

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. Kisza, *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 czynników wpływających na szybkość przemian chemicznych. 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 jest definiowana jako zmiana stężenia produktów (lub substratów) w czasie:

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

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

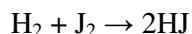
Według tej definicji szybkość reakcji zależy od rodzaju reagenta, którego zmianę stężenia jest badana.

Dokładniejszą definicją, tj. niezależną od rodzaju reagenta, określającą szybkość reakcji chemicznej jest:

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

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

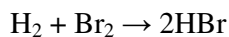
Szybkość reakcji zależy od mechanizmu danej przemiany (m. in. duża część wiedzy o przebiegu reakcji enzymatycznych powstała na skutek badań kinetyki tych procesów). Badania nad mechanizmem reakcji chemicznych dowiodły, że przebieg wielu reakcji jest bardziej złożony niż to wynika z ich sumarycznego równania stechiometrycznego. Przykładowo, reakcja syntezy jodowodoru przebiega zgodnie z równaniem stechiometrycznym:



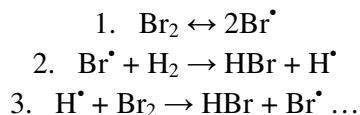
Podczas zderzenia cząsteczki jodu i cząsteczki wodoru powstają dwie cząsteczki jodowodoru. Jest to przykład reakcji jednoetapowej. Reakcje takie zdarzają się niezwykle rzadko.



Reakcja syntezy bromowodoru ma sumaryczne równanie stechiometryczne analogiczne do reakcji syntezy jodowodoru:



Jednakże mechanizm tej reakcji jest dużo bardziej złożony:



Poszczególne etapy syntezy HBr składają się z szeregu reakcji z udziałem wolnych rodników.

Reakcje chemiczne można podzielić na jedno i wielocząsteczkowe. Pojęcie cząsteczkowości odnosi się do poszczególnych etapów reakcji, nie zaś do sumarycznego równania stechiometrycznego. 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, zaś 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 zachodzące w przyrodzie. W przeciwieństwie do dwóch poprzednich typów reakcji, przemiany trójcząsteczkowe zachodzą niezwykle rzadko.

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/dm^3] 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 przemiany chemiczne 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 potędze od stężenia reagenta. Są to m. in. reakcje rozpadu promieniotwórczego,
- drugiego (reakcje, w których suma wykładników potęg w równaniu kinetycznym jest równa 2).

Niecałkowita wartość rzędu reakcji może wskazywać na złożony (wieloetapowy) mechanizm przemiany chemicznej. 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 pominąć w równaniu kinetycznym, przez co następuje redukcja rzędu reakcji. Takie reakcje nazywamy reakcjami pseudorzędowymi.

W równaniu kinetycznym reakcji występuje również stała szybkości reakcji. W danej temperaturze jest to współczynnik charakterystyczny dla danej reakcji. Jego wartość nie zależy od stężenia reagentów, a jedynie od natury reagujących składników, obecności w układzie katalizatora oraz temperatury.

III. 2. Kataliza homogeniczna

Zaobserwowano, że obecność niektórych substancji w środowisku reakcji chemicznej może korzystnie wpływać na jej szybkość. Substancje te nazwano katalizatorami. W trakcie przemiany chemicznej, katalizator nie zużywa się, stąd najczęściej nie jest uwzględniany w bilansie masowym reagentów. 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 uwypuklać, że ich katalityczne działanie oparte jest na zetknięciu się reagentów z powierzchnią katalizatora,
- katalizatory mikrowielofazowe – katalizatory heterogeniczne o rozdrobnieniu koloidalnym (m. in. 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 wydłużenia terminu przydatności do konsumpcji produktów spożywczych.

Katalizator wpływa na szybkość reakcji, nie zmieniając wartości stałej 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.

Szybkość z jaką katalizator pozwala osiągnąć mieszaninie reakcyjnej stan równowagi chemicznej jest miarą jego aktywności. *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

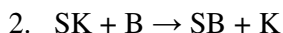
Mechanizm działania katalizatora homogenicznego składa się z dwóch etapów.

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 produkt z pierwszego etapu 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:



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

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.

