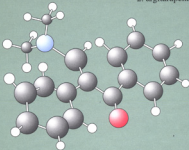


# KIMIKA OROKORRA

---

2. argitarapena



UEUko Kimika Saila



Udako Euskal Unibertsitatea



Universidad  
del País Vasco Euskal Herriko  
Unibertsitatea

# **KIMIKA OROKORRA**

Editoreak:

**Francisco Basterretxea**

**Gorka Zabala**

**Fernando Mijangos**

**Itziar Izurieta**

**Nestor Etxebarria**

**Edorta Martinez de Marigorta**

Idazkeraren orrazketa:

**Jazinto Iturbe**

UDAKO EUSKAL UNIBERTSITATEA

Bilbo, 1996

© Fernando Mijangos eta UEUko Kimika Saila

© Udako Euskal Unibertsitatea

ISBN: 84-86967-71-6

Lege-gordailua: BI-1538/98

Inprimategia: BOAN, S.A. Padre Larramendi 2. BILBO

Azaleko argazkia: Julio Pardo

Banatzaileak: UEU. General Concha 25, 6. BILBO

Zabaltzen: Igerabide, 88 DONOSTIA

## AURKIBIDEA

HITZAURREA .....	VII
SARRERA .....	XI
I. ATALA: EGITURA MIKROSKOPIKOA .....	1
1. Egitura atomikoa .....	3
2. Lotura kimikoa (I). Oinarrizko kontzeptuak .....	59
3. Lotura kimikoa (II). Orbital molekularrak .....	91
II. ATALA: EGOERA FISIKOAK .....	117
4. Gas-egoera .....	119
5. Egoera solidoa .....	161
6. Egoera likidoa. Disoluzioak .....	199
III. ATALA: ERREAKZIO KIMIKOEN ABIADURA .....	235
7. Zinetika kimikoa .....	237
IV. ATALA: ERREAKZIO KIMIKOAK ETA OREKA .....	279
8. Termodinamika eta oreka kimikoa .....	281
9. Oreka kimiko ionikoak .....	331
10. Azido/Base oreka .....	359
11. Konplexuen formazio-oreka .....	393
12. Hauspeaketa-oreka .....	425
13. Erredox-oreka .....	465
V. ATALA: KIMIKA ORGANIKOA .....	519
14. Kimika organikoaren oinarriak .....	521
15. Estereoisomeria .....	557
16. Erreakzio organikoak .....	593
17. Konposatu organikoen propietateak eta erreaktibitatea .....	609

ERANSKINA: BIZIAREN JATORRIA ETA EBOLUZIO KIMIKOA ..	691
<i>E. Biziaeren jatorria eta eboluzio kimikoa .....</i>	693
TAULAK .....	721
1. Taula: Azido ahulen disoziazio-konstanteak .....	723
2. Taula: Base ahulen disoziazio-konstanteak .....	725
3. Taula: Datu termodinamikoak .....	727
4. Taula: Disolbagarritasun-biderkadurak .....	741
5. Taula: Ioi konplexuen egonkortasun-konstanteak .....	747
6. Taula: Erredukziozko potentzial normalak .....	753

## HITZAURREA

Esku artean duzun liburu hau argitaratzera eramán aurretik bere ibilbidea zein izan den kontatzen saiatuko gara hurrengo lerrootan; eta, esan behar dugu ez dela prozesu erraza eta zailtasun gabekoa izan zeren, egileoi luzea eta neketsua iruditu baitzaigu behin baino gehiagotan.

Duela urte pare bat gutxi gorabehera, 1993ko azaroan hain zuzen, Udako Euskal Unibertsitateko Kimika Sailak konbokatuturiko bileran Kimika Orokorrari buruzko testuliburuá idaztea planteatu zen, honetan euskarak eta unibertsitateak zeukaten hutsunea nabarmena zelarik. Bertan geunden liburu honen egileok erronka horri baiezkó erantzuna eman genion, gure lepora zer zetorkigun zehatz mehatz jakin gabe, norberak bere bildurra eta ikara sasiestaltzen eta disimulatzen, guretzat holako idazlana ohizko eta egunerokoa izango balitz bezala.

Iritsi izan zen 1994eko uda eta UEUK Iruñean antolaturiko XXII. ekitaldian, aste batean zehar, beste aukera berri bat izan genuen liburuaren prozesua nola zihóan gure artean sakonki eztabaidatzeko. Eta inolako zalantza gabe esan ahal dugu bertan aurkezturiko programa eta ekitaldia izan direla liburu honen mamia eta arima, bertan aurkezturikoa eta ondoan atxekitutakoa, nahiko adierazgarri suertatzen baita gure ustez.

### KIMIKA (1. astea)

Eguna Ordua	18	19	20	21	22
9:30 11	U.E.U.ren Sarrera- -hitzaldia	Naturako egoerak: solido, likido eta gas-egoera	Oreka kimikoak: azido/base, redox, solugarritasuna	Kimika organikoa. Beraren ezaugarriak eta talde funtzionalak	Landu ez diren gaiekin, hala nola kimika nuklearra, kimika deskriptiboa... zer egin?
11:30 1		<b>Gorka Zabala</b>  Egindako apunteen orrazketa	<b>Nestor Etxebarria</b>  Egindako apunteen orrazketa	<b>Edorta Martínez de Marigorta</b>  Egindako apunteen orrazketa	
4:30 6:30	Ikastaroaren aurkezpena Kimika Orokorraren egitura atomiko/molekularra eta loturak <b>F. Basterretxea</b> Egindako apunteen orrazketa	Termodinamika eta Oreka Kimikoa <b>Fernando Mijangos</b>  Egindako apunteen orrazketa	Zinetika Kimikoa eta erreakzioaren abiadura <b>Itziar Izurieta</b> Egindako apunteen orrazketa	Biziaren agerpena ikusuntu kimikotik <b>Fernando Mijangos</b>  Egindako apunteen orrazketa	Arau amankomunak finkatu, noizko liburuá salgai?

Handik hona gure arteko bilerak, iritziak elkartrukatu, norberaren atala nola gauzatu, kontzeptuak lantzerakoan beste ataleen egileekin agertzen ziren interferentziak nola ezabatu, euskara eta terminologia zientifikoa, norberak idatzitako apunteak, irudiak, formulak, ordenadorean gorde, inprimatutakoa ikusi, akatsak zuzendu eta danon artean eztabaidatu, izan da ia gure eguneroko iharduera.

1994ko uda pasatu ondoren, 1994/95 ikasturtean zehar norberak egindako apunteak orraztu ondoren, Udako Euskal Unibertsitateak dauzkan hiru langile fin eta trebeekin, Nekane, Mari Karmen eta Izaro, harremanetan jarri ginen, liburuari egungo itxura dirdiratsu hau eman ahal izateko. Horiei dagokie lan izkutua, astuna, eta gehienetan gaizki eta gutxi azpimarratutakoa: apunteak eta gure garabatoak itxuratzea. Zuei mila esker esatea gutxiegi dela iruditzen zaigu, baina ez dakigu beste modurik zuena gorapatzeko.

Egon omen daude euskarari eta kimikari ezetz esatea jakin ez dakiten pertsonak, beti horren alde lan egiteko prest agertzen direnak. Nor izango litzateke gai, idatzitako orrialde guztiak irakurtzeko, akatsak zuzentzeko, iradokizun guztiz baliagarriak emateko, ulergaitz moduan idatzitako ulergarri bihurtzeko, eta gure ezagumendu traketsa hobetzeko? Guzti hau eta gehiago egin digu gure Jazintok, eta berari dagokio hain akats gutxi liburu honetan aurkitu ahal izatea.

Apalez, eta egindako lana amaitutzat jotzen dugun honetan, esan behar dugu ez genekiela zer nolako "marroia" zetorkigun gainera, baina egin eta gero harro gaudela esan behar dugu, harroputz izan gabe noski. Zailtasun eta oztopoak goi-nota batekin gainditu dugula uste dugu.

Oso prozesu neketsua izan da baina emaitza begibistan duzu zuk, irakurle maitea, kimikoki oso liburu potentea da, azalpenak, irudiak, taulak, formulak, ekuazio matematikoak eta nolabait esateagatik informazio kimikoa ikaratzeko delarik.

Liburu hau, Kimika azaltzen den karrera tekniko guztietako lehenengo zikloan erabilgarri izan daitekeela uste dugu, zeren gure helburua oso zehatza izan baita: materia (hau da, egoera fisikoak) eta bertan gertatzen diren aldaketak (hau da, erreakzio kimikoa) aztertzea, haxe baita Kimikaren helburua.

Amaitzeko, lagundu diguten guztiei eskerrak eman nahi genizkieke: –Gure ikaslei, berauen iradokizunekin asko ikasi dugulako eta hori liburuan isladatzen da.– Gure irakaslekideei, berauen esperientziaz sarri baliatu izan baikara eta irrifartsua izan baita beraien prezioa. -Hurbil hurbil ditugun familiakoei, behin baino gehiagotan denbora lapurtu egin baitiegu liburuan ordu gehiago sartu ahal izateko.

Eta nik, liburu honen koordinatzaile moduan, bihotz bihotzez eskertu nahi nizueke Edorta, Francisco, Gorka, Itziar, Jazinto, Nekane, Nestor zaretenoi ametsak errealitate nola bihur daitezkeen frogatu egin didazuelako; lantalan!

*Fernando Mijangos Ugarte*



## SARRERA

Kimika gure eguneroko bizitzaren arlo askorekin zerikusia duen zientzia da: janzen ditugun arropak, garbikariak, botikak, errekariak, eraikuntza-materialak, industriarako lehengaiak, ongarriak..., guztiak konposatu kimikoak dira. Konposatu kimiko hauek jasaten dituzten aldaketak, bestalde, oso garrantzizkoak dira, maila desberdinetan: erreakzio fotosintetikoak eta atmosferan gertatzen diren erreakzioak, bizitza posible egiten dutelako, hidrokarburoen erreketa energi iturri bezala, bere interes ekonomikoarekin, eta beste asko. Kimikaren garrantzia ukazina da, beraz.

Liburu honetan, materia eta bere baitan gertatzen diren aldaketak ulertu ahal izateko behar diren Kimikaren oinarriko kontzeptuak aurkezten ahalegindu gara. Ondorengo lerrootan, helburu hau lortzeko jarraitu dugun planteamendua azaltzen da.

Hasteko, materia atomo eta molekulez osatuta dagoenez, beharrezkoa da beren egituraren estudioa, fenomeno kimikoak ikuspuntu moderno batetik ulertu nahi baditugu. Gai honi eskaintzen diogu liburuaren lehen atala, lehendabizi atomoen egitura eta propietateak azalduz, eta gero atomoen elkarketa loturen bidez, molekulak osatzeko. Atomo eta molekulak izate mikroskopikoak direnez, mekanika kuantikoa erabili behar dugu bere azalpenerako.

Hala ere, gure bizitza arruntean behatzen ditugun fenomeno kimiko gehienetan, ez ditugu atomo edo molekula bakanak ikusten, atomo edo molekula askoz eratutako sistemak baizik, hots, egoera gaseosoa, solidoa eta likidoa. Hauek bigarren atalean deskribatzen dira, egoera sinpleenetatik (gasak) konplexuenetaraino (sólido eta likidoak).

Goian esan bezala, Kimika materiaren egitura aztertzeaz aparte, materia horrek jasaten duen aldaketaz ere arduratzen da, bereziki erreakzio kimikoaz, non erreaktiboak produktu bihurtzen diren. Aldaketa hori bi ikuspuntutik estudia daiteke. Lehenbizikoak, erreakzio kimikoaren abiadura analizatzen du, eta zinetika kimikoa deitzen da. Besteak, aldaketa kimiko guztietan gertatzen diren energi trukaketak eta oreka-prozesuak hartzen ditu bere gain, eta termodinamika deitzen da. Aspektu zinetikoaren deskribapena hirugarren atalean egin den bitartean, termodinamikarena laugarrenean aurkeztu da, oreka kimikoari arreta berezia eskainiz. Erreakzio-motaren arabera, oreka-mota desberdinak tratatu ditugu: azido/base, konplexuen formazioa, hauspeaketa eta errelox-orekak hain zuzen.

Termodinamika eta zinetika kimikoaren aplikazioak ugariak dira. Konposatuen industri-sintesian oreka-prozesuen eta erreakzio-abiaduren ezaguera funtsezkoak dira. Termodinamikak esaten digu, adibidez,  $\text{NH}_3$  nola lor daitekeen etekin maximoz  $\text{N}_2$  eta  $\text{H}_2$ -tik abiatuz, emandako tenperatura eta presio batentzat. Bestalde, zinetikari dagokionez,  $\text{N}_2$  eta  $\text{H}_2$ -ren arteko erreakzioa geldoegia bada, ez du interes ekonomiko handirik izango. Atmosferara bidaltzen ditugun kutsagarriekin zer gertatzen den ulertzeko ere, beharrezkoa izango zaigu erreakzio atmosferikoen termodinamika eta zinetika ezagutzea. Organismo bizidunetan, erreakzioen energia eta abiadura oinarritzkoak dira bere funtzionamendua ongi ezagutzeko.

Bosgarren atalean testuliburu askotan urriago lantzen den gaia, kimika organikoa edo karbonoaren kimika, aurkezten da. Bertan, konposatu organikoen egituraren hirudimentsionaltasuna azpimarratzen da, estereoisomeria izeneko gaian. Ondoren, funtzio-taldearen arabera sailkatutako konposatu organikoen propietateen deskribapena eskaintzen da.

Liburuaren azken partean, eranskin modura eta kimikak hainbat arlotan duen eragin sakonaren adibide gisa, biziaren jatorria eta eboluzio kimiko delakoaren gai erakargarria sartu da.

Azkenik, erabilgarriak diren hainbat datu fisiko eta kimiko jasotzen duten taulak biltzen dira liburuaren amaieran.

Gure asmoz, liburu honen hartzaileak, lehenik eta behin, Kimika ikasten duten unibertsitari guztiak dira, lizentziatura desberdinetakoak. Baita ere, noski, Kimikaren oinarria landu edo erreferentzia bezala nahi duen oro. Bestalde, liburuak maila nahiko sakona duela uste dugu irakaskuntza-plan berrietan ikasturte desberdinetako kimika-ikasgaietan erabili ahal izateko.

Nola ez, irakurle arretatsuak errore, akats edo hutsuneak ere aurkituko ditu liburu honetan, guztiak egileon erantzukizun direnak. Zentzu honetan, bidaltzen zaizkigun zuzenketak edo iradokizunak ongi etorriak izango dira beti.

Egileak  
Leioan, 1996.eko otsailean

**I. ATALA**

**EGITURA MIKROSKOPIKOA**



## 1. EGITURA ATOMIKOA

<i>1.0. SARRERA</i> .....	5
<i>1.1. EGITURA ATOMIKOAREN LEHEN SAIKUNTZAK ETA EREDUAK.</i>	5
<i>1.2. TEORIA BERRI BATEN LEHEN ZUTABEAK</i> .....	6
<i>1.2.1. Gorputz beltzaren erradiazioa: energiaren kuantizazioa</i> .....	7
<i>1.2.2. Efektu fotoelektrikoa: fotoiak</i> .....	8
<i>1.2.3. Hidrogeno-atomoaren espektroaren interpretazioa:</i> <i>Bohr-en eredu</i> .....	10
<i>1.3. MEKANIKA KUANTIKOAREN EZAUGARRI GEHIAGO</i> .....	12
<i>1.3.1. De Broglie-ren hipotesia</i> .....	12
<i>1.3.2. Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa</i> .....	14
<i>1.3.3. Schrödinger-en ekuazioa</i> .....	16
<i>1.4. HIDROGENO-ATOMOAREN EGITURA</i> .....	19
<i>1.4.1. Atomoaren energi mailak</i> .....	20
<i>1.4.2. Atomoaren uhinfuntzioa</i> .....	22
<i>1.4.3. Elektroiaeren spina</i> .....	31
<i>1.5. ATOMO POLIELEKTRONIKOAK</i> .....	33
<i>1.5.1. Atomoen energi mailak</i> .....	34
<i>1.5.2. Atomoen konfigurazio elektronikoak</i> .....	37
<i>1.5.3. Taula Periodikoaren azalpena</i> .....	42
<i>1.6. PROPIETATE PERIODIKOAK</i> .....	44
<i>1.6.1. Ionizazio-energia</i> .....	44
<i>1.6.2. Afinitate elektronikoak</i> .....	49
<i>1.6.3. Erradio atomikoak eta erradio ionikoak</i> .....	50
<i>1.6.4. Elektronegatibitatea</i> .....	53
<i>1.7. TAULA PERIODIKOAREN TALDEEN PROPIETATEAK</i> .....	54
<i>E1 ERANSKINA: ERRADIAZIO ELEKTROMAGNETIKOA</i> .....	55



## **1.0. SARRERA**

Materia atomo eta molekulez osatuta dago. Sistema kimikoen propietate guztiak atomo eta molekula hauen propietateen menpekoak dira. Beraz, oso inportatea da propietate hauek ezagutzea, eta horixe da kapitulu honen eta hurrengo beste bien helburua: atomoen egitura deskribatzea eta gero haien propietateak ulertzea, atomoen energi mailetan eta konfigurazio elektronikoetan oinarrituz. Hauen bidez atomoen eta beren ioien propietate fisiko eta kimikoak uler daitezke eta, oso garrantzitsua, atomoak nola elkartzen diren jakin dezakegu, molekulak formatzeko.

Atomoen egitura deskribatzeko mekanika kuantikoaz baliatuko gara, mundu mikroskopikoa azaltzeko gaur egun erabiltzen den teoria fisikoa. Teoria honen ideiak oso abstraktuak eta matematikoak dira, eta sarritan gure eguneroko esperientziatik urrun dauden kontzeptuak agertzen dira. Beraz, ikaslea ez litzateke gehiegi kezkatu behar hasieran kontzepturen batzuk latz eta ulergaitzak egiten badira. Egitura atomikoaren sarrera historiko batekin hasiko gara kapitulu honetan, saiakuntza historiko inportante batzuk deskribatzen, argi gera dadin mundu mikroskopikoari buruzko kontzeptuak nola joan ziren sortzen (elektroiak, nukleoa, uhin-portaera,...) eta teoria berri baten beharra nola agertu zen fenomeno guzti hauek azaltzeko. Honek gaur egungo mekanika kuantikoaren ezaugarriak deskribatzera eramango gaitu. Tresna honez armatuz, atomo sinpleenaren egitura deskribatuko dugu arreta berezi batez: hidrogeno-atomoa hain zuzen, atomo honen egitura aztertzerakoan sortzen diren ideiak oso baliagarriak izango direlako atomo konplexuagoen egiturak aztertzeko. Azken hauek deskribatu ondoren, elementuen taula periodikoaren eraikuntza ulertzeko eran egongo gara, eta baita oinarritzko propietate atomiko asko ere: ionizazio-energia, elektronegatibitatea eta beste batzuk.

### **1.1. EGITURA ATOMIKOAREN LEHEN SAIKUNTZAK ETA EREDUAK**

Atomoen existentziaren lehen nabaritasun esperimentalak J. Dalton-ek aurkeztu zituen 1805ean, haietatik Dalton-en hipotesi atomikoa sortuz. Dalton-en arabera, materia guztia atomoz konposatuta dago, atomo bakoitza materiaren zati txikien eta oinarritzkoena kontsideratzen zelarik. Elementu desberdinen atomoek propietate desberdinak dituzte, eta konposatu kimikoak elementu desberdinen atomoen konbinazioz sortzen dira.

Geroago, Faraday-ren saiakuntzen ondorioz, 1833an atomoen izaera elektrikoari buruzko lehen ezaugarriak aurkitu ziren, elektrolisiaren azterketen ondoren. Oinarritzko partikula elektriko bat zegoela suposatzen zen, elektroia deiturikoa (G.J. Stoney, 1874), baina partikula honen nabaritasun esperimentalak ez zen 1897ra arte aurkitu: XIX. mendeko fisikariek ikusi zuten, presio baxuko

gasen deskarga-hodi batean, elektrodo negatiboa (katodoa) ioi positiboekin bonbardatzen bada, katodotik *izpi katodikoak* emititzen ziren. 1897. urtean, J.J. Thomson-ek, izpi katodikoei eremu elektriko eta magnetiko ezagunak aplikatuz, izpi katodikoak desbidatu egiten zirela ikusi zuen. Saiakuntza honen ondorioz, izpi katodikoak osatzen dituzten partikulen karga/masa erlazioa ( $q/m$ ) neurtu ahal izan zuen. Thomson-ek ondokoa aurkitu zuen:  $q/m$  erlazioa hau berdina zela katodo gisan edozein metal erabili arren; beraz, izpi katodikoak partikula-mota bakar batez osatuta zeudela pentsatu zen; honela saiakuntzak *elektroiaren aurkikuntza* suposatu zuen. Thomson-en arabera,  $e/m_e = -1,7 \times 10^{11} \text{ C.kg}^{-1}$ ,  $e$  elektroien karga (zeinu negatiboduna) eta  $m_e$  elektroien masa zirelarik.

Elektroiaren kargaren lehen neurketa zehatza R.A. Millikan eta H. Fletcher-ek egin zuten 1900-1913 tartean, kargadun olio-tanten higidura aztertuz alderantzizko norantzako eremu elektriko eta grabitatorioetan. Gaur egun elektroientzat onartzen den karga  $e = -1,6022 \times 10^{-19} \text{ C da}$ .

Arteko bi saiakuntzen emaitzak konbinatuz, elektroien masa kalkulatu daiteke, balio modernoan  $m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$  izanik. Hidrogeno-atomo baten masa  $1,0078 \text{ g}/6,022 \times 10^{23} = 1,6735 \times 10^{-24} \text{ g da}$ , hau da, 1837 bider elektroien masa. Beraz, atomoaren ia masa osoa ez dago elektroian, eta suposatzen zen atomoaren gune zentral batean zegoela, nukleo deitutakoa. Neutraltasun elektrikoaren ondorioz, nukleoaren kargaren balioa atomoaren elektroien guztien baturaren berdina, baina zeinu positiboarekin, izan beharko zen.

Nukleo atomikoaren existentzia 1909-1911 tartean frogatu zen, Rutherford, Geiger eta Marsden-en saiakuntzen bidez. Zientzilari hauek urrezko xafla mehe bat bonbardatu zuten alfa-partikulen ( $\text{He}^{2+}$  nukleoak) sorta batez. Ia partikula guztiak urrezko xafla zeharkatzen zuten desbidatu gabe, baina gutxi batzuk angelu handiekin desbidatzen ziren. Atomoetako elektroiak oso arinak direnez, ezin dituzte alfa-partikula astunagoak desbidatu, eta desbidatze hau gertatzeko posibilitate bakarra urrezko atomoaren karga positiboaren eragina da. Ikusten ziren desbidazio hain altuak azaltzeko, Rutherford-ek zera proposatu zuen: atomoaren karga positiboa ez zela atomo osoan zehar barreiatzen, atomoaren tamainu osoarekin konparatuz oso txikia den eta ia atomoaren masa guztia duen gune zentral batetan baizik, nukleoa.

## **1.2. TEORIA BERRI BATEN LEHEN ZUTABEAK**

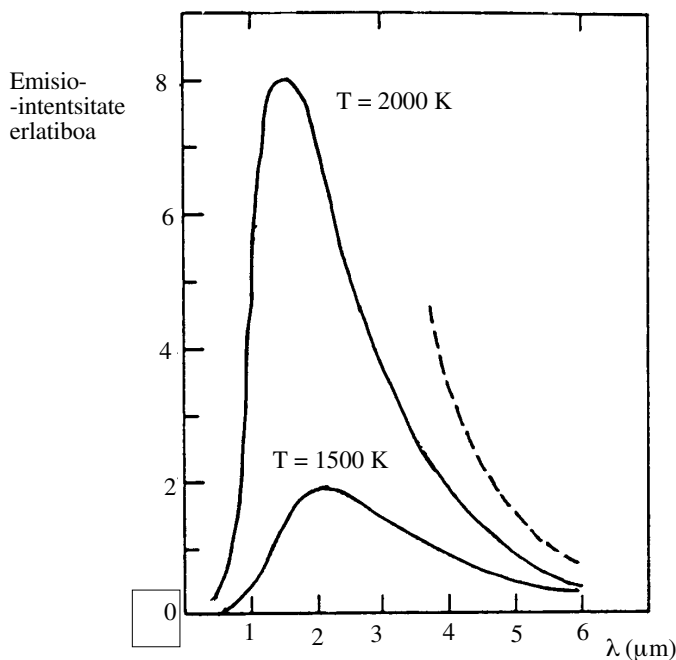
Atomoaren ereduaren lehen ideiak eratzen joan ziren batera (1900 inguruan), fisikaren munduan fenomeno esplikagaitz batzuk agertu ziren. Aldi hartan zeuden Fisikaren atal nagusiak Newton-en mekanika, Maxwell-en teoria elektromagnetikoa eta lege termodinamikoak ziren. Diziplina guzti hauek *Fisika Klasikoa* osatzen dute. Aipatutako fenomeno hauek esplikatzeko teoria berri baten beharra zegoen, eta horretarako *mekanika kuantikoa* asmatu zen. Guk hemen horietako hiru fenomeno aipatuko ditugu. Euren azalpenaren bidez, mekanika kuantikoa eta mundu atomikoaren ezaugarriak hobeto ulertuko ditugu. Aldez



aurreko pauso bezala, komenigarri da erradiazio elektromagnetikoari eta uhin-higidurari buruzko oinarritzko ideiak ikuspuntu klasiko batetik argi edukitzea. Irakurleak kapitulu honen bukaerako E1 eranskinera jo dezake horretarako.

