

Cukorinverzió sebességi állandójának meghatározása polarimetriás méréssel

Elméleti alap: P.W. Atkins: Fizikai kémia II.

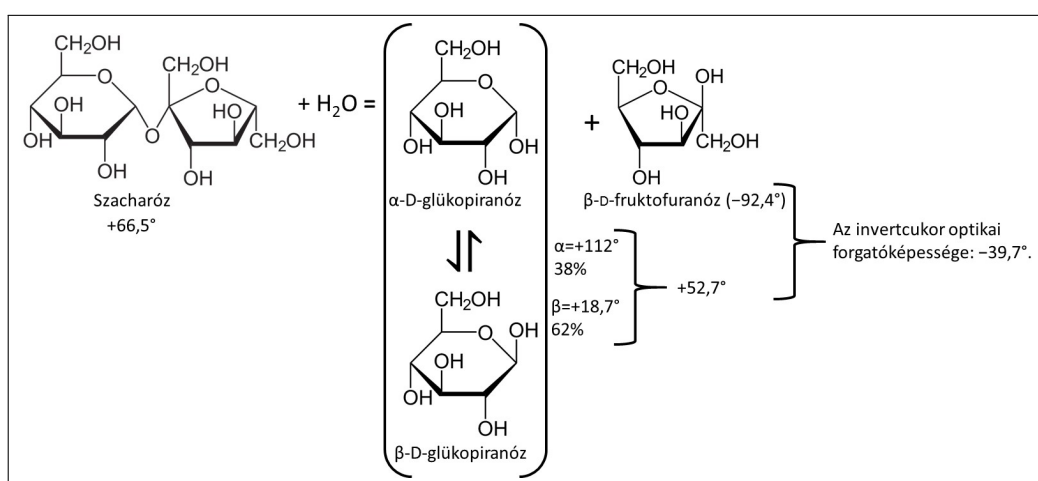
Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: A szacharóz bomlásának pszeudo-elsőrendű körülmények közötti vizsgálata, valamint a forgatóképesség mérésére használatos polariméterek működésének bemutatása.

1. Bevezetés

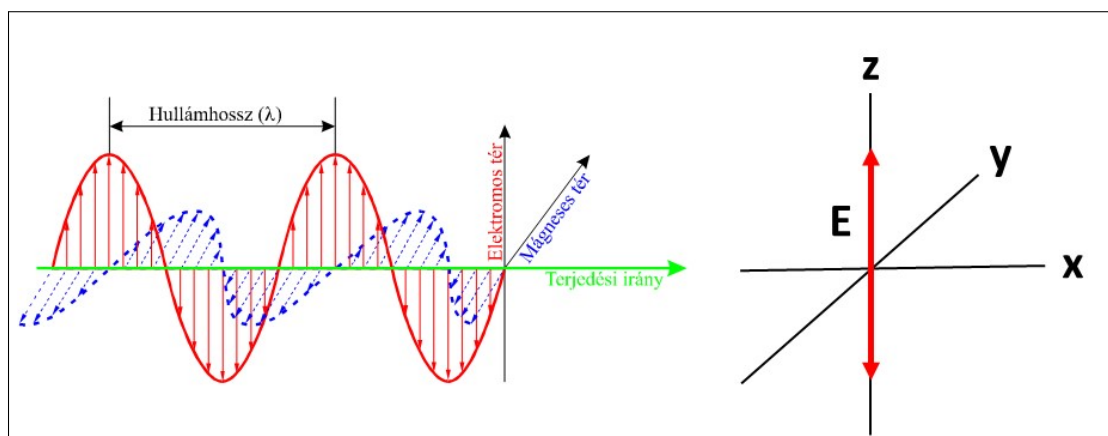
A szacharóz vagy étkezési cukor (nádcukor, répacukor, juharcukor) egy diszacharid, melyet egy glükóz és egy fruktóz molekularész alkot. A növények termelik és a heterotróf élőlények fontos tápláléka. Étkezési cukor, kristálycukor néven alapélelmezési cikk, leginkább cukorrépából vagy cukornádból állítják elő.

A szacharóz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) bomlása szőlőcukorrá (D-glükóz) és gyümölcscukorrá (D-fruktóz) semleges vizes közegben lassú folyamat (1. ábra). A reakciót sav katalizálja.

