

旋光物质化学反应反应动力学研究

曹嘉祺 PB18030874 化学与材料科学学院有机化学系¹

January 5, 2021

¹中国安徽合肥中国科学技术大学 Email: mkq@mail.ustc.edu.cn

Contents

I 前言	1
1 实验目的与要求	3
2 实验原理	4
II 实验部分	7
3 实验仪器与试剂	8
4 实验步骤	9
5 实验数据及数据处理 (见附件)	10
6 结果分析与讨论	11
6.1 实验结果	11
6.2 实验讨论	15
III 参考文献	17
IV 附录: 数据处理过程	19
7 原始数据	21
7.1 35°C 下的时间-旋光度数据	22
7.2 40°C 下的时间-旋光度数据	22
7.3 35°C 充分反应	24
7.4 40°C 充分反应	25

8	数据处理	26
8.1	旋光度-时间图像	26
8.2	旋光度对数-时间图像	27
8.3	表观活化能的计算	32
8.4	小组数据整合	32

Abstract

本文介绍了一种利用物理方法来研究化学反应动力学的方法。利用旋光度与浓度的线性关系，通过测定化学反应过程中体系旋光度的变化，可以推算出物质浓度变化与时间的关系，进而可以求出反应的速率常数。同时，通过改变反应物浓度、催化剂的量以及反应温度，可以定性得出上述各项对反应速率的影响，同时通过速率常数与温度的关系可以得到反应的活化能。

• 关键词: 旋光度 反应速率常数 动力学 蔗糖

Abstract

This passage introduces a way to apply the physical properties to study the dynamics of a chemical reaction. Taking advantage of the fact that the optical rotation is linear with concentration, by measuring the change of optical rotation of the system during the chemical reaction, we can calculate the change of concentration with time in the process. Then the reaction rate constant can be got. Meanwhile through altering the concentration of reactant, the amount of the catalyst and the temperature, we can study their influences on reaction rate constant qualitatively; the activation energy can also be calculated.

- key words: Optical rotation, reaction rate constant, Dynamics, cane sugar

Part I

前言

化学反应动力学研究中有两个非常重要的量，速率常数和半衰期。反应速率是化学反应快慢程度的量度，广义地讲是参与反应的物质的量浓度随时间的变化量的绝对值。半衰期是反应中的反应物消耗掉 50% 所需的时间；速率常数则为反应速率方程中的常数，用 k 表示。

本实验中，我们利用蔗糖的水解来研究化学反应动力学。蔗糖水解反应可以视为一级反应。由于旋光性与反应物质的浓度要有简单的线性关系，并且在反应过程中反应体系的旋光性要有明显的变化，且旋光性易于测量，因而测定反应进程中某一时刻反应物或产物的浓度

在本实验中，我们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。

Chapter 1

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。

Chapter 2

实验原理

反应速率只与某反应物浓度成正比的反应称为一级反应，即：

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

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：

$$\ln C_A = -kt + \ln C_A^0$$

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 $t_{\frac{1}{2}}$ 来表示。若为在 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：

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}$$

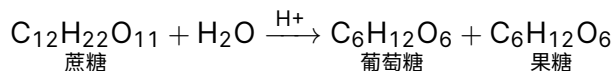
当反应物浓度为起始浓度一半时，即：

$$x = \frac{1}{2} C_A^0$$

时所需之时间，称为半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$ ，显然：

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - \frac{1}{2} C_A^0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

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，符合反应速率只与某反应物浓度成正比的条件，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：
 - 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。
 - 在反应过程中反应体系的物理性质要有明显的变化。
 - 不能有干扰因素。
 - 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，旋光度与反应物浓度 C 呈线性关系，即：

$$\alpha = KC$$

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：

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{lC}$$

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 (g/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

$$\alpha_0 = K_{\text{反}} C_A^0 (t = 0, \text{蔗糖未转化})$$

最终体系的旋光度为：

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

式中， $K_{\text{反}}$ 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：

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

综合上面几式可得：

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

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

代入积分式后，得：

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

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 。

Part II

实验部分

Chapter 3

实验仪器与试剂

仪器	备注
WZZ-2B 自动旋光仪	上海精密科学仪器有限公司
HK-2A 超级恒温水浴	南京南大万和科技有限公司
电子天平	
锥形瓶	
移液管	25ml, 50ml
广口瓶	
蔗糖	AR
盐酸	4mol/L

Chapter 4

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。（但实际上是用空气和石英校正的）
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 $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ ，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 流出一半时开始记时，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。

