

C. 化学动力学实验

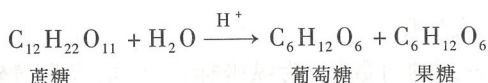
实验二十二 蔗糖水解反应速率系数的测定

一、实验目的

1. 根据物质的光学性质研究蔗糖水解反应,测定其反应速率系数。
2. 了解旋光仪的基本原理,掌握其使用方法。

二、实验原理

蔗糖在水中水解成葡萄糖与果糖的反应为



为使水解反应加速,反应常常以 H^+ 为催化剂。实验表明,该反应的反应速率与蔗糖、水和氢离子三者的浓度均有关。在氢离子浓度不变的条件下,且由于水是大量的,在反应过程中水的浓度可视为不变。在这种情况下,反应速率只与蔗糖浓度的一次方成正比,故此反应可视为一级反应,其动力学方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (22-1)$$

或

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (22-2)$$

式中 c_0 为反应开始时蔗糖的浓度; c 为时间 t 时刻蔗糖的浓度。

当 $c = \frac{1}{2}c_0$ 时, t 可用 $t_{1/2}$ 表示,即为反应的半衰期。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (22-3)$$

上式表明一级反应的半衰期只决定于反应速率系数 k ,而与起始浓度无关,这是一级反应的一个特点。

蔗糖及其水解产物均为旋光物质,当反应进行时,如以一束偏振光通过溶液,则可观察到偏振面的转移。蔗糖是右旋的,水解的混合物中有左旋的,所以偏振面将由右边旋向左边。偏振面的转移角度称之为旋光度,以 α 表示。因此可利用系统在反应过程中旋光度的改变来量度反应的进程。溶液的旋光度与溶液中所含旋光物质的种类、浓度、液层厚度、光源的波长以及反应时的温度等因素有关。

为了比较各种物质的旋光能力,引入比旋光度 $[\alpha]$ 这一概念,并以下式表示:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot c} \quad (22-4)$$

式中: t 为实验时的温度; D 为所用光源的波长; α 为旋光度; l 为液层厚度(常以 10 cm 为单位); c 为浓度。(22-4)式可写成:

$$\alpha = [\alpha]_D^t l \cdot c \quad (22-5)$$

由(22-5)式可以看出,当其他条件不变时,旋光度 α 与反应物的浓度成正比,即

$$\alpha = Kc \quad (22-6)$$

式中 K 是与物质的本性、溶液层厚度、溶剂性质、光源的波长、反应温度等有关的系数,即包含着除浓度以外的影响旋光度的一切因素,称为单位浓度下的旋光度。

蔗糖是右旋性物质(比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 66.6^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),产物中葡萄糖也是右旋性物质(比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = 52.5^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),果糖是左旋性物质(比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -91.9^\circ \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。因此当水解反应进行时,右旋角不断减小,当反应终了时系统将经过零变成左旋。

因为上述蔗糖水解反应中,反应物与生成物都具有旋光性。旋光度与浓度成正比,且溶液的旋光度为各组分旋光度之和(加合性)。若反应时间为 0、 t 、 ∞ 时溶液的旋光度分别为 α_0 、 α_t 、 α_∞ ,蔗糖、葡萄糖和果糖的 K 分别为 K_1 、 K_2 和 K_3 ,则

$$t = 0 \quad \alpha_0 = K_1 c_0 \quad (22-7)$$

$$t = t \quad \alpha_t = K_1 c + K_2 (c_0 - c) + K_3 (c_0 - c) \quad (22-8)$$

$$t = \infty \quad \alpha_\infty = K_2 c_0 + K_3 c_0 \quad (22-9)$$

将(22-7)式和(22-8)式分别减去(22-9)式,得

$$\alpha_0 - \alpha_\infty = (K_1 - K_2 - K_3) c_0 \quad (22-10)$$

$$\alpha_t - \alpha_\infty = (K_1 - K_2 - K_3) c \quad (22-11)$$

用(22-10)式除以(22-11)式,得

$$\frac{c_0}{c} = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (22-12)$$

将(22-12)式代入(22-2)式,得

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = kt \quad (22-13)$$

改写成

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (22-14)$$

由(22-14)式可知,以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图可得一直线,由直线的斜率($m = -k$)即可求得反应速率系数 k ,由截距可得到 α_0 。

