

ESTUDI D'UN EQUILIBRI QUÍMIC ENTRE SUBSTÀNCIES ÒPTICAMENT  
MUTARROTACIÓ DE LA  $\alpha$ -D-GLUCOSA

Estudi d'un equilibri  
químic entre substàncies

Sig: CC 4

Registre: 60243  
CRP del Segrià

Departament d'Ensenyament  
LLEIDA

PART 1: CARACTER DINÀMIC DE L'EQUILIBRI QUÍMIC

1.- Objectiu de l'experiència:

Es pretén una familiarització amb el fenomen de l'activitat òptica mitjançant l'ús d'un polarímetre (disseny experimental capaç d'amidar la desviació del pla de polarització de la llum quan un raig de llum travessa una substància òpticament activa).

Per això, i amb l'objecte que no resulte una experiència trivial, s'estudia un fenomen de gran interès: el caràcter dinàmic de l'equilibri entre dues substàncies, procés pel què dues substàncies es transformen mútuament l'una amb l'altra, çò que es representa esquemàticament:



Per a arribar a la situació d'equilibri, caracteritzada pel fet que el nombre de molècules de cada substància s'hi manté molt pròxim a un determinat valor, és precís que prèviament s'hi done un procés de transformació, segons el qual a partir d'una situació en què solament existeix substància, diguem-ne A, va produint-se substància B, fins arribar a la situació d'equilibri.

Aquest procés podria ésser unidireccional (transformació d'A en B) o bidireccional (transformació d'A en B i transformació recíproca de B en A, encara que a menor escala inicialment i en major mesura que ens apropem a la situació d'equilibri).

El caràcter de doble direcció és el que es denomina caràcter dinàmic de l'equilibri químic, i la seua evidència mitjançant l'activitat òptica de les substàncies implicades, constitueix l'objectiu central de l'experiència, en la què hom verificarà la transformació dinàmica entre dues estructures espacials distintes d'un compost de la família dels sucres: la D-glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ).

Els sucres són compostos amb un elevat nombre de carbonis asimètrics.

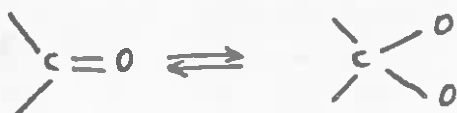
Per regla general, s'hi tracta de cadenes de carbonis  $sp^3$  amb un únic carboni  $sp^2$ , el qual sustenta un doble enllaç amb un oxigen. Aquest carboni  $sp^2$  pot trobar-se al final de la cadena, en tal cas estem davant d'aldosucres o aldoses, o al bell mig de la cadena, a llavors són cetoses.

Aquest carboni  $sp^2$  s'anomena carboni glucosídic. Els restants carbonis solen presentar tots ells un grup -OH (és a dir, com la molècula de  $H_2O$ , però amb un nitrogen de menys, pel que l'oxigen pot enllaçar-se amb un àtom de carboni). Aquest grup s'anomena grup hidroxil o alcohòlic.

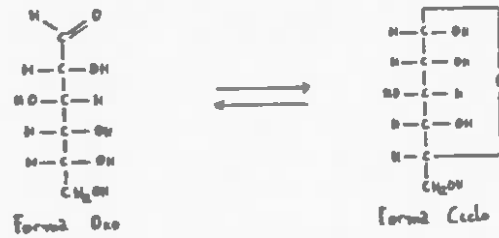
Els sucres es caracteritzen perquè en dissoldre's a l'aigua poden adoptar una estructura cíclica com a conseqüència de la desaparició del doble enllaç entre el carboni  $sp^2$  i l'oxigen, transformant-se el primer en  $sp^3$  amb dos enllaços a dos oxígens diferents: un d'un grup hidroxil i un altre que tanca un anell:



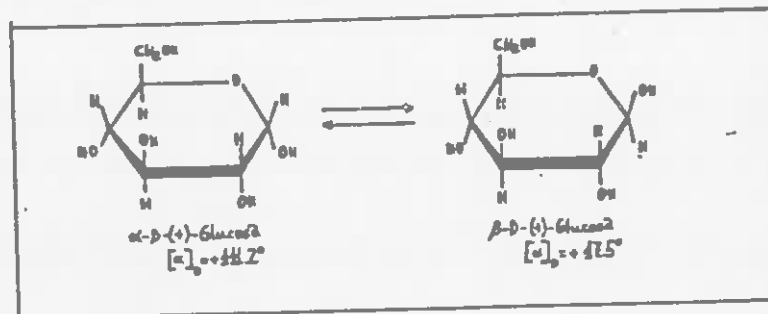
En general, aquest procés:



es denomina *tautomeria*, i en el nostre cas particular tautomeria oxo ciclo (desaparició del doble enllaç amb un oxigen i aparició del -ciclo):



En transformar-se el carboni  $sp^2$  en  $sp^3$ , automàticament adquireix el caràcter de carboni asimètric, ja que els seus quatre substituents són diferents, pel que és possible d'imaginar dos tipus de cicles distints:



Aquestes dues estructures es prefixen  $\alpha$  o  $\beta$ , seguint uns criteris que s'expliquen en un altre capítol, i presenten propietats químiques i físiques distintes. Entre elles un major o menor poder rotatori (\*) del pla de polarització de la llum.

(\*) El poder rotatori d'una determinada molècula no és exactament l'angle que s'anida experimentalment, ja que aquest valor està relacionat amb la concentració de la dissolució i amb la longitud del recipient que ha de travessar la llum polaritzada. Així doncs, per a evitar la incidència de diversos factors, es defineix el poder rotatori específic segons l'equació:  $\theta = \epsilon / (c \cdot l)$ ; on  $\epsilon$  és l'angle anidat experimentalment,  $c$  és la concentració de la mostra en g/cc, i  $l$  la longitud que ha de travessar la llum en dm (longitud amb substància òpticament activa, s'entén).

## 2.- Material:

Polarímetre (\*)

Solució 1 Molar de D-glucosa (0.18 g/cc)

Rellotge

(\*) En un Apèndix descriu la construcció d'un polarímetre tipus Biot amb materials ordinaris.

## 3.- Mode d'actuació

Una vegada ajustat el polarímetre al zero, es procedeix a la preparació d'una dissolució 1M de D-glucosa en aigua, la qual cosa representa una concentració de 0.18 g/cc. Inicialment, tota la glucosa presenta la forma  $\alpha$ , prenent-se el valor inicial per al què no s'aprecia la lluminositat de la làmpada de sodi, com el poder rotatori d'aital forma.

Realitzat aquest primer registre, van fent-se mesures a intervals d'uns 30 minuts, durant un període d'unes quatre hores. Al dia següent, unes 24 hores després, es torna a mesurar, considerant aquest valor com el poder rotatori de la mostra d'equilibri.

Els resultats obtinguts s'hi tabulen confeccionat-se una taula amb les columnes: temps, valor angular mesurat experimentalment i poder rotatori específic.

## 4.- Discussió de resultats

Són dos els mecanismes que poden justificar el fenomen de la mutarrotació de la D-glucosa:

- a) El procés no és dinàmic, en conseqüència es tracta tan sols de l'evolució del sistema des de la situació inicial fins la final sense possibilitat de processos reversibles fins assolir la situació en què

$$[\alpha] = [\alpha]_{\infty}$$

$$[\beta] = [\beta]_{\infty}$$

- b) El procés és dinàmic i el sistema evoluciona, permetent una reversibilitat en les transformacions  $\alpha/\beta$  fins arribar a una situació d'estat estacionari en les concentracions d' $\alpha$  i de  $\beta$ .

El tractament cinètic d'un i altre cas difereix radicalment, per bé que existeixen alguns punts de contacte, tal i com - hom pot comprovar en el desenvolupament que a continuació - s'exposa, considerant-se en ambdós casos cinètiques de primer ordre.

#### 4.1.- EVOLUCIÓ UNIDIRECCIONAL DEL SISTEMA

La descripció cinètica (1r. ordre) del procés és la següent:

$$\alpha \rightarrow \beta \quad v = K[\alpha] \quad (1)$$

$$d_x/dt = K(C_0 - x) \quad (2)$$

Admetent que  $t$  i  $x$  són variables independents, l'equació (2) pot ésser integrada, obtenint-se el següent resultat:

$$\ln[C_0/(C_0 - x)] = K t \quad (3)$$

Al nostre cas  $C_0 = 1M$ .

Qualsevol valor angular mesurat pot ésser expressat en funció dels poders rotatoris de les formes  $\alpha$  i  $\beta$  i de les concentracions respectives en un moment donat, d'acord amb l'equació:

$$\theta_t = (1-x_t)\theta_\alpha + x_t \theta_\beta \quad (4)$$

Combinant adequadament les equacions (3) i (4) s'obté

l'equació:

$$L_n [1/(1-x)] = L_n [(\theta_\alpha - \theta_\beta) / (\theta_\alpha - \theta_\beta)] \equiv Q \quad (5)$$

En conseqüència, una representació de Q, davant del temps, hauria de proporcionar una línia recta si la hipòtesi de partida fóra la correcta.

#### 4.2 - EVOLUCIÓ BIDIRECCIONAL DEL SISTEMA

En aquest cas, la descripció cinètica és la següent:



$$dx/dt = K_1(C_0 - x) - K_{-1}x \quad (7)$$

Admeten, igual que al cas anterior, el caràcter de variables independents de t i x, i considerant que en la situació d'equilibri la velocitat global del procés és nul·la:

$$(dx/dt)_{eq} = 0 = k_1(1 - x_{eq}) - K_{-1}x_{eq} \quad (8)$$

podem integrar l'equació (7), obtenint la integral de velocitat del procés:

$$x_{eq} \ln [x_{eq} / (x_{eq} - x)] = K_1 t \quad (9)$$

tenint en compte que:

$$\theta_1 = (1 - x_1) \theta_\alpha + x_1 \theta_\beta \quad (10)$$

$$\theta_{eq} = (1 - x_{eq}) \theta_\alpha + x_{eq} \theta_\beta \quad (11)$$

Combinant convenientment les equacions (10) i (11) s'obtenen les expressions de  $x_{eq}$  i  $x_1$ :

$$x_{eq} = (\theta_\alpha - \theta_{eq}) / (\theta_\alpha - \theta_\beta) \quad (12)$$

$$x_1 = (\theta_\alpha - \theta_1) / (\theta_\alpha - \theta_\beta) \quad (13)$$

i a partir dels valors de  $x_{\infty}$  i  $x_1$ , obtenim, per fi:

$$x_{\infty} \ln[x_{\infty}/(x_{\infty}-\alpha)] = [(\theta_{\alpha}-\theta_{\infty})/(\theta_{\alpha}-\theta_L)] \{ \ln[(\theta_{\alpha}-\theta_{\infty})/(\theta_1-\theta_{\infty})] \} \equiv Q \quad (14)$$

Conseqüentment, una representació de Q davant del temps ha de conduir cap una línia recta, de ser correcta aquesta segona hipòtesi.

#### 4.3.- INTERPRÉTACIONS DELS PROCÉS DE MUTARROTACIÓ DE LA ( $\alpha$ )-D-GLUCOSA: CARACTER DINÀMIC DE L'EQUILIBRI $\alpha/\beta$

D'acord amb el què acabem d'exposar, dues són les equacions que, en principi, podrien descriure el procés de mutarrotació de la ( $\alpha$ )-D-glucosa:

$$\ln[(\theta_{\alpha}-\theta_L)/(\theta_1-\theta_L)] = K t \quad (15)$$

$$[(\theta_{\alpha}-\theta_{\infty})/(\theta_{\alpha}-\theta_L)] \ln[(\theta_{\alpha}-\theta_{\infty})/(\theta_1-\theta_{\infty})] = K_1 t \quad (16)$$

Si alguna de les dues hipòtesis és correcta, la representació de t davant el primer membre de l'equació escaient ha de conduir a un conjunt de rectes per a distints valors de  $\theta_L$  inferiors sempre a  $\theta_{\infty}$ , pel què és procedirà a assignar a  $\beta$  valors arbitraris, per exemple, ( $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  i  $50^\circ$ ) i a representar t davant de  $\theta$  segons cada una de les dues hipòtesis, verificant llur veracitat.

PART 2ª: ESTUDI QUANTITATIU DE L'EQUILIBRI QUÍMIC DE LA MUTARROTACIÓ DE LA D-GLUCOSA

1.- Objectiu de la pràctica

La primera part d'aquest estudi de l'equilibri químic ha pretès evidenciar el seu caracter dinàmic. Per açò no s'ha requerit el valor del poder rotatori específic de la  $\beta$ -D-glucosa. Dada aquesta que no és accessible directament a partir de les mesures experimentals, per tant, per a poder avaluar les concentracions d'equilibri cal obtenir-la de la Bibliografia. Això no obstant, si que hi ha un metode extremament simple per a la resolució aproximada de problemes, i és el de provar amb determinats valors acceptables d'un paràmetre en concret sobre la solució al problema, valorant si la solució obtinguda és o no raonable. Mètodes com aquest són enormement útils si hom disposa d'un ordinador, atès que requereixen una gran quantitat de repeticions del mateix tipus de càlcul.

Així doncs, podem centrar l'objectiu en dues qüestions bàsiques

- 1.- Utilització d'un ordinador en una resolució aproximada d'un problema d'interès químic.
- 2.- Avaluació de les constants característiques de l'equilibri químic de la mutarrotació de la D-glucosa.

2.- Descripció matemàtica del procés de càlcul de  $\theta$ .

Resulta obvi que la decisió sobre l'adequació del càlcul requereix algun criteri, i açò és el que primer hem de mirar.