### 1.2.1. Gorputz beltzaren erradiazioa: energiaren kuantizazioa

Solido bat berotzen dugunean, argia edo erradiazio elektromagnetikoa emititzen du, eta emisio hauen frekuentziak solidoaren tenperaturaren menpekoak dira. Adibidez, metal-barra bat berotzen denean, hasieran kolore gorria hartuko du, gero ( $T$  altuagoan) laranja-horia, zuria eta zuri-urdina tenperatura gorago igoz. Fenomeno hau aztertzeko, solido desberdinekin tratatu beharrean (bakoitza bere emisio-ezaugarriekin) fisikariek eredu simple bat asmatu zuten, *gorputz beltza*. Gorputz beltza bere barnean hurgune bat duen solido bat da, zulo txiki bat duelarik. Gorputz hau berotzerakoan, paretek erradiazioa emititzen dute, eta proportzio txiki batek zulutik eskapatzen du. Posible da solidoak frekuentzia bakoitzean eta tenperatura desberdinetan emititzen duen energia neurtzea (ikus 1.1. irudia). Irudi horretan ikus daitekeenez,  $T$  konkretu batean, emisioa txikia da



1.1. irudia. Gorputz beltz edo solido batek irradiatzen duen energia erlatiboa uhin-luzeraren aurrean, bi tenperatura desberdinetan. Emisio totala gehitu egiten da  $T$ -rekin, eta emisio maximoaren uhin-luzera gutxitu  $T$  altxatuz. Lerro etenak fisika klasikoaren auresan teorikoa adierazten du  $T = 1500$  K-entzat. Azken kurba honek ez du maximo finiturik erakusten, eta uhin-luzera zerora doanean, emisio infinitua auresaten du.

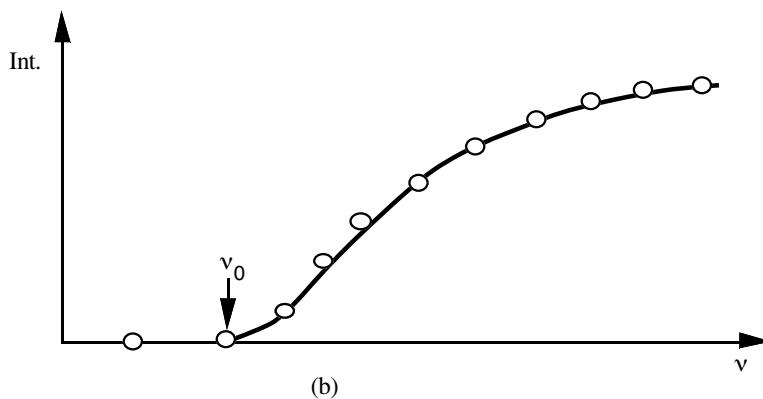
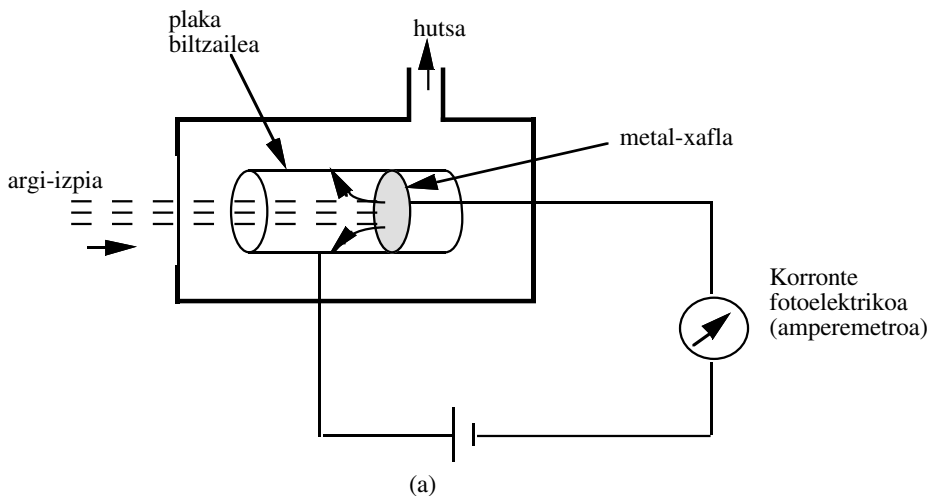
uhin-luzera altuentzat (edo frekuentzia baxuentzat), gero gehituz maximo batera ailegatu arte, eta berriro jaitsiz uhin-luzera baxuentzat (edo frekuentzia altuentzat). Gainera,  $T$  gehitzerakoan, intentsitatearen maximoa uhin-luzera baxuagoetara desplazatzen da.

1900ean, Lord Rayleigh gorputz beltz batek emititzen duen intentsitatearen balioa teorikoki kalkulatu zen, orduko fisika klasikoko legeen bidez, baina bere emaitza esperientzian ikusten zenaren guztiz kontrakoa zen: energiaren intentsitatea mugarik gabe (infinituraino) gehitzen zen frekuentzia gehituz (ikus 1.1. irudia). Urte berean, Max Planck fisikariak teoria berri bat proposatu zuen gorputz beltzaren erradiazioa azaltzeko. Horretarako, Planck-ek hipotesi oso sinesgaitza sartu beharra zuen bere teorian: gorputzaren atomo eta molekulek  $\nu$  frekuentziako erradiazioa emitituzekoan,  $h\nu$ -ren multiploetan egin dezakete bakarrik,  $h$  konstante fisiko berri bat izanik, ***Planck-en konstantea***, berarentzat aurkitutako balioa  $h=6,626 \times 10^{-34}$  J.s izanik.

Fisika klasikoan, energiak balio jarraiak har ditzake, hau da, energia aldagai jarraia da. Ohera, Planck-en arabera, absorbatu edo emititu daitekeen energiaren baliorik minimoa  $h\nu$  da, kantitate hori ***energiaren kuantu bat*** izanik. Beraz, *fisika kuantikoan, energia kuantizaturik dago eta balio konkretu batzuk har ditzake bakarrik*. Kontzeptu hau iraultzailea zen fisika klasikoarentzat, eta fisikari gehienek ez zuten ideia hau onartu. Baina geroago 1900-1926 urteetan, energiaren kuantizazioaren kontzeptua arrakastarekin aplikatu zitzaizen sistema mikroskopiko guztiei. Planck-en konstantearen balioa oso txikia denez, energi kuantuen balioak oso txikiak dira, eta mundu makroskopikoan ez dira bereizten.

### ***1.2.2. Efektu fotoelektrikoa: fotoiak***

Efektu fotoelektrikoan, metal-gainazal bat erasotzen da argiaren bidez; metaleko elektroiek argiaren energia absorbatzen dute, eta ondorioz metalaren gainazaletik elektroiak emititzen dira. 1.2. irudian agertzen da fenomeno hau detektatzeko erabil daitekeen saiakuntza eta sortutako korrante elektrikoaren grafika argiaren frekuentziaren aurrean. Ezaugarri nagusiak ondoko hauek dira: a) elektroiak emititzen dira argiaren frekuentzia  $\nu_0$  balio minimo bat gainditu ondoren (frekuentzia-ataria),  $\nu_0$  hau desberdina izanik metal desberdinentzat; b) argiaren intentsitatea gehitzerakoan, elektroiek gehiago emititzen dira, baina bere energia zinetikoa ez da aldatzen; c) erradiazioaren frekuentzia gehituz, emititzen diren elektroien energia gehitzen da. Behaketa hauek ezin ziren azaldu argiaren uhin-izaera kontutan izanez. Teoria klasikoaren arabera, uhin baten energia intentsitatearen proportzionala da, baina ez frekuentziarena (ikus E1 eranskina).



1.2. irudia. (a) Efektu fotoelektrikoa estudiatzeko saiakuntza: Argi-sorta batek erasotzen du aztertu nahi dugun metal-xafla baten gainean. Erauzten diren elektroiak plaka biltzaileak harrapatzen ditu, eta korrante elektrikoa detektatzen da kanpoko zirkuituan.

(b) Metal baten gainazaletik emititutako elektroien intentsitatea argi erasotzailearen frekuentziaren aurrean.  $\nu < \nu_0$  bada, ez da elektroirik emititzen. Metal bakoitzak bere kurba karakteristikoa du.

1905ean, Einstein-ek efektu fotoelektrikoa azaldu zuen Planck-en energiaren kuantizazioa erradiazio elektromagnetikoari hedatuz. Einstein-ek hauxe proposatu zuen: *Argiak, uhin-propietateak edukitzeaz gain, partikula-propietateak ere hartzen ditu, argi-partikula baten energia  $h\nu$  izanik*. Partikula hauek **fotoiak** deitu ziren, eta beraz fotoi baten energia ondoko hau da:

$$E_{\text{fotoi}} = h\nu \quad (1-1)$$

Beraz, argia fotoiz osaturik dagoela kontsidera daiteke, eta fotoi hauen energia kuantizaturik dago. Teoria honen arabera, fotoiaren energia metaleko elektroiti bati transferitzen zaio. Absorbatutako energiaren parte bat elektroiti metalek erazteko erabiltzen da (elektroiti metalari lotuta mantentzen dizkioten indarrak gaintzeko), eta gainerako energia emititutako elektroitiaren energia zinetiko bezala agertzen da. Energiaren kontserbazioaren arabera,

$$h\nu = \phi + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1 - 2)$$

non  $\phi$  lan-funtzioa den, elektroitiak metalek eskapatzeko behar duen energia minimoa hain zuzen, eta  $mv^2/2$  elektroiti askearen energia zinetikoa da. Goiko ekuazio honek efektu fotoelektrikoaren behaketa guztiak azaltzen ditu:  $h\nu < \phi$  bada, fotoitiak ez du energia nahikoa elektroiti erazteko. Beraz, argiaren frekuentzia minimoa efektu fotoelektrikoa ikusteko  $h\nu_0 = \phi$  izango da. Gainera, ekuazio horren arabera, elektroitiaren energia zinetikoa frekuentziarekin gehitzen da, eta argiaren intentsitatearen askea da.

### 1.2.3. Hidrogeno-atomoaren espektroaren interpretazioa: Bohr-en eredu

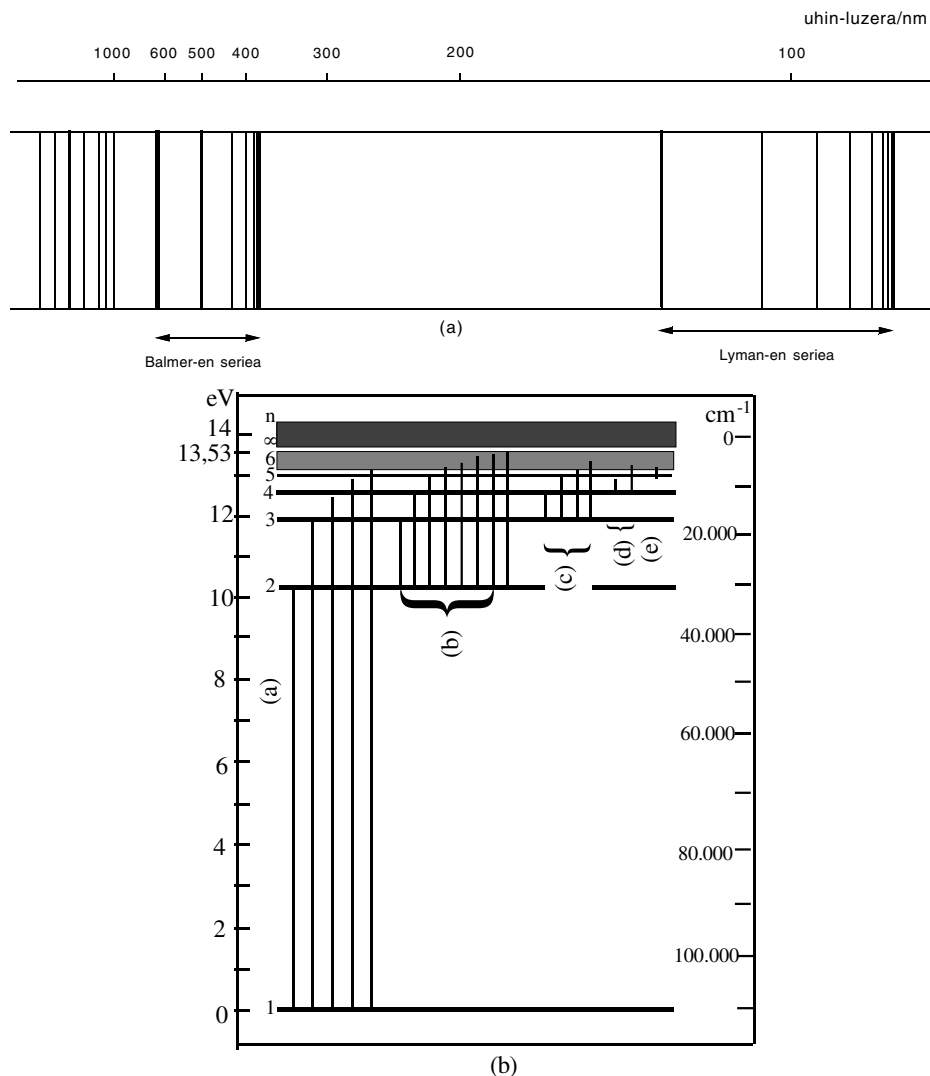
Energiaren kuantizazioaren hurrengo aplikazioa Niels Bohr-en hidrogeno-atomoaren teoria zen. Hidrogeno-gasaren zehar deskarga elektriko bat pasatzen badugu, hidrogeno-atomoz osaturiko gasak erradiazio elektromagnetikoa emititzen du, frekuentzia konkretu batzuetan, espektro bat emanez (ikus. 1.3.(a) irudia). Espektro horren frekuentziak erreproduzitzeko, Balmer, Rydberg eta beste zientzilarik batzuk ondoko formula enpirikoa hau proposatu zuten:

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2} \right); \quad n_b = 1, 2, 3, \dots; \quad n_a = 2, 3, \dots; \quad n_a > n_b \quad (1 - 3)$$

non  $R$  **Rydberg-en konstantea** den, bere balioa  $1,096776 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  izanik, eta  $n_a$  eta  $n_b$  **kuantu-zenbakiak** dira. Berririo, fisika klasikoak ezin zuten formula honen azalpenik eman, Bohr-ek bere lana aurkeztu zuen arte.

Bohr-en arabera, *atomo baten energiak balio konkretu batzuk har ditzake bakarrik:  $E_1, E_2, E_3, \dots$ ; beraz, hidrogeno-atomoaren energia kuantizatuta dago.* Gainera, beste hau suposatzen zuten hidrogenoaren espektroa azaltzeko: atomo bat  $E_a$  energia edukirik beste  $E_b$  energi balio baxuago batera ( $E_a > E_b$ ) pasatzen bada, fotoiti bat emitituko du.  $E_{\text{fotoi}} = h\nu$  denez, energiaren kontserbazioaren legeak ondoko emaitza hau ematen du:

$$E_a - E_b = \Delta E = h\nu \quad (1 - 4)$$



1.3. irudia.(a) Hidrogeno-atomoaren espektroa, argazki-plaka batean erregistratuta. Lerroak talde edo serietan batzen dira. Hauetako bi agertzen dira hemen: Lyman-en seriea ( $n_b = 1, n_a = 2,3,\dots$ ) eta Balmer-ena ( $n_b = 2, n_a = 3,4,\dots$ ).

(b) Hidrogeno-atomoaren energi mailak. Lerro bertikalen bidez trantsizio espektral posible batzuk agertzen dira. Bi energia-eskala adierazten dira: eV eta  $\text{cm}^{-1}$ . Bigarrenean, zero-energia nukleoa eta elektroia bereiztuta daudenean hartzen da. Serieak: (a) Lyman-en seriea ( $n_1 = 1, n_2 = 2,3,\dots$ ); (b) Balmer-en seriea ( $n_1 = 2, n_2 = 3,\dots$ ). (c) Paschen-en seriea ( $n_1 = 3, n_2 = 4,5,\dots$ ); (d) Brackett-en seriea ( $n_1 = 4,\dots$ ); (e) Pfund-en seriea ( $n_1 = 5,\dots$ )

$\Delta E$  trantsizioaren bi energien arteko diferentzia izanik, eta  $\nu$  emititutako fotoiaren frekuentzia. Alderantzizko prozesua ere gerta daiteke: atomo batek fotoi bat

absorba dezake, energi maila altuago batera pasatuz. (1–3) eta (1–4) ekuazioak konparatuz, suposa daiteke hidrogeno-atomoaren energi mailak  $E = -Rhc/n^2$  formulak ematen dituela ( $n=1, 2, 3, \dots$ ). Espresio honek hidrogeno-atomoaren energi mailen balioak ondo aurrezatu ditu, eta 1.3.(b) irudian agertzen dira, euren artean sortzen diren trantsizio espektroskopikoekin. Dena den, geroago ikusienez, teoria hau ez da egokia beste atomoen energi mailak aurrezateko. Bohr-en teoria historikoki oso garrantzitsua zen arren mekanika kuantikoaren garapenerako, suposaketa batzuk faltsuak dira, eta horregatik ez dugu teoria hau zehazki azalduko. Ikusiko dugunez, atomoen energi mailak kalkulatzeko Schrödinger-en ekuazioa erabili behar da. Gainera, Bohr-en ereduak elektroarentzat orbita zirkularrak suposatzen zituen, mekanika klasikoaren arabera, eta ikusiko dugu hau ez dela egia.

Laburbil ditzagun parte honetako kontzeptu inportanteak, teoria kuantikoaren zutabeak direlako:

- (a) Sistema fisiko batek absorba edo emiti dezakeen energia kuantizatuta dago.
- (b) Erradiazio elektromagnetikoa bera ere kuantizaturik dago.
- (c) Atomoen energiak kuantizatuta daude.

### **1.3. MEKANIKA KUANTIKOAREN EZAUGARRI GEHIAGO**

Aurreko ideia berriak sartu arren, teoria kuantikoa oraindik ez zegoen osatuta. Beste kontzeptu berri batzuk sartu beharra zegoen mundu mikroskopikoaren portaera ongi ulertzeko. Ondoren komentatzen dira esanguratsuenak.

#### **1.3.1. De Broglie-ren hipotesia**

Orain arte ikusi dugunez, argiak izaera “bikoitza” erakusten du: bai uhin bezala, bai partikula bezala. 1923an, Louis de Broglie-k hurrengo proposatu zuen: materialak ere izaera bikoitza duela, eta *partikula bezalako propietateak erakustez gain, elektroien batek uhin-propietateak erakutsi ditzakeela*.

Idea hau nola sortu zen ulertzeko, jarrai dezagun ondoko arrazoiak: uhin-higidura, kuantizazioa fenomeno arrunta da: suposa dezagun korda bat tinko heldu dela bere bi muturretatik. Korda hori bibratzen jartzen badugu (kitarra bat bezala, adibidez), bere bibrazio-frekuentziak kuantizatuta daude, eta  $v, 2v, 3v, \dots$  izan daitezke bakarrik; kuantizazio hau kordaren muturrak lotuta edukiz gertatzen da. Era berean, elektroien batek atomoari lotuta dagoenez (hau da, bere higidura murriztuta dago, ezin duela atomoetatik eskapatu), eta bere energiak kuantizaturik agertzen direnez, suposa daiteke posible dela sistema atomikoetan uhin-portaera bat agertzea. Honen arabera, de Broglie-k ondoko formula hau proposatu zuen  $m$  masa eta  $v$  abiadura partikula bati dagokion uhin-luzera kalkulatzeko:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1 - 5)$$

Behoko 1.3.1 adibidean kalkulatu den arabera, atomo eta elektroientzat, uhin-luzera hau dimentsio molekularren ordenakoa da ( $\text{\AA}$ -en magnitude-ordena), eta ondokoa adierazten du: uhin-efektuak inportanteak direla atomo eta molekuletan gertatzen diren higidura elektronikoetan. Objektu makroskopikoentzat, aldiz, uhin-luzera hau mesprezagarri da, eta efektu kuantikoak ez dira kontutan eduki behar objektu makroskopikoentzat.

---

### 1.3.1. ADIBIDEA

Kalkulatu ondoko objektu hauen de Broglie-ren uhin-luzerak:

- (a) Futboleko 200 g-dun baloi batena,  $30 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  abiadura doana
- (b) 10 g-dun bala batena, bere abiadura  $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  izanik
- (c) Ar atomo batena, bere abiadura  $400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  delarik
- (d) Elektro batena hidrogeno-atomo batean,  $v=6\times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

*Erantzuna:* Unitate guztiak Sistema Internazionalan jarritz,

$$(a) \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{200 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 30 \times 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1,10 \times 10^{-37} \text{ m}.$$

$$(b) \text{ Era berdinean, } \lambda = 2,21 \times 10^{-34} \text{ m}.$$

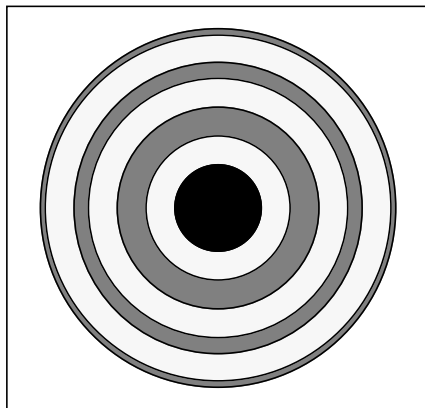
$$(c) \lambda = 6,626 \times 10^{-34} \times 6,02 \times 10^{23} / (39,9 \times 10^{-3} \times 400) = 2,50 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

$$(d) \lambda = 1,21 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Ikusten denez, (a) eta (b) adibideetan uhin-luzerak oso txikiak dira, eta mesprezagarriak, objektu makroskopikoak direlako. Ostera, atomoaren eta elektroaren kasuan uhin-luzerak tamainu atomikoen magnitude-ordena berdinekoak dira, eta uhin-propietateak ezin dira mesprezatu.

---

De Broglie-ren hipotesia 1927an konfirmatu zen esperimentalki, Davisson eta Germer-en saiakuntza batean: ikerlari hauek difrakzio-efektuak ikusi zituzten Ni kristal batean elektro-sorta bat isladatzerakoan. Antzeko difrakzio-efektuak ikusi ziren protoi, neutroi eta molekula arin batzurekin, honela erakutsiz de Broglie-ren hipotesia partikula material guztiei aplikatzen zaiela. Adibide bezala, 1.4. irudian agertzen da elektro-difrakzioaren saiakuntza baten emaitza.



1.4. irudia. Kristal-sare batek difraktatutako elektroien intentsitatea. Intentsitate maximoa zentroan agertzen da, eta gero eratzun kontzentrikoetan maximo sekundarioak. Difrakzio-patroi hau uhin-fenomeno tipikoa bat da, eta elektroietan deskubritzea oso inportantea zen mekanika kuantikoaren postulatuak babesteko.

### 1.3.2. Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa

Newton-en mekanikaren (edo mekanika klasikoaren) arabera, printzipioz posible da gorputz baten posizioa eta momentua aldi berean neurtzea. Adibidez, suposa dezagun  $m$  masadun partikula puntuala mugitzen ari dela  $x$  direkzioan. Partikula horren posizioa ( $x$ ) eta momentu lineala ( $p_x = mv_x$ ) ezagutuz gero  $t_0$  instant batean, eta partikula horren gainean eragiten duten indarrak ere ezagutuz, posible da partikularen posizioa eta momentu lineala ezagutzea edozein momentutan, hau da,  $x = x(t)$  eta  $p_x = p_x(t)$  funtzioak ezagutzea. Sistemari buruzko ezaguera osoa lor daiteke eta, zentzu honetan, Newton-en mekanika determinista dela esaten da.