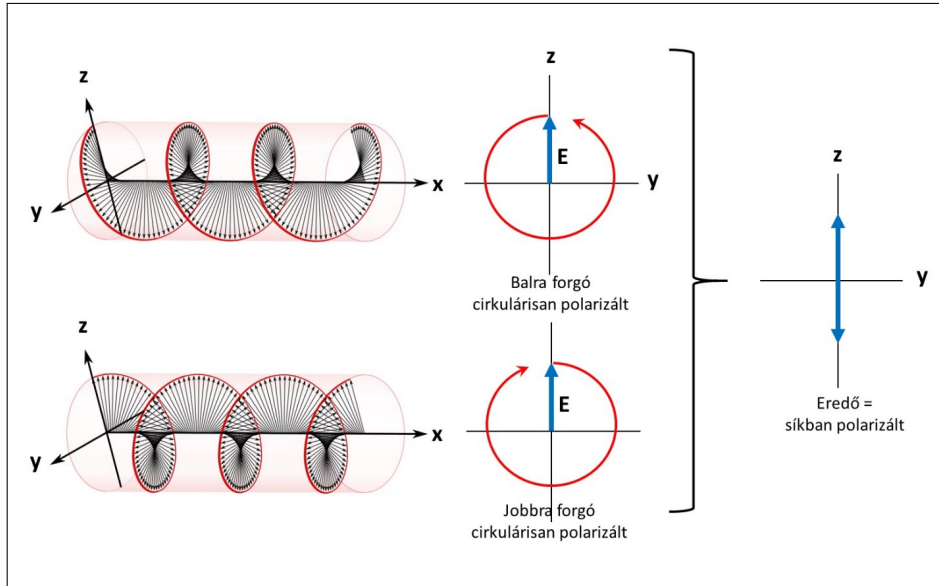


1. ábra. A szacharóz bomlása és a komponensek fajlagos forgatóképességei 589 nm-en.

A reakcióban minden szacharid optikailag aktív, azaz elforgatja a fény polarizációs síkját. A fény, mint elektromágneses hullám, egymásra merőlegesen oszcilláló elektromos és mágneses teret jelent, amely oszcilláció a térben tovaterjed. Egy természetes fényforrásból kisugárzott fényhullámok oszcillációjának síkja



2. ábra. Egy síkban (lineárisan) polarizált, monokromatikus elektromágneses hullám vázlata.



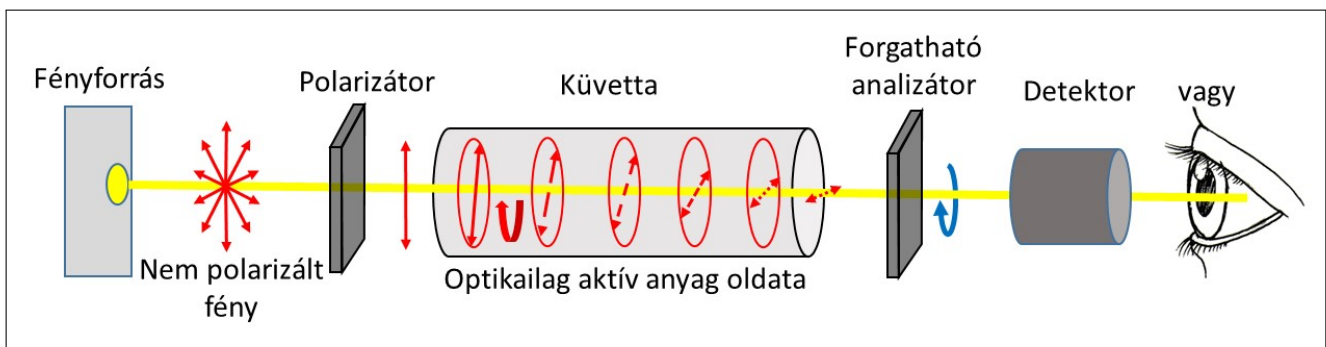
3. ábra. A síkban polarizált fény, mint két cirkulárisan polarizált fény összege.

bármilyen lehet. Bizonyos eszközök (az ún. polarizátorok) ezek közül kiválasztják az egy síkban rezgő hullámokat, az áthaladó fényt síkban (lineárisan) polarizálttá teszik (2. ábra). Ilyenek lehetnek különböző kettős törésű prizmák, vagy polaroid filmek, stb.

