



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΙΙΙ
ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ
ΟΠΤΙΚΗ ΠΟΛΩΣΙΜΕΤΡΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

54124 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΟΠΤΙΚΗ ΠΟΛΩΣΙΜΕΤΡΙΑ

ΓΕΝΙΚΑ

Μερικές ουσίες έχουν την ιδιότητα να στρέφουν το επίπεδο πολώσεως πολωμένης φωτεινής ακτινοβολίας, όταν η τελευταία περνά μέσα από αυτές. Η στροφή αυτή του επιπέδου πολώσεως λέγεται οπτική περιστροφή, οι ουσίες **οπτικά ενεργές**, και η μελέτη της δράσης αυτής μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για την μοριακή δομή. Εκείνες οι ουσίες που στρέφουν το επίπεδο πολώσεως δεξιά (κοιτάζοντας την ακτινοβολία που πέφτει στον παρατηρητή) καλούνται **δεξιόστροφες** και η γωνία στροφής είναι **θετική**. Αντίθετα, εκείνες που στρέφουν το επίπεδο αριστερά ονομάζονται **αριστερόστροφες** και η γωνία στροφής έχει **αρνητική** τιμή. Τα ισομερή που έχουν ίδιες όλες τις φυσικές τους ιδιότητες εκτός από την οπτική δραστηριότητα λέγεται ότι παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια.

Η οπτική ισομέρεια παρατηρείται εάν το μόριο είναι δισυμμετρικό ώστε να μην ταυτίζεται με το είδωλο του. Η παρουσία στο μόριο ενός ασύμμετρου ατόμου άνθρακα (είναι εκείνο που έχει τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες) οδηγεί σε μια τέτοια δομή, η οποία και είναι η πιο συνηθισμένη αλλά όχι η μοναδική αιτία οπτικής δραστηριότητας, μια και ανόργανες ουσίες έχουν βρεθεί σε δύο ισομερείς μορφές. Η απαραίτητη συνθήκη εμφάνισης οπτικής ισομέρειας είναι η απουσία στοιχείων συμμετρίας, επιπέδου ή κέντρου συμμετρίας. Έτσι το d- και l-τρογικό οξύ δεν έχουν επίπεδο ή κέντρο συμμετρίας και είναι οπτικά ενεργά. Αντίθετα, το μεσοτρογικό οξύ έχει επίπεδο συμμετρίας και είναι οπτικά ανενεργό.

Το μέγεθος της οπτικής στροφής, που προκαλείται από μια ουσία, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως, το μήκος της διαδρομής που κάνει το φως, το μήκος κύματός του, τη θερμοκρασία, τη φύση του διαλύτη και από τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας. Η εξάρτηση αυτή δίνεται από τη σχέση (1)

$$\alpha = [\alpha]_D^t \frac{lc}{100} \quad (1)$$

όπου α η γωνία στροφής του επιπέδου πολώσεως (σε μοίρες), l το μήκος της διαδρομής του φωτός (σε dm), c η συγκέντρωση της οπτικά ενεργής ουσίας στο

διάλυμα (%w/v). Ο συντελεστής αναλογίας $[\alpha]_{\lambda}^t$ λέγεται ειδική στροφοική ικανότητα και εξαρτάται από τη φύση της οπτικά ενεργής ουσίας, από τη θερμοκρασία (t) και το μήκος κύματος (λ) του μονοχρωματικού φωτός που χρησιμοποιείται. Η ειδική στροφοική ικανότητα δίνει την γωνία στροφής για διάλυμα της οπτικά ενεργής ουσίας με συγκέντρωση 1 gr/cm^3 και πάχος στοιβάδας 1 dm . Συνήθως δίνεται σε μοίρες για την ράβδωση D του νατρίου. Η σχέση (1) προϋποθέτει ότι ο διαλύτης δεν έχει καμία δράση στο επίπεδο του πολωμένου φωτός και ότι όλες οι στροφές μελετούνται στον ίδιο διαλύτη. Στο παράρτημα στο τέλος δίνονται μερικές τιμές της ειδικής στροφοικής ικανότητας για διάφορες ουσίες.