Portaera hau partikula puntualetan gertatzen da, baina zer esan daiteke uhinei buruz? Suposa dezagun uhin bat, ondoko ekuazio honen bidez emanda (ikus E1 eranskina parrafo hau ongi ulertzeko):  $E_x = E_{x,0} \cos(\omega t - kx)$ . Bere momentuak balio definitua du ( $2\pi/\lambda$ ), baina bere posizioa espazio guztian zehar hedatzen da, ez du balio konkreturik. Esaten da ziurgabetasuna dagoela bere posizioa espezifikatzearakoan. Alderantziz, espazioan lekutatutako uhin batek (adibidez, uhin-tren bat), uhin-luzera askoz osotuta dagoenez (edo momentu askoz), ziurgabetasun bat erakusten du bere momentua deskribatu nahi izanez gero.

Ikus dezagun orain zer gertatzen den partikula mikroskopikoekin. Hauek, ikusi bezala, zerbait bereziak dira, uhin-propietate nabariak dituztelako. Orain egin behar genukeen galdera ondoko hau da: partikula batek uhin-propietateak badauzka, neurtu al dira aldi berean bere posizioa eta momentua, mekanika klasikoak egiten duen bezala? Erantzuna ezetz dela esan behar da, bere uhin-propietateengatik. Hau honela gertatzen dela ulertzeko, imagina dezagun ondoko



saiakuntza hau: Suposa dezagun elektroi baten posizioaren neurketa zehatz bat egin nahi dugula mikroskopia baten bidez. Mikroskopiaaren bereizmen-ahalmena erabiltzen dugun argiaren uhin-luzerak determinatzen du; gauza jakina da  $\lambda$  uhin-luzeradun argia erabiltzen badugu,  $\pm\lambda$  ziurgabetasun bat dagoela partikularen posizioa neurtzeko, hau da, objektu bat ondo "ikusteko", objektu horren tamainua baino uhin-luzera txikiagodun erradiazioa erabili behar dugu. Zenbat eta  $\lambda$  laburrago, zehatzago neur daiteke partikularen posizioa. Posizioa zehaztasun handi batez neurtu nahi izanez gero, frekuentzia altudun argia beharko dugu,  $\gamma$ -izpiak, adibidez. Baina frekuentzia hori duen fotoiak momentu lineal oso altua du ( $p = h/\lambda$ ). Elektroia argizatzerakoan, fotoiaren eta elektroia artean talka bat gertatuko da, eta fotoi horren momentu linealaren parte bat elektroiar transferituko zaio, bere momentua aldatuz. Baina momentu lineal baxuagodun fotoi bat erabili nahi izanez gero,  $\lambda$  baxuagodun fotoi bat erabili beharko dugu, horrela posizioaren balioan ziurgabetasun gehiago sartuz. Beraz, neurketa-prozesuak ziurgabetasun bat sartzen du gure sisteman.

Arrazonamendu kuantitatiboago baten bidez, froga daiteke partikula baten posizio eta momentuaren ziurgabetasunen biderkadura  $h/4\pi$  balio konstantea baino handiago edo berdina dela:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (1 - 6)$$

Hau **Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa** da. Beraz, muga bat dago edozein partikularen posizioa eta momentua aldi berean neurtzeko. Goiko formulak adierazten duenez, zenbat eta prezisio gehiago nahi izanez gero posizioan ( $\Delta x$  txikiago), orduan ziurgabetasun handiago izango dugu momentuan ( $\Delta p_x$  handiago), edo alderantziz. Jakina denez,  $x$  dimentsiorako tratatu dugun arren printzipio hau,  $y$  eta  $z$  koordenatuentzat ere berdina aplikatu daiteke.

Printzipio honen aplikazioa atomoen egitura elektronikoari ondoko hau da: *elektroiak ezin direla deskribatu orbita zehatzetan higituko balira bezala*, atomoaren teoria zaharrak suposatzen zuen bezala. Beraz, mekanika kuantikoan ezin da partikula baten ibilbidea zentzu klasikoan espezifikatu. Gure sistemaren ezaguera ez da sistema klasikoan bezain perfektua, beti agertzen da ezjakintasun edo ziurgabetasun bat. Esan beharra dago ziurgabetasun hau ez dela gure neurketa-tresnen akatsa edo osagabetasuna, mundu mikroskopikoaren funtsezko ezaugarria baizik.

---

### 1.3.2. ADIBIDEA

(a) Protoi baten abiadura  $x$  direkzioan  $10^{-7}$  m.s<sup>-1</sup>-tako zehaztasunaz neurtzen da. Kalkulatu protoia aldi berean lokalizatzeko lor daitekeen prezisio-muga  $x$  ardatzean. Errepikatu kalkuluak elektroia kasuan.

Erantzuna:

$$\text{Protoia: } \Delta x \geq \frac{h}{m_p \Delta v_x} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{1,6725 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 3,96 \text{ m}$$

$$\text{Elektroia: } \Delta x \geq 7,3 \times 10^3 \text{ m}$$

(b) Kalkulatu hidrogeno-atomo bateko elektroien abiaduraren ziurgabetasun minimoa. Har ezazu  $52,9 \times 10^{-12} \text{ m}$  atomoaren erradio bezala.

$$\text{Erantzuna } \Delta r \cdot m \cdot \Delta v \geq \frac{h}{4\pi}. \text{ Beraz,}$$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta r} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{4\pi \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2 \times 52,9 \times 10^{-12} \text{ m}} \approx 550 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$$

### 1.3.3 Schrödinger-en ekuazioa

Elektroiek eta beste partikula mikroskopikoei uhin- eta partikula-proprietateak erakusten dituztenez, ez dituzte mekanika klasikoaren legeak jarraitzen. Beraz, mekanika klasikoa ezin zaie objektu mikroskopikoei aplikatu. Hauentzat higiduraren lege berri batzuk behar ziren, eta sistema mikroskopikoei jarraitzen duten mekanika **mekanika kuantikoa** da. Mekanika kuantikoaren formulazioa Heisenberg, Born eta Jordan-ek aurkeztu zuten 1925ean, eta Schrödinger-ek 1926an. Lege hauek aurreko orrialdeetan azaldutako kontzeptuetan oinarritzen dira. Enuntziatu oso abstraktuak eta matematikoak dira, eta ondoko modu honetan laburbil daitezke, era sinplifikatu batean:

1) *Sistema baten egoera  $\Psi$  funtzio matematiko batek definitzen du, sistemaren **uhin-funtzioa** deiturikoa.* Uhin-funtzio hau sistemaren partikulen koordinatuen eta denboraren menpekoa da, orokorrean. Uhin-funtzio hau izate abstraktua da, baina kantitate neurgarriekin lot daiteke. Mekanika klasikoan, oster, sistema baten egoera definitzeko, partikula guztien posizioak eta abiadurak espezifikatu behar dira.

### 1.3.3. ADIBIDEA

Zelako itxura dute uhin-funtzioek? Ikus ditzagun bi kasu sinple:

(a) Hidrogeno-atomoaren oinarritzko egoera ondoko uhin-funtzio honek definitzen du:

$$\Psi(r) = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0}$$

non  $a_0=52,9$  pm (Bohr-en erradioa). Kasu honetan  $r$  elektroi-nukleo distantzia da, behar dugun aldagai bakarra. Uhin-funtzio honen ezagueratik sistemaren propietate guztiak (energia, elektroiaren posizioa,...) kalkula daitezke.

(b) Suposa dezagun  $m$  masadun partikula bat  $x$  direkzioan mugitzen, bere energia potentziala era honetan definituz:  $V = 0$   $0 \leq x \leq a$  tartean, eta  $V = \infty$  beste edonon; hau da, partikula askea da  $0$  eta  $a$  bitartean mugitzeko, baina ezin da hemendik kanpora egon,  $V = \infty$  delako. Partikula hau potentzial infinituzko kutxa batean dagoela esaten da. Sistema hau deskribatzen duen uhin-funtzioa ondoko hau da:

$$\Psi(x) = \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \sin\left( \frac{n\pi x}{a} \right)$$

$n$  kuantu-zenbaki bat da, bere balio posibleak  $n = 1, 2, 3, \dots$  izanik. Uhin-funtzio honek partikularen egoera desberdinak deskribatzen ditu,  $n$ -ren balioen arabera.  $n = 1$  bada, esaten da partikula oinarritzko egoeran dagoela.

2)  $\Psi$ -k berak ez du zentzu fisikorik, baina  $|\Psi|^2$  (hau da, moduluaren karratua) era honetan interpretatzen da: dimentsio bat kontsideratzen badugu,  $|\Psi|^2 dx$  gure sistema  $x$  eta  $x+dx$  luzera-tartean aurkitzeko probabilitatea da. Era honetan,  $|\Psi|^2$  **probabilitate-dentsitatea** da, eta partikula posizio definitu batean aurkitzeko probabilitatearen proportzionala da. Ikusten denez, mekanika kuantikotik lortzen dugun informazioa probabilistikoa da: partikularen posizioak eta abiadurak ezin daitezkeelako prezisio osoz espezifikatu, probabilitate bat eman daiteke bakarrik; sistema kuantiko batetik, klasiko batetik baino informazio gutxiago atera daiteke, beraz. Hiru dimentsiotan,  $\Psi^2 dV$  izango da partikula aurkitzeko probabilitatea  $V$  eta  $V+dV$  bolumen-elementu diferentzialean.

#### 1.3.4. ADIBIDEA

Zelan egin daitezke kalkulu hauek praktikan? Ikus dezagun.

(a) Potentzial-putzu bateko partikula batentzat,  $a = 1$  nm bada eta  $n = 1$ , zein da partikula aurkitzeko probabilitatea  $0,1$  eta  $0,11$  nm tartean? Zein  $0,50$ - $0,51$  nm tartean? Eta  $0,3$ - $0,6$  nm tartean?

*Erantzuna:* Probabilitatearen definiziotik eta 1.3.3(b) adibidetik:  $\Psi^2 dx = (2/a)\sin^2(\pi x/a)dx$ .

0,10-0,11 nm:  $dx \approx \Delta x$  eginez, tarte txikia delako,  $\Psi^2 dx = (2/1)\sin^2(\pi x 0,10/1)x$   
 $x(0,11-0,10)=0,0019$

0,50-0,51 nm:  $\Psi^2 dx = (2/1)\sin^2(\pi x 0,5/1)x(0,51-0,50) = 0,02$

Bi adibide hauetatik, ikusten da probabilitate-dentsitatea ( $\Psi^2$ ),  $dx$  tartearen proportzionala dela. Ohartu probabilitatea zenbaki hutsa dela, unitaterik gabekoa, eta bere balio posibleak 0 eta 1 bitartean daudela.

0,30-0,60 nm: tarte hau finitua denez,  $dx \neq \Delta x$ , eta integrazio bat egin behar dugu:

$$\text{Probabilitatea} = \int_{0,3}^{0,6} \Psi(x) dx = \frac{2}{1} \int_{0,3}^{0,6} \sin^2\left(\frac{\pi x}{1}\right) dx = 0,2725$$

(b) Zein da hidrogeno-atomoan, oinarrizko egoeran, elektroia aurkitzeko probabilitatea 1,0-1,1 pm tartean? Eta 52,9-53,0 pm tartean?

*Erantzuna:* Hemen espazioko hiru dimentsioak kontsideratu behar dira eta prob. =  $\Psi^2 dV = \Psi^2 4\pi r^2 dr$  da,  $dV$  gainazal esferiko diferentzial baten bolumena izanik.

Hidrogeno-atomoarentzat, 1.3.3(a) adibidetik, prob. =  $(4/a_0^3)\exp(-2r/a_0)r^2 dr$

Tarte txikia denez,  $dr \approx \Delta r$  egin dezakegu, eta beraz,

prob.(1,0-1,1) =  $(4/52,9^3)\exp(-2 \times 1,0/52,9) \times 1,0^2 \times (1,1-1,0) = 2,60 \times 10^{-6}$ .

prob.(52,9-53,0) = 0,0010.

3) Gure helburua sistemaren  $\Psi$  kalkulatzeko da. Nola lor daiteke uhin-funtzio hau? *Sistemaren uhin-funtzioa eta energia aurkitzeko, Schrödinger-en ekuazioa askatu behar da.* m masadun partikula batentzat, x direkzioan higitzen (koordinatu kartesiarretan), Schrödinger-en ekuazioa ondoko hau da:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi \quad (1-7)$$

Ekuazio honetan, m eta  $V(x)$  (partikularen energia potentziala, x-en funtzioa) ezagunak dira, eta ekuazioaren soluzioak  $\Psi$  eta E dira, E partikularen energia izanik. Ekuazio hau sistema bati aplikatzerakoan, energiaren balio desberdinak lortzen dira,  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , hau da, sistemaren **energia kuantizatuta** agertzen da, eta sistemak eduki ditzakeen energiaren balio posibleak  $E_1, E_2, E_3, \dots$  balio konkretu batzuek izango dira bakarrik. Hortik dator mekanika kuantikoaren izena, sistema hauetan energia kuantizaturik agertzen delako. Ikusten dugunez, formulazio matematiko honen emaitzak ados daude aurreko partikula mikroskopikoen ezaugarriekin.

---

### 1.3.5. ADIBIDEA

(a) Partikula bat potentzial infinituzko putzu batean badago, bere Schrödinger-en ekuazioa putzu barruan ondoko hau da:

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x)$$

$V = 0$  baita putzu barnean. Ekuazio diferentzial hau askatuz,  $\Psi$  eta  $E$ -ren balioak ateratzen dira. Kasu honetan, emaitza 1.3.4(a) adibideko uhin-funtzioa da, eta energiaren balioak kuantizatuak daudela aurkitzen da:  $E = \hbar^2 n^2 / 8ma^2$ , non  $n = 1, 2, 3, \dots$

(b) Hidrogeno-atomoarentzat, Schrödinger-en ekuazioa, hiru dimentsiotan, ondoko era honetan idazten da, koordenatu kartesiarretan:

$$\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} \right) - V(x, y, z) = E\Psi$$

non  $V(x, y, z) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  (Coulomb-en potentzial elektrostatikoa), eta  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  nukleo-elektroi distantzia baita.

---

Mekanika kuantikoa aurreko printzipioetan oinarritzen da; printzipio hauek ez dira deribatzen beste printzipio oinarritzkoago batzuetatik. Beraz, *postulatu* egin behar dira. Honen arabera, printzipio hauek aplikatzerakoan problemei, ondoko metodologia hau jarraitzen da, edozein teoria fisikotan bezala: 1) suposatu printzipio hauek betetzen direla; 2) printzipio hauek eta beren ondorioak sistema fisikoei aplikatzen zaizkie; 3) emaitzak ados badaude esperientziarekin, gure teoria onargarriztat har dezakegu; bestela, printzipioak aldatu egin behar dira. Ikusiko dugunez, mekanika kuantikoa gaur arte mundu mikroskopikoaren fenomeno guztiak azaltzeko gai izan da, eta mundu mikroskopikoa deskribatzeko teoria baliagarria dela pentsa dezakegu.

## 1.4. HIDROGENO-ATOMOAREN EGITURA

Mekanika kuantikoaren printzipioen aplikazio inportante bat atomorik sinpleenaren egitura deskribatzea da: hidrogeno-atomoa. Atomo hau protoi eta elektroi batez osatuta dago. Teoriak atomo honen propietateak oso ondo aurreresaten ditu. Guretzat inportantea izango da atomo honen egitura ondo ulertzea, bertatik

lortzen den informazioa geroago erabiliko dugulako elektroien portaera deskribatzeko atomo eta molekula konplikatuagoetan. Hau da, propietate periodikoak eta lotura kimikoa ulertzeko, beharrezkoa dugu hidrogeno-atomoaren elektroien portaera ondo ulertzea. Gainera, atomo honen estudioak mekanika kuantikoaren zenbait berezitasun erakutsiko dizkigu era praktikoa batean.

Schrödinger-en ekuazioa askatuz, hidrogeno-atomoaren uhin-funtzioak eta energiak kalkulatu dira. Prozedura osoa guztiz abstraktua, matematikoa eta luzea da, baina guri interesatzen zaiguna emaitza horiek aurkeztea eta eztabaidatzea da. Hauxe izango da gure hurrengo eginkizuna.

### 1.4.1. Atomoaren energi mailak

Schrödinger-en ekuazioak hidrogeno-atomoaren energien balio zilegiak ematen ditu, ondoko formula honen bidez:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (1-8)$$

non  $m$  eta  $e$  elektroien masa eta karga diren, hurrenez hurren.  $Z$  atomoaren karga nuklearra da ( $Z=1$  hidrogenoarentzat), eta  $h$  Planck-en konstantea.  $\epsilon_0$  hutsaren permitibitate elektrikoa da, bere balioa  $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$  izanik. Formula honek, hidrogeno-atomoaren edo elektroien bateko eta  $Z$  karga nukleardun beste edozein ioien energia kalkulatzeko balio du (adibidez,  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , ...).  $n$  **kuantu-zenbaki nagusia** da, eta bere balioak zenbaki osoak izan daitezke bakarrik,  $n=1, 2, 3, \dots \infty$ . Kuantu-zenbakiak beti agertzen dira Schrödinger-en ekuazioa askatzerakoan atomo eta molekulatan. Kuantu-zenbakiak higiduraren **muga fisikoetatik** agertzen dira. Kasu honetan, elektroien higidura nukleoaren erakarpenak mugatzen du, hau da, elektroiak ezin du eskapatu nukleotik (gogoratu 1.3.1 apartatuan egindako eztabaida). Ondorioz, hidrogeno-atomoaren energia kuantizatuta dago. Kuantu-zenbaki hau oso inportantea da (hortik nagusi izena), atomoaren energiaren balioa determinatzen duelako. Formula honen arabera,  $n=1$  denean, atomoak energia minimoa du, eta **oinarritzko egoeran** dagoela esaten da. Bestalde,  $n>1$  denean, hauek **egoera eszitatutak** dira. Hidrogeno-atomoaren energi mailak 1.3.(b) irudian agertzen dira. Esan beharra dago (1-8) ekuazioa Bohr-ek ere lortu zuenaren berdina dela, bere teoria desegokiaren bidez.

---

### 1.4.1. ADIBIDEA

Egin ditzagun hidrogeno-atomoari buruzko kalkulu simple batzuk, (1-8) ekuazioa erabiliz.

(a) (1–8) ekuazioaren arabera, aurkitu  $n_1 \rightarrow n_2$  trantsizio espektral baten frekuentzia hidrogeno-atomoan.

*Erantzuna:* (1–4) ekuazioaren arabera,  $\Delta E = E_1 - E_2 = hv$ . Bestalde, H atomoan  $Z = 1$ . Beraz,

$$\Delta E = \frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad \sigma = \frac{v}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

(b) Goiko emaitza (1–3) ekuazioarekin konparatuz, deduzitu Rydberg-en konstantearen balioa.

*Erantzuna:* 1–3 ekuazioarekin konparatuz, eta S.I.-ko unitateak erabiliz,

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^3 c} = \frac{2\pi^2 \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1,602 \times 10^{-19})^4 \text{ C}^4}{(4\pi \times 8,854 \times 10^{-12})^2 \text{ C}^4 \cdot \text{N}^{-2} \cdot \text{m}^{-4} (6,626 \times 10^{-34})^3 \text{ J}^3 \text{ s}^3 \times 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 1,09678 \times 10^7 \text{ m}^{-1} = 109678 \text{ cm}^{-1}.$$

(c) Hidrogeno-atomoaren espektron serieak agertzen dira (ikus 1.3. irudia). Serie batzuk ondokoak dira:

-Lyman:  $n_1 = 1, n_2 = 2, 3, \dots$

-Balmer:  $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, \dots$

-Paschen:  $n_1 = 3, n_2 = 4, 5, \dots$

Bakoitzarentzat, aurkitu lehen lerroaren frekuentzia espektron (frekuentzia minimoduna).

*Erantzuna:* Lyman:  $1/\lambda = R(1/1^2 - 1/2^2) = 82258,2 \text{ cm}^{-1} = 1215,68 \text{ \AA}$

Balmer:  $1/\lambda = R(1/2^2 - 1/3^2) = 15233,00 \text{ cm}^{-1} = 6564,70 \text{ \AA}$

Paschen:  $1/\lambda = R(1/3^2 - 1/4^2) = 5331,55 \text{ cm}^{-1} = 18756,27 \text{ \AA}$

(d) Kalkulatu H-aren disozioazio-energia, eta baita  $\text{He}^+$  eta  $\text{Li}^{2+}$ -ena ere, balioak euren artean konparatuz.

*Erantzuna:* Disoziatze-trantsizioan,  $n_1 = 1, n_2 = \infty$ . Beraz,

H:  $1/\lambda = R = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$

$\text{He}^+$ :  $1/\lambda = 2^2 R = 438710,40 \text{ cm}^{-1}$

$\text{Li}^{2+}$ :  $1/\lambda = 3^2 R = 987098,40 \text{ cm}^{-1}$ .

Ikusten denez, zenbat eta karga nuklear handiagoa, hainbat eta disoziazio-energia handiagoa, elektroi bakar batentzat.

### 1.4.2. Atomoaren uhin-funtzioa

#### (A) Kuantu-zenbakiak eta orbitalak

Schrödinger-en ekuazioaren soluzioak hidrogeno-atomoaren energia eta uhin-funtzioa ematen ditu. Energiarekin bezala, uhin-funtzio horretan kuantu-zenbaki batzu agertzen dira.

a) **Kuantu-zenbaki nagusia,  $n$ .** Kuantu-zenbaki hau energiaren formularen agertzen den berdina da; beraz, bere balioak osoak dira, eta 1 eta infinitu bitartean egon daitezke.

b) **Momentu angeluarren kuantu-zenbakia,  $l$ ,** edo kuantu-zenbaki azimutala.  $l$ -ren balioak elektroien momentu angeluarra determinatzen du. Teoriaren arabera,  $l$ -ren balio zilegiak mugatuta daude: elektroiak, bere momentu angeluarra dela eta, energia zinetiko bat izango du, eta energia hau ezin da atomoaren energia osoa (1.8 ekuazioak emandakoa) baino handiagoa izan.  $l$ -ren balioak osoak dira, eta 0-tik  $n-1$ -eraino izan daitezke:  $0, 1, 2, 3, \dots, n-2, n-1$ .

c) **Kuantu-zenbaki magnetikoa,  $m_l$ :** momentu angeluardun elektroien bat, klasikoki kontsideratuta, eraztun batean zirkulatzen duen korrante elektriko bat bezala kontsidera daiteke, eta elektromagnetismoaren teoritik dakigunez, korrante honek eremu magnetiko bat sortuko du. Ikuspuntu kuantiko batetik, magnetismo hori  $m_l$  kuantu-zenbakiak determinatzen du. Efektu honen jatorria elektroien momentu angeluarrean dagoenez,  $m_l$ -ren balio zilegiak  $l$ -ren balioaren menpekoak izango dira. Schrödinger-en ekuazioaren soluzioak zera dio:  $m_l$ -k balio osoak har ditzake,  $-l$ -tik  $+l$ -ra:  $-l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l-1, l$ .

Atomo baten elektroien baten uhin-funtzioa **orbital atomikoa** deitzen da. Orbital bat, edo uhin-funtzio bat,  $n, l$  eta  $m_l$  hiru kuantu-zenbakiz dator definiturik<sup>1</sup>, eta honako era honetan adieraz daiteke:  $\Psi_{n,l,m_l}$ . Postulatu dugunez, elektroia aurkitzeko probabilitatea espazioaren puntu konkretu batean  $|\Psi|^2$ -aren proportzionala da. Deskribapen hau lor daitezkeen onena da, ziurgabetasunaren printzipioaren ondorioz. Mekanika kuantikoak elektroia edozein puntutan aurkitzeko probabilitatea ematen digu, baina ezin digu esan elektroia puntu horretan egongo den ala ez ziurtasun osoz, ezta ere elektroia nola desplazatzen den puntu batetik bestera; beraz, orbita elektroniko zehatz eta klasikoaren ideia galdu egiten da. “Orbital” hitza ez da “orbita” zentzu klasikoazko hitza bezala interpretatu behar (ibilbide zehatz bat bezala), probabilitate-konzeptu bat bezala baizik.