Un procés reversible es caracteritza, si les cinètiques són de primer ordre, per una equació diferencial de velocitat, donada per l'expressió següent:

$$dx/dt = K_1 (C_0 - x) - K_2 x$$



Per a valors de temps propers a zero, ( $t \rightarrow 0$ ), el procés invers no té una especial relavància, ja que la concentració de la forma  $\beta$  tendeix a zero ( $x \rightarrow 0$ ). En conseqüència, podem considerar que un procés reversible adopta aproximadament l'equació cinètica d'un procés irreversible per a valors de temps propers a zero, essent la constant de velocitat, en aquest cas, la del procés directe:

$$(dx/dt)_{t \rightarrow 0} \approx K_1(1-x) \quad (1)$$

Així, doncs, per a un valor baix de temps (p.ex. per a la primera mesura d' $\epsilon$ ), podem utilitzar l'equació integral d'un procés unidireccional convenientment modificada:

$$\text{Ln} [(\theta_\alpha - \theta_L) / (\theta_{\alpha,0} - \theta_L)] = K_1 t_{1,0} \quad (2)$$

L'equació integral d'un procés bidireccional, d'altra banda, ens permet d'obtenir una relació entre  $K_1$  i  $\theta_L$ , ja que pot ésser reescrita en la forma:

$$\text{Ln} [(\theta_\alpha - \theta_{\alpha,0}) / (\theta_L - \theta_{\alpha,0})] = K_1 (\theta_\alpha - \theta_L) [t / (\theta_\alpha - \theta_{\alpha,0})] \quad (3)$$

pel que una representació de:  $t / (\theta_\alpha - \theta_{\alpha,0})$  front a  $\text{Ln} [(\theta_\alpha - \theta_{\alpha,0}) / (\theta_L - \theta_{\alpha,0})]$ , condueix a una recta, la pendent de la qual és:

$$m = K_1 (\theta_\alpha - \theta_L) \quad (4)$$

Aquesta pendent pot ésser avaluada senzillament mitjançant un ajust per mínims quadrats:

$$\left. \begin{array}{l} y = \pi x \\ y = \text{Ln} [(\theta_\alpha - \theta_{\alpha,0}) / (\theta_L - \theta_{\alpha,0})] \\ x = t / (\theta_\alpha - \theta_{\alpha,0}) \end{array} \right\} \quad (5)$$

$\Sigma (y_i - mx_i)^2 \rightarrow \text{mínim}$

o el que és el mateix:

$$d/dm \Sigma (y_i - mx_i)^2 = 0 \quad (6)$$

equació que ens permet d'obtenir:

$$m = \sum_i x_i y_i / \sum_i x_i^2 \quad (7)$$

$$L_{r,i} [(\theta_{\infty} - \theta_{L,i}) / (\theta_{(1)} - \theta_{L,i})] = (m / \theta_{\infty} - \theta_{L,i}) t_{(1)} \quad (8)$$

L'equació (8) s'acompleix exactament sols quan  $t=0$ , ja que aleshores  $\theta(1)=\theta_{\infty}$ ; en qualsevol altra situació és una aproximació més o menys acceptable.

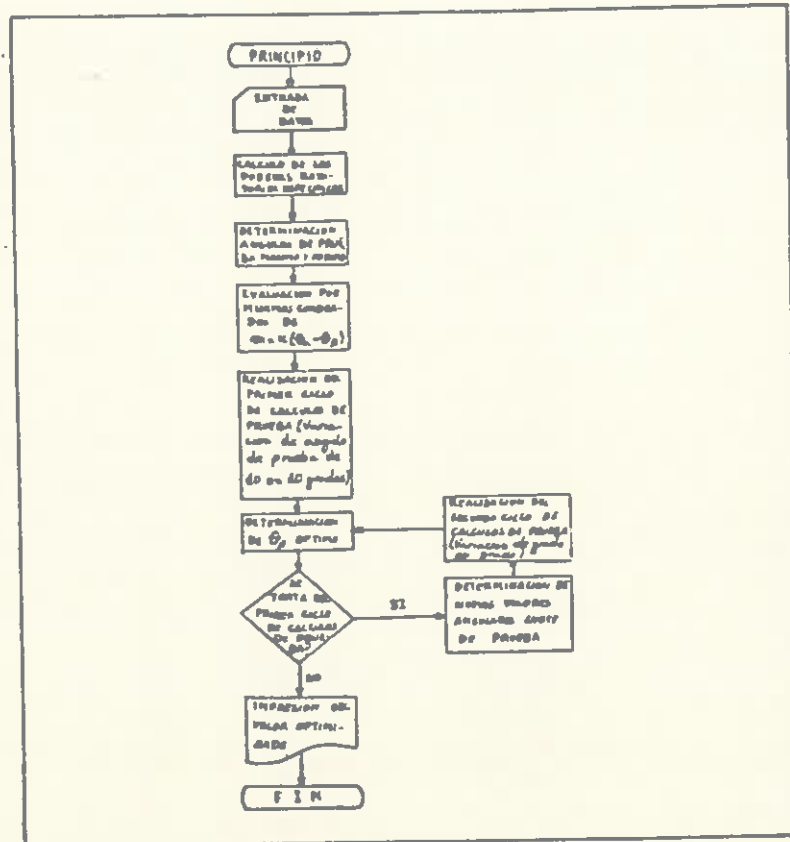
Tenint en compte aquesta circumstància i el fet que 'm' s'hi calcula en base a una interpretació estadística de les dades cinètiques segons un procés reversible, els dos membres d'aquesta equació no compliran la condició d'identitat. Ara bé, la discrepància entre els valors de cadascun dels membres serà menor a mesura que el valor assignat a  $\theta_{L,i}$  s'atansa al valor real.

El problema quedarà, doncs, aproximadament solucionat si provenim amb un conjunt de valors de  $\theta_{L,i}$  i optem per assignar a  $\theta_{L,i}$  el valor que conduisca a unes diferències mínimes entre els valors numèrics calculats per cadascun dels dos membres de l'equació (8).

Aquest objectiu s'atansa fent servir un programa de càlcul la descripció de la qual proporcionem de seguida:

### 3.- Descripció i funcionament del programa polar

En la figura s'ofereix el diagrama del fluxe del programa POLAR i en un apèndix un llistat en BASIC del mateix.

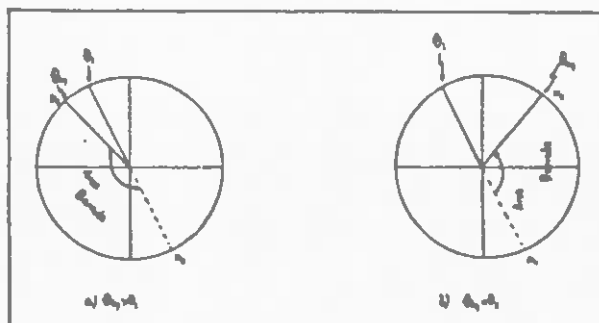


Essencialment el programa realitza cinc operacions bàsiques:

- 1) Càlcul de poders rotatoris específics a partir dels angles mesurats experimentalment.
- 2) Determinació en funció dels valors de  $\theta_{1-0}$  i  $\theta_{-1}$  ( $I_1, I_2$ ), dels valors angulars mínim i màxim sobre els que es realitzarà l'exploració dels càlculs.

Per a determinar aquests valors,  $M_1$  i  $M_2$ , ens hem basat en el següent criteri:

Donat un valor  $\theta_{1-0}=I_1$  inicial i un valor d'equilibri  $\theta_{-1}=I_2$ , l'angle buscat pot oscil·lar entre  $I_1-180$  i  $I_2$  si  $\theta_{-1} < \theta_{1-0}$ , o bé entre  $I_2$  i  $I_1 + 180$  si  $\theta_{-1} > \theta_{1-0}$ . L'argumentació que justifica aquesta selecció és senzilla i està basada en el càlcul de mitjanes pesades entre dos valors. Ambdues situacions poden ésser visualitzades a la figura següent:



- 3) Avaluació, per ajust de mínims quadrats, d' $m$ , considerant una cinètica reversible de primer ordre en ambdós casos.
- 4) Determinació de l'angle  $\theta_L$  que condueix a una diferència mínima entre els valors numèrics calculats per als dos membres de l'equació (8).

Aquesta operació consta de dos cicles. En una primera temptativa es recorren els angles de 10 en 10 graus, des de  $M_1$  fins a  $M_2$ . Una vegada determinat el valor que condueix a un resultat òptim, s'inicia un segon cicle, al qual s'hi varien els angles de grau en grau al voltant del valor obtingut en el primer cicle i considerant un interval de 9 graus per defecte i per excés sobre tal valor.

- 5) Impressió del valor optimitzat en el segon cicle.

El programa pot proporcionar una llista de diferències entre els valors numèrics dels termes de l'equació (8), cosa la qual pot ésser útil per a visualitzar com va variant l'elementat criteri numèric a mesura que va variant el valor suposat d' $\theta_L$ .

Les dades del programa s'introdueixen de la següent manera:

- a) Després de preguntar si es desitja tot el llistat de resultat, es sol·liciten les següents dades:
  - b) Nom del compost.
  - c) Estructura inicial.
  - d) Quantitat de mesures experimentals.
  - e) Angle inicial mesurat experimentalment.

- f) Concentració de la mostra (g/cc).  
 g) Longitud de la cubeta (dm.)  
 h) seqüencialment es sol·licita mesura experimental de l'angle i valor del temps transcorregut entre la primera mesura i la que en eixe moment s'estiga considerant.

#### 4- Avaluació de les constants característiques de l'equilibri químic

Tot equilibri químic queda caracteritzat per una constant, la qual es defineix com un quocient entre concentracions dels compostos participants.

Així, en un equilibri general com:



la constant d'equilibri vendria donada per l'expressió:

$$K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad (9)$$

En el cas que ens ocupa:  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , la constant d'equilibri ve donada per l'equació:

$$K = [\beta]_{eq} / [\alpha]_{eq} \quad (10)$$

D'altra banda, donat que es tracta d'un procés de transformació mútua entre dues substàncies, és evident que la suma de les concentracions de les formes  $\alpha$  i  $\beta$  en l'equilibri, ha de coincidir amb la concentració inicial de la forma  $\alpha$  al moment de dissoldre la D-glucosa en aigua:

$$[\alpha]_{eq} + [\beta]_{eq} = C_0 = 1 \quad (11)$$

(la concentració de la mostra era d'1 Molar)

Finalment, cal recordar que en una situació de barreja, i tot equilibri químic ho és, qualsevulla propietat seua que depenga de les propietats particulars dels components, és sempre la mitjana aritmètica pesada de les propietats d'eixos components.

Així, el poder rotatori específic de la mescla en equilibri podrà ésser expressat amb l'equació:

$$\theta_{m} = [\alpha]_{m} \theta_{\alpha} + [\beta]_{m} \theta_{\beta} \quad (12)$$

tenint en compte que:

$$\theta_{\alpha} \approx \theta_{\alpha \rightarrow 0} \quad \theta_{\beta} \approx \theta_{\beta \rightarrow 0}$$

$\theta_{\beta}$  es determina per prova i error

una combinació de les equacions (11) i (12) ens permetrà d'avaluar  $[\alpha]_{m}$  i  $[\beta]_{m}$  i amb això determinar el valor de K.

(\*) El mètode de mínims quadrats, és un procés d'ajust de punts a una determinada funció matemàtica -per regla general, una recta- la descripció de la qual ens proporciona en un apartat de tècniques matemàtiques. Igualment oferim un llistat d'un programa d'ordinador que el desenvolupa.

El programa POLAR duu ja incorporat un ajust per mínims quadrats.

## Polarímetre Biot

Per tal de poder seguir el procés de mutarrotació en un monosacàrid hem construït amb materials ordinaris un polarímetre tipus - Biot, com el de la figura 1. Tot de seguit descrivim l'acoblament - d'aquest expressant totes les mesures en mil·límetres en les figures corresponents.

### a) Font d'il·luminació

Hem utilitzat una bombeta comercial de 40 w ja que en la comparança dels resultats obtinguts amb una làmpada espectroscòpica de sodi i els obtinguts amb la bombeta convencional no trobem diferències significatives, contra el que en un principi suposàvem.

La bombeta s'ha instal·lat per mitjà d'un suport amb connexió amb la xarxa d'electricitat dins d'una capsa de sabates en la que s'ha practicat un forat al qual s'hi ha ajustat un tub de cartró a l'extrem del qual enganxem una làmina de plàstic polaritzador (material que s'hi pot trobar als establiments d'òptica especialitzats). L'acoblament de la caixa amb la làmpada s'amostra en la figura 2.

NOTA: Amb una llàntia normal la zona fosca s'hi troba en passar del color verd al roig, ja que aquest tipus de bombetes mostren tots els colors de l'espectre en girar una làmina polaritzada respecte d'una altra.

### b) Cubeta de mostres

La cubeta de mostres del polarímetre ha estat feta amb un cilindre de plàstic de 207 mm. de longitud i 41 mm. de diàmetre (les dimensions no tenen més importància) les bases del qual són perpendiculars a la seua generatriu, havent-s'hi segellat mitjançant dues plaques de cristall de 41x41x2 mm. adherides al cilindre amb silicona.

Prèviament, i utilitzant una punta metàl·lica al roig viu, s'hi practicaren dos forats, separats uns 120 mm., en la part superior de la cubeta, acoblant-s'hi dos tubs d'assaig de 18 mm. de diàmetre amb la base tallada, segellant amb silicona la zona de contacte. Aquestes conductes faciliten la introducció de mostres, el rentat de la cubeta i la introducció d'un termòmetre, cosa que serveix per a conèixer

la temperatura de la mostra durant tot l'experiment.

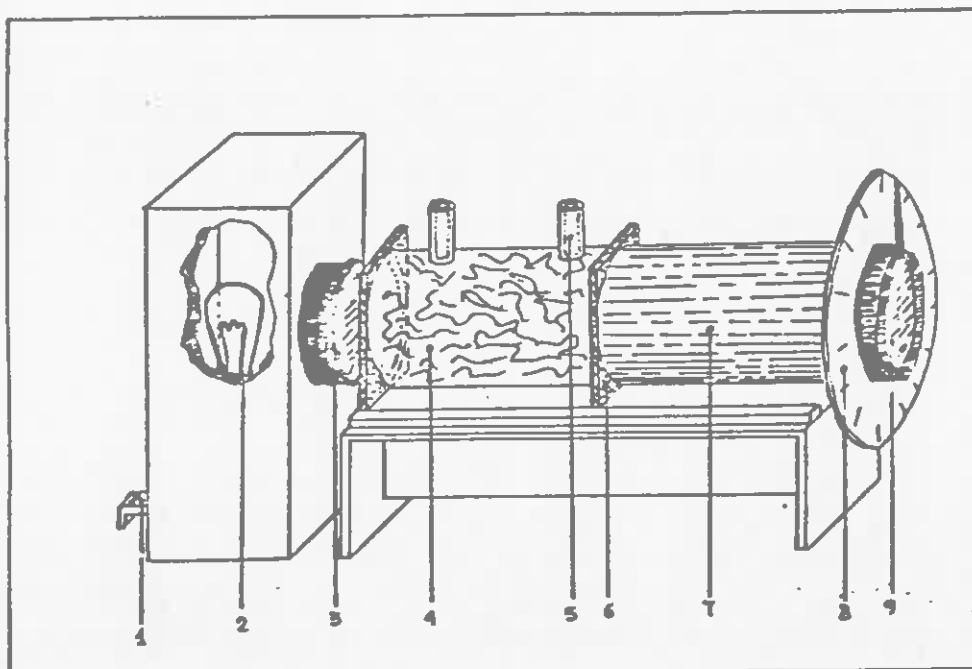


Fig. 1: Representació esquemàtica d'un polarímetre construït amb materials ordinaris, 1) Connexió a la xarxa, 2) Làmpada, 3) Polaroides fixa i suport, 4) Cubeta de mostres, 5) Conducces de desguàs, 6) Extrems de la cubeta, 7) Tub de cartró suport del goniòmetre, 8) Goniòmetre, 9) Polaroides de mesura i suport.