Chapter 5

实验数据及数据处理 (见附件)

Chapter 6

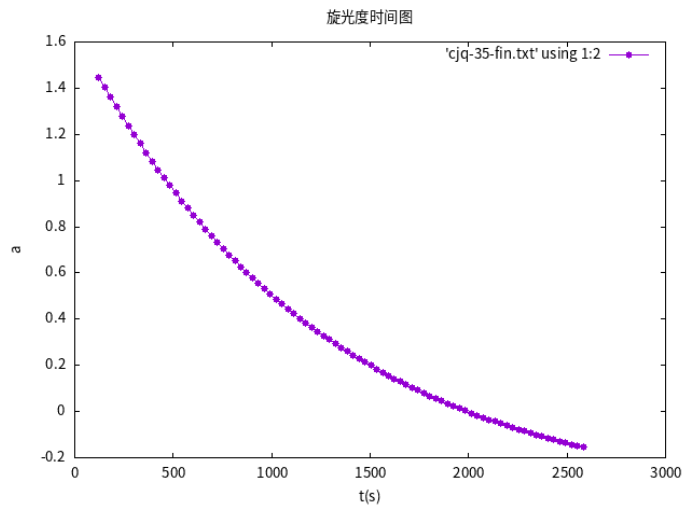
结果分析与讨论

6.1 实验结果

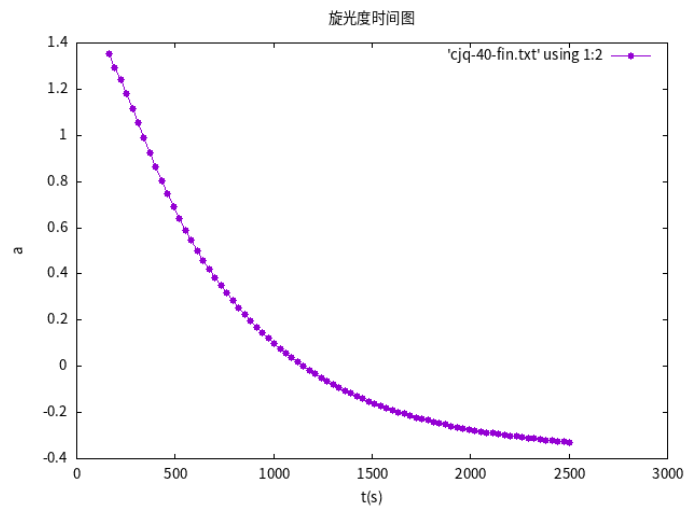
1. 本人实验结果

(a) 旋光度-时间图像

i. 35°C

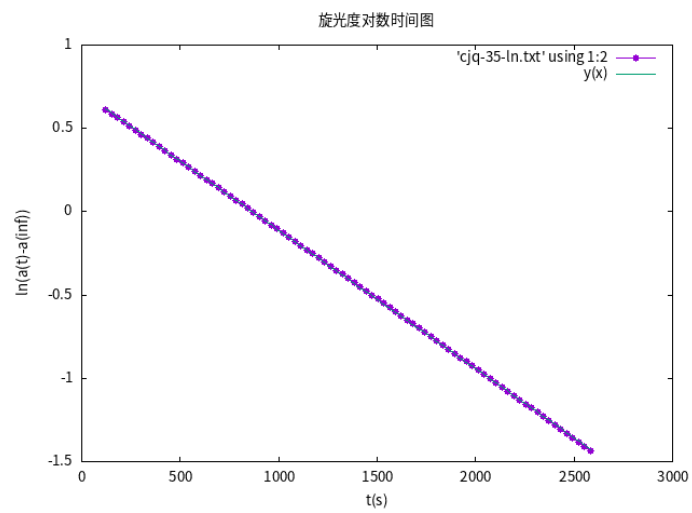


ii. 40°C



(b) 旋光度对数-时间图像

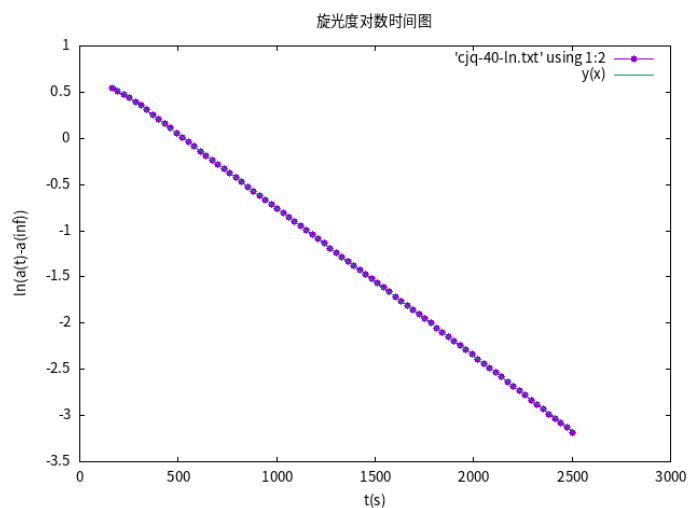
i. 35°C



拟合直线的斜率 k 为-0.000830, 所以

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|k|} = \frac{\ln 2}{0.000830} = 835.12(s)$$

ii. 40°C



拟合直线的斜率 k 为 $-0.001600(\text{s}^{-1})$, 所以

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|k|} = \frac{\ln 2}{0.001600} = 433.22(\text{s})$$

(c) 表观活化能的计算

$$E_a = -\frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{R \cdot \ln \frac{0.001600}{0.000830}}{\frac{1}{273.15+40} - \frac{1}{273.15+35}} = 105.312(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

2. 小组实验结果 小组同学实验结果汇总如下:

组别	T(°C)	蔗糖 (10g/L)	HCl(mol/L)	k(s ⁻¹)	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)	E_a (kJ/mol)
1(向思佳)	30	5	2	0.000381	1812.0	97.214
2(向思佳)	40	5	2	0.001304	468.0	97.214
3(艾姆拉)	30	10	4	0.001730	400.8	85.399
4(艾姆拉)	35	10	4	0.002998	231.0	85.399
5(刘煜超)	30	5	4	0.001350	513.4	110.970
6(刘煜超)	35	5	4	0.002760	291.7	110.970
7(周靖辰)	30	10	2	0.000509	1362.6	129.500
