

旋光度法测蔗糖水解反应速率常数实验的热力学探究

于少芬¹, 赵倩¹, 何有清², 刘刚^{1,*}, 宋其圣¹, 苑世领¹

¹ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100

² 山东师范大学附属中学, 济南 250014

摘要: 旋光度法测蔗糖水解速率常数是大学物理化学实验中非常经典的化学动力学实验之一。本文对该实验项目进行了深入讨论, 探讨了蔗糖水解体系旋光度的加和性、蔗糖水解反应的可逆性以及温度对可逆反应平衡的影响, 验证了当前实验教学中将蔗糖水解反应近似为一级反应、忽略蔗糖水解反应的可逆性、蔗糖完全水解溶液的实验条件等内容, 拓展了蔗糖水解实验的教学内容, 加深了学生对旋光度、化学反应级数、热力学动态平衡等知识的理解。

关键词: 蔗糖水解; 可逆反应; 反应级数

中图分类号: G64; O6

Thermodynamic Study on the Experiment of Measuring the Rate Constant of Sucrose Hydrolysis Reaction by Optical Rotation Method

Shaofen Yu¹, Qian Zhao¹, Youqing He², Gang Liu^{1,*}, Qisheng Song¹, Shiling Yuan¹

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

² High School Attached to Shandong Normal University, Jinan 250014, China.

Abstract: The optical rotation measurement of the rate constant of sucrose hydrolysis reaction is one of the very classic chemical kinetic experiments in the university physical chemistry laboratory. In this paper, the addition of the optical rotation of the sucrose hydrolysis system, the reversibility of the sucrose hydrolysis reaction, and the effect of temperature on the reversible reaction equilibrium are discussed in depth. This article verifies the approximate processing in the current laboratory teaching, such as approximating the sucrose hydrolysis reaction as a first-order reaction, ignoring the reversed reaction, and the experimental conditions for obtaining the complete hydrolysis solution of sucrose. This article expands the teaching content of the sucrose hydrolysis experiment and deepens the students' understanding of optical rotation, chemical reaction order, thermodynamic dynamic balance and other knowledge.

Key Words: Sucrose hydrolysis; Reversible reaction; Reaction order

1 引言

“旋光度法测蔗糖水解反应速率常数”是化学动力学研究的第一个量化结果, 由 Wilhelmy 在 1850 年首次报道, 在化学动力学的发展历史上具有里程碑意义。目前, “旋光度法测蔗糖水解反应速率常数”仍然是《大学物理化学实验》中一个非常经典的化学动力学教学实验。实验利用溶液旋光度的变化对蔗糖水解进程进行跟踪, 进而计算出速率常数、半衰期和蔗糖转化的活化能。实验方法简单直观, 易于操作, 重复性好, 是大部分高校必开的物理化学教学实验之一。

收稿: 2020-05-24; 录用: 2020-07-10; 网络发表: 2020-07-16

*通讯作者, Email: sdu_lg@sdu.edu.cn

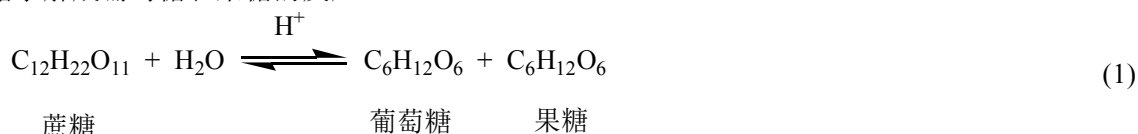
基金资助: 山东大学教育教学改革项目(2020Y229)

蔗糖在酸做催化剂的条件下水解成为葡萄糖和果糖, 水解反应速率跟蔗糖浓度、反应温度、酸的种类和浓度等因素有关。近 20 年来, 人们不断对实验原理、实验方法、数据处理等内容进行完善和改进。梁敏等^[1,2]最早尝试了给旋光仪增加恒温装置以避免温度波动对实验结果的影响, 同时探讨了不同温度和盐酸浓度下的蔗糖水解反应速率常数。周华峰、金玉洁等^[3,4]充分验证了蔗糖水解反应为一级反应的实验条件, 认为较低的蔗糖浓度和较低的酸浓度是进行一级反应近似处理的关键。周从山等^[5]采用误差分析的方法对蔗糖水解实验的不同数据处理方法进行比较, 提出了利用外推法计算反应终点的旋光度(α_∞)和二次曲线拟合计算反应速率常数的方法。艾佑宏等^[6-8]探讨了不直接测量 α_∞ 从而避免终点旋光度测不准造成较大误差的实验改进方法。赵金和等^[9]探讨了盐酸、硫酸、磷酸等不同催化剂对蔗糖水解速率的影响。