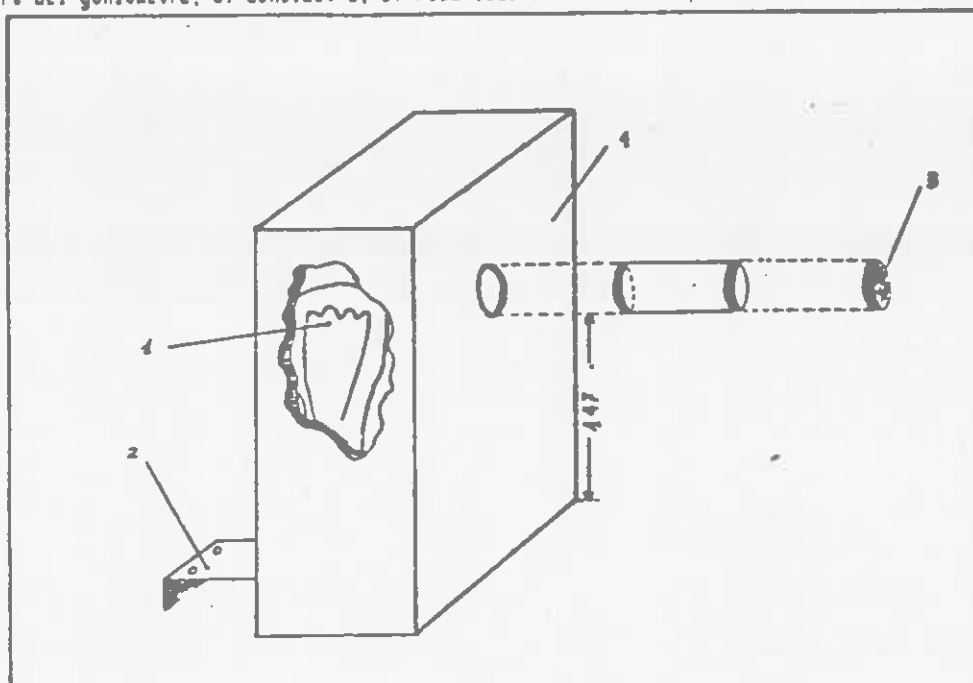


Fig. 2: Acoblament del caixetí d'il.luminació, 1) Làmpada, 2) Portalàmpades, 3) Polaroides i suport, 4) Escletxa d'il.luminació.

La cubeta es col·loca en un banc suport, construït amb tauler de conglomerat, de 137 mm. d'alçada, pel què coincideix amb el polaroides instal·lat en la caixa d'il.luminació. Per tal d'evitar moviments de la cubeta que distorsionarien el registrament de mesures,



s'immobilitzarà aquesta amb dues guies de fusta separades 41 mm. -  
(fig. 3).

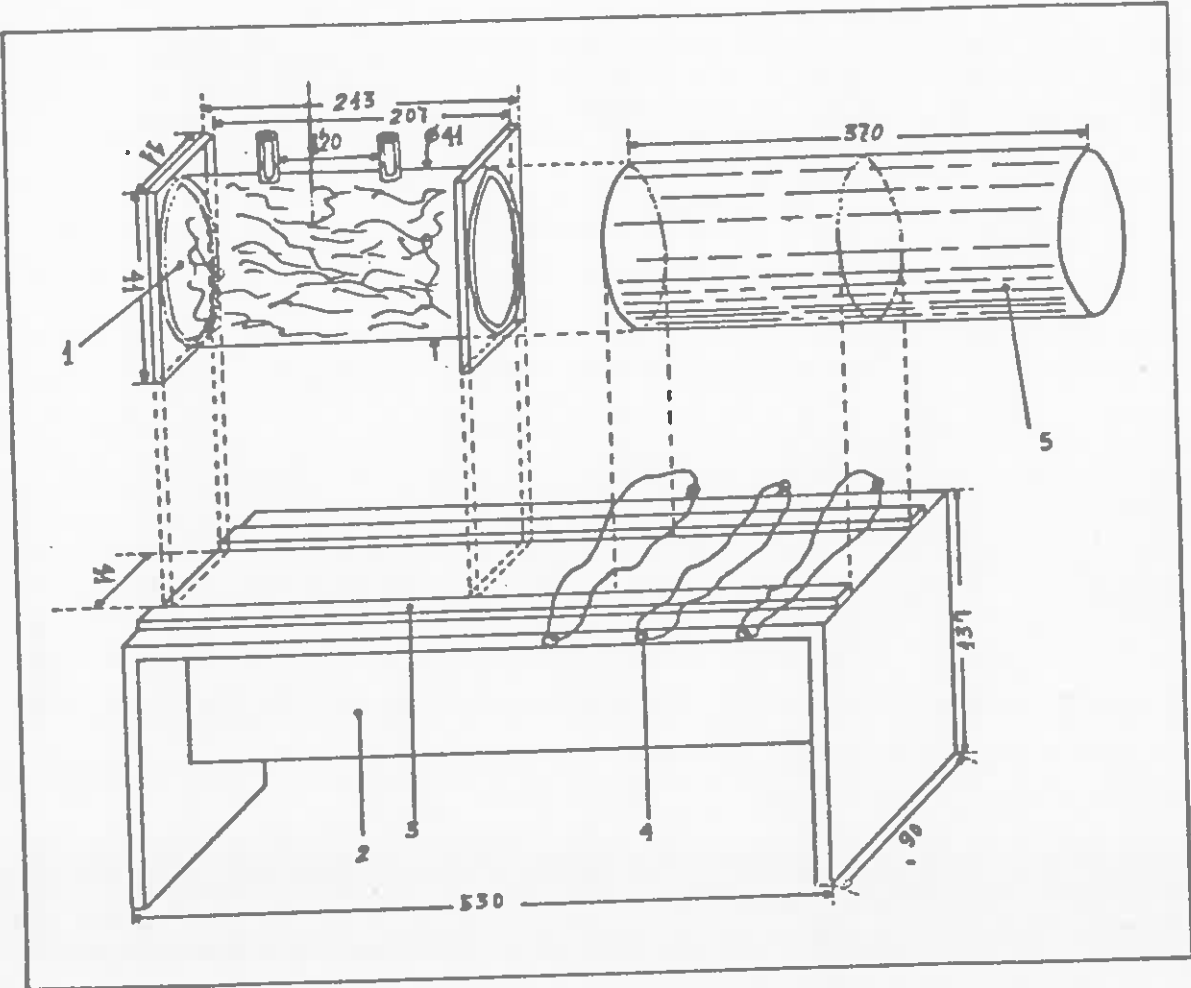


Fig. 3: Acoblament de la cubeta i del tub auxiliar de mesura. 1) Cubeta de mostres, 2) Banc suport, 3) Guies d'ajust de la cubeta, 4) Femelles de subjecció del tub auxiliar, 5) Tub auxiliar de mesura.

c) Escala de mesures

Una vegada immobilitzada la cubeta sobre el banc suport, s'hi col·loca al seu costat un tub cilíndric de cartró de 45 mm. de diàmetre interior, el qual s'immobilitza amb unes femelles roscades a ambdós costats del banc suport i unes tires de goma (fig. 3).

L'extrem oposat d'aquest tub sobresurt del banc suport uns 50 mm., cosa que permet d'adaptar un goniòmetre al tub, goniòmetre que pot fer-se amb un de paper i un tub de cartró.

Per acabar, un altre polaroide, enganxat a un petit troç de tub de diàmetre interior igual a l'exterior del tub anteriorment considerat, al qual se li ha afegit una agulla de xapa d'alumini, s'acobla

amb el tub de cartró. La possibilitat de gir d'aquesta placa de polaroide permet de mesurar els angles amb l'ajut del goniòmetre (fig 4)

#### d) Obtenció de mesures i calibratge

Les mesures es realitzen mirant des de el polaroide de mesura, a través del tub i de la cubeta, la llum emesa per la làmpada de sodi. En aquesta posició va girant-se el polaroide de mesura fins aconseguir que no aparega cap llum. Aquest procés no és, lògicament, - exacte. Hi ha una certa indeterminació en fixar la posició d'obscuritat completa; no obstant, amb aquest muntatge no es pretén realitzar mesures d'alta precisió, sinó apropar-se al tractament quantitatiu - del problema.

Ans de no realitzar qualsevulla mesura s'haurà de calibrar el - polarímetre. Per tal de fer-ho s'efectuarà un mesuratge emprant com a mostra aigua destil·lada. S'hi prendrà com valor zero de l'escala aquell angle que fixe obscuritat completa.

#### e) Registre de la temperatura

La temperatura a què s'hi troba la mostra pot ser mesurada amb la introducció d'un termòmetre en la cubeta de mostres a través d'un dels conductes de desguàs. El termòmetre es subjecta amb unes pinces enganxades a un peu metàl·lic

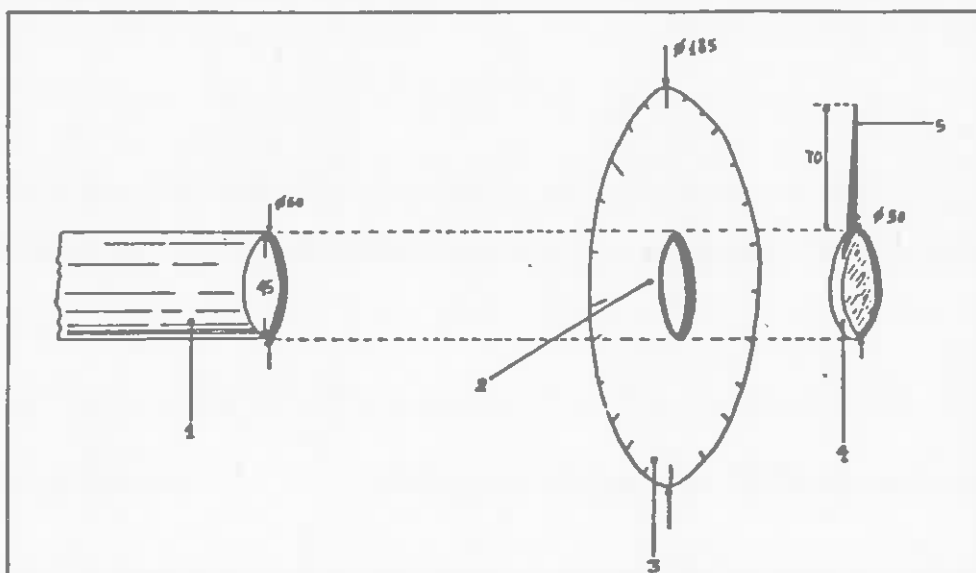


Fig. 4: Acoblament del goniòmetre, 1) Tub auxiliar de mesuratge, 2) Orificis d'acoblament, 3) Goniòmetre, 4) Polaroi-  
de, 5) Agulla d'alumini.

## ESTUDIO POLARIMETRICO DEL EQUILIBRIO DE LA $\alpha$ -D - GLUCOSA Y TRATAMIENTO AUTOMATICO DE LA INFORMACION OBTENIDA

Ll. Garrigós Oltra  
D. Mingo Siverona

### SUMMARY

This work tries two main aims: first to prove the dynamic nature of a chemical equilibrium and second to give an introduction to the methods to resolve roughly the chemical problems. These two aims are of great interest inasmuch as it supposes to frame the real teaching of Chemistry in the preparatory courses to the University.

### INTRODUCCION

La enseñanza de las Ciencias en el Bachillerato se ha visto con frecuencia limitada por la presencia de dificultades de todo tipo, si bien dos de ellas son especialmente relevantes:

- a) Dificultad para acceder a una información experimental precisa, en gran parte debido a no disponer de material técnico de una cierta calidad.
- b) Dificultad para interpretar la información obtenida, pues ello requiere tratamientos matemáticos habitualmente fuera del contexto del Bachillerato.

Esto, junto con otros problemas de menor importancia, ha inducido, por regla general, a proporcionar al alumno una visión parcial y cualitativa de la Ciencia, en el mejor de los casos, cuando no a obligarle a soportar la imposición de un cuerpo doctrinal desligado del mundo que «viven».

Ciertas tendencias de renovación pedagógica <sup>(1)</sup> están intentando acabar con esta

(1) Pueden consultarse, entre otros trabajos los actas del Workshop on Locally Produced Laboratory Equipment for Chemical Education Copenhagen (1983) y los resúmenes de las comunicaciones de la VII Conferencia Internacional sobre Enseñanza de la Química, Montpeber (1983).

situación, por lo que es frecuente en la actualidad la publicación de trabajos que versan sobre la construcción propia de aparatos de medida, de manera que la utilización de un pH metro, pongamos por caso, no sea un lujo en un centro de enseñanza.

Por otra parte, el abaratamiento de los microordenadores y la introducción de la Informática, en su doble faceta de instrumento y objetivo, en los programas educativos posibilita la comprensión y utilización por parte de los alumnos de ciertos métodos de tratamiento de datos <sup>(9)</sup>.

El presente trabajo es un intento de ofrecer una visión conjunta de ambos planteamientos describiendo en primer lugar la construcción de un polarímetro tipo Biot y su utilización en el seguimiento del proceso de mutarrotación de la  $\alpha$ -D-Glucosa y realizando posteriormente un tratamiento de la información obtenida a fin de determinar el valor del poder rotatorio de la  $\beta$ -D-Glucosa, información ésta que no es posible obtener directamente a partir de los resultados experimentales registrados.

## 2.—TAUTOMERIA OXO-CICLO Y EQUILIBRIO $\alpha$ - $\beta$ EN LOS MONOSACARIDOS: EL CASO DE LA D - GLUCOSA

Los monosacáridos son polialcoholes de un número bajo de átomos de carbono y sustentan en su estructura un grupo ceto o aldehídico.

La gran cantidad de sustituyentes que presenta el esqueleto carbonado se traduce en la aparición de un elevado número de carbonos asimétricos. El carbono que soporta el grupo carbonilo, denominado carbono glucosídico, no es, lógicamente, asimétrico. Es frecuente en este tipo de compuestos, sin embargo, el hecho de que el carbono glucosídico sufra una modificación tautómera, y como consecuencia de ella, quede transformado en un carbono asimétrico (Fig. 1a), adoptando el compuesto una estructura de ciclo.

Precisamente debido al carácter asimétrico que aporta el carbono glucosídico al disolver un monosacárido en agua, es posible la formación de dos estructuras cíclicas distintas (Fig. 1b). Estas estructuras se nombran con las letras  $\alpha$  y  $\beta$  como prefijo siguiendo el criterio de que en la serie D la forma dotada de mayor poder rotatorio hacia la derecha se denomina  $\alpha$  y la de menor poder rotatorio,  $\beta$ , mientras que en la serie L el criterio se aplica de forma inversa. Estas dos estructuras no son, sin embargo, antípodas ópticas, sino estructuras diastereómeras que se diferencian entre sí en sus propiedades físicas y químicas.