Εάν η συγκέντρωση της οπτικά ενεργής ουσίας εκφράζεται σε mol/l (C_M), τότε η γωνία στροφής υπολογίζεται από τη σχέση

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \frac{l C_M M}{1000} \quad (2)$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος της οπτικά ενεργής ουσίας.

Χρησιμοποιείται επίσης συχνά και η έννοια της μοριακής στροφοικής ικανότητας $[M]_{\lambda}^t$ η οποία δίνεται από τη σχέση

$$[M]_{\lambda}^t = \frac{[\alpha]_{\lambda}^t M}{100} \quad (3)$$

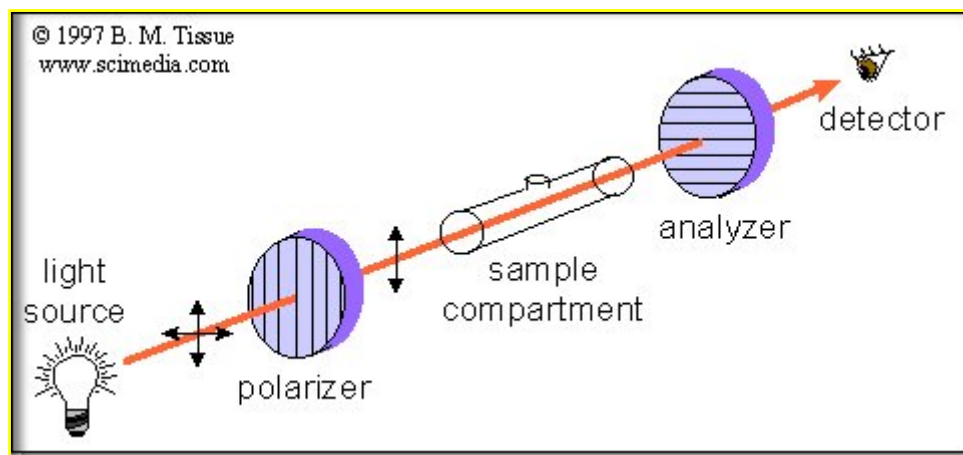
Οπότε η σχέση (2) γίνεται

$$\alpha = [M]_{\lambda}^t \frac{l C}{100} \quad (4)$$

Για τη μέτρηση της γωνίας στροφής του επιπέδου του πολωμένου φωτός χρησιμοποιούνται τα πολωσίμετρα (Σχήμα 1). Η αρχή λειτουργίας των πολωσιμέτρων δίνεται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 1. Οπτικό πολωσίμετρο



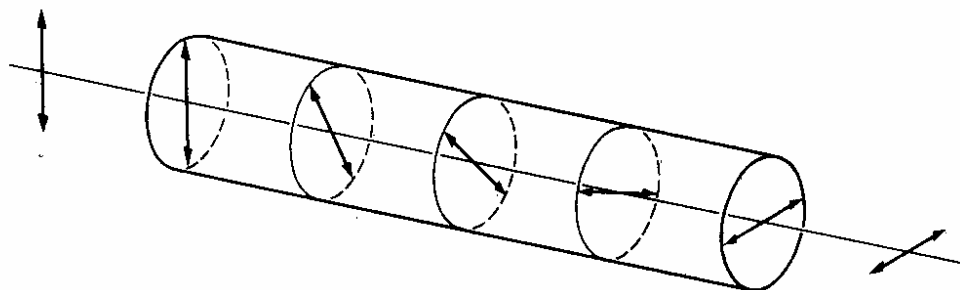
Σχήμα 2. Σχηματική παράσταση πολωσιμέτρου. Κατά σειρά: Πηγή φωτός με δονήσεις του σε όλα τα επίπεδα. Πολωτής. Μονοχρωματικό και πολωμένο φως (δόνηση σε ένα επίπεδο) πριν περάσει από τον σωλήνα του πολωσιμέτρου. Σωλήνας πολωσιμέτρου με το δείγμα όπου και γίνεται η στροφή του επιπέδου πολώσεως του φωτός. Αναλυτής σε κάθετη θέση με το εισερχόμενο πολωμένο φως. Μάτι παρατηρητή ή ανιχνευτής.