Szczegółowo powyższe równanie można zapisać w następujący sposób:

$$k = k_n + k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + \sum_i k_{\text{HA}_i} + \sum_j k_{\text{BOH}_j} \quad (6)$$

gdzie:

$k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ – 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^+ ($k_{\text{H}_3\text{O}^+}$) 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) Brönsteda, mówi się wtedy o *specyficznej katalizie kwasowej* lub *specyficznej katalizie zasadowej*. Jeśli natomiast na szybkość reakcji ma głównie wpływ obecność innych kwasów lub zasad Brönsteda, wtedy ma się 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 nazywa się promieniowaniem spolaryzowanym, lub w wypadku światła widzialnego ze światłem spolaryzowanym. Wrażenia wzrokowe wywołane przez światło spolaryzowane i niespolaryzowane są takie same, ponieważ oko ludzkie nie jest w stanie wykryć zmian w kierunku drgań wektora pola elektrycznego (magnetycznego) światła. Do zidentyfikowania polaryzacji światła, służą polaryzatory.

Światło pochodzące z naturalnych źródeł, najczęściej nie jest światłem spolaryzowanym. Wiązkę światła spolaryzowanego można uzyskać za pomocą kilku metod:



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 względem siebie.
2. polaryzacja światła przy pomocy kryształów anizotropowych (takich, których współczynnik załamania światła zależy od kierunku z jakiego pada na nie światło). 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 prostopadłe 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 można 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, nazywa się *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 (środku, 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 się różną aktywnością biologiczną. Do pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przez substancje optycznie czynne służą przyrządy zwane polarymetrami

Kąt skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła (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

$$\alpha_c = \sum_i \alpha_i = lc \left(\sum [\alpha_i]_{\lambda}^T \right) \quad (10)$$

gdzie:

α_c – całkowity kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła przez roztwór substancji optycznie czynnych,

α_i – skręcenie kąta płaszczyzny polaryzacji światła 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,
- rurki polarymetryczne – 3 szt.,
- kolby miarowe o poj. 25 cm³ – 3 szt.,
- zlewki (lub erlenmajerki) o poj. 100 cm³ – 150 cm³ – 3 szt.,
- pipety jednomiarowa 20 cm³ – 4 szt.,
- pipeta miarowa 10 cm³ – 1 szt.,
- pipeta miarowa 5 cm³ – 1 szt.,
- pipeta miarowa 25 cm³ – 1 szt.

2. Odczynniki:

- 20 % wodny roztwór sacharozy,
- roztwór HCl o stężeniu 2,5 mol/dm³.

B. Przygotowanie wodnych roztworów HCl

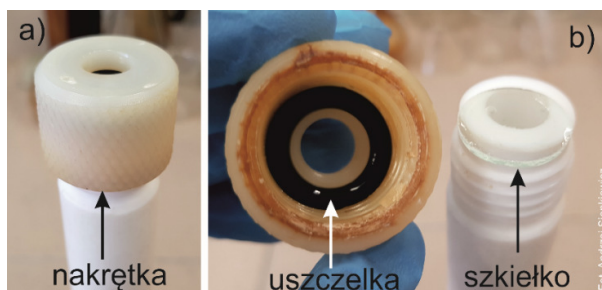
Z roztworu HCl o stężeniu 2,5 mol/dm³, należy przygotować w kolbach miarowych (o poj. 25 cm³) trzy roztwory kwasu solnego o stężeniu 1,0 mol/dm³, 1,5 mola/dm³ oraz 2,0 mola/dm³. Roztwory te należy oznaczyć I_{HCl}, II_{HCl} oraz III_{HCl}.

C. Obsługa polarymetru i przygotowanie rurek polarymetrycznych

Przed przystąpieniem do pomiaru należy przełącznikiem na obudowie polarymetru włączyć zasilanie źródła światła.

Następnie dla każdej używanej rurki polarymetrycznej należy sprawdzić punkt zerowy polarymetru. W tym celu należy:

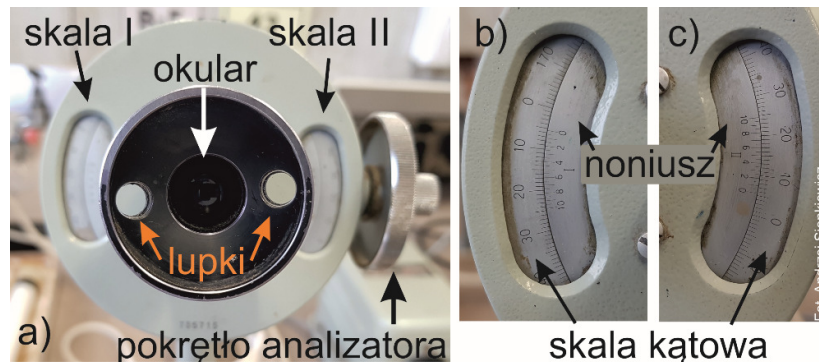
- 1.) ostrożnie odkręcić gwintowaną nakrętkę i zdjąć szkiełko (jest pod nakrętką) (rys. 1),



Rys. 1. Zdjęcia przedstawiające rurkę polarymetryczną.

