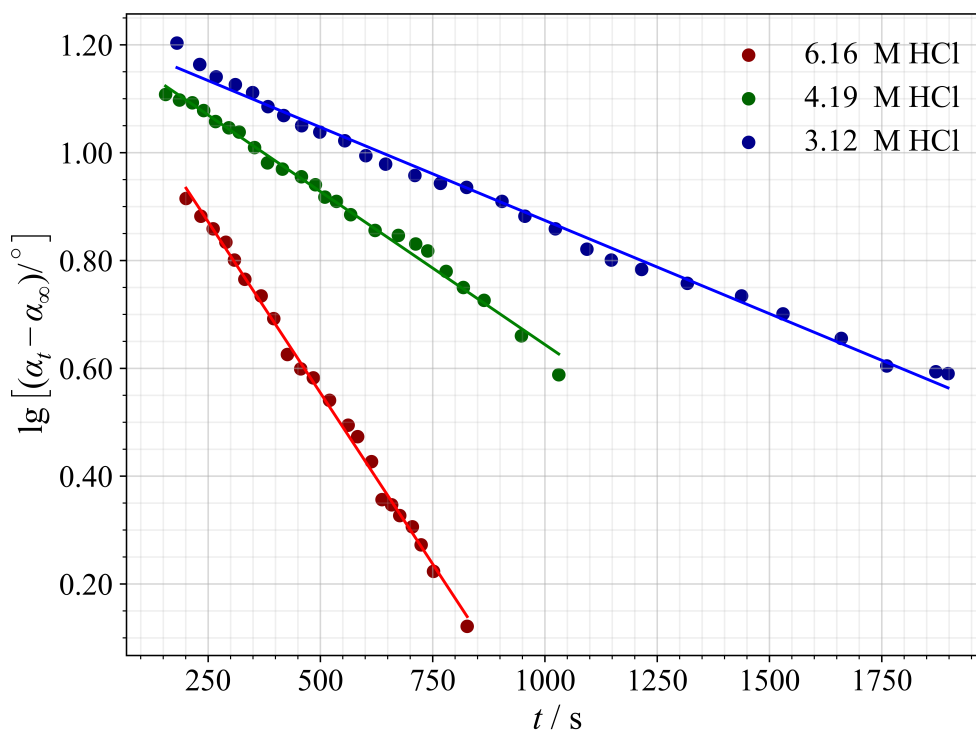


图 4 不同盐酸浓度下混合液 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 图

Fig. 4 $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ diagram under different hydrochloric acid concentration

根据

$$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = -\frac{k}{2.303}t + \lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

可以用拟合直线的斜率 a 计算速率常数 k ，即

$$k = -2.303a$$

显然，速率常数的误差

$$\sigma_k = 2.303\sigma_a$$

对于一级反应，其半衰期 $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

半衰期的误差

$$\sigma_{t_{1/2}} = \ln 2 \frac{\sigma_k}{k^2} = 0.693 \frac{\sigma_k}{k^2}$$

根据拟合直线方程，计算不同盐酸浓度下的反应速率常数 k 、半衰期 $t_{1/2}$ 及各自的标准差 σ_k 、 $\sigma_{t_{1/2}}$ ，结果示于表 5，其中 $c(\text{HCl})$ 是加入盐酸的浓度， a 是拟合直线的斜率。

表 5 不同盐酸浓度下 k 与 $t_{1/2}$ 计算结果

Table 5 Calculation results of k and $t_{1/2}$ under different hydrochloric acid concentrations

$c(\text{HCl})/\text{M}$	a/s^{-1}	k/s^{-1}	$t_{1/2}/\text{s}$
6.16	$(-1.27 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	$(2.92 \pm 0.04) \times 10^{-3}$	(237 ± 3)
4.19	$(-5.68 \pm 0.11) \times 10^{-4}$	$(1.31 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	(530 ± 10)
3.12	$(-3.46 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	$(7.96 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	(870 ± 15)

3.2.4 H^+ 的反应级数

考虑 H^+ 对反应速率的影响，有

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}^n$$

其中 k_0 是 $c_{\text{H}^+} \rightarrow 0$ 时的反应速率常数， k_{H^+} 为酸催化速率常数， k 为表观速率常数， n 为 H^+ 的反应级数。由于蔗糖在水溶液中能够稳定存在，其在非催化条件下的自发水解速率很慢，因此，忽略 k_0 ，然后等式两边取以自然对数，即得

$$\ln(k) = n \ln c_{\text{H}^+} + \ln k_{\text{H}^+}$$

氢离子浓度和反应速率常数数据处理如表 6。根据表 6 中的数据作出 $\ln(k/\text{M}^{-1}) - \ln([\text{H}^+]/\text{M})$ 散点图，并用 python 处理数据：使用 `scipy.stats.linregress()` 进行线性拟合参数与