Ένα πολωσίμετρο αποτελείται από μια μονοχρωματική πηγή ακτινοβολίας, ένα πολωτή για να παρέχει την πολωμένη ακτινοβολία και είναι σταθερός, ένα σωλήνα που περιέχει την ουσία ή το διάλυμα που πρόκειται να μελετηθεί, έναν

αναλυτή, που έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται, και έναν ανιχνευτή για τη διερεύνηση της ακτινοβολίας που περνάει από τον αναλυτή.

Η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι η λυχνία ατμών νατρίου, που είναι πηγή με μεγάλη ένταση και μεγάλη σταθερότητα και δίνει μονοχρωματικό φως με μήκος κύματος 5990\AA . Το φως θεωρούμενο σαν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προϋποθέτει την διάδοση δύο κυμαινόμενων πεδίων, του ηλεκτρικού και του μαγνητικού. Τα επίπεδα δόνησεως των διανυσμάτων των δύο πεδίων είναι πάντοτε κάθετα μεταξύ τους. Ο πολωτής που χρησιμοποιείται είναι ένα πρίσμα Nicol. Μετά από το πρίσμα αυτό έχουμε μονοχρωματικό και πολωμένο φως. Ο αναλυτής είναι επίσης ένα πρίσμα Nicol, ο οποίος όταν τοποθετείται κάθετα ως προς το πρώτο πρίσμα δεν επιτρέπει να περάσει καθόλου το φως, εάν στον σωλήνα υπάρχει ουσία που δεν είναι οπτικά ενεργή. Εάν στο σωλήνα τοποθετηθεί ουσία ικανή να στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός, τότε το φως θα περάσει μέσα από τον αναλυτή. Η γωνία κατά την οποία πρέπει να στραφεί ο αναλυτής ώστε να μην περνάει πάλι το φως είναι η γωνία στροφής α .

Οι σωλήνες που χρησιμοποιούνται έχουν συνήθως μήκος 10 ή 20 cm (το 1 στην σχέση (1) όπου $1\text{ dm}=10\text{ cm}$), και καλύπτονται και από τα δύο άκρα τους με



Σχήμα 3.

παράλληλα γυάλινα πλακίδια που συγκρατούνται στην θέση τους με βιδωτά καπάκια. Στο σχήμα 3 δίνεται η επίδραση του μήκους του σωλήνα πολωσιμέτρου στη γωνία στροφής. Όσο περισσότερο το μήκος του σωλήνα τόσο μεγαλύτερη και η γωνία στροφής. Τα πλακίδια πρέπει να είναι κάθετα στη διεύθυνση διάδοσης του φωτός ώστε να εμποδιστεί η ελάττωση της έντασης του φωτός που πέφτει στον αναλυτή. Με γέμισμα του σωλήνα με νερό, οπότε και το οπτικό πεδίο είναι σκοτεινό, ελέγχεται το μηδέν της κλίμακας του οργάνου. Αν σε αυτό δεν εμφανίζεται η εικόνα της "ελάχιστης φωτεινότητας" στρέφουμε λίγο τον αναλυτή ώστε να εμφανιστεί. Τότε

σημειώνουμε τη γωνία στροφής του αναλυτή και τη χρησιμοποιούμε σαν διόρθωση για τις υπόλοιπες μετρήσεις. Επίσης το διάλυμα πρέπει να είναι διαυγές και οι φυσαλίδες του αέρα που είναι ενδεχόμενο να δημιουργηθούν κατά την διάρκεια της πληρώσεως του σωλήνα πρέπει να περιμένουμε να απομακρυνθούν τοποθετώντας τον σωλήνα σε κάθετη θέση και ανοικτό από το επάνω άκρο. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται είναι το μάτι του παρατηρητή μέσα από προσοφθάλμιο σύστημα φακών, το οποίο και ρυθμίζεται ώστε το οπτικό πεδίο να είναι απόλυτα ευκρινές.