Estas características se ponen de manifiesto al obtener separadamente cada una de las dos estructuras. En el caso de la D-Glucosa se obtiene la forma  $\alpha$  cristalizada a partir de disoluciones acuosas o alcohólicas, mientras que se obtiene la forma  $\beta$  a partir de soluciones en piridina.

Tanto la forma  $\alpha$  como la  $\beta$  sufren proceso de mutarrotación, es decir, varían su poder rotatorio cuando se disuelven en agua. Ello es debido a que se establece un

(9) Un amplio panorama de la utilización de microordenadores en temas de Enseñanzas de la Química puede verse en la serie de artículos sobre el tema publicados en Journal of Chemical Education a partir de Marzo de 1979 con periodicidad casi mensual.

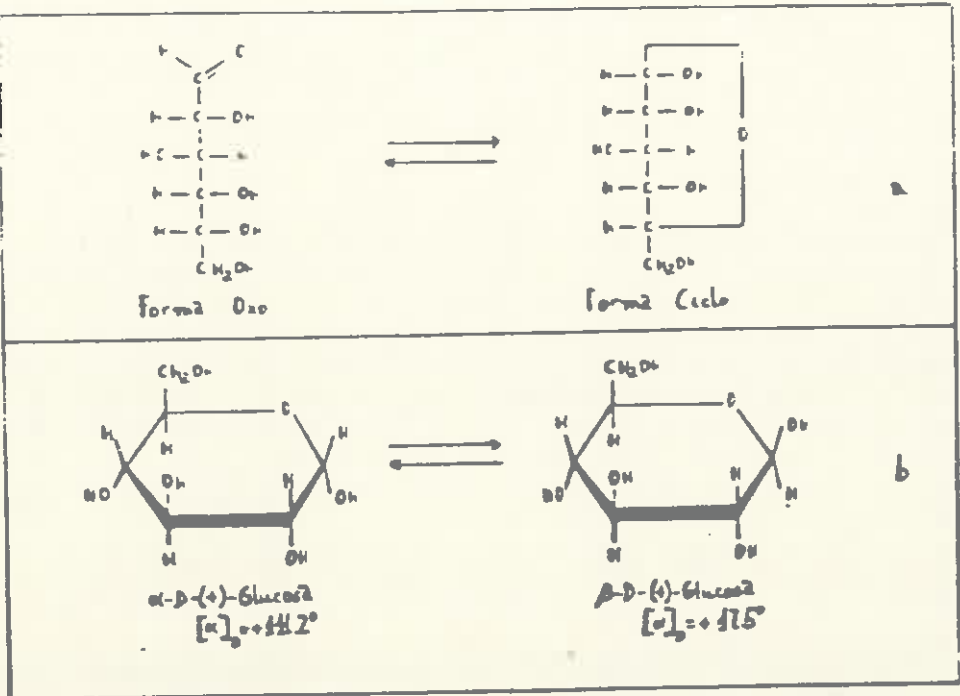


Figura 1 a) Tautomeria oxo-ciclo de la D-Glucosa b) Equilibrio  $\alpha/\beta$  de la D-Glucosa

equilibrio entre ambas formas, de manera que el poder rotatorio final es la media pesada de los valores de las formas  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$[\alpha] = [\alpha_\alpha] \cdot \phi_\alpha + [\alpha_\beta] \cdot \phi_\beta \quad (1)$$

A partir de la ecuación (1), y teniendo en cuenta que:

$$\phi_\alpha + \phi_\beta = 1 \quad (2)$$

Se puede obtener la constante de equilibrio de dicho proceso:

$$K_r = \frac{[\beta]}{[\alpha]} \quad (3)$$

La simplicidad del montaje experimental posibilita la realización de un estudio cuantitativo de este equilibrio como una actividad practica a desarrollar por los alumnos de COL.

### 3.—EXPERIMENTAL

#### 3.1.—Equipo

Al objeto de poder seguir el proceso de mutarrotación en un monosacárido se ha construido con materiales ordinarios un polarimetro tipo Biot, tal como se represen-

ta en la Figura 2a. El ensamblaje del polarímetro se describe a continuación expresándose todas las medidas en milímetros en las figuras correspondientes.

**a) Fuente de iluminación**

Como fuente de iluminación se ha utilizado una lámpara espectroscópica de sodio, la cual es un componente habitual de los equipos didácticos de espectroscopia (Phyllips Na Typ 93122E, E27. Sogeresa ref. 21183). Al objeto de evitar pérdidas de iluminación, se ha creído oportuno situar dicha lámpara dentro de un cajetín de madera, el cual puede confeccionarse con tablero de conglomerado, representándose sus medidas en las figuras 2b y 2c. La lámpara se fija mediante un portalámparas (Enosa ref. 25010), el cual se encuentra parcialmente fuera de la caja, según se puede apreciar en la figura 2c. La parte posterior del cajetín es una tablilla móvil, lo cual facilita la introducción de lámpara y portalámparas.

La conexión a la red se realiza por medio de una reactancia adecuada (Sogeresa 21184) que proporciona corriente continua a 12 v.

En la parte anterior del cajetín se han situado dos varillas verticales y dos horizontales al objeto de fijar delante de la abertura un soporte que, a su vez, sustentará una placa de polaroide (Enosa ref. 3300101009 y 336300 1327, respectivamente), según se describe en la figura 2b.

La parte superior del cajetín es también móvil, lo cual permite maniobrar con una mayor facilidad.

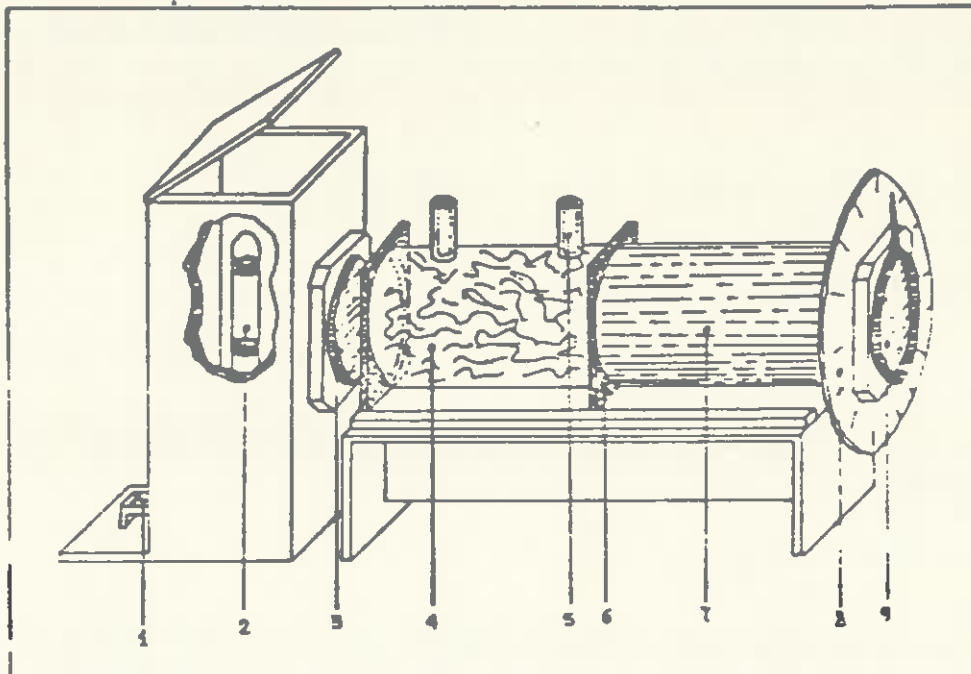


Figura 2 Representación esquemática de un polarímetro construido con materiales ordinarios. 1: Conexión a la reactancia; 2: lámpara de sodio; 3: polaroide y soporte; 4: cubeta de muestras; 5: alfiler; 6: extremo de la cubeta; 7: tubo de cartón soporte del goniómetro; 8: goniómetro; 9: placa de medida.

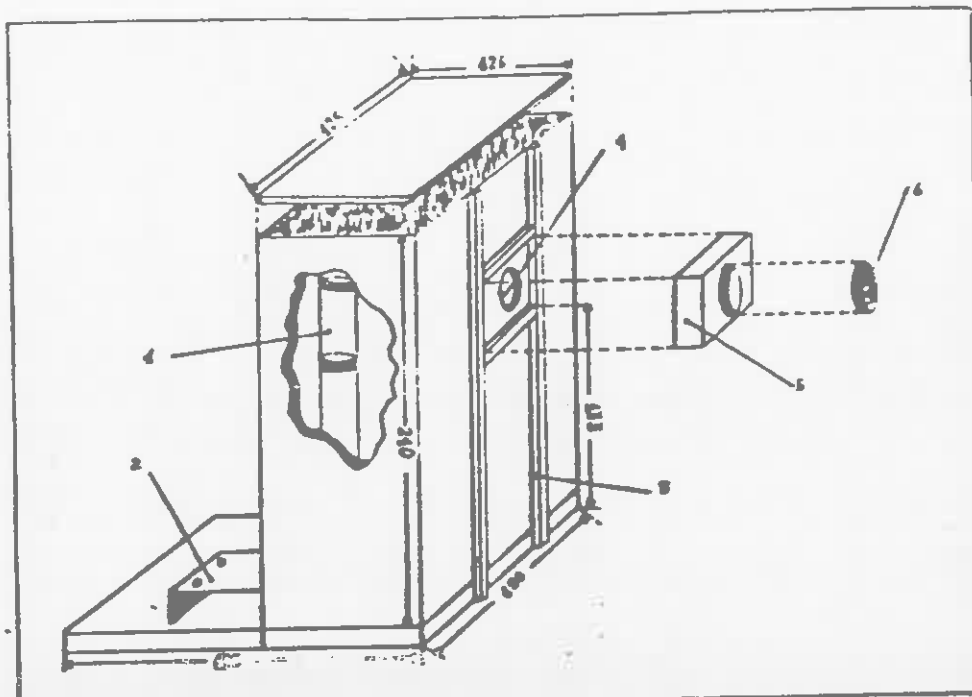


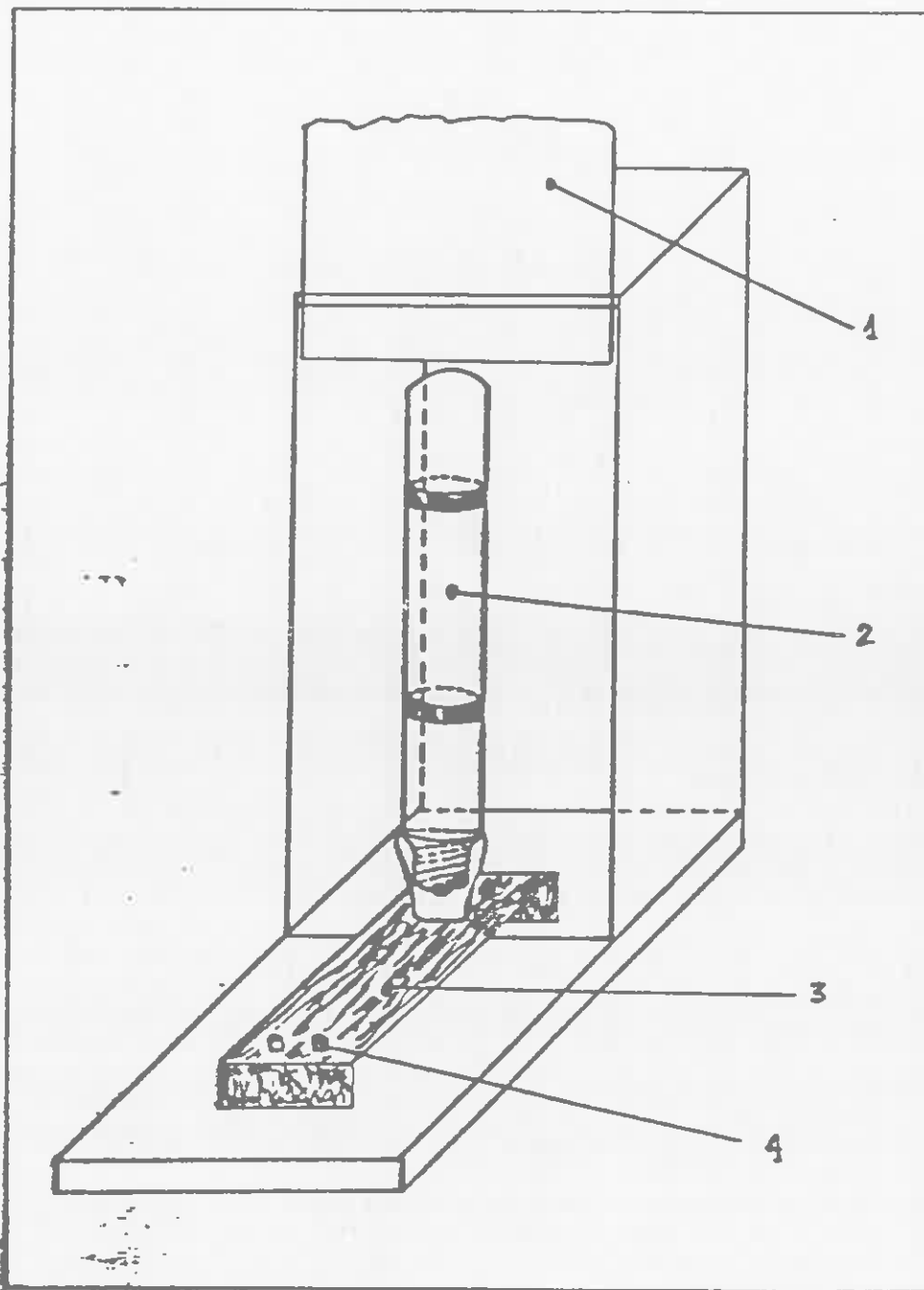
Figura 2b: Ensamblaje del cajetín de iluminación: 1) lámpara de sodio. 2) portalámparas. 3) varillas de sustentación del soporte del polaroide. 4) orificio de iluminación. 5) soporte (ENOSA ref. 3300101009). 6) polaroide (ENOSA ref. 3363001227).

#### b) Cubeta de muestras

La cubeta de muestras del polarímetro se ha construido utilizando un cilindro de plástico transparente de 207 mm de longitud y 41 mm de diámetro, cuyas bases se ha procurado sean perpendiculares a su generatriz habiéndose sellado mediante dos placas de cristal de 41x41x2 mm adheridas al cilindro por medio de silicona.

