

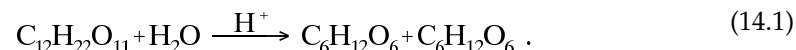
14. gyakorlat

Cukorinverzió sebességi állandójának meghatározása polarimetriás méréssel

Elméleti alap: Atkins: Fizikai Kémia II. és III., 22.2 és 26.2–26.3 fejezetek (651–654. és 780–786. oldal)

14.1 Bevezetés

A szacharóz inverziója szőlőcukorrá (D-glükóz) és gyümölcscukorrá (D-fruktóz) vizes közegben lassú folyamat. A reakciót sav katalizálja:



A kiindulási anyag és a termékek is optikailag aktív anyagok, ezért a reakció időbeli lefolyása az oldaton áthaladó polarizált fény elforgatási szögének mérésével követhető. A szacharóz és a D-glükóz jobbra, a D-fruktóz pedig balra forgató. A kiindulási elegy jobbra forgatja a polarizált fény síkját, mert a szacharóz fajlagos forgatóképessége a nátriumlámpa D-vonalán és 298 K-en +66,5°. Az inverzió teljes lejátszódásakor az oldat kismértékben balra forgatja a polarizált fénysíkot, mivel a D-fruktóz fajlagos forgatóképessége abszolút értékben nagyobb ($[\Theta]_{\text{D}} = -92,4^\circ$), mint a D-glükózé ($[\Theta]_{\text{D}} = +52,7^\circ$). A fajlagos forgatóképesség azt az elforgatási szöget jelenti, amit akkor mérünk, ha a polarizált fény 1 dm rétegvastagságú oldaton halad keresztül és az oldat 1 cm³-ében 1 g oldott anyag van. A fajlagos forgatóképességi adatoknál fel kell tüntetni a hőmérsékletet és a mérésnél használt fény hullámhosszát is.

Az elforgatás szögére érvényes a

$$\Theta = l \cdot c \cdot [\Theta]_{\lambda}^T \quad (14.2)$$

összefüggés, ahol l a rétegvastagság dm-ben, c a tömegkoncentráció g/cm³ egységben és $[\Theta]_{\lambda}^T$ a fajlagos forgatóképesség λ hullámhosszon és T hőmérsékleten.

Az inverzió kellően hosszú idő alatt teljessé válik. Mivel a rendszerben a víz koncentrációja a szacharózéhoz viszonyítva lényegesen nagyobb és a hidroxóniumion koncentráció állandó, a reakció pseudo-elsőrendűnek tekinthető.

14.1.1 Elsőrendű kinetika értékelése forgatóképesség mérés alapján

Kinetikailag elsőrendű folyamatra a

$$c_t = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (14.3)$$

egyenlet érvényes. Mivel a (14.2) egyenlet értelmében a forgatóképesség lineáris függvénye a koncentrációnak, ezért $c_t \sim (\Theta_t - \Theta_\infty)$, $c_0 \sim (\Theta_0 - \Theta_\infty)$ és az arányossági tényező ugyanaz. Ezeket a (14.3) egyenletbe helyettesítve a

$$(\Theta_t - \Theta_\infty) = (\Theta_0 - \Theta_\infty) \cdot e^{-kt} \quad (14.4)$$

egyenletet kapjuk, ahol Θ_0 az elforgatás szöge a reakció indításakor, Θ_t az elforgatás szöge a t -edik időpillanatban, Θ_∞ az elforgatás szöge a reakció teljes lejátszódásakor, k pedig a pseudo-elsőrendű sebességi állandó.

A (14.4) egyenletből látható, hogy ha ismerjük az elforgatás szögének időbeli változását, akkor a kísérleti adatokból a sebességi állandó meghatározható anélkül, hogy ismernénk a fajlagos forgatóképességeket. Ennek módszerei a következők lehetnek:

1. Pontonkénti értékelés

Ekkor a (14.4) egyenletből k -t kifejezve a

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\Theta_0 - \Theta_\infty}{\Theta_t - \Theta_\infty} \quad (14.5)$$

egyenlet alapján, a k számítható minden mérési pontban. Az így számított értékek ezután átlagolhatók. Mint látható, ehhez a módszerhez szükség van a reakció kezdetén és végén mért forgatóképességekre is.