Επειδή κατά την διάρκεια των μετρήσεων είναι δύσκολος ο ακριβής προσδιορισμός της θέσης της τέλει απόσβεσης, χρησιμοποιείται η διάταξη της μισής σκιάς η οποία μετατρέπει την πλήρη εξουδετέρωση των διασταυρούμενων πρισμάτων Nicol σε ίσο φωτισμό δύο γειτονικών οπτικών πεδίων. Αυτό γίνεται με την προσθήκη δύο μικρών πρισμάτων (πρίσματα Lippich) που τοποθετούνται αμέσως μετά τον πολωτή και είναι ενσωματωμένα μέσα στο πολωσίμετρο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Προσδιορισμός της ειδικής στροφικής ικανότητας οπτικά ενεργής ουσίας και εύρεση της συγκεντρώσεως της στο διάλυμα.

Σύμφωνα με την σχέση (1) η γωνία στροφής του επιπέδου πολώσεως του φωτός α , είναι γραμμική εξάρτηση της συγκεντρώσεως της οπτικά ενεργής ουσίας στο διάλυμα. Αν ξέρουμε την ειδική στροφική ικανότητα, μπορούμε να βρούμε την άγνωστη συγκέντρωση της ουσίας αν μετρήσουμε με τις ίδιες συνθήκες την γωνία στροφής του διαλύματος.

Ελέγχουμε πρώτα το μηδέν της κλίμακας του οργάνου (χωρίς το σωλήνα του πολωσιμέτρου, ή με το σωλήνα κενό ή γεμάτο με νερό). Στην συνέχεια παρασκευάζουμε σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml διαλύματα καλαμοσάκχαρου διαφόρων περιεκτικοτήτων %w/v και μετρούμε τη γωνία στροφής των διαλυμάτων αυτών. Κατόπιν φέρνουμε σε διάγραμμα α -c τις τιμές αυτές, δημιουργούμε δηλαδή μια καμπύλη αναφοράς. Το διάγραμμα είναι ευθεία που περνά από την αρχή των αξόνων. Από την κλίση της ευθείας αυτής μπορούμε να προσδιορίσουμε την ειδική στροφική ικανότητα του καλαμοσάκχαρου, αφού το μήκος της κυψέλης είναι γνωστό.

Χρησιμοποιώντας τη σχέση (1) μπορούμε να υπολογίσουμε την άγνωστη συγκέντρωση ενός υδατικού διαλύματος καλαμοσάκχαρου, μετρώντας την γωνία

στροφής του, αφού η ειδική στροφική ικανότητα του καλαμοσάκχαρου είναι γνωστή. Επίσης η άγνωστη συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου προκύπτει γραφικά από την καμπύλη αναφοράς.

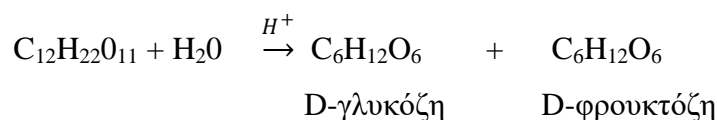
Εάν η οπτικά ενεργή ουσία είναι καλαμοσάκχαρο τότε η μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού των διαλυμάτων λέγεται σακχαρομετρία. Σε κλίμακα ρουτίνας που υπάρχει η καμπύλη αναφοράς στο όργανο, με απλή μέτρηση της γωνίας στροφής δίνεται απευθείας η εκατοστιαία περιεκτικότητα του διαλύματος σε καλαμοσάκχαρο.

2. Παρακολούθηση της κινητικής αντιδράσεων πολωσιμετρικά

Η μέθοδος της οπτικής πολωσιμετρίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση της κινητικής αντιδράσεων, στις οποίες συμμετέχουν οπτικά ενεργές ουσίες. Όταν υπάρχουν οπτικά ενεργές ουσίες, στα αντιδρώντα ή στα προϊόντα, τότε η μεταβολή της συγκέντρωσής τους με τον χρόνο έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της γωνίας στροφής. Η παρακολούθηση επομένως της μεταβολής της γωνίας στροφής με τον χρόνο δίνει πληροφορίες για την μεταβολή της συγκέντρωσης με τον χρόνο αφού η γωνία στροφής είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης.

Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατή η παρακολούθηση της κινητικής της υδρολύσεως διαφόρων οπτικά ενεργών ουσιών όπως εστέρων, ακεταλών, γλυκοζιτών, σακχάρων κλπ. Επειδή οι υδρολύσεις αυτές καταλύονται από ιόντα υδρογόνου η σταθερά ταχύτητας υδρολύσεως εξαρτάται από το pH.

