

Ćwiczenie nr 42

SZYBKOŚĆ INWERSJI SACHAROZY

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie szybkości inwersji sacharozy w zależności od stężenia jonów wodorowych w roztworze wodnym.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Co to są substancje optycznie czynne?
2. Wyjaśnić pojęcia: światło spolaryzowane, kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji, skręcalność właściwa i molowa.
3. Cząsteczkowość i rzędowość reakcji chemicznej.
4. Kataliza homogeniczna, wyjaśnić mechanizm działania katalizatora.

Literatura obowiązuująca:

1. A. Danek, *Chemia fizyczna*, PZWL, 1978.
2. L. Sobczyk, A. Kiswa, *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, 1975.
3. B. Filipowicz, W. Więckowski, *Biochemia*, t.1, PWN, 1986.
4. *Chemia organiczna – podręcznik dowolny – rozdział dotyczący związków optycznie czynnych.*
5. *Fizyka – autor i podręcznik dowolny, rozdział dotyczący polaryzacji światła.*
6. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001, rozdział dotyczący katalizy homogenicznej.

III. Część teoretyczna

III. 1. Szybkość cząsteczkowość i rzędowość reakcji chemicznych

Kinetyka chemiczna to dział chemii zajmujący się badaniem, od jakich czynników zależy szybkość przemian chemicznych – reakcji. Reakcje chemiczne przebiegają z różną szybkością, która jest uwarunkowana:

- rodzajem substancji reagujących,
- ich stężeniem,
- temperaturą procesu,
- obecnością substancji nie biorących udziału w stechiometrycznym równaniu reakcji.

Szybkość reakcji definiujemy jako zmianę stężenia produktów (lub substratów) w czasie:

$$V = -\frac{dc}{dt} = \frac{da}{dt} \quad (1)$$

gdzie: c – stężenie wybranego substratu, a – stężenie wybranego produktu.

Według tej definicji szybkość reakcji zależy od rodzaju reagenta, którego zmianę stężenia badamy w celu określenia szybkości reakcji.

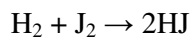
Dokładniejszą definicją jest definicja określająca szybkość reakcji chemicznej, niezależna od rodzaju reagenta:

$$V = \frac{dc}{\eta dt} \quad (2)$$

gdzie η jest współczynnikiem stechiometrycznym danego reagenta – dodatnim dla produktów a ujemnym dla substratów reakcji.

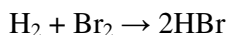
Szybkość reakcji informację o szybkości przemiany chemicznej, a poprzez jej badanie można zdobyć informacje o mechanizmie danej przemiany (m. in. duża część wiedzy o przebiegu reakcji enzymatycznych powstała na skutek badań kinetyki tych procesów).

Badania nad mechanizmem reakcji chemicznych dostarczyły informacji, że przebieg wielu reakcji jest bardziej złożony niż to wynika z ich równania stechiometrycznego. Np. reakcja syntezy jodowodoru przebiega zgodnie ze swoim równaniem stechiometrycznym:



Taką reakcję nazywamy reakcją jednoetapową. W reakcji tej podczas zderzenia cząsteczki jodu i cząsteczki wodoru powstają dwie cząsteczki jodowodoru. Jednakże takie reakcje zdarzają się niezwykle rzadko.

Natomiast reakcja o analogicznym równaniu stechiometrycznym – syntezy bromowodoru:



już nie przebiega w jednym etapie a w trzech:

1. $\text{Br}_2 \leftrightarrow 2\text{Br}^\bullet$
2. $\text{Br}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^\bullet$
3. III. $\text{H}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^\bullet$

Reakcje, które przebiegają w kilku etapach noszą nazwę reakcji etapowych.

Z kinetycznego punktu widzenia reakcje możemy podzielić na jedno i wielocząsteczkowe. Pojęcie cząsteczkowości związane jest z jednym etapem reakcji a nie z całą reakcją chemiczną. Cząsteczkowość etapu reakcji chemicznej jest to liczba cząstek (atomów, jonów lub cząsteczek) biorących udział w danym etapie reakcji. Reakcja syntezy H₂ jest reakcją dwucząsteczkową, natomiast w reakcji syntezy bromowodoru etap (1) reakcji jest jednocząsteczkowy, natomiast etapy (2) i (3) są dwucząsteczkowe.

Przemiany jednocząsteczkowe nie są zbyt rozpowszechnione w przyrodzie. Należą do nich: reakcje dysocjacji termicznej, reakcje analizy, samorzutne reakcje promieniotwórcze, reakcje izomeryzacji.