Zenbat uhin-funtzio idatz daitezke kuantu-zenbaki desberdinak konbinatuz?  $n = 1$  den kasuan,  $l = 0$  izan daiteke bakarrik, eta  $m_l = 0$ . Beraz,  $n = 1$  denean uhin-funtzio edo orbital bakarra dago.  $n = 2$  denean, ikus daiteke 4 orbital posible daudela, 9,  $n = 3$  denean, eta abar.  $n$ -ren balio berdina duten orbitalak atomoaren **geruza** berdinekoak direla esaten da. Kuantu-zenbaki azimutalak geruza bateko orbitalak batzen ditu **azpigeruza** desberdinetan:  $l$ -ren balio berdina duten

1. Geroago ikusiko dugunez, oraindik beste kuantu-zenbaki bat falta zaigu elektroien deskribapen osoa egiteko, spinaren kuantu-zenbakia; honen deskribapena 1.4.3 atalera arte utziko dugu.



orbitalak, geruza baten barnean, azpigeruza berdinekoak dira. Honen arabera,  $n = 1$  duen geruzan azpigeruza bat dago bakarrik ( $l = 0$ ),  $n = 2$  denean bi azpigeruza ( $l = 0, 1$ ), eta abar. Praktikan, azpigeruzak letren bidez adierazten dira, ondoko korrespondentzia hau jarraituz:

$l =$	0	1	2	3	4 ...
azpigeruzaren					
izendapena	s	p	d	f	g ...

Adibidez  $n = 2$  eta  $l = 1$  duen orbital bat  $2p$  orbital deitzen da. 1.1. taulan agertzen dira kuantu-zenbaki desberdinetatik sortzen diren uhin-funtzio posibleak:

1.1. taula: kuantu-zenbakien konbinazioetatik deribatzen diren orbitalak.

n	l	orbitalen izendapena	$m_l$	uhinfuntzio posibleak
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
2	1	2p	-1, 0, +1	3
3	0	3s	0	1
3	1	3p	-1, 0, +1	3
3	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5
4	0	4s	0	1
4	1	4p	-1, 0, +1	3
4	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5
4	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

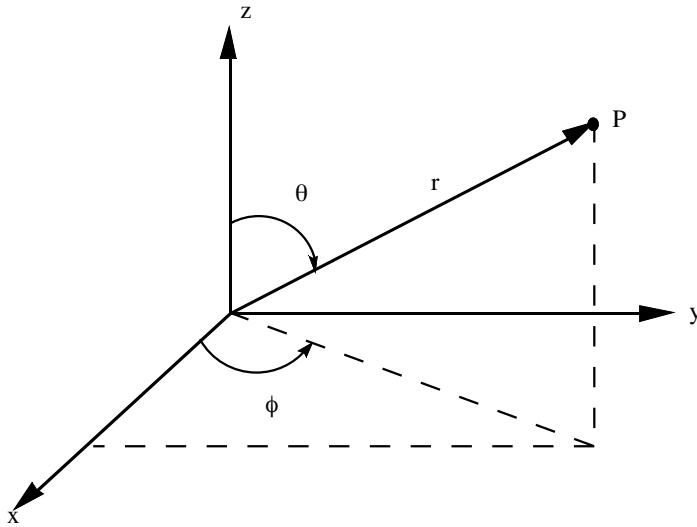
### (B) Orbital atomikoen formak

Baina orbital hauek, nolako itxura dute? Dakigunez, uhinfuntzio bat, kuantu-zenbakiez gain, koordinatu espazialen menpekua izango da:

$$\Psi = f(x, y, z; n, l, m_l)$$

Dena dela, hidrogeno-atomoak simetria esferikoa duenez, uhin-funtzio hauek koordinatu esferikoetan adierazten dira hoberen:  $r$ ,  $\theta$  eta  $\phi$ , jatorria nukleoan dagoelarik (ikus 1.5. irudia). Schrödinger-en ekuazioaren soluzioak adierazten duenez, H atomoaren uhin-funtzioak bi funtzioen biderkadura bezala jar daitezke: hauetako bat  $r$  nukleo-elektroi distantziaren menpekua da bakarrik: **parte erradiala**,  $R(r)$ , eta bestea  $\theta$  eta  $\phi$  angeluen menpekua bakarrik: **parte angeluarra**  $Y(\theta, \phi)$ . Beraz,

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (1-9)$$



1.5. irudia. P puntu baten koordenatu esferikoak:  $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ , koordenatu kartesiarrekiko korrespondentzia erakutsiz.

1.2. taula: Hidrogeno-atomoaren parte angeluarra eta erradialak kuantu-zenbaki baxuentzat.  $a_0$  Bohr-en erradioa da, bere balioa 52,9 pm izanik.

n	l	$R_{n,l}(r)$	sinboloa	l	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$	sinboloa
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$	1s	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	ns
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$	2s	1	$\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$np_x$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$	2p		$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$np_y$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + 6\sigma^2)e^{-\sigma/2}$	3s		$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$np_z$
3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4 - \sigma)e^{-\sigma/2}$	3p	2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$nd_z^2$
3	2	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$	3d		$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$nd_{xz}$
					$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$nd_{yz}$
					$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	$nd_{x^2-y^2}$
					$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	$nd_{xy}$

$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$	$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$
-----------------------------	----------------------------------

1.2. taulan agertzen dira orbital batzuren parte erradial eta angeluarren funtzioak, kuantu-zenbakien arabera. Orokorrean, esan daiteke  $R(r)$  n eta l kuantu-zenbakien menpekkoa dela eta, era berean,  $Y(\theta, \phi)$  ez dela n-ren menpekkoa, l eta  $m_l$ -rena baizik. Beraz, mota berdineko orbital guztiek, hau da, s orbitalek (1s, 2s, 3s,...), p orbitalek (2p, 3p, ...), d orbitalek,... portaera angeluar berdina erakusten dute.

---

### 1.4.2. ADIBIDEA

Idatz ezazu  $2p_x$  orbitalaren uhin-funtzioa H atomoarentzat, eta baita  $3p_y$ -arena ere.

*Erantzuna:* H rentzat,  $Z = 1$ , eta 1.2. taulatik,  $2p_x$  orbitalarentzat,  $n = 2$ ,  $l = 1$ . Beraz,

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2 \times 1 \times r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} = \frac{1}{2\sqrt{6}a_0^{5/2}} r e^{-r/2a_0}$$

$$Y_{p_x}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$$

Beraz, uhin-funtzio osoa,

$$\Psi_{2p_x} = R_{2,1}(r)Y_{p_x}(\theta, \phi) = \frac{1}{4\sqrt{3\pi}a_0^{5/2}} r e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\phi$$

$3p_y$  uhin-funtzioarentzat berdin eginez,

$$\Psi_{3p_x} = R_{3,1}(r)Y_{p_y}(\theta, \phi) = \frac{1}{18\sqrt{2\pi}a_0^{3/2}} \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) r e^{-r/3a_0} \sin\theta \cos\phi$$


---

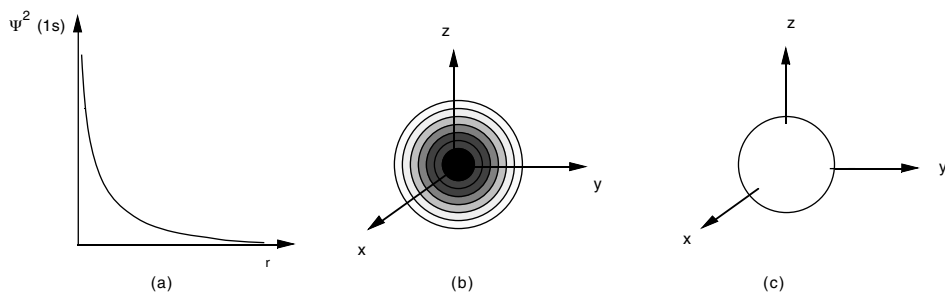
Askotan, estudio kualitatibo bat egiteko, uhin-funtzio hauen forma analitikoa baino, erabilgarriago da orbital baten (edo hobe  $|\Psi|^2$ -aren, honek ematen baitu probabilitate-dentsitatea) irudikapen grafiko bat edukitzea. Beraz, orbital desberdinen formak aztertuko ditugu orain, sinpleenetik konplikatuenera aurreratuz.

#### s orbitalak

Has gaitezen oinarrizko orbitala aztertzen, 1s orbitala hain zuzen. s orbitalentzat, parte angeluarra konstante bat da, 1.2. taulan ikusten den bezala,  $(1/4\pi)^{1/2}$  hain zuzen, eta beraz,

$$\Psi_{1s}^2 \propto e^{-2Zr/a_0} \quad (1-10)$$

hau da, 1s orbitalean dagoen elektroi bat aurkitzeko probabilitatea ez da  $\theta$  eta  $\phi$ -ren menpekoa, elektroi-nukleo distantziarena baino. Funtzio honen irudikapen grafikoa  $r$ -ren aurrean 1.6.(a) irudian agertzen da. Irudi honetan ikusten denez, probabilitatea gutxituz doa  $r$  handituz doan heinean. Orokorrean,  $\Psi^2$ -aren adierazpen batek  $r$ -ren aurrean ez digu esaten nolakoa den elektroi aurkitzeko probabilitatea koordenatu angeluarren menpean (kasu honetan askea izan arren). Menpekotasun hau irudikatu nahi izanez gero, hala ere, hiru aldagai edukiko genituzke ( $r$ ,  $\theta$  eta  $\phi$ ), eta lau dimentsiotako irudikapen grafikoa beharko genuke. Hau ekiditeko, bide bat ondokoa da: hiru dimentsiotako irudikapenean, probabilitate altuago duten puntuak tinta ilunagoaz adierazi, eta argiagoaz probabilitate gutxiagodunak. Honelako adibide bat 1.6.(b) irudian agertzen da 1s orbital batentzat. 1s (edo s orbitaletan, orokorrean) orbitalean, hidrogeno-atomoak simetria esferikoa duela esaten da: probabilitatea berdina da direkzio guztietan. Badago oraindik bide sinpleagoren bat adierazpen hau egiteko: hiru dimentsiotan, gainazal bat irudikatu, gainazal horren barnean elektroi aurkitzeko probabilitate osoaren %90a sartuz (ia probabilitate osoa). 1s orbitalarentzat, gainazal hori esfera bat da (ikus 1.6.(c) irudia).

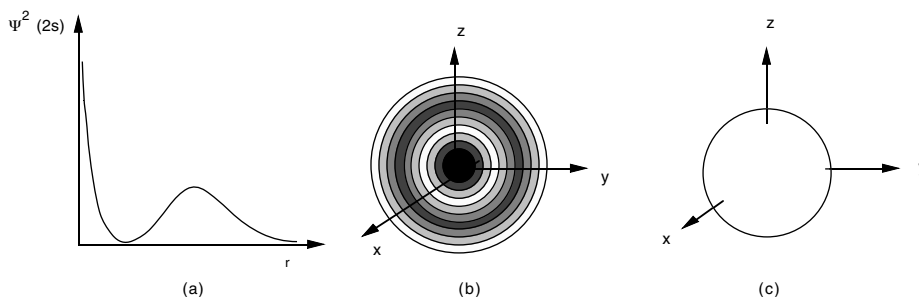


1.6. irudia. Hidrogeno-atomoaren 1s orbitala grafikatzeko bideak. (a) probabilitate-dentsitatearen irudikapena  $r$ -ren aurrean. Honek erakusten du probabilitate-dentsitatea maximoa dela nukleoan, eta esponenzialki jaisten dela  $r$ -rekin. (b) probabilitate-dentsitatearen irudikapena hiru dimentsiotan. Eredu beltzagoetan,  $\Psi^2$  altuagoa da. Honek elektroi-dentsitatea espazioan nola banatzen den adierazten du. Ikus daiteke 1s orbitalean banaketa hau esferikoki simetrikoa dela. (c) Bide sinpleago bat  $\Psi^2$  adierazteko hidrogenoaren 1s orbitalean: gainazal esferiko baten bidez adierazi bere barruan  $\Psi^2$ -aren % 90 dagoelarik. Azken bide hau da orbital atomikoak adierazteko biderik sinpleena eta erabileena.

Ikus dezagun orain 2s orbitalaren itxura. Honetan ere  $l = 0$  denez, ez du menpekotasun angeluarrik erakusten (ikus 1.2. taula). Diferentzia bakarra 1s orbitalarekin faktore erradialean egongo da. 1.2. taularen arabera,

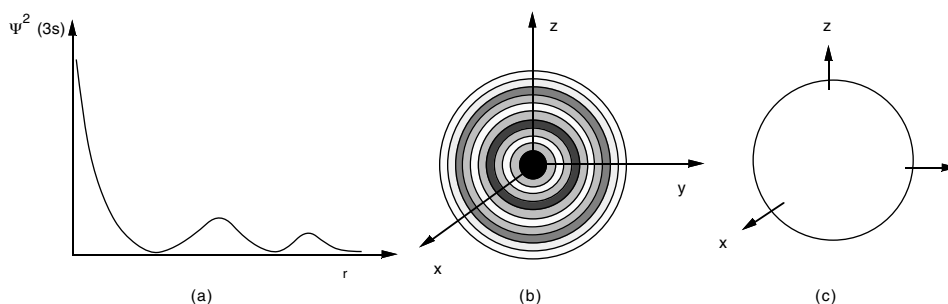
$$\Psi_{2s}^2 \propto \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-2Zr/a_0} \quad (1-11)$$

Kasu honetan ere,  $r$  handitzerakoan,  $2s$  uhin-funtzioa (eta bere karratua) gutxitu egiten da, baina  $1s$  uhin-funtzioa baino astiroago, hemen  $-Zr/2a_0$  dagoelako berreduran. Honegatik,  $2s$  orbital bateko elektroik bat batazbestean nukleotik urrunago dago. 1.7. irudian agertzen da  $2s$  elektroien probabilitate-dentsitatearen irudikapena. Ikusten denez, probabilitatea zero egiten da  $r$ -ren balio finitu batentzat. Puntu hau **nodo erradiala** deitzen da.



1.7. irudia. Hidrogeno-atomoaren  $2s$  orbitala grafikatzeko bideak. Ikus 1.6. irudia azalpenetarako.

$3s$  orbitalen kasua besteen antzekoa da. Faktore esponentziala orain  $\exp(-Zr/3a_0)$  da, eta uhin-funtzio hau  $1s$  eta  $2s$  orbitaletan baino astiroago gutxitzen da. Beraz,  $3s$  orbital batean dagoen elektroik batek, batezbestean hartuta, denbora gehiago pasatuko du nukleotik urrunago  $1s$  eta  $2s$  orbitaletako elektroiek baino. 1.8. irudian agertzen da uhin-funtzio honen karratua. Hemen bi nodo erradial agertzen dira. Berdin jarrai genezake beste  $s$  orbitalekin, ikusteko  $4s$  orbitalek 3 nodo erakusten dituztela. Orokorrean, nodo-zenbakia  $n-l-1$  da orbital batentzat.



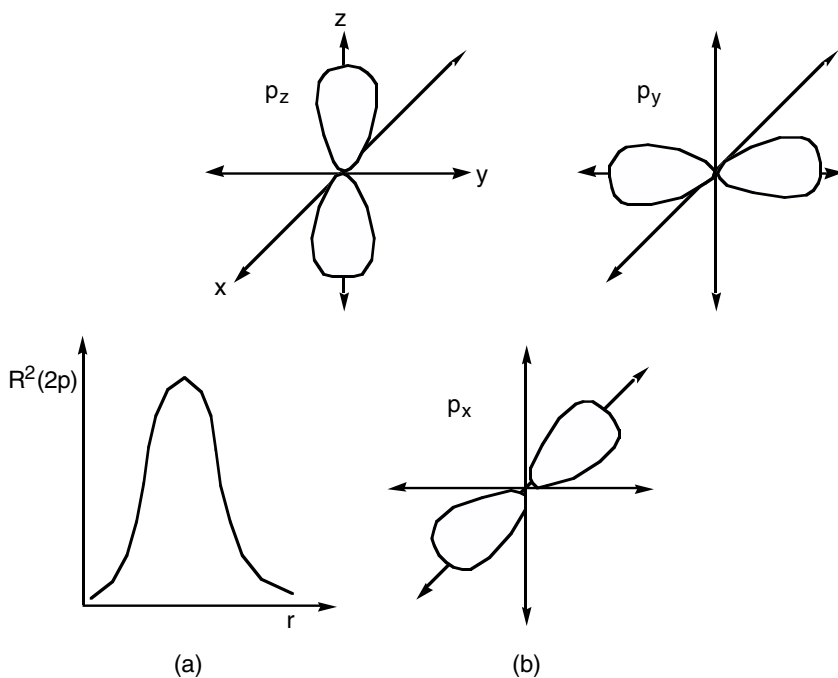
1.8. irudia. Hidrogeno-atomoaren  $3s$  orbitala grafikatzeko bideak. Ikus 1.6. irudia azalpenetarako.

### *p* orbitalak

1.2. taulan ikusten denez,  $l = 1$  denean (eta altuago), orbitalak menpekotasun angeluarra erakusten dute, eta ez dira esferikoki simetrikoak izango. Puntu honetan errazago izango zaigu parte erradiala eta angeluarra bereiztuta kontsideratzea.

$2p$  orbitalarentzat, parte erradialaren karratua 1.9.(a) irudian agertzen da.

Kasu honetan diferentzia nabarmena agertzen zaigu  $s$  orbitalekin.  $2p$  orbitalean,  $r = 0$  denean, probabilitate-dentsitatea zero da,  $s$  orbitaletan maximoa den bitartean. Era honetan interpreta daiteke emaitza hau:  *$s$  orbitalek nukleora hurbiltzeko probabilitate gehiago dute  $p$  orbitalek baino*. Emaitza hau oso inportantea da, gero atomo polielektronikoen energi maila desberdinak ulertzeko.



1.9. irudia. Hidrogeno-atomoaren  $2p$  orbitalen grafikak. Hemen parte erradiala eta parte angeluarra bananduta irudikatu dira, bakoitzaren ezaugarriak hobeto ikusteko: (a) parte erradialaren karratuaren irudikapena  $r$ -ren aurrean; (b) parte angeluarraren karratuaren ( $Y^2(\theta, \phi)$ ) irudikapena. Ikusten denez hiru orbital-mota agertzen dira:  $p_x$  orbitalean, dentsitate elektroniko maximoa  $x$  ardatzean agertzen da, eta gauza bera esan daiteke  $p_y$  eta  $p_z$  orbitalei buruz.

$p$  orbitalen parte angeluarraren irudikapenak 1.9.b irudian agertzen dira, non  $p_z$ ,  $p_y$  eta  $p_x$  orbitalen karratuen parte angeluarra irudikatu den ( $Y^2(\theta, \phi)$ ). Ikusten denez,  $p_z$  orbitalarentzat, maximo angeluarra  $z$  ardatzean agertzen da, eta hortik  $p_z$  funtzioaren izendapena.  $p_x$  funtzioarentzat, maximoa  $x$  ardatzean agertzen da, eta  $y$  ardatzean  $p_y$  funtzioarentzat.

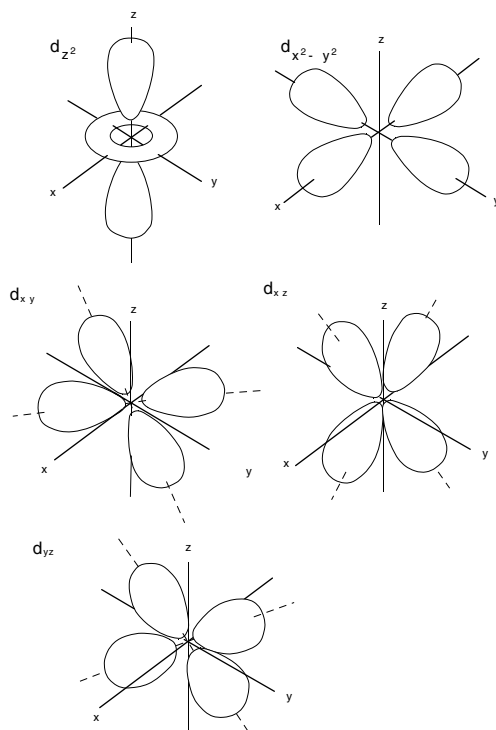
Orain,  $2p$  orbital osoen (parte angeluarra bider parte erradiala) adierazpena egin beharko genuke. Hau zerbait zailagoa da, eta biderik sinpleena hartuko dugu:  $s$  orbitalentzat erabili genuen metodo berdina: %90eko probabilitatea hartzen duen gainazala irudikatu (1.6., 1.7. eta 1.8. irudietako (c) kasua). Erraz ikus daitekeenez, hemendik irtengo duen irudikapenak eta 1.9.(b) irudiak forma berdina

dute (magnituda ez arren), eta ez ditugu zertan irudikatu esplizituki; hau da, menpekotasun angeluarrak markatzen du orbitalaren forma, eta  $2p_x$ ,  $2p_y$  eta  $2p_z$  izendapena mantentzen dute. Gerorako, inportanteena guretzat beren forma kualitatiboa gogoratzea da.

Antzeko irudikapena egin daiteke  $3p$ ,  $4p$ ,... orbitalentzat. Guztientzat parte angeluarra berdina da, diferentzia bakarra parte erradialean aurkitzen delarik. Ikus daitekeenez,  $R(3p)$ ,  $R(4p)$  funtzioetan, elektroia nukleotik urrunago aurkitzeko probabilitate altuagoa egongo da, eta azkenean, gure  $|\Psi|^2$ -aren irudikapenak magnitude handiagoa erakutsiko dute ardatzetan  $2p$  orbitalak baino, baina kualitatiboki forma berdina.

### *d orbitalak*

Orbital hauentzat,  $p$  orbitalentzat jarraitutako prozesu berbera egin beharko genuke. 1.2. taulan ikusten denez, hauetako bost orbital daude ( $m_l$ -ren balioak  $-2$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $1$  eta  $2$  izan daitezkeelako). 1.10. irudian agertzen dira bost orbital hauen probabilitate-dentsitateak  $3d$  kasuan. Orbital hauen izendapena beraiek dentsitate maximoa duten direkzioen arabera egiten da. Adibidez,  $3d_{xy}$ -rentzat, dentsitate maximoa  $x$  eta  $y$  ardatzen bisektrizean aurkitzen da.



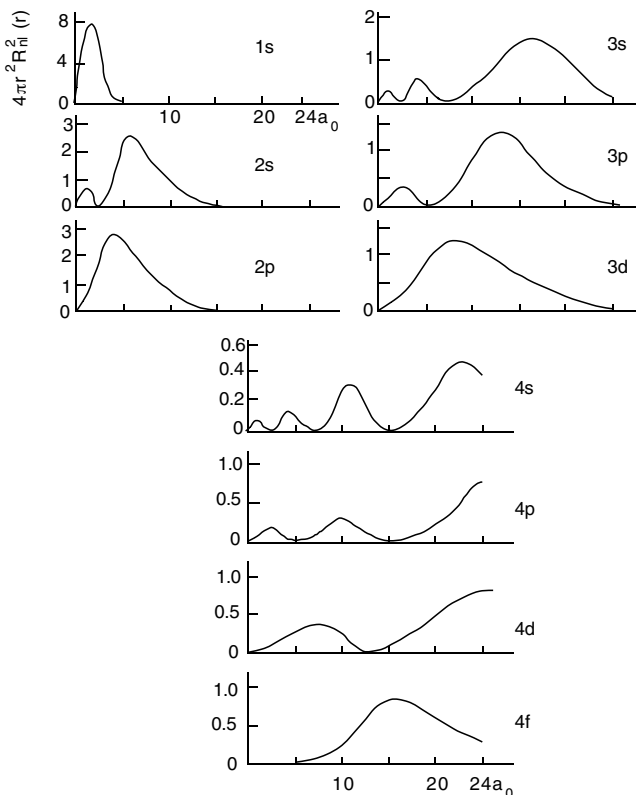
1.10. irudia. Hidrogeno-atomoaren  $3d$  orbitalen probabilitate-dentsitatea,  $\Psi^2$ .

Laburpen gisara, orbitalen formei dagokionez, esan dezakegu s orbitalek simetria esferikoa dutela, eta diferentzia bakarra 1s, 2s, ...-ren artean dentsitate elektronikoaren balio absolutua izango dela. Ostera, p eta d eta baita f orbitalek ere ez dira esferikoki simetrikoak, eta orbital hauetan dagoen elektroia aurkitzeko probabilitatea espazioko direkzioaren menpekoa izango da.