Το καλαμοσάκχαρο είναι οπτικά ενεργή ουσία που υδρολύεται προς γλυκόζη και φρουκτόζη, που επίσης είναι οπτικά ενεργές ουσίες, σύμφωνα με την αντίδραση



Η αντίδραση αυτή λέγεται **ιμβερτοποίηση** και το ισομοριακό μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης ιμβερτοσάκχαρο. Το καλαμοσάκχαρο στρέφει το επίπεδο του μονοχρωματικού πολωμένου φωτός προς τα δεξιά, η D-γλυκόζη δεξιά και η D-φρουκτόζη αριστερά. Το ιμβερτοσάκχαρο στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός αριστερά, έχει δηλαδή αρνητική γωνία στροφής επειδή η ειδική γωνία στροφής της

φρουκτόζης είναι σε απόλυτη τιμή μεγαλύτερη της ειδικής γωνίας στροφής της γλυκόζης. Στην αρχή επομένως της αντίδρασης που υπάρχει μόνον το καλαμοσάκχαρο η γωνία στροφής είναι θετική, και η τιμή της εξαρτάται από την συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου, ενώ όσο προχωρά η υδρόλυση αυτή ελαττώνεται, μηδενίζεται και τελικά παίρνει αρνητική τιμή. Την αντίδραση αυτή επομένως μπορούμε να την παρακολουθήσουμε τοποθετώντας το μίγμα που αντιδρά μέσα στον σωλήνα του πολωσιμέτρου και μετρώντας την μεταβολή της γωνίας στροφής με τον χρόνο σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

Η αντίδραση της ιμβερτοποίησης του καλαμοσακχάρου είναι μία **διμοριακή** αντίδραση. Επειδή η ποσότητα του νερού είναι πολύ μεγαλύτερη από την ποσότητα του καλαμοσακχάρου θεωρείται ότι αυτή δεν μεταβάλλεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η διμοριακή αυτή αντίδραση είναι επομένως από κινητικής πλευράς **1^{ης} τάξης**, είναι δηλαδή μια **ψευδομονομοριακή** αντίδραση.

Ο νόμος της ταχύτητας για τις αντιδράσεις πρώτης τάξης δίνεται από την σχέση

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = kdt \quad (3)$$

και ολοκληρώνοντας

$$\int -\frac{d[A]}{[A]} = \int kdt + \text{σταθ.}$$

$$\text{Οπότε} \quad -\ln[A] = kt + \text{σταθ.} \quad (4)$$

για χρόνο $t=0$ η σταθερά παίρνει την τιμή $-\ln[A]_0$ όπου $[A]_0$ και $[A]$ οι συγκεντρώσεις του καλαμοσακχάρου που υπάρχει σε χρόνο $t=0$ και χρονική στιγμή t αντίστοιχα. Αντικαθιστώντας την τιμή της σταθεράς στην εξίσωση (4) προκύπτει

$$-\ln[A] = kt - \ln[A]_0 \quad (5)$$

οπότε

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (6)$$

Σε χρόνο $t=0$ υπάρχει μόνο το καλαμοσάκχαρο και έστω ότι η γωνία στροφής είναι α_0 . Σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t συνυπάρχει το καλαμοσάκχαρο, η γλυκόζη και η φρουκτόζη και έστω ότι η γωνία στροφής είναι α_t . Η τιμή της γωνίας στροφής α_t

εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των τριών οπτικά ενεργών ουσιών και δίνεται από τη σχέση

$$\alpha_t = \alpha_{\kappa(t)} + \alpha_{\gamma(t)} + \alpha_{\varphi(t)} \quad (7)$$

όπου $\alpha_{\kappa(t)}$, $\alpha_{\gamma(t)}$, $\alpha_{\varphi(t)}$ οι γωνίες στροφής σε χρονική στιγμή t του καλαμοσακχάρου, της γλυκόζης και της φρουκτόζης αντίστοιχα. Όταν έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση, έστω σε χρόνο άπειρο, τότε έστω η γωνία στροφής, η οποία είναι αρνητική, είναι α_{∞} . Αυτή εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των δύο οπτικά ενεργών ουσιών, της γλυκόζης και της φρουκτόζης, και δίνεται από τη σχέση

$$\alpha_{\infty} = \alpha_{\gamma(\infty)} + \alpha_{\varphi(\infty)} \quad (8)$$

όπου $\alpha_{\gamma(\infty)}$, $\alpha_{\varphi(\infty)}$ οι γωνίες στροφής σε χρόνο άπειρο της γλυκόζης και της φρουκτόζης αντίστοιχα.

