

6. IKASGAIA: ZINETIKA KIMIKOA

6.1.- SARRERA

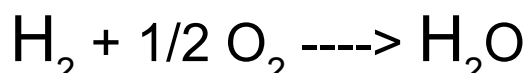
Orain arte, erreakzioak, disoluzioak, sistemak eta abar aztertu ditugu. Euren egoera zehazten saiatu gara; horretarako, zenbait egoera-funtzioren balioa zehaztu dugu, edo egoera-funtzioren aldaketa kalkulatu, eta abar. Baina inoiz ez dugu ezer esan denborari buruz, hots, ez zitzaigun axola aldaketak zenbat denboran gertatzen diren ala ez diren.

Zinetika kimikoa erreakzioen abiaduraz arduratzen da: abiadura nola neurtu, abiadura aurrerako mekanismoak proposatu eta zenbait aldagaik abiaduran izan dezaketen eragina aztertzen du.

Badira oso azkar gertatzen diren erreakzioak (adibidez, suziritan gertatzen den errekontza), hain azkar gertatzen ez direnak (ordu batzuk behar dituztenak, erreakzio ioniko asko), oso-oso mantso gertatzen direnak (badirudi erreakziorik ez dela gertatzen ari)...

Ez dira nahastu behar abiadura eta berezkotasuna. Erreakzio bat berez gertatuko da Gibbs-en energiaren aldaketa negatiboa baldin bada —ikuspegi termodinamikoa da hori—, baina ez dakigu 2 minutu edo 2 egun behar ote diren berez gertatuko den erreakzio hori gertatzeko.

Adib.

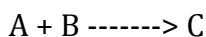


Gibbs-en energia-aldaketa negatiboa da uraren formazio-erreakzioan: $\Delta G = -198 \text{ kJ/mol}$. Baina, giro-tenperaturan hidrogenoa eta oxigenoa elkarrekin jarriz gero, ikusiko dugu ez dela ezer gertatzen. Zergatik? Erreakzioa oso mantso gertatzen delako, eta txinpartaren bat behar du erreakzioa abiarazteko.

6.2.- ERREAKZIO-ABIADURA

Erreakzio-abiadurak erreakzioa mantso ala azkar gertatzen den esango digu. Eta nola definituko dugu? Erreakzio batean desagertzen den zerbait edo sortzen den zerbait denboran zehar neurtuz.

Demagun honako erreakzio orokor hau:



Erreakzio-abiadura A-ren edo B-ren desagertzea neurtuz lor daiteke, edo C-ren sortzea neurtuz. Horretarako, substantzia baten kontzentrazioa neurtu beharko dugu, denboran zehar. Demagun A-ren hasierako kontzentrazioa $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ dela eta, 30 s igaro direnean, 10^{-2} M , eta, 2 min igarotakoan, 10^{-3} M . Lehenengo 30 segundoetan, A-ren desagertze-abiadura $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$ izango da, baina, ondorengo 90 segundoetan, $1 \cdot 10^{-4} \text{ M/s}$. Beraz, abiadurak ez du zertan balio finkoa izan denboran zehar, eta, horregatik, batez besteko abiadura erabil daiteke, baina baita aldiuneko abiadura ere.

Aldiuneko abiadura:

$$v_i = \frac{d[I]}{dt}$$

I sortzen den substantzia bat izanik.

Goiko erreakzioan estekiometriak zera agintzen du: A-ren mol bat desagertutakoan, B-ren beste bat desagertuko da, eta C-ren mol bat sortu. Beraz:

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

Minus zeinua jarri dugu, abiadurak balio positiboa izan dezan.

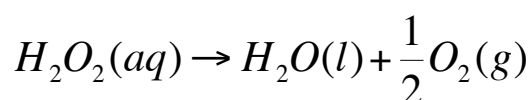
Baina, oro har, $aA + bB \rightarrow cC$ erreakzioa aztertuko bagenu, ez da gauza bera A-ren desagertze-abiadurari jarraitzea edo B-rena, edo C-ren sortzeari jarraitzea. Koefiziente estekiometrikoak kontuan hartu beharko dira, eta horrek erreakzioaren aldiuneko abiadura horrela definitzera garamatza:

$$\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = v$$

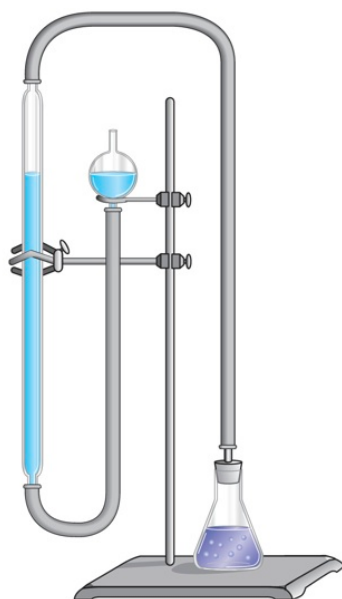
IUPACek erreakzio-abiadura horrela definitzea proposatzen du, modu horretan ez baitauka eraginik zer substantziaren eboluzioari jarraitu zaion. Aipatu beharra dago, erreakzioa beste modu batean doitzuz gero, horrek eragina izango duela abiaduran (koefiziente estekiometrikoak aldatu egingo baitira).

Nola neurtuko dugu erreakzio-abiadura? Modu bat baino gehiago dago, baina, edozein kasutan, erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioari jarraitu behar diogu, denboran zehar.

Adib.



Abiadura lortzeko modu bat askatutako oxigenoa neurtzea izan daiteke, edo denboran zehar hidrogeno peroxidoaren kontzentrazioa neurtzea. Metodo kimiko asko dago erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioa neurtzeko, baina, edozein kasutan, erreakzioan zehar gas bat askatzen denean, abiadura lortzeko sistematik erosoena gas horren bolumena neurtzea da. Horretarako, erreakzioan askatzen den oxigenoa jaso egin behar da, eta, haren bolumena neurtzeko, gasen bureta deritzona erabiltzen da:

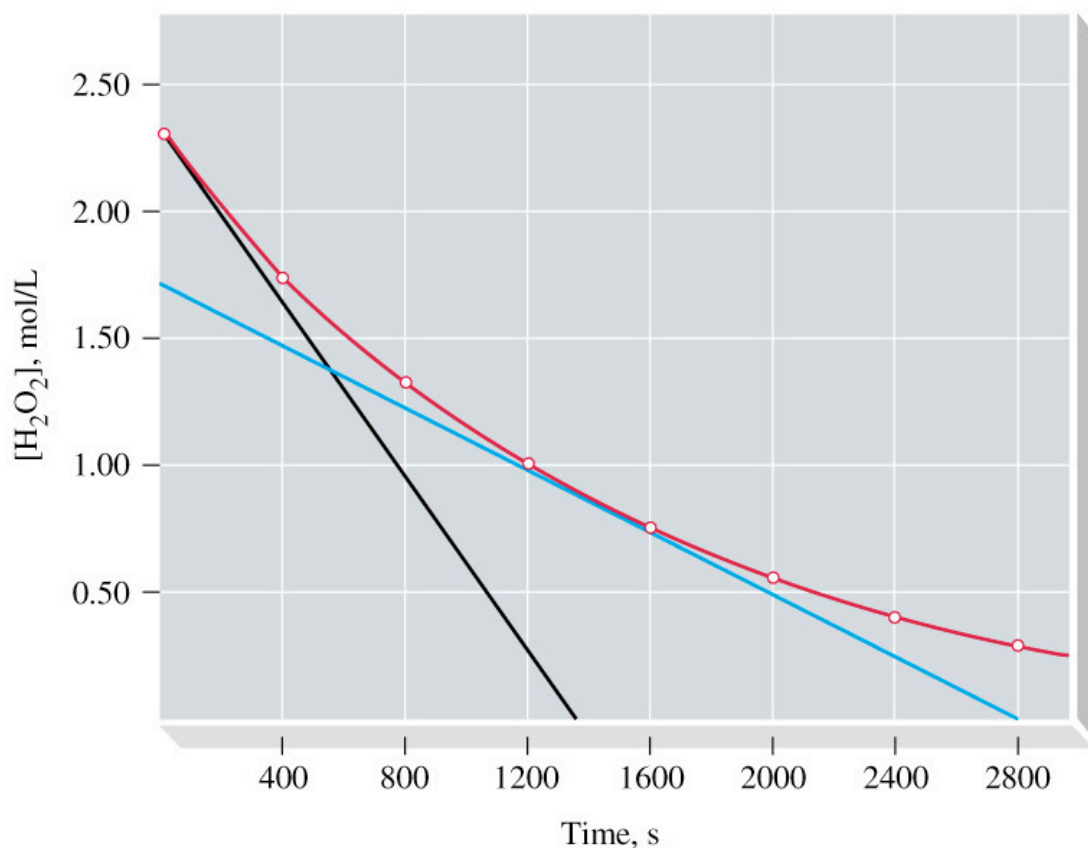


6.1. irudia: Gasen bureta bat

Eta hona hemen hidrogeno peroxidoaren kontzentrazioa, zenbait denboratan neurtutako bolumenetik kalkulatu:

t(s)	[H ₂ O ₂] (M)
0	2,32
200	2,01
400	1,72
800	1,30
1200	0,98
1600	0,73
2000	0,54
2400	0,39
2800	0,28

6.1. taula: Hidrogeno peroxidoaren kontzentrazioa denboraren funtzioan
Puntu horiek grafiko batean irudikatuz gero:



6.2. irudia: Hidrogeno peroxidoaren kontzentrazioaren irudikapena denboraren funtzioan

Lerro gorria puntu esperimentalak lotuz lortu da. Erreakzio-abiaduraren definizioa kontuan izanda, edozein unetako erreakzio-abiadura makur horren ukitzailaren malda izango da. Lerro beltza hasierako abiadura kalkulatzeko ukitzaila izango litzateke, eta lerro urdina, adibidez, 1.200 segundoko erreakzio-abiadura lortzeko ukitzaila. Ukitzaila horien maldak kalkulatu, zera lortuko genuke:

hasierako aldiuneko erreakzio-abiadura $1,71 \cdot 10^{-3}$ M/s, eta 1.200 s-ko aldiuneko erreakzio-abiadura, $6,1 \cdot 10^{-4}$ M/s. Beraz, erreakzio-abiadura aldatuz doa denboran zehar. Batzuetan, ez da erabiltzen aldiuneko abiadura, tarte bateko batezbestekoa baizik.

$$v = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t}$$

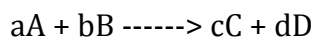
Adibidez, 200 segundo horietan desagertutako hidrogeno peroxidoa kontuan izanda kalkulatu genuke hasierako 200 s-etako batez besteko abiadura:

Lehenengo 200 s-etako batez besteko abiadura: $1,55 \cdot 10^{-3}$ M/s

Lehenengo 800 s-etako batez besteko abiadura: $1,28 \cdot 10^{-3}$ M/s

6.3.- ABIADURA-EKUAZIOA

Aurreko galderan, ikusi dugu nola lor daitekeen abiadura esperimentalki, baina ba al dago modurik abiadura auresateko? Arrazoizkoa da pentsatzea erreaktiboaren kontzentrazioak eragina izango duela erreakzio-abiaduran. Abiadura eta erreaktiboaren kontzentrazioak elkarrekin lotzen dituen ekuazio matematikoari abiadura-ekuazioa esaten zaio, eta, oro har, honela idatziko genuke:



$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

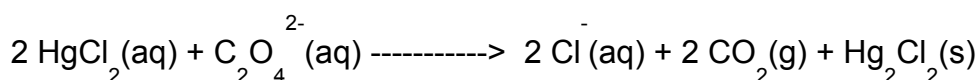
α eta β berretzaileak ezezagunak dira, eta ez dute zertan A-ren eta B-ren koefiziente estekiometrikoak izan (a eta b). k parametroa erreakzio horren abiadura-konstantea izango da, eta eragin zuzena du abiaduran; k handiagoa denean, erreakzioa azkarragoa izango da, eta alderantziz. Konstante horren unitateak abiadura-ekuazioaren arabekoak izango dira, berretzaileak zein izan k-ren unitateak ere aldatu egingo baitira. Aldatuko ez dena v-ren unitateak dira; beti izango da kontzentrazioa denbora unitateko. Goian idatzitako ekuazioari erreakzioaren **abiadura-legea** esaten zaio.

Eta nola jakin zein diren berretzaile horiek? Esperimentalki, hau da, baldintza ezberdinetan erreakzio-abiadura neurtu eta datu horiek egoki erabiliz, abiadura-legeko berretzaileak lor daitezke. Berretzaile horiei ordena esaten zaie, hau da, A-rekiko ordena eta B-rekikoa. Eta bien batura erreakzioaren ordena osoa izango da ($\alpha + \beta$).

Jarraian, erreakzio baten ordena lortzeko bi metodo ikusiko ditugu.

.- Hasierako abiaduren metodoa

Demagun erreakzio bat errepikatu dugula baldintza ezberdinetan, hau da, esperimentu batetik bestera hasieran ipinitako erreaktiboaren kontzentrazioa aldatuz. Adibide gisa, merkurio (II) kloruroaren eta oxalatoaren arteko erreakzioa hartuko dugu kontuan:



Erreakzio horren abiadura-ekuazioa edo abiadura-legea honela idatziko dugu:

$$v = k[\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4]^\beta$$

Hiru esperimentu egin ditugu, eta, bakoitzean, erreaktiboaren kontzentrazioa (hasieran erreakzio-matrizean ipinitakoa) ezberdina izango da, baina, ordena lortu ahal izateko, ez ditugu erreaktiboaren kontzentrazioak edozein modutan aldatuko. Saiakera batetik bestera, erreaktiboetako baten kontzentrazioa aldatzen da; aldiz, beste erreaktiboarena finko mantenduko da, hau da, erreaktibo baten eragina aztertuko dugu, eta, ondoren, bestearena.

Gure adibideari dagokionez, hona hemen laborategian lortutako datuak:

TABLE 14.3 Kinetic Data for the Reaction:
 $2 \text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Experiment	$[\text{HgCl}_2], \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \text{M}$	Initial Rate, M min^{-1}
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	$R_1 = 1.8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	$R_2 = 7.1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	$R_3 = 3.5 \times 10^{-5}$

6.2. taula: Merkurio(II) kloruroaren eta oxalatoaren arteko erreakzioa. Hiru saiakera.