Przemiany dwucząsteczkowe są to przemiany najczęściej spotykane w przyrodzie.

Przemiany trójcząsteczkowe natomiast występują niezmiernie rzadko.

Cząsteczkowość jest to pojęcie silnie związane z mechanizmem reakcji, innym pojęciem jest rzędowość reakcji – związane z eksperymentalnym wyznaczaniem szybkości reakcji.

Szybkość reakcji można powiązać bezpośrednio ze stężeniem reagentów danej reakcji. Takie równanie nosi nazwę kinetycznego równania reakcji i wyraża się wzorem:

$$V = kc_1^a c_2^b \dots \quad (3)$$

gdzie: k – stała szybkości reakcji, c_1 , c_2 – stężenie [mol/dm³] reagentów, a, b – wykładniki potęg które opisują szybkość reakcji.

Rzędowość reakcji jest to suma wykładników potęg substratów wpływających na szybkość reakcji- występujących w równaniu kinetycznym reakcji Według tego kryterium reakcje dzielimy na reakcje rzędu:

- zerowego (reakcje, których szybkość nie zależy od stężenia reagenta, np. reakcje fotochemiczne, niektóre reakcje elektrolizy),

- pierwszego (reakcje w których szybkość zależy w pierwszej potęgze od stężenia reagenta. Są to m. innymi reakcje rozpadu promieniotwórczego,
- drugiego (reakcje w których suma wykładników potęg w równaniu kinetycznym jest równa 2).

Znane są także reakcje o rzędowości ułamkowej. Tłumaczy się to tym, że reakcje są reakcjami wieloetapowymi. Szybkość takich reakcji zależy od:

- szybkości poszczególnych etapów jeśli są one zbliżone do siebie,
- szybkości najwolniejszych etapów reakcji.

Istnieją również reakcje, w których stężenie jednego ze składników jest stałe (np. reakcje z udziałem wody w roztworach wodnych). W takim wypadku nie wpływa ono na szybkość reakcji. Wówczas można stężenie takiego składnika można pominąć w równaniu kinetycznym, przez co następuje redukcja rzędu reakcji. Takie reakcje nazywamy reakcjami pseudorzędowymi.

W równaniu kinetycznym reakcji występuje współczynnik k – stała szybkości reakcji. Jest to współczynnik charakterystyczny dla danej reakcji w danej temperaturze. Nie zależy on od stężenia reagentów ani od ich stosunku stężeń, a jedynie od natury reagujących składników, obecności katalizatora oraz temperatury.

III. 2. Kataliza homogeniczna

Zaobserwowano, że obecność niektórych substancji, nie uwzględnionych w równaniu kinetycznym reakcji, może wpływać na szybkość reakcji chemicznej. Takie substancje nazywamy katalizatorami.

Ze względu na stan skupienia katalizatory dzielimy na:

- homogeniczne – takie które znajdują się w tej samej fazie co substraty reakcji – taki rodzaj katalizy może zachodzić w fazie gazowej lub ciekłej,
- heterogeniczne – takie które znajdują się w innej fazie niż substraty reakcji. Takie katalizatory działające w układzie wielofazowym często nazywamy katalizatorami kontaktowymi, co ma za zadanie obrazować że ich katalityczne działanie oparte jest na zetknięciu się reagentów z powierzchnią katalizatora,
- katalizatory mikrowielofazowe – katalizatory heterogeniczne o rozdrobnieniu koloidalnym (m. innymi do tego typu katalizy zalicza się kataliza enzymatyczna).

Ze względu na wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznych katalizatory dzielimy na:

- dodatnie – przyspieszające szybkość reakcji chemicznych. Ten typ katalizy ma duże zastosowanie w przemyśle chemicznym,

- ujemne (inhibitory) spowalniające szybkość reakcji chemicznych. Ten typ katalizy ma duże zastosowanie w przemyśle spożywczym, do stabilizacji produktów spożywczych.

Katalizator wpływa jedynie na szybkość reakcji, nie wpływa natomiast na stałą równowagi reakcji. Ogólnie działanie katalizatora polega na zmianie energii aktywacji procesu. Jeśli proces z udziałem katalizatora ma mniejszą energię aktywacji niż bez katalizatora – katalizator przyspiesza szybkość reakcji – jest katalizatorem dodatnim. Jeśli natomiast energia aktywacji reakcji z udziałem katalizatora jest wyższa niż bez katalizatora – katalizator powoduje zmniejszenie szybkości reakcji – jest on inhibitorem.

