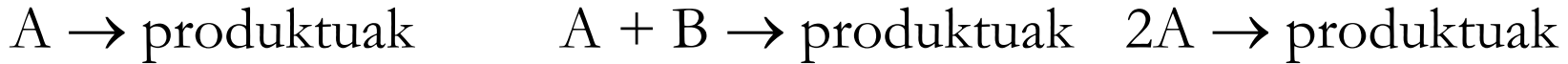


16. Gaia. Erreakzio elementalak eta beste erreakzio motak

1. Erreakzio unimolekularrak
2. Kate erreakzioak
3. Erreakzio bideratuak
4. Erreakzio azkarrak
5. Disoluziotan gertatzen diren erreakzioak
6. Erreakzio bimolekularrak: Kolisioen Teoria

1. Erreakzio gehienak bimolekularrak edo unimolekularrak dira (gutxi batzuk trimolekularrak)



Erreakzio bimolekularretan erraza da ulertzea erreakzioa zergatik eman daitekeen

Txoken ondorioz aktibazio-energia nahikoa 'irabazten' badute

Konplexuen formazioa

Ondorioz, lotura batzuk apurtu eta beste batzuk sortuko dira

Teoriak (Kolisionen teoria, Energia potentzialaren azalera edo Trantsiziozko Egoeraren teoria, edo Konplexu aktibatua T.) erreakzio bimolekularrentzat daude garatuta

Baina nola **esplikatu** erreakzio **unimolekularrak**?

Substantzia baten **bi** molekulen arteko **talka** bada arrazoia ez da unimol. bimolekularra baizik

Erreakzio unimolekular asko **deskonposaketa eta isomerizatze** prozesuak dira

Erreakzioan, **gas** egoeran gertatzen denean, zer edo zer bitxia ikusi da:

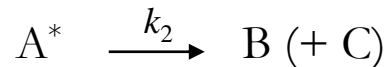
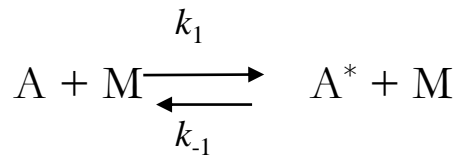
$p \geq 1$ bar denean **1.** ordenakoak izaten dira: $r = k [A]$

$p < 1$ bar denean **2.** ordenakoak: $r = k [A]^2$

Lindeman-ek proposatu zuen teoria bat. Baldintza hauetan da baliogarria:

Gasen teoria zinetikoa eta zinetika erlazionatzeko

- Erreakzio **gas** egoeran gertatzen da
- Bai erreaktiboak bai produktuak **poliatomikoak** dira
- Erreaktiboen molekulak energia bibrazional **handia** pila dezakete (egoera **kitzikatuak**)
- Energia pilatzen duen bitartean **denbora finito** batean iraun dezake erreakzio eman gabe



A^* molekula
kitzikatua izanik

$$r = \frac{d[B]}{dt} = k_2 [A^*]$$

p handietan **txoke asko** daude eta molekula kitzikatuen kontzentrazioa **oreka** batera iritsiko da

p baxuetan, talka gutxi daudenez molekula kitzikatuak denbora nahikoa dute erreakzioa emateko edo egoera kitzikatua desegiteko, beraz, **ez** dira inoiz **iristen orekako** kontzentrazioa: $k \downarrow$

A^* -ren izaera kontuan hartuz, **bitartekaria** bezala izenda dezakegu: bere **[]-a ez** da aldatuko t -rekin

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0$$

Egoera **estazionarioaren** hurbilketa aplikatuz:

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

Ordezkatuz abiaduran (r):

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

Ordena ez dago ondo finkatuta eta bi kasu berezi daude:

i) $k_{-1}[M] \gg k_2$ bada:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A] \cancel{[M]}}{\cancel{k_{-1}[M]} + \cancel{k_2}} \implies r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]$$

ii) $k_{-1}[M] \ll k_2$ bada:

$$r = \frac{k_1 \cancel{k_2} [A][M]}{\cancel{k_{-1}[M]} + \cancel{k_2}} \implies r = k_1 [A][M]$$