### (C) Probabilitatearen banaketa erradiala

Orain arte, uhin-funtzioen parte erradiala aztertzerakoan,  $|R|^2$  irudikatu dugu r-ren aurrean. Dakigunez, kantitate hau *probabilitate-dentsitate* bat da. Baina *probabilitatea* bera kalkulatzeko, erantzun beharreko galdera hurrengoa da: Zein da elektroia aurkitzeko probabilitatea r erradiodun eta dr lodieradun geruza esferiko batean, edozein orientaziorako (hau da,  $\Psi^2 dV$ , gogoratu 1.3.3 apartatua)? Probabilitate hori  $|R|^2$  bider geruza esferiko horren bolumena,  $dV = 4\pi r^2 dr$ , izango da. Komeni da puntu honetan funtzio berri bat definitzea:

$$p(r) = 4\pi r^2 |R(r)|^2 \quad (1-12)$$



1.11. irudia. Banaketa erradialaren funtzioa,  $p(r)$ , hidrogeno-atomoaren orbital desberdinentzat.



$p(r)$  funtzio hau *banaketa erradialaren funtzioa* da. Beraz,  $p(r)$ dr izango da elektroia aurkitzeko probabilitatea  $r$  eta  $r+dr$  tartean, edozein orientaziorako. 1.11. irudian agertzen da probabilitate erradial hau orbital desberdinentzat. Ikusten denez, grafiko guztietan, elektroia nukleotik oso hurbil dagoen puntuetan aurkitzeko probabilitatea oso txikia da, eremu honetan  $4\pi r^2$  txikia delako,  $|R(r)|^2$  maximoa izan arren. Kurba hauen maximoak elektroia aurkitzeko *erradiorik probableenak* dira. Hidrogeno-atomoaren 1s elektroiarentzat, probabilitate maximodun erradio hau  $0,529 \text{ \AA}$  da, *Bohr-en erradioa*. Kurba hauen arabera, bi dira efektu nagusiak:

(i) 1-ren balio berdina eta  $n$  desberdina duten orbitaletan (1s, 2s, 3s,...), batazbestean  $n$  altuagodun orbitaletan probabilitate gehiago dagoela elektroia nukleotik urrunago aurkitzeko, eta gutxiago nukleo inguruan. Efektu hau ados dator, adibidez, 1s eta 2s orbitalen energiekin: 1s orbitala, energia txikiagoduna izanik, nukleotik hurbilago egongo da batezbestean.

(ii)  $n$ -ren balio berdina eta  $l$  desberdina duten orbitalentzat (3s, 3p, 3d),  $l$  baxudun elektroiek, batezbestean, probabilitate gehiago dute nukleotik hurbilago aurkitzeko; adibidez 4s, 4p, 4d eta 4f orbitalen  $p(r)$  konparatuz, ikusten da  $l$ -ren balio baxuentzat maximo txikiak agertzen direla nukleotik hurbilago; batezbestekoa eginez, elektroia nukleotik gertuago aurkitzeko probabilitatea altuagoa da azken kasu hauetan. Kontutan izan behar dira s, p eta d elektroien joera ezberdinak nukleorantz sartzeko, gero atomo polielektronikoen egitura efektu hauen menpekoea izango delako.

### 1.4.3. Elektroia *spina*

Orain arte ikusitako postulatu bidez, mekanika kuantikoak atomoen egitura osoa aurrean zezakeela pentsatzen zen. Baina teknika espektroskopikoen hobekuntzei esker, bereizmen altuagodun espektroak lortzea posible izan zen; hauetan ikusten zen nola hidrogeno-atomoaren espektroan, lehenago lerro bat ikusten zen lekuan, orain lerro bakoitza *bi lerroz* osatuta zegoela, oso hurbil bata bestetik. Ordura arteko teoriak ezin zuen lerro bikoiztasun hori azaldu. 1925ean, Pauli-k erakutsi zuen bikote hauek azaldu zitezkeela elektroia bat bi egoera desberdinetan existitzen zela onartzen bazen. Artean, 1921ean, Arthur Compton-ek ondoko ideia asmatu zuen: Bere momentu angeluar orbitalaz gain, elektroiak momentu angeluar intrintseko bat ere eduki zezakeela. G.E. Uhlenbeck eta S. Goudsmit-ek elektroia *spina* bi egoera desberdin haiek momentu angeluar desberdindun egoerak bezala identifikatu zituzten, eta ondoko ideia hau aditzera eman zuten: elektroiak momentu angeluar intrintseko bat edo *spina* duela,  $s$  kuantu-zenbaki batez karakterizaturik. Zientzilari hauen arabera, elektroia bere ardatzaren inguruan biraka dabilen esfera bat bezala irudika daiteke batzutan (hortik “spin”: biratu). Guk, oster, kontutan izan behar dugu irudi hau geure buruarentzat komeni zaigun irudi bat baino ez dela, eta ez da inola pentsatu behar biraketa hori prozesu fisiko erreala denik.

Efektu hau ezin da auresan orain arteko postulatuen bidez, eta hidrogenoaren espektra osotasunean azaltzeko, postulatu berri bat sartu beharrean gaude teoria kuantikoan: *Elektroi bat bi spin-egoeratan egon daiteke,  $\uparrow$  eta  $\downarrow$  bezala adierazi daitezkeelarik. Spin-egoera bakoitza  $m_s$  kuantu-zenbaki batek karakterizatzen du. Kuantu-zenbaki honek bi balio izan ditzake,  $+1/2$ ,  $\uparrow$  egoerarentzat eta  $-1/2$   $\downarrow$  egoerarentzat. Mekanika kuantiko erlatibistan spina teoriaren ondorio logiko bezala agertzen da, eta ez da postulatu. Beraz, spina efektu erlatibista huts bezala kontsidera daiteke.*

Bi spin-egoeren existentzia ondoko *Stern-Gerlach-en saiakuntzak* (1920) jarri zuen garbi: ikerlari hauek zilar-atomoen sorta bat pasarazi zuten iman indartsu baten poloen artean, eta sorta hau bitan banatzen zela aurkitu zuten. Efektu honen azalpena spinaren postulatuen argitan egin daiteke: kontutan hartzen badugu saiakuntza honetan zilar-atomoa hidrogeno-atomo bat bezala portatzen dela kualitatiboki, elektroia iman txiki bat bezala kontsidera daiteke, bere ibilbidea saihestuz iman handiaren eremuagatik. Honen ondorioz  $+1/2$  egoera duten elektroiek direkzio batean abiatzen dira, eta  $-1/2$  egoera dutenak beste direkzioan (ikus 1.12. irudia). Spinak ez du eragin handirik hidrogeno-atomoaren energian, baina hurrengo apartatuan ikusiko dugu spina oso erabakikorra dela atomo polielektronikoen energi mailak eta konfigurazio elektronikoa determinatzeko.

Apartatu honetan emaitza asko azaldu ditugu H atomoarentzat. Ondoren, funtsezkoena laburbilduta agertzen da:

Hidrogeno-atomoaren (eta atomo hidrogenoideen) **energiak**:  $E \propto -Z^2/n^2$ ,  
 $n=1, 2, 3, \dots$

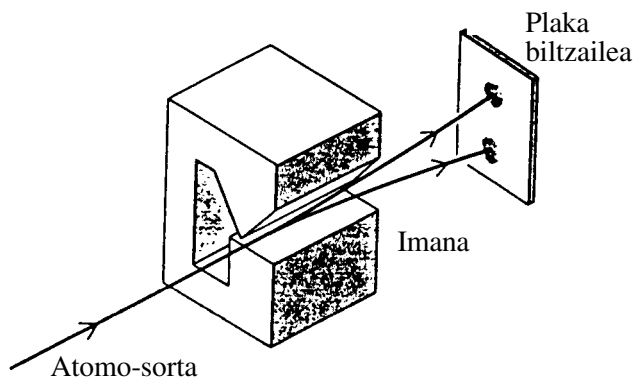
Hidrogeno-atomoaren **uhin-funtzio edo orbitalak** lau kuantu-zenbakiren menpekoak dira:

<b>Kuantu-zenbakia</b>	<b>Izena</b>	<b>Balio posibleak</b>
$n$	kuantu-zenbaki nagusia	1, 2, 3,...
$l$	momentu angeluarraren kuantu-zenbakia	0, 1, 2, ... $n-1$ (s, p, d, f ...)
$m_l$	kuantu-zenbaki magnetikoa	$-l, -l+1, \dots, l$ .
$m_s$	spinaren kuantu-zenbakia	$-1/2, +1/2$ .

*s orbitalak*: simetria esferikoa (elektroia aurkitzeko probabilitatea berdina da direkzio guztietan).

*p orbitalak* ( $p_x, p_y, p_z$ ): propietate angeluarrak dauzkate, ardatz desberdinen arabera. s orbitalak p orbitalak baino sarkorragoak dira nukleoan.

*d orbitalak* ( $d_z^2, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ); hauek ere propietate angeluarrekin. p orbitalak d orbitalak baino sarkorragoak dira nukleoan.



1.12. irudia. Stern-Gerlach-en saiakuntza. Saiakuntza honek elektroien spinaren kuantizazioa baieztatzen du. Gas-atomo sorta bat (kolimatua) pasaratzen da iman baten poloen artean, eta honen ondoren sorta bitan banatzen da. Sorta bakoitzeko atomoen spinen balio diferentek dauzkate.

### 1.5. ATOMO POLIELEKTRONIKOAK

Elektroi bat baino gehiago duten atomoen tratamendu mekano-kuantikoa hidrogeno-atomoarentzat erabili denaren hedapena da, baina askoz konplikatuago. Guri, ordea, emaitza kualitatiboak emanaz nahikoa izango zaigu. Atomo polielektronikoentzat lortu diren emaitza teorikoak adostasun oso ona erakusten dute saiakuntzekin, eta beraz esan dezakegu mekanika kuantikoak eskeintzen duen deskribapena baliagarria dela atomo konplikatuentzat ere. Atomo polielektronikoak tratatzerakoan, ondoko kontzeptuak erabiltzen dira nagusiki:

(a) *Orbitalak*: Elektroiak orbital atomikoetan jartzen dira, hidrogeno-atomoaren elektroia bezala. Orbital hauek hidrogeno-atomoaren antzekoak dira kualitatiboki.

(b) *Kuantu-zenbakiak*: Orbital bakoitza lau kuantu-zenbakiz karakterizatzen da:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  eta  $m_s$ . Kuantu-zenbaki hauen esanahia H atomoaren kuantu-zenbakien berdina da.

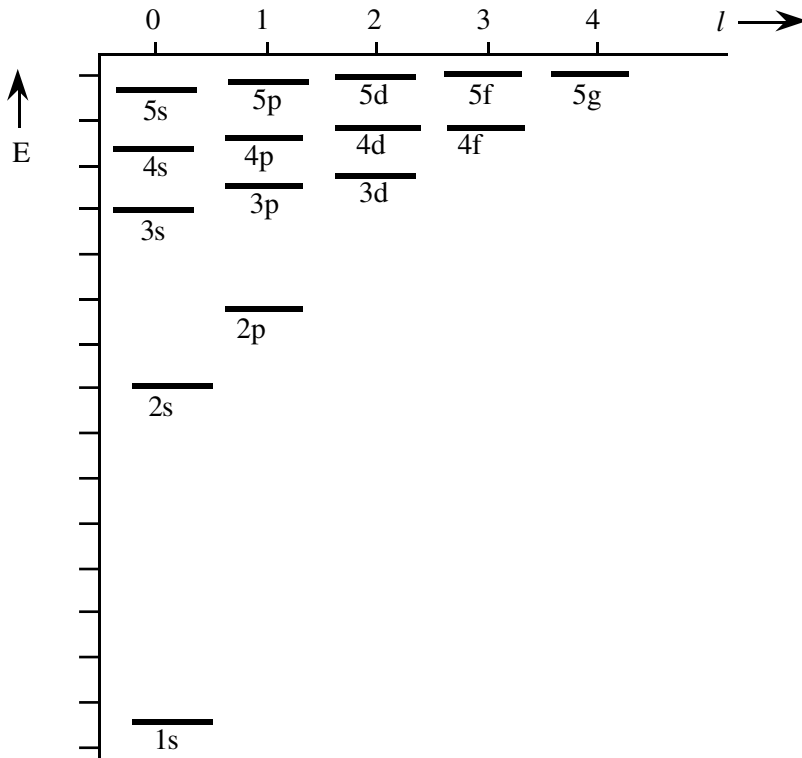
(c) *Energi mailak*: Hidrogeno-atomoan bezala,  $n$  kuantu-zenbaki nagusia da inportanteena orbitalaren energia determinatzeko, eta  $l$ -ren balioak orbitalaren forma edo propietate angeluarrak determinatzen ditu. Baina orain, *atomo polielektronikoaren elektroien baten energia  $n$ -z gain  $l$ -ren menpekoa ere izango da*. Arrazoiak geroago azalduko ditugu, baina aurreratu daiteke efektu hau elektroien arteko aldarapen-indarren ondorio dela batez ere.

(d) *Pauli-ren printzipioa*: Printzipio hau spinaren existentziaren ondorio da. Ondoko era honetan enuntzia daiteke printzipio hau: *Atomo berdinean ezin*

daitezke bi elektroi egon kuantu-zenbaki guztiak berdinak dituztelarik. Efektu kuantiko hutsa da hau, eta ezin daiteke interpretazio klasikorik eman. Pauli-ren printzipioa oso inportantea da atomo polielektronikoen egitura azaltzeko. Badago beste era bat printzipio hau enuntziatzeko: *orbital atomiko batean bi elektroi egon daitezke gehienez*. Hau da, bi elektroi hauek  $n$ ,  $l$  eta  $m_l$  berdinak izango dituzte eta, lehen esandakoaren arabera, elektroi batek  $m_s = +1/2$  izango du, eta besteak  $m_s = -1/2$  izan beharko du. Beraz, bi elektroi orbital berdinean badaude, euren spinak desberdinak izango dira.

Orain, aurreko kontzeptuak erabiliz, atomo polielektronikoen egitura elektronikoak deskribatzen saiatuko gara, ondoko puntu hauek batez ere: energi mailak, konfigurazio elektronikoak, taula periodikoaren formaren azalpena, eta elementuen propietate kimiko eta fisikoak.

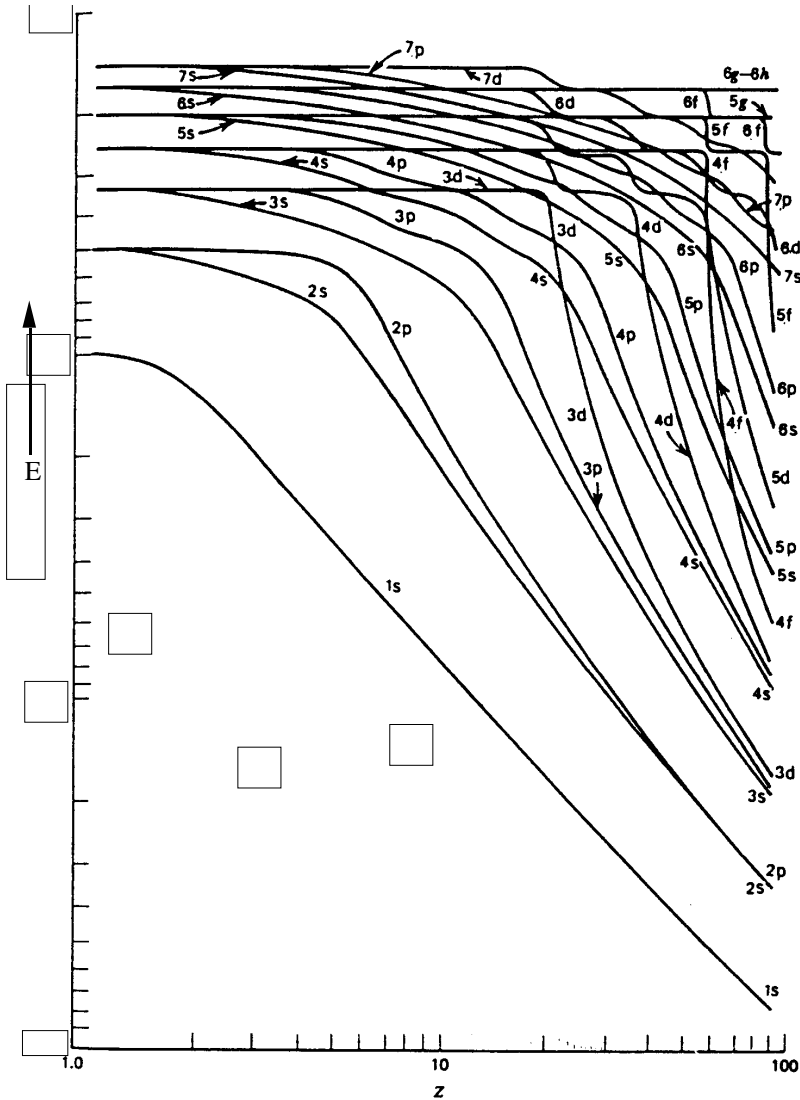
### 1.5.1. Atomoen energi mailak



1.13. irudia. Atomo polielektroniko baten energi mailak kuantu-zenbakien arabera.

1.13. irudian agertzen dira atomo polielektroniko baten energi mailak kualitatiboki. Atomo desberdinetan energi mailen diagramak desberdinak izan

arren, elektroizentzako eta karga nuklearren diferentziatutik, kualitatiboki honen antzekoak dira. Nabaritasun handiena zera da: 2p elektroizentzako batek 2s batek baino energia altuagoa du, 3d-k 3p-k baino altuagoa, eta honek 3s-k baino altuagoa. Hala ere, azpigeruza berdineko orbitalek (adibidez  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) energia berdina mantentzen dute. Atomo desberdinetan energi maila hauek nola aldatzen diren erakusteko, 1.14. irudian agertzen dira orbital atomikoen energia-aldaketak Z zenbaki atomikoaren aurrean. Aldaketa hauek azaltzeko, bi faktore hartu behar dira kontutan:



1.14. irudia. Energia orbitalaren aldaketa Z zenbaki atomikoarekin.

a) *Geruza bateko elektroi desberdinen (ns, np, nd, ...) sarkortasun desberdina:* 1.4.2 atalean ikusi bezala, batezbestean, s elektroiak hurbilago daude nukleotik p elektroiak baino, eta hauek d elektroiak baino hurbilago. Efektu honen ondorioz, zenbat eta elektroi bat nukleotik hurbilago egon, erakarpen-energia elektrostatikoa baxuagoa izango da. Beraz, elektroi sarkorragoak energia baxuagoa edukitzeo joera dute.

b) *Elektroien arteko aldarapen-efektuak:* Elektroi bakoitzak aldarapen-indarra jasaten du beste elektroien presentziagatik, eta aldarapen honek nukleoaren erakarpen-indarra jaisten du, beste elektroiak ez dauden kasuarekin konparatuz. Esaten da elektroi bakoitza *pantailatuta* dagoela nukleoaren erakarpenetik, beste elektroien presentziagatik, eta *karga nuklear efektibo* bat duela,  $Z$  bere zenbaki atomikoa baino txikiagoa.

Goiko efektu hauek kontutan izanik, azal ditzagun 1.14. irudiaren ezaugarri nagusiak:

(i) Orbitalen energiak  $Z$ -rekin aldatzen dira;  $Z$  handitzerakoan, energia orbitala jaitsi egiten da, nukleo eta elektroien arteko erakarpen elektrostatikoa gehitzeagatik. Jaiskera hau azkarragoa da barne-orbitalentzat, hain pantailatuta ez daudelako.

(ii)  $Z > 1$  bada,  $n$ -ren balio berdineko eta  $l$ -ren balio desberdineko orbitalek energia desberdina dute. Efektu hau elektroien arteko aldarapenetatik dator.

(iii) Orbital konkretu batzuren energia erlatiboek  $Z$ -rekin aldaketa bereziak dituzte. Adibidez, hidrogenoarentzat, 3d orbitala 4s-a baino baxuago dago, baina  $7 < Z < 21$  tartearentzat, 4s-k energia baxuagoa du.  $Z$ -ren balio altuagoentzat, 3d-a dago berriz baxuago. Kasu honetan lehiaketa bat dago bi efekturen artean: alde batetik, s elektroien sarkortasun handiagoa d elektroiaren aldean, eta beste alde batek aldarapen-efektuak. Lehiaketaren emaitza desberdina izango da  $Z$ -ren arabera, eta ez da erraza aurreratu. Ohar zaitez 3d orbitalen energien bapateko jaiskeraz  $Z = 21$ -etik hasiz. Efektu hau d elektroiak ondo pantailatuta ez daudelako gertatzen da.  $Z$ -ren balio altuentzat, orbital asko daude antzeko energiek, eta efektu desberdinak ez dira errazak bereizten. Aldaketa hauek ulertzea baliagarria izango zaigu geroago atomoen konfigurazio elektronikoak ulertzeko.

---

### 1.5.1. ADIBIDEA

1.14. irudian agertzen denez, kuantu-zenbaki nagusiaren balio altuentzat ( $n = 4, 5, \dots$ ) ez dago energi diferentzia handirik ns, np, nd, ... orbitalen artean. Azal ezazu fenomeno hau.

*Erantzuna:* Pantaila-efektuaren ondorio bezala har daiteke: Adibidez, 6s egoeran dagoen elektroi batek bere denborarik gehiena nukleotik urrun pasatzen du, eta beraz oso ongi pantailatuta dago. Gauza berdina esan daiteke p, d, ... elektroiez: hauek ere nukleotik oso urrun daude, eta gutxi gora-behera energia berdina dute.

---

### 1.5.2. Atomoen konfigurazio elektronikoak

Orain aztertu behar duguna hurrengoa da: atomo bakoitzarentzat, elektroiak nola banatzen diren orbital desberdinetan. Beteta dauden orbitalen espezifikazioa **atomoaren konfigurazio elektronikoa** da. Elementu baten oinarriko konfigurazio elektronikoa lortzeko, ondoko prozesu hau jarraitzen da (*Aufbau printzipioa*):

a) Z karga nukleardun atomo baten nukleoa imaginatu orbital atomiko hutsez inguratutik.

b) Elektroiak orbital huts horietan sartzen joan, ondoko baldintzekin:

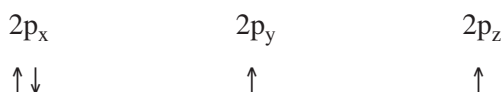
(i) *goranzko energietan sartu*, gogoratu orbital batean bi elektroi sar daitezkeela bakarrik, eta hauek  $m_s$  kuantu-zenbaki desberdinekin egon behar dutela (Pauli-ren eskusio-printzipioa).

(ii) **Hund-en araua jarraitu**: Arau enpiriko hau emaitza esperimental baten ondorioa da, eta era honetan enuntziatzen da: *Azpigeruza batean posibilitate bat baino gehiago badago elektroiak jartzeko, elektroiaren banaketa egonkorrena lortzeko, parekatu gabeko elektroiaren zenbakia maximizatu egiten da, elektroi guztiek  $m_s$ -ren balio berdina hartuz*. Arau honen oinarria ondoko era honetan azal daiteke: suposatu hiru elektroi banatu behar direla  $2p$  orbitaletan ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ); elektroiak orbital desberdinetan jartzeak elektroi-elektroi aldarapenak minimizatzen ditu, urrunago jartzen baitira bata bestetik. Hau dela eta, konfigurazio egonkorrago bat lortuko dugu elektroi bat  $2p_x$  orbitalean eta bestea  $2p_y$  orbitalean jartzen baditugu, biak  $2p_x$  orbitalean jartzen ditugunean baino. Bestalde, spin guztiak direkzio berdina badute, elektroiaren arteko aldarapena gutxitu egiten da (aldarapen "kuantikoa" kasu honetan, ez elektrostatikoa).