Orain, 1. eta 2. esperimentuak alderatuko ditugu. Batetik bestera aldatu den baldintza bakarra oxalatoaren kontzentrazioa da, 2. saiakeran bikoiztu egin baita. Eta zer gertatu zaio abiadurari, 1. saiakeratik 2.era igaro garenean? Abiadura lau aldiz handiagoa egin da, eta horrek zer esaten digu oxalatoaren berretzaileaz? $n=2$

Beste esperimentuak egoki alderatuz, $m=1$ dela ikusi beharko du ikasleak.

Beraz:

$$v = k[\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4]^{2}$$

Eta erreakzioaren ordena totala 3 izango da.

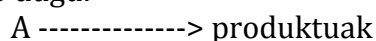
- Ekuazio zinetiko integratuen metodoa

Oraingoa ere, datu esperimentalak behar ditugu, baina nahikoa da esperimentu bakarra egitea. Erreaktiboaren kontzentrazioa denboran zehar neurtuko da, eta, erreakzioaren ordena lortzeko, abiadura-ekuazioa integratu egingo da. Ordena zein izan, ekuazio integratu ezberdinak lortuko dira, eta, irudikapen egokia zein den ikusiz, ordena zein den jakingo dugu. Hori guztia hurrengo galderan aztertuko dugu, luze eta zabal.

6.4.- EKUAZIO ZINETIKO INTEGRATUAK

6.4.1.- Zero ordenako erreakzioak

Erreakzio sinple hau aztertuko dugu:



$$v = k[\text{A}]^0$$

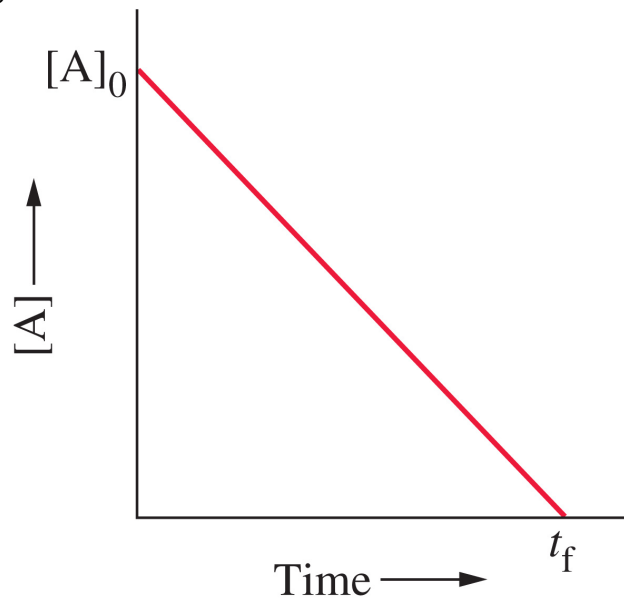
Baina, definizioz abiadura (v) A-ren desagertze-abiadura denez, A-ren deribatua izango da denborarekiko:

$$-\frac{dA}{dt} = k$$

Eta hori integratuz:

$$[\text{A}]_t - [\text{A}]_0 = -k \cdot t$$

Beraz, A-ren kontzentrazioa denboraren funtzioan irudikatuz gero, zuzen bat lortuko genuke, malda negatiboa duena, eta malda hori ekuazioaren abiadura-konstantea izango da (zeinuz aldatuta).

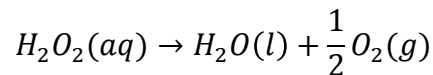


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

6.3. irudia: Erreaktiboaren kontzentrazioa 0 ordenako erreakzio batean, denboraren funtzioan

6.4.2.- Lehen ordenako erreakzioak

Lehen ordenako erreakzio tipiko bat hidrogeno peroxidoaren (ur oxigenodunaren) deskonposizioa da:



Haren abiadura-ekuazioa hauxe da:

$$v = k[H_2O_2]^1 = k[H_2O_2]$$

Oro har: A -----> produktuak

$$v = k[A]^1 = k[A]$$

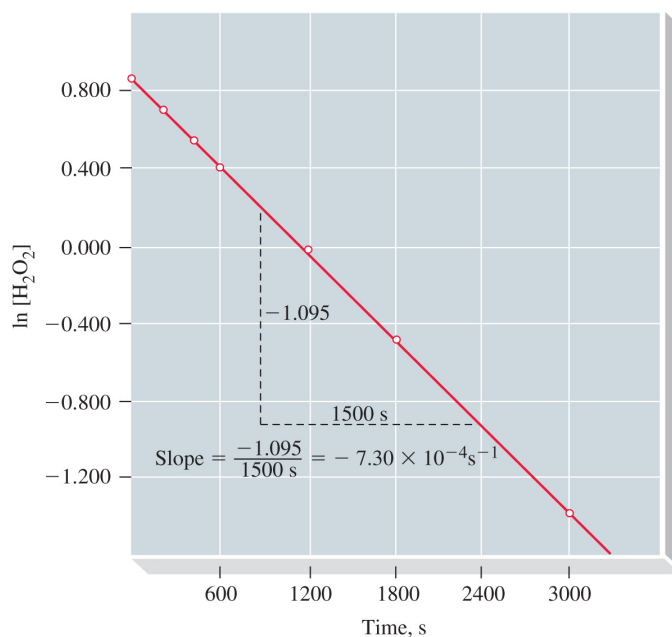
Eta abiaduraren definizioa ordezkatzuz:

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

Integratuz gero:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t$$

Oraingoan, A-ren kontzentrazioa denboraren funtzioan irudikatuz gero, ez dugu zuzen bat lortuko. Irudikatu beharrekoa A-ren kontzentrazioaren logaritmo nepertarra izango da.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

6.4. irudia: Lehen ordenako erreakzio baten adibidea

Zinetika kimikoan, bada beste parametro interesgarri bat; bizitzaerdi-denbora, hain zuzen ere ($t_{1/2}$). Denbora horrek zera adierazten du: zenbat denbora behar den erreakzio batean erreaktibo baten hasierako kontzentrazioa erdira jaisteko. Denbora hori handia baldin bada, erreakzioa mantso joango da, eta alderantziz.

Ekuazio zinetiko integratua bizitzaerdi-denbora ordezkatuz gero:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -k \cdot t_{1/2}$$

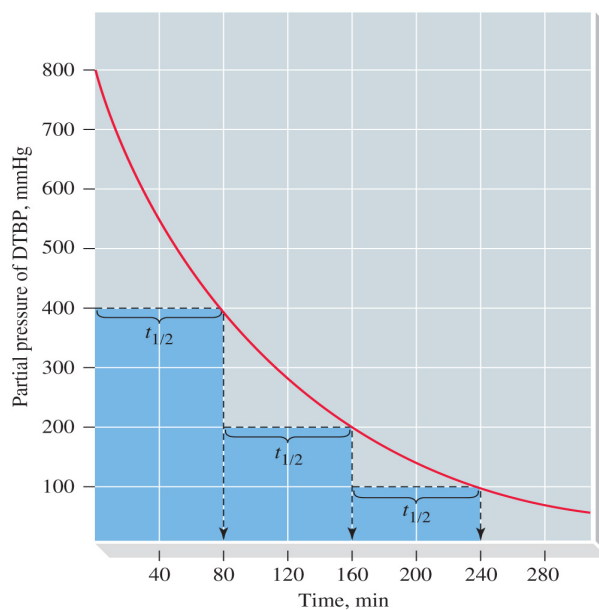
Beraz:

$$\ln 2 = -k \cdot t_{1/2} \text{ eta } t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Lortutako erlazioak lehen ordenako erreakzioetarako balio du soilik; erreakzioaren ordena beste bat denean, ekuazio zinetiko integratua aldatu egingo da, eta bizitzaerdi-denboraren eta parametro zinetikoen arteko erlazioa ere bai.

