TEMAT: **KINETYKA INWERSJI SACHAROZY**

CEL ĆWICZENIA: **Wyznaczenie, metodą polarymetryczną, stałej szybkości hydrolizy (inwersji) sacharozy katalizowanej jonami H+.**

WSTĘP:

Reakcja inwersji sacharozy jest reakcją hydrolizy dwucukru na dwa monocukry: glukozę i fruktozę

 (1)

W środowisku kwaśnym sacharoza ulega hydrolizie. Postęp tej reakcji mierzy się ilością cukrów redukujących (glukozy+fruktozy) pojawiających się w czasie jej trwania.

Wszystkie wymienione cukry są optycznie czynne, przy czym sacharoza i glukoza są prawoskrętne (skręcalności właściwe wynoszą odpowiednio 66,55o i 52,5o), zaś fruktoza jest lewoskrętna (skręcalność właściwa = -91,9o). Podane skręcalności właściwe odnoszą się do linii D światła sodowego (λ = 589,6 nm)

Ponieważ w trakcie reakcji obserwuje się zmianę znaku kąta skręcania płaszczyzny polaryzacji, reakcję tę potocznie nazywa się reakcją **inwersji sacharozy**. Reakcja ta jest katalizowana jonami wodorowymi.

Reakcja hydrolizy sacharozy została zbadana przez L. Wilhelmy’ego w 1850 roku. Złożony mechanizm hydrolizy obrazują następujące reakcje:

- odwracalna reakcja sacharozy z jonami H+

 (2)

- nieodwracalna reakcja, w której powstają produkty, glukoza i fruktoza:

 (3)

Badaniem kinetyki hydrolizy sacharozy zajmowali się w 1913 roku Leonor Michaelis i MaundMenten. Opisali oni zależność szybkości reakcji hydrolizy sacharozy katalizowanej enzymem inwertazą drożdżową od stężenia substratu, czyli od stężenia sacharozy. W tamtych czasach można było badać aktywność optyczną stosunkowo stężonych roztworów cukru. Za miarę szybkości reakcji hydrolizy przyjmowano szybkość zmiany kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła spolaryzowanego. Leonor Michaelis i MaundMenten zaobserwowali, że szybkość reakcji nie zależała od stężenia sacharozy, ale była wprost proporcjonalna do stężenia enzymu. Reakcje, których szybkość nie zależy od stężenia substratu nazywa się reakcjami zerowego rzędu. Michaelis celem wyjaśnienia zerowego rzędu reakcji wysunął przypuszczenie, że enzym z substratem wchodzi w reakcję równowagową tworząc kompleks enzym - substrat, jednak dalsze badania kinetyki tej reakcji powierzył Mount Menten. Mentenzałożyła, że reakcja hydrolizy sacharozy jest reakcją pierwszego rzędu, czyli pominęła w swoich rozważaniach stężenie wody. Podejście takie jest często stosowane w badaniach kinetycznych, gdyż zużycie wody w roztworze wodnym podczas hydrolizy jest praktycznie niezauważalne. Drugie uproszczenie, to ograniczyła się do badania początkowej szybkości reakcji, czyli przyjęła, że stężenie substratu nie zmienia się w wyniku powstawania kompleksu enzym- substrat (E - S), oraz nie zmienia się w istotnym stopniu podczas przebiegu reakcji. Menten zaniedbała także szybkość reakcji odwrotnej czyli syntezy sacharozy z glukozy i fruktozy. Wnioskiem z prowadzonych badań było stwierdzenie, że w nadmiarze wody reakcję tę można opisać **równaniem I-rzędu**. Reakcja pseudopierwszorzędowa.

Zatem szybkość reakcji hydrolizy, zgodnie z równaniem (3), zależy od stężenia SH+
i wyraża ją zależność:

(4)

Stężenie wody w mieszaninie reakcyjnej jest znacznie większe od stężenia sacharozy i praktycznie nie ulega zmianie podczas reakcji, zatem przyjęto, że [H2O] jest stałe. Szybkość hydrolizy sacharozy opisuje stała szybkości reakcji I-go rzędu. Ponieważ równowaga odwracalnej reakcji (2) jest osiągana szybko, stężenie SH+ można obliczyć
z zależności (5), w której Krów jest stałą równowagi reakcji (2):

[SH+] = Krów. [S] [H+](5)

Stężenie jonów H+, które są katalizatorem w tej reakcji, nie ulega zmianie, więc po uwzględnieniu zależności (5) w równaniu (4) otrzymujemy:

 (6)

w którym doświadczalnie oznaczona stała szybkości k=kI.Krów.[H+] **zależy od stężenia jonów wodorowych**.