蔗糖水解反应实际上是可逆反应, 人们在实际教学和教研探索中的教学思路大多局限在动力学知识的讨论, 往往将蔗糖水解近似处理为完全反应, 很少涉及蔗糖水解反应在热力学方面的问题^[10]。为了进一步拓展蔗糖水解实验的教学内容, 加深学生对旋光度加和性、化学反应级数、热力学动态平衡等知识的理解, 该文详细分析了蔗糖水解体系旋光度的加和性、蔗糖水解反应的可逆性, 探讨了温度对蔗糖转化、蔗糖水解平衡的影响, 拓展了学生的学习思路, 增强了学生对蔗糖水解反应的理解。

2 实验原理

蔗糖水解成葡萄糖和果糖的反应:



蔗糖水解反应一般采用酸作为催化剂, 在蔗糖和酸浓度不太大时反应近似为一级反应^[11]。其反应速率与蔗糖浓度呈正比:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc \quad (2)$$

积分得:

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (3)$$

c_0 为反应物初始浓度, k 为反应速率常数。

蔗糖、葡萄糖、果糖都是旋光性物质, 他们的旋光能力不同, 因此可以利用体系在反应过程中旋光度的变化来判断反应的进程。溶液的旋光度与溶液中所含旋光物质的种类、浓度、溶剂的性质、液层厚度、光源波长、温度等因素有关。不同物质的旋光度可由如下公式计算得到:

$$\alpha = [\alpha]_D^T lc / 10 \quad (4)$$

其中 $[\alpha]_D^T$ 为比旋光度, 是旋光物质在温度 T 和 D 光线作用下的特征旋光度; l 为旋光管长度, 单位为 cm ; c 为溶液的浓度, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。蔗糖是右旋性物质, 20°C 时比旋光度 $[\alpha]_{D_{\text{蔗糖}}}^{20} = 66.6^\circ$, 葡萄糖为右旋性物质, 20°C 时比旋光度 $[\alpha]_{D_{\text{葡萄糖}}}^{20} = 52.5^\circ$, 果糖是左旋性物质, 其比旋光度 $[\alpha]_{D_{\text{果糖}}}^{20} = -91.9^\circ$ 。溶液的总旋光度等于各组分旋光度之和, 由(4)可知, 不同物质的旋光度与物质在溶液中的浓度成正比。根据旋光度与浓度的关系, 式(3)可转化为:

$$\ln(\alpha_t - \alpha_\infty) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (5)$$

式中 α_0 为反应体系初始旋光度, α_t 为 t 时刻体系的旋光度, α_∞ 为反应平衡时体系的旋光度。通过 $\ln(\alpha_t - \alpha_\infty)$ 对 t 作图, 即可通过直线斜率求出反应速率常数 k , 进而求出半衰期和反应活化能。

在实际教学过程中, 我们可以尝试利用溶液中蔗糖、葡萄糖、果糖三种组分旋光性的加和性, 得到溶液体系中不同组分的浓度变化, 进而引导学生学习化学反应级数等动力学知识, 同时利用平

衡体系中各组分的浓度变化探讨蔗糖水解反应的可逆性, 加深学生对热力学动态平衡、化学动力学与热力学的联系等知识的理解。

旋光度具有加和性是日前公认的结论, 但在教材或文献中很少见到蔗糖、葡萄糖、果糖三组分之间浓度和旋光度对应关系的应用实例, 本文根据式(4)以及混合物中旋光度具有加和性的原理, 推导并验证了溶液旋光度与不同组分的关系式:

$$\alpha_t = ([\alpha]_{D\text{蔗糖}}^T c'_{\text{蔗糖}} + [\alpha]_{D\text{葡萄糖}}^T c'_{\text{葡萄糖}} + [\alpha]_{D\text{果糖}}^T c'_{\text{果糖}}) \times l/10 \quad (6)$$

式中 α_t 为 t 时刻体系的旋光度, $c'_{\text{蔗糖}}$ 、 $c'_{\text{葡萄糖}}$ 、 $c'_{\text{果糖}}$ 为 t 时刻体系中各组分的质量浓度, l 为旋光管的长度(本实验中为 20 cm), $[\alpha]_{D\text{蔗糖}}^T$ 、 $[\alpha]_{D\text{葡萄糖}}^T$ 和 $[\alpha]_{D\text{果糖}}^T$ 为不同温度下蔗糖、葡萄糖、果糖的比旋光度(此数据可在实验中利用单组分溶液预先测得)。蔗糖水解过程中, 蔗糖、葡萄糖和果糖的浓度还具有如下关系:

$$c'_{\text{葡萄糖}} = c'_{\text{果糖}} = (c_{0\text{蔗糖}} - c'_{\text{蔗糖}}) \times M_{\text{葡萄糖}}/M_{\text{蔗糖}} \quad (7)$$

式中 $c_{0\text{蔗糖}}$ 为蔗糖的初始质量浓度, 单位为 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $c'_{\text{蔗糖}}$ 为 t 时刻时体系中的蔗糖浓度, $M_{\text{葡萄糖}}$ 为葡萄糖摩尔质量, $M_{\text{蔗糖}}$ 为蔗糖的摩尔质量。

联立式(6)和式(7)即可利用溶液的旋光度得到体系中不同组分的浓度。同时也可以利用体系平衡时的旋光度进一步讨论蔗糖的转化率和蔗糖水解反应的平衡常数。

3 实验过程

3.1 不用温度下蔗糖、葡萄糖、果糖比旋光度的测定

(1) 分别称取 10.0008 g 蔗糖、10.0001 g 葡萄糖和 10.0003 g 果糖, 用去离子水在 250 mL 容量瓶中配置成储备溶液。

(2) 利用旋光仪分别测定 25.0、30.0、35.0、40.0、45.0 °C 下蔗糖、葡萄糖、果糖溶液的旋光度, 并利用公式(4)计算不同温度下蔗糖、葡萄糖、果糖溶液的比旋光度。

3.2 验证“溶液的总旋光度等于各组分旋光度的代数和”

配置葡萄糖:果糖:蔗糖浓度比分别为 1:1:2、1:1:1、1.5:1.5:1、4:4:1 的混合溶液, 分别测量 25.0、30.0、35.0、40.0、45.0 °C 温度下溶液的旋光度, 验证理论计算值的准确性。

3.3 测定蔗糖水解反应不同时刻的旋光度

(1) 分别在 25.0、30.0、35.0、40.0、45.0 °C 温度下, 移取 25 mL 0.0400 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 蔗糖溶液和 25 mL 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液进行蔗糖水解反应实验, 测量溶液旋光度随时间的变化情况。

(2) 根据旋光度的加和性, 计算出体系中各组分浓度的变化, 同时判断不同温度下蔗糖的转化程度。

3.4 测定蔗糖水解平衡时不同温度下的蔗糖转化率

用移液管分别移取 25 mL 蔗糖溶液和 25 mL 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液于一个具塞三角瓶中, 在 60.0 °C 恒温槽中反应 0.5–4.5 h, 取出后静置至室温, 分别测量 25.0、30.0、35.0、40.0、45.0 °C 温度下的溶液旋光度。

4 数据处理

4.1 葡萄糖、果糖、蔗糖的比旋光度的测定

利用配置的蔗糖、葡萄糖、果糖储备溶液, 在已知溶液浓度的情况下, 测定其在不同温度下的旋光度, 利用公式(4)可得到不同温度下蔗糖、葡萄糖、果糖的比旋光度。表 1 为得到的比旋光度结果, 温度对蔗糖、葡萄糖、果糖的比旋光度具有明显的影响, 温度升高, 比旋光度减少。为了进一步验证表 1 中实验数据的准确性, 我们参考《物理学常用数表》中的计算公式, 分别得到了 0.0400 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 蔗糖溶液在 25.0 和 30.0 °C 的比旋光度为 66.34°和 66.21°, 0.0400 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 果糖溶液在 25.0 °C 的比旋

