

## Pszedo-elsőrendű reakció: primer alkoholok krómsavas oxidációja (14. mérés)

A reakciósebesség:  $d\xi/dt$ , a koncentráció változás sebessége:  $dc/dt$ , a kinetikai görbe, a kinetikai görbe meredeksége, reakciórend (egy reaktánsé vagy egy terméké, bruttó), molekularitás, elemi és komplex reakciók, integrált sebességi egyenlet, felezési idő. A reakciósebesség időfüggésének követése spektrofotométerrel. Hullámhossz, frekvencia, hullámszám. A fényintenzitás csökkenés mennyiségei: transzmisszió, százalékos transzmisszió, abszorbancia. Mitől függ: az abszorbancia, a moláris abszorbancia.

0. Ismertesse a primer alkoholok krómsavval végbemenő enyhe oxidációjának reakciómechanizmusát, a reakció követésének módszerét, a kinetika pszeudó első rend szerinti kezelését, a mért és ábrázolt függvényeket, a sebességi együttható és a felezési idő kiszámolását.

1. Írja fel az etanol és a krómsav komplex reakciójának lépéseit, jellemezze az egyes lépéseket kinetikailag!

2. Mit nevezünk komplex reakciónak?

2V. Az összetett reakciók egymással sorosan vagy párhuzamosan kapcsolt elemi lépésekből állnak, illetve van olyan összetett reakció is, amelyik magában foglalja mindkét kapcsolódást.

3. Mit nevezünk reakció sebességnek?

3V. Megkülönböztetjük a reakciósebességet a koncentrációváltozás sebességétől. Az előbbi független a reakcióelegy térfogatától. A reakciósebesség a reakciókoordináta idő szerinti deriváltja.

$$\text{Reakciósebesség: } \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt}$$

A koncentrációváltozás sebesség a koncentráció idő szerinti deriváltja.

$$\text{Koncentrációváltozás sebessége: } \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \frac{1}{V}$$

4. Írja fel a primer a szekunder és a terciér alkoholok krómsavas oxidációjának termékeit!

5. A primer alkoholok oxidációs reakciójának melyik lépése tekinthető egyensúlyinak? Írja fel a folyamat egyensúlyi állandóját!

6. Mit határozhatunk meg az  $\ln A - t$  függvény meredekségéből és ordináta metszetéből?

7. Hogyan állapítja meg az abszorbancia - idő függvény alapján az oxidációs folyamat felezési idejét?

7V. Feljegyeztük az alkoholt nem tartalmazó minta kezdeti abszorbanciáját:  $A_0$ , az  $A_0/2$  abszorbanciához tartozó idő lesz a felezési idő.

8. Határozza meg a fényintenzitás függvényeként: abszorbancia, transzmisszió!

9. A Beer Lambert törvényben, melyek a hullámhossz független paraméterek, változók?

9V. Az optikai rétegvastagság és a koncentráció függetlenek, a moláris abszorbancia és az abszorbancia függenek a hullámhossztól.

10. Miért vesszük fel a krómsavoldat abszorpciós spektrumát?

10V. A spektrumból meghatározzuk a maximum helyét, azaz hullámhosszát. Az elektronátmenethez tartozó abszorpciós sáv maximumán,  $\lambda_{\max}$  a legnagyobb a jel/zaj viszony, ezért vizsgáljuk a krómsav színintenzitásának csökkenését a  $\lambda_{\max}$  hullámhosszon.

11sz. Híg oldat elnyelését mérjük 560 nm-en. Az 1 cm-es optikai rétegvastagságú minta a belépő intenzitás 0,6 részét elnyeli. Mekkora abszorbanciát mutat a spektrofotométer?

11szV. A hullámhossz adata nincs szükségünk, legfeljebb azt tudjuk meg belőle, hogy anyagunk színes, a rétegvastagságot sem kell tudni. Az anyag áteresztése  $1 - 0,6 = 0,4 = T$ . Felírjuk az abszorbancia transzmisszió összefüggést:

$$A = -\lg T = -\lg 0,4 = 0,3979$$

12sz. Mekkora a B anyag oldatának koncentrációja, ha a B anyag  $5 \cdot 10^{-4}$  M koncentrációjú 16 mm optikai rétegvastagságú oldata 560nm-en 56% transzmissziójú.

12szV. A hullámhossz adata itt sincs szükségünk. Ha a minta a belépő intenzitás 0,6 részét elnyeli akkor  $T = 0,4$ . A koncentráció számoláshoz  $\epsilon$ -t kell tudni,

$$\epsilon = \frac{-\lg T}{cl} = \frac{-\lg 0,56}{1,6 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} = 314,8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Végül a koncentráció  $c = \frac{0,3979}{314,8} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

13sz. A propanol  $A - t$  függvény pontjai közül kettőt olvastunk le:

$A_1 = 0,4776$ , majd 50 másodperccel később  $A_2 = 0,3332$ . Számoljuk ki a sebességi együttható értékét és a felezési időt.

13szV. Az  $\ln A - t$  függvény meredeksége egyenlő a sebességi együtthatóval, ezért vesszük az abszorbanciák természetes alapú logaritmusát,  $\ln A_1 = -0,739$  és  $\ln A_2 = -1,099$ .

Írjuk fel a kinetikai egyenleteket,

$$\ln A_1 = \ln A_0 - k \cdot t_1$$

$$\ln A_2 = \ln A_0 - k \cdot t_2$$

Vonjuk ki a második egyenletet az elsőből:

$$\ln A_1 - \ln A_2 = k \cdot (t_2 - t_1)$$

a sebességi együttható

$$k = \frac{\ln A_1 - \ln A_2}{(t_2 - t_1)}$$

A  $t_2 - t_1$  értéke épp 50 s, ezért  $k = \frac{-0,739 + 1,099}{50} = 0,0072 \text{ s}^{-1}$