Previamente, y utilizando una punta metálica al rojo, se practicaron dos orificios, separados unos 120 mm, en la parte superior de la cubeta, acoplándose dos tubos de ensayo de 18 mm de diámetro con la base seccionada, sellando con silicona las zonas de contacto. Tales conductos facilitan la introducción de muestras, así como el lavado de la cubeta y, por otra parte, permiten la introducción de un termómetro tipo Beckman como los utilizados frecuentemente en los equipos didácticos de calorimetría (Enosa ref. 602800045) con lo cual es posible conocer la temperatura a que se encuentra la muestra a lo largo de toda la experiencia. A fin de evitar pérdidas de iluminación se recubre la cubeta con papel de aluminio.

La cubeta se coloca en un banco soporte, construido con tabla de aglomerado de 137 mm de altura, por lo que coincide con el polaroide instalado en el cajetín de iluminación. Al objeto de evitar movimientos de la cubeta, que distorsionarían las medidas realizadas, se inmoviliza mediante dos guías de madera separadas 41 mm (Fig. 2c).



-Figura B: Aspecto posterior del cajetín de iluminación. 1) portilla móvil 2) fuente de iluminación 3) portatampas. 4) conexión a la reactancia



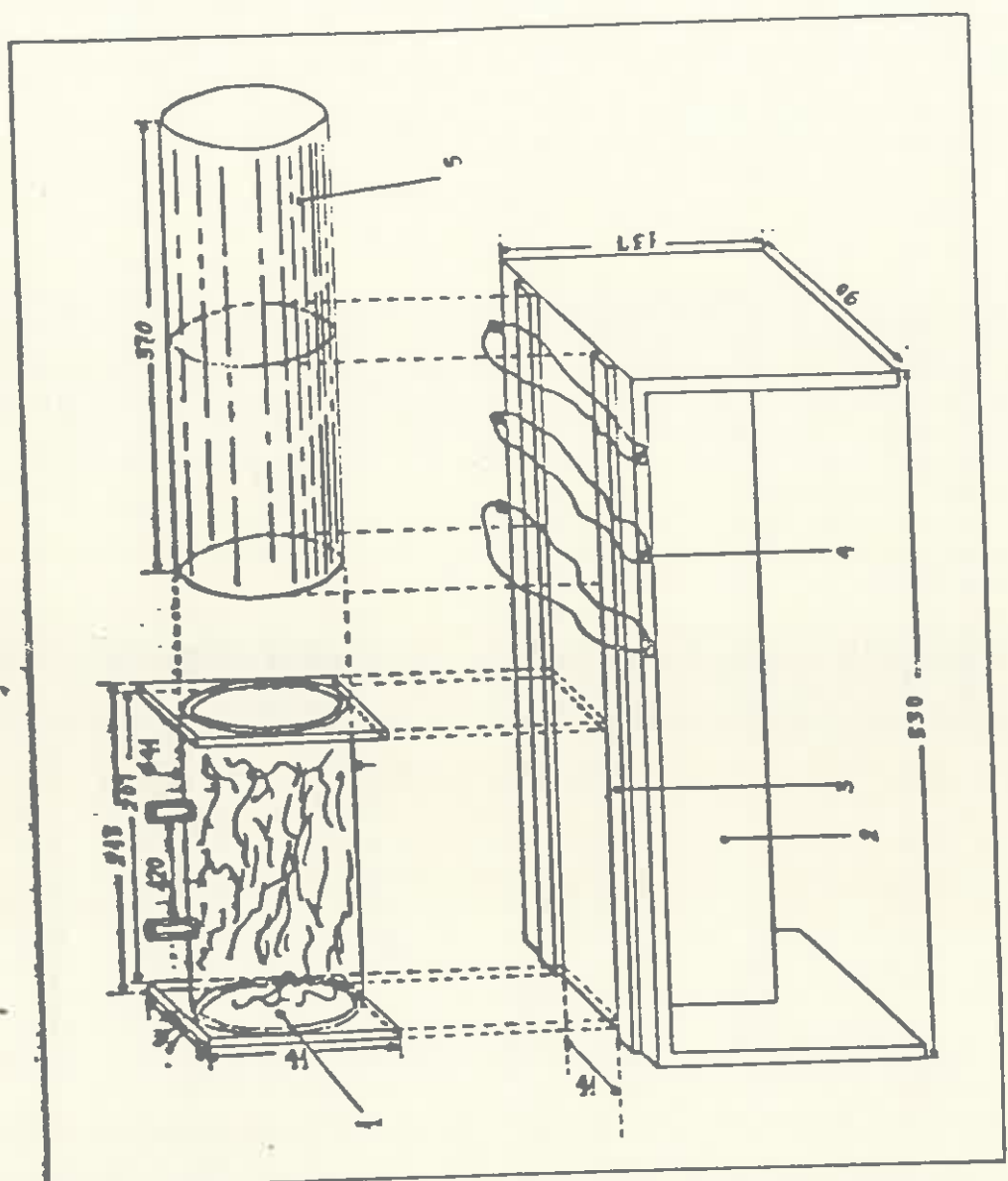


Figura 2d. Ensamblaje de la cubeta y de tubo auxiliar de medida: 1) cubeta de muestras; 2) banco soporte; 3) guías de ajuste de la cubeta; 4) hembrillas de sujeción de tubo auxiliar; 5' tubo auxiliar de medida.

**c) Escala de medidas**

Una vez inmovilizada la cubeta sobre el banco soporte se coloca a continuación de la misma un tubo cilíndrico de cartón de 45 mm de diámetro interior, el cual se inmoviliza mediante unas hembrillas atornilladas a ambos lados del banco soporte y unas tiras de goma (Fig. 2c.)

El extremo opuesto de dicho tubo sobresale del banco soporte unos 50 mm. lo cual permite adaptar al tubo un soporte del equipo optico de Enosa (ref. 3300101009). Acoplado a dicho soporte se coloca un goniómetro, el cual se puede construir facilmente con un trozo de carton y un goniometro de papel de los que se utilizan en el equipo de mecanica de Enosa.

Finalmente otro polaroide (Enosa ref. 3363001327), al cual se ha adherido una aguja de aluminio, se acopla con el soporte ya mencionado. La posibilidad de giro de esta placa de polaroide permite la medida de ángulos mediante el uso del goniómetro.

#### d) Obtención de medidas y calibrado

Las medidas se realizan mirando desde el polaroide de medida, a través del tubo y de la cubeta, la luz emitida por la lampara de sodio. En esta posición se va girando el polaroide de medida hasta conseguir que no aparezca luz alguna. Este proceso de realizar medidas no es, lógicamente, un proceso exacto. Existe una cierta indeterminación al fijar la posición de oscuridad completa, no obstante, con este montaje no se pretende realizar medidas de alta precisión, sino aproximarse al tratamiento cuantitativo del problema.

Antes de realizar cualquier medida se debe calibrar el polarimetro. Para ello se realiza una medida utilizando agua destilada como muestra. El ángulo que fije oscuridad completa se toma como valor cero de la escala.

#### e) Registro de la temperatura

La temperatura a que se encuentra la muestra puede ser medida mediante la introducción de un termómetro en la cubeta de muestras por medio de uno de los conduc-

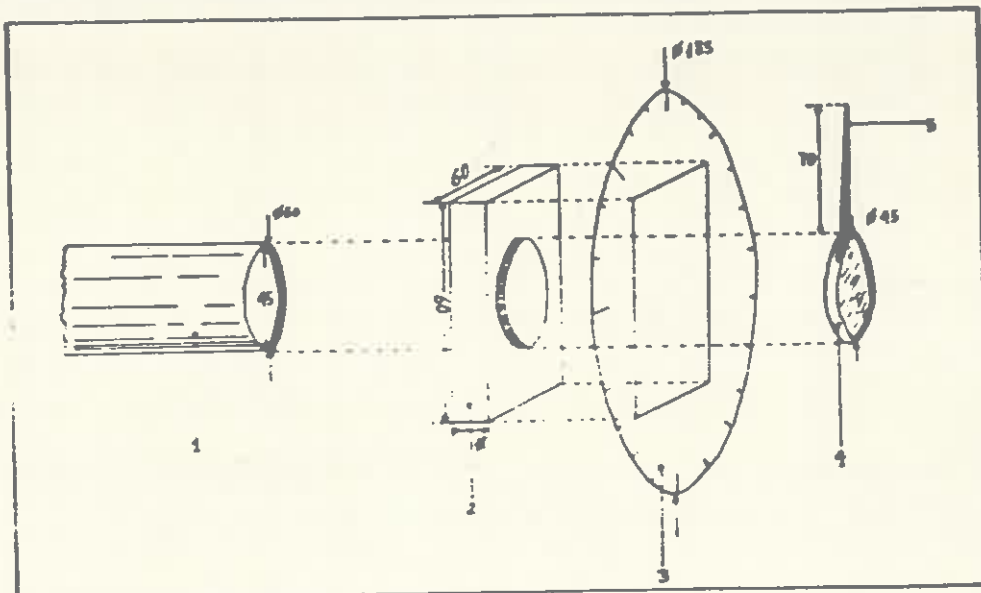


Figura 2e. Ensamble de goniómetro. 1 tubo de aluminio de medida. 2 soporte (ENOSA ref. 3300101009). 3 goniómetro. 4 polaroide. 5 aguja de aluminio.

tos de desagüe. El termómetro se sujeta mediante unas pinzas acopladas a un pie metálico.

### 3.2.—Compuestos

La elección del compuesto idóneo se ha basado, por una parte, en criterios de tipo económico, los cuales permitieron en su momento optar por tres posibles candidatos: D-Glucosa, D-Fructosa y D-Galactosa. Dichos compuestos presentaban por otra parte, y de acuerdo con la Bibliografía (1), una variación en su poder rotatorio específico, desde el inicio del proceso de mutarrotación hasta la consecución de la situación de equilibrio, de unos 50°, lo cual permitía suponer una cierta capacidad de seguir dicho proceso con facilidad. Tres factores adicionales, sin embargo, condicionaron la elección última:

a) La aparición de equilibrios múltiples (pueden constituirse anillos de cinco y de seis eslabones con lo que la ecuación 1 ya no es válida).

b) La rapidez con que se alcanza el equilibrio, circunstancia ésta que puede introducir posibles errores en las medidas para valores pequeños del tiempo.

c) La solubilidad del compuesto, ya que el ángulo experimentalmente medido,  $E_p$ , es directamente proporcional a la concentración de la muestra y a la longitud de la cubeta, por lo que concentraciones bajas proporcionan valores de  $E_p$  pequeños aumentando el error relativo de las medidas.

El valor angular medido experimentalmente y el poder rotatorio específico se hallan relacionados por la ecuación:

$$\vartheta_p = \frac{E_p}{c \cdot l} \quad (4)$$

donde  $C$  es la concentración de la muestra en g/cc y  $l$  es la longitud de la cubeta en dm.

De acuerdo con todos estos datos, se optó por elegir la D-Glucosa como el compuesto más adecuado por los siguientes motivos:

a) Se sabe que en el equilibrio de las formas cíclicas de la D-Glucosa sólo intervienen anillos de seis eslabones, mientras que la D-Fructosa y la D-Galactosa presentan equilibrios tautoméricos múltiples con anillos de cinco y seis eslabones (2,3).

d) El tiempo empleado por la D-Glucosa en alcanzar el equilibrio es de unas siete horas y media, por lo que el tiempo empleado en la preparación de la disolución (alrededor de cinco minutos) no influye en gran medida sobre los valores angulares registrados para pequeños valores del tiempo.

c) La D-Glucosa es el más soluble en agua fría de los tres azúcares considerados (4), por lo que la posibilidad de una elevada concentración de la muestra permite una minimización de errores relativos.

### 3.3.—Modo de actuación

Una vez ya ajustado el cero del polarímetro, se procede a la preparación de una disolución 1M de D-Glucosa en agua, la cual representa una concentración de 0.18 g/cc. Inicialmente toda la glucosa se encontrará en la forma  $\alpha$ , tomándose el valor inicial para el que no se aprecia la luminosidad de la lámpara de sodio, como el poder rotatorio de dicha forma.

Realizado este primer registro, se van tomando medidas a intervalos de tiempo de

unos 30 minutos, durante un periodo de unas cuatro horas. Al día siguiente, una 24 horas después, se vuelve a tomar medida, considerando este valor como el poder rotatorio de la muestra en el equilibrio.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1. Una representación del poder rotatorio específico frente al tiempo conduce a la gráfica representada en la figura 3, la cual permite evidenciar que el tiempo en que el sistema alcanza el equilibrio es de unos 450 minutos.

#### 4.—DISCUSION DE RESULTADOS

Los mecanismos distintos pueden justificar el fenómeno de la mutarrotación de la D-Glucosa:

Tabla 1.—Variación del ángulo de desviación del plano de polarización de la luz y del poder rotatorio específico de una disolución 1M de D-Glucosa en agua con el tiempo.

Tiempo (min.)	$\epsilon_i$ (grados)	$[\alpha]_D = \theta_L$
0 (1)	41.5 0.5	111.4 (3)
5	37.0 0.5	99.3
10	34.0 0.5	91.2
20	32.0 0.5	85.9
30	29.5 0.5	79.2
40	28.0 0.5	75.1
50	25.0 0.5	67.1
75	24.0 0.5	64.4
113	22.0 0.5	59.0
177	21.5 0.5	57.7
293	19.5 0.5(20.0) (2)	52.3(53.7) (2)
401	19.0 0.5	51.0
567	19.0 0.5	51.0
90 horas	19.0 0.5	51.0

Temperatura a que se realizó la experiencia: 15° — 18°

(1).—El valor cero del tiempo se asigna arbitrariamente al instante en que se toma la primera medida del poder rotatorio, ordinariamente unos 5 minutos después de empezar a preparar la disolución.

(2).—Valores corregidos dentro del margen de error experimental de la medida singular.