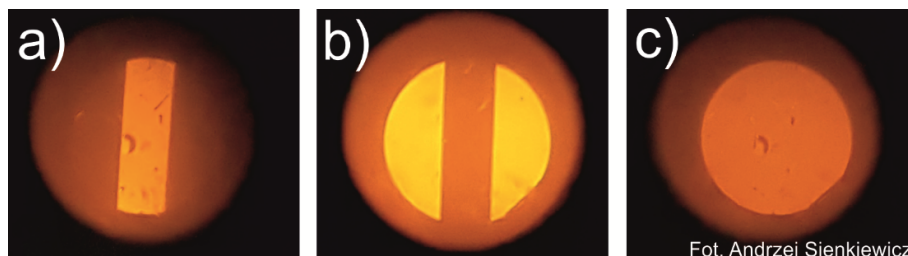


- 2.) obficie przepłukać wodą destylowaną rurkę polarymetryczną wraz ze szkiełkiem,
- 3.) napełnić rurkę wodą destylowaną po brzegi (tak, by utworzył się z wody menisk wypukły),
- 4.) nasunąć szkiełko na rurkę i zakręcić z wyczuciem nakrętkę (ani ciecz nie może wypływać z rurki, ani nakrętka nie może zbyt mocno dociskać szkiełka). Nakrętkę najlepiej jest dokręcać trzymając ją tylko opuszkami palców. Zbyt mocne dokręcenie nakrętki spowoduje powstanie naprężeń w szkłe zdolnych do istotnego zaburzenia odczytywanej wartości kąta α . Należy również zadbać o to, żeby w rurce napełnionej cieczą nie było pęcherzyków powietrza.
- 5.) tak przygotowaną rurkę należy najpierw osuszyć z zewnątrz papierowym ręcznikiem, a następnie umieścić w celi pomiarowej polarymetru i zamknąć osłonę.



Rys. 2. Zdjęcia przedstawiające budowę polarymetru (a) oraz dwie skale służące do odczytu kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji światła (b i c).

- 6.) za pomocą pokrętkła analizatora polarymetru ustawić jednorodne zaciemnienie pola widocznego w okularze, tak jak na rysunku 3c, w tym celu należy obserwować zmiany zaciemnienia czarno-żółtego pola.



Rys. 3. Zdjęcia przedstawiające niejednorodne (a i b) oraz jednorodne (c) zaciemnienie czarno-żółtego pola w okularze polarymetru.

- 7.) Ze skali umieszczonej przy okularze odczytać wartość kąta α . Jeżeli $\alpha \neq 0$, to należy zmierzoną wartość dla danej rurki zapisać, a następnie przy



przewodzeniu pomiarów za pomocą tej rurki przy każdym odczycie uwzględniać zapisaną wartość.

Sposób odczytu wartości kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego w polarymetrze opiera się o podobną zasadę jak odczyt długości z tradycyjnej suwmiarki. Po obu stronach okularu polarymetru znajdują się dwie skale w kształcie nerek – lewa i prawa (rys. 2a). Wewnętrzna część skali (lewa oznaczona jest numerem I, a prawa nr II) jest nieruchoma (rys. 2b i 2c) ma 20 znaczków oznaczonych co drugi znacznik wartościami od 0 do 10 i jest nazywana **noniuszem**. Zewnętrzna część skali jest **skalą kątową** zawierającą 179 znaczków reprezentujących stopnie, oznaczoną co dziesiąty znacznik liczbami od 0 do 170 (rys. 2b i 2c). Skala kątowa porusza się razem z obracającym pokrętkiem analizatora polarymetru. Znacznik 0 noniusza wskazuje na skali kątowej wartości całkowite kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji światła. Części dziesiętne i setne odczytuje się z ciągłej linii utworzonej przez znacznik skali noniusza i znacznik skali kątowej. Wartość części ułamkowej kąta odczytuje się ze skali noniusza.



