

AUKERAKO 13.1. ARIKETA**Enuntziatua:**

$A + B \rightarrow \text{prod.}$ erreakzio batentzat datu hauek neurtu dira:

t (s)	0	17	37	55	76
[B] (mol/L)	0.01140	0.01034	0.00929	0.00844	0.00760

$[A]_0 = 0.275 \text{ M}$ eta $[B]_0 = 0.0114 \text{ M}$ izanik. Bi ordena partzialak 1 izanik (totala 2), kalkula ezazu abiadura konstantearen balioa.

Oharrak:

- Abiadura-legea integratua: $kt = \frac{1}{v_A[B]_0 - v_B[A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[B]_0[A]}$
- $[A]_0 \gg [B]_0$ kontsidera zitekeen baina ez egin suposizio hau.

Ebazpena:

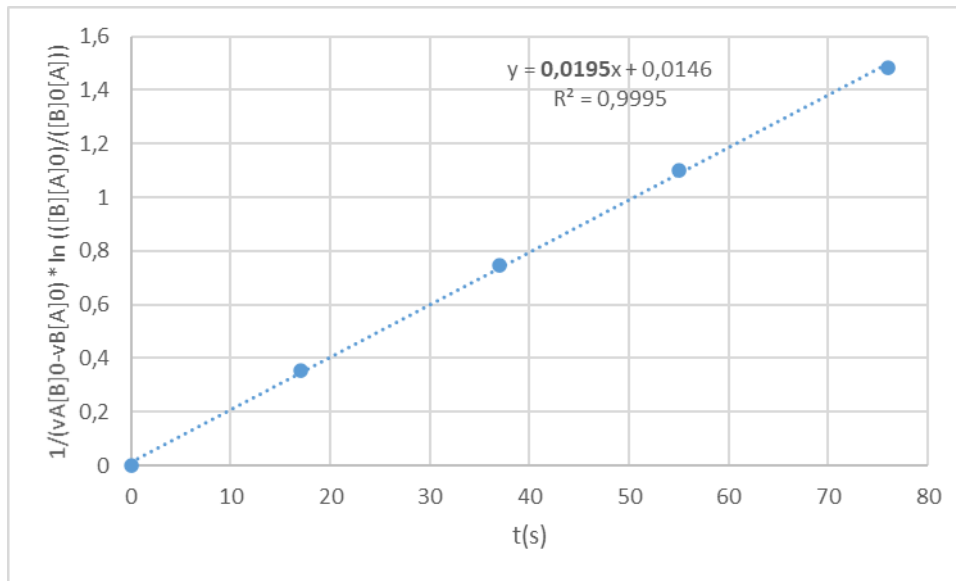
Ariketa hau egiteko, [A]-ren aldaketa jakin beharra dago denborarekiko. Horretarako erreakzioan eta [B]-ren aldaketan oinarritu behar gara:

	A	+	B	→	prod.
Hasiera	0.275		0.0114		
Bukaera	$0.275 - x$		$0.0114 - x$		x

- $t=17\text{s} \rightarrow 0.0114-x=0.01034 \rightarrow x=0.00106 \rightarrow [A]=0.275-0.00106=0.27394$
- $t=37\text{s} \rightarrow 0.0114-x=0.00929 \rightarrow x=0.00211 \rightarrow [A]=0.275-0.021=0.27289$
- $t=55\text{s} \rightarrow 0.0114-x=0.00844 \rightarrow x=0.00296 \rightarrow [A]=0.275-0.0296=0.27204$
- $t=76\text{s} \rightarrow 0.0114-x=0.00760 \rightarrow x=0.0038 \rightarrow [A]=0.275-0.0038=0.2712$

Ondoren, aurreko formula kontutan hartuz ($kt = \frac{1}{v_A[B]_0 - v_B[A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[B]_0[A]}$), ikusten da ezezagun bakarra k dela. Horregatik, $\frac{1}{v_A[B]_0 - v_B[A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[B]_0[A]}$ vs. t irudikapena eginez, malda k izango da.

t(s)	$1/(v_A[B]_0 - v_B[A]_0) * \ln \frac{[B][A]_0}{[B]_0[A]}$
0	0
17	0,355582295
37	0,747240093
55	1,099427403
76	1,485396686



$$k=0,0195 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

AUKERAKO 14.4. ARIKETA

Enuntziatua:

$A + B \rightarrow \text{prod.}$ erreakzioa burutu da, $[A]_0 \gg [B]_0$ izanik, eta $[B]$ neurtu da denbora ezberdinetan.