Η διαφορά $\alpha_0 - \alpha_{\infty}$ είναι μέτρο της αρχικής συγκεντρώσεως του καλαμοσακχάρου C_0 , ενώ η διαφορά $\alpha_0 - \alpha_t$ είναι μέτρο της συγκεντρώσεως του καλαμοσακχάρου C_t που υπάρχει σε χρόνο t και δεν έχει υδρολυθεί. Επομένως η σχέση (2) γίνεται

$$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} = kt \quad (9)$$

Η σχέση αυτή αποτελεί τη διαμορφωμένη εξίσωση της κινητικής υδρόλυσης του καλαμοσακχάρου. Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι η παράσταση $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$ είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, οπότε από διάγραμμα μεταβολής της παράστασης αυτής με τον χρόνο προκύπτει ευθεία και η κλίση της ευθείας είναι η σταθερά ταχύτητας υδρόλυσεως.

Για τον πειραματικό προσδιορισμό της ειδικής ταχύτητας υδρόλυσεως του καλαμοσακχάρου k , παρασκευάζονται τρία διαλύματα καλαμοσακχάρου των 100 ml ίδιας συγκέντρωσης (πχ. 10%w/v).

1. Το πρώτο διάλυμα περιέχει μόνο καλαμοσάκχαρο και νερό (για τον υπολογισμό του α_0).
2. Το δεύτερο διάλυμα περιέχει καλαμοσάκχαρο σε ορισμένη συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος (πχ. 1,5 M HCl) (για τον υπολογισμό των α_i).
3. Το τρίτο διάλυμα περιέχει καλαμοσάκχαρο σε 5 M HCl (για τον υπολογισμό του α_∞).

Το πρώτο διάλυμα παρασκευάζεται προσθέτοντας το καλαμοσάκχαρο στην ογκομετρική μαζί με ποσότητα νερού, περίπου 50 ml. Όταν διαλυθεί μετά από ανάδευση το καλαμοσάκχαρο τότε προσθέτουμε το υπόλοιπο νερό μέχρι τη χαραγή και το διάλυμα μεταφέρεται στον σωλήνα του πολωσιμέτρου, για να μετρηθεί η γωνία στροφής, που είναι το α_0 . Σε υδατικά διαλύματα το καλαμοσάκχαρο πρακτικά δεν υδρολύεται οπότε η γωνία στροφής δεν μεταβάλλεται με τον χρόνο.

Το δεύτερο διάλυμα παρασκευάζεται με τον ίδιο τρόπο όπως και προηγουμένως προσθέτοντας το καλαμοσάκχαρο στην ογκομετρική μαζί με ποσότητα νερού, περίπου 50 ml. Όταν αυτό διαλυθεί πλήρως με ανάδευση προστίθεται από πυκνό διάλυμα 5 M HCl η ποσότητα που χρειάζεται για να έχουμε την επιθυμητή τελική συγκέντρωση οξέος και στη συνέχεια νερό μέχρι την χαραγή. Ο χρόνος έναρξης της αντίδρασης είναι ο χρόνος προσθήκης του οξέος ο οποίος και σημειώνεται και είναι $t=0$. Το διάλυμα προστίθεται στον σωλήνα του πολωσιμέτρου όπου και παραμένει για όλη τη διάρκεια του πειράματος. Σε διάφορους χρόνους, 3,5,8,10,12, 15,20,25,30 και 35 min μετράμε την γωνία στροφής η οποία είναι το α_i .