#### (A) Konfigurazio elektronikoak atomo arinentzat ( $Z \leq 20$ )

Elektroiak goranzko energietan sartzeko, pentsa daiteke 1.14. irudiaren orbital atomikoen energiak erabil ditzakegula. Izan ere, irudi honek balio du lehen 20 elementuen konfigurazio elektronikoak azaltzeko. Kontsidera ditzagun orain adibide batzuk tarte honentzat, aurreko arauak nola erabiltzen diren argitzeko:

Has gaitzen oxigeno-atomoaren konfigurazio elektronikoaz: Oxigeno-atomoak  $Z = 8$  du, eta beraz 8 elektroi. 1.14. irudiaren arabera, lehenengo bi elektroiak  $1s$  orbitalera joango dira; hurrengo biak  $2s$  orbitalera; 4 elektroi geratzen dira orain,  $2p_x$ ,  $2p_y$ , eta  $2p_z$  orbitaletan jartzeko, energia berdinekoak. Hund-en arauaren arabera, lehenengo hirurak bana joango dira  $2p_x$ ,  $2p_y$ , eta  $2p_z$  orbitaletara, beren spinak paraleloak dituztelarik, eta azken elektroia edozein  $2p$  orbitalera ( $2p_x$  adibidez), kontrako spinarekin. Hau da:



Ikus daitekeenez, hauxe da parekatu gabeko elektroien zenbakia maximizatzen duen konfigurazioa (bi elektroï parekatu gabe). Esandakoaren arabera, oxigenoaren konfigurazio elektronikoa hurrengo era honetan adierazten da:  $1s^2 2s^2 2p^4$ ,  $1s$ ,  $2s$  eta  $2p$ -k orbital-mota adierazten dutelarik (ez da  $2p_x$ ,  $2p_y$ , eta  $2p_z$ -ren arteko diferentziarik egiten, energia berdinekoak direnez) eta berredurek orbital horietan dauden elektroïak adierazten dituzte. Idazkera laburtzeko, geruza bete baten konfigurazioa letra maiuskula baten bidez adierazten da, K, L, M, N, ..., ondoko korrespondentziarekin:  $1s^2$ : K;  $2s^2 2p^6$ : L;  $3s^2 3p^6 3d^{10}$ : M, eta abar. Honen arabera, oxigenoaren konfigurazioa  $K 2s^2 2p^4$  idazten da.

### 1.5.2. ADIBIDEA

(a) Deduzitu sodioaren oinarriko konfigurazio elektronikoa.

*Erantzuna:* Sodio-atomoarentzat,  $Z = 11$  da, eta konfigurazio elektronikoa  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (edo  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ ) izango litzateke, orbitalen energi ordenaren arabera, edo  $KL3s^1$ , laburtuz.

(b) Zein izango litzateke sodioaren lehen konfigurazio eszitatua?

*Erantzuna:* Hemen, suposatuko dugu kanporengo orbitaleko elektroïa hurrengo energia altuagodun mailara promozionatzen dela:  $3s^1 \rightarrow 3p^1$ , eta beraz, konfigurazioa  $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$  izango da, edo  $KL3p^1$ .

### (B) Konfigurazio elektronikokoak atomo astunentzat ( $Z > 20$ )

$Z > 20$  denean, 1.14. irudiko orbitalen energi mailen arteko diferentziak oso txikiak dira (adibidez,  $3d$  eta  $4s$ -ren artekoak), eta oso zaila da esatea zein izango den energia minimodun konfigurazioa. Kalkulu zehatzagoak egin behar dira horretarako. Kalkulu hauen arabera, elementu guztien konfigurazio elektronikokoak 1.3. taulan agertzen dira. Konfigurazio hauek ados datoz esperimentalki datu espektroskopikoetatik lortutako emaitzekin. Taula honen arabera,  $Z = 21$  denean, eskandioarentzat hain zuzen,  $3d$  orbitalak hasten dira betetzen, eta Cu-arekin amaitu. Ohartu  $3d$  orbitala idazten dela lehen, eta gero  $4s$ , orbitalen energi ordena hauxe delako atomo hauentzat. Ikusi nola  $3d$  orbitalen betetze-prozesuan irregulartasunak agertzen diren:  $Z = 21-23$  tartean elektroï berria  $3d$  orbitalean jartzen da, baina  $Z = 24$ ean, kromoan,  $4s$  orbitaleko elektroï bat pasatzen da  $3d$  orbitalera. Berriri  $Z = 25-28$  tartean betetze “normala” gertatzen da, gero Cu-arekin  $4s$ -ko orbitala pasatuz  $3d$ -ra. Energi diferentziak txikiak direnez, ez da erraza konfigurazio zehatza auresatea energi mailen balio zehatzagorik ez badugu.



1.3. taula. Elementuen gas-faseko atomoen oinarritzko egoeretako konfigurazio elektronikoak.

Elementua	Z	Konfigurazioa
H	1	1s <sup>1</sup>
He	2	1s <sup>2</sup>
Li	3	K2s <sup>1</sup>
Be	4	K2s <sup>2</sup>
B	5	K2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>
C	6	K2s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>
N	7	K2s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
O	8	K2s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>
F	9	K2s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>
Ne	10	K2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>
Na	11	KL3s <sup>1</sup>
Mg	12	KL3s <sup>2</sup>
Al	13	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Si	14	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
P	15	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
S	16	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
Cl	17	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
Ar	18	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
K	19	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup>
Ca	20	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Sc	21	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Ti	22	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
V	23	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
Cr	24	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup>
Mn	25	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Fe	26	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Co	27	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Ni	28	KL3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Cu	29	KLM4s <sup>1</sup>
Zn	30	KLM4s <sup>2</sup>
Ga	31	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>
Ge	32	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>
As	33	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
Se	34	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>
Br	35	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>
Kr	36	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
Rb	37	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup>
Sr	38	KLM4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup>

Elementua	Z	Konfigurazioa
Y	39	$KLM4s^24p^64d^15s^2$
Zr	40	$KLM4s^24p^64d^25s^2$
Nb	41	$KLM4s^24p^64d^45s^1$
Mo	42	$KLM4s^24p^64d^55s^1$
Tc	43	$KLM4s^24p^64d^55s^2$
Ru	44	$KLM4s^24p^64d^75s^1$
Rh	45	$KLM4s^24p^64d^85s^1$
Pd	46	$KLM4s^24p^64d^{10}$
Ag	47	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^1$
Cd	48	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^2$
In	49	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^1$
Sn	50	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$
Sb	51	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^3$
Te	52	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$
I	53	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^5$
Xe	54	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$
Cs	55	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^66s^1$
Ba	56	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^66s^2$
La	57	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^65d^16s^2$
Ce	58	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^15s^25p^65d^16s^2$
Pr	59	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^35s^25p^66s^2$
Nd	60	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^45s^25p^66s^2$
Pm	61	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^55s^25p^66s^2$
Sm	62	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^65s^25p^66s^2$
Eu	63	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^75s^25p^66s^2$
Gd	64	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^75s^25p^65d^16s^2$
Tb	65	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^95s^25p^66s^2$
Dy	66	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^{10}5s^25p^66s^2$
Ho	67	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^{11}5s^25p^66s^2$
Er	68	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^{12}5s^25p^66s^2$
Tm	69	$KLM4s^24p^64d^{10}4f^{13}5s^25p^66s^2$
Yb	70	$KLMN5s^25p^66s^2$
Lu	71	$KLMN5s^25p^65d^16s^2$
Hf	72	$KLMN5s^25p^65d^26s^2$
Ta	73	$KLMN5s^25p^65d^36s^2$
W	74	$KLMN5s^25p^65d^46s^2$
Re	75	$KLMN5s^25p^65d^56s^2$
Os	76	$KLMN5s^25p^65d^66s^2$
Ir	77	$KLMN5s^25p^65d^76s^2$
Pt	78	$KLMN5s^25p^65d^96s^1$

Elementua	Z	Konfigurazioa
Au	79	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Hg	80	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Tl	81	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Pb	82	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Bi	83	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Po	84	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
At	85	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
Rn	86	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
Fr	87	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>1</sup>
Ra	88	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Ac	89	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Th	90	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
Pa	91	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
U	92	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Np	93	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Pu	94	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Am	95	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Cm	96	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
Bk	97	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Cf	98	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Es	99	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Fm	100	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Md	101	KLMN5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
No	102	KLMN6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
Lr	103	KLMN6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
—	104	KLMN6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>

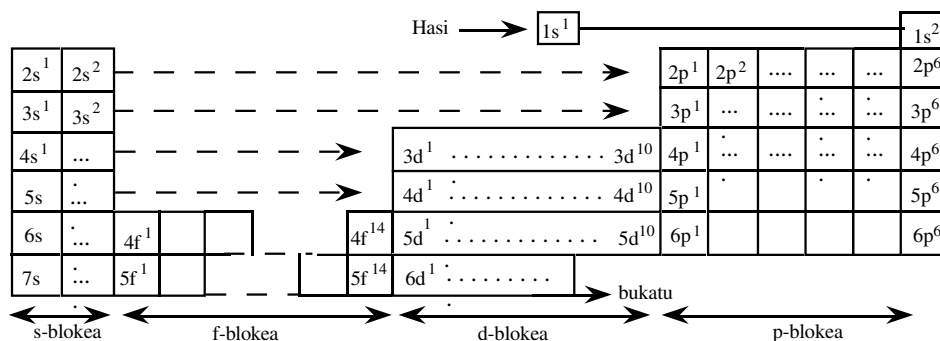
Z = 30-etik (Zn) Z = 36-raino (Kr), 4s eta 4p azpigeruzak betetzen dira erregulariki, ondorengo bi elementuetan (Rb eta Sr) 5s orbitala betez. Gero, Y-arekin hasten dira 4d orbitalak betetzen, orain arteko bide berdinez, salbuespen batzuk agertuz. 4f orbitalak ez dira Z = 58 (Ce)-ra arte betetzen hasten.

Sarritan, K, L, M, ... letren erabileraz aparte, idazkera sinplifikatzeko beste bide bat erabil daiteke elektroi askodun atomoen konfigurazio elektronikoak idazteko: Z zenbaki atomikodun atomo batentzat, aurreko X gas noblearen konfigurazioa [X] bezala idazten da. Adibidez, Fe-aren konfigurazioa KL3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> da, eta Ar-rena KL3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>; honen arabera, Fe-arena [Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> idatz daiteke.

### 1.5.3. Taula Periodikoaren azalpena

Taula periodikoaren egitura orokorra Dmitri Ivanovich Mendeleev kimikari errusiarrak eriden zuen, 1869an, egitura atomikoari buruz ezer gutxi jakin gabe. Mendeleev-ek elementuak talde eta periodoetan antolatu zituen, masa atomiko goranzkoan. Hau egiterakoan, jakin gabe, elementuak konfigurazio elektronikoaren arabera ordenatu zituen. Gainera, Mendeleev-ek bere garaian ezezagunak ziren elementuen existentzia aurrez aurre zioen, eta baita beren propietateak ere.

Puntu honetan elementuen taula periodikoaren forma eta atomoen konfigurazio elektronikoaren arteko lotura egingo dugu. Taula periodikoaren forma ezagun bat liburu honen barne-azalean agertzen da. Elementuak 18 zutabe bertikaletan jartzen dira, familiak edo *talde kimikoak* definiturik. Zutabe berdineko elementuek antzeko propietate fisikoak erakutsi ohi dituzte. Lerro horizontal bat *periodo* deitzen da, metal alkalino batekin hasten da, eta gas noble batekin bukatu. Periodo baten elementuen propietateak ere lotuta agertzen dira, gero ikusiko dugunez. Taula hau oso luzea izan ez dadin, lantanoaren ondoren datozen beste 14 elementu lerro bereiztuetan jartzen dira, taularen behekaldean normalean. 1.15. irudian agertzen da taula periodikoaren eta konfigurazio elektronikoaren arteko lotura. Honen arabera, taula periodikoa bloketan bana daiteke, elementuen azken geruzako orbitalen arabera (s, p, d eta f orbitalak). s eta p blokedun taldeak *elementu adierazgarriak* deitzen dira, eta eurretan s eta p orbitalak ari dira betetzen azken geruzan; d blokedunak *trantsizio-elementuak*, d orbitalak dituztelako betetze-prozesuan; eta f blokedunak *barne-trantsiziozko elementuak*, hauetan f orbitalak betetzen ari direlako.



1.15. irudia. Taula periodikoa eta konfigurazio elektronikoaren arteko lotura. Taula bloketan bana daiteke, lotura hau ikusteko. Era berean, orbital atomikoaren betetze-ordena erakusten du, hidrogenotik hasita.

#### (A) Konfigurazio elektronikoaren aurreteia

1.15. irudia erabil daiteke elementuen konfigurazio elektronikoak aurreteiteko. Geziak jarraituz, edozein atomoaren konfigurazio elektronikoa lor daiteke. Dena dela, prozesu honetatik lortzen den konfigurazioa, batezbestean, zuzena da,

baina orbitalen *betetze-ordena* ez da zuzena. Adibidez, Pb-ren oinarrizko konfigurazio elektronikoa lortzeko, 1.15. irudiaren arabera, arteko gas noblea Xe da, eta  $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$  idatziko genuke, geziak jarraituz. 1.3. taularen arabera, ordea, Pb-ren konfigurazioa  $\text{KLMN}5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$  da; kasu bietan, orbital berdinak agertzen dira elektroi berdinekin, baina betetze-ordena desberdina da. Hau da, 4f orbitalak 6s eta 5d orbitalak baino lehen betetzen dira. Hala ere, 1.15. irudiak elementuen konfigurazio elektronikoak gogoratzeko bide erraza ematen du, taula periodikoan non kokatuta dagoen jakinez gero.

---

### 1.5.3. ADIBIDEA

1.5. irudiaren arabera, aurrean Te-aren konfigurazio elektronikoa.

*Erantzuna:* Te-a VIA taldean dagoela jakin behar dugu lehen. Arteko gas noblea Kr-a da, eta Te-a dagoen periodoan 5s eta 4d orbitalak beteta daude, 1.15. irudiaren arabera, eta 5p orbitalak betetze-prozesuan. Beraz, konfigurazio elektronikoa  $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^4$  izango da. 1.3. taularen arabera, ordea, ohartu 4d orbitalak 5s orbitalak baino lehenago betetzen direla.

---

## (B) Orbitalen betetzea periodoz periodo

Ikus dezagun orain, laburki, periodoak nola osatzen diren:

*Lehen periodoak* bi elementu ditu soilik, H eta He, 1s orbitala sartzen delako bakarrik.

*Bigarren periodoa* Li-arekin hasten da, azken elektroia 2s orbitalera pasatuz. Hurrengo elementuen elektroiak 2p orbitaletara pasatzen dira, hauek bete arte; Ne-a da azken elementua. Ohartu gas noble bat dela beti periodo bakoitza ixten duen elementua.

*Hirugarren periodoak* ere 8 elementu ditu, eta Ar-aren 3s eta 3p orbitalak betetzen direnean amaitzen da.

*Laugarren periodoan*, lehenengo elementuaren azken elektroia 4s orbitalera doa, honek 3d orbitalak baino energia baxuagoa duelako. 4s orbitala kaltzioarekin bete ondoren, 3d orbitalak betetzen dira (5 orbital). Bost orbital hauetan 10 elektroia sartzen direnez, 10 trantsiziozko elementu agertzen dira. Hurrengo elektroiak 4p orbitaletara doaz, laugarren periodoa osatuz, beste  $4 \times 2 = 8$  elementurekin.

*Bostgarren periodoan*, 5s, 4d eta 5p orbitalak betetzen dira.

*Seigarren periodoa* desberdina da: 6s orbitala bete ondoren, 1.15. irudiaren arabera 4f orbitalak hasiko lirateke betetzen, La-arekin. Egia esan, elementu honetan azken elektroia 5d orbitalera doa (ikus 1.1. taula), hau baita energia baxuagodun orbitala. Ondorengo elementuentzat 4f orbitalak betetzen dira, lantanidoen seriea formatuz. Hauek  $l = 3$  dutenez,  $m_l$ -k 7 balio desberdin har ditzake, eta beraz 7 orbital dira, 14 elektroia hartzen dituztelarik. Lantanidoak taulan sartu ondoren, azkenengo trantsizio-elementuak sartzen dira, 5d orbitalak bete arte. Gero 6p orbitalak betetzen dira, hauekin 6. periodoa amaituz.

Zazpigarren periodoan 7s orbitala betetzen hasten da, eta ondoren, 1.15. irudiaren arabera, 5f orbitalak betetzen hasi beharko lirateke. Hemen ere salbuespen txikiak gertatzen dira, eta Ac eta Th elementuen azken elektroiak 6d orbitaletara joan ondoren, hurrengo elementuak 5f orbitaletara pasatzen dira. Beraz, taula periodikoa aktinidoen seriearekin amaitzen da. Gogoratu 1.15. irudiaren eskema kualitatiboa dela, eta salbuespen txiki batzu agertzen direla, orbitalen enrgien arteko diferentzia oso txikia delako batzuetan.

Azkenean, ikusten denez, orbitalen betetze-ordena, eta hortaz taula periodikoaren egitura, orbitalen energia erlatiboen aldaketaren ondorio bat da.

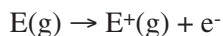
Bestalde, ez da kasualitatea zutabe berdineko elementuek antzeko propietateak erakustea: elementu hauek parterik gehienez balentzi elektroio berdinak dituzte, eta hauek dira propietateak determinatzen dituztenak. Adibidez, metal alkalinoek  $ns^1$  elektroiak dituzte azkenak, halogenoek  $np^5$ , eta abar.

## 1.6. PROPIETATE PERIODIKOAK

Elementuen propietate kimiko eta fisiko asko periodikoki aldatzen dira zenbaki atomikoarekin. Hauetako propietate batzuk erraz interpreta daitezke atomoen konfigurazio elektronikoak kontutan harturik: ionizazio-energia, afinitate elektronikoa, erradio atomikoa eta elektronegatibitatea. Propietate hauek elementuen portaera kimikoarekin lotuta daude, eta beraz, beren aldaketen ulermena baliagarria izango zaigu elementuen kimika ulertzeko. Azter ditzagun orain propietate hauek banan-banan.

### 1.6.1. Ionizazio-energia

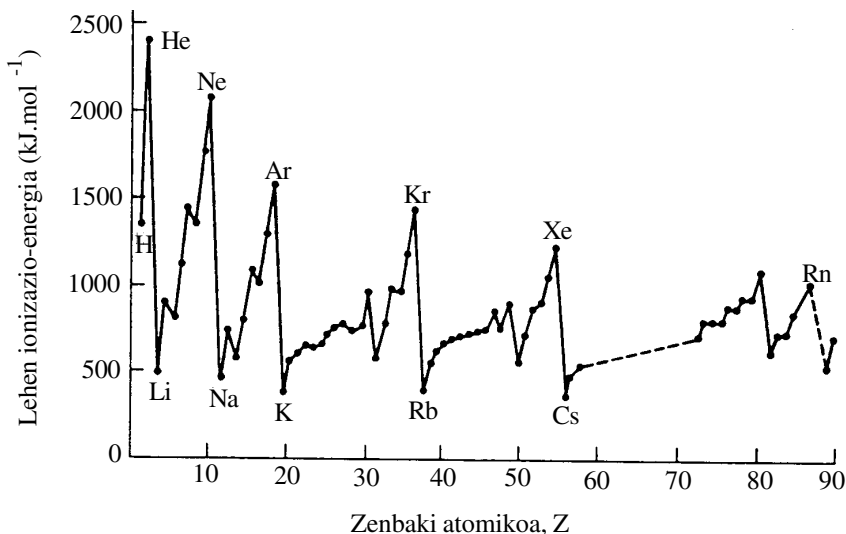
Ondoko era honetan definitzen da atomo gaseoso baten **lehen ionizazio-energia** ( $I_1$ ): *Atomo gaseoso batetik elektroio bat erauzteko behar den energia minimoa da, ioi gaseoso bat formatzeko*. Ondoko eskema honen bidez adieraz daiteke prozesua:



non E elementu kimikoa den. Ionizazio-energia esperimentalki neur daitekeen balio bat da, eta atomoak bere elektroioa lotzen dueneko energia adierazten du. Beraz, ionizazio-energiaren magnitudeak atomo isolatuaren egitura elektronikoaren egonkortasunaren neurketa kuantitatibo bat ematen du. 1.16. irudian ematen dira atomoen ionizazio-energiak zenbaki atomikoaren aurrean.

1.16. irudia aztertzerakoan, ionizazio-energian periodikotasuna agertzen dela ikus daiteke: metal alkalino batekin hasita (Li, adibidez),  $I_1$  handitu egiten da, hurrengo gas noblean maximo batera heldu arte, gero azkar jaitsiz hurrengo metal alkalinoan. Efektu hau berriro errepikatzen da hurrengo metal alkalinoan (Na)

hasita. Egitura nabarmen honetaz aparte, maximo eta minimo sekundario batzuk agertzen dira.



1.16. irudia. Lehenengo ionizazio-energiaren aldaketa zenbaki atomikoarekin. Ikusi zelan gas nobleen ionizazio-energiak altuenak diren, eta metal alkalino eta lurralkalinoenak baxuenak.

Efektu hauen azalpena orbitalen energiarekin lot daiteke. Suposa daiteke atomo bat ionizatzeko, azken balentzi geruzako elektroia erauzi behar dela, eta prozesu horretarako behar den energia, orbital horren energiaren proportzionala izango dela. Hau ados dago esperientziarekin, eta era horretan 1.14. irudia erabil daiteke 1.16. irudia azaltzeko. Ikus ditzagun adibide batzuk, aldaketa hauek nola interpreta daitezkeen argitzeko.

### 1.6.1. ADIBIDEA

He-aren ionizazio-energia H-arena baino handiago da. Azal ezazu efektu hau.

*Erantzuna:* 1.14. irudian ikus daitekeenez, H-aren elektroia 1s orbitalean dago,  $Z=1$  izanik. He-arena ere 1s orbitalean dago, baina  $Z=2$  du, orbital honen energia baxuago delarik, eta beraz zailago izango da elektroia erauzten. Efektu hau *karga nuklearraren efektua* bezala interpreta daiteke. Dakigunez, atomo batek elektroia lotzen dueneko energia karga nuklearrarekin gehitzen da. Elektroien arteko aldarapena ere kontutan izan behar da, baina orain bi efektu hauetatik karga nuklearrarena da nagusi.

---

### 1.6.2. ADIBIDEA

Esan zergatik Li-aren ionizazio-energia He-arena baino baxuagoa den, karga nuklear altuagoa eduki arren.

*Erantzuna:* Li-tik erauzten den elektroia 2s elektroia da, eta orbital honen energia askoz altuagoa da He-aren 1s elektroia baino. Gogoratu honen jatorria: 2s elektroia nukleotik urrunago dago, eta gutxiago jasango du bere erakarpena. Gainera, Li-aren 1s elektroiek 2s elektroia oso ondo pantailatzen dute nukleotik. Efektu hauek Z handiagoaren erakarpen-efektua konpentsatzen dute.

---

### 1.6.3. ADIBIDEA

Azaldu Li-Ne elementuen ionizazio-energien aldaketa.

*Erantzuna:* Be-aren ionizazio-energia Li-arena baino zerbait handiagoa da. Argi dago hau Z handitzearen efektuagatik dela. 1.14. irudiaren arabera, Li-aren 2s elektroiak ( $Z = 3$ ) Be-aren 2s elektroiak ( $Z = 4$ ) baino energia altuagoa du. Gero, elektroia bat gehitzerakoan B-a formatzeko, ionizazio-energia zerbait gutxitzen da: hau, 2p elektroia erauzteko 2s elektroia bat erauzteko baino energia gutxiago behar delako da, 2p elektroiak energia altuagoa duelako. Gogoratu honen jatorria: 2p elektroia 2s elektroia baino nukleotik urrunago dago, eta gutxiago sentitzen du karga nuklearra. Karbonoa eta nitrogenoa formatzerakoan, 2p elektroiak gehitzen dira, eta ionizazio-energiaren gehitzea Z-ren gehitzeagatik azal daiteke. Oxigeno-atomoan jaiskera txiki bat agertzen da berriro: Hund-en arauen arabera, orbitalak  $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$  eran betetzen dira eta Z handitu arren, orbital berdinean ( $2p_z$ , adibidez) elektroia bi kokatzeak aldarapen-efektua bat sortzen du. Bostgarren eta seigarren p elektroiak gehitzen direnean, Z-ren gehitzeak p-elektroien arteko aldarapen-efektua konpentsatzen du.

---

### 1.6.4. ADIBIDEA

Azaldu 3. periodotik 6.eraingo gertatzen diren aldaketak ionizazio-energian.

*Erantzuna:* 1.16. irudiarekin jarraituz, ikusten da 3. periodoan errepikatu egiten dela 2.ean ikusitakoa. Alderantziz, 4. periodoan ezaugarri berri bat agertzen zaigu. Potasio eta kaltzioaren ondoren, ionizazio-energia gehitu egiten da trantsizio-metalan, baina aurreko eran baino astiroago. Hona hemen zer gertatzen den: trantsizio-metal bat ionizatzerakoan, 4s elektroia bat erauzten da, eta ez 3d elektroia bat (gogoratu 4s eta 3d elektroien energiak oso antzekoak direla Z-ren balioa 20 inguruan dagoenean). Honen ondorioz, trantsizio-metalek oxidazio-egoera asko erakusten dituzte.