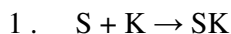
Im szybciej katalizator doprowadza daną reakcję do stanu równowagi tym jest aktywniejszy. *Aktywność katalizatora* A_k określa się jako różnicę między szybkościami reakcji chemicznej zachodzącej w obecności katalizatora, v_k , i bez niego, V :

$$A_k = V_k - V \quad (4)$$

Jeżeli szybkość reakcji bez katalizatora jest znikomo mała w porównaniu z reakcją katalizowaną stąd miarą aktywności katalizatora jest wprost szybkość reakcji V_k . Aktywność katalizatora ma sens tylko w odniesieniu do układu katalizator-reagenty, w odniesieniu do danego typu reakcji

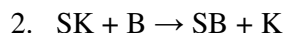
Mechanizm działania katalizatora homogenicznego składa się z dwóch etapów:

Etap pierwszy polega na tworzeniu przez katalizator z jednym z substratów reakcji związku pośredniego.



Dlatego też szybkość reakcji katalizowanej przez katalizator homogeniczny zależy od stężenia katalizatora w środowisku reakcji (rośnie wraz ze wzrostem stężenia katalizatora).

Etap drugi to reakcja w której utworzony w pierwszym etapie związek pośredni wchodzi w reakcję z drugim substratem. Podczas tego etapu następuje „odtworzenie” katalizatora.



Jednym z najbardziej rozpowszechnionych typów katalizy homogenicznej jest kataliza kwasowo-zasadowa. Termin ten odnosi się do reakcji katalizowanych przez kwasy lub zasady. Mechanizm takiej reakcji polega na przyłączeniu protonu do cząsteczki (kataliza kwasowa) lub jego odłączeniu (kataliza zasadowa). Tworzy się wtedy związek pośredni, który następnie reaguje z mniejszą energią aktywacji niż

związek macierzysty (przyłączenie lub oderwanie protonu od cząsteczki powoduje powstanie związku przejściowego o większej reaktywności).

Reakcję katalizowaną przez kwas można przedstawić schematycznie

Etap 1 – tworzenie związku pośredniego przez przyłączenie protonu – jest to reakcja odwracalna $S + AH \leftrightarrow SH^+ + A$.

Etap 2 – reakcja związku pośredniego i powstawanie produktu reakcji. Jednocześnie jest odbudowywany katalizujący reakcję kwas $SH^+ + A^- + S \rightarrow P + AH$.

gdzie: S, S` – substraty, P – produkt.

Stałe szybkości reakcji katalizy kwasowo- zasadowej zależą liniowo od stężeń wszystkich kwasów i zasad w roztworze:

$$k = k_n + \sum_i k_i [HA \text{ lub } BOH] \quad (5)$$

gdzie k – szybkość reakcji katalitycznej, k_n – szybkość reakcji przebiegającej bez katalizatora, k_i – stała szybkości reakcji katalizowanych przez wszystkie kwasy lub zasady w znajdujące się w środowisku reakcji.

Równanie to jest równaniem ogólnym. Szczegółowo można je zapisać w postaci:

$$k = k_n + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + \sum_i k_{HA_i} + \sum_j k_{BOH_j} \quad (6)$$

gdzie: $k_{H_3O^+}$ – stała szybkości reakcji katalizowanej przez jon hydroniowy, k_{OH^-} – stała szybkości reakcji katalizowanej przez jon wodorotlenowy, k_{HA} – stała szybkości reakcji katalizowanej przez wszystkie kwasy Brönsteda, z wyjątkiem jonu H_3O^+ , k_B – stała szybkości reakcji katalizowanych przez wszystkie zasady Brönsteda z wyjątkiem jonu OH^- .

Jeśli stałe szybkości reakcji katalizowanych przez jony H_3O^+ ($k_{H_3O^+}$) lub OH^- (k_{OH^-}) są znacznie większe niż stałe szybkości reakcji katalizowanych przez inne niż jony H_3O^+ i OH^- kwasy (k_{HA}) i zasady (k_B) Bronsteda, mówimy wtedy o *specyficznej katalizie kwasowej* lub *specyficznej katalizie zasadowej*. Jeśli natomiast na szybkość reakcji ma głównie wpływ obecność innych kwasów lub zasad Bronsteda wtedy mamy do czynienia z *ogólną katalizą kwasową* lub *ogólną katalizą zasadową*.