光度为 -89.08° [12]。与《物理学常用数表》中的数据进行比较,表 1 中蔗糖溶液的比旋光度偏差小于 0.5%,果糖溶液的比旋光度偏差小于 2.5%。

表 1 蔗糖、葡萄糖、果糖溶液在不同温度下的比旋光度

组分	$T/^{\circ}\text{C}$	α			$\alpha_{\text{平均值}}$	$[\alpha]_D^{25}$
		1	2	3		
蔗糖	25.0	5.280°	5.288°	5.286°	5.285°	66.060°
	30.0	5.272°	5.274°	5.274°	5.273°	65.918°
	35.0	5.254°	5.252°	5.251°	5.251°	65.664°
	40.0	5.222°	5.248°	5.248°	5.239°	65.602°
	45.0	5.204°	5.204°	5.206°	5.205°	65.052°
葡萄糖	25.0	4.084°	4.070°	4.077°	4.077°	50.959°
	30.0	3.986°	3.988°	3.987°	3.987°	49.834°
	35.0	3.892°	3.900°	3.856°	3.883°	48.530°
	40.0	3.838°	3.840°	3.832°	3.837°	47.955°
	45.0	3.802°	3.806°	3.814°	3.807°	47.588°
果糖	25.0	-7.322°	-7.322°	-7.322°	-7.322°	-91.525°
	30.0	-6.908°	-6.906°	-6.907°	-6.907°	-86.338°
	35.0	-6.698°	-6.694°	-6.680°	-6.691°	-83.633°
	40.0	-6.452°	-6.418°	-6.404°	-6.422°	-80.308°
	45.0	-6.148°	-6.136°	-6.140°	-6.141°	-76.767°

蔗糖、葡萄糖、果糖溶液的浓度都是 $0.0400 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

4.2 验证“溶液的总旋光度等于各组分旋光度的代数和”

蔗糖水解过程中,葡萄糖和果糖的浓度始终是相等的,因此我们在验证溶液旋光度加和性时,利用蔗糖、葡萄糖和果糖的储备溶液分别配置了葡萄糖和果糖浓度不同的不同溶液,表 2 为配置的葡萄糖(或果糖):蔗糖浓度分别为 1:2、1:1、1.5:1 和 4.04:1 混合溶液中各组分的具体浓度。

将表 1 中计算得到的蔗糖、葡萄糖和果糖的比旋光度以及表 2 中各组分的浓度代入式(6)即可得到溶液的理论旋光度。同时,利用实验测得的实际旋光度对计算值进行验证。表 3 和图 1 为四种混合溶液在 25.0、30.0、35.0、40.0、45.0 $^{\circ}\text{C}$ 温度下利用公式(4)计算的旋光度值与溶液实验测定值之间的比较,利用公式(4)得到的理论值与实验值非常接近,这充分验证了公式(4)旋光度加和性的合理性。

4.3 蔗糖水解过程中的蔗糖转化率

分别在 25.0、30.0、35.0、40.0、45.0 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,移取 25 mL $0.0400 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 蔗糖溶液和 25 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液进行蔗糖水解反应实验,测量溶液旋光度随时间的变化情况(表 4)。

表 2 葡萄糖(或果糖):蔗糖浓度比为 1:2、1:1、1.5:1 和 4.04:1 混合溶液的组成

$c_{\text{葡萄糖}} : c_{\text{蔗糖}}$	$c_{\text{蔗糖}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$c_{\text{葡萄糖}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$c_{\text{果糖}}/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
1:2	0.0200	0.0100	0.0100
1:1	0.0100	0.0100	0.0100
1.5:1	0.0100	0.0150	0.0150
4.04:1	0.0044	0.0178	0.0178