Το τρίτο διάλυμα παρασκευάζεται διαλύοντας το καλαμοσάκχαρο σε περίπου 50 ml 5 M HCl. Μετά την πλήρη διάλυση με ανάδευση προστίθεται το υπόλοιπο οξύ μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα αυτό προστίθεται στον σωλήνα του πολωσιμέτρου, αφού έχουν ολοκληρωθεί οι μετρήσεις για την μέτρηση του α_i με το δεύτερο διάλυμα. Ο χρόνος που μεσολαβεί από την παρασκευή του διαλύματος μέχρι την μέτρηση, που είναι περίπου 2 ώρες, είναι αρκετός για την πλήρη υδρόλυση του καλαμοσακχάρου, οπότε η γωνία που μετράται είναι η α_∞ .

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Τα πειραματικά αποτελέσματα φέρονται σε πίνακα της μορφής

α/α	t (min)	$\alpha_t (^{\circ})$	$\alpha_t - \alpha_{\infty} (^{\circ})$	$\frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$	$\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$

Από τις τιμές του πίνακα γίνεται το διάγραμμα $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$, t. Η κλίση του διαγράμματος είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης k.

Μελέτη της επίδρασης του pH στην σταθερά ταχύτητας ιμβερτοποίησης του καλαμοσακχάρου.

Για την μελέτη της επίδρασης του pH στην σταθερά ταχύτητας ιμβερτοποίησης του καλαμοσακχάρου επαναλαμβάνεται η παραπάνω πειραματική διαδικασία με την παρασκευή του δεύτερου διαλύματος. Η συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου παραμένει σταθερή και αλλάζει μόνο η συγκέντρωση του HCl. Παρακολουθείται η κινητική σε διαφορετικές συγκεντρώσεις HCl, δηλαδή διαφορετικά pH, και από τις κλίσεις των διαγραμμάτων $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$, t υπολογίζονται οι k. Στη συνέχεια γίνεται το διάγραμμα μεταβολής του k με το pH.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. Παραγωγή της διαμορφωμένης εξίσωσης της κινητικής της υμμερτοποίησης του καλαμοσακχάρου.

Η γωνία στροφής του επιπέδου πολώσεως του ευθύγραμμο πολωμένου φωτός είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση του διαλύματος σε οπτικά ενεργό ουσία σύμφωνα με τη σχέση (2)

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^t \frac{l C_M M}{1000}$$

όπου M = μοριακό βάρος της διαλυμένης οπτικά ενεργής ουσίας.

C_M = συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L.

l = μήκος σωλήνα πολωσιμέτρου σε dm.

$[\alpha]_{\lambda}^t$ = ειδική στροφική ικανότητα.

Αντικαθιστώντας το $[\alpha]_{\lambda}^t$ με $[\alpha]$, τη χρονική στιγμή $t=0$ έχουμε μόνο καλαμοσάκχαρο, και η γωνία στροφής του διαλύματος είναι:

$$\alpha_o = [\alpha]_{\kappa} \frac{l C_o M_{\kappa}}{1000}$$

Μετά από χρόνο t η συγκέντρωση του καλαμοσακχάρου θα έχει ελαττωθεί κατά x και θα έχουν σχηματισθεί γλυκόζη και φρουκτόζη συγκέντρωσης x . Έτσι, η γωνία στροφής του διαλύματος θα είναι

$$\begin{aligned} \alpha_t &= \alpha_{\kappa(t)} + \alpha_{\gamma(t)} + \alpha_{\phi(t)} \\ \text{ή } \alpha_t &= [\alpha]_{\kappa} \frac{l C_{\kappa(t)} M_{\kappa}}{1000} + [\alpha]_{\gamma} \frac{l C_{\gamma(t)} M_{\gamma}}{1000} + [\alpha]_{\phi} \frac{l C_{\phi(t)} M_{\phi}}{1000} = \\ &= [\alpha]_{\kappa} \frac{l(C_o - x) M_{\kappa}}{1000} + [\alpha]_{\gamma} \frac{l x M_{\gamma}}{1000} + [\alpha]_{\phi} \frac{l x M_{\phi}}{1000} = \\ &= \frac{l}{1000} \left[[\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} (C_o - x) + [\alpha]_{\gamma} M_{\gamma} x + [\alpha]_{\phi} M_{\phi} x \right] = \\ &= \frac{l}{1000} \left[[\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} C_o - [\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} x + [\alpha]_{\gamma} M_{\gamma} x + [\alpha]_{\phi} M_{\phi} x \right] = \end{aligned}$$

$$= \frac{l}{1000} \left[[\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} C_o + x([\alpha]_{\gamma} M_{\gamma} + [\alpha]_{\phi} M_{\phi}) - [\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} \right]$$