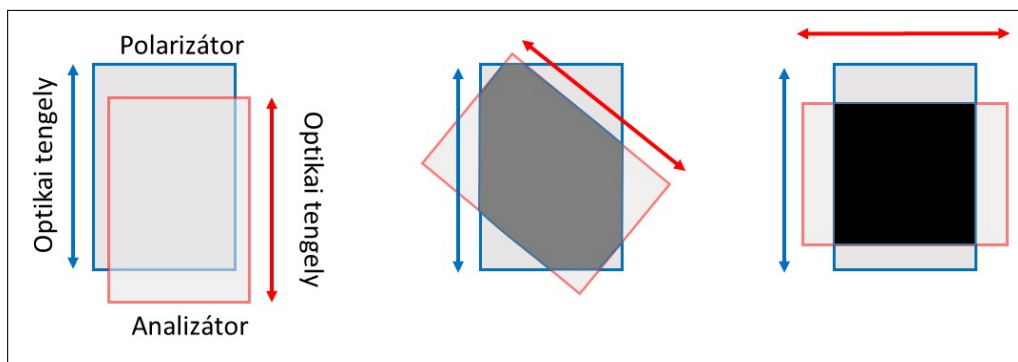
A polarizált fény kölcsönhatása optikailag aktív anyaggal (aszimmetrikus kristályokkal vagy molekulákkal) azt eredményezi, hogy a fény rezgési síkja elfordul (jobbra vagy balra), s ezt az elfordulást egy másik polarizátorral (analizátor) detektálhatjuk. Ennek szemléltetésére legjobb, ha a síkban polarizált fényt, mint két cirkulárisan polarizált fény összegét tekintjük (3. ábra). A cirkuláris polarizáció forgásirányának megfelelően az optikailag aktív anyag (balkezes vagy jobbkezes, azaz optikai izomerek) és a fény kölcsönhatása különböző, a balra és jobbra forgó cirkulárisan polarizált fény különböző törésmutatójú közeget „észlel”, így különböző sebességgel jut át a közege. Az összegük ugyanúgy síkban polarizált fény lesz, de a polarizáció síkja elfordul. Ezt az elfordulási (elforgatási) szöget detektálhatjuk egy másik polarizátoron, az analizátoron. A detektálás lényege, hogy az analizátor akkor engedi át a legtöbb fényt, ha optikai tengelye a polarizáció síkjában van, ill. a legkevésbé fényt, ha erre merőleges (lásd 4. és 5. ábrák).

Az optikailag aktív anyag a polarizátor és az analizátor között ezt a legnagyobb intenzitáshoz, ill. teljes kioltáshoz tartozó szöget változtatja meg. Az optikailag aktív anyag által okozott elforgatás szöge ($\theta / ^\circ$) arányos a részecskék számával (koncentrációjával, c / M), az optikai úthosszal (ℓ / dm) és függ a hőmérséklettől (T) és a fény hullámhosszától (λ) is:

$$\theta = c \cdot \ell \cdot [\Theta]_m^{(T, \lambda)}$$



4. ábra. A fény elforgatási szögének detektálása, a polariméter elvi felépítése.



5. ábra. Polarizátor és analizátor.

ahol az arányossági tényező a moláris forgatóképesség ($[\Theta]_m^{(T,\lambda)}$). Ha több fajta optikailag aktív anyag van jelen együtt, összehatásuk az elforgatások egyszerű összege, azaz

$$\theta = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \ell \cdot [\Theta]_i^{(T,\lambda)}$$

Sokszor a moláris koncentráció helyett a tömegkoncentrációt használják (g/cm^3 egységben), az optikai úthosszat pedig dm egységben, s az így definiált ún. fajlagos forgatóképesség az arányossági tényező. Mértékegysége ($^\circ \text{cm}^3$)/ (g dm) . Szacharidok esetén az értékei az 1. ábrán találhatóak. A szacharóz bomlásakor a fajlagos forgatóképesség $+66,5^\circ$ -ról $-39,7^\circ$ -ra változik (1 g/cm^3 oldatösszetétel és 1 dm úthossz esetén), tehát előjelet vált. A termékek más irányba forgatják a fényt, mint a kiindulási anyag, ezért hívják a reakciót inverzióknak.

A reakció során az (α) -D-, (β) -D-glükóz egyensúly beállása nagyon gyors, gyakorlatilag végig az átlagértékükkel számolhatunk (D-glükóz). A víz koncentrációja nagyon nagy, így mennyisége elhanyagolhatóan keveset változik a hidrolízissel, az oxónium ion pedig mint katalizátor visszatermelődik a reakció során, azaz összesen egy komponens koncentrációjának változását kell figyelembe venni, a reakció „látszólag” elsőrendű, pszeudo-elsőrendű.