8(周靖辰)	35	10	2	0.001172	591.5	129.500
9(曹嘉祺)	35	5	2	0.000830	834.0	105.312
10(曹嘉祺)	40	5	2	0.001600	433.2	105.312

$$\overline{E_a} = 105.679 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 结果讨论

(a) 盐酸浓度影响 (1,5|7,3|9,6|8,4)

- i. 在同浓度底物同温度下, 可以明显发现随着 HCl 浓度升高, 化学反应速率常数升高。且盐酸浓度增大一倍, k 值增大 3 倍左右。由此可见, 在实验条件下, 盐酸浓度对速率常数的影响可能还与温度蔗糖浓度等因素有关。但毋庸置疑的一点是反应速率确实随盐酸浓度增大而增大了, 这可能是由于盐酸是反应的催化剂, 催化剂的用量不同, 也会影响反应的速率常数
- ii. 理论上增加酸浓度活化能也会降低, 但在实验中未观察到。

(b) 温度的影响 (1,9,2|5,6|7,8|3,4)

- i. 在相同底物和 HCl 浓度条件下, 可明显观察到随着温度的升高, 化学反应速率常数也升高。
- ii. 根据阿伦尼乌斯公式

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

由于温度位于指数的分母上, 温度越大, 指数项越大, 速率常数越大。

- iii. 根据对数据的观察, 温度每升高 5°C 反应速率提高一倍左右

(c) 蔗糖浓度的影响 (1,7|5,3|9,8|6,4)

- i. 在相同温度相同浓度 HCl 条件下, 可发现随着底物浓度的改变, 化学反应速率常数基本不变。
- ii. 但反应速率发生改变, 浓度越大, 速率越快, 这可由旋光度随时间变化的快慢看出, 理论原因是由于蔗糖转化反应是一级反应, 反应速率与反应物的浓度成正比

(d) 讨论

- i. 由数据处理过程可知, $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) \sim t$ 曲线的线性拟合度都很高, 这也证明了在实验条件下, HCl 浓度一定时, 该反应是一级反应。
- ii. 实验中活化能的测定是结合五个人的数据计算的, 由于操作人员、实验仪器等的差异, 会有较大的误差。实验结果基本在 105.7kJ/mol 左右, 与理论值 107kJ/mol 较接近。而且实际上活化能与酸度相关, 故而酸度的差异也会造成与理论值的差异。
- iii. 如上所述, 实验中没有明显观察到活化能随酸度升高而降低, 这也是不同实验人员不同仪器造成的差异。