2. Egyenesillesztés egy paraméterrel

A (14.5) egyenlet átalakítható az

$$\ln \frac{\Theta_0 - \Theta_\infty}{\Theta_t - \Theta_\infty} = k \cdot t \quad (14.6)$$

formába is. Ekkor a kísérleti adatokból számított $\ln \frac{\Theta_0 - \Theta_\infty}{\Theta_t - \Theta_\infty}$ értékeket a t függvényében ábrázolva origón átmenő egyenest kapunk, amelynek meredeksége a sebességi állandó. Ehhez a módszerhez is szükség van a reakció kezdetén és végén mért forgatóképességekre.

3. Egyenesillesztés két paraméterrel

A (14.4) egyenlet átalakítható az

$$\ln(\Theta_t - \Theta_\infty) = \ln(\Theta_0 - \Theta_\infty) - k \cdot t \quad (14.7)$$

formába is. Ekkor a kísérleti adatokból számított $\ln(\Theta_t - \Theta_\infty)$ értékeket a t függvényében ábrázolva egyenest kapunk, melynek meredekségéből a sebességi

állandó, tengelymetszetéből a Θ_0 határozható meg. Ehhez a módszerhez csak a reakció végén mért forgatóképességre van szükség.

4. Egyenesílesztés Guggenheim módszerével

Ezt a módszert arra az esetre javasolják, amikor a Θ_0 és a Θ_∞ meghatározása kísérleti nehézségekbe ütközik. Írjuk fel a (14.4) egyenletet a $t_1=t+\Delta t$ időpontra:

$$(\Theta_{t_1} - \Theta_\infty) = (\Theta_0 - \Theta_\infty) \cdot e^{-k \cdot t_1} = (\Theta_0 - \Theta_\infty) \cdot e^{-k(t+\Delta t)}. \quad (14.8)$$

Ha a (14.4) egyenlethől kivonjuk (14.8) egyenletet, majd a kapott egyenletnek a természetes alapú logaritmusát vesszük, akkor az

$$\ln(\Theta_t - \Theta_{t_1}) = -k \cdot t + \ln((\Theta_0 - \Theta_\infty)(1 - e^{-k\Delta t})) \quad (14.9)$$

összefüggést kapjuk. A kísérleti adatokból számítható $\ln(\Theta_t - \Theta_{t_1})$ értékeket t függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek meredekségéből a sebességi állandó határozható meg, ha az aláhúzott rész állandó. Ennek feltétele a Δt értékének állandósága. Ez a módszer nem követeli meg sem Θ_0 , sem Θ_∞ ismeretét, ellenben *megköveteli, hogy a forgatóképességeket egyenlő időközönként mérjük!* Az előző módszerek a mérések idejére semmit sem kötöttek meg.

5. Nemlineáris paraméterbecslés

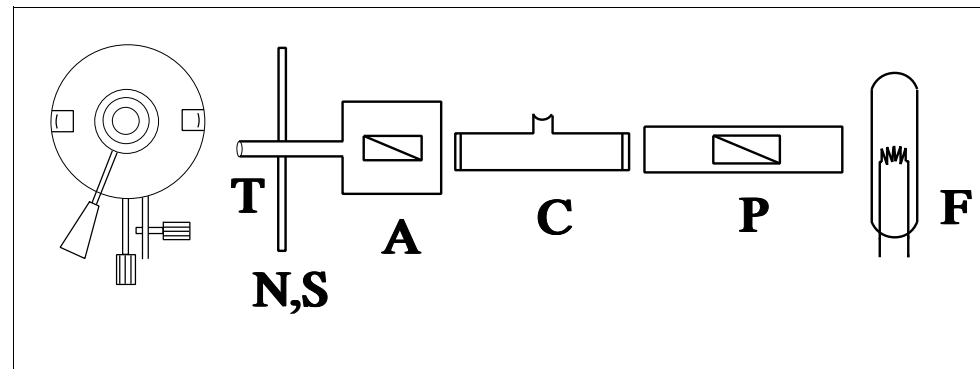
Ekkor a (14.4) egyenletet változtatás nélkül használjuk fel. A módszer már komolyabb számítástechnikát igényel, de a legnagyobb szabadságot biztosítja a vegyész számára. A nemlineáris paraméterbecslés nem köt meg semmit a mérési pontokra nézve, több görbét együtt is lehet értékelni és a k , Θ_0 , Θ_∞ értékek bármelyike lehet illesztett és lehet rögzített érték is.