III. 3. Polaryzacja światła

Światło jest falą elektromagnetyczną, której drgania wektora magnetycznego (elektrycznego) odbywają się w różnych kierunkach w przestrzeni prostopadłych do kierunku rozchodzenia się fali świetlnej. Okazuje się, że w fali świetlnej można uporządkować drgania wektora magnetycznego (elektrycznego) aby odbywały się

one w jednym kierunku. Takie promieniowanie nazywamy promieniowaniem spolaryzowanym, a jeśli mamy do czynienia z wiązką światła widzialnego – to wtedy nazywamy je światłem spolaryzowanym. Wrażenia wzrokowe wywołane przez światło spolaryzowane i niespolaryzowane są takie same, ponieważ oko ludzkie odróżnia jedynie barwę oraz natężenie światła, natomiast kierunek pola elektrycznego (magnetycznego) nie jest przez ludzkie oko rejestrowany. Do stwierdzenia, czy mamy do czynienia ze światłem spolaryzowanym czy też nie służą przyrządy zwane polaryzatorami.

Światło występujące w przyrodzie zazwyczaj nie jest światłem spolaryzowanym. Jednakże jesteśmy w stanie otrzymać wiązkę światła spolaryzowanego. Można to osiągnąć kilkoma metodami:

1. przepuszczając światło przez tzw. polaryzatory drutowe. Polaryzatory drutowe są to cienkie druty metalowe ułożone równolegle względem siebie. Taki układ przepuszcza tylko te fale, których kierunek drgań wektora elektrycznego jest prostopadły do kierunku rozciągnięcia drutów. Fale o innej orientacji pola elektrycznego są przez taki polaryzator zatrzymywane. Dla światła widzialnego taki polaryzator na 1 cm szerokości musi zawierać kilkadziesiąt tysięcy takich drucików co sprawia że jest on bardzo trudny do wykonania. Dlatego też obecnie o wiele bardziej niż polaryzatory drutowe są rozpowszechnione tzw., polaryzatory organiczne. Są to błonki z substancji organicznych o długich łańcuchach(głównie polimery) ułożonych równolegle wobec siebie.
2. polaryzacja światła przy pomocy kryształów anizotropowych (takich, których współczynnik załamania światła zależy od kierunku). Takim kryształem jest np. kryształ turmalinu (minerału należącego do grupy krzemianów). Kryształy te są przezroczyste dla światła spolaryzowanego wzdłuż wyróżnionej osi kryształu natomiast pochłaniają światło spolaryzowane prostopadle do tej osi. Tę właściwość kryształów anizotropowych wykorzystano w konstrukcji polaroidów krystalicznych. W praktyce rzadko jako polaryzatorów używa się dużych kryształów, natomiast używane polaroidy krystaliczne zbudowane są z cienkiej błonki materiału plastycznego, na której osadzone są drobne, jednakowo zorientowane kryształy o właściwościach anizotropowych.
3. polaryzacja światła załamane. W niektórych kryształach anizotropowych (np. kalcytu) wiązka światła padająca na powierzchnię kryształu ulega rozszczepieniu na dwie wiązki o różnych współczynnikach załamania światła. Takie wiązki są spolaryzowane liniowo a ich płaszczyzny polaryzacji są do siebie prostopadłe.
4. polaryzacja światła odbitego. Wiązkę światła spolaryzowanego możemy również otrzymać poprzez odbicie światła od powierzchni ciała przezroczystego (wody, szkła, kwarcu). Światło odbite jest zawsze częściowo spolaryzowane, a jego całkowita polaryzacja następuje, kiedy kąt pomiędzy wiązką światła odbitego i załamane jest kątem prostym. Kąt padania, przy którym spełniony jest ten warunek, nazywamy *kątem Brewstera*.

Istnieją substancje, które skręcają płaszczyznę polaryzacji światła spolaryzowanego. Takie substancje nazywają się substancjami optycznie czynnymi. Tę właściwość substancji wykorzystano do ich oznaczania ilościowego w roztworach. Substancje optycznie czynne są to substancje strukturalnie jednakowe (tzn. posiadają taką samą liczbę tych samych atomów powiązanych ze sobą tymi samymi wiązaniami chemicznymi) ale różniące się między sobą budową przestrzenną. Warunkiem koniecznym i wystarczającym chiralności danego obiektu jest brak występowania jakiegokolwiek elementu wewnętrznej symetrii (środka, linii lub płaszczyzny symetrii), czyli jego pełna asymetryczność. Związki, które posiadają choć jeden element symetrii nie są związkami optycznie czynnymi. Jeden związek chiralny można przekształcić w drugi poprzez rzut przez zewnętrzną płaszczyznę symetrii. Takie związki nazywamy enancjomerami. W trakcie wieloletnich badań okazało się także, że takie izomery optyczne wykazują często różną aktywność biologiczną. Do pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez substancje optycznie czynne służą przyrządy zwane polarymetrami