6.2 实验讨论

1. 误差分析

- (a) 如上所述, 引起最大误差的原因是不同人员的实验习惯以及不同仪器自身的差异所造成的。
- (b) 实验中不同同学是采取不同的方式 (如混合后摇晃的次数就有所不同) 混合底物和酸的, 这会造成反应速率的测定时的一些误差
- (c) 在混合样品的过程中, 溶液温度会降低, 故而开始时的数据会受到影响。
- (d) 实验过程中发现, 尤其对于高酸组, 由于反应很快, 示数迅速降低, 很难稳定, 这会对读数造成较大误差。
- (e) 对于高糖高酸组, 在测定充分反应旋光度时, 由于加热时间过长, 蔗糖发生了碳化, 溶液的颜色改变无疑会影响旋光度的测量
- (f) 实际上 α_{∞} 在每一组处理数据中都会用到, 会对实验结果有较大影响, 而如上分析, 可能在测量时溶液中蔗糖尚未反应完全。

2. 实验思考

- (a) 查阅文献可知, 蔗糖水解反应并非那样简单, 而是复杂得多。对转化过程而言, 最多称它为准 (或假) 一级反应。除非溶液很稀, 利用一级反应速度方程而得到的 k 值并非常数, 随着水解的进程呈稳步增加。但也非

$$r = k[\text{糖}][\text{水}]$$

的二级反应。水解的速度可被表达为

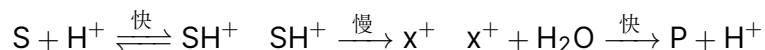
$$-\frac{dc}{dt} = k' \frac{[\text{糖}]}{[\text{水}]} a_{H^+}$$

水量的减少和氢离子活度的增大, 就成为一级反应速度常数稳步增加的原因。作为基础反应, 我们仍将其视为一级反应处理, 这并不引入多大的误差, 当蔗糖浓度不大时结果仍将令人满意。

- (b) 查阅文献可知: 蔗糖的水解在酸性介质中进行, H^+ 为催化剂, 在 $[H^+]$ 浓度较低时, 水解速度 $k \propto [H^+]$ 但在 $[H^+]$ 增加时, k 与 $[H^+]$ 不成比例, 且用 HCl 和用 HNO_3 或 $HClO_4$ 对反应速度常数的影响也不一样 (特别是酸浓度高时)。进一步实验指出若 $[H^+]$ 较大, 反应速度常数 k 正比于 h_0 , 而 h_0 可予如下定义:

$$h_0 = a_{H^+} + \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}}$$

其中 a_{H^+} 是氢离子活度, γ_S 和 γ_{SH^+} 为 H^+ 、 SH^+ 的活度系数, 其中 S 代表蔗糖, 利用 $[H^+]$ 对 k 的影响, 可以研究蔗糖水解的机理, 长期以来有二种假设:



另一个为



按照第一种机理属一级反应, 从理论上可以推出反应速度常数 k 应与 h_0 成正比, 按照第二种机理反应属假单分子 (二级) 反应, 从理论上可以推出反应速度常数 k 应与 $[H^+]$ 成正比。从而实践证明第一种机理是正确的, 因而蔗糖水解判为一级反应。反应是一复杂反应。显然其计量方程式并不表示此反应的机理, 反应也非双分子反应。

- (c) 本实验中所用的无机酸催化剂对旋光仪有强腐蚀性, 会缩短仪器的正常使用时间; 测试废液如果不进行处理就直接排放会对环境造成污染。针对实验中存在的这些不足, 可用强酸性阳离子树脂代替无机酸催化蔗糖水解, 通过测定旋光度求得催化反应速率常数和活化能。实验结果表明: 强酸性阳离子树脂催化蔗糖水解反应能达到与无机酸催化相同的实验效果, 而且实验使用过的树脂经水洗涤后可循环使用。

Part III

参考文献

1. 【物理化学】（下册）傅献彩等，高等教育出版社
2. 【物理化学】(美)V. 弗里德等著高等教育出版社，1983 年 7 月
3. 【展望 21 世纪的化学】王佛松等主编，化学工业出版社，2000 年 5 月
4. Walter J.moore. “Physical Chemistry” .4tth ed. 253~254(1963)
5. Worley. J. Chem .SOC. 99, 349(1911)
6. Pennycuick. J. Am. Chm. Soc. 48, 6(1926)

Part IV

附录: 数据处理过程

以下数据处理过程仅涉及本人的数据, 其他同学的数据请参阅他们的实验报告

Chapter 7

原始数据

以下的數據均以計入從混合到儀器啟動這個過程所用的時間, 在 35°C 下這個時間為 123s, 在 40°C 下為 162s.

7.1 35°C 下的时间-旋光度数据

时间 (s)	旋光度	时间 (s)	旋光度	时间 (s)	旋光度	时间 (s)	旋光度
123	1.4461	723	0.7321	1323	0.2935	1923	0.0235
153	1.4048	753	0.7048	1353	0.2766	1953	0.0135
183	1.3627	783	0.6789	1383	0.2608	1983	0.0031
213	1.3190	813	0.6528	1413	0.2446	2013	-0.0066
243	1.2777	843	0.6266	1443	0.2290	2043	-0.0164
273	1.2371	873	0.6025	1473	0.2138	2073	-0.0257
303	1.1987	903	0.5783	1503	0.1988	2103	-0.0350
333	1.1596	933	0.5547	1533	0.1843	2133	-0.0437
363	1.1203	963	0.5307	1563	0.1699	2163	-0.0526
393	1.0833	993	0.5083	1593	0.1561	2193	-0.0611
423	1.0472	1023	0.4870	1623	0.1426	2223	-0.0694
453	1.0132	1053	0.4648	1653	0.1293	2253	-0.0775
483	0.9776	1083	0.4439	1683	0.1166	2283	-0.0854
513	0.9454	1113	0.4235	1713	0.1039	2313	-0.0931
543	0.9116	1143	0.4034	1743	0.0916	2343	-0.1008
573	0.8808	1173	0.3840	1773	0.0793	2373	-0.1082
603	0.8487	1203	0.3650	1803	0.0679	2403	-0.1149
633	0.8195	1233	0.3465	1833	0.0565	2433	-0.1223
663	0.7901	1263	0.3290	1863	0.0454	2463	-0.1292
693	0.7613	1293	0.3113	1893	0.0344	2493	-0.1358
						2523	-0.1424
						2553	-0.1486
						2583	-0.1549

7.2 40°C 下的时间-旋光度数据

时间 (s)	旋光度	时间 (s)	旋光度	时间 (s)	旋光度	时间 (s)	旋光度
162	1.3553	732	0.3505	1332	-0.0917	1932	-0.2628
192	1.2911	762	0.3160	1362	-0.1045	1962	-0.2681
222	1.2395	792	0.2853	1392	-0.1170	1992	-0.2729
252	1.1800	822	0.2538	1422	-0.1286	2022	-0.2775
282	1.1175	852	0.2240	1452	-0.1399	2052	-0.2819
312	1.0544	882	0.1973	1482	-0.1506	2082	-0.2861
342	0.9903	912	0.1702	1512	-0.1608	2112	-0.2900
372	0.9258	942	0.1460	1542	-0.1705	2142	-0.2936
402	0.8630	972	0.1222	1572	-0.1798	2172	-0.2974
432	0.8029	1002	0.0993	1602	-0.1890	2202	-0.3008
462	0.7458	1032	0.0776	1632	-0.1973	2232	-0.3040
492	0.6910	1062	0.0569	1662	-0.2054	2262	-0.3072
522	0.6395	1092	0.0371	1692	-0.2131	2292	-0.3104
552	0.5908	1122	0.0183	1722	-0.2206	2322	-0.3132
582	0.5449	1152	0.0002	1752	-0.2270	2352	-0.3158
612	0.5015	1182	-0.0169	1782	-0.2342	2382	-0.3186
642	0.4603	1212	-0.0333	1812	-0.2405	2412	-0.3209
672	0.4215	1242	-0.0491	1842	-0.2467	2442	-0.3233
702	0.3834	1272	-0.0640	1872	-0.2523	2472	-0.3255
		1302	-0.0781	1902	-0.2578	2502	-0.3278

7.3 35°C 充分反应

时间	旋光度
5:48:09	-0.4096
5:48:37	-0.3961
5:49:07	-0.3918
5:49:37	-0.3893
5:50:07	-0.3899
5:50:37	-0.3903
5:51:07	-0.3906
5:51:37	-0.3909
5:52:06	-0.3911
5:52:36	-0.3911
5:53:07	-0.3914
5:53:37	-0.3915
5:54:07	-0.3917
5:54:37	-0.3921
5:55:07	-0.3923
5:55:37	-0.3927
5:56:06	-0.3930

7.4 40°C 充分反应

时间	旋光度
6:01:45	-0.4085
6:02:15	-0.4050
6:02:45	-0.3931
6:03:15	-0.3834
6:03:45	-0.3753
6:04:15	-0.3714
6:04:45	-0.3682
6:05:16	-0.3673
6:05:46	-0.3707
6:06:16	-0.3691
6:06:46	-0.3695
6:07:16	-0.3694
6:07:46	-0.3693
6:08:16	-0.3693
6:08:46	-0.3693
6:09:14	-0.3692
6:09:46	-0.3692
6:10:14	-0.3693

Chapter 8

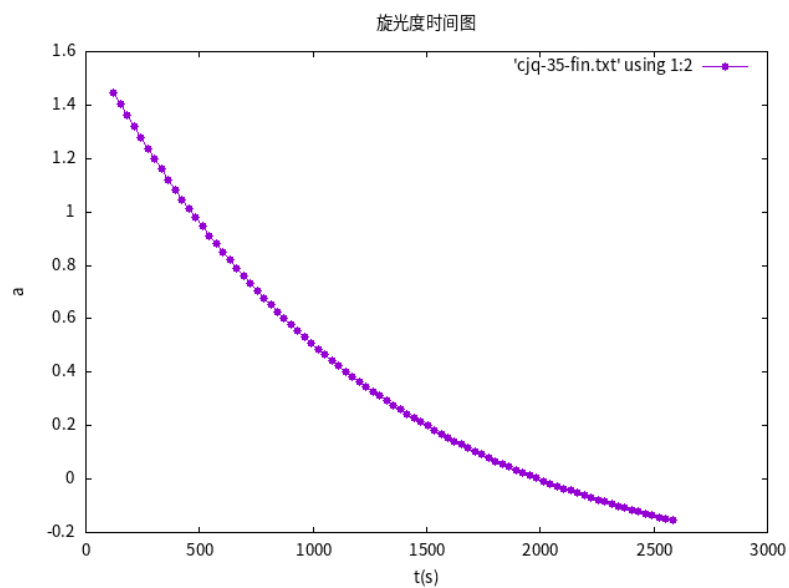
数据处理

取 35°C 时的 α_{∞} 为-0.3930, 取 40°C 时的 α_{∞} 为-0.3693.