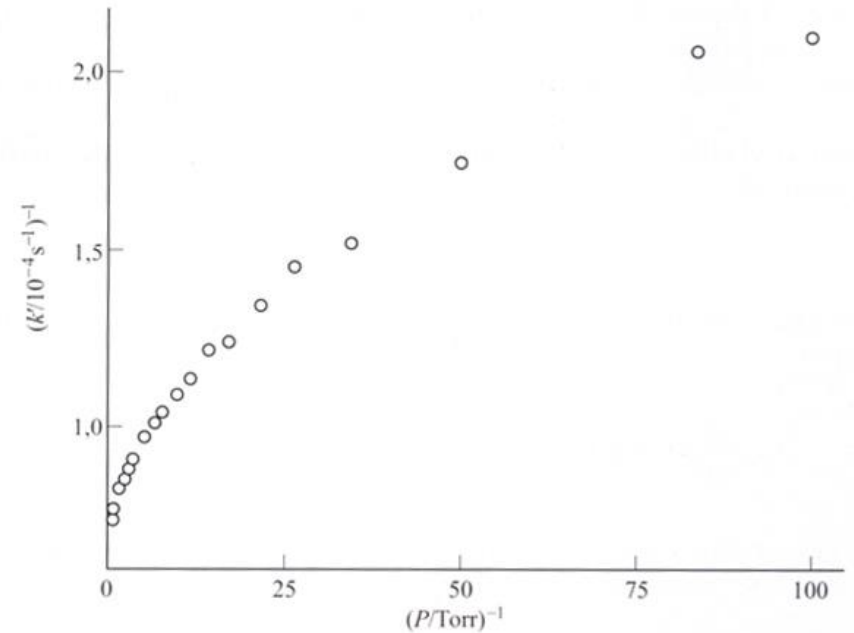
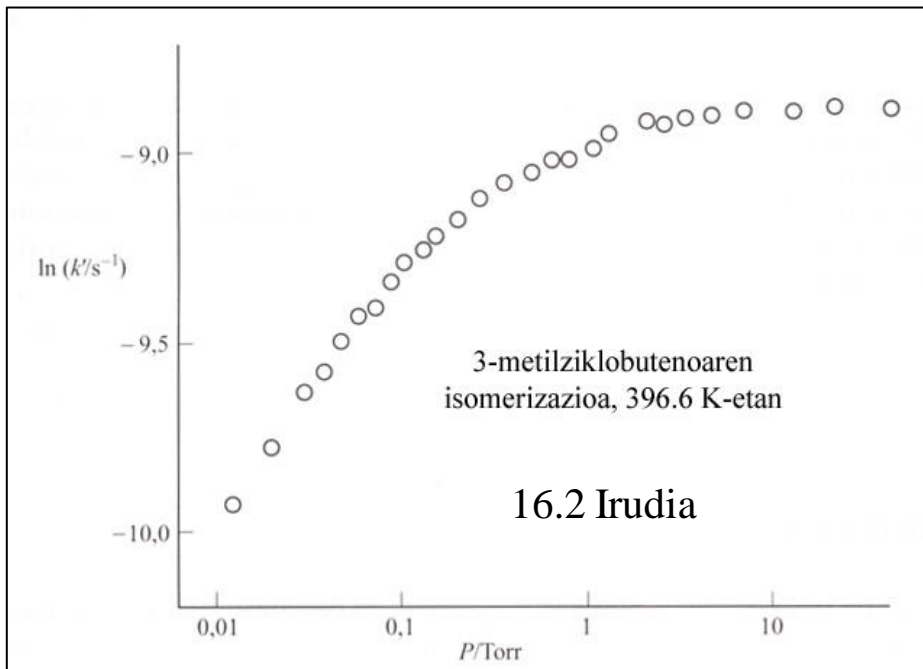
Bi muga horiek esperimentalki **baieztatu** dira: i) presio altuetan; eta ii)

presio txikietan

i) p altuetan hau $k_{-1}[M] \gg k_2$ gertatzen denez, A kitzikatzen den erreakzioa **orekan** aurkitzen da

A^* denbora finito bat bizirik **iraun** behar du, gutxienez M-rekin hurrengo txokea eduki arte

Bestela alderantzizkoa, $k_{-1}[M] \ll k_2$, beteko litzateke eta **2. ordenakoa** izango litzateke



Kate erreakzioak

Hau hasteko espezie aktiboa sortu behar dugu, eta horretarako energia eman behar zaio (fotoiak).