Kąt skręcenie płaszczyzny polaryzacji α przez substancje optycznie czynne zależy od:

- rodzaju substancji,
- stężenia substancji,
- grubości warstwy roztworu przez który przechodzi wiązka światła spolaryzowanego

$$\alpha \sim l c \quad (7)$$

gdzie l – grubość roztworu substancji optycznie czynnej, c – stężenie substancji optycznie czynnej [g/cm^3].

Współczynnikiem proporcjonalności w równaniu jest tzw. skręcalność właściwa

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{lc} \quad (8)$$

Indeksy λ i T wskazują, że pomiar powinien być wykonywany w stałej temperaturze przy danej długości fali.

Iloczyn skręcalności właściwej danej substancji i jej masy molowej M nazywany jest skręcalnością molową:

$$[\alpha]_{\lambda}^T M = \frac{\alpha M}{lc} \quad (9)$$

Kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji w roztworze, w którym znajduje się więcej niż jeden związek optycznie czynny jest sumą kątów skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez każdy ze związków

$$\alpha_c = \sum_i \alpha_i = lc \sum [\alpha_i]_d^t \quad (10)$$

gdzie: α_c – całkowity kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji przez roztwór substancji optycznie czynnych, α_i – skręcenie kąta płaszczyzny polaryzacji przez i-tą substancję optycznie czynną w roztworze.

Dlatego też pomiary polarymetryczne nie tylko mogą służyć do określania stężenia roztworu substancji optycznie czynnej ale również m. in. do badania równowag i mechanizmów reakcji związków optycznie czynnych

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- polarymetr z 3 rurkami polaryzacyjnymi ,
- kolby miarowe o poj. 25 cm^3 – 3 szt.,
- zlewki (lub erlenmajerki) o poj. $100\text{--}150\text{ cm}^3$ – 3 szt.,
- pipety pełne 20 cm^3 – 4 szt.,
- pipeta miarowa 10 cm^3 – 1 szt.,
- pipeta miarowa 5 cm^3 – 1 szt.,
- pipeta miarowa 25 cm^3 – 1 szt.

2. Odczynniki:

- sacharoza,
- 2.5 M roztwór HCl.

B. Przygotowanie wodnych roztworów HCl

Sporządzić po 25 cm^3 wodnego roztworu HCl (z roztworu wyjściowego 2.5 M) o stężeniu 1 M, 1,5 M, 2 M.

C. Obsługa polarymetru

Przed przystąpieniem do pomiaru należy ustawić odpowiednio źródło światła a następnie sprawdzić punkt zerowy polarymetru dla danej rurki polarymetrycznej (jeżeli pomiary wykonujemy przy pomocy kilku rurek polarymetrycznych punkt zerowy sprawdzamy dla każdej rurki!). W tym celu napełniamy rurkę polarymetru (uprzednio dokładnie wymytą) wodą destylowaną po brzegi, zasuwamy zakrywając ją płytką szklaną tak aby w rurce nie pozostała banieczka powietrza i zakręcamy głowicę. Rurkę należy zamknąć szczelnie aby ciecz nie wyciekała, nie należy jednak przykręcać głowicy zbyt mocno, gdyż szkło poddane uciskowi nabiera zdolności do skręcania płaszczyzny polaryzacji i otrzymujemy pomiar kąta α błędny.

Tak napełnioną rurkę stawiamy do polarymetru pomiędzy analizator a polaryzator. Nastawiamy ostrość i obracamy analizator tak długo, aż różnica zaciemnienia zniknie. W położeniu tym zero powinno się pokryć z zerem podziałki na tarczy. W przeciwnym przypadku różnice położenia zerowego zaznaczamy i uwzględniamy ją w końcowym odczycie. Następnie napełniamy rurkę polarymetryczną badanym roztworem (uprzednio przepłukujemy ją badanym roztworem) i na czas pomiaru wstawiamy ją do polarymetru pomiędzy analizator a polaryzator. Nastąpi wówczas niejednakowe oświetlenie trzech pól ekranu. Pokręcając analizatorem doprowadzamy do jednakowego zaciemnienia wszystkich części ekranu. Na tarczy odczytujemy kąt obrotu z dokładnością do dziesiątych

części stopnia . Pomiar powtarzamy kilkakrotnie, do obliczeń biorąc średnią z co najmniej trzech odczytów.

Odczyt kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji z polarymetru

Ogólnie, sposób odczytu kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji z polarymetru podobny jest do odczytu długości z suwmiarki.

W celu odczytania całych stopni o które roztwór skręca płaszczyznę polaryzacji należy odczytać z dużej skali ilość **całych** działek z dużej skali przed kreską zerową dolnej skali. W celu odczytania dziesiątych części stopnia należy sprawdzić która z działek z **dolnej skali** pokrywa się najlepiej z **dowolną kreską** ze skali górnej, a następnie odczytać ilość dziesiątych części stopnia odpowiadającą liczbie działek na dolnej skali. **Uwaga**, jedna mała działka z dolnej skali odpowiada kątowi 0,05 stopnia dlatego w celu odczytania kąta należy korzystać jedynie z działek dolnej skali opisanych cyframi.

Maksymalna wartość kąta skręcenia

α nie powinna przekraczać 16°

D. Przygotowanie mieszanin reakcyjnych i wykonanie pomiarów

1. do trzech erlenmajerek (lub zlewek o pojemności 150 cm^3) wlewamy po 25 cm^3 20% roztworu sacharozy.
2. w odstępach co 2,5 min dodajemy do kolejnych erlenmajerek po 25 cm^3 wcześniej sporządzonych roztworów HCl o stężeniach:
 - 1.0 M,
 - 1.5 M,
 - 2.0 M.

Moment zmieszania roztworów przyjmujemy za $t = 0$. Zawartość erlenmajerki szybko i dokładnie mieszamy bezpośrednio po zmieszaniu roztworów.

3. otrzymane roztwory przelewamy do rurek polarymetrycznych. Rurkę należy dokładnie przepłukać badanym roztworem. Mierzmy kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji α po 600 s (10min) od momentu zmieszania roztworów. Następne pomiary wykonujemy co 10 minut .

Uwaga, w celu dokonania wiarygodnego pomiaru odczyt kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji ze względu na jego subiektywny charakter należy powtórzyć co najmniej trzykrotnie uprzednio ustawiając pokrętko polarymetru w pozycji w której różnica intensywności świecenia pól na ekranie nie ulega wątpliwości.

4. Wyniki umieszczamy w **Tab. 1**.

Tab. 1. Tabela wyników dla jednego roztworu

t [min]	10	20	30	40	50	60	70
t [s]	600	1200	1800	2400	3000	3600	4200
α	α_1						
	α_2						
	α_3						
α_{sr}							

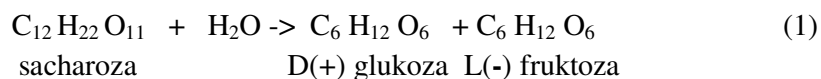
5. Po zakończeniu serii pomiarów z danym roztworem kwasu, powtarzamy je dla pozostałych dwóch próbek (z HCl o stęż. 1,5 M, 2 M).
Jeżeli dysponujemy kilkoma rurkami polarymetrycznymi, pomiary dla 3 serii można prowadzić jednocześnie (np. z przesunięciem 2 min), pamiętając jednak o ustawieniu 0 polarymetru dla każdej rurki.
Podczas wykonywania doświadczenia temperatura roztworów powinna być stała, dlatego rurki polarymetryczne mogą znajdować się w polarymetrze jedynie podczas pomiaru!
6. Następnie 10 cm³ wyjściowego roztworu cukru rozcieńczamy dwukrotnie wodą (w stosunku objętościowym 1:1), wlewamy do rurki polarymetrycznej i mierzymy α_0 .

E. Opracowanie wyników

Na podstawie przeprowadzonego eksperymentu należy:

- wyznaczyć rzędowość reakcji inwersji sacharozy,
- oznaczyć stałe szybkości reakcji (k) i (k_1) dla każdej serii pomiarowej,
- wyznaczyć stałą reakcji katalitycznej (k^*),
- wyznaczyć czas połowicznej przemiany τ dla każdej serii pomiarowej.

Reakcja inwersji sacharozy w wyniku której powstaje glukoza i fruktoza jest jednym z typowych przykładów katalizy kwasowej. Hydroliza czystego cukru przebiega zgodnie z równaniem stechiometrycznym:



Czysta sacharoza skręca płaszczyznę polaryzacji światła w prawo $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 66.55$, natomiast mieszanina składająca się z końcowych produktów hydrolizy cukru (tj. glukozy i fruktozy) skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo. Kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji mieszaniny poreakcyjnej jest wypadkową kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji glukozy – która skręca płaszczyznę polaryzacji w prawo $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 52.5$ i fruktozy, która skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -91.9$.