表 3 不同温度下混合溶液旋光度加和性的验证

$C_{\text{葡萄糖}} : C_{\text{蔗糖}}$	$\alpha/(\circ)$				
	25.0 °C	30.0 °C	35.0 °C	40.0 °C	45.0 °C
1 : 2 (理论值)	1.831	1.907	1.924	1.977	2.018
1 : 2 (实验值)	1.853	1.889	1.935	1.999	2.038
1 : 2 (偏差%)	1.18	0.94	0.54	1.10	0.96
1 : 1 (理论值)	0.510	0.588	0.611	0.665	0.717
1 : 1 (实验值)	0.512	0.570	0.606	0.651	0.696
1 : 1 (偏差%)	0.36	3.26	0.86	2.18	3.04
1.5 : 1 (理论值)	0.104	0.223	0.260	0.341	0.426
1.5 : 1 (实验值)	0.100	0.230	0.248	0.330	0.408
1.5 : 1 (偏差%)	3.80	3.14	4.91	3.40	4.23
4.04 : 1 (理论值)	-0.863	-0.719	-0.672	-0.574	-0.466
4.04 : 1 (实验值)	-0.865	-0.706	-0.663	-0.590	-0.480
4.04 : 1 (偏差%)	0.26	1.81	1.36	2.50	2.86

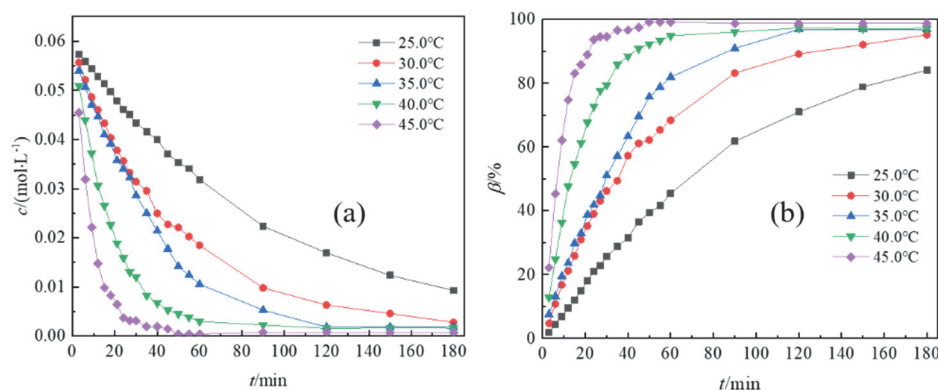


图 1 蔗糖水解过程中蔗糖浓度(a)、转化率(b)随时间的变化

将表 1 中的比旋光度($[\alpha]_{D\text{蔗糖}}^T$ 、 $[\alpha]_{D\text{葡萄糖}}^T$ 和 $[\alpha]_{D\text{果糖}}^T$)、蔗糖初始浓度 $0.0200 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 及表 4 中不同时刻的溶液旋光度代入式(6), 同时联立式(7), 可得到蔗糖水解过程中溶液各组分浓度随时间的变化情况。图 1(a)为蔗糖水解过程中蔗糖浓度的变化情况。反应温度较低时(25.0°C 、 30.0°C), 蔗糖水解速率低, 蔗糖浓度随着反应的进行缓慢降低。反应温度较高时, 蔗糖水解速率加快, 甚至在在实验后期, 35.0°C 、 40.0°C 、 45.0°C 体系中, 蔗糖浓度都出现了较明显的稳定状态。图 1(b)为蔗糖转化率 β 随时间的变化情况。反应温度越高, 蔗糖反应速率越高, 45.0°C 体系中蔗糖转化率最先达到稳定状态, 其次为 40.0°C 体系和 35.0°C 体系。我们还发现这五个体系中的蔗糖都没有达到 100% 的转化。

利用蔗糖水解过程中各组分浓度的变化情况, 可以直接验证蔗糖水解反应级数:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc_{\text{蔗糖}}^n \quad (8)$$

式(8)中忽略了水及酸的变化对反应速率的影响, n 为反应级数。在蔗糖水解反应中, 蔗糖转化率较低时, 更能体现蔗糖水解反应的本质, 因此, 我们取蔗糖转化率低于 50% 时的数据分析蔗糖浓度 c

与反应时间 t 的相互关系。如图 2 所示, 25.0、30.0、35.0、40.0、45.0 °C 条件下 $\ln c$ 与 t 都成正比关系, 即符合 $n = 1$ 一级反应速率方程 $\ln c = -kt + \ln c_0$ 的关系式。因此蔗糖水解反应对于蔗糖来说是一级反应, 蔗糖水解反应速率与蔗糖的浓度成正比。