Bitartekari bat **desagertu** (produktuak emanaz) eta **sortu** egiten da

Ezaugarriak : **Ziklo** hori behin eta berriro ematen da

Bitartekari kantitate **txiki** batek produktu kantitate **handiak** eman ditzake

Adibidez, leherketak eta adiziozko polimerazio kate-erreak.-ak dira, erradikalak bitartekariak izanik

Haste prozesua	A \rightarrow B. (erradikala)
propagazioa	B. \rightarrow c.
amaitze prozesua	c. \rightarrow D

● Mekanismoa:

Hasiera	Erreaktibo $\rightarrow X$	$v = I$
Hedapena/Adarkapena	$X \rightarrow \varepsilon X + \text{Produktu}$	$v = k_a[X]$
Bukaera	$X \rightarrow \text{Ezeztatua}$	$v = k_b[X]$

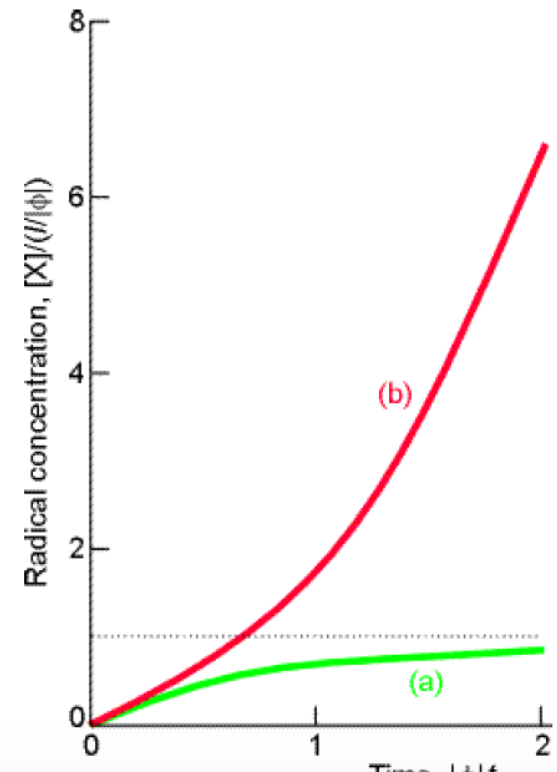
● Ekuazio Zinetikoak:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= I - k_a[X] + \varepsilon k_a[X] - k_b[X] \\ &= I + \underbrace{[(\varepsilon - 1)k_a - k_b]}_{\phi} [X] \Rightarrow \end{aligned}$$

$$[X](t) = \frac{I}{\phi} (e^{\phi t} - 1) \quad (2)$$

● Muturreko Kasuak:

- $\phi < 0$: $\Rightarrow k_b > (\varepsilon - 1)k_a$, bukaerak adarkapena menperatzen du (A kasua)
- $\phi > 0$: $\Rightarrow k_b < (\varepsilon - 1)k_a$, adarkapenak menperatzen du bukaera (B kasua)



a) HBr-aren formazio-erreakzioa

Baita ere ikusi da $[\text{HBr}] \uparrow$ denean r txikiagoa: **inhibitzailea**

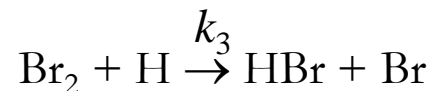
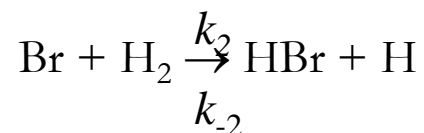
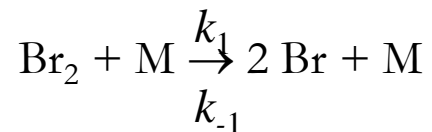
Esperimentalki **behatutako** abiadura-legea:

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_0[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k_1[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad /16.3/$$

Hasierako unetan $[\text{HBr}] \lll [\text{Br}_2]$ eta abiadura-legea **sinplifika** daiteke:

$$r \gg k_0[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

Honako mekanismoa proposatu da: 1 etapa **trimolekularra**



1 etapa **haste**-etapa deritzo, espezie aktiboa sortzen delako (Br)

2 eta 3 etapek (erreakzio propagatzaileak) **katea eratzen** dute:

Kate hori ez da **moztuko bukatze**-etapa eman arte: -1 etapa

-2 etapa HBr-ren **inhibitzaile** izaera esplikatzeko zeren [HBr]-a murrizten du

Abiadura-legearen **lorpena** (r)