Rys. 4. Sposób odczytu kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła na lewej skali polarymetru po ustawieniu jednorodnego zaciemnienia pola w okularze polarymetru (rys. 3c). Zero noniusza znajduje się pomiędzy 15° a 16° znacznika skali kątowej, stąd odczyt 15,00°. Patrząc od 0 do 10 na skali noniusza, podziałka odpowiadająca wartości 6,5 tworzy ciągłą linię ze znacznikiem skali kątowej, stąd odczyt części ułamkowych kąta α równy 0,65°.

Polarymetr pozwala na odczyt wartości kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji światła z dokładnością do 0,05°. Podczas odczytywania wartości kąta α można skorzystać z małych lup powiększających wbudowanych w obudowę okularu polarymetru. Dla jednego punktu pomiarowego wartość kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji światła powinno się odczytać z lewej i prawej skali, a następnie obliczyć wartość średnią.



D. Przygotowanie mieszanin reakcyjnych i wykonanie pomiarów

1. Do trzech erlenmajerek (lub zlewek o pojemności 150 cm³) należy odmierzyć po 25 cm³ 20 % roztworu sacharozy. Uzyskane roztwory sacharozy należy oznaczyć I_S, II_S oraz III_S.
2. **Uwaga!** Zanim wykona się czynności opisane w tym punkcie, należy zapoznać się również z informacjami w punkcie nr 3 i 4.

Następnie w odstępach co 2,5 min należy wykonać czynności opisane w podpunktach 1), 2) i 3):

- 1) dodać do roztworu I_S cały roztwór I_{HCl} (uruchomić stoper, t = 0), dokładnie zamieszać, przepłukać uzyskanym roztworem rurkę polarymetryczną nr 1, napełnić rurkę polarymetryczną badanym roztworem (nie może być pęcherzyków powietrza w rurce, napełnianie należy przeprowadzić nad zlewem), odłożyć napełnioną i zamkniętą rurkę do statywu. Na wykonanie wszystkich opisanych w tym podpunkcie czynności jest 2,5 min.
- 2) w momencie t = 2,5 min. dodać do roztworu II_S cały roztwór II_{HCl}, dokładnie zamieszać, przepłukać uzyskanym roztworem rurkę polarymetryczną nr 2, napełnić rurkę polarymetryczną badanym roztworem, odłożyć napełnioną i zamkniętą rurkę do statywu. Na wykonanie wszystkich opisanych w tym podpunkcie czynności jest 2,5 min.
- 3) w momencie t = 5 min. dodać do roztworu III_S cały roztwór III_{HCl}, dokładnie zamieszać, przepłukać uzyskanym roztworem rurkę polarymetryczną nr 3, napełnić rurkę polarymetryczną badanym roztworem, odłożyć napełnioną i zamkniętą rurkę do statywu.

Uwaga! W momencie zmieszania roztworów w każdej z kolb stożkowych rozpoczyna się reakcja chemiczna. Moment zmieszania roztworów przyjmujemy za t = 0.

3. Dla każdej z rurek polarymetrycznych kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła (α), zmierzyć co 600 s (10 min.) od momentu zmieszania roztworów. Oznacza to, że:
 - 1) dla roztworu w rurce polarymetrycznej nr 1 pomiary zostaną wykonane w 10 min., 20 min., 30 min., ... itd. od momentu t = 0.
 - 2) dla roztworu w rurce polarymetrycznej nr 2 pomiary zostaną wykonane w 12,5 min., 22,5 min., 32,5 min., ... itd. od momentu t = 0.
 - 3) dla roztworu w rurce polarymetrycznej nr 3 pomiary zostaną wykonane w 15 min., 25 min., 35 min., ... itd. od momentu t = 0.

W celu dokonania wiarygodnego pomiaru odczytu kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła ze względu na jego subiektywny charakter, pomiar należy powtórzyć co najmniej trzykrotnie dla każdego z roztworów. Po pierwszym pomiarze (z trzech, dla danego czasu reakcji) należy ustawić pokrętko polarymetru w



pozycji, w której różnica intensywności świecenia pól na ekranie nie ulega wątpliwości (rys. 2a lub 2b).

Uwaga! Maksymalna wartość kąta α dla pierwszego pomiaru, każdego z roztworów nie powinna przekraczać 16° . Z uwagi na fakt, że źródło światła polarymetru może ogrzewać celę pomiarową, rurki polarymetryczne mogą znajdować się w polarymetrze jedynie podczas pomiaru!