W badaniu kinetyki hydrolizy sacharozy wykorzystuje się **aktywność optyczną** cukrów. Pod pojęciem aktywności optycznej rozumiemy zazwyczaj zjawisko skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego liniowo. Zdolność do skręcania płaszczyzny polaryzacji mają związki o ściśle określonym rozkładzie przestrzennym atomów. Biorąc pod uwagę pojedyncze cząstki zjawisko aktywności optycznej obserwuje się tylko wtedy, gdy cząsteczki nie mają płaszczyzn symetrii, ale pozbawione są równocześnie środka symetrii lub przemiennych osi symetrii. Warunki te sprowadzają się do kryterium istnienia danej substancji w postaci dwóch form, które będąc odbiciami zwierciadlanymi nie dadzą się jednak na siebie nałożyć.Najczęstszym przypadkiem związków optycznie czynnych są pochodne zawierające *asymetryczne atomy węgla* (cztery różne podstawniki wokół danego atomu).W przypadku jednego asymetrycznego atomu węgla związek jest zawsze optycznie czynny. Jeżeli cząsteczka zawiera więcej niż jeden asymetrycz­ny atom węgla to może ona, ale nie musi, wykazywać aktywność optyczną. Związki o dwu lub większej liczbie ośrodków asymetrii mogą być optycznie nieaktywne, jeżeli asymetryczne ugrupowania atomów są parami identyczne i rozmieszczone względem siebie jak odbicie zwierciadlane. Jest to bowiem jednoznaczne z pojawieniem się płaszczyzny symetrii. Prócz węgla, wiele innych atomów stanowić może centrum asymetrii, a więc Si, Ge, N, niektóre metale Cu, Pt i Pd, które tworzą tetraedryczne związki koordynacyjne.

Skręcalność optycznie aktywnej substancji jest zależna od długości fali spolaryzowanego światła. Zależność tę nazywamy dyspersją skręcalności optycznej. Skręcalność optyczna zleży także od temperatury.

Aktywność optyczną nazywamy także czynnością optyczną lub skręcalnością optyczną.

Jeżeli kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła oznaczymy przez α to tzw. skręcalność właściwą [α] policzymy ze wzoru:

$\left[α\right]=\frac{α}{l∙c}$ (7)

###### α- obserwowany kąt skręcenia;

l- wyrażona w dm grubość warstwy roztworu (jednostka dm jest zwyczajowo stosowana dla cieczy, badanych w kuwecie o długości 1 dm)

c- stężenie w g/cm³

W praktyce pomija się jednostkę skręcalności właściwej i podaje się ją w stopniach.

Do badania skręcalności optycznej stosuje się polarymetry.

Aby badać kinetykę hydrolizy sacharozy jej stężenie [S] określa się przez pomiar kąta skręcania. Wprowadzimy następujące oznaczenia:

α0 - kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w chwili początkowej,

αt - kąt skręcania po czasie t

α∞ - kąt skręcania po czasie dostatecznie długim, aby reakcja przebiegła do końca

co - stężenie początkowe

c - stężenie reagentów w czasie t

Ze wzory 7 wynika, że kąt skręcenia α płaszczyzny polaryzacji jest proporcjonalny do stężenia substancji optycznie czynnej c i długości l rurki polarymetrycznej, a współczynnikiem proporcjonalności jest tzw. skręcalność właściwa:α = [α] c l.

Na początku reakcji w chwili t = 0 stężenie sacharozy [S] = co, stężenia glukozy i fruktozy wynoszą 0, a kąt skręcenia roztworu wynosi α0 =α0(sach.).