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = r_2 - r_{-2} + r_3 =$$

HBr-ren **sortze**-abiadura (ez da r):

$$= k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2]$$

Egoera **estazionarioaren** hurbilketa aplikatu dugu bitartekarien (H eta Br) []-ak kalkula ahal izateko:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = r_2 - r_{-2} - r_3 \qquad \frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = 2r_1 - 2r_{-1} - \underbrace{r_2 + r_{-2} + r_3}_{\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0}$$

$$r_1 = r_{-1} \longleftarrow$$

Haste-abiadura eta bukatze-abiadurak **berdinak** dira (EEH-ren ondorioa). r_1 eta r_{-1} idatziz:

$$k_1[\text{Br}_2][\text{M}] = k_{-1}[\text{Br}]^2[\text{M}] \Rightarrow [\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]^{1/2}$$

Orain [H]. $d[\text{H}]/dt$ ekuazioa idatziz eta [Br]-rentzat lortutako espresioa ordezkatzuz:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] - k_{-2}[\text{HBr}][\text{H}] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] \Rightarrow [\text{H}] = \frac{k_2[\text{H}_2][\text{Br}]}{k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2]}$$

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{H}_2]}{(k_{-2}[\text{HBr}] + k_3[\text{Br}_2])} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]^{1/2} \Rightarrow [\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{-1/2}}{(k_3 + k_{-2}[\text{HBr}]/[\text{Br}_2])}$$

[Br] eta [H] ordezkatu aurretik egin dezagun beste eragiketa bat:

Ordezkatuz **sortze**-abiaduran: $r_2 - r_{-2} - r_3 = 0 \Rightarrow r_2 = r_{-2} + r_3$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = r_2 - r_{-2} + r_3 = r_{-2} + r_3 - r_{-2} + r_3 = 2r_3 = 2k_3[\text{H}][\text{Br}_2]$$

Soilik [H] behar da. Berrartuz **abiadura**-legea:

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_3 \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{-1/2}}{(k_3 + k_{-2}[\text{HBr}]/[\text{Br}_2])} [\text{Br}_2] = \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_{-2}/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

Esperimentalki lortutako abiadura-legearekin konparatuz, berdintza hauek bete behar dira:

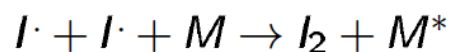
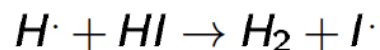
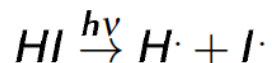
$$r = \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_{-2}/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad \text{edo} \quad r = \frac{k' [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'' [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

$$k' = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} \quad k'' = \frac{k_{-2}}{k_3}$$

Kate erreakzioa **termiko**ki, **foto**kimikoki edo **hastarazleak** (Na) gehituz ere has daiteke

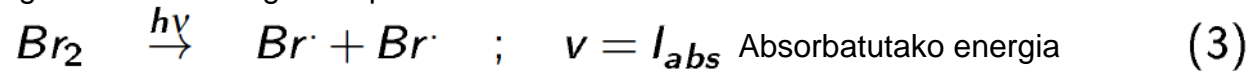
Aldiz, H edo Br-rekin erreakzionatzen duten substantziak **inhibitzaileak** izango dira

- **Etekin Kuantiko Primarioa (ϕ):** absorbatutako fotoi bakoitzeko produktu primarioak ekoizten dituzten errektiboen molekulen kopurua. Etekin Kuantiko Orokorra: fotoi bakoitzeko erreakzionatzen duen molekula kopurua. Ad: HI erreakzioan: 2; Kate-erreakzio batean oso altua izan daiteke (10^4)



- **Abiadura Legeak:** Adibidez $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ erreakzioan, hasierako etaparen abiadura, maiztasun egokian absorbatutako fotoien abiadura zati bolumena izango da (I_{abs})

Prozesu bat gertatu behar da gure espezie aktiboak sortzeko



$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_b(1/k_d[M])^{1/2}[H_2][Br_2]I_{abs}^{1/2}}{[Br_2] + \frac{k_c}{k_b}[HBr]} \quad (4)$$

- **Fotosensitizazioa:** Erreakzioan parte hartzen duen molekulak ez du zuzenki fotoia absorbatzen, baina absorbatzen duen beste molekula batek estimula dezake. Adibidez: Hg^* -k hidrogeno atomikoaren sorkuntza estimulatzen du. Disoluzioen zinetiketan, karbonilo talde kromoforoa duten molekulek (benzofenona) argia harrapa dezakete, eta espezie errektiboak transferitu.
- **Quenching:** Erreakzio fotokimikoen desazelerazioa, egoera kitzikatuen energia disipatzen duten espezieak gehituz. Bere eragina egoera kitzikatuaren fluoreszentsia aztertuz, iker daiteke.