Dlatego też w trakcie przebiegu hydrolizy cukru kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji maleje i po przejściu przez wartość równą 0 staje się ujemny – stąd nazwa inwersja.

Bezwzględna wartość kąta ujemnego rośnie przy tym do wartości granicznej α_∞ , która odpowiada końcowi procesu inwersji.

UWAGA

Wartość α zależy od temperatury, ponieważ zarówno w przypadku glukozy i fruktozy ustala się zależna od temperatury równowaga pomiędzy formami α i β , które w różny sposób skręcają płaszczyznę polaryzacji, dlatego też należy zwrócić szczególną uwagę na temperaturę roztworów.

Kwaśne środowisko reakcji znacznie przyspiesza proces inwersji cukru. Szybkość reakcji inwersji możemy określić przy pomocy empirycznego równania:

$$V = -\frac{dc_r}{dt} = k_1 c_r c_{H^+} c_{H_2O} \quad (2)$$

gdzie: V – szybkość reakcji inwersji, k_1 – stała szybkości reakcji (1), dc – zmiana stężenia sacharozy w czasie dt , c_r – stężenie molowe sacharozy, c_{H^+} – stężenie jonów wodorowych w roztworze, c_{H_2O} – stężenie molowe wody w roztworze

Jony wodorowe, które nie występują w równaniu stechiometrycznym reakcji spełniają rolę katalizatora, protonują one jedynie cukier i ułatwiają w ten sposób jego reakcję z wodą. W stosowanych w naszych pomiarach roztworach woda oraz jony hydroniowe (pochodzące z dysocjacji HCl) występują w takim nadmiarze, że praktycznie ich stężenie nie ulega zmianie w czasie przebiegu reakcji. Stąd też rząd reakcji z II rzędu (jak to wynika z równania 2) zostaje zredukowany do I rzędu, i równanie na szybkość reakcji inwersji sacharozy można zapisać w o wiele prostszej postaci:

$$V = -\frac{dc_r}{dt} = k c_r \quad (3)$$

gdzie k – stała szybkości reakcji I rzędowej.

$$k = k_1 c_{H^+} c_{H_2O} \quad (3a)$$

Skręcenie płaszczyzny polaryzacji przez roztwór jest proporcjonalne do stężenia związków optycznie czynnych w mieszaninie.

Dla roztworu wyjściowego (roztwór sacharozy) skręcenie płaszczyzny polaryzacji wynosi α_0 .

Jeżeli przez:

α_t - określimy kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji po czasie t [s]

α_∞ - kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła po zakończeniu inwersji

to stężenie sacharozy w roztworze po czasie t jest proporcjonalne do różnicy miar kątów α_t i α_∞ .

$$c_t \sim \Delta \alpha \text{ z tego } c_t \sim \alpha_t - \alpha_\infty \quad (4)$$

dla $t = 0$ (początek reakcji):

$$c_0 \sim \alpha_0 - \alpha_\infty \quad (5)$$

Wielkość α_∞ charakteryzującą kąt skręcenia całkowicie zwinwertowanego cukru możemy otrzymać dwiema metodami:

– z zależności empirycznej:

$$\alpha_\infty = -\alpha_0 (0.44 - 0.005 T) \quad (6)$$

gdzie T – temperatura w °C

– eksperymentalnie – ogrzewając roztwór cukru przez 30 min w temp. 70°C, następnie ochładzając go do temperatury pomiaru. Zmierzona wartość α takiego roztworu jest równa α_∞ .

1. Wyznaczenie rzędu reakcji inwersji sacharozy

Na podstawie stechiometrycznego równania reakcji można przypuszczać, że reakcja inwersji cukru jest reakcją pierwszego rzędu. Aby utwierdzić się w tym przekonaniu należy sprawdzić, czy reakcja ta sprawdza równanie kinetyczne dla reakcji pierwszorzędowej. Równanie na stałą szybkości reakcji I rzędu ma postać:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (7)$$

Na podstawie zależności 4 i 5 równanie 7 możemy napisać w postaci:

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (8)$$

Zmierzone wartości α_t (należy wykonać co najmniej trzy pomiary kąta skręcenia dla każdego punktu – do obliczeń wykorzystujemy wartości średnie) umieszczamy w **Tab. 2**.