(3).—Valor de  $\Theta_{\alpha}$  y  $\Theta_{\alpha}$  referenciados en la Bibliografía (1):

$$\Theta_{\alpha} = 111.2$$

$$\Theta_{\alpha} = 52.5$$

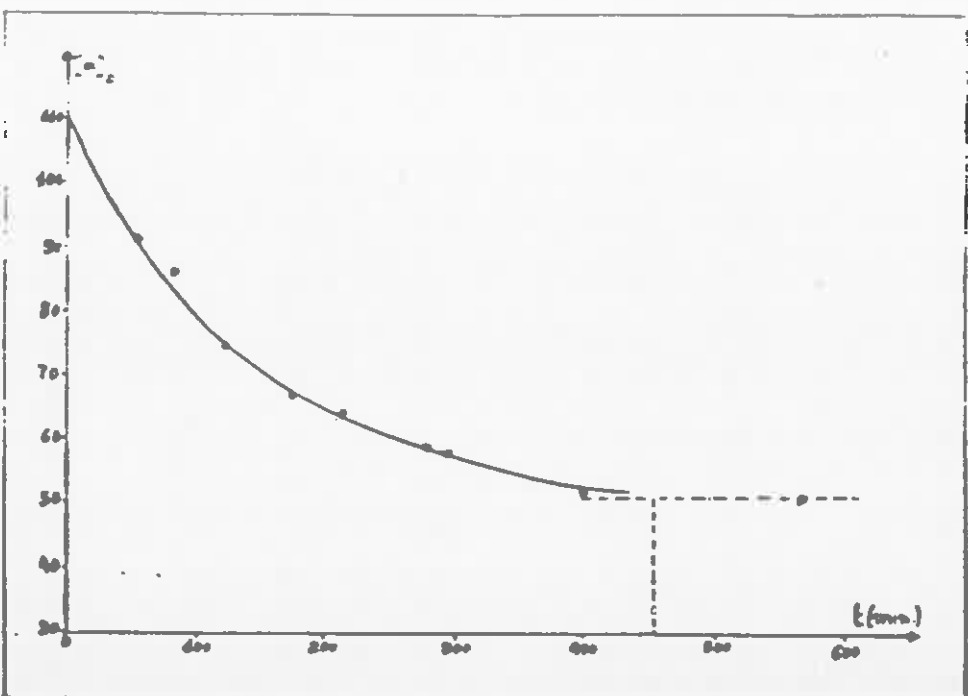


Figura 3: Variación con el tiempo del poder rotatorio específico de una disolución 1M de D-Glucosa

a) El proceso no es dinámico, en consecuencia se trata tan sólo de la evolución del sistema desde la situación inicial hasta la final sin posibilidad de procesos reversibles hasta lograr la situación en que:

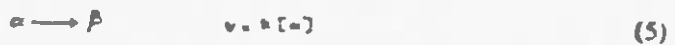
$$[α] = [α]_{\infty}, \quad [β] = [β]_{\infty}$$

b) El proceso es dinámico y el sistema evoluciona permitiendo una reversibilidad en las transformaciones α / β hasta lograr una situación de estado estacionario en las concentraciones de α y de β.

El tratamiento cinético de uno y otro caso difiere radicalmente, si bien existen algunos puntos de contacto, tal y como se puede comprobar en el desarrollo que a continuación se expone, considerándose en ambos casos cinéticas de primer orden.

4.1.—Evolución unidireccional del sistema

La descripción cinética (1er orden) del proceso es la siguiente:



$$\frac{d\alpha}{dt} = k(L_0 - \alpha) \tag{6}$$

Admitiendo que t y x son variables independientes, la ecuación (6) puede ser integrada obteniéndose la ecuación siguiente:

$$L_0 \frac{L_0 - \alpha}{L_0 - \alpha} = kt \tag{7}$$

(en nuestro caso  $C_0 = 1 M$ )  
 Cualquier valor angular medido puede ser expresado en función de los poderes rotatorios de las formas  $\alpha$  y  $\beta$  y de las concentraciones respectivas en un momento dado, de acuerdo con la ecuación:

$$\varphi_t = (1-\alpha)\varphi_a + \alpha\varphi_b \tag{8}$$

Combinando adecuadamente las ecuaciones (7) y (8) se obtiene la ecuación:

$$\ln \frac{1-\alpha}{1-\alpha_0} = \frac{\varphi_t - \varphi_0}{\varphi_a - \varphi_b} \cdot \alpha \tag{9}$$

En consecuencia, una representación de Q frente al tiempo debería proporcionar una línea recta si la hipótesis de partida fuera la adecuada.

**4.2.—Evolución bidireccional del sistema**

En este caso la descripción cinética es la siguiente:



$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_0 - x) - k_2 x \tag{11}$$

Admitiendo, igual que en el caso anterior, el carácter de variables independientes de t y x, y considerando que en la situación de equilibrio la velocidad global del proceso es nula:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_{eq}} = 0 = k_1(1-x_{eq}) - k_2 x_{eq} \tag{12}$$

podemos integrar la ecuación (11), obteniéndose la ecuación integral de velocidad del proceso:

$$x_{eq} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x} = k_1 t \tag{13}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\varphi_t = (1-\alpha)\varphi_a + \alpha\varphi_b \tag{14}$$

$$\varphi_{eq} = (1-\alpha_{eq})\varphi_a + \alpha_{eq}\varphi_b \tag{15}$$

Combinando adecuadamente las ecuaciones (14) y (15) se obtienen las expresiones de  $x_{eq}$  y  $x_t$ :

$$x_{eq} = \frac{\varphi_a - \varphi_{eq}}{\varphi_a - \varphi_b} \tag{16}$$

$$x_t = \frac{\varphi_a - \varphi_t}{\varphi_a - \varphi_b} \tag{17}$$

y a partir de los valores de  $x_{eq}$  y  $x_t$ , obtenemos, finalmente, la ecuación:

$$x_{eq} \ln \frac{x_{eq}}{x_{eq} - x_t} = \frac{\varphi_a - \varphi_{eq}}{\varphi_a - \varphi_b} \ln \frac{\varphi_a - \varphi_{eq}}{\varphi_a - \varphi_t} = \alpha \tag{18}$$

Consecuentemente, una representación de  $Q$  frente al tiempo debe conducir a una línea recta, si fuera correcta esta segunda hipótesis.

4.3.—Interpretación del proceso de mutarrotación de la ( $\alpha$ )-D-Glucosa: Carácter dinámico del equilibrio  $\alpha/\beta$

De acuerdo con lo ya anteriormente expuesto, dos son las ecuaciones que, en principio, podrían describir el proceso de mutarrotación de la ( $\alpha$ )-D-Glucosa:

$$L_n \frac{\theta_a - \theta_\beta}{\theta_1 - \theta_\beta} = K_1 t \tag{19}$$

$$\frac{\theta_a - \theta_{\infty}}{\theta_a - \theta_\beta} L_n \frac{\theta_a - \theta_{\infty}}{\theta_1 - \theta_{\infty}} = K_2 t \tag{20}$$

Si alguna de las dos hipótesis es correcta, la representación de  $t$  frente al primer miembro de la ecuación adecuada debe conducir a un conjunto de rectas para distintos valores de  $\theta_\beta$  inferiores siempre a  $\theta_{\infty}$ .

Los valores correspondientes a ambas hipótesis para distintos valores de  $\theta_\beta$  se muestran en las tablas 2 y 3 y su representación conduce a la obtención de las gráficas queda patente el carácter dinámico del equilibrio estudiado.

Llama poderosamente la atención el hecho de que las gráficas correspondientes a un proceso unidireccional se van linealizando a medida que  $\theta_\beta$  se acerca al valor de  $\theta_{\infty}$ .

Estos hechos se justifican de la siguiente manera:

Cuando  $\theta_\beta$  tiende al valor de  $\theta_{\infty}$ , la ecuación (20) tiende a aproximarse a la

Tabla 2.—Variación del término cinético de concentraciones con el valor de  $\theta_\beta$  en una interpretación no reversible del proceso de mutarrotación de una disolución 1M de D-Glucosa en agua

Tiempo (min.)	$\theta_1$ (grados)	$L_n \frac{\theta_a - \theta_\beta}{\theta_1 - \theta_\beta}$			
		$\theta_\beta = 0$ $\theta_a - \theta_\beta = 111.4$	$\theta_\beta = 15$ $\theta_a - \theta_\beta = 96.4$	$\theta_\beta = 30$ $\theta_a - \theta_\beta = 81.4$	$\theta_\beta = 45$ $\theta_a - \theta_\beta = 66.4$
0	111.4	-	-	-	-
20	95.3	0.11	0.13	0.16	0.22
40	91.2	0.20	0.24	0.29	0.40
60	85.5	0.27	0.31	0.38	0.51
80	75.2	0.34	0.41	0.50	0.74
120	75.1	0.39	0.47	0.58	0.95
170	67.0	0.51	0.57	0.75	1.25
210	62.0	0.55	0.59	0.84	1.45
270	55.0	0.63	0.76	1.03	1.92
350	57.7	0.65	0.81	1.06	2.06
400	52.3	0.74	0.95	1.25	2.37
	(53.7) (1)	(0.73)	(0.91)	(1.03)	(2.01)

(1).—Los valores entre paréntesis corresponden a las correcciones realizadas para un ángulo medido de 20°.

ecuación (19), en consecuencia, en tales circunstancias, el problema se reduce a un proceso unidireccional, ya que si  $\Theta_p \rightarrow \Theta_m$ , ello es indicativo de que el equilibrio se halla completamente desplazado hacia la derecha. Es decir, si  $\Theta_p \rightarrow \Theta_m$ , aunque el proceso fuera bidireccional, la constante de velocidad inversa sería de un valor despreciable. Es necesario, pues, determinar el valor de  $\Theta_p$  para poder tener una idea precisa de la naturaleza del proceso estudiado.

5.—TRATAMIENTO AUTOMÁTICO DE LA INFORMACION OBTENIDA:  
ESTIMACION DEL VALOR DE  $\Theta_p$

Un método en extremo simple para la resolución aproximada de problemas es el de probar con determinados valores aceptables de un parámetro, comprobando seguidamente cual es el efecto de asignar dicho valor a ese parámetro en concreto sobre la solución al problema, valorando si la solución obtenida es razonable o no. Resulta obvio que la decisión sobre la bonanza del cálculo requiere algún tipo de criterio, y este es, precisamente el primer objetivo a determinar.

Un proceso reversible se caracteriza, si las cinéticas son de primer orden, por una ecuación diferencial de velocidad tal como la dada por la expresión (11).

Para valores del tiempo cercanos a cero, ( $t \rightarrow 0$ ), el proceso inverso no tiene una especial relevancia ya que la concentración de la forma tiende a cero, ( $x \rightarrow 0$ ). En

Tabla 3.— Variación del término cinético de concentraciones con el valor de  $\Theta_p$  en una interpretación reversible del proceso de mutarrotación de una disolución 1M de D-Glucosa en agua.

Tiempo (min.)	$\Theta_i$ ( $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ )	$x_{eq} = \frac{\Theta_m - \Theta_p}{\Theta_m - \Theta_p}$			
		$\Theta_p = 0$ $x_{eq} = 0.54$	$\Theta_p = 15$ $x_{eq} = 0.63$	$\Theta_p = 70$ $x_{eq} = 0.74$	$\Theta_p = 90$ $x_{eq} = 0.78$
0	111.4	-	-	-	-
23	89.3	0.15	0.16	0.16	0.22
51	81.2	0.22	0.25	0.30	0.30
90	85.5	0.30	0.34	0.40	0.44
99	79.2	0.41	0.46	0.56	0.74
120	75.1	0.50	0.56	0.65	0.70
173	67.1	0.71	0.83	0.92	1.30
213	64.4	0.81	0.95	1.11	1.45
277	59.8	1.00	1.27	1.50	1.70
283	57.7	1.10	1.30	1.63	2.15
401	52.3 (53.7) <sup>(1)</sup>	2.07 (1.60)	2.42 (1.96)	2.84 (2.30)	3.70 (2.00)

(1).— Los valores entre paréntesis corresponden a las correcciones realizadas para un ángulo medido de 20°.



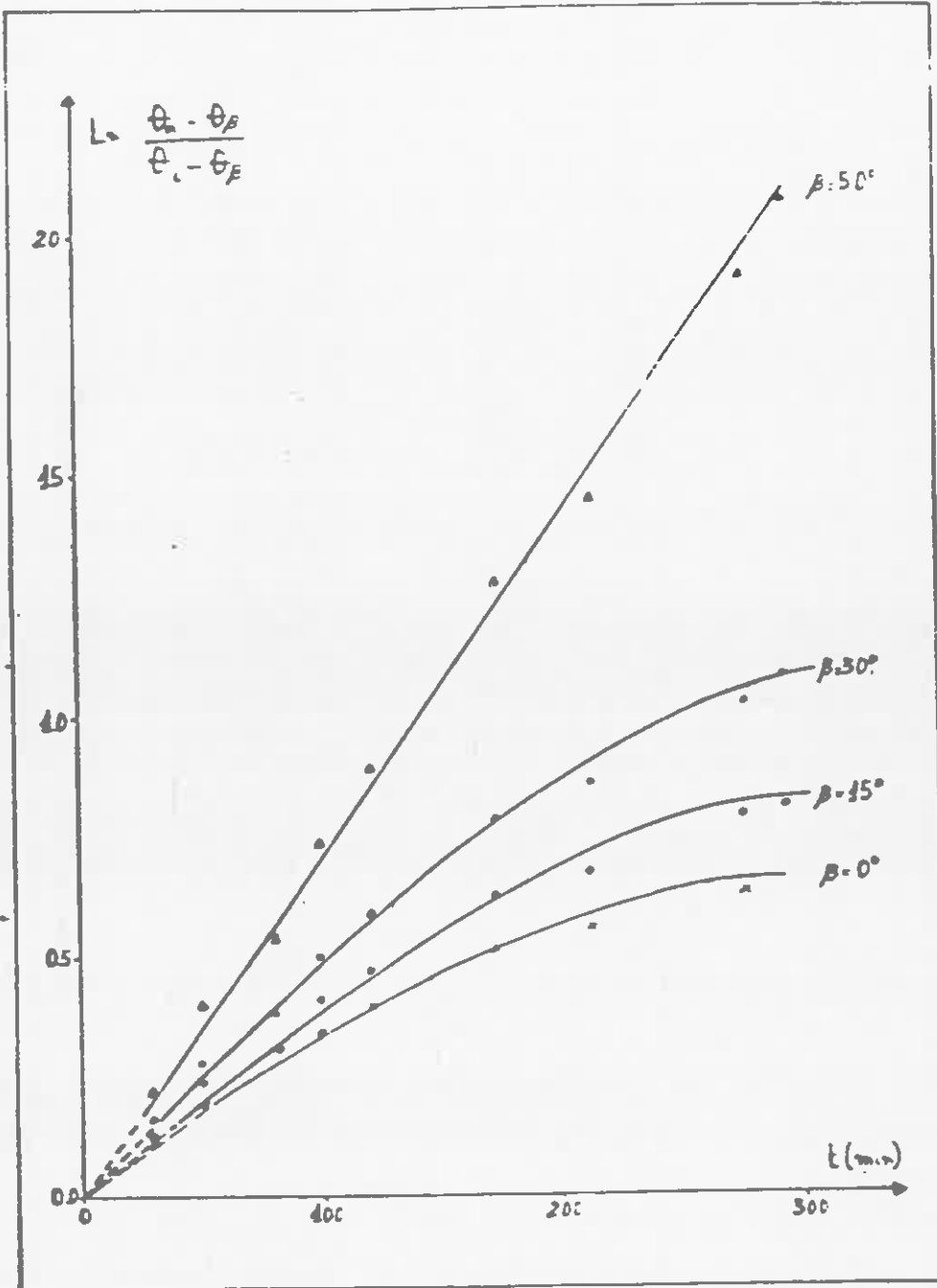


Figura 4a: Efecto del valor de  $\beta$  sobre el termino de concentracion en una interpretacion no reversible de la mutarrotacion de la D-Glucosa