5. periodoan berriro errepikatzen dira aipatutako ezaugarriak. 6. periodoko trantsizio-metalen ionizazio-energiak 4. eta 5. periodoetakoak baino altuagoak dira, 6d orbitalak bete aurretik lur arraroak agertzen direlako (14 elementu). Beraz, 6. periodoko trantsizio-metalen ionizazio-energietan karga nuklear “estra” bat agertzen da, lur arraroen elementuek sartuta.

Orain arte atomoaren elektroi ahulena erazteko behar den energiari arduratu gara bakarrik. Lehenengo elektroia erazi eta gero bigarren elektroia erazteko behar den energia **bigarren ionizazio-energia** ( $I_2$ ) da:



Era berean, 3., 4., ... ionizazio-energiak ere defini daitezke. Balio hauek 1.4. taulan agertzen dira. Elementu baten 2. ionizazio-energia beti da lehengoa baino altuagoa, positiboki kargatutako ioi batetik elektroi bat eraztea zailago delako atomo neutro batetik baino, erakarpen elektrostatikoen ondorioz.

1.4. taula. Lehen 20 elementuen ionizazio-energiak ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Z	Elementua	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$	$I_6$
1	H	1312					
2	He	2373	5248				
3	Li	520	7300	11808			
4	Be	899	1757	14850	20992		
5	B	801	2430	3660	25000	32800	
6	C	1086	2350	4620	6220	38000	47232
7	N	1400	2860	4580	7500	9400	53000
8	O	1314	3390	5300	7470	11000	13000
9	F	1680	3370	6050	8400	11000	15200
10	Ne	2080	3950	6120	9370	12200	15000
11	Na	495,9	4560	6900	9540	13400	16600
12	Mg	738,1	1450	7730	10500	13600	18000
13	Al	577,9	1820	2750	11600	14800	18400
14	Si	786,3	1580	3230	4360	16000	20000
15	P	1012	1904	2910	4960	6240	21000
16	S	999,5	2250	3360	4660	6990	8500
17	Cl	1251	2297	3820	5160	6540	9300
18	Ar	1521	2666	3900	5770	7240	8800
19	K	418,7	3052	4410	5900	8000	9600
20	Ca	589,5	1145	4900	6500	8100	11000

---

### 1.6.5. ADIBIDEA

Konpara itzazu He, Li<sup>+</sup> eta Be<sup>2+</sup>-aren ionizazio-energiak. Ohartu espezie guztiak isoelektronikoak direla.

*Erantzuna:* 1.4. taularen arabera, I(He)=2373 kJ.mol<sup>-1</sup>, I(Li<sup>+</sup>)=7300 kJ.mol<sup>-1</sup>, eta I(Be<sup>2+</sup>)=14850 kJ.mol<sup>-1</sup>. Espezie guztien konfigurazioa 1s<sup>2</sup> da, eta ionizazio-energien arteko diferentzia *karga nuklearren eragina* da bakarrik: elektroiz-zenbaki desberdinetzat, zenbat eta Z altuago, askoz ere zailago gertatzen da elektroiz bat eraztea.

---

### 1.6.6. ADIBIDEA

Konpara itzazu Li-aren 1. eta 2. ionizazio-energiak azken geruzako elektroizaren kuantu-zenbaki nagusiaren balioaren arabera.

*Erantzuna:* Li-arentzat, I<sub>1</sub> = 520 kJ.mol<sup>-1</sup> eta I<sub>2</sub>=7300 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ikus daitekeenez, diferentzia oso handia dago 2s elektroiz bat erazteko behar den energiaren eta 1s barne-elektroiz bat erazteko behar den energiaren artean, Z berdinentzat 2s elektroizak 1s-ak baino energia altuagoa du, (hau da, ez da hain egonkorra) eta errazago gertatzen da elektroiz hori eraztea. Horregatik, metalen oxidazio-egoera altuenak ez dira izaten balentzi elektroizien kopurua baino handiagoak.

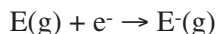
---

Zelan aldatzen da I talde berdineko elementuetan? 1.16. irudia begiratu, talde batean jaisterakoan (Z handituz), ionizazio-energia jaitsi egiten dela ikusten da, balentzi elektroiziek geruza energetikoago bat betetzen dutelako, kuantu-zenbaki nagusi altuago batez, elektroiziek nukleoarekiko atxekimendu txikiago bat erakutsiz. Gas noblearen konfiguraziotik erazteko behar den energia beti da balentzi elektroiz bat erazteko behar dena baino askoz handiagoa. Horregatik gas nobleek erakusten dituzte ionizazio-energiarik handienak.

Alderantziz, metal alkalino eta lurralkalikoek erakusten dituzte ionizazio-energiarik baxuenak, elektroiz bakar bat dutelako ns balentzi orbitalean, energia nahiko altuaz sakonago dauden elektroizekin konparatu. Metal alkalino eta lurralkalinoen oxidazio-egoerak erraz uler daitezke ionizazio-energien arabera: metal alkalino batetik elektroiz bat eraztea nahikoa erraza da, baina bigarrena kentzea askoz ere zailago da. Beraz, E<sup>+</sup> da I. Taldeko katioien karga tipikoa. II. Taldeko elementuetan, diferentzia txikiago bat dago lehengo bi ionizazio-energien artean, baina askoz ere energia altuagoa behar da 3. elektroiz bat erazteko. Beraz, II. Taldean ioiak E<sup>2+</sup> motatakoak izango dira normalean.

### 1.6.2. Afinitate elektronikoak

**Afinitate elektronikoa** elementu baten gas-faseko atomo bati elektroi bat gehitzerakoan askatzen den energia da:



Izenak dioenez, atomoak elektroi horregatik duen afinitatea edo erakarpenaren neurri bat da. Afinitate elektroniko positibo altu batek hurrengo adierazten du: energia asko askatzen dela elektroia eta atomoa lotzen direnean, eta afinitate elektroniko negatibo batek, energia eman behar dela elektroia eta atomoa elkartzeko.

1.5. taula. Elementu adierazgarrien afinitate elektronikoak (kJ.mol<sup>-1</sup>).  
Parentesi arteko balioak estimazioak dira.

1	2	3	4	5	6	7	8
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
+77							-(21)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
+58	-(241)	+23	+123	?	+142	+333	-(29)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
+53	-(230)	+44	+120	+74	+200	+348	-(35)
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
+48	-(154)	(+35)	+118	+77	+195	+324	-(39)
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
+47	-(120)	+34	+121	+101	+190	+295	-(40)
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
+45	-(52)	+48	+101	+100	?	?	?

1.5. taulan agertzen dira atomo gaseoso batzuren afinitate elektronikoak. Orokorrean, periodo batean ikus daiteke afinitate elektronikoak gehitu egiten direla zenbaki atomikoarekin. Konposatu ez-metalikoek dituzte afinitate elektronikorik altuenak, eta metalek baxuenak. Dena den, *metal lurralkalinoen* balioak besteenak baino askoz baxuagoak dira, ioi negatiboa formatzeko sartzen den elektroia np orbital batera doalako, orbital hutsa atomo neutroan. p orbital honetan dagoen elektroiak energia altua du, eta erakarpen gutxi sentitzen du nukleotik. Argi ikusten denez, *halogenoen* afinitate elektronikoak beste elementuenak baino altuagoak dira. Elementu hauetan p balentzi elektroietan

hugune bat dago, eta karga nuklear handiak p elektroiak era oso sendoan erakartzen dituzte.

Alderantziz, *gas nobleetan* balentzi orbitalak beteta daude, eta elektroik bat gehiago sartzen bada, hurrengo kuantu-zenbaki nagusidun orbital batera joan beharko litzateke. Barne-elektroien pantaila-efektu sendoaren ondorioz, gehitutako elektroik honek oso erakarpen gutxi sentituko luke nukleotik, eta beraz gas nobleen afinitate elektronikoak ia zero dira.

Talde bakoitzean, batezbestean, afinitate elektronikoa gutxitu egiten da zenbaki atomikoarekin, ionizazio-energia jaisten den arrazoi berdinagatik. Hala ere, salbuespenak agertzen dira: F eta O atomoek espero daitezkeen baino afinitate elektroniko baxuagoak dituzte, elektroien arteko aldarapen sendoak agertzen direlako.

### 1.6.7. ADIBIDEA

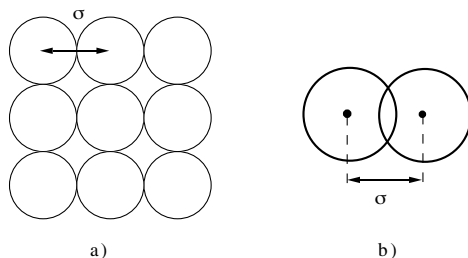
Esan zergatik halogenoen konposatu ionikoetan karga negatibo bakar bat duen ioiak formatzen diren, eta ez gehiagodunak.

*Erantzuna:* VII. Taldeko atomo batean elektroik bat sartzen dugunean, balentzi geruza beteta geratzen da, eta gainerako elektroik bat sartu nahi bagenu, geruza berri batera joan beharko luke. Geruza horretan elektroia nukleotik urrunago egongo litzateke eta beste karga negatiboen aldarapena jasan. Beraz, prozesu hau oso endotermikoa litzateke. Honen ondorio gisa, halogenoen konposatu ionikoetan karga negatibo bakar bat duten ioiak formatzen dira ( $F^-$ ), baina inoiz ere ez karga gehiagodunak ( $F^{2-}$ ).

### 1.6.3. Erradio atomikoak eta erradio ionikoak

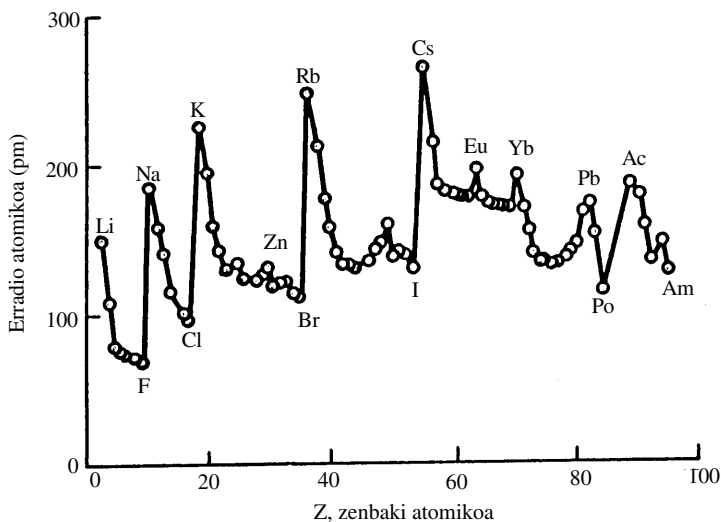
#### (A) Erradio atomikoak

Edozein atomoen hodei elektroniko batek muga zehatzik ez duenez, atomo baten tamainua ezin daiteke espezifikatu era simple eta bakar batez. Dena dela, tamainu atomikoaren neurri onargarri bat bi atomoen arteko hurbiltze-distantzia minimo bezala,  $\sigma$ , kontsidera daiteke. Elementua metala bada, atomoak kristal-sarean egongo dira. Elementu metalikoen atomoen tamainuak ebaluatzeko, X-izpien difrakzioa erabiltzen da kristal metalikoaren nukleoarteko distantzia neurtzeko, eta balio hau 2-ren artean zatituz, erradio atomikoa lor daiteke (ikus 1.17.(a) irudia). Kontutan izan behar da era honetan neurtutako erradioa metalaren kristal-egituraren menpekua izango dela, baina diferentziak ez dira hain inportanteak. Bestalde, elementua ez-metala bada, erradio atomikoa bi atomoen nukleoaren arteko distantziaren erdia bezala har daiteke, atomoak lotura kimiko baten bidez lotuta daudelarik,  $Cl_2$ -aren kasua bezala (ikus 1.17.(b) irudia).



1.17. irudia. Erradio atomikoak neurtzeko bidea: (a) metaletan, erradio atomikoa bi atomo auzokideen arteko distantziaren erdia bezala definitzen da; (b) molekula diatomiko homonuklear bat osatzen duten atomoentzat ( $\text{Cl}_2$ , adibidez), atomoaren erradioa atomoen zentruen arteko distantziaren erdia bezala definitzen da ( $\sigma$ : hurbiltze-distantzia minimoa).

1.18. irudian agertzen dira elementuen erradio atomikoak  $Z$ -ren aurrean. Periodo batean, zenbaki atomikoa gehituz, erradio atomikoa gutxitu egiten dela ikus daiteke. Efektu hau azaltzeko, kontutan izan behar dugu periodo batean, balentzi elektroien kuantu-zenbaki nagusia konstante dela, baina karga nuklearra handitu egiten dela, eta ondorioz balentzi elektroiek erakarpen gehiago sentitzen dutela nukleotik, atomoek txikiagotzeko joera edukiz. Hurrengo periodora pasatuz, balentzi elektroien kuantu-zenbaki nagusia igo egiten da, eta beraz elektroien hauek nukleotik gero eta urrunago aurkitzen dira, bolumen osoa gehituz. Bestalde, talde batean, erradio atomikoa zenbaki atomikoarekin gehitzen da, adibidez, metal alkalinoetan gertatzen den bezala. Erraz uler daitekeenez,  $Z$  handituz talde bakoitzean, geruza desberdinetako elektroiak nukleotik urrunduz doaz, atomoaren bolumena handituz.



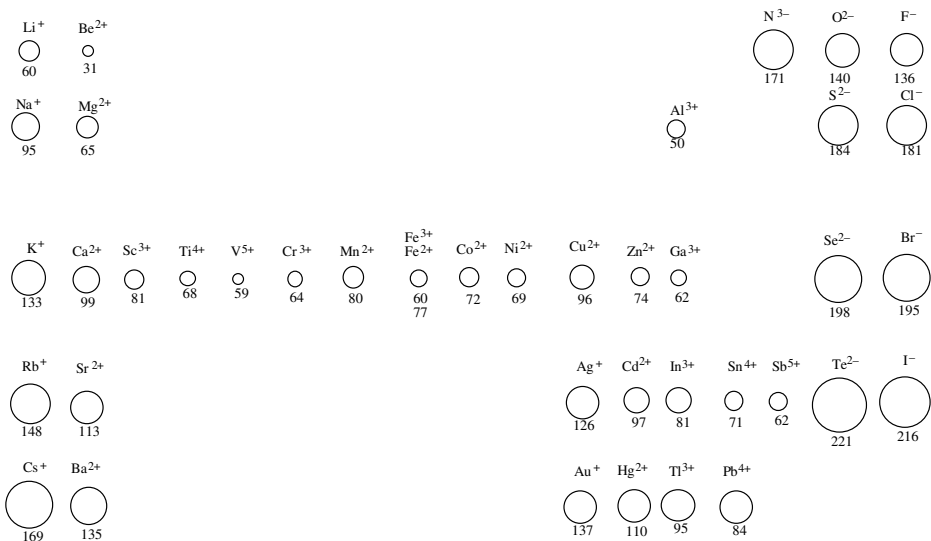
1.18. irudia. Elementuen erradio atomikoaren aldaketa zenbaki atomikoarekin.

## (B) Erradio ionikoak

Propietate kimikoak ulertzeko erradio ionikoa parametro erabilgarriago bat da. Atomoaren kasuan bezala, ioi bakoitza erradio baten bidez adieraz daiteke, ioi baten dentsitate elektronikoa edozein distantziarentzat bere egitura elektronikoa determinatzen duelako.

X-izpien neurketen bidez kristal batean, posible da atomo auzokideen arteko separazioa determinatzea. 1.6. taulan agertzen dira era honetan neurtutako erradioak. Balio hauek ez dute esan nahi distantzia horietatik urrunago hodei elektronikorik ez dagoenik. Euren esanahi kuantitatiboa zerau da: Bi ioi auzokideen erradio ionikoak batzerakoan, ioi horien arteko separazioaren balio egoki bat lortzen dela.

1.6. taula. Elementu familiarren erradio ionikoa, pikometrotan.



Taula Periodikoaren zutabe bakoitzean, erradio ionikoa zenbaki atomikoarekin gehitzen da, joera hau azaltzeko erradio atomikoetan ikusitako arrazoi berdina eman daitekeelarik. Periodo bakoitzean aldaketa azaltzeko, ioi positibo eta negatiboen arteko bereizketa egin behar dugu. Bientzat, erradio ionikoa gutxitu egiten da zenbaki atomikoa gehituz, erradio atomikoaren gutxitzearen arrazoi berdinagatik baina kontutan izan behar dugu antzeko zenbaki atomikoentzat, anioi baten tamainua katioi batena baino askoz handiago dela: katioi bat formatzerakoan elementu neutro batetik, bere tamainua gutxitu egiten da, nukleoak elektroi gutxiago dituelako erakartzeko. Alderantziz, anioi bat formatzerakoan elementu neutro batetik, bere tamainua handitu egiten da, aldarapen elektrostatikoak minimizatzeke.

Trantsizio-elementuen lerro bakoitzean, batezbestean erradio ionikoa gutxiti egiten da. Honen adibide garbi bat elementu lantanidoek erakusten dute. Elementu hauen konfigurazio elektronikokoak  $5s^25p^64f^n6s^2$  eratakoak dira. Lantanido guztiek +3 ioiak formatzen dituzte, bi 6s elektroiei eta 4f elektroiei bat erauzi ondoren. Ioi hauen tamainuak txikitzen doaz zenbaki atomikoa gehituz. Gutxitze hau *kontrakzio lantanido* bezala ezagutzen da.

---

#### 1.6.8. ADIBIDEA

Elektroi-kopuru berdina duten ioi positibo eta negatiboen erradio ionikoak konparatu.

*Erantzuna:* Adibidez,  $\text{Na}^+$  eta  $\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+$  eta  $\text{Cl}^-$  konparatuz, zera ikusten da: ioi negatiboa beti dela handiagoa, ioi negatiboak karga nuklear txikiagoa duelako, eta beraz, hodei elektronikoa hedatuago bat.

---

#### 1.6.9. ADIBIDEA

Karga nuklearra handitzearen efektua eztabaidatu ioi positibo isoelektronikoen erradio ionikoak konparatuz.

*Erantzuna:* Adibidez,  $\text{Al}^{3+}$  ioia  $\text{Mg}^{2+}$  ioia baino txikiagoa da, eta  $\text{Mg}^{2+}$  ioia  $\text{Na}^+$  baino txikiagoa; denek dute  $1s^22s^22p^6$  konfigurazio elektronikoa. Karga nuklearra gehitzerakoan, hodei elektronikoa txikitu egin behar da, erakarpen sendoaren ondorioz.

---

#### 1.6.4. Elektronegatibitatea

Bere elkarrekintza kimikoetan elementu batek elektroiak hartzeko joera gehiago badu galtzeko baino, esaten da elektronegatiboa dela. Komenigarri da elektronegatibitatearen eskala kuantitatibo bat edukitzea, eta agian prozedura sinpleena R.S. Mulliken-ena da: Mulliken-en arabera, elektronegatibitatea ionizazio-energiaren eta afinitate elektronikoren batezbestekoaren proportzionala da. L. Pauling-ek beste eskala bat proposatu du: Pauling-en arabera, A eta B bi atomoen  $X_A$  eta  $X_B$  *elektronegatibitateen arteko diferentzia* ondoko formula honek ematen du:

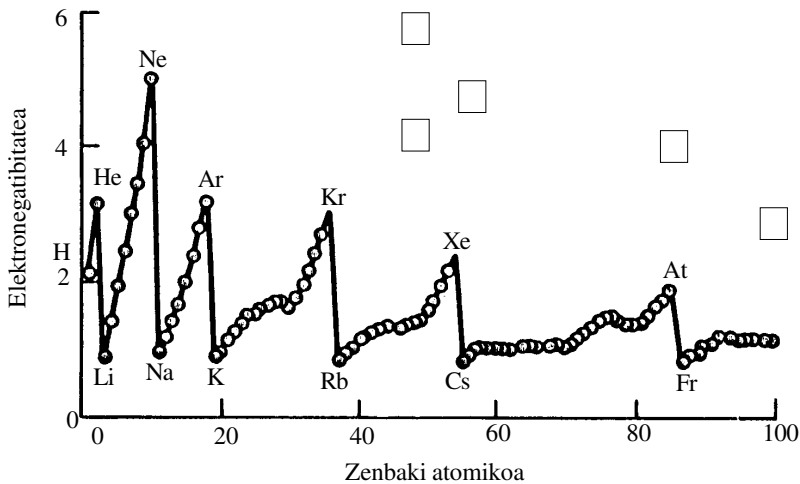
$$|X_{AB} - X_B| = 0,102 \left[ D_{AB} - (D_{AA} D_{BB})^{1/2} \right]^{1/2} \quad (1-13)$$

non  $D_{AB}$ , AB molekula diatomikoaren lotura-energia den,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ -etan, eta  $D_{AA}$  eta  $D_{BB}$  berdin definitzen dira  $A_2$  eta  $B_2$  molekulentzat. (1-13) ekuazioa enpirikoa da, eta bere jatorria ondoko era honetan uler daiteke: elektronegativitate desberdina duten atomoen bidez formatutako loturek sendoagoak izateko joera dute, molekula homonuklearren arteko loturek baino; hau da,  $D_{AB} > (D_{AA}D_{BB})^{1/2}$  da beti. Beraz, molekula polarraren lotura-energiaren gehigarri hau Pauling-ek bi atomoen arteko elektronegativitatearen diferentziaren neurketa bezala hartzen du.

1.19. irudian agertzen dira elementu batzuren elektronegativitateak. H-aren elektronegativitateari 2,2 balioa ematen zaio nahierara. Ondoko joerak argi daude:

- Periodo bakoitzean, elektronegativitateak ezkerretik eskuinera gehitzen dira.
- Zutabe berdinean, elektronegativitateak behetik gora gehitzen dira.

Esan bezala, joera hauek ionizazio-energia eta afinitate elektronikoen batez-bestecko portaeratik datoz.



1.19. irudia. Elementuen elektronegativitatearen aldaketa periodikoa.

## 1.7. TAULA PERIODIKOAREN TALDEEN PROPIETATEAK

Propietate periodikoez gain, aurreko ataletan ikusi dugu nola talde berdineko elementuek antzeko propietate kimiko eta fisikoak erakusten dituzten. Orain, propietate horien aldaketak aztertuko ditugu taula periodikoaren bloke karakteristikoaren arabera.

*s-blokeko elementuak:* bloke honetako elementuek ionizazio-energia baxua dute, eta balentzi elektroiak galtzeko joera. Beraz, E elementuak  $E^+$  ioiak (I. Taldekoa bada) eta  $E^{2+}$  ioiak (II. Taldekoa bada) formatuko ditu. Hau dela eta, metal hauek oso erreaktiboak izango dira. Ionizazio-energia baxuenak Z altuagodun



elementuenak direnez, metalik astunenak (Cs eta Ba) oso erreaktiboak izango dira, besteak baino gehiago. Bloke honetako elementu guztiak (Be izan ezik), konposatu ionikoak formatzen dituzte.

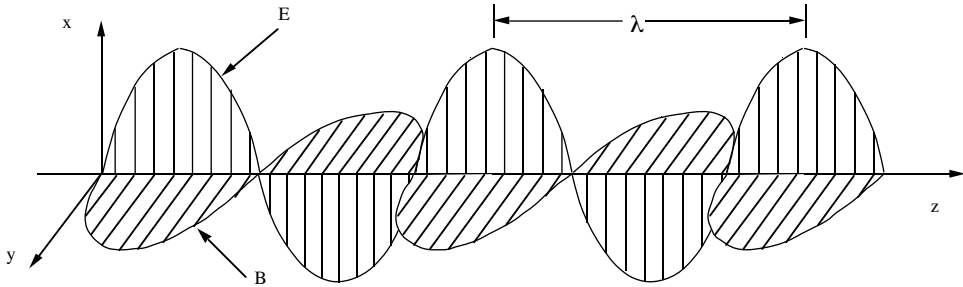
*p-blokeko elementuak:* elementu hauen ionizazio-energiak ez dira s-blokeko elementuenak bezain altuak, eta ez dituzte propietate hain metalikoak erakusten. Talde hauek ezin dira, ordea, “itxiak” bezala kontsideratu, eta elementu batzuk propietate metalikoak erakusten dituzte (talde desberdinen artean agertzen diren antzekotasunak *lotura diagonalak* deitzen dira). IV. Taldean, Pb eta Sn metalak dira, baina ez dira s-blokeko metalak bezain erreaktiboak. p-blokeko eskuineko elementuek (VI. eta VII. taldeak batez ere) afinitate elektroniko altua dute, eta elektroiak erakartzeko joera handia geruza itxidun konposatuak formatzeko. Bloke honetako eskuineko goiko elementuak (O, S, eta halogenoak) ez-metalak dira, eta konposatu ionikoetan agertzen dira.