Kate Polimerizazioa

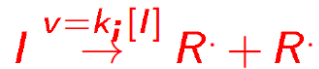
Kasu errealetan zinetika dezente konplikatu da.

- Monomero bat aktibatzen da, honek beste bat aktibatzen du, eta abar
- Normalki adizio erreakzioak. Ad:



- **Mekanismoa:**

Hasiera

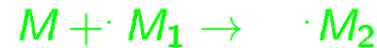


Bukaera



$$v = k_t [\cdot M]^2$$

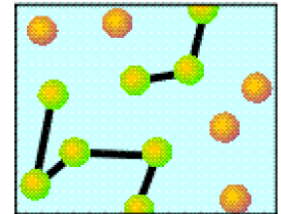
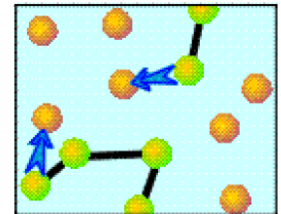
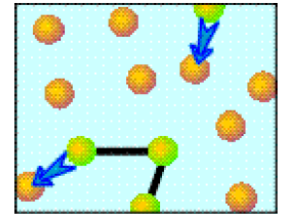
Hedapena



...



$$v = k_p [M] [\cdot M]$$



- Mekanismo honen bidez, polimerizazio abiadura hurrengoa dela frogatu daiteke

$$v_{pol} = k[I]^{1/2}[M] \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\cdot M]}{dt} \text{ prod.} = 2\phi k_i [I] \quad ; \quad \frac{d[\cdot M]}{dt} \text{ bukaera} = -2k_t [\cdot M]^2 \\ \text{EE: } 0 = \frac{d[\cdot M]}{dt} = 2\phi k_i [I] - 2k_t [\cdot M]^2 \\ v_{prop} = -k_p [\cdot M][M] = v_{pol} \end{array} \right.$$

- **Katearen Luzera Zinetikoa:**

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{\text{Erabilitako Monomeroa}}{\text{Zentru Aktibo Kopurua}} = \frac{v_{\text{prop}}}{v_{\text{has}}} \stackrel{v_i=v_t}{=} \frac{k_p [\cdot M][M]}{2k_t [M\cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [\cdot M]} \\
 \Downarrow & \quad [M] = \left(\frac{\phi k_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \\
 v &= k [M][I]^{-1/2} \quad ; \quad k = \frac{1}{2} k_p (\phi k_i k_t)^{-1/2} \tag{6}
 \end{aligned}$$

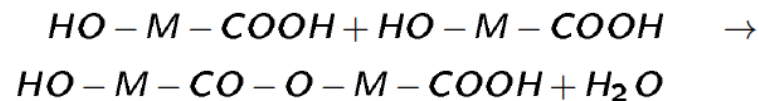
- Polimeroen Monomero Kopurua

$$\langle n \rangle = 2v = 2k [M][I]^{-1/2} \quad ; \quad k = \frac{1}{2} k_p (\phi k_i k_f)^{-1/2}$$

- Hasiera gero eta motelagoa izan ($[I] \downarrow; k_i \downarrow$) \Rightarrow katearen batzbesteko luzera eta batzbesteko masa molarra gero eta haundiagoak izango dira

Etapas Polimerizazioa

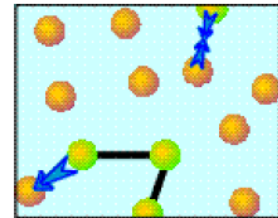
- Normalki **H_2O eliminatzen duen kondentsazio** erreakzio baten bitartez ematen da
- Adibidea: polyester eraketa ($HO - M - COOH$). $-COOH$ taldeari A deitzen badiogu



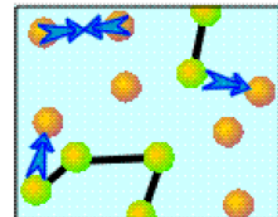
- **Abiadura Legea:**

$$\frac{dA}{dt} = -k[-OH][-COOH] = -k[A]^2 \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

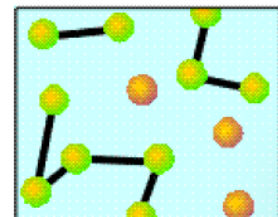
- frakzio kondentsatua t denboran: $p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0}$
- Katearen batzbesteko luzera eta eta batzbesteko masa molarra linealki hazten dira denborarekin, .