Tab. 2.

stężenie HCl =		$\alpha_0 =$	$\alpha_\infty =$	
t [s]	α	$\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k [s ⁻¹]	k_1 [s ⁻¹]
600				
1200				
1800				
.				
.				
			$k_{\acute{s}r}$	$k_{1\acute{s}r}$

Sporządzamy wykresy zależności

$$\lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} = f(t) \quad (9)$$

Prostoliniowy przebieg wykresu potwierdza pierwszorzędowy charakter reakcji.

2. Wyznaczenie stałych szybkości reakcji (k) i (k_1) dla każdej serii pomiarowej

Ze współczynnika kierunkowego prostych (wyznaczonego metodą najmniejszych kwadratów) wyznaczamy k ($k/2.303 = \text{tg } \alpha$) oraz k_1 – na podstawie równania 3a. Porównujemy wartości k obliczone na podstawie równania 8 oraz wyznaczone przy pomocy metody graficznej.

3. Wyznaczenie stałej reakcji katalitycznej (k^{\wedge})

Sprawdzamy charakter wpływu stężenia HCl na kinetykę reakcji inwersji sacharozy sporządzając wykres zależności $k = f(c_{\text{HCl}})$. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczamy parametry prostej

$$k = k_n + k^{\wedge}(c_{\text{HCl}}) \quad (10)$$

k_n – oznacza stałą szybkości reakcji inwersji cukru bez katalizatora.

Jeśli reakcja bez katalizatora przebiega bardzo powoli jej stała szybkości jest bliska 0 lub nawet ujemna, k^{\wedge} jest stałą szybkości reakcji katalitycznej.

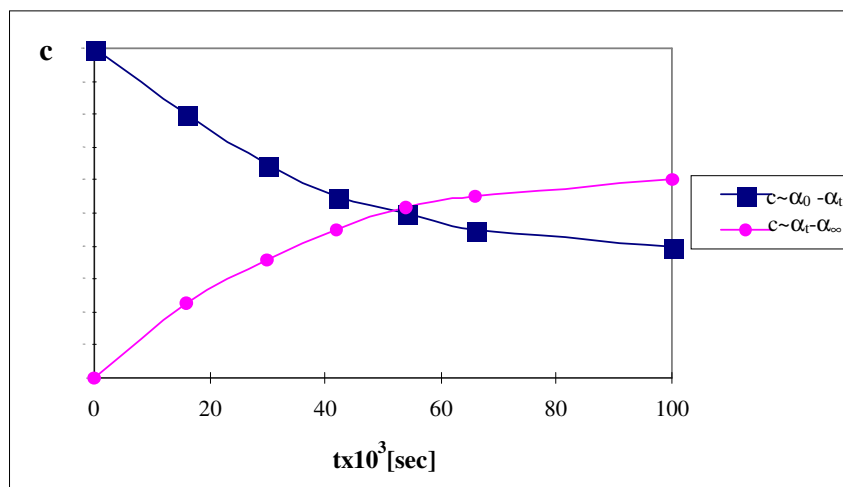
4. Wyznaczanie czasu połowicznej przemiany

Na podstawie obliczonych wartości k dla każdej z serii pomiarowych obliczamy czas połowicznej przemiany τ na podstawie zależności:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.692}{k} \quad (11)$$

a dla jednej serii (dla stęż. HCl 2 M) wartość k obliczamy na podstawie zależności (9) i porównujemy z wartością k otrzymaną przy pomocy metody graficznej. W tym celu (na jednym układzie współrzędnych) sporządzamy wykres stężenia substratu i produktu reakcji w czasie: $(\alpha_0 - \alpha_t) = f(t)$ i $(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$ (**Rys. 1**).

Następnie należy wyznaczyć punkt przecięcia się krzywych. Jeżeli wykresy nie przecinają się - krzywe należy ekstrapolować, lub rozwiązać układ równań opisujących obydwie krzywe (stężenie produktu reakcji jest równe stężeniu substratu = $0.5 c_0$) daje nam wartość czasu połowicznej przemiany τ .



Rys.1. Graficzne wyznaczanie czasu połowicznej przemiany.

We wnioskach z opracowania należy między innymi opisać wyznaczony rząd reakcji, opisać wpływ stężenia kwasu na szybkość reakcji oraz porównać wyniki wyznaczania połowicznego czasu reakcji dla obu metod graficznej i obliczeniowej. Wszystkie wyniki należy opatrzyć stosownym komentarzem.