三、仪器和试剂

WZZ—2A 型自动指示旋光仪 1 台;旋光管(带有恒温水外套)1 支;恒温槽 1 套;双叉管 1 个;上皿天平 1 台;移液管(25 mL)2 支;烧杯(50 mL、500 mL)各 1 只。

2 mol · L⁻¹ HCl 溶液;蔗糖(A R)。

四、操作步骤

1. 将恒温槽调节至 25.0 °C ± 0.1 °C 恒温,并将旋光管的外套接上恒温水,如图 22-1 所示。
2. 用上皿天平称 8 g 蔗糖,放到 50 mL 烧杯中,加水至 40 mL 处,用玻璃棒搅拌使之完全溶

解,用移液管取 25 mL 蔗糖溶液和 25 mL 的 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液分别注入双叉管的两个叉管中(注意勿使两溶液混合),然后盖上胶塞将此双叉管置于恒温槽中恒温。

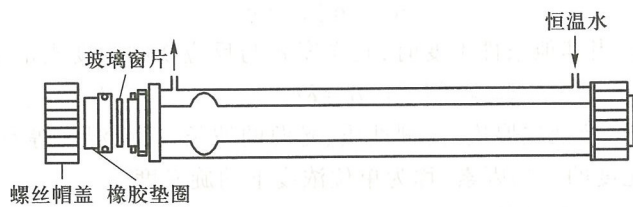


图 22 - 1 恒温旋光管

3. 旋光仪的清零

先把旋光仪(使用方法见本实验附录)左侧的交直流转换开关按向交流(AC),再把旁边的电源开关打开,这时钠光灯在交流工作状态下起辉,经 5 min 钠光灯激活后,钠光灯才发光稳定。再将交直流转换开关按向直流(DC),若开关转换后,钠光灯熄灭,则需要将开关上下重复再扳动 1~2 次,使钠光灯在直流下点亮,为正常。“测量”键只能按一下,使仪器处于测量状态,这时仪器数字显示窗应有数字显示。

洗净旋光管的各部件,注入蒸馏水使液体在管口形成一凸面,先放上玻璃窗片,再用螺丝帽盖旋紧,勿使漏水或有气泡形成(若有小气泡,将其赶到旋光管的凸颈处),注意不要过分用力,以不漏为准。用干布擦净旋光管两端玻璃片,然后放入旋光仪中,盖上盖子,待示数稳定后,按“清零”按钮。将旋光管的蒸馏水倒掉,擦干待用。

4. α_t 的测定

待双叉管恒温后(不能少于 10 min),摇动双叉管使两种溶液充分混合,迅速用少量混合液洗旋光管两次,然后用混合液注满旋光管,盖好盖子(检查是否漏液或形成气泡),擦净旋光管两端玻璃窗片,立即置于旋光仪中,测定其旋光度,同时记下时间。在测定第一个旋光度之后的第 5 min、10 min、20 min、30 min、50 min、75 min、100 min 各测定一次。

5. α_∞ 的测定

为了得到反应结束时的旋光度 α_∞ ,用热水在大烧杯中调成 50~60 $^{\circ}\text{C}$ (注意勿使温度过高)的水浴,将步骤 4 中双叉管中剩余的混合液放到水浴中放置 30 min 左右,使蔗糖水解完全。然后冷却至实验温度,再将此混合液装入旋光管,测其旋光度,此值即可认为是 α_∞ 。

实验结束后,应立即将旋光管洗净、擦干,防止酸对旋光管的腐蚀和蔗糖对玻璃片、盖套的黏合,双叉管洗净后放入烘箱中烘干。

五、数据记录和处理

将实验数据记录于下表中。

实验温度: _____ $^{\circ}\text{C}$; 盐酸浓度: _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 零点: _____; α_∞ : _____

反应时间/min	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k

1. 以 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图, 由所得直线的斜率求出 k 值。
2. 由截距求得 α_0 。
3. 计算蔗糖水解反应的半衰期 $t_{1/2}$ 。

六、思考讨论题

1. 为什么可用蒸馏水来校正旋光仪的零点?
2. 在旋光度的测量中为什么要对零点进行校正? 它对旋光度的精确测量有什么影响? 在本实验中, 若不进行校正对结果是否有影响?
3. 为什么配制蔗糖溶液可用上皿天平称量?

七、参考文献

- [1] 复旦大学, 等. 物理化学实验[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 94.
- [2] 邱金恒, 孙尔康, 吴强. 物理化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 71.
- [3] 吴子生, 严忠. 物理化学实验指导书[M]. 长春: 东北师范大学出版社, 1995: 222.

附录 WZZ—2A2B 自动旋光仪

许多物质具有旋光性, 如蔗糖、葡萄糖、果糖的溶液等。当平面偏振光通过具有旋光性的物质时, 可使偏振光的振动面旋转某一角度, 使偏振光的振动面向左旋的物质称为左旋物质, 向右旋的物质称为右旋物质。

一、构造原理

一般光源发出的光, 其光波在垂直于光传播方向上的一切可能方向上振动, 这种光称为自然光; 只在一个固定方向上振动的光称为偏振光。一束自然光以一定角度进入尼科尔(Nicol)棱镜(由两块直角棱镜组成)后, 分解成两束振动面相互垂直的平面偏振光(如图 22-2 所示)。由于折射率不同, 两束光经过第一块直角棱镜而到达棱镜与加拿大树胶层的界面时, 折射率大的一束光被全反射, 并由棱镜框子上的黑色涂层吸收。另一束光可以通过第二块直角棱镜。从而在尼科尔棱镜的反射方向上得到一束单一的平面偏振光。这个尼科尔棱镜称为起偏镜。

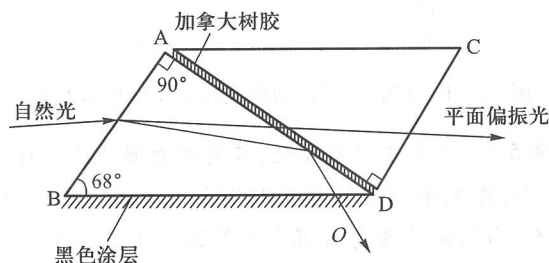


图 22-2 尼科尔棱镜起偏原理图

当一束平面偏振光照射到尼科尔棱镜上时, 若光的偏振面与棱镜的主截面一致, 即可全透过。若两者成垂直, 光被全反射。当两者的夹角在 $0 \sim 90^\circ$ 时, 则透过棱镜的光强度发生衰减。所以, 使用尼科尔棱镜又可以测出偏振光的偏振面方向, 此时的尼科尔棱镜称为检偏镜。

旋光仪就是利用起偏镜和检偏镜来测定旋光度的。图 22-3 是 WZZ 系列自动旋光仪结构

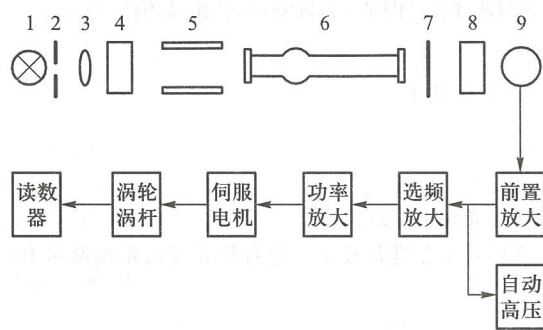


图 22-3 WZZ 系列自动旋光仪结构示意图
1—光源;2—光栅;3—透镜;4—起偏镜;5—磁旋线圈;6—样品管;
7—滤色片;8—检偏镜;9—光电倍增管

示意图。以钠光灯 1 作光源,它发射波长为 589.3 nm 的单色光。通过光栅 2 和透镜 3 变成平行光。平行光通过起偏镜 4 变为平面偏振光。其振动平面为图 22-4 中的 oo 面。若起偏镜与检偏镜 8 的光轴 pp 相互垂直[如图 22-4 中(a)所示],则无信号传到光电倍增管,此即光学零点。