- a) Posible izango litzateke B-reakzio ordena partziala lortzea erabiliz:
 - a. Bizitzaerdiaren metodoa?
 - b. Hasierako abiaduren metodoa?
 - c. Beste moduren bat? Kasu guztietan, arrazoitu eta, posible bada, esplikatu ezazu prozedura modu labur batean.
- b) Aipatu itzazu egin behar diren neurketen neurketa esperimentalak A-reakzio ordena partziala jakin ahal izateko metodo hauek aplikatu nahiko bazenituz:
 - a. Bizitzaerdiarena.
 - b. Hasierako abiaduren metodoa.
 - c. Isolatzearena.

Oharra: nola kasu bakoitzean egin behar den planteamendua ezberdina den, aipatu kasu bakoitzari dagozkion ezaugarriak (hasierako kontzentrazioen balioak, kontzentrazio-erlazioak, denborak, ...)

- c) Bi ataletan lortutako emaitzetan oinarrituz, aipatu ezazu nola lortuko zenuke abiadura-konstantea. Posible diren aukera guztien artean bat bakarra aipatu.

Ebazpena:

Abiapuntu bezala kontutan hartu behar dugu A errektiboaren kontzentrazioa nabarmenki handiagoa dela eta B-ren kontzentrazioa dela neurtzen dena.

- a) B-rekiko ordena partziala lortu.
- Bizitzaerdi metodoarekin posible izango litzateke, [B] denboran zehar neurtu da hortaz, $[B]_0$ desberdinak ezarri eta hauen bizitza erdiak kalkulatu beharko genituzke honela $\ln t_{1/2}$ vs. $\ln[B]_0$ irudikatuz. Azken honen maldatik n-ren balioa lortuko genuke.
 - Hasierako abiaduren metodoari dagokionez, bietako bat konstante mantendu behar da eta bestea aldatzen joan behar da. Ondoren aurkakoa egin beharko genuke. Kasu honetan $[A]_0$ konstante mantendu beharko genuke eta $[B]_0$ aldatuz, erreakzio banako abiadurak kalkulatu eta $\ln r_0$ vs. $\ln[B]_0$ irudikatu. Honen malda, B-ren ordena izango litzateke.
 - [A] dezente handiagoa denez, Ostwald metodoa erabili dezakegu ere. $[A]_0$ konstante dela onartu behar dugu, honela B-rekiko pseudo ordena jakingo genuke. Horretarako $[B]_0$ desberdinak neurtu eta honela $\ln t$ vs. $\ln[B]_0$ eta maldatik n aterako genuke.

Hortaz, hiru metodoak posible izango litzateke.

- b) A-rekiko ordena partziala lortu.
- Bizitzaerdi metodoari dagokionez, lehenengo [A]-k denborarekiko duen aldaketa kalkulatu behar da [B]-ren aldaketan oinarrituz. Ondoren, denbora bakoitzean $t_{1/2}$ kalkulatu eta $\ln t_{1/2}$ vs $\ln [A]$ irudikapena egin behar da. Irudikapenaren malda $-(n-1)$ izango da, eta hortik A-ren ordena partziala lortzen da.
 - Hasierako abiaduraren metodoa, aurreko atalean azaldu bezala erabili daiteke. $[B]_0$ konstante hartuz eta $[A]_0$ aldatuz, abiadurak kalkulatu eta irudikapenaren bidez, A-ren ordena kalkulatu genuke $\ln r_0$ vs. $\ln[A]_0$ irudikapenaren maldatik.
 - Isolatze metodoa erabiliz ez da posible A-ren ordena kalkulatzeko. [A] nabarmenki handiagoa da [B] baino, A konstante izango denez, ez da posible bere ordena kalkulatzeko, $n=0$ dela onartzen da.

- c) Abiadura-konstantearen kalkulua.

Hasierako abiadura metodoaren kasuan nola kalkulatu k?

Metodo hau erabiliz aurreko ataletan A eta B-ren ordena nola kalkulatu azaldu da. Behin bien ordenak izanda eta $\ln r_0$ vs. $\ln[i]$ izanda, k kalkulatu daiteke.

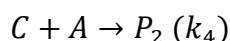
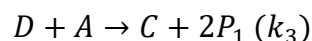
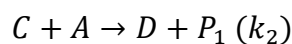
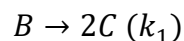
Ekuazio hauen malda erabiliz, ordenak kalkulatu dira eta behin bien ordenak eta hasierako kontzentrazioak izanik, k kalkulatu dezakegu edozein ekuazio erabiliz.

$$\ln r_0 = \{\ln k + \beta \ln[B]_0\} + \alpha \ln[A]_0$$

Kasu honetan A-ren ekuazioa erabiliz eta datuak ordezkaturik, k lortuko genuke.

AUKERAKO 15.4. ARIKETA**Enuntziatua:**

$2A + B \rightarrow 3P_1 + P_2$ Erreakzioarentzat, non $[P_2] \ll [P_1]$ den, honako mekanismoa proposatu da:



- Zer dira C eta D? Zer motako erreakzioa da? Izendatu erreakzio bakoitza. Nola izen daiteke ere B? Zergatik lortzen da $[P_2] \ll [P_1]$?
- Idatz itzazu C, D eta P_1 substantzien sortze-abiadurak. Oharra: Ez bakandu inongo kontzentrazioak.
- $d[C]/dt$ eta $d[D]/dt$ -rentzat lortutako espresioetan oinarrituz, lor itzazu $[C]$ eta $[D]$ beste substantzien kontzentrazioen eta abiadura-konstanteen funtzioan.
- P_1 substantziaren erreakzio-abiaduran oinarrituta, lor ezazu abiadura-legea.

Ebazpena:

- C eta D erreakzio nagusian agertzen ez direnez bitartekariak dira. Erreakzio mota hau kate erreakzioa da, erreakzio baten produktua bestearean substratua delako. B espezieari hastarazlea deitu diezaiokegu honi esker erreakzioa hasten delako. Lehenengo erreakzioa haste-erreakzioa izango da eskubian erradikalarioak sortzen direlako. 2 eta 3 propagazioa izango dira bi aldeetan erradikalarioak ditugulako. Azkeneko erreakzioa amaiera-erreakzioa da erradikalarioak soilik ezkerrean ditugulako. $[P_2]$ -ren kontzentrazioa oso txikia da seguruenik produktu sekundarioa izango delako.
- $$d[C]/dt = 2k_1[B] - k_2[C][A] + k_3[D][A] - k_4[C][A]$$

$$d[D]/dt = k_2[C][A] - k_3[D][A]$$

$$d[P_1]/dt = k_2[C][A] + 2[D][A]k_3$$

- c) Aurreko bi ekuazioak sinplifika daitezke $d[D]/dt$ zero dela kontsideratuz eta ondorioz lehengo sortze abidura kalkulatzeko asko errazten da. Sinplifikazioak aplikatuz:

$$d[C]/dt = 2k_1[B] - k_4[C][A] = 0$$

$$[C] = 2k_1[B]/[A]k_4$$

Behin [C] kalkulatu ondoren $d[D]/dt$ ekuazioan ordezkatzen dugu:

$$d[D]/dt = (k_2[A]2k_1[B])/[A] - k_3[D][A] = 0$$

$$[D] = 2k_1k_2[B]/(k_3k_4[A])$$

- d) [C] eta [D] eta $dP_1/dt = 3r$ dela jakinik r kalkulatu dezakegu.

$$d[P_1]/dt = k_2[C][A] + 2[D][A]k_3 [D] \text{ eta } [C] \text{ ordezkatuz:}$$

$$d[P_1]/dt = 6k_2k_1[B]/k_4$$

$$r = 2k_1k_2[B]/k_4$$

Josu Burgaña, Mirane Florencio eta Mikel Iguaran