表 4 不同温度下蔗糖水解反应过程中的旋光度

t/min	$\alpha/(\text{°})$				
	25.0 °C	30.0 °C	35.0 °C	40.0 °C	45.0 °C
3	2.580	2.476	2.372	2.200	1.888
6	2.492	2.270	2.182	1.804	1.144
9	2.404	2.066	1.972	1.424	0.604
12	2.308	1.916	1.832	1.050	0.198
15	2.220	1.756	1.622	0.820	-0.07
18	2.120	1.582	1.518	0.600	-0.158
21	2.012	1.436	1.322	0.388	-0.258
24	1.908	1.308	1.220	0.220	-0.410
27	1.844	1.170	1.118	0.0560	-0.442
30	1.742	1.062	0.910	0.000	-0.442
35	1.636	0.954	0.702	-0.214	-0.508
40	1.538	0.686	0.494	-0.300	-0.508
45	1.364	0.556	0.284	-0.380	-0.534
50	1.262	0.518	0.078	-0.426	-0.590
55	1.186	0.412	-0.026	-0.464	-0.590
60	1.054	0.308	-0.130	-0.512	-0.590
90	0.483	-0.196	-0.434	-0.552	-0.574
120	0.160	-0.400	-0.634	-0.592	-0.574
150	-0.114	-0.500	-0.634	-0.584	-0.574
180	-0.298	-0.606	-0.634	-0.588	-0.574

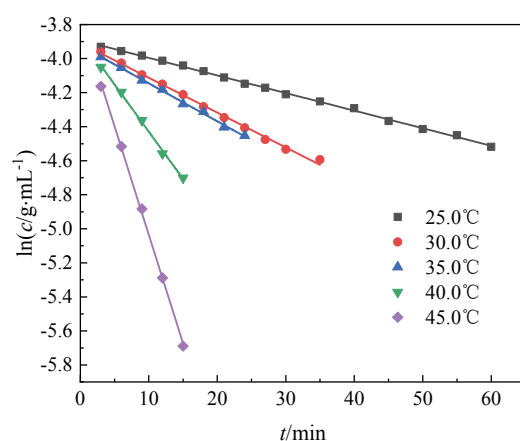
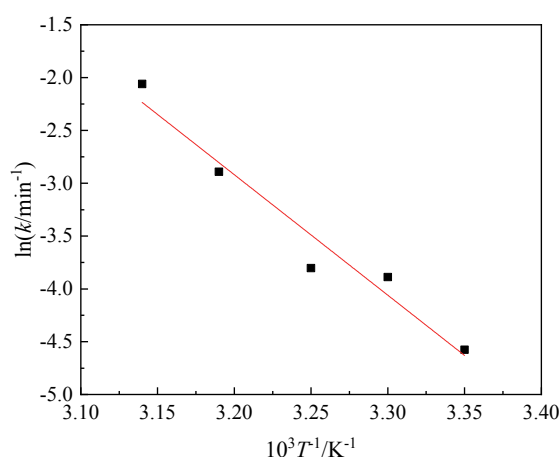
图 2 蔗糖水解过程中 $\ln c_{\text{蔗糖}}$ 与 t 成正比

图 2 中拟合直线的斜率, 即为不同温度下蔗糖水解反应的速率常数 k (表 5)。随着温度的升高, 蔗糖水解反应速率常数不断增大。如图 3 所示, 蔗糖水解反应速率常数随温度的变化符合阿伦尼乌斯公式, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系。

表 5 不同温度下蔗糖水解反应的速率常数

$T/^{\circ}\text{C}$	k/min^{-1}
25.0	0.0103
30.0	0.0205
35.0	0.0223
40.0	0.0555
45.0	0.1275

图 3 蔗糖水解过程中 $\ln k$ 与 $1/T$ 成正比

4.4 反应平衡时蔗糖的转化率和反应平衡常数

在“旋光度法测蔗糖水解反应速率常数”的教学中，大部分教材都认为蔗糖能完全转化为葡萄糖和果糖，但蔗糖水解反应实际上是可逆反应，为什么可逆反应可以近似处理为完全反应，蔗糖水解终点时蔗糖的转化率是多少，温度变化对蔗糖水解反应平衡的影响如何，一直困扰着本实验的教学工作，也未见相关文献报道。利用表 1 中的比旋光度数据结合水解反应终点时的旋光度，可以对蔗糖水解反应的平衡终点进行分析，探讨蔗糖水解的可逆性、温度对平衡终点的影响等问题。

在当前的实验教学中，反应终点的旋光度 α_{∞} 是由蔗糖水解溶液在 60.0°C 条件下反应 0.5 h 后得到的。为了保证蔗糖反应达到最终的水解平衡，我们采用相同的方法探讨了蔗糖水解溶液在不同水解时间(60.0 $^{\circ}\text{C}$ 下水解 0.5、1.5 和 4.5 h)的平衡状态，将不同反应时间的蔗糖反应溶液冷却至室温，再在不同温度下测定相应的 α_{∞} 。将蔗糖、葡萄糖和果糖的比旋光度($[\alpha]_{D}^T$ 蔗糖、 $[\alpha]_{D}^T$ 葡萄糖和 $[\alpha]_{D}^T$ 果糖)、蔗糖初始浓度 $0.0200 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和测得的 α_{∞} 代入式(6)，同时联立式(7)获得反应平衡时的蔗糖浓度。利用水解平衡时蔗糖、葡萄糖和果糖的摩尔浓度可计算蔗糖水解反应的经验平衡常数：

$$K_c = \frac{c_{\text{葡萄糖}} \times c_{\text{果糖}}}{c_{\text{蔗糖}}} \quad (9)$$

为了避免室温及较高温度对实验结果的影响，我们只比较了蔗糖在 30.0、35.0 和 40.0 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的水解平衡状态。表 6、表 7 和表 8 分别显示了 60.0 $^{\circ}\text{C}$ 下蔗糖水解 0.5、1.5 和 4.5 h 后体系冷却至不同温度下的平衡状态。以表 6 为例进行分析，反应终点时蔗糖并没有完全转化为葡萄糖和果糖，仍有 2% 左右的蔗糖存在。温度对蔗糖水解终点具有较大的影响，随着温度升高，体系中蔗糖浓度不断增加，蔗糖转化率降低，水解平衡向逆反应方向移动，蔗糖水解的经验平衡常数不断降低，这与 Goldberg 等^[13]证明的蔗糖水解属于放热反应相一致。虽然蔗糖水解反应为可逆反应，但蔗糖水解反应程度比较高，蔗糖水解平衡时，蔗糖的转化率 β 在 98% 左右，因此在实验教学中可以直接将蔗糖水解反应近似为完全反应。另外，对比表 6、表 7 和表 8，我们发现 60.0 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 0.5 h 和反

应 4.5 h 所得到的蔗糖转化率基本相同, 这表明实际教学中用 60.0 °C 条件下反应 0.5 h 的蔗糖水解溶液进行蔗糖平衡终点的分析检测是完全合理的。

表 6 蔗糖溶液 60.0 °C 下反应 0.5 h 的蔗糖浓度及蔗糖转化率

$T/^\circ\text{C}$	$\alpha_x/^\circ$	$10^3 c_{\text{蔗糖}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10^3 c_{\text{葡萄糖}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\beta/\%$	$K_c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
30.0	-0.734	0.590	57.843	98.99	5.668
35.0	-0.668	1.223	57.205	97.90	2.676
40.0	-0.606	1.318	57.111	97.74	2.475

β 为蔗糖转化率

表 7 蔗糖溶液 60.0 °C 下反应 1.5 h 的蔗糖浓度及蔗糖转化率

$T/^\circ\text{C}$	$\alpha_x/^\circ$	$10^3 c_{\text{蔗糖}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10^3 c_{\text{葡萄糖}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\beta/\%$	$K_c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
30.0	-0.722	0.796	57.632	98.64	4.172
35.0	-0.666	1.267	57.162	97.83	2.581
40.0	-0.606	1.318	57.111	97.74	2.475