相关系数的计算,使用 `scipy.optimize.curve_fit()` 计算线性拟合的参数误差,作出 $\ln(k/M^{-1}) - \ln([H^+]/M)$ 拟合直线,如图 5 所示。

表 6 $\ln([H^+]/M)$ 与 $\ln(k/M^{-1})$ 计算结果
Table 6 Calculation results of $\ln([H^+]/M)$ and $\ln(k/M^{-1})$

$[H^+]/M$	$\ln([H^+]/M)$	k/M^{-1}	$\ln(k/M^{-1})$
3.12	1.138	7.96×10^{-4}	-7.135
4.19	1.433	1.31×10^{-3}	-6.640
6.16	1.818	2.92×10^{-3}	-5.835

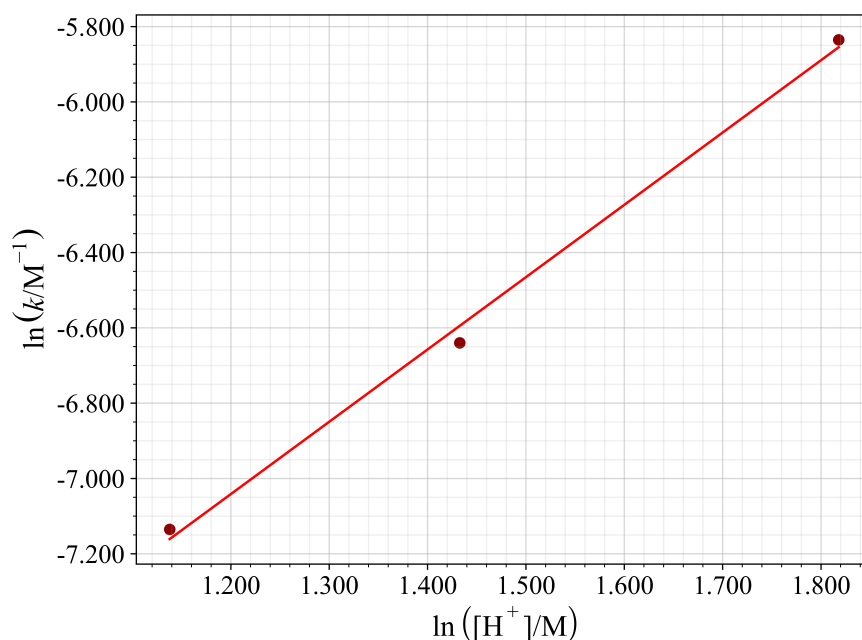


图 5 $\ln(k/M^{-1}) - \ln([H^+]/M)$ 图
Fig. 5 $\ln(k/M^{-1}) - \ln([H^+]/M)$ diagram

拟合直线表达式为:

$$\ln(k/M^{-1}) = (1.92 \pm 0.12) \ln([H^+]/M) + (-9.35 \pm 0.17); \quad R^2 = 0.99642$$

线性回归曲线的斜率即为反应级数,因此,反应对氢离子的级数为:

$$n = (1.92 \pm 0.12) \approx 2$$

4 结果与讨论

4.1 思考题

4.1.1 蔗糖的转化速率和哪些条件有关？

蔗糖的转化速率主要与以下因素有关：

1. 温度：提高温度通常会加快转化速率。
2. 浓度：蔗糖和盐酸的浓度影响转化速率，浓度越高，速率通常越快。
3. 压强：在特定条件下，压强的改变可能影响转化速率。
4. 催化剂：盐酸在蔗糖转化反应中起催化作用，加速反应。
5. 介质和物理形态：反应介质和蔗糖的物理形态也会影响转化速率。

4.1.2 如何判断某一旋光物质是左旋还是右旋？

判断某一旋光物质是左旋还是右旋的方法如下：

旋光物质是指能够旋转偏振平面的物质。在旋光仪中，光束通过旋光物质的样品时，其偏振平面会被旋转。旋光仪可以测量这种旋转，称为旋光角 (α)，其表达式为：

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

其中， $[\alpha]_{\lambda}^T$ 是比旋光度， l 是样品的长度， c 是样品的浓度。

根据测量结果，我们可以判断物质的旋光性质：

- 如果测得的旋光角 α 为正值，则物质是右旋的。
- 如果测得的旋光角 α 为负值，则物质是左旋的。

因此，通过测量旋光角的符号，我们可以判断物质是左旋还是右旋。这种方法适用于任何具有旋光性的物质，如某些有机化合物、糖类等。

4.1.3 为什么配蔗糖溶液可用粗天平测量？蔗糖溶液如果不够，可另配制补充吗？

在蔗糖转化反应中，该反应属于一级反应，即其速率仅与蔗糖的浓度成正比。由于实验的目的是测定反应速率常数 k ，而这个速率常数并不依赖于蔗糖的初始浓度。因此，在实验中，只需要大致控制蔗糖的初始浓度，而无需精确测量。