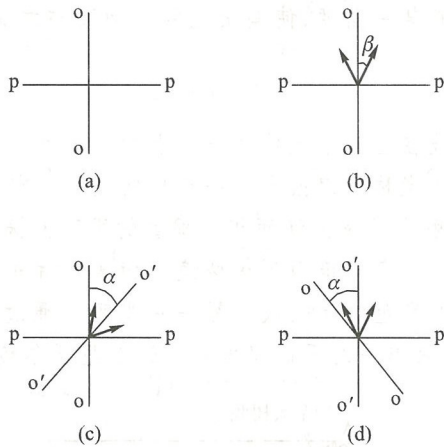


图 22-4 WZZ 系列自动旋光仪工作原理示意图

当偏振光通过磁旋线圈 5 时,由于法拉第效应,其偏振面便会产生 β 角的往复摆动[如图 22-4 中(b)所示],其频率为 50 Hz,在光学零点可得到 100 Hz 的光电信号。如果在光路上放入旋光性样品,则偏振面由 oo 偏转至 o'o',偏转角为 α 角[如图 22-4 中(c)所示],此时得到 50 Hz 的光电信号。因为两光轴不再垂直,因此这一信号可传至光电倍增管 9,通过放大装置,正好使伺服电机启动,带动涡轮蜗杆,使起偏镜 4 反向转动 α 角[如图 22-4 中(d)所示],仍回到光学零点。 α 可通过读数器显示出来,此即样品的旋光度。仪器中的滤色片 7 是用来消除杂散光进入光电倍增管 9。

二、使用方法

- 1. 将仪器电源插头插入 220 V 交流电源。先把仪器左侧的“交直流转换开关”扳向交流

(AC),再把旁边的电源开关打开,这时钠光灯在交流工作状态下起辉,经 5 min 钠光灯激活后稳定发光。

2. 再将“交直流转换开关”扳向直流(DC)。若钠光灯熄灭,则再将开关上下重复扳动 1 到 2 次,使钠光灯在直流下点亮,为正常。

3. “测量”开关只按一下,使仪器处于测量状态,这时数码管应有数字显示。

4. 将装有蒸馏水的旋光管放入样品室,盖上箱盖,待示数稳定后,按“清零”按钮。若旋光管中有气泡,应先让气泡浮在凸颈处。通光面两端的雾状水滴,应用软布擦干,旋光管螺帽不宜旋得过紧,以免产生应力,影响读数。旋光管安放时应注意标记的位置和方向。

5. 取出旋光管,将待测样品注入旋光管,按相同的位置和方向放入样品室内,盖好箱盖,仪器数显示窗将显示出该样品的旋光度。注意旋光管应用被测样品润洗数次。

6. 逐次按下“复测”按钮,重复测量几次,取平均值作为样品的测定结果。

7. 如样品超过测量范围,仪器在 $\pm 45^\circ$ 处来回振荡。此时,取出旋光管,仪器即自动转回零位。此时可将试液稀释一倍再测。

8. 仪器使用完毕后,应依次按一下“测量”开关,将“交直流转换开关”扳向交流(AC),关闭电源开关。

9. 钠光灯在直流供电系统出现故障不能使用时,也可在钠光灯交流供电的情况下测量,但仪器的性能可能略有降低。

10. 测量旋光度较小的样品(小于 0.5°)时,示数可能变化。这时只要按“复测”按钮,就会出现新数字。