W czasie przebiegu reakcji, w chwili t stężenia glukozy i fruktozy wynoszą x, stężenie sacharozy [S] = co -x , a kąt skręcenia badanego roztworu wynosi:

αt =[α0(sach.)⋅(co - x) + α0(inw.)⋅x] ⋅ l (8)

Po zakończeniu reakcji w chwili t = ∞, stężenie sacharozy [S]∞ = 0, a stężenia fruktozy i glukozy są równe początkowemu stężeniu sacharozy co, a kąt skręcenia cukru zinwertowanego wynosi

α∞= α0(inw.)⋅co∙l (9)

W czasie rzeczywistych pomiarów, przed rozpoczęciem eksperymentu w roztworze może znajdować się obok sacharozy pewna ilość glukozy i fruktozy, powstałych z hydrolizy sacharozy. Biorąc pod uwagę addytywność kąta skręcania można wyprowadzić zapisane poniżej wzory na stężenie sacharozy. Pełne wyprowadzanie wzorów znajduje się np. w „Podstawy kinetyki chemicznej, skrypt do wykładów UAM, Maria Bełtowska-Brzezinska, Poznań 2009.

Początkowe stężenie sacharozy wynosi:

t = 0

(10)

Stężenie w chwili t:

 (11)

Wiedząc, że dla reakcji pierwszego rzędu:

$k= \frac{1}{t}ln⁡\left(\frac{c\_{o}}{c}\right)$ (12)

Po podstawieniu wzorów (10) i (11) do wzoru (12) otrzymuje się równanie postaci:

lub  (13)

Przedstawiając wyniki w odpowiednim układzie współrzędnych uzyskuje się wykres z którego można wyznaczyć stałą k. Przykładowy wykres przedstawiono na rysunku 1.



OPIS EKSPERYMENTU:

**Odczynniki:**

20 % sacharoza,

1.0 mol/dm3, 1.5 mol/dm3, 2.0 mol/dm3 roztwory HCl

**Aparatura:**

Polarymetr kołowy z rurką polarymetryczną.

UWAGA: Przed pomiarem proszę zapoznać się z instrukcją obsługi polarymetru.

Włączyć zasilanie lampy sodowej polarymetru. Odczekać 5 min, aby urządzenie się ustabilizowało.

Podczas pomiaru kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji pole widzenia w okularze musi być jednolite i ciemne, bez pasów jaśniejszych i ciemniejszych.

**Szkło laboratoryjne:**

kolbki miarowe 50cm3 i 100 cm3; kolby stożkowe ze szlifem; pipety.

(uzupełnić)

**Wykonanie pomiaru:**

Przygotować 20% roztwór sacharozy rozpuszczając 10 g sacharozy w kolbie miarowej o pojemności 100 cm3. Przygotować również po 50 cm3 roztworów kwasu HCl o stężniu1.0 mol/dm3, 1.5 mol/dm3, 2.0 mol/dm3.

1. Kalibracja:

Ze względu na możliwość wystąpienia błędu aparaturowego należy przeprowadzić kalibrację polarymetru wodą destylowaną. W tym celu należy napełnić rurkę polarymetryczną wodą destylowaną i zmierzyć kąt skręcania płaszczyzny polaryzacji światła. Będzie to punkt odniesienia. Wykonać 5 pomiarów, policzyć średnią wartość, która będzie poprawką dla mierzonego kąta skręcania.

1. Wyznaczanie **początkowego** kąta skręcania:

Pomiar wykonujemy w temperaturze otoczenia (należy ją zmierzyć).

Mieszamy 15 cm3 roztworu sacharozy i 15 cm3wody destylowanej. Moment zmieszania roztworów będzie przyjęty jako początek reakcji hydrolizy. Zmieszanym roztworem napełniamy rurkę polarymetryczną i mierzymy początkowy kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego tzw. αo