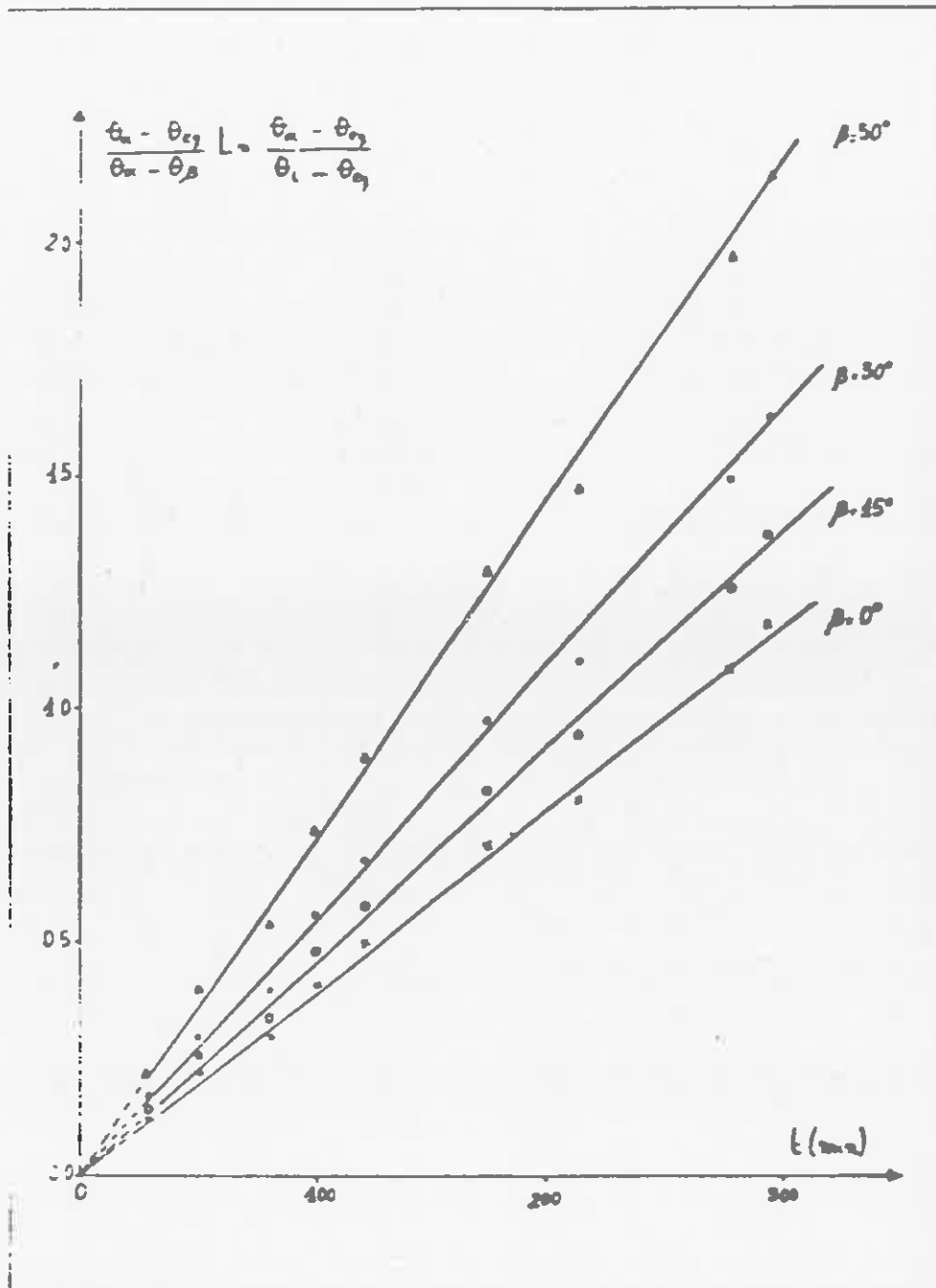


Figura 4b Efecto de' valor de  $\beta$  sobre el término de concentración en una interpretación reversible de la mutarrotación de la D Glucosa

consecuencia, podemos considerar que un proceso reversible adopta aproximadamente la ecuación cinética de un proceso irreversible para valores del tiempo cercanos a cero, siendo la constante de velocidad en este caso la constante de velocidad del proceso directo:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t=0} = k_d(1-\alpha) \tag{21}$$

Así pues, para un valor bajo del tiempo (p. ej. para la primera medida de E), podemos utilizar la ecuación cinética (9) adecuadamente modificada:

$$L = \frac{\Theta_\infty - \Theta_t}{\Theta(1) - \Theta_\infty} = k_d t(1) \tag{22}$$

La ecuación (13), por otra parte, nos permite obtener una relación entre  $k_d$  y  $\Theta_\infty$  ya que puede reescribirse en la forma:

$$L = \frac{\Theta_\infty - \Theta_{t_1}}{\Theta_1 - \Theta_{t_1}} = k_d (\Theta_\infty - \Theta_{t_1}) \frac{t}{\Theta_\infty - \Theta_{t_1}} \tag{23}$$

por lo que una representación de  $L/(\Theta_\infty - \Theta_{t_1})$  frente a  $L = \frac{\Theta_\infty - \Theta_{t_1}}{\Theta_1 - \Theta_{t_1}}$  conduce a una recta cuya pendiente es:

$$k_d (\Theta_\infty - \Theta_{t_1}) = m \tag{24}$$

Dicha pendiente puede ser evaluada sencillamente mediante un ajuste por mínimos cuadrados:

$$\left. \begin{aligned} y_i &= L = \frac{\Theta_\infty - \Theta_{t_i}}{\Theta_1 - \Theta_{t_i}} ; \quad x_i = \frac{t}{\Theta_\infty - \Theta_{t_i}} \\ \sum_i (y_i - ax_i)^2 \rightarrow \min \end{aligned} \right\} \tag{25}$$

o lo que es lo mismo:

$$\frac{d}{dx} \sum_i (y_i - ax_i)^2 = 0 \tag{26}$$

ecuación que nos permite obtener:

$$a = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \tag{27}$$

De acuerdo con todo lo expuesto la ecuación (22) puede ser escrita en la forma:

$$L = \frac{\Theta_\infty - \Theta_t}{\Theta(1) - \Theta_\infty} = \frac{m}{\Theta_\infty - \Theta_\infty} t(1) \tag{28}$$

La ecuación (28) se cumple exactamente sólo cuando  $t=0$  ya que entonces  $\Theta(1) = \Theta_\infty$ , en cualquier otra situación es una aproximación más o menos válida. Teniendo en cuenta esta circunstancia y el hecho de que se calcula en base a una interpretación estadística de los datos cinéticos según un proceso reversible, los dos miembros de esta ecuación no cumplirán la condición de identidad. Ahora bien, la

discrepancia entre los valores de cada uno de dichos miembros será menor a medida que el valor asignado a  $\Theta\beta$  se aproxime al valor real.

El problema quedará, pues, aproximadamente solucionado si probamos con un conjunto de valores de  $\Theta\beta$  y optamos por asignar a  $\Theta\beta$  el valor que conduzca a unas diferencias mínimas entre los valores numéricos calculados para cada uno de los dos miembros de la ecuación (28).

### 6.—DESCRIPCION Y FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA POLAR

En la figura se ofrece el diagrama de flujo del programa POLAR y en el apéndice I un listado en BASIC del mismo.

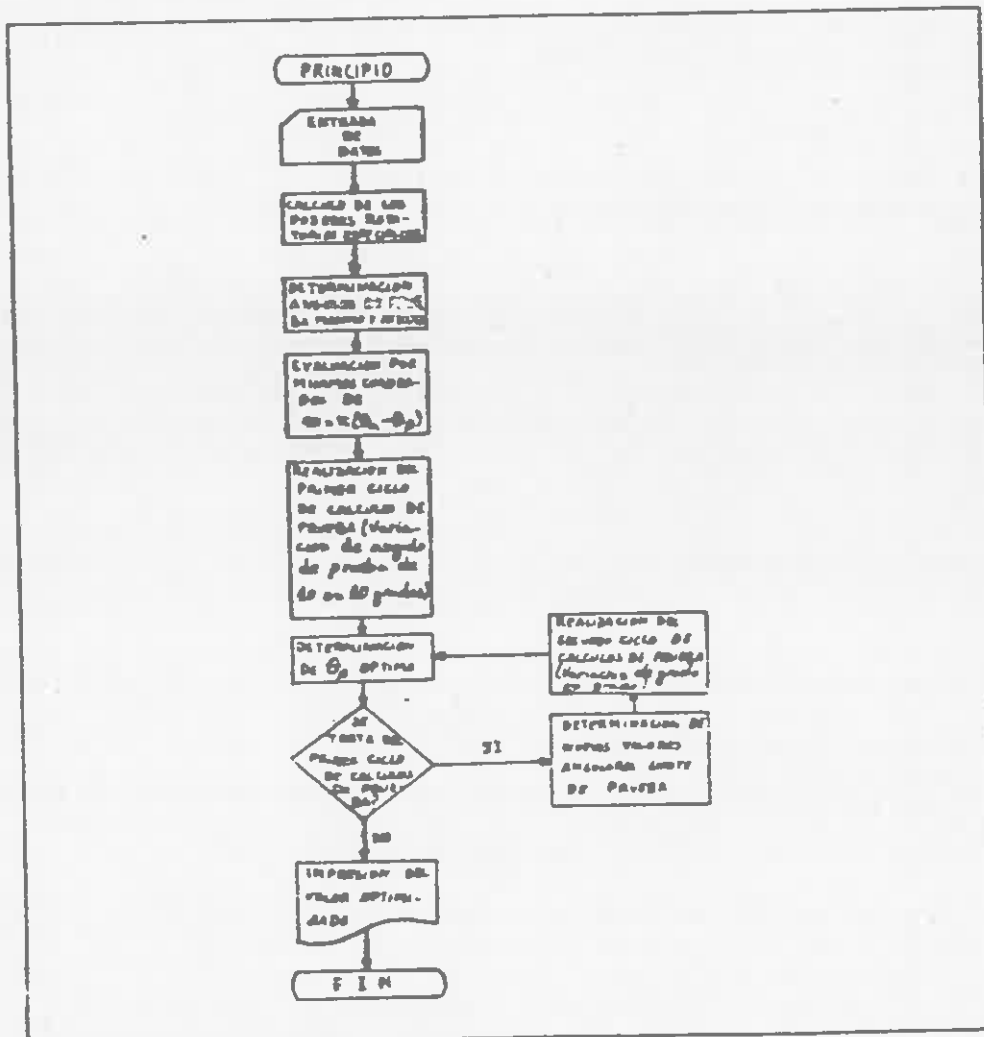


Figura 5 Diagrama de flujo del programa POLAR

Esencialmente el programa realiza cinco operaciones básicas

1).—Cálculo de poderes rotatorios específicos a partir de los ángulos medidos experimentalmente.

2).—Determinación en función de los valores de  $\Theta_{11}$  y  $\Theta_{12}$ , de los valores angulares mínimo y máximo sobre los que se va a realizar el barrido de cálculos.

Para determinar dichos valores, M1, M2, nos hemos basado en el siguiente criterio:

Dado un valor  $\Theta_{11} = 11$  inicial y un valor de equilibrio  $\Theta_{12} = 12$ , el ángulo buscado puede oscilar entre  $11 - 180$  y  $12$  si  $\Theta_{11} < \Theta_{12}$  o bien entre  $12$  y  $11 + 180$  si  $\Theta_{11} > \Theta_{12}$ . La argumentación que justifica dicha selección es sencilla y se basa en el cálculo de medias pesadas entre dos valores. Ambas situaciones se pueden visualizar en la Figura 6.

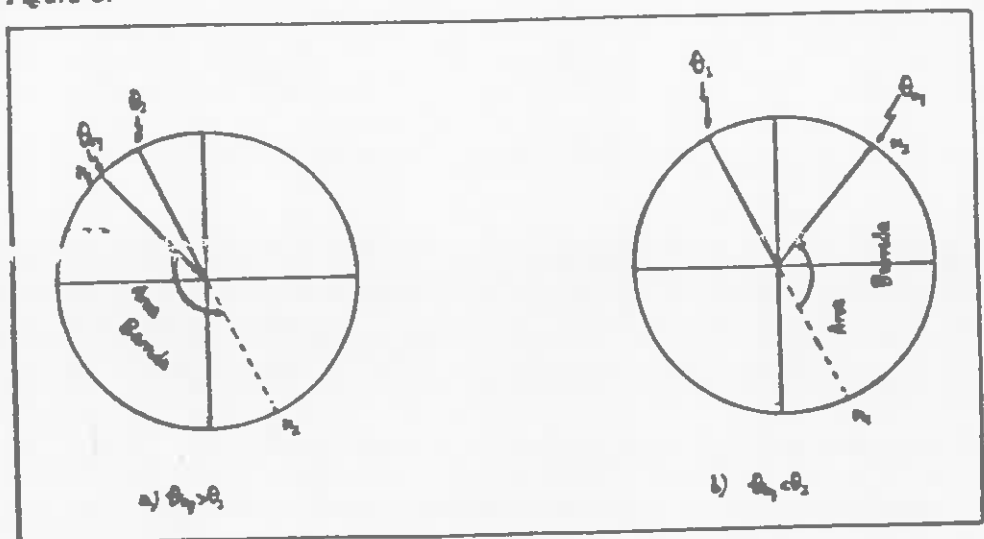


Figura 6. Determinación del intervalo de valores angulares a investigar en función del ángulo inicial y del ángulo de equilibrio

3).—Evaluación, por ajuste de mínimos cuadrados, de m, considerando una cinética reversible de primer orden en ambos casos.

4).—Determinación del ángulo  $\Theta_B$  que conduce a una diferencia mínima entre los valores numéricos calculados para los dos miembros de la ecuación (28).

Esta operación consta de dos ciclos. En una primera tentativa se recorren los ángulos de 10 en 10 grados desde M1 hasta M2. Una vez determinado el valor que conduce a un resultado óptimo, se inicia un segundo ciclo en el cual se varían los ángulos de grado en grado alrededor del valor obtenido en el primer ciclo y considerando un intervalo de 9 grados por defecto y por exceso sobre dicho valor.

5).—Impresión del valor optimizado en el segundo ciclo.