4. Wyniki dla każdego z roztworów należy umieścić w trzech tabelach analogicznych do tabeli 1. Każdy z badanych roztworów będzie miał dwa górne wiersze w tej tabeli takie same, gdyż symbolem t w tabeli 1 oznaczono czas od momentu zmieszania roztworu „S” i „HCl”.

Tabela 1. Tabela wyników dla roztworu w rurce polarymetrycznej nr 1.

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. Następnie do kolby stożkowej należy odmierzyć 10 cm^3 20 % roztworu sacharozy i rozcieńczyć go dwukrotnie wodą (w stosunku objętościowym 1:1). Tak przygotowany roztwór należy przelać do uprzednio umytej rurki polarymetrycznej i zmierzyć α_0 .
6. Należy także zanotować temperaturę panującą w pomieszczeniu laboratoryjnym.

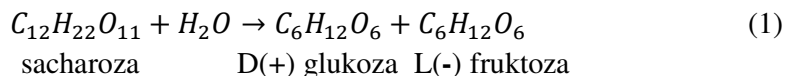
E. Opracowanie wyników

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 $[\alpha]_D^{20} = 66,55^\circ$, 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 $[\alpha]_D^{20} = 52,5^\circ$ oraz fruktozy, która skręca płaszczyznę polaryzacji w lewo $[\alpha]_D^{20} = -91,9^\circ$.

Dlatego też w trakcie hydrolizy cukru, kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła 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 światła, 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 cząsteczkę cukru, ułatwiając 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 upraszcza się do:



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

gdzie k – stała szybkości reakcji I rzędowej.

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

Skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła 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 zinvertowanego cukru możemy otrzymać dwiema metodami:

– z zależności empirycznej:

$$\alpha_\infty = -\alpha_0 (0,44 - 0,005 T) \quad (6)$$

gdzie T – temperatura w $^{\circ}\text{C}$

– 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_∞ .

E.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 tabeli 2.

Tabela 2.

$C_{HCl} = \text{_____} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right]; \alpha_0 = \text{_____} [^\circ]; \alpha_\infty = \text{_____} [^\circ]$				
t [s]	α [°]	$\lg \frac{\alpha_o - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k [s ⁻¹]	k_1 [s ⁻¹]
600				
1200				
1800				
.				
.				
			$k_{\acute{s}r}$	$k_{1\acute{s}r}$

Sporządzamy wykresy zależności

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

Prostoliniowy przebieg wykresu potwierdza pierwszorzędowy charakter reakcji.

E.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.

E.3. Wyznaczenie stałej szybkości reakcji katalitycznej ($k^$)

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

$$k = k_n + k^ (C_{HCl}) \quad (10)$$

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, $k^$ jest stałą szybkości reakcji katalitycznej.



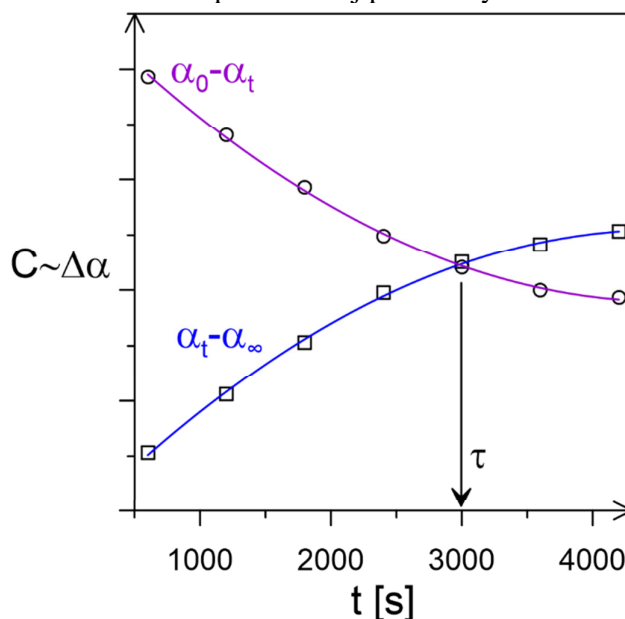
E.4. Wyznaczenie czasu połowicznej przemiany

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 mieszaniny roztworów oznaczonych III_{HCl} i III_S) 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. 5).

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. 5. Graficzne wyznaczenie czasu połowicznej przemiany (τ).

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.