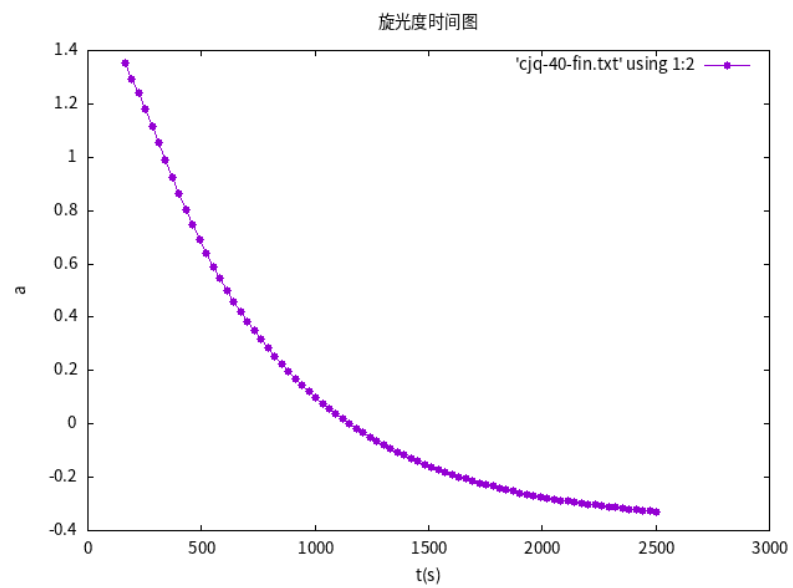
8.1 旋光度-时间图像

直接利用原始数据将旋光度对时间作图

1. 35°C



2. 40°C



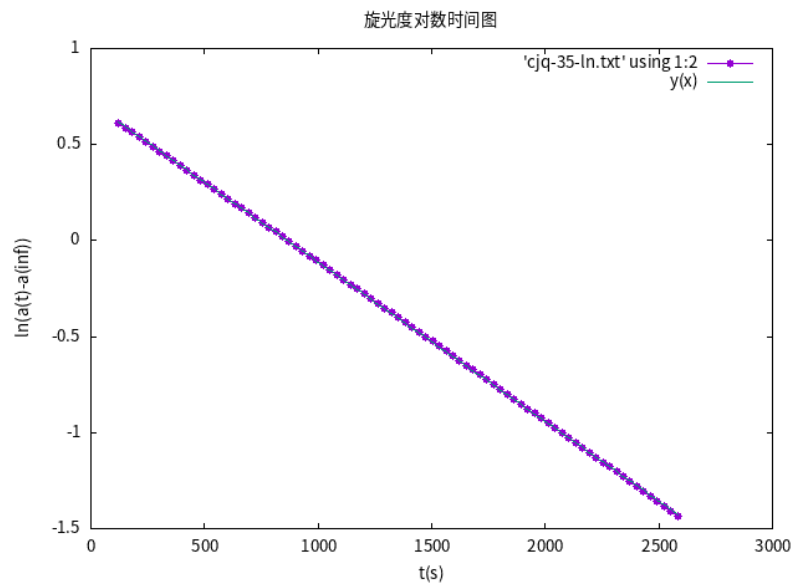
8.2 旋光度对数-时间图像

将上表中旋光度一项进行处理改为 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ ，得到的表格数据并作图如下

1. 35°C

时间	$\ln(a_t - a_\infty)$	时间	$\ln(a_t - a_\infty)$	时间	$\ln(a_t - a_\infty)$	时间	$\ln(a_t - a_\infty)$
123	0.609276	723	0.117872	1323	-0.376149	1923	-0.875869
153	0.586564	753	0.093308	1353	-0.401075	1953	-0.900171
183	0.562868	783	0.069433	1383	-0.424954	1983	-0.926089
213	0.537662	813	0.044782	1413	-0.450044	2013	-0.950882
243	0.513243	843	0.019410	1443	-0.474815	2043	-0.976572
273	0.488641	873	-0.004510	1473	-0.499556	2073	-1.00158
303	0.464803	903	-0.029120	1503	-0.524587	2103	-1.02722
333	0.439931	933	-0.053717	1533	-0.549393	2133	-1.05182
363	0.414293	963	-0.079368	1563	-0.574653	2163	-1.07763
393	0.389539	993	-0.103917	1593	-0.599475	2193	-1.10292
423	0.364782	1023	-0.127833	1623	-0.624368	2223	-1.12825
453	0.340891	1053	-0.153384	1653	-0.649513	2253	-1.15360
483	0.315249	1083	-0.178051	1683	-0.674129	2283	-1.17896
513	0.291475	1113	-0.202728	1713	-0.699366	2313	-1.20431
543	0.265896	1143	-0.227654	1743	-0.724431	2343	-1.23032
573	0.242005	1173	-0.252315	1773	-0.750141	2373	-1.25597
603	0.216481	1203	-0.277072	1803	-0.774574	2403	-1.27977
633	0.192684	1233	-0.301781	1833	-0.799619	2433	-1.30674
663	0.168138	1263	-0.325730	1863	-0.824624	2463	-1.33256
693	0.143494	1293	-0.350551	1893	-0.850035	2493	-1.35790
						2523	-1.38390
						2553	-1.40895
						2583	-1.43506

作图如下:



拟合结果如下:

After 6 iterations the fit converged.

final sum of squares of residuals : 0.00104755

rel. change during last iteration : -1.53832e-06

degrees of freedom (FIT_NDF) : 81
 rms of residuals (FIT_STDFIT) = $\sqrt{\text{WSSR}/\text{ndf}}$: 0.00359621
 variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 1.29327e-05

Final set of parameters		Asymptotic Standard Error	
=====		=====	
k	= -0.000830274	+/- 5.492e-07	(0.06615%)
b	= 0.718933	+/- 0.0008414	(0.117%)

correlation matrix of the fit parameters:

#	k	b
k	1.000	
b	-0.883	1.000

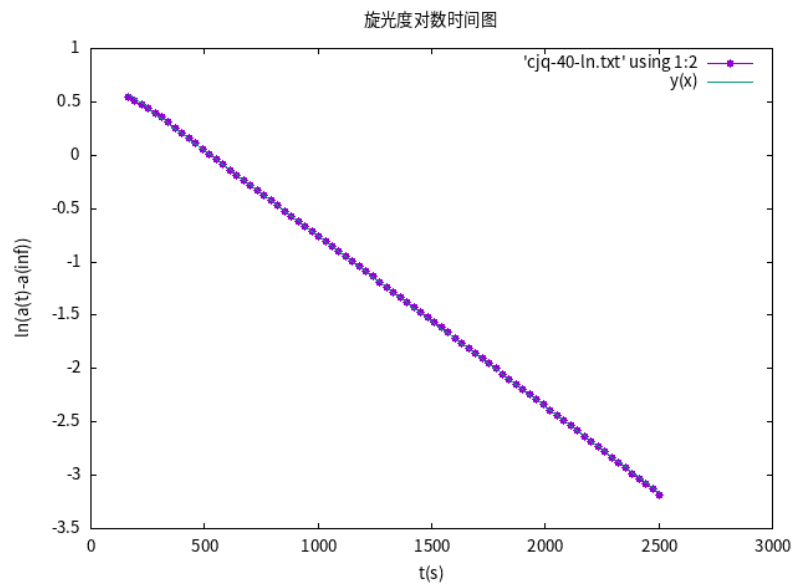
拟合直线的斜率 k 为-0.000830, 所以

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|k|} = \frac{\ln 2}{0.000830} = 835.12(s)$$