至于蔗糖溶液如果不够，不可以另行补充。原因在于，补充新的蔗糖溶液会改变测量时的蔗糖溶液浓度。虽然反应的速率常数 k 保持不变，但是这样的操作会改变最终旋光度

的稳定值 α_∞ 。旋光度的变化是实验中用于计算速率常数的关键数据，任何改变初始条件都可能导致结果的不准确。

4.1.4 一级反应的特点是什么？

一级反应的特点总结如下：

1. 反应速率与反应物的浓度成正比。在一级反应中，反应速率 v 与反应物浓度 c 的关系可以表示为 $v = k \cdot c$ ，其中 k 为反应速率常数。
2. 浓度的自然对数 $\ln c$ 与时间 t 呈线性关系。这意味着随着时间的推移，反应物浓度的对数线性减少。
3. 反应的半衰期与初始浓度无关，仅取决于反应速率常数 k 。这表明无论反应物的起始浓度如何，达到其初始浓度一半所需的时间都是相同的。

4.1.5 已知蔗糖的 $[\alpha]_D^{20} = 65.55^\circ$ ，设光源为钠光 D 线，旋光管长为 20 cm。试估算实验中所配的蔗糖和盐酸混合液的最初旋光角度是多少？

$$\alpha_0^{cal.} = [\alpha]_D^{20} \times \frac{l}{l^\ominus} \times \frac{m/V}{x_m^\ominus} = 65.55^\circ \times \frac{20 \text{ cm}}{10 \text{ cm}} \times \frac{\frac{1}{2} \times 29.84 \text{ g}/150 \text{ mL}}{1 \text{ g} \cdot \text{mL}} = 13.04^\circ$$

表 7 实验测定的初始旋光度

Table 7 The experimentally measured initial optical rotation

$[\text{H}^+]/\text{M}$	拟合直线截距 $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$	$\alpha_0/^\circ$
2.96	1.19 ± 0.01	11.5
3.95	1.21 ± 0.01	12.2
5.85	1.22 ± 0.01	12.6

$$\alpha_0^{exp.} = \bar{\alpha}_0 = 12.1^\circ$$

其与理论值较为接近，但仍有一定的差距。

4.2 误差来源分析与实验改进

本次实验主要存在两方面的误差来源：

第一，人为误差：由于人眼判断旋光仪读数位置时的不精确性，每次判断暗视场出现的位置略有差异，导致人为误差的产生。这主要体现在手动调节旋光仪度盘时，需要确保三分视场消失且视野暗度相同，但这一过程难以做到完全一致。

第二，温度控制不足：实验中的反应体系没有得到充分的恒温控制，特别是在加入盐酸溶液、摇匀、润洗旋光管等操作时。根据 Arrhenius 公式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 可知，化学反应速率常数 k 对温度极为敏感，即使是微小的温度变化也可能导致反应速率的显著改变。这些操作在室温下进行，可能会导致在该时间段内反应速率发生较大变化，从而对 k 和 $t_{1/2}$ 的测定产生误差。

为了减少这些误差，可以采取以下措施：

1. 使用自动化监视设备来判断旋光仪读数位置，从而减少人为误差的影响。
2. 尽量缩短加入盐酸溶液、摇匀和润洗旋光管等操作所需的时间，并尽可能在恒温水浴中进行这些操作，以保证反应体系的温度稳定。

4.3 结论

本实验通过测定蔗糖转化过程中的旋光度变化，深入探讨了蔗糖转化反应的化学动力学特性。实验结果验证了该反应符合一级反应的特征，并通过绘制不同盐酸浓度下的 $\alpha_t - t$ 曲线和 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) - t$ 曲线，成功计算出反应速率常数 k 和相应的半衰期 $t_{1/2}$ 。具体而言，当盐酸浓度为 $3.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4.19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $6.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，相应的反应速率常数 k 分别为 $(7.96 \pm 0.14) \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $(1.31 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $(2.92 \pm 0.04) \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而计算所得的半衰期 $t_{1/2}$ 分别为 $(870 \pm 15) \text{ s}$ 、 $(530 \pm 10) \text{ s}$ 、 $(237 \pm 3) \text{ s}$ 。

此外，通过分析 $\ln(k/\text{M}^{-1}) - \ln([\text{H}^+]/\text{M})$ 的关系图，本实验确认了蔗糖转化反应对氢离子的反应级数为二级。这一发现不仅丰富了对蔗糖转化反应动力学的理解，也为相关化学反应动力学实验提供了重要的实验数据和理论支持。

参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组 物理化学实验, 4th ed.; 北京大学出版社: 北京, 2002; p 5.
- [2] Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2016.