(a)



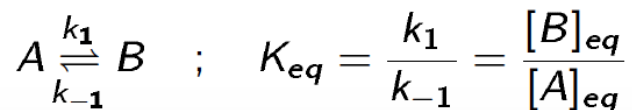
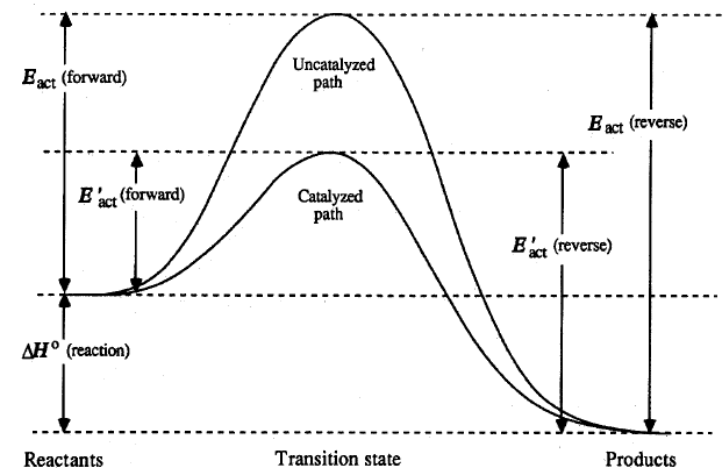
(b)



(c)

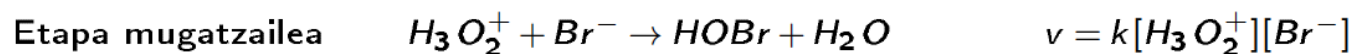
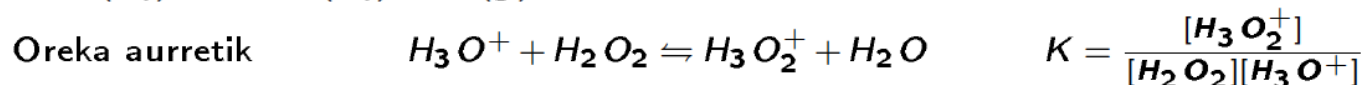
Katalisia

- **Katalizatzailea:** Erreakzio abiadura haundiagotzen duen sustantzi kimikoa, erreakzioan konsumitzen ez dena
- **Katalisi Homogeneoa vs Heterogeneoa:**
Homogeneoa: katalizatzailea uniformeki sakabanatuta dago likido edo gas disoluzioan, hots, erreakzioaren osagaiak eta katalizatzailea fase berdinean daude. Heterogeneoa: katalizatzailea solido bat da eta erreaktiboak gas edo likido egoeran daude.
- **Katalisia eta Oreka:** Erreakzio itzulgarria bada, katalizatzaileak ez du K_{eq} aldatzen, hots, faktore berdinaz azeleratzen du \rightarrow eta \leftarrow .



Katalisia Homogeneoa

- Adibidea: Bromuroak katalizatutako hidrogeno peroxidoaren deskonposaketa:
 $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(aq) + O_2(g)$. Mekanismoa



Abiadura orokortzat etapamugatzailarena hartuko dugu, eta $[H_3O_2^+]$ adierazteko oreka aurreko egoera erabiliz, ondoko espresiora iristen gara

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{eff}[H_2O_2][H_3O^+][Br^-] \quad ; \quad k_{eff} = kK \quad (7)$$

Br^- falta denean, bide desberdin bat hartzen da, aktibazio energi handiago batekin.

- Katalisi Azidoa:** Pausu nagusia, sustratoari egiten zaion protoi transferentzia da (esterren solvolisia)



- Katalisi Basikoa:** Pausu nagusia, base bati egiten zaion sustratoaren protoi baten transferentzia da (konposatu organikoen halogenazioa)