14.2 A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlat során a cukorinverzió sebességi állandóját kell meghatározni a fent ismertetett módszerekkel. A forgatóképességek mérését polariméterrel hajtjuk végre, állandó savkoncentráció mellett.

14.2.1 A polariméter használata

A 14.1 ábrán vázolt készülékben a Na-lámpa fénye két NIKOL-prizmán halad keresztül. A **P** polarizátorból kilépő fény gyengítetlenül halad át az **A** analizátoron, ha a két NIKOL-prizma főmetszete párhuzamos. Merőleges állásnál a második prizma nem engedi át a ráeső fényt, a látómező sötét lesz. Ha ilyen állás mellett a két prizma között lévő polarimétercsőbe optikailag aktív anyag oldatát visszük be, akkor ez a polarizált fény síkját elforgatja, ennek következtében a látómező kivilágosodik. Az analizátor elfordításával a látómező két felét azonos megvilágításra tudjuk hozni. Az ehhez tartozó szög az oldat forgatóképessége az adott geometria mellett.



14.1 ábra: A polariméter sematikus vázlatja. **A:** analizátor, **B:** analizátor beállító fogantyú, **C:** polarimétercső, **F:** Na-lámpa, **P:** polarizátor, **M:** finombeállító mikrométercsavar, **N:** nóniusz, **S:** skála, **R:** rögzítőcsavar és **T:** távcső.

A mérések megkezdése előtt a szemlencsét állítsuk élesre. Az analizátort az **R** rögzítőcsavar kilazítása után a **B** fogantyú mozgatásával tudjuk elfordítani. Miután a látómező két felét kb. azonos megvilágításra hozzuk, az **R** rögzítőcsavart beszorítjuk, és az **M** mikrométer csavarral végezzük el a finombeállítást. Ha a beállítást helyesen végeztük el, a látómező mindkét fele — pihent szemmel újra megfigyelve is — azonos megvilágításúnak látszik. A leolvasásnál a nóniusz skálát is figyelembe kell venni. Ennek leolvasásához használjunk nagyítót. A nóniusz használatával a jobb készülékekben kb. $0,01^\circ$ -os pontosság érhető el.

Megjegyzés: A gyakorlaton használandó polariméter eltérhet a fent leírtaktól.

Néhány típusnál a látómező több részre van osztva és a nóniuszskála beosztása is eltérő lehet.

Vigyázzunk arra, hogy az adott rendszer bizonyos konverziótartományban balra forog, tehát negatív szögértékeket olvassunk le! Ha a skálán csak pozitív szögek vannak jelölve, akkor azokat korrigálni kell. Ez a legtöbb polariméternél úgy történhet, hogy a valós forgatási szögnél 180° -kal nagyobb értéket olvasunk le, és ezt az értékelés során figyelembe vesszük.

14.2.2 A mérés kivitelezése

- Ha nem áll rendelkezésre, készítsünk 100 cm^3 $0,8 \text{ M}$ cukor- és 100 cm^3 $6,0 \text{ M}$ sósavoldatot. Amennyiben nádcukrot használunk és nem répacukrot, akkor a sósav koncentrációja legyen $2,5 \text{ M}$ a jobb mérhetőség érdekében.
- Határozzuk meg Θ_0 értékét! Ehhez elegyítsünk $25,0 \text{ cm}^3$ cukoroldatot $25,0 \text{ cm}^3$ desztillált vízzel. Ezzel mossuk át a polarimétercsövet legalább kétszer, majd *buborékmentesen* töltsük fel a csövet az oldattal. Kb. $10\text{--}15$ perc alatt állandósul a hőmérséklet, amiről legegyszerűbben a forgatóképesség állandósulásával győződhetünk meg. A várakozás alatt többször ellenőrizzük, hogy nem ereszt-e

valamelyik végén a polariméter csöve. Ha van termosztálásra lehetőség, akkor reakció hőmérsékletét az oktató adja meg 28–35 °C között, egyébként szobahőmérsékleten mérünk, amit a jegyzőkönyve fel kell jegyezni.