Lehen ordenako erreakzio batean, bizitzaerdi-denbora konstante bat da, abiadura-konstantearen arabera, hau da, ez du eraginik zein den hasierako kontzentrazioa.

Ondoren datorren grafikoan, PDTBren deskonposizioa irudikatu da, denboraren funtzioan. Bertan ikusten denez, edozein kontzentziazioetatik hasi, eta haren erdira iristeko, denbora berdina behar da beti (80 min), eta erreakzio hori lehen ordenakoa dela frogatzen du horrek.

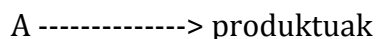


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

6.5. irudia: Erreakzioaren bizitzaerdi-denbora lehen ordenako erreakzio batean

Lehen ordenako erreakzio asko dago, eta, beste batzuen artean, aipatzekoa da elementu erradioaktibo askoren desintegrazioa; adibidez, karbonoaren 14 isotopoarena. Eta horretan datza karbono 14-ren datazioa.

6.4.3.- Bigarren ordenako erreakzioak



Oraingoa, abiadura-legea era honetakoa izango da:

$$v = k[A]^2$$

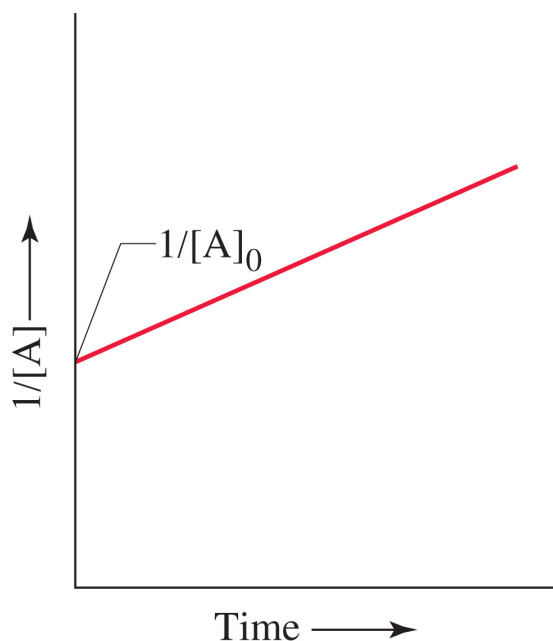
Eta abiaduraren definizioa ordezkatzuz:

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^2$$

Eta ekuazio hori integratuz:

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t$$

Beraz, bigarren ordenako erreakzio simple batean (erreaktibo bakarra dagoenean), erreaktiboaren kontzentrazioa denboraren funtzioan irudikatuz gero ez dugu zuzen bat lortuko, ez eta haren logaritmo nepertarra irudikatutakoan ere; baina, kontzentrazioaren alderantzizkoa denboraren funtzioan irudikatuz, zuzena lortuko genuke:



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

6.6. irudia: Bigarren ordenako erreakzio baten adibidea

Eta zenbat izango da bizitzaerdi-denbora bigarren ordenako erreakzio batean? Ekuazio zinetiko integratuan, bizitzaerdi-denbora ordezkatuko dugu:

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

eta

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Beraz, bigarren ordenako erreakzio batean, hasierako kontzentrazioaren alderantziz proportzionala izango da bizitzaerdi-denbora, hau da, ez da denbora berdina behar 0,1 M-etik 0,05 M-era iristeko, edo 0,05 M-etik 0,025 M-era. (Gogoratu lehen ordenako erreakzioetan bizitzaerdi-denbora berdina izango litzatekeela bi kasu horietan).

Beraz, laburtuz, erreakzio baten zinetikari jarraitzeko, erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioa (edo presioa) neurtu behar da, denbora ezberdinetan, eta denbora/kontzentrazioa taula osatu.

Bata bestearen funtzioan irudikatuz, erreakzioaren abiadura lortuko genuke, denbora ezberdinetan. Gogoratu erreakzio-abiadura kontzentrazioaren deribatua dela denborarekiko.

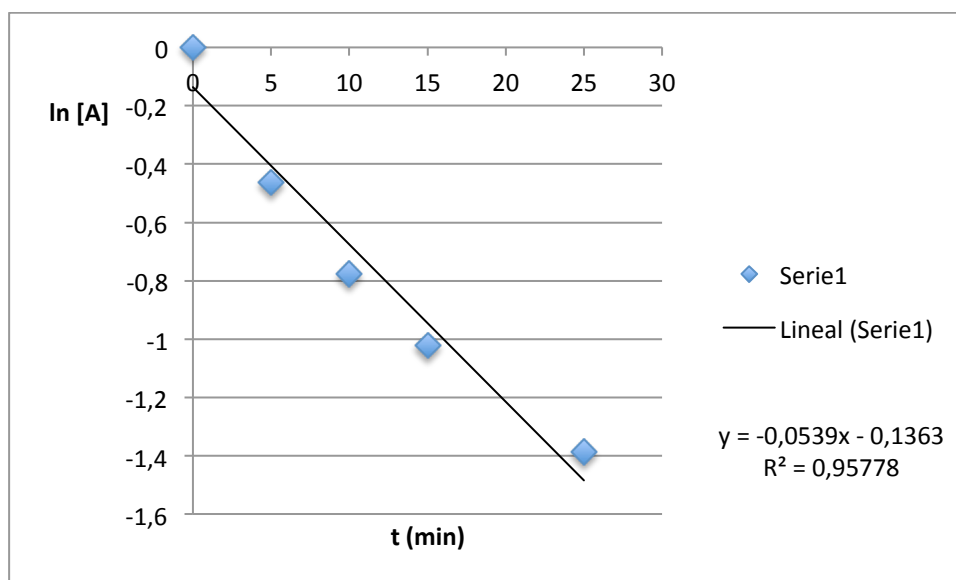
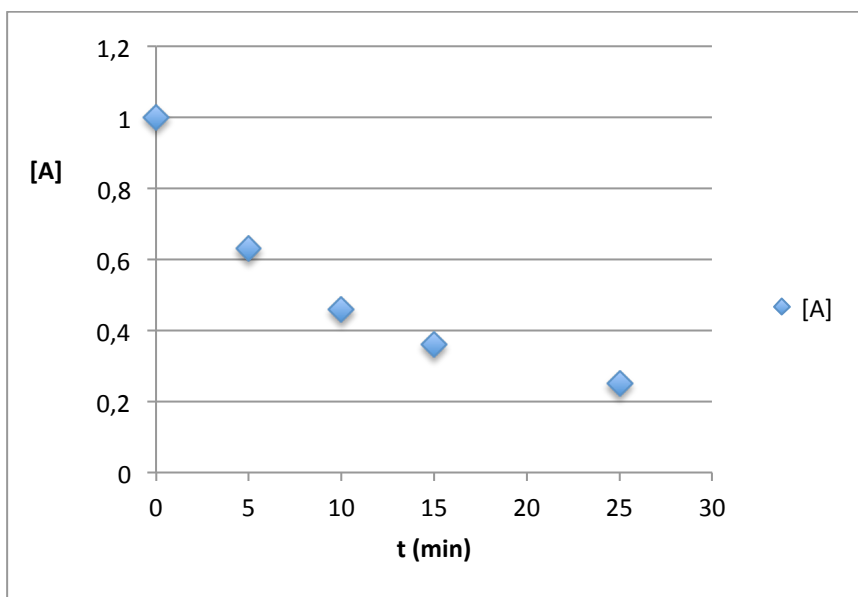
Gainera, irudikapen hori zuzena ateratzen baldin bada, esan nahi du erreakzioaren ordena 0 dela. Hala ez balitz, kontzentrazioaren logaritmo nepertarra irudikatuko dugu, eta, zuzena lortuko balitz, esan nahiko luke erreakzioaren ordena 1 dela. Eta, azkenik, aurreko irudikapena zuzena aterako ez balitz ere, kontzentrazioaren alderantzizkoa irudikatuko genuke. Zuzena aterako balitz, jakingo genuke erreakzioaren ordena 2 dela.

