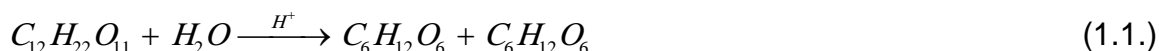


7. Chemická kinetika

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:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (1.2.)$$

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

$$k = k_0 + k_1[H^+] \quad (1.3.)$$

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

Pro rychlostní konstantu k prvního řádu platí vztah:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (1.4.)$$

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):

$$[\alpha] = 100 \cdot \frac{\alpha}{(lc\rho)} \quad (1.5.)$$

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 (1.4.) nahradit zlomkem, ve kterém jsou zahrnuty změny otáčivosti:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (1.6.)$$

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

$$\alpha_\infty = -[0,20695 + 0,00004c - 0,0032 \cdot (\tau - 20,00)]c \cdot l \quad (1.7.)$$

kde c je koncentrace sacharózy 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 (1.6.) na lineární tvar kde čas t závisí na $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$:

$$t = \frac{1}{k} \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \frac{1}{k} \ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) \quad (1.8.)$$

?

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 (trubicí). 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.

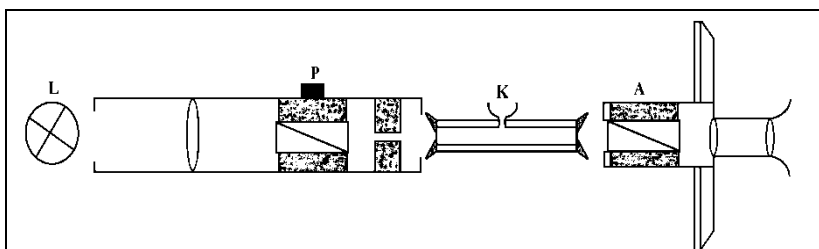
Trubicí dobře propláchneme destilovanou vodou.

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: použitá navážka sacharózy, hodnota α_{∞} včetně teploty použité pro její výpočet, pro oba experimenty o různé koncentraci $[H^+]$ **Tabulka 1a** a **1b:** obsahující čas t , otáčivost α_t , $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$. **Společný graf 1:** závislost otáčivosti α_t na čase t pro obě koncentrace $[H^+]$. **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 (1.3.) 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