3. Mérjük ki a reakció $\Theta_t - t$ görbét az alábbi módon:

Előírt hőmérséklet esetén az elkészített cukor- és sósavoldatokat helyezük termosztátba. Egyúttal gondoskodjunk a polarimétercső temperálásáról is. Miután az oldatok elérték a termosztát hőmérsékletét (kb. 15–20 perc), elegyítsünk 25,0 cm³ cukor- és 25,0 cm³ sósavoldatot (a gyakorlatvezető más térfogatokat is előírhat). Az összeöntés pillanatában indítsuk el a stopperórát. Töltsük meg az oldattal buborékmentesen a polarimétercsövet, amit *nem szabad kimosni a Θ_0 megmérése után*, mert a desztillált víz jobban különbözik a vizsgált oldattól, mint a semleges kémhatású cukoroldat! Természetesen az igazán korrekt eljárás az, ha a Θ_0 megmérése után kimossuk és kiszárítjuk a polariméter csövét, ez azonban időigényes. Mivel a gyakorlat során nem tanulmányozzuk az inverzió pH-függését, ezért erre nem lesz szükség.

Mérjük Θ értékét 60–100 percen keresztül olyan időközökben, hogy a Gugenheim-módszert alkalmazni tudjuk. A legcélszerűbb Δt érték 1,5 vagy 2 perc. Ennél lehet kevesebb, de több semmiképpen. Az ok a következő:

- A kísérleteknél arra kell vigyázni, hogy Δt ne legyen kicsi, mert ekkor az $(\Theta_t - \Theta_{t+\Delta t})$ különbség mérési hibája nagy. Ha előre nem tudjuk, hogy milyen időközönként célszerű leolvasásokat végezni úgy, hogy a Δt értéke nagyobb konverzió is állandó legyen, akkor mérjük sűrűbben! Utólag választjuk ki majd azokat az adatokat, amelyeket érdemes a számításokban használni.
- A $\Delta t=6$ perc nemcsak azt jelentheti, hogy ha pl. a 6. percben mértünk, akkor a 12-edikben is mérni kell, hanem azt is, hogy közben lehet pl. a 4. percben, majd a 10-edikben.

A fentiek figyelembevételével kb. 40–65 kísérleti adatunk lesz a $\Theta_t - t$ görbén, ami már biztonsággal kiértékelhető, még az esetlegesen rossz mérési adatokat elhagyva is.

4. Ha a reakció a mérés ideje alatt nem ment teljesen végbe, akkor meg kell mérni Θ_∞ értékét. Ez 310 K körüli hőmérsékletű sósavas oldat esetén is csak nagyon hosszú várakozás után lenne mérhető. Ezért ennek meghatározásakor úgy járunk el, hogy 25,0 cm³ cukor- és 25,0 cm³ sósavoldat elegyét lazán bedugott Erlenmeyer lombikban óvatosan melegítjük kb. 30 percig (maximum 328–333 K-en tartjuk, lehetőleg vízfürdő alkalmazásával), majd a mérési hőmérsékletre temperáljuk és mérjük az elforgatás szögét. (A reakció teljes lejátszódása a művelet megismétlésével ellenőrizhető.) A melegítésnél óvatosan járunk el, nehogy túlhevüljön az oldat, mert karamellizálódhat és elszíneződhet.