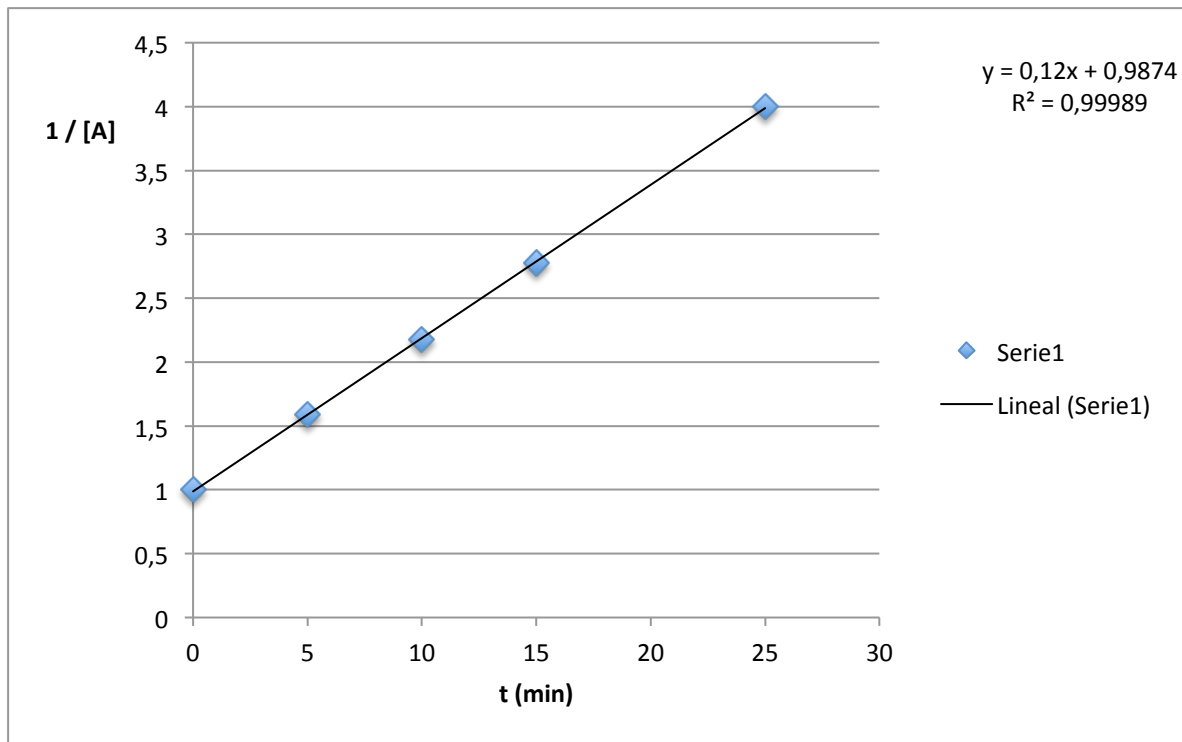
Adib. A -----> produktuak

Denbora (min)	[A] (M)	ln [A]	1/[A]
---------------	---------	--------	-------

0	1,00	0,00	1,00
5	0,63	-0,46	1,6
10	0,46	-0,78	2,2
15	0,36	-1,02	2,8
25	0,25	-1,39	4,0

6.3. taula: Esperimentu bakarrarekin erreakzio-ordena nola lortu azaltzeko adibidea





6.7. irudia: A-ren kontzentrazioa denboraren funtzioan irudikatzeko 3 modu, erreakzioaren ordena lortu ahal izateko

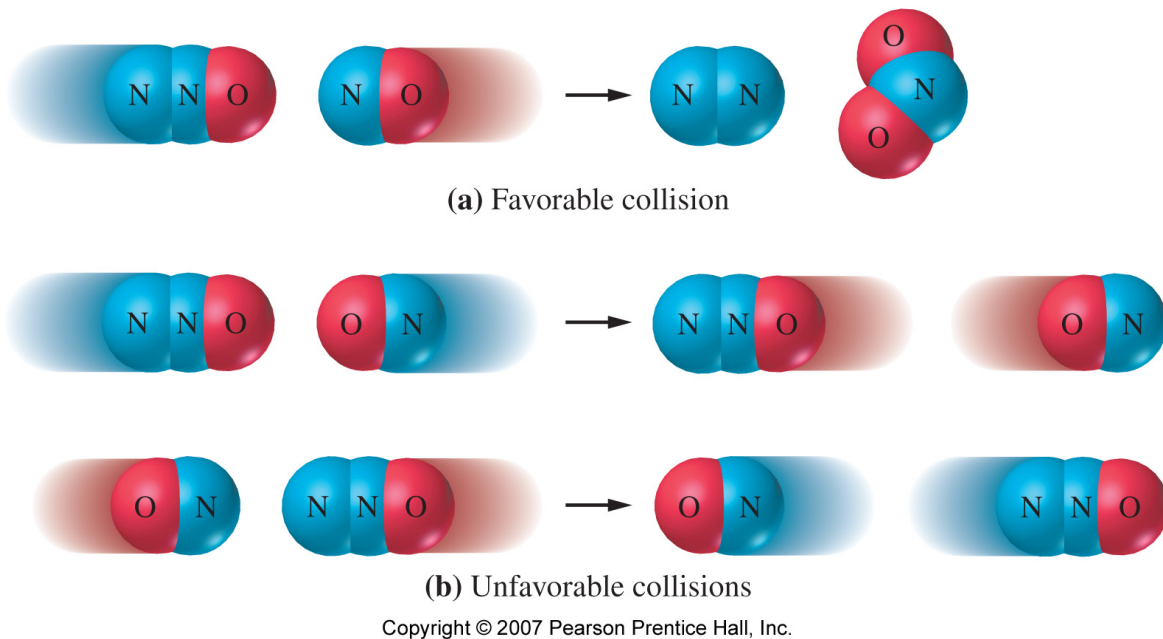
6.5.- ERREAKZIO-ABIADURAN ERAGINA DUTEN FAKTOREAK: TENPERATURAREN ERAGINA

Abiadura-legeak azaltzen duen bezala, abiaduran eragina izango dute erreaktiboen kontzentrazioek, eta abiadura-konstantearen balioak:

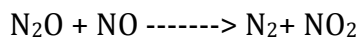
$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Eta zerk eragiten du abiadura-konstantean? Abiadura-konstantea erreakzio bakoitzaren ezaugarri izango da, baina bada parametro bat berarengan eragin zuzena duena; tenperatura, hain zuzen ere.

Teoria bat baino gehiago dago zinetika kimikoa azaltzeko; haietako bat talken teoria da. Erreakzio bat gertatzeko, substantzietan dauden lotura batzuk apurtu, eta beste berri batzuk sortuko dira. Hori gerta dadin, erreaktiboek molekulen arteko talkak gertatu behar dira. Baina talka guztiak ez dira eraginkorrak; nahikoa energia izan behar dute, eta norabide egokian gertatu.

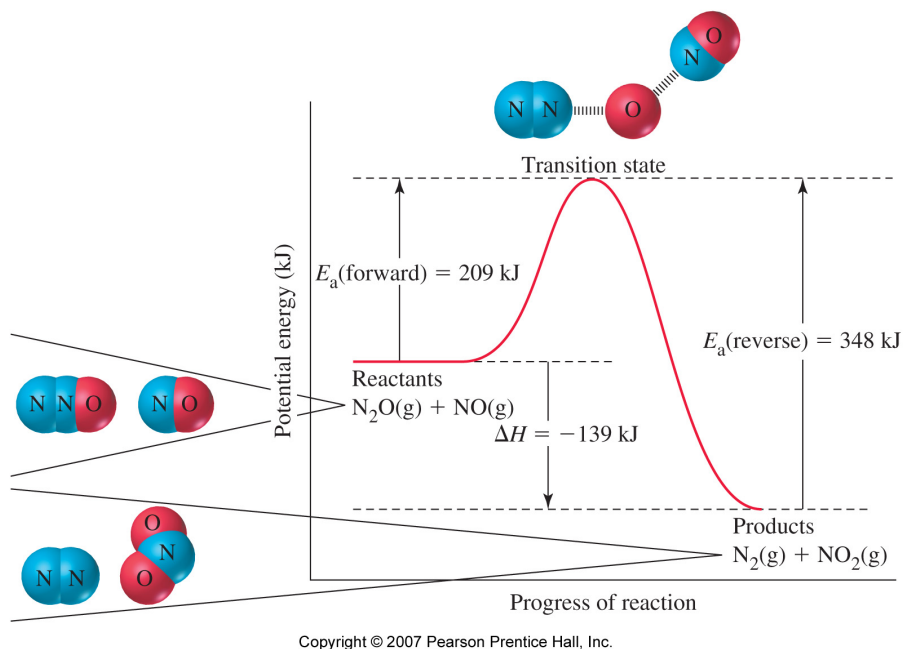


6.8. irudia: N_2O -ren eta NO -ren arteko erreakzioa azaltzeko eskema bat



Erreakzio hori gerta dadin, N_2O espeziean N-O lotura apurtu behar da, eta N-O lotura formatuko da NO substantzian.

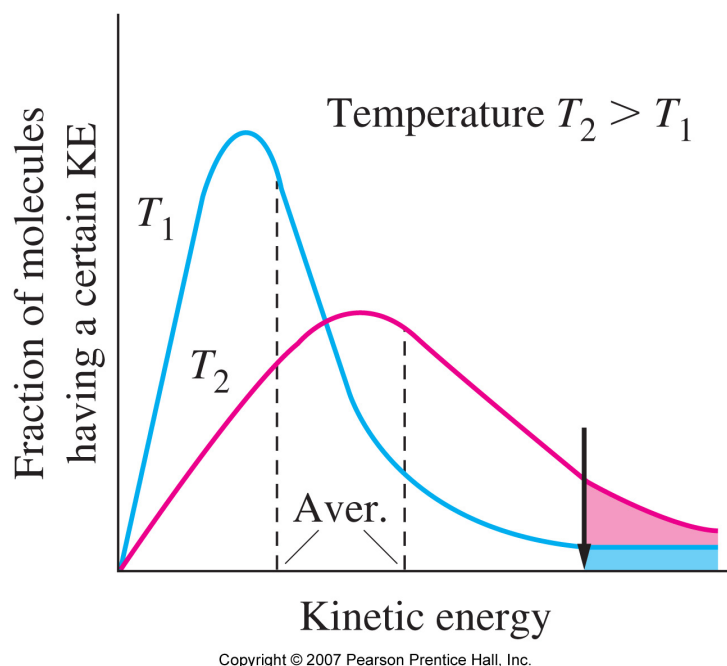
Bada zinetika azaltzeko beste teoriarik: trantsizio-egoeraren teoria. Teoria horren arabera, erreaktiboetatik hasita produktuetara iristeko, badago bitarteko espezie hipotetiko bat. Eta haren energia erreaktiboena eta produktuena baino handiagoa da, irudi honetan ikus daitezkeen bezala:



6.9. irudia: Trantsiziozko egoera azaltzen duen energia-diagrama

Beraz, erreakzioa gerta dadin, molekula batzuek trantsiziozko egoerara iristeko adina energia izan beharko dute. Erreaktiboan eta trantsizio-egoeraren artean dagoen energiari eraginkortze-energia deritzaio: E_a .

Eta zer eragin dauka temperaturak honetan guztian? Temperatura igotakoan, molekulen batez besteko energia zinetikoa handiagoa izango da, eta molekula gehiago egongo dira nahikoa energia dutenak elkarrekin talka egokia eman eta erreakzioari bidea emateko, edo trantsiziozko egoerara iristeko.



6.10. irudia: Temperaturak erreakzio-abiadura duen eragina azaltzeko irudia

T_2 temperaturan, erreakzioa gertatzeko beharrezkoa den energia gainditzen duten molekula kopurua handiagoa izango da T_1 temperaturan baino (ingurune arrosa eta ingurune urdina).

Temperaturaren eragina matematikoki azaldu zuena Svante Arrhenius izan zen, 1889an, eta hau da berak lortutako adierazpen matematikoa:

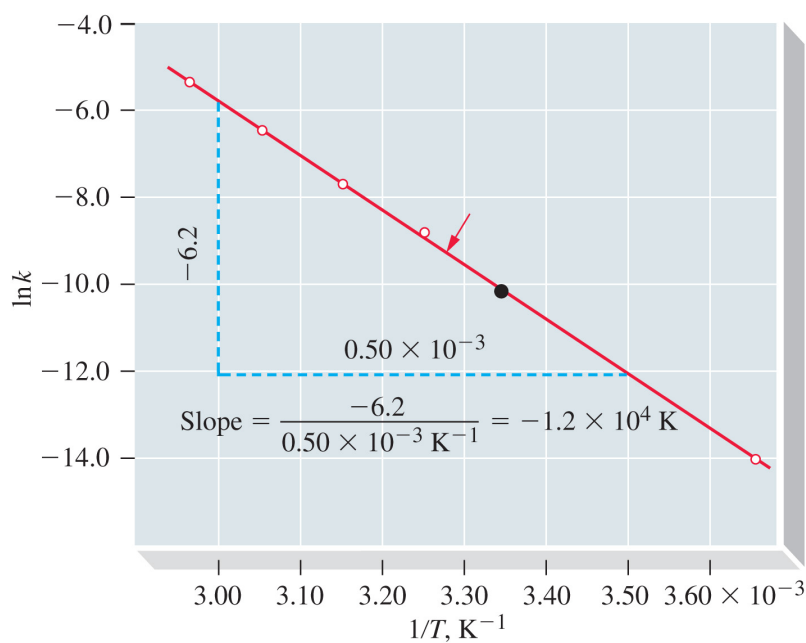
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k abiadura-konstantea izanik, A faktore aurrezponentzial bat, E_a eraginkortze-energia, R gasen konstante unibertsala eta T temperatura.

Ekuazio hori modu sinpleagoan erabili ahal izateko, logaritmo neperarrak aplikatuko ditugu:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Ekuazio horren arabera, temperatura ezberdinetan neurtutako abiadura-konstanteen logaritmo neperarra temperaturaren alderantzizkoaren funtzioan irudikatuz, zuzen bat lortuko genuke, eta, haren maldatik, erreakzioaren eraginkortze-energia lortuko genuke.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

6.11. irudia: Arrhenius-en irudikapena

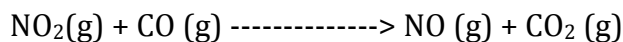
6.6.- ERREAKZIO-MEKANISMOAK

Nola esplika daiteke erreakzio baten abiadura-legean berretzaileak ez izatea koefiziente estekiometrikoen berdinak? Erreakzio bat idaztean, azken finean, adierazi nahi da erreakzio-ontzian hasieran jarritako substantziak desagertu eta bukaeran beste batzuk agertzen direla. Baina, batzuetatik hasi eta besteetara iristeko, bide bat baino gehiago egon daitezke, eta urrats horiek mugatuko dute erreakzioaren abiadura-legea. Erreakzio baten mekanismoa gertatzen diren urratsak azaltzen dituen erreakzio multzoa da. Urrats bakoitzari prozesu edo erreakzio elemental deritzo, eta, normalean, asko jota bi edo hiru molekulak hartzen dute parte (oso zaila baita molekula gehiagok elkarrekin talka egitea modu eraginkorrean).

Prozesu edo erreakzio elemental bakoitzari dagokion abiadura-legea koefiziente estekiometrikoak kontuan hartuta idatz daiteke:

A -----> produktuak	$v = k[A]$
A + A -----> produktuak	$v = k[A]^2$
A + B -----> produktuak	$v = k[A][B]$
A + B + C -----> produktuak	$v = k[A][B][C]$
A + A + A -----> produktuak	$v = k[A]^3$
A + A + B -----> produktuak	$v = k[A]^2[B]$

Erreakzio bat osatzeko gertatzen diren urrats guztiak ez dira abiadura berean gertatuko. Etapa batzuk motelagoak izango dira, eta beste batzuk, azkarragoak; baina, azken finean, erreakzio-abiadura mugatuko duen etapa motelena izango da. Adibide batekin azalduko dugu errazago:



Erreakzio horren abiadura-legea esperimentalki lortu da, eta hau da:

$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

Beraz, CO-k erreakzioan parte hartzen badu ere, badirudi abiaduran ez duela eraginik. Zergatik? CO-k ez duelako parte hartzen gertatzen diren urratsen artean motelena izango den horretan.

Proposa dezagun mekanismo posible bat:

1. urratsa: $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ (motela)
2. urratsa: $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ (azkarra)

Proposatutako mekanismoak ongi azaltzen du abiadura-legea, baina, beharbada, beste mekanismo batzuek ere ongi azaldu dezakete.

6.7.- KATALISIA

Abiadura bizkortzeko modu bat tenperatura igotzea izan daiteke (Arrhenius-en ekuazioa), baina beste modu bat katalizatzaileak deritzenak gehitzea da. Katalizatzaileak erreakzioan parte hartuko duten substantziak dira, baina erreakzioa amaitutakoan berreskuratuko direnak; beraz, ez dira agortzen erreakzioan zehar. Katalizatzaileen eragina erreakzio-abiadura handitzea da. Eta zein da katalizatzaileen eginbeharra? Ziurrenik, erreakzio-bide berri bat eskaintzen dute, eta horrek abiadura bizkortu egiten du.

Katalizatzaileak abiadura moteltzen badu, inhibitzaile esaten zaio, edo katalizatzaile negatibo. Kantitate txikia nahikoa izaten da erreakzio-abiadura izugarri aldatzeko.

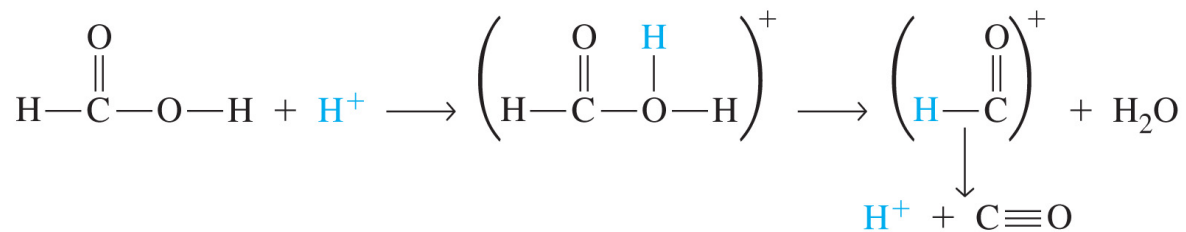
Inhibitzaileak zenbait modutan lan egin dezake:

.- Adibidez, kate-erreakzio erradikalarioetan, eraso egin diezaieke sortzen diren erradikalei (oxido nitrikoa).

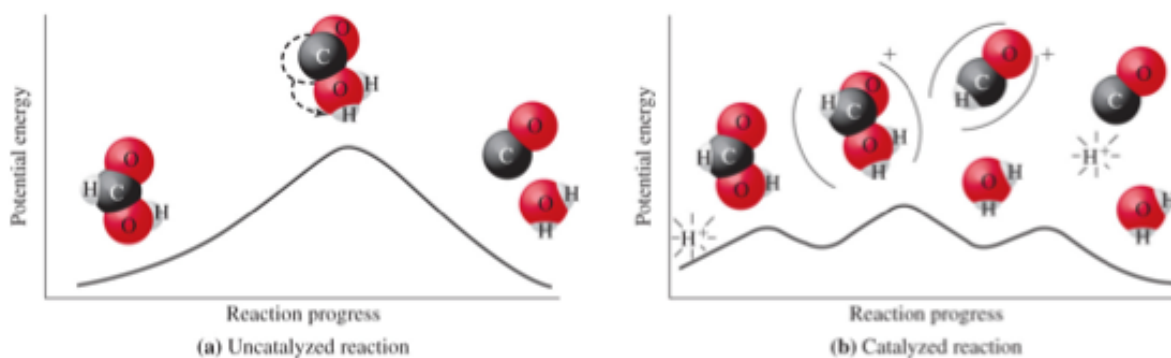
.- Adibidez, erreaktiboren batekin erreakziona dezake, eta, beraz, erreakzio nagusia eragotziko du, agortu arte (indukzio-denbora).

Katalisia homogenea zein heterogeneoa izan daiteke. Katalizatzailea eta erreaktiboak biak egoera fisiko berean baldin badaude, katalisi homogenea izango da.

Adibidez, azido formikoaren deskonposizioan, karbono monoxidoa eta ura emateko, erreakzioa oso mantso gertatzen da, energia handia behar baita C-O lotura apurtzeko. Azido bat gehituz gero, disoluzioko protoi bat lotzen zaio azido formikoari, eta erreakzio-abiadura asko bizkortzen da, eraginkortze-energia txikiagoa delako:

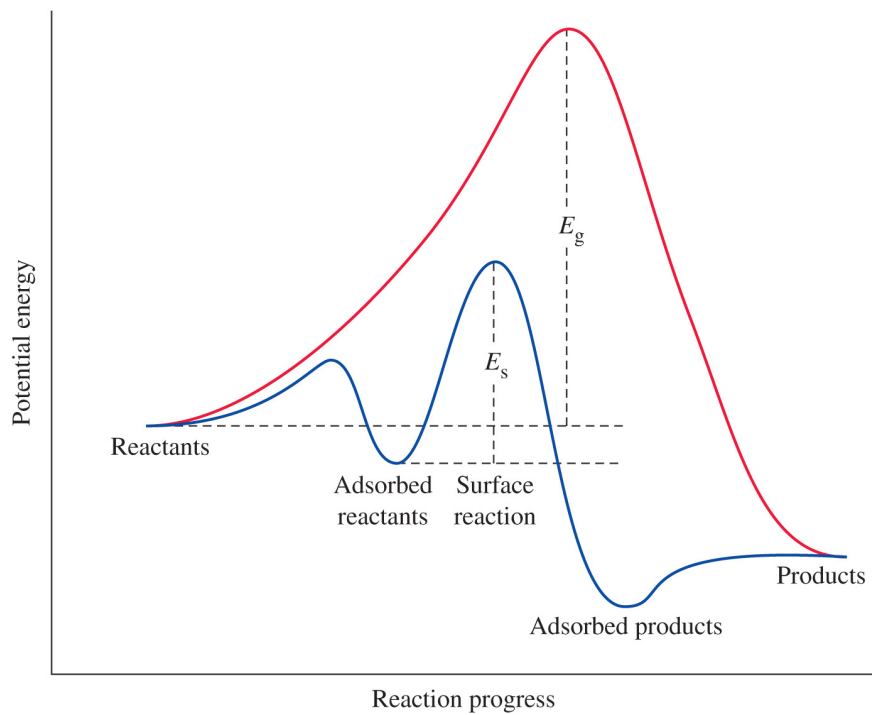


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.



6.12. irudia: Ingurune azidoaren eragina az. formikoaren deskonposizioan

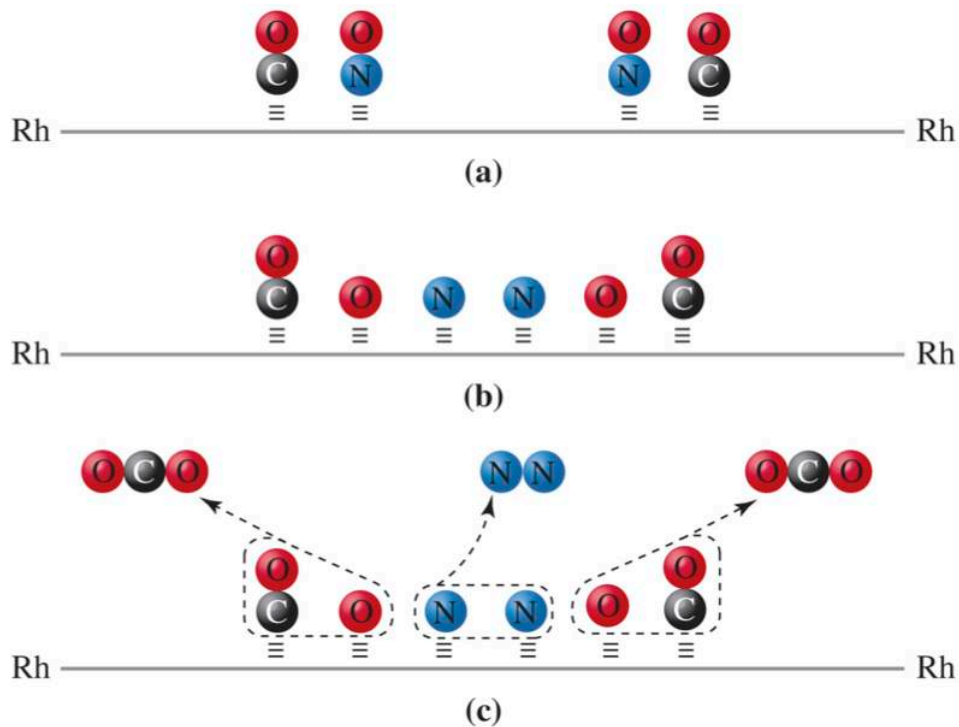
Askotan, erreakzioa bizkortzeko, gainazal solido egokian adsorbatzen dira erreaktiboak; adibiderik ezagunena trantsiziozko metalen gainean gertatutako erreakzioak dira. Katalisi heterogeneoa esaten zaio. Oraingoan, erreaktiboek molekula katalizatzaile solidoaren gainazalean adsorbatuko dira; gainazalean zehar difunditu, adsorbatutako produktua sortu, eta, azkenik, produktu hori desorbituko da.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

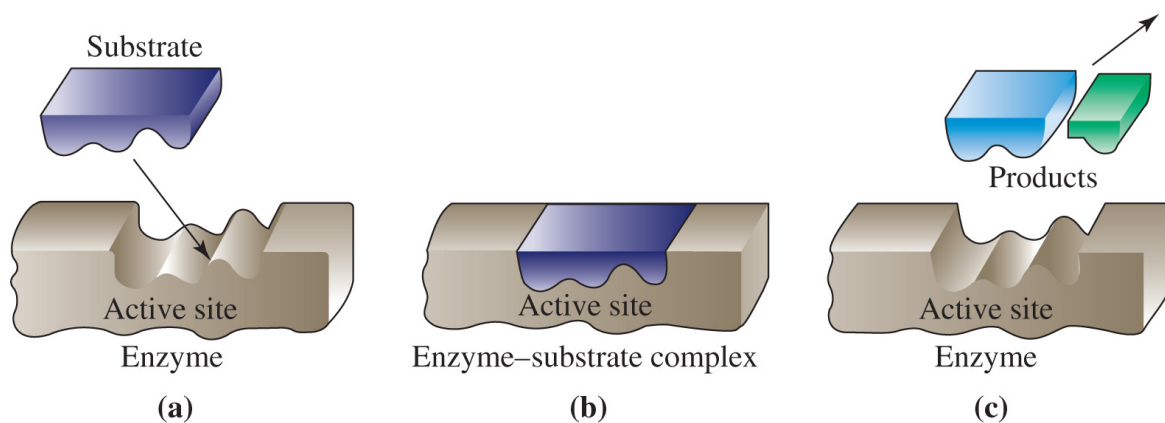
6.13. irudia: Eraginkortze-energiaren aldaketa katalisi heterogeneoan

Adibidez, autoetako errekuntzan sortutako CO-aren oxidazioa eta NO-aren erredukzioa rodio metalaren gainazalean gertatzen da:



6.14. irudia: Rh katalizatzailearen eragina autoetako errektuntzan

Katalisiaren kasu interesgarri bat katalisi entzimatikoa da. Entzimak proteinak dira, eta erreazio asko katalizatzen dituzte, baina, metaletan ez bezala, oso espezifikoak izan ohi dira. Adibidez, laktosa deskonposatu eta glukosa eta galaktosa emateko erabili behar den katalizatzailea laktasa izenekoa da, ez besterik. Aktibitate entzimatikoa ulertzeko, giltza/sarraila eredu proposatzen da. Erreakzionatzen duen substantzia (S, substratua deritzona) entzimari lotuko zaio, (E) posizio jakin batean, eta ES konplexua formatuko da. Ondoren, konplexua deskonposatu, eta produktuak eta entzima askea sortuko dira.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

6.15. irudia: Entzimen funtzionamendua azaltzen duen irudia