2. 40°C

时间	$\ln(a_t - a_\infty)$	时间	$\ln(a_t - a_\infty)$	时间	$\ln(a_t - a_\infty)$	时间	$\ln(a_t - a_\infty)$
162	0.544995	642	-0.186812	1272	-1.18646	1902	-2.19373
192	0.507059	672	-0.234710	1302	-1.23374	1932	-2.23961
222	0.475489	702	-0.284089	1332	-1.28157	1962	-2.29066
252	0.437803	732	-0.328782	1362	-1.32878	1992	-2.33925
282	0.396626	762	-0.377899	1392	-1.37714	2022	-2.38814
312	0.353259	792	-0.423731	1422	-1.42420	2052	-2.43726
342	0.307191	822	-0.473048	1452	-1.47229	2082	-2.48651
372	0.258588	852	-0.522055	1482	-1.52005	2112	-2.53452
402	0.208882	882	-0.568102	1512	-1.56782	2142	-2.58098
432	0.158882	912	-0.617112	1542	-1.61546	2172	-2.63248
462	0.108944	942	-0.663006	1572	-1.66337	2202	-2.68092
492	0.058552	972	-0.710293	1602	-1.71313	2232	-2.72876
522	0.008762	1002	-0.758006	1632	-1.76026	2262	-2.77901
552	-0.040718	1032	-0.805420	1662	-1.80850	2292	-2.83191
582	-0.089706	1062	-0.852847	1692	-1.85662	2322	-2.88062
612	-0.138343	1092	-0.900417	1722	-1.90582	2352	-2.92807
		1122	-0.947781	1752	-1.94982	2382	-2.98183
		1152	-0.995605	1782	-2.00174	2412	-3.02826
		1182	-1.04299	1812	-2.04949	2442	-3.07911
		1212	-1.09064	1842	-2.09883	2472	-3.12812
		1242	-1.13881	1872	-2.14558	2502	-3.18206

作图如下:



拟合结果如下:

After 6 iterations the fit converged.

final sum of squares of residuals : 0.0059991

rel. change during last iteration : -9.33636e-08

degrees of freedom (FIT_NDF) : 77
rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 0.00882669
variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 7.79104e-05

Final set of parameters		Asymptotic Standard Error	
=====		=====	
k	= -0.00160037	+/- 1.452e-06	(0.09071%)
b	= 0.844622	+/- 0.002174	(0.2574%)

correlation matrix of the fit parameters:

#	k	b
k	1.000	
b	-0.890	1.000

拟合直线的斜率 k 为 $-0.001600(\text{s}^{-1})$, 所以

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{|k|} = \frac{\ln 2}{0.001600} = 433.22(\text{s})$$

8.3 表观活化能的计算

由公式

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

得

$$E_a = -\frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = -\frac{R \cdot \ln \frac{0.001600}{0.000830}}{\frac{1}{273.15+40} - \frac{1}{273.15+35}} = 105.312(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

8.4 小组数据整合

组别	T(°C)	蔗糖 (10g/L)	HCl(mol/L)	k(s ⁻¹)	$t_{\frac{1}{2}}$ (s)	E_a (kJ/mol)
1(向思佳)	30	5	2	0.000381	1812.0	97.214
2(向思佳)	40	5	2	0.001304	468.0	97.214
3(艾姆拉)	30	10	4	0.001730	400.8	85.399
4(艾姆拉)	35	10	4	0.002998	231.0	85.399
5(刘煜超)	30	5	4	0.001350	513.4	110.970
6(刘煜超)	35	5	4	0.002760	291.7	110.970
7(周靖辰)	30	10	2	0.001172	1362.6	129.500
8(周靖辰)	35	10	2	0.000509	591.5	129.500
9(曹嘉祺)	35	5	2	0.000830	834.0	105.312
10(曹嘉祺)	40	5	2	0.001600	433.2	105.312

$$\overline{E_a} = 105.679 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$