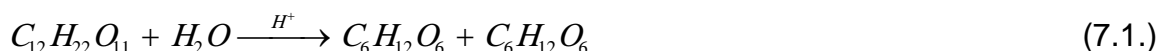


7. Chemická kinetika

7.a. Polarimetrické sledování rozkladu sacharózy v kyselém prostředí



Rozklad sacharózy na glukózu a fruktózu ve vodném prostředí (tzv. inverze sacharózy) je reakcí, kterou lze urychlit kyselou katalýzou H^+ :



Za nadbytku vody se jedná o reakci je pseudo I. řádu s rychlostní rovnicí:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (7.2.)$$

kde c je koncentrace sacharózy, t čas a k rychlostní konstanta této kyselou katalyzované reakce. S ohledem na koncentraci katalyzátoru platí:

$$k = k_0 + k_1[H^+] \quad (7.3.)$$

kde k_0 je rychlostní konstanta v čistém rozpouštědle (H_2O), která je prakticky zanedbatelná, k_1 je rychlostní konstanta homogenní kyselou katalýzy a $[H^+]$ koncentrace vodíkových iontů.

Pro rychlostní konstantu k prvního řádu platí vztah:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (7.4.)$$

kde c koncentrace v čase t od počátku reakce (tj. od okyselení roztoku), c_0 je počáteční koncentrace sacharózy.

K otočení roviny polarizovaného světla dochází u sacharózy i jiných organických látek obsahujících chirální uhlík. Pro tyto látky definujeme měrnou (specifickou) otáčivost $[\alpha]$, kterou vykazují při průchodu polarizovaného světla vlnové délky 589 nm (žlutá čára sodíkového spektra):

$$[\alpha] = 100 \cdot \frac{\alpha}{lc\rho} \quad (7.5.)$$

kde α je otočení roviny polarizovaného světla ve stupních, l je délka polarizační trubice v m , c je koncentrace látky v g/dm^3 a ρ je hustota roztoku v kg/m^3 .

Protože roztok sacharózy je pravotočivý (+), zatímco ekvimolární směs je po úplném proběhnutí reakce na glukózu s fruktózu levotočivá (-), můžeme sledovat postupné stáčení roviny polarizovaného světla reakční směsi od počáteční hodnoty α_0 ke konečné hodnotě α_∞ . Sledujeme-li hodnotu stáčení roviny α_t na čase t , lze podíl c_0/c ve vztahu (7.4.) nahradit zlomkem, ve kterém jsou zahrnuty změny otáčivosti:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (7.6.)$$

přičemž hodnotu α_∞ je možné určit buď po několika dnech, kdy je reakce prakticky ukončena, nebo výpočtem podle empirické rovnice:

$$\alpha_\infty = -[0.20695 + 0.00004 \cdot c_0 - 0,0032(\tau - 20)] \cdot c_0 \cdot l \quad (7.7.)$$

Kde za c_0 dosadíme koncentraci v g/dm^3 . τ je teplota roztoku v $^{\circ}C$ a l je délka polarimetrické trubice v m .

Rychlostní konstantu k můžeme zjistit ze směrnice přímky, upravíme-li rovnici (7.6.) na lineární tvar kde čas t závisí na $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$:

$$t = \frac{1}{k} \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \frac{1}{k} \ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) \quad (7.8.)$$

?

ÚKOL: Stanovte časový průběh otáčivosti inverze sacharózy a vypočítejte rychlostní konstantu reakce při dvou různých koncentracích katalyzátoru.

✂

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Polarimetr, 2 polarimetrické kyvety, odvažovací lodička, 2 pipety (20 cm^3), odměrná baňka (100 cm^3), 3 Erlenmeyerovy baňky (100 cm^3), sacharóza, 4 M HCl a 2 M HCl .

📄

POSTUP: Zapneme polarimetr a seznámíme se s jeho obsluhou dle návodu. Připravíme zásobní roztok sacharózy: 20 g (s přesností na $0,05\text{ g}$), rozpustíme ve vodě a doplníme na 100 cm^3 .

Pro zjištění počáteční otáčivosti smísíme 20 cm^3 zásobního roztoku s 20 cm^3 vody a dobře promícháme. Tímto roztokem pak naplníme polarimetrickou kyvetu (trubicu). Naplněnou kyvetu vsuneme do polarimetru (schéma viz **OBR. 11**) a změříme úhel stočení roviny polarizovaného světla. Měření 3x opakujeme.

Roztok sacharózy z polarimetrické trubice použijeme pro pozdější stanovení jeho hustoty.

Trubicu dobře propláchneme destilovanou vodou.

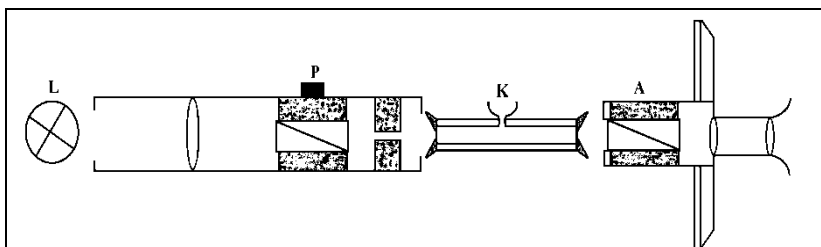
Připravíme si reakční roztok v Erlenmeyerově baňce smícháním 20 cm^3 zásobního roztoku sacharózy a 20 cm^3 4 M HCl . Smíchání provedeme rychle a intenzivně. V tomto okamžiku současně spustíme stopky. Takto připravenou reakční směsí vypláchneme kyvetu a pak naplníme. Změny v úhlu stočení roviny polarizovaného světla měříme v pětiminutových intervalech po dobu jedné hodiny a pak ještě v čase 80 , 100 a 120 minut .

Obdobně připravíme roztok s použitím 2 M HCl . Otáčivosti obou reakčních směsí můžeme měřit souběžně ve vhodných časových intervalech.

📝

PROTOKOL: Tabulka 1: pro oba experimenty: koncentrace $[H^+]$, navážka sacharózy, teplota roztoku sacharózy, vypočtená hodnota α_{∞} , experimentální hodnota α_0 . **Tabulka 2:** pro obě koncentrace $[H^+]$: čas t , otáčivost α_t , $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$.

Společný graf 1: závislost α_t na čase t . **Společný graf 2:** závislost t na $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ pro obě koncentrace $[H^+]$. **Dále:** Určení konstant k a jejich chyb pro obě koncentrace. Výpočet konstanty k_0 a k_1 řešením dvou rovnic tvaru (7.3.) o dvou neznámých k_0 a k_1 .



OBR. 11: Schéma uspořádání pokusu při měření polarimetrem

L-sodíková lampa, **P**-polarizátor, **A**-analyzátor, **K**-kyveta (trubice) s roztokem