1.1. Elsőrendű kinetika értékelése forgatóképesség mérése alapján

Kinetikailag elsőrendű folyamatra (pl. egy $A \rightarrow \text{Termék(ek)}$ átalakulásra) a sebességi egyenlet differenciális alakja a

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

formában írható, melyet integrálva a

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

kifejezést kapjuk, ahol $[A]$ a kiindulási anyag pillanatnyi, $[A]_0$ pedig a kezdeti koncentrációja, k a sebességi együttható és t az idő. A vizsgált reakciónál kezdetben ($t = 0 \text{ s}$) csak szacharóz (sz) van az oldatban, így a kezdeti forgatás:

$$\theta_0 = [\text{sz}]_0 \cdot \ell \cdot [\Theta]_{\text{sz}}$$

A reakció közben három komponens van jelen, szacharóz (sz), glükóz (g) és fruktóz (f), így

$$\theta_t = [\text{sz}] \cdot \ell \cdot [\Theta]_{\text{sz}} + [\text{g}] \cdot \ell \cdot [\Theta]_{\text{g}} + [\text{f}] \cdot \ell \cdot [\Theta]_{\text{f}}$$

Természetesen a sztöchiometriából adódik, hogy $[\text{g}] = [\text{f}] = [\text{sz}]_0 - [\text{sz}]$, így

$$\theta_t = [\text{sz}] \cdot \ell \cdot [\Theta]_{\text{sz}} + ([\text{sz}]_0 - [\text{sz}]) \cdot \ell \cdot [\Theta]_{\text{g}} + ([\text{sz}]_0 - [\text{sz}]) \cdot \ell \cdot [\Theta]_{\text{f}}$$

A reakció teljes lejátszódása után csak glükóz és fruktóz marad és $[g] = [f] = [sz]_0$, azaz

$$\theta_\infty = [sz]_0 \cdot \ell \cdot [\Theta]_g + [sz]_0 \cdot \ell \cdot [\Theta]_f$$

így

$$\theta_0 - \theta_\infty = [sz]_0 \cdot \ell \cdot ([\Theta]_{sz} - [\Theta]_g - [\Theta]_f)$$

és

$$\theta_t - \theta_\infty = [sz] \cdot \ell \cdot ([\Theta]_{sz} - [\Theta]_g - [\Theta]_f)$$

vagyis

$$\frac{[sz]}{[sz]_0} = \frac{\theta_t - \theta_\infty}{\theta_0 - \theta_\infty} = e^{-kt} \quad (1)$$

Az (1) egyenletből látszik, hogy a koncentrációarányok meghatározhatók az optikai úthossz és a forgatóképességek ismerete nélkül is, s így a sebességi állandó is számolható. Ennek módszereit a következőekben tárgyaljuk.

1.2. Kiértékelési módszerek

1. Pontonkénti értékelés

$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{\theta_t - \theta_\infty}{\theta_0 - \theta_\infty}$$

egyenlet alapján k számítható minden mérési pontban, majd az értékek átlagolhatók. Mint látható, ehhez a módszerhez szükség van a reakció kezdetén és végén mért forgatásokra is.

2. Egyenesillesztés egy paraméterrel:

$$\ln \frac{\theta_t - \theta_\infty}{\theta_0 - \theta_\infty} = -k \cdot t$$

Ekkor a kísérleti adatokból számított értékeket az idő függvényében ábrázolva origión átmenő egyenest kapunk, amelynek meredekségéből a sebességi állandó megadható. Ehhez a módszerhez is szükség van a reakció kezdetén és végén mért forgatásokra.

3. Egyenesillesztés két paraméterrel:

$$\ln(\theta_t - \theta_\infty) = \ln(\theta_0 - \theta_\infty) - k \cdot t$$

Ekkor a kísérleti adatokból számított értékeket az idő függvényében ábrázolva egyenest kapunk, melynek meredekségéből a sebességi állandó, tengelymetszetéből θ_0 határozható meg. Ehhez a módszerhez csak a reakció végén mért forgatásra van szükség.

4. Egyenesillesztés Guggenheim-módszerével: Ezt a módszert arra az esetre javasolják, amikor a θ_∞ és a θ_0 meghatározása kísérleti nehézségekbe ütközik. Adott t_i időpillanatban legyen

$$(\theta_{t_i} - \theta_\infty) = (\theta_0 - \theta_\infty) \cdot e^{-kt_i}$$

és egy $t_{i+1} = t_i + \Delta t$ időpillanatban

$$(\theta_{t_{i+1}} - \theta_\infty) = (\theta_0 - \theta_\infty) \cdot e^{-k(t_i + \Delta t)}$$

A két egyenlet különbségét véve

$$(\theta_{t_i} - \theta_{t_{i+1}}) = (\theta_0 - \theta_\infty) \cdot (e^{-kt_i} - e^{-k(t_i + \Delta t)}) = e^{-kt_i} \cdot (\theta_0 - \theta_\infty) \cdot (1 - e^{-k\Delta t})$$

majd azt logaritmizálva

$$\ln(\theta_{t_i} - \theta_{t_{i+1}}) = -kt_i + \ln((\theta_0 - \theta_\infty) \cdot (1 - e^{-k\Delta t}))$$

A kifejezés jobb oldalán levő logaritmikus tag állandó, ha Δt állandó, azaz azonos időközönként történik a mérés, így a kísérleti adatokból számítható $\ln(\theta_{t_i} - \theta_{t_{i+1}})$ értékeket az idő függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek meredekségéből a sebességi állandó határozható meg. Ez a módszer nem követeli meg sem θ_∞ sem θ_0 ismeretét, ellenben megköveteli, hogy a forgatást azonos időközönként mérjük! Az előző módszerek a mérések idejére semmit sem kötöttek meg.

5. **Nemlineáris paraméterbecslés:** Ekkor az (1) egyenletet változtatás nélkül használjuk fel. A módszer már komolyabb számítástechnikát igényel, de a legnagyobb szabadságot biztosítja. A nemlineáris paraméterbecslés nem köt meg semmit a mérési pontokra nézve, több görbét együtt is lehet értékelni és a k , θ_∞ és θ_0 értékek bármelyike lehet illesztett és lehet rögzített értékű is.

2. A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat során a cukorinverzió sebességi állandóját kell meghatározni a fent ismertetett módszerekkel. Az oldatok fényelforgatását polariméterrel mérjük állandó savkoncentráció mellett. A polariméter leírása és használati útmutatója a gyakorlat felszerelése között megtalálható. A polariméter beállításával és az elforgatás szögének leolvasásával kapcsolatban a mellékletben található bővebb információ.

2.1. A mérések kivitelezése

1. Ha nem áll rendelkezésre, készítsenek 200 cm^3 $6,0 \text{ M}$ sósavoldatot és 100 cm^3 cukoroldatot. A cukor koncentrációját a gyakorlatvezető adja meg, $0,6 - 1,1 \text{ M}$ tartományban ($0,20 - 0,37 \text{ g/cm}^3$ tömegkoncentráció tartományban).
2. θ_∞ értékének meghatározásához egy csiszolt dugós Erlenmeyer lombikba mérjenek be 20 cm^3 cukoroldatot és 20 cm^3 $6,0 \text{ M}$ -os sósavoldatot. Összekeverés után tegyék félre, a további gyakorlatok után, a gyakorlat végén kell majd megmérni a forgatását, mire a reakció teljesen lejártszódott (legalább két óra).
3. θ_0 értékének meghatározásához elegyítsenek 20 cm^3 cukoroldatot 20 cm^3 desztillált vízzel (nincs katalizátor, gyakorlatilag nem történik hidrolízis). Ezzel mossák át a polariméter küvettáját (kis részletekkel, többször), majd töltsék fel a küvettát az oldattal. (Lehetőleg buborék nélkül, de ha marad benne buborék, azt csapdázzák be a küvetta kiöblösödő részébe, hogy ne legyen a fényútban. Ügyeljenek arra, hogy a küvetta ablakai tiszták és szárazak legyenek.) Tegyék a csövet a polariméter küvettatartójába, s mérjék meg a fényelforgatás szögét. Mivel az oldat nem változik, van idejük begyakorolni a polariméter használatát.

A 2. és 3. pont mérési eredményei lesznek minden további mérés esetén a θ_∞ és θ_0 értékek, mert csak a szacharidok optikailag aktívak, a víz vagy sósav oldat nem.

4. A gyakorlatvezető utasítása szerint készítsenek 50 cm^3 , $2,0 - 3,0 \text{ M}$ -os sósav oldatot a $6,0 \text{ M}$ -os oldatból hígítással.