14.2.3 A mérési eredmények kiértékelése

1. Adjuk meg a mért Θ_0 és Θ_∞ értékeket!
2. A mért és számított adatokat foglaljuk össze a következő táblázatban:

t/perc	Θ_t	$\ln \frac{\Theta_0 - \Theta_\infty}{\Theta_t - \Theta_\infty}$	$\ln(\Theta_t - \Theta_\infty)$	$\ln(\Theta_t - \Theta_{t1})$	$k \left(= \frac{1}{t} \ln \frac{\Theta_0 - \Theta_\infty}{\Theta_t - \Theta_\infty} \right) / \text{perc}^{-1}$

3. Készítsük el a $\Theta_t - t$ grafikont!
4. Határozzuk meg a cukorinverzió pszeudo-elsőrendű sebességi állandóját a következő módokon:
 - a. A (14.5) egyenlet alapján határozzuk meg pontonként a k értékeket, átlagoljuk és számítsuk ki a szórást!
 - b. A (14.6) egyenlet alapján az $\ln \frac{\Theta_0 - \Theta_\infty}{\Theta_t - \Theta_\infty} - t$ görbe pontjaira történő egyenes illesztésével számítsuk ki a k sebességi állandó értékét.
 - c. Készítsük el az $\ln(\Theta_t - \Theta_\infty) - t$ grafikont a mérésekből számított adatokkal és húzzuk meg a (14.7) egyenlet alapján illesztett egyenest! Az illesztett egyenes meredekségéből számítsuk ki k értékét. A tengelymetszetből határozzuk meg Θ_0 számított értékét és vessük ezt össze a kísérleti adattal!
 - d. Rajzoljuk meg az $\ln(\Theta_t - \Theta_{t1}) - t$ grafikont és húzzuk meg a (14.9) egyenlet alapján illesztett egyenest! A meredekségből adjuk meg k értékét.
 - e. A gyakorlatvezető kérheti a k , Θ_0 és Θ_∞ értékeinek, valamint szórásainak nemlineáris paraméterbecsléssel történő meghatározását is a (14.4) egyenlet alapján úgy, hogy Θ_t -t expliciten kifejezzük. A számítás bármilyen programmal elvégezhető (EXCEL Solver, Mathematica, MATLAB, Maxima, stb. elérhető a hallgatói gépeken is), de talán célszerű a „Mérési eredmények feldolgozásának módszerei” c. kurzuson tanult QtiPlot vagy Octave program használata.
5. A grafikonok, a számított k értékek, valamint szórásaik összehasonlításával jellemezzük az értékelési módszereket (melyik és mikor pontosabb, gyorsabb)! Próbáljuk megbecsülni a kísérleteink pontosságát is!

Megjegyzések:

- A Θ_0 meghatározása nemreaktív közegben történik, az oldat forgatóképessége ebben az esetben időben állandó. Ezért célszerű ezt mérni először, mert így könnyebben meg lehet tanulni a polariméter kezelését.
- A hosszú mérések alatt célszerű a már előzetesen mért pontokkal a lehetséges számolásokat elvégezni. Ezzel a kiértékelés idejét jelentősen le lehet rövidíteni.
- Ha a reakció követése alatt lemaradtunk egy-egy szükséges időpontról, akkor se essünk kétségbe. Mérjük meg a forgatóképességet az adott időpillanatban és utána az eredeti terv szerint folytassuk a mérést. Az elcsúszott időben mért pontok is felhasználhatóak, a Guggenheim-módszer kivételével.
- A gyakorlat során végig erősen savas oldatokban kell dolgozni. Ezért a kísérletek során gondosan kell eljárni és az összes eszközt a gyakorlat végén alaposan meg kell tisztítani!

Kiskérdések:

1. Mi a fajlagos forgatóképesség ?
2. Mi a moláris forgatóképesség ?
3. Hogyan függ a fényelforgatás szöge a koncentrációtól ?
4. Írja fel az elsőrendű reakció sebességi egyenletének differenciális és integrált alakját!
5. Hogyan számítható az elsőrendű sebességi állandó grafikusán?
6. Mi a sebességi együtthatók kiszámítására alkalmas Guggenheim-módszer? Vezesse le a számítás módját!
7. Miért nem szerepel a $[H^+]$ a sebességi egyenletben, habár az inverzió sebessége függ ettől?
8. Hogyan határozza meg a reakcióelegy forgatóképességét a nulladik időpillanatban?
9. Írja le a polariméter működésének elvét!