表 8 蔗糖溶液 60.0 °C 下反应 4.5 h 的蔗糖浓度及蔗糖转化率

$T/^\circ\text{C}$	$\alpha_x/^\circ$	$10^3 c_{\text{蔗糖}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$10^3 c_{\text{葡萄糖}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\beta/\%$	$K_c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
30.0	-0.708	1.036	57.392	98.23	3.178
35.0	-0.650	1.537	56.891	97.37	2.106
40.0	-0.595	1.521	56.907	97.40	2.129

为了进一步验证蔗糖水解反应为可逆反应, 我们将 10 mL 0.02 g·mL⁻¹ 果糖、10 mL 0.02 g·mL⁻¹ 葡萄糖与 20 mL 2 mol·mL⁻¹ 盐酸溶液混合, 在 40.0 °C 条件下对体系旋光度进行分析。结果发现, 体系旋光度在 8 min 内迅速由 -0.618° 增大为 -0.584° 并保持稳定。利用表 1 中 40.0 °C 时各组分的比旋光度 ($[\alpha]_{D\text{蔗糖}}^T$ 、 $[\alpha]_{D\text{葡萄糖}}^T$ 和 $[\alpha]_{D\text{果糖}}^T$)、果糖和葡萄糖初始浓度 0.0100 g·mL⁻¹ 及体系稳定时的溶液旋光度 -0.584° 可求得体系平衡时生成的蔗糖为 3.80×10^{-4} g·mL⁻¹。这充分表明蔗糖水解反应为可逆反应。

5 结语

本文对《旋光度法测蔗糖水解反应速率常数》实验进行了深入讨论, 测定了葡萄糖、果糖和蔗糖在 25.0、30.0、35.0 和 45.0 °C 时的比旋光度, 验证了溶液总旋光度等于各组分旋光度的代数和。同时利用溶液旋光度的加和性原理分析了蔗糖水解反应中溶液各组分的浓度变化, 证明了教学实验中将蔗糖水解反应近似为一级反应的正确性。另外, 对蔗糖水解反应终点进行分析, 确定了溶液中蔗糖的剩余浓度, 同时分析了温度对蔗糖转化率、反应平衡常数的影响, 验证了蔗糖水解反应的可逆性, 分析了当前实验教学中将蔗糖水解反应近似处理为完全反应的原因, 拓展了蔗糖水解实验的教学内容, 加深了学生对旋光度、化学反应级数、热力学动态平衡等知识的理解。

参 考 文 献

- [1] 梁敏, 邹东恢, 赵桦萍. 高师理科学刊, 2002, 22 (3), 83.
- [2] 施民梅, 于庆水. 沧州师范专科学校学报, 2003, 19 (4), 38.
- [3] 周华峰, 侯纯明, 张丽清, 姚淑华, 王雅静. 辽宁化工, 2005, 34 (5), 200.
- [4] 金玉杰, 白晓春. 兰州石化职业技术学院学报, 2004, 4 (4), 36.

- [5] 周从山, 杨涛, 张建策. 大学化学, **2008**, 23 (4), 55.
- [6] 艾佑宏, 吴慧敏, 吴琼. 化学研究, **2007**, 18, 80.
- [7] 王勤. 广西科技师范学院学报, **2016**, 31, 139.
- [8] 殷悦, 洪琴, 孙凯铖, 王奇, 张海鹏, 张增侠, 钱彬, 王旭涛, 濮亚敏, 胡俊逸, 等. 当代化工, **2018**, 47, 256.
- [9] 赵金和, 兰翠玲, 苏钦芳, 蒋悦夏, 陈华妮. 应用化工, **2013**, 42 (12), 2191.
- [10] 周崇松, 郭纤, 曾凡花, 邓斌. 山东化工, **2017**, 46, 148.
- [11] 顾月姝, 宋淑娥. 基础化学实验(III). 北京: 化学工业出版社, **2017**, No. 144.
- [12] 饭田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷宽夫, 泽田正三. 物理学常用数表. 张质贤等译, 北京: 科学出版社, 1979: 127.
- [13] Goldberg, R. N.; Tewari, Y.; Ahluwalia, J. C. *J. Biol. Chem.* **1989**, 264 (17), 9901.