Két külön (száraz) főzőpohárba mérjenek be 20 cm^3 cukoroldatot és 20 cm^3 sósavoldatot. A reakció és a stopper akkor indul, amikor a két oldatot összekeverik (a főzőpoharakból az oldatokat oda-vissza öntögetve homogenizálják az reakcióelegyet). Mossák át a polariméter küvettáját (kis részletekkel, többször), majd töltsék fel a küvettát az oldattal. Tegyék a polariméter küvettatartójába, s mérjék a fényelforgatás szögét az idő függvényében. A Guggenheim-módszer alkalmazásához célszerű a méréseket 2 percenként végezni. A mérés teljes idejét a gyakorlatvezető határozza meg (kb. 60 min).

5. A gyakorlatvezető utasítása szerint készítsenek egy töményebb sósav oldatot a 6,0 M-os oldatból hígítással. Ismételjék meg az előző mérést a nagyobb katalizátor koncentrációval. A mérés teljes idejét a gyakorlatvezető határozza meg (kb. 30 min).
6. Mérjék meg a gyakorlat végén θ_{∞} -t is az előzőek szerint.

2.2. A mérési eredmények kiértékelése

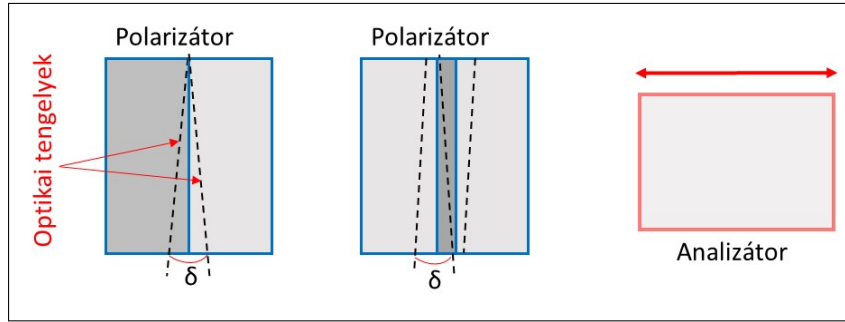
1. Adják meg a mért θ_{∞} és θ_0 értékeket.
2. A mért és számított adatokat foglalják össze az alább táblázatnak megfelelően:

t/perc	$\theta_t/^\circ$	$\ln \frac{\theta_t - \theta_{\infty}}{\theta_0 - \theta_{\infty}}$	$\ln(\theta_t - \theta_{\infty})$	$\ln(\theta_t - \theta_{t_1})$	$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{\theta_t - \theta_{\infty}}{\theta_0 - \theta_{\infty}}$

3. Készítsék el a $\theta_t - t$ grafikonokat.
4. Határozzák meg a cukorinverzió pszeudo-elsőrendű sebességi állandóját a gyakorlatvezető által kijelölt módokon (ld. 1.2. fejezet) mindkét mérésre. Az adatsorokra történő illesztések során meg kell adni az illesztett paramétereket és azok szórását (lásd Függelék). Szükség esetén a nemlineáris paraméterbecslés során kérjék az oktató segítségét a megfelelő programcsomag használatához (Excel Solver, QtiPlot, Origin).
5. A grafikonok (R^2), valamint a számított k értékek és azok szórásainak összehasonlításával jellemezzék az értékelési módszereket (melyik és mikor pontosabb, gyorsabb). Próbálják megbecsülni a kísérleteik pontosságát is.
6. Hasonlítsák össze a meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeit a sósav koncentráció függvényében.

Ellenőrző kérdések:

1. Milyen reakciót tanulmányoz a gyakorlat során?
2. Mi az a síkban polarizált fény, s hogy működik egy polariméter?
3. Mi a moláris forgatóképesség? Mi a fajlagos forgatóképesség? Hogyan függ a fényelforgatás szöge a koncentrációtól?
4. Ha 20 cm^3 térfogatú 250 g/dm^3 tömegkoncentrációjú szacharóz oldatot összekever 20 cm^3 vízzel, mekkora lesz az oldat fényelforgatása 2 dm -es optikai úthossznál. A szacharóz fajlagos forgatóképessége $66,5 \text{ (}^\circ \text{ cm}^3\text{)/(g dm)}$.
5. Ha a szacharóz fajlagos forgatóképessége $66,5 \text{ (}^\circ \text{ cm}^3\text{)/(g dm)}$, mekkora a moláris forgatóképessége?
 $M_r(\text{szacharóz}) = 342$
6. Hogyan készíti 100 cm^3 $2,2 \text{ M}$ -os HCl -oldatot a rendelkezésre álló 6 M koncentrációjú oldat felhasználásával?
7. Mekkora a g/cm^3 -ben kifejezett tömegkoncentrációja egy $0,5 \text{ M}$ koncentrációjú szacharózoldatnak?
 $M_r(\text{szacharóz}) = 342$
8. Írja fel az elsőrendű reakciók sebességi egyenletének differenciális és integrált alakját!
9. Egy-egy mondatban ismertesse az elsőrendű sebességi együttható grafikus meghatározására alkalmas módszereket! (Egyenlet nem szükséges.)
10. Mi a sebességi együtthatók kiszámítására alkalmas Guggenheim-módszer? Vezesse le a számítás módját.
11. Miért nem szerepel a $[\text{H}^+]$ a sebességi egyenletben, habár az inverzió sebessége függ ettől?