El programa puede proporcionar una lista de diferencias entre los valores numéricos de los términos de la ecuación (28), lo cual puede ser útil para visualizar como va variando dicho criterio numérico a medida que va variando el valor supuesto de  $\Theta_B$ .

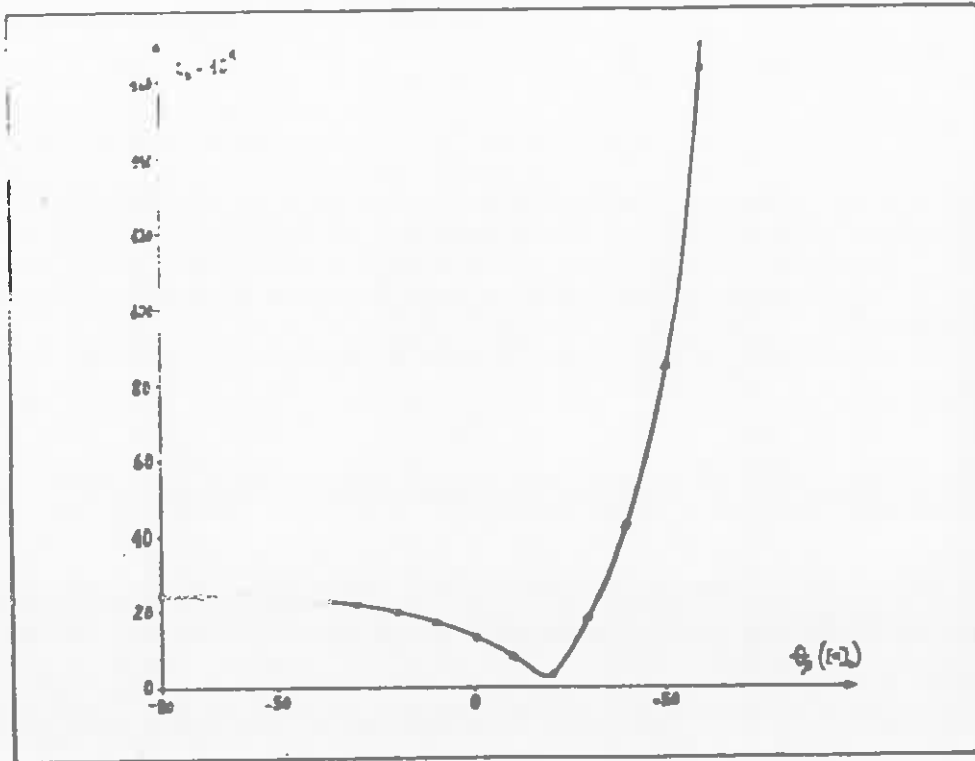


Figura 7. Variación del término de diferencias con el valor del ángulo

Tabla 4.—Variación del término de diferencia con el valor del ángulo  $\theta_B$  para el primer ciclo de cálculos de prueba.

$x_1 \cdot 10^4$	$\theta_B$
21.8	-80
23.5	-70
23.7	-60
23.4	-50
22.7	-40
21.6	-30
19.9	-20
17.2	-10
13.2	0
7.0	10
2.6	20
17.6	30
27.2	40
34.5	50
163	60

Las diferencias obtenidas en el primer ciclo para cada valor de  $\Theta_B$  se hallan referenciadas en la Tabla 4 y su representación conduce a la obtención de la gráfica mostrada en la Figura 7.

En nuestro caso, el valor obtenido de  $\Theta_B$  18°, se halla en perfecto acuerdo con los valores referenciados en la Bibliografía (1).

En el Apéndice 2 se ofrece un listado de los resultados impresos por el programa POLAR.

### 7.—OBTENCION DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y DE LAS CONCENTRACIONES DE LAS FORMAS $\alpha$ Y $\beta$ EN EL EQUILIBRIO

La estimación del valor de  $\Theta_B$  permite finalmente establecer las concentraciones de las formas  $\alpha$  y  $\beta$  en el equilibrio y, consiguientemente, determinar  $K_e$ .

Para ello tan sólo es necesario considerar que:

$$\epsilon_{\alpha} = \epsilon_{\alpha} \quad (29)$$

$$\theta_{\alpha} = \theta_{\alpha} \quad (30)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1), (2), (29), (30), podemos escribir:

$$SI = (\alpha)111.4 + (\beta) \cdot 18 \quad (31)$$

lo cual permite fijar los valores de las concentraciones de  $\alpha$  y  $\beta$  en el equilibrio en los porcentajes siguientes:

$$\alpha = 35 \%$$

$$\beta = 65 \%$$

valores que están en perfecto acuerdo con los datos de la Bibliografía (1,2) y que permiten apreciar, finalmente, que el valor de  $K_e$  es igual a 1.83.

NOTA.—Esta práctica viene realizándose con total aprovechamiento por los alumnos de COU del Instituto Mixto de Xixona a lo largo de los dos últimos cursos.

#### BIBLIOGRAFIA

(1) Klages, F. (1968) *Tratado de Química Orgánica*. Tomo III. Ed Reverte pp 266, 312, 317.  
 (2) Pigman, W. (1972) *The Carbohydrates IA*, Pigman-Horton, Academic Press pp 170 y sig  
 (3) Que, L.; Gray, G.R. (1974). *Biochemistry* 13 (1), 146  
 (4) *Handbook of Chemistry and Physics* (1976). 56 th Ed. CRC Press

Apendice 1.—Listado en BASIC del programa POLAR

```

10 REM PROGRAMA PARA EVALUAR POR APROXIMACION EL PODER ROTATORIO
20 REM ESPECIFICO DE UNA ESTRUCTURA CICLICA DE UN MONOSACARIDO
40 REM LA EXISTENCIA DE UN EQUILIBRIO ENTRE DOS ESTRUCTURAS CICLICAS
50 REM UNICAMENTE
60 REM ESCRITO POR LLUIS GARRIGOS
70 REM I.B.MIXTO.XIXONA
75 HOME
76 CLEAR
80 DIM A(20), B(20), T(20)
100 INPUT "DESEA TODO EL LISTADO DE RESULTADOS ? ";CS
101 IF CS = "SI" THEN 105
102 IF CS = "NO" THEN 105
103 GOTO 100
105 INPUT "COMPUESTO ESTUDIADO : ";A$
110 INPUT "ESTRUCTURA INICIAL : ";B$
115 INPUT "NUMERO DE MEDIDAS : ";N
120 INPUT "ANGULO INICIAL : ";I1
125 INPUT "ANGULO DE EQUILIBRIO : ";I2
130 INPUT "CONCENTRACION (G/CC) : ";C
135 INPUT "LONGITUD CUBETA (DM) : ";L
140 HOME
145 PRINT : PRINT "VALORES DE ANGULOS Y TIEMPOS"
150 PRINT : PRINT
160 FOR J = 1 TO N
170 INPUT "PODER ROTATORIO : ";A(J)
180 INPUT "TIEMPO : ";T(J)
200 NEXT J
210 IF I1 = I2 THEN 260
220 M2 = INT (I2 / (C * 2 * 10)) * 10
230 M1 = INT ((I1 / (C * L)) - 180 / 10) * 10
240 GOTO 290
260 M1 = INT (I2 / (C * L * 10)) * 10
270 M2 = INT (((I1 / (C * L)) + 180 / 10) * 10)
280 M1 = M1 - 10: M2 = M2 + 10
300 PR = 1
301 PRINT CHR$(9) + "80N"
305 PRINT
310 PRINT "DATOS DE ENTRADA"
320 PRINT
330 PRINT "COMPUESTO ESTUDIADO : ";A$
340 PRINT
350 PRINT "ESTRUCTURA INICIAL : ";B$
360 PRINT
370 PRINT "NUMERO DE MEDIDAS : ";N
380 PRINT
390 PRINT "CONCENTRACION MUESTRA : ";C
400 PRINT
410 PRINT "LONGITUD DE LA CUBETA : ";L
420 PRINT : PRINT
430 PRINT "PODERES ROTATORIOS MEDIDOS"
440 PRINT
450 PRINT "ANGULO INICIAL : ";I1
460 PRINT "ANGULO DE EQUILIBRIO : ";I2
470 PRINT
480 PRINT "ANGULO", "TIEMPO"
490 PRINT : PRINT
500 FOR J = 1 TO N

```



```

510 PRINT A(J) T(J)
520 NEXT J
530 PRINT
540 PRINT "RANGO DE VALORES EXPERIMENTALES A COMPROBAR"
550 PRINT
560 PRINT " VALOR MINIMO : ";M1
570 PRINT " VALOR MAXIMO : ";M2
580 PRINT : PRINT
590 PRINT "PODERES ROTATORIOS ANGULARES ESPECIFICOS CALCULADOS"
600 PRINT
610 I1 = I1 / (C * L) : I2 = I2 / (C * L)
620 PRINT " ANGULO INICIAL : ";I1
630 PRINT " ANGULO DE EQUILIBRIO : ";I2
640 PRINT : PRINT
650 PRINT "ANGULO"; TAB( 32); "TIEMPO" 66: PRINT
670 FOR J = 1 TO N
680 A(J) = A(J) / (C * L)
690 PRINT A(J); TAB( 32); T(J)
700 NEXT J
710 PRINT
720 PRINT "LN(XE/(XE-X))"; TAB( 32); "T/(ANG.I-ANG.EQ)"
730 PRINT : PRINT
740 FOR J = 1 TO N
750 B(J) = LOG ((I1 - I2) / (A(J) - I2))
760 PRINT B(J); TAB( 37); T(J) / (I1 - I2)
770 NEXT J
780 REM LN(XE/(XE-X)) SON LAS Y
790 REM T/(ANG.I-ANG.EQ) SON LAS X
800 REM CALCULO DE S1 = SUM (X), S2 = SUM (X*X), S3 = SUM (Y), S4 = SUM (X*Y),
S5 = SUM (Y*Y)
830 S1 = 0: S2 = 0: S3 = 0: S4 = 0: S5 = 0
840 FOR J = 1 TO N
850 S1 = S1 + T(J) / (I1 - I2)
860 S2 = S2 + (T(J) / (I1 - I2)) * (T(J) / (I1 - I2))
870 S3 = S3 + B(J)
880 S4 = S4 + (B(J) * T(J)) / (I1 - I2)
890 S5 = S5 + B(J) * B(J)
9000 NEXT J
9010 P2 = S4 / S2
9020 P3 = ((S4 / N) - (S1 / N) * (S3 / N))
9030 P4 = SQR((S2 / N) - (S1 / N) * (S1 / N))
9040 P5 = SQR((S5 / N) - (S3 / N) * (S3 / N))
9050 R = P3 / (P4 * P5)
9060 PRINT
9070 PRINT "VALOR DE LA PENDIENTE M = ";P2
9080 PRINT
9090 PRINT "COEFICIENTE DE CORRELACION = ";R
9100 PRINT
9150 REM INICIALIZACION DEL PROCESO DE TANTEO DE ANGULOS
9210 Y1 = 1
9220 Y2 = 0
9230 REM X1 ES UN INDICE PARA REPETIR DOS VECES EL MISMO PROCESO
9240 X1 = 0
9250 REM SE BARREN LOS ANGULOS DE 10 EN 10 GRADOS (T5)
9260 T5 = 10
9270 FOR J = M1 TO M2 STEP T5
9280 Y6 = (P2 * T(1)) / (I1 - J)
9290 Y7 = LOG((I1 - J) / (A(1) - J))

```

```

1640 D = ABS(Y6 - Y7)
1610 IF CS = "NO" THEN 1630
1620 PRINT "VALOR DE ABS (DIF) PARA UN VALOR DE "J:" = "D
1630 IF D > Y1 THEN 1660
1640 Y1 = D
1650 Y2 = J
1660 NEXT J
1670 PRINT
1680 IF X1 = 0 THEN 1710
1690 PRINT "SEGUNDO CICLO DE TANTEO"
1700 PRINT
1710 PRINT "ANGULO QUE CONDUCE A UNA DIFERENCIA MINIMA = "Y2
1720 PRINT
1730 PRINT "VALOR DE DICHA DIFERENCIA = "Y1
1740 PRINT
1750 X1 = X1 + 1
1760 IF X1 = 2 THEN 2000
1770 M1 = Y2 - 9
1780 M2 = Y2 + 9
1790 T5 = 1
1800 REM SE RECORREN AHORA LOS ANGULOS DE REFINO SOBRE EL VALOR
1810 REM INICIALMENTE OBTENIDO DE GRADO EN GRADO
1820 GOTO 1570
2000 PRINT
2001 PR = 0
2002 HOME
2010 INPUT "DESEA REALIZAR OTRO CALCULO ? "PS
2030 IF PS = "SI" THEN 75
2040 IF PS = "NO" THEN 2010
2050 PRINT : PRINT "FIN DE EJECUCION DE CALCULOS"

```

**Apendice 2.— Listado de resultados impresos por el programa POLAR  
DATOS ENTRADA**

COMPUESTO ESTUDIADO : D-GLUCOSA  
 ESTRUCTURA INICIAL : ALFA  
 NUMERO DE MEDIDAS : 9  
 CONCENTRACION MUESTRA : .18  
 LONGITUD DE LA CUBETA: 2.07

**PODERES ROTATORIOS MEDIDOS**

ANGULO INICIAL : 41.5  
 ANGLLO DE EQUILIBRIO: 19

ANGULO	TIEMPO
37	29
34	50
32	80
29.5	99
28	120
25	173
24	213
22	277
21.5	293

RANGO DE VALORES EXPERIMENTALES A COMPROBAR  
 VALOR MINIMO —80  
 VALOR MAXIMO 60

PODERES ROTATORIOS ANGULARES ESPECIFICOS CALCULADOS

ANGULO INICIAL: 11.372-  
ANGULO DE EQUILIBRIO: 59.93.22

ANGULO	TIEMPO
99.3022006	29
91.250671	50
85.8829645	80
79.1733763	95
75.1476114	120
67.0960616	175
64.41223E3	215
59.0445518	277
57.7026302	293

LN (XE/(XE-X))	T/(ANG. I-ANG.EQ)
.223143551	.48024
.405465108	.828
.548565952	1.3248
.762140052	1.63944
.916290732	1.9872
1.32175584	2.86488
1.5040774	3.52728
2.01490302	4.58712
2.19722458	4.85206

VALOR DE LA PENDIENTE M = .445866954  
COEFICIENTE DE CORRELACION = .99835332  
ANGULO QUE CONDUCE A UNA DIFERENCIA MINIMA = 20  
VALOR DE DICHA DIFERENCIA = 2.55857012E-04

SEGUNDO CICLO DE TANTEO

ANGULO QUE CONDUCE A UNA DIFERENCIA MINIMA = 18  
VALOR DE DICHA DIFERENCIA = 2.99538951E-05