Επειδή η παράσταση μέσα στην παρένθεση μετά το x είναι σταθερή μπορούμε να τη συμβολίσουμε με K, οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \alpha_t &= \frac{l}{1000} \left[[\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} C_o + x K \right] = \\ &= \frac{l}{1000} [\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} C_o + \frac{l}{1000} x K \end{aligned}$$

Επειδή $\alpha_o = \frac{l}{1000} [\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} C_o$ έχουμε,

$$\begin{aligned} \alpha_t &= \alpha_o + \frac{l}{1000} x K \\ \text{οπότε } x &= (\alpha_t - \alpha_o) \frac{1000}{Kl} \end{aligned} \quad (10)$$

Μετά το πέρας της υδρόλυσης το καλαμοσάκχαρο θα έχει μετατραπεί πλήρως σε γλυκόζη και φρουκτόζη. Επομένως, οι τελικές συγκεντρώσεις της γλυκόζης και της φρουκτόζης θα είναι ίσες με την αρχική συγκέντρωση C_o του καλαμοσακχάρου και η γωνία στροφής του διαλύματος θα είναι α_{∞} ,

$$\alpha_{\infty} = [\alpha]_{\gamma} \frac{l M_{\gamma} C_o}{1000} + [\alpha]_{\phi} \frac{l M_{\phi} C_o}{1000}$$

Από τη γωνία α_{∞} αφαιρούμε την α_o

$$\begin{aligned} \alpha_{\infty} - \alpha_o &= [\alpha]_{\gamma} \frac{l M_{\gamma} C_o}{1000} + [\alpha]_{\phi} \frac{l M_{\phi} C_o}{1000} - [\alpha]_{\kappa} \frac{l C_o M_{\kappa}}{1000} = \\ &= \frac{l C_o}{1000} \left[[\alpha]_{\gamma} M_{\gamma} + [\alpha]_{\phi} M_{\phi} - [\alpha]_{\kappa} M_{\kappa} \right] = \\ &= \frac{l C_o}{1000} K \quad \text{και τελικά} \end{aligned}$$

$$C_o = (\alpha_{\infty} - \alpha_o) \frac{1000}{Kl} \quad (11)$$

Επομένως, η C_o είναι ανάλογη της διαφοράς $(\alpha_{\infty} - \alpha_o)$.

Για τη συγκέντρωση C_t ισχύει:

$$C_t = C_o - x \quad (12)$$

Και αντικαθιστώντας στην (12) τις (10), (11)

$$C_t = (\alpha_{\infty} - \alpha_o) \frac{1000}{Kl} - (\alpha_t - \alpha_o) \frac{1000}{Kl} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \left[(\alpha_{\infty} - \alpha_0) - (\alpha_t - \alpha_0) \right] \frac{1000}{Kl} \\
 &= \left[(\alpha_{\infty} - \alpha_t) \right] \frac{1000}{Kl} \quad (13)
 \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (11) και (13) στη σχέση (6) $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$ παίρνουμε τη διαμορφωμένη κινητική εξίσωση (9)

$$\ln \frac{a_0 - a_{\infty}}{a_t - a_{\infty}} = kt$$

με βάση την οποία είναι δυνατό να μελετήσουμε την κινητική της υδρόλυσης του καλαμοσακχάρου πολωσιμετρικά.

II. Τιμές ειδικών στροφικών ικανοτήτων διαφόρων σακχάρων σε νερό στους 20°C για ράβδωση νατρίου [° cm³/g dm]

Καλαμοσάκχαρο	+ 66.54
Γλυκόζη	+ 52.74
Φρουκτόζη	- 93.78
Μαλτόζη	+ 137.5
Λακτόζη	+ 55.3
Δεξτρόζη	+ 194.8

III. Διάδοση του φωτός πριν και μετά τον πολωτή