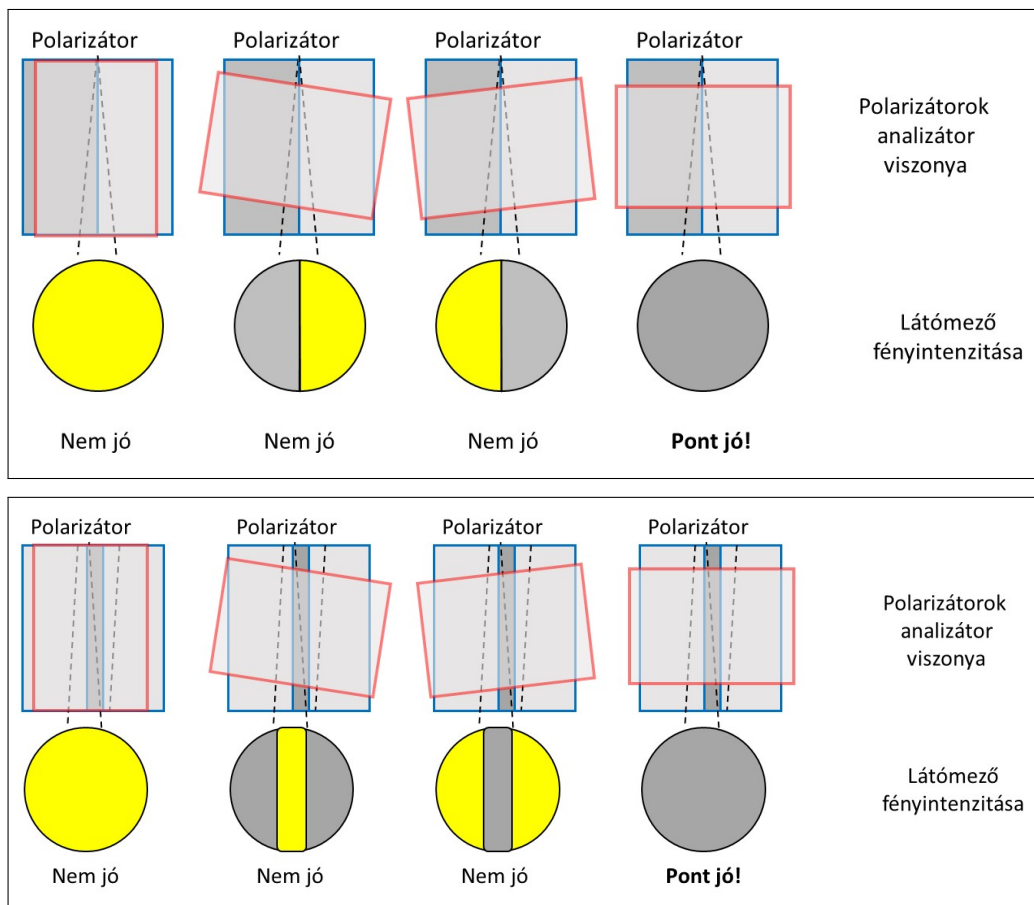


6. ábra. Polarizátor rendszerek lehetséges változatai.

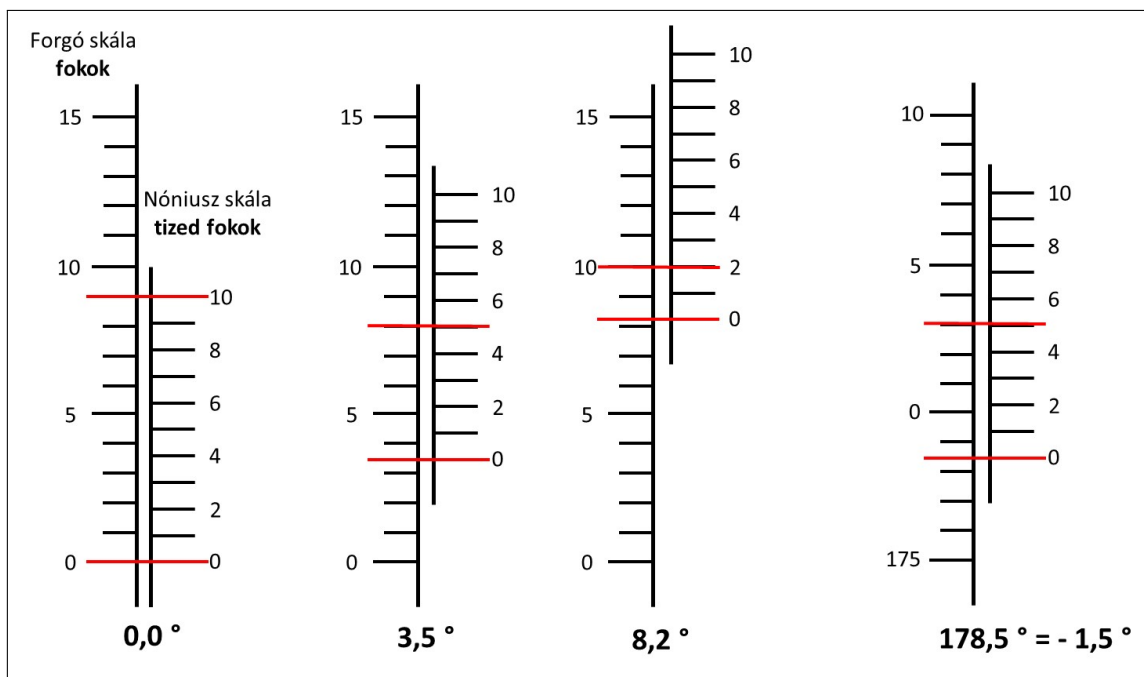
Melléklet: A polariméter használata

A kézi beállítású polarimétereknél a polarizáció síkját nehéz megállapítani, mert a szemünk sem a maximális fényintenzitás (polarizátor és analízator optikai tengelyeinek azonos állása), sem a minimális fényintenzitás (keresztezett állás) megállapítására nem alkalmas. A szem sokkal jobb a fényintenzitások összehasonlításában, ezért a polarizáció síkjának, ill. az elforgatás szögének pontosabb leolvasását segítve nem egy polarizátort használunk, hanem kis szögben ($1-2^\circ$) eltérő optikai tengelyű polarizátor rendszert (6. ábra).

A két polarizátorral kicsit eltérő síkban polarizált fény az analízatoron keresztül nézve különböző fényintenzitást jelent. Nagy intenzitásoknál ez nem észlelhető, ezért inkább a keresztezett állást használjuk. Megkeressük azt az analízator állást, amikor a két polarizátorról induló fény éppen egyenlő intenzitású, azaz az analízator $\delta/2$ -re merőleges optikai tengelyű (7. ábra).



7. ábra. Az analízator különböző szögállása és a polarizátorokon áthaladt fény intenzitásának viszonya különböző típusú polariméterek esetén.



8. ábra. A Nóniusz (Vernier) skála használata.

Ha a beállítás jó, le kell olvasni az analizátor szögállását. A pontosabb leolvasás érdekében ún. Nóniusz (Vernier) skálát használunk. Az analizátorral együtt forgó skála a polarizációt, ill. az elforgatás szögét mutatja fokokban. A tizedfokok becslésére szolgáló segédskála (Nóniusz vagy Vernier skála) 0 beosztásának helyzete mutatja, hogy mely egész fokok között van a beállítás. A segédskála azon vonala/osztása, amely pont egybeesik a forgóskála valamelyik (akármelyik) vonalával, a tized fok becslése. Ha 0° alatt vagyunk, akkor ugyanígy kell leolvasni, de ezek már negatív szögek (180° -kal fordult az optikai tengely), így a leolvasott szögből 180° -ot kivonva kapjuk a tényleges elforgatás szögét.

A 9 főskála beosztás = 10 Nóniusz skála beosztás (ld. ábra) $0,1^\circ$ becslésre alkalmas, a 19 főskála beosztás = 10 Nóniusz skála beosztás $0,05^\circ$ becslésre alkalmas, a 49 főskála beosztás = 10 Nóniusz skála beosztás $0,02^\circ$ becslésre alkalmas. (Mellesleg így olvashatók le a tolómérők és a mikrométerek is!)