1. Wyznaczanie **końcowego** kąta skręcania:

15 cm3 roztworu sacharozy i 15 cm3kwasu solnego o odpowiednim stężeniuwstawiamy do termostatu nastawionego na około 500 C. Po upływie ok. 1 godziny, gdy inwersja praktycznie przebiegnie do końca, doprowadzamy roztwór do temperatury, w której badamy kinetykę (temp. otoczenia). Napełniamy rurkę polarymetryczną uprzednio ogrzaną do temperatury pomiaru. Wykonujemy pomiar kąta skręcania roztworu. Następnie umieszczamy badany roztwór w termostacie w temperaturze około 500C na 15 minut i ponownie, po doprowadzeniu roztworu do zadanej temperatury, mierzymy kąt skręcania. Jeśli obydwa wyniki nie różnią się między sobą (tzn. jeśli drugi pomiar nie daje wyniku mniejszego) oznacza to, że sacharoza w roztworze uległa całkowitej hydrolizie, a odczytany kąt to α**∞**

1. Wyznaczania zmian kąta skręcania wraz z upływem czasu reakcji:

Mieszamy 15 cm3 roztworu sacharozy i 15 cm3kwasu solnego o stężeniu wynoszącym odpowiednio: 1.0, 1.5 oraz 2.0 mol/dm3. Pomiar kąta skręcania wykonujemy dla trzech różnych zawartości katalizatora po upływie 5, 10, 15, 20, 30, 50 i 60 min (wpisać wyniki w odpowiedniej tabeli).W czasie przebiegu reakcji szybkość reakcji maleje, a więc zmiany kąta skręcenia w jednakowym przedziale czasu są coraz mniejsze.

**Opracowanie wyników:**

Wyniki zapisujemy w tabelach:

|  |
| --- |
| HCl 1,0 mol/dm3 |
| czas [min] pomiaru | αt | (αt– α∞) | (α0– α∞) | k [min-1] |
| 0 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |
| 15 |  |  |  |  |
| 20 |  |  |  |  |
| 30 |  |  |  |  |
| 50 |  |  |  |  |
| 60 |  |  |  |  |
| k śred. |  |

|  |
| --- |
| HCl 1,5 mol/dm3 |
| czas [min] pomiaru | αt | (αt– α∞) | (α0– α∞) | k [min-1] |
| 0 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |
| 15 |  |  |  |  |
| 20 |  |  |  |  |
| 30 |  |  |  |  |
| 50 |  |  |  |  |
| 60 |  |  |  |  |
| k śred.  |  |

|  |
| --- |
| HCl 2,0 mol/dm3 |
| czas [min] pomiaru | αt | (αt - α∞) | (α0 - α∞) | k [min-1] |
| 0 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
| 10 |  |  |  |  |
| 15 |  |  |  |  |
| 20 |  |  |  |  |
| 30 |  |  |  |  |
| 50 |  |  |  |  |
| 60 |  |  |  |  |
| k śred.  |  |

Rozpatrując osobno roztwory różniące się zawartością katalizatora:

- Wykreślić krzywe zależności od czasu dla: stężenia sacharozy co-x oraz stężenia produktu: x

- sporządzić wykres  w funkcji czasu

- z wykresu wyznaczyć współczynnik kierunkowy prostej = k t , która przechodzi przez początek układu współrzędnych.Współczynnik kierunkowy prostej, odpowiadający wartości stałej szybkości reakcji k, wyznaczyć albo metodą najmniejszych kwadratów, albo za pomocą arkusza kalkulacyjnego.

Na podstawie otrzymanych wyników sformułować wnioski.

**Literatura:**

1. Praca zbiorowa pod red. Woźnickiej J. i Piekarskiego H., *Ćwiczenia laboratoryjnez chemii fizycznej*, Wydawnictwo UŁ, Łódź 2005.

2. Sobczyk L., Kisza A., Gatner K., Koll A., *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN,

Warszawa 1982.

3. Brdička R., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1970.

4. Praca zbiorowa pod red. Basińskiego A., *Chemia fizyczna,* PWN, Warszawa 1980.

5. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.

6. Sobczyk L. i Kisza A., *Chemia fizyczna dla przyrodników*, PWN, Warszawa 1977.*Opracowanie ćwiczenia: dr L. Bartel*

7. Biochemia L. Stryer

**Zagadnienia do opracowania**:

- co to jest szybkość reakcji, rząd reakcji, stała szybkości reakcji, cząsteczkowość reakcji;

- od czego zależy szybkość reakcji;

- jak definiujemy liczbę postępu reakcji;

- metody wyznaczania rzędu reakcji;

- na czym polega polaryzacja liniowa światła;