*d-blokeko elementuak:* talde hauetako elementu guztiak metalak dira. Blokearen ezkerretaranzko elementuek ionizazio-energia baxuagoak dituzte, eta erreaktiboak dira, s blokeko elementuen antzera. Ostera, eskuineko partekoek (Au adibidez), ionizazio-energia altuagoak dituztenez, ez dira oso erreaktiboak, eta p-blokeko metalekin zerikusi gehiago dute. Orokorrean, d-blokeko metalen portaera s eta p-ren artekoa da, hortik “trantsizio-metalak” izena. Beste ezaugarri karakteristiko bat talde hauetan hurrengoa da: hainbat elementuk katioi asko formatzen dituztela, oxidazio-egoera desberdinetan, adibidez,  $\text{Fe}^{2+}$  eta  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$  eta  $\text{Cu}^{2+}$ . Efektu hau katioi horiek formatzeko d-elektroiak erazten direlako gertatuko da, eta prozesu honek s edo p elektroiak erazteko baino energia txikiagoa behar du.

## ***EI ERANSKINA: ERRADIAZIO ELEKTROMAGNETIKOA***

Maxwell-en teoria elektromagnetikoaren arabera, argia, edo, orokorrago esanda, erradiazio elektromagnetikoa, uhin bat da, hau da, uhin elektromagnetikoa. Aurreratu hau 1887. urtean Hertz-ek baieztatu zuen esperimentalki.

Uhin elektromagnetikoak eremu elektriko (E) eta eremu magnetiko (B) oszilakorrez daude osotuta. E eta B bektoreak perpendikularrak dira elkarri, eta baita uhinaren propagazio-direkzioari, E1.1. irudian agertzen den bezala. Eremu elektrikoaren (edo magnetikoaren) balio maximoa  $x$  ardatzean *uhinaren amplitudea* da.



E1.1. irudia. Uhin elektromagnetiko baten E eta B eremuak perpendikularrak dira euren artean (x eta y) eta baita hedapen-direkzioari (z).

Uhin hauen **uhin-luzera** ( $\lambda$ ) ondoz-ondoko maximoen arteko distantzia da. Esaten da ondoz-ondoko bi maximoen artean dagoen uhin-zatia ziklo bat dela. Honen arabera, uhinaren **frekuentzia** ( $\nu$ ) puntu batetik denbora unitateko pasatzen den ziklo-kopurua da. Bi magnitude hauek ondoko eran daude lotuta:

$$\lambda\nu = c \quad (\text{E1-1})$$

non c argiaren abiadura den,  $2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  hutsean, hain zuzen.

Argiarentzat erabilitako uhin-luzera-unitaterik arruntenak ondoko hauek dira: *angstrom* ( $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), *mikrometro* ( $1\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ ) eta *nanometro* ( $1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Oso uhin-luzera txikiak dira, beraz.

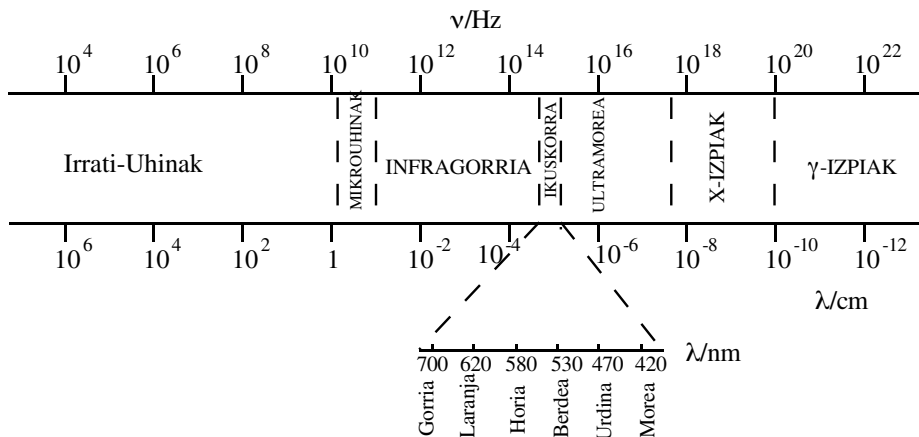
Frekuentzia-unitateak, bestalde, ondoko hauek dira: *hertz* ( $1\text{Hz} = 1\text{s}^{-1}$ ) eta bere multiploak: *kilohertz* ( $1\text{kHz} = 10^3 \text{ Hz}$ ), *megahertz* ( $1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$ ) eta *gigahertz* ( $1\text{GHz} = 10^9 \text{ Hz}$ ).

Uhin baten **uhin-zenbakia** ( $\sigma$ ) bere uhin-luzeraren alderantzizkoa da:

$$\sigma = 1/\lambda \quad (\text{E1-2})$$

Normalean,  $\sigma \text{ cm}^{-1}$ -etan adierazten da.

E1.2. irudian **espektro elektromagnetikoa** adierazten da, hau da, uhin elektromagnetikoen frekuentzia eta uhin-luzera-tarteak. Komenientziagatik, espektro elektromagnetikoa hainbat eremutan banatzen da. Energiarik baxuena duten uhin elektromagnetikoak *irradi-uhinak* dira, ondoren *mikrouhinak* eta *eremu infragorria* etorriz. Gero, frekuentzia-tarte estu batean, *eremu ikuskorra* dator, giza begiek ikus dezakeen bakarra, eta gutxi gora-behera 700-400 nm tartean hedatzen da. Energia altuagodun uhinak (uhin-luzera txikiagodunak) *argi ultramorea*, *X-* eta  *$\gamma$ -izpiak* dira.



E1.2. irudia. Uhin elektromagnetikoen frekuentzia desberdinak, edo espektro elektromagnetikoa. Ohartu giza begiek ikus dezaketen tartea oso estua dela. Eskala logaritmikoa da.

Uhin bat espazioan eta denboran hedatzen da, eta anplitudea  $x$  ardatzean duen eta  $z$  direkzioan hedatzen den eremu elektriko baten balioa, uhin laun batentzat, ondoko ekuazio honek ematen du:

$$E_x = E_{x,0} \cos [2\pi(ct - x)/\lambda] \quad (\text{E1-3})$$

non  $E_{x,0}$  uhinaren anplitudea edo jatorriarekiko desplazamendu maximoa den. Sarritan, E1-3 ekuazioa ondoko era honetan idazten da:

$$E_x = E_{x,0} \cos (\omega t - kx),$$

non  $\omega = 2\pi c/\lambda$  eta  $k = 2\pi/\lambda$  diren;  $k$  uhinaren momentua deitzen da.

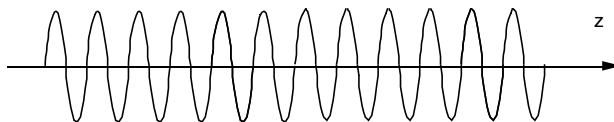
Argiak, edozein uhin bezala, energia garraiatzen du propagazio-direkzioan. Ikus daiteke uhin elektromagnetikoaren kasuan, energi dentsitatea  $(E_{x,0})^2$  -ren proportzionala dela, hau da, anplitudearen proportzionala da, eta ez frekuentziarena.

Uhin-luzera definitu bat duen uhin batek, E1-3 ekuazioaren arabera, hedapen infinitua du espazioan eta denboran, hau da, ez du hasierarik ez eta amaierarik (ikus E1.3.(a) irudia). Beraz, ezin da uhin hori lekutu espazioaren eremu mugatu batean. Kotsideratu, alderantziz, ondoko uhin konposatu hau:

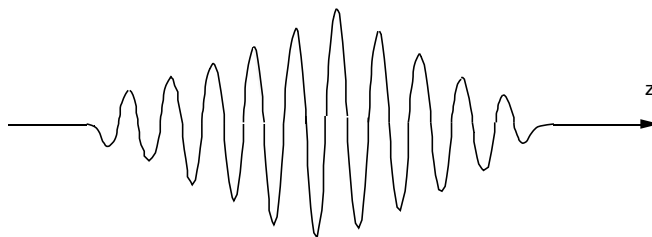
$$E_x = \sum_i E_{x,0,i} \cos [2\pi(ct - x) / \lambda_i] \quad (\text{E1-4})$$

Ekuazio honetan, uhin-luzera askoz konposatutako uhin bat formatu dugu. E1.3.(b) irudian agertzen da uhin horren hedapena espazioan. Ikus daitekeenez, uhina

espazioaren eremu txiki batean kokatzen da orain, eta hortik kanpo ez da existitzen. Zenbat eta uhin gehiago batu, orduan eta hedapen txikiago espazioan.



(a)



(b)

E1.3. irudia. (a) Frekuentzia bakarreko uhin baten “argazkia” t konkretu batean: Uhina etengabe dago hedatuta espazioan; (b) berdin, frekuentzia askotako uhinez konposatutako uhin batentzat: hemen uhina espazioaren tarte txiki batean hedatzen da bakarrik (uhin-trena).

Ikusitako hau argiaren irudi klasikoa da. Baina 1905ean Einstein-ek ondokoa proposatu zuen: argia eta materiaren arteko elkarrekintza hobeto uler daitekeela argiak partikula-propietateak ere badituela suposatuz. Ikus 1.2 atala eztabaida osoago batentzat.

## 2. LOTURA KIMIKOA (I) OINARRIZKO KONTZEPTUAK

2.0. SARRERA .....	61
2.1. LOTURA IONIKOA .....	62
2.2. LOTURA KOBALENTEAREN AZALPENA: BALENTZI LOTURAREN METODOA .....	64
2.3. BALENTZI ELEKTROIAK, LEWIS-EN ELEKTROI-PUNTU SINBOLOAK ETA ZORTZIKOTEAREN ARAUA .....	66
2.4. MOLEKULEN GEOMETRIA: BGEBA METODOA .....	70
2.5. ORBITAL HIBRIDOAK .....	75
2.6. LOTURA ANIZKOITZAK .....	79
2.7. LOTURA DESLEKUTUAK: ERRESONANTZIA .....	82
2.8. LOTURAREN POLARITATEA .....	84
2.9. LOTURA KIMIKOAREN PARAMETROAK .....	88



## 2.0. SARRERA

Atomoen egitura estudiatu ondoren, hurrengo problema atomo hauek molekularak formatzeko nola elkartzen diren jakitea da, lotura kimikoen bidez. Berriro mekanika kuantikoa da tresna egokia problema aztertzeko. Lotura kimikoaren edozein teoriak hiru ezaugarri nagusi azaldu behar ditu: (a) molekuletan parte hartzen duten atomoen *proporzioak*; (b) molekularen *geometria*; (c) molekularen *energia*. Azken ezaugarri hau oso inportantea da, zeren, azken finean, molekulan atomoak proporzio konkretuetan eta geometria partikular batean jartzen baitira, energia minimizatzen.

Hainbat lotura-mota daude. Beraien arteko mugak ez dira garbiak sarritan, eta lotura errealak forma desberdinen arteko batezbestekoak dira. Estudioa sinplifikatzeko muga-kasu ideal batzu kontsideratzen dira:

**Lotura ionikoa:** hemen atomo batzuek beste batzuei elektroioak ematen dizkiete, eta ioiak formatzen dira, haien artean elkarrekintza elektrostatiakoak sortuz. Hemen ez dago molekularik zentzu estu batean, ioiak baizik, eta normalean ioi hauek kristal-sareetan aurkitzen dira. Lotura ionikoari buruzko sarrera bat egingo dugu kapitulu honetan, gas-faseko ioien arteko elkarrekintzak deskribatuz. Baina konposatu ionikoak egoera solidoko kristal-sareetan direnez egonkorrenak, 5. kapituluaz aztertuko da gai hau sakonago, egoera solidoa deskribatzerakoan.

**Lotura kobalentea:** elektroioak molekularen atomoen artean konpartitzen dira; konpartitze honek molekularen energia jaisten du, eta lotura sortzen du. Kasu honetan molekula oso definituak formatzen dira, geometria konkretu batekin. Hauxe izango da kapitulu honetan eta hurrengoan zabalen tratatuko dugun lotura-mota, konposatu kimikoetan inportanteena delako, eta kontzeptualki zailena ulertzen.

**Lotura metalikoa:** metal puruetan agertzen den lotura azaltzen du, atomo metalikoak kristal-sareetan lotuta mantentzen duen lotura izanik. Berriro gai honi buruzko deskribapena 5. kapitulurako lagako dugu, ia metal guztiak solidoak direlako, eta hau egoera solidoan agertzen den lotura delako.

**Molekulen arteko indarrak:** lotura intramolekularrak molekula barnekoak dira (lotura kobalentea, adibidez). Molekulen arteko indarrak, aldiz, intermolekularrak dira, eta molekula desberdinen artean gertatzen dira. Indar hauek besteak baino askoz ahulagoak dira, eta gas errealean edo likidoetan agertzen dira. Leku garrantzitsua betetzen dute Kimika eta Biologian; adibidez, hidrogeno-lotura indar hauen ondorioz sortzen da.

Molekulen tratamendu oso eta zuzen bat egiteko, mekanika kuantikoan oinarritu behar gara. Baina zailtasun matematiko asko agertzen dira mekanika kuantikoa molekulei aplikatzerakoan, liburu honetan azaltzeko. Hau dela eta, kimikariek lotura kimikoa deskribatzeko kontzeptu enpiriko asko sartu dituzte, interpretazio sinplekunak. Guk kapitulu honetan kontzeptu enpiriko hauek aurkeztuko ditugu lehen, adibidez zortzikotearen araua, hibridazioa, lotura bikoitz eta hirukoitza, ..., bere erabilgarritasun eta mugak aztertuz, zentzu kritiko batez. Hurrengo kapituluan mekanika kuantikoaren deskribapen abstraktuagora joko dugu berriro, orbital molekularren metodora hain zuzen, baina hau ere era kualitatibo batean bakarrik. Metodo hau (guk erabiliko dugun baino era kuantitatiboagoan) da gaur egun gehienbat erabiltzen dena loturari buruzko emaitza zehatzak lortzeko; adibidez, orbital molekularren energiak kalkula daitezke, eta hauetatik lotura-energiak. Metodo honen emaitzak eta kapitulu honen kontzeptu enpirikoen arteko konparaketa egingo dugu, ikusteko funtsean haien artean nola kontraesan handirik ez dagoen.

### ***Historia apur bat***

Lotura kimikoari buruzko lehen ideiak mekanika kuantikoaren garapena baino askoz lehenagokoak dira. XIX. mendean, lehen aurkikuntza elektrikoak eragin handia izan zuten lotura kimikoari buruzko ideiak finkatzeko. Hain zuzen ere, 1812an, Berzelius-ek ondoko hau proposatu zuen: konbinazio kimiko guztiak erakarpen elektrostatikoen ondorio bat zirela. Bi eratako konposatuak zeudela ikusten zen: *konposatu polarrak* (NaCl adibidez) ioi positibo eta negatiboz formatutako egiturak ziren, erakarpen coulombiarrez lotuta; *konposatu ez-polarren* (adibidez, CH<sub>4</sub>) lotura kimikoaren izaera ez zen, ostera, ulertzen. Bi kategoria hauen artean bitarteko konposatuak ere agertzen ziren. Izan ere, lotura ionikoa da erarik sinpleenean uler daitekeena, baina lotura kobalentearen izaera ez zen ondo ulertu mekanika kuantikoaren kontzeptuak ondo garatu ziren arte. Beraz, lotura ionikoari buruzko ideia batzuk emango ditugu lehen.

### **2.1. LOTURA IONIKOA**

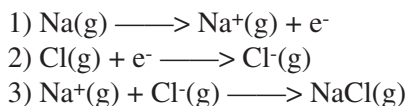
Lotura-mota hau da erarik sinpleenean uler daitekeena. Hemen elektronegatibitate oso desberdina duten bi atomo elkartzen dira, A eta B, eta atomorik elektronegatiboena (A, adibidez) joera sendoa du beste atomoaren elektroia erakartzeko, eta B atomoak lagundu egiten dio prozesu horretan, berak elektroia oso erraz ematen dituelako. Era honetan bi ioi formatzen dira, A<sup>n-</sup> eta B<sup>n+</sup>, eta haien arteko lotura erakarpen elektrostatikoko sinple baten bidez uler daiteke. Adibide bat NaCl espezieak ematen du. Kloro-atomoa oso elektronegatiboa da eta sodioaren azken geruzako elektroia erakartzeko joera du, Na<sup>+</sup> eta Cl<sup>-</sup> ioiak formatuz. Hala ere, molekula soil hau gas-fasean existitzen da bakarrik. Egoera solidoan ez da molekula bakarra formatzen, ioiak hirudi-



mentsiotako kristal-sare batean elkartu baizik, hauxe baita ordenamendurik egonkorrena.

### *Lotura ionikoaren energiaren kalkulua gas-faseko ioien artean*

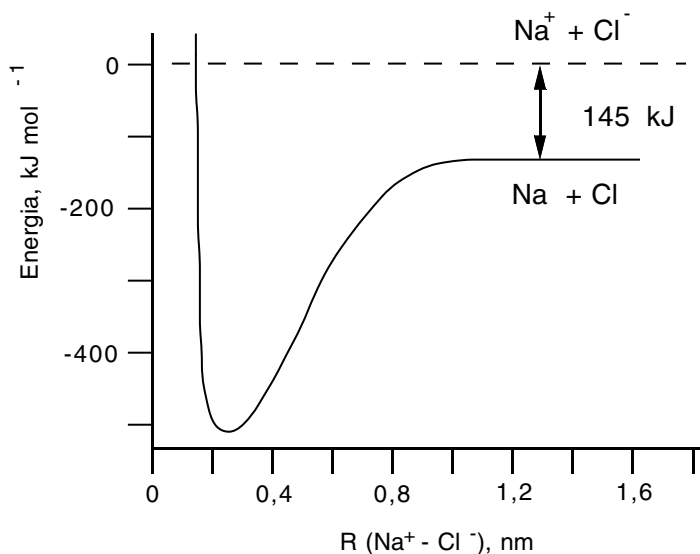
Lotura honen indarra indar coulombiarren proportzionala izango da. Molekula gaseoso bat formatzeko lotura-energia kalkulatu dugu orain. NaCl molekula bat gas-fasean existitzen bada, gas-faseko Na atomoak eta Cl-atomo bereiztuak baino egonkorrago dela esan nahi du honek. Molekula horren formazioa hiru etapatan bana daiteke:



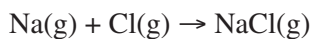
Lehen etapa gertatzeko behar den energia sodioaren ionizazio-energia da, 494 kJ.mol<sup>-1</sup> hain zuzen, eta prozesu endotermikoa da. Bigarren etaparen energia-aldaketa kloroaren afinitate elektronikoa da, bere balioa 349 kJ.mol<sup>-1</sup> izanik, eta prozesu exotermikoa da. Hirugarren etaparen energia ioien arteko indar coulombiarra izango da:

$$U = \frac{Q_{\text{Na}^+} Q_{\text{Cl}^-}}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)}}$$

Ikus daitekeenez, erakarpen hau R bi ioien arteko distantziaren menpekota da: ioien arteko distantzia oso altua bada, erakarpena txikia izango da (praktikan zero, distantzia oso handia bada). Bestalde, bi ioiak gehiegi hurbiltzen badira, azkenean nukleoaren arteko aldarapenak nagusituko dira. Aldarapen-indarrak ez dira coulombiarrak, eta  $Be^{-R/a}$  forma dute, B eta a konstante batzuk izanik. Beraz, bi ioien arteko energia potentzial osoa  $U_T = U + Be^{-R/a}$  bezala adieraz daiteke, U goiko formulako erakarpen coulombiarra izanik. Energia potentzial osoaren menpekotasuna R-arekiko 2.1. irudian agertzen da. Distantzia konkretu baterako, aldarapen eta erakarpen-indarrak orekatu egingo dira eta energia potentzial osoa minimoa izango da. Na<sup>+</sup> eta Cl<sup>-</sup> ioientzat, 2.1. iruditik ikus daiteke balio hori R = 0,25 nm dela; U-ren balioa R honentzat -480 kJ.mol<sup>-1</sup> da, eta bi ioiak gas fasean elkartzen direnean askatzen den energia da. Prozesu guztiaren energi aldaketa, beraz, +494-349-480 = -335 kJ.mol<sup>-1</sup> izango da, eta prozesu osoa exotermikoa da:



2.1. irudia. NaCl-aren energia potentziala nukleoarteko distantziaren aurrean, erakarpen- eta aldarapen-efektuak kontsideratuz.



Ondorio bezala, esan daiteke gas fasean NaCl molekula Na eta Cl atomoak baino askoz egonkorrago izango dela.

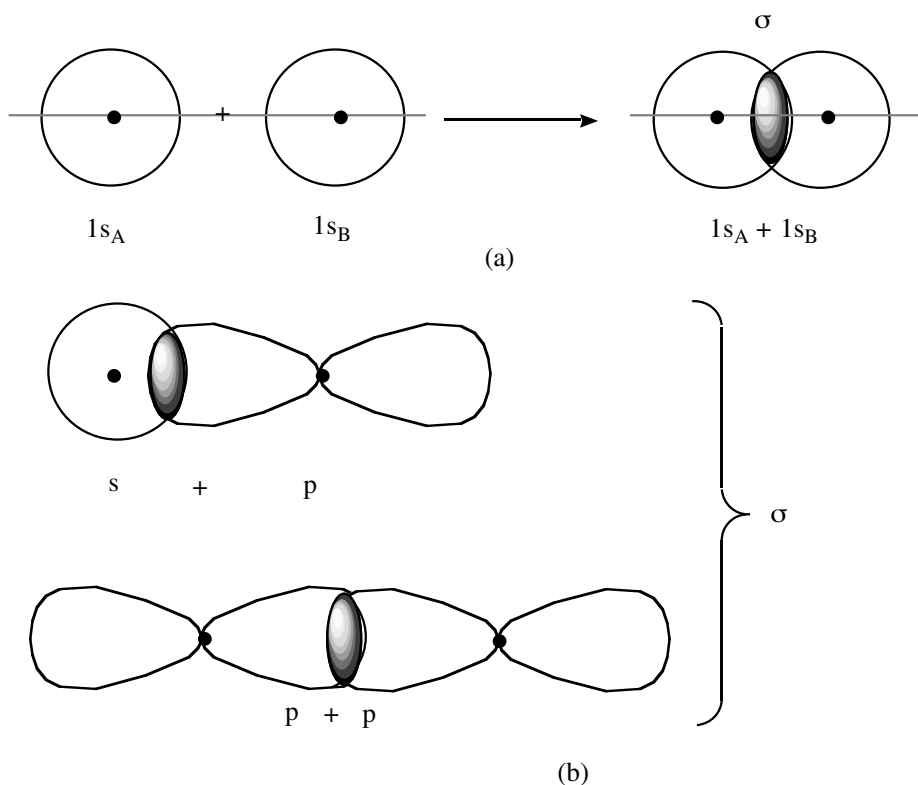
Fase solidoan ez da molekula bakar bat egongo, asko baizik, kristal-sare batean, eta ioi guzti hauen arteko erakarpen totalak determinatuko du lotura-indarra. Puntu hau 5. kapituluaren tratatuko da zabalago, egoera solidoa aztertzerakoan.

## 2.2. LOTURA KOBALENTEAREN AZALPENA: BALENTZI LOTURAREN METODOA

Lotura ionikoan ikusi bezala, energi jaiskera inportantea gertatzen da elektronegatibitate oso diferentetun bi atomo elkartzen direnean. Baina elektronegatibitateak antzekoak direnean, honelako elektroien transferentziak ez dira gertatzen. Hala ere, molekula hauek existitu egiten dira:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , ... . Zelan azal daiteke atomoen arteko lotura hau?

1916an, Lewis-ek konposatu hauei buruzko azalpen kualitatibo bat eman zuen, oraindik mekanika kuantikoaren ideiak garatu aurretik. Lewis-en arabera,

**lotura kobalente** bat bi atomoen arteko elektroï-bikote bat konpartituz sortzen da. Lewis-en ustez, bi elektroï horiek nukleoak erakar ditzakete. Dena den, Lewis-ek ez zekien zergatik lotura bi elektroïren bidez formatzen zen, eta ez beste kopuru baten bidez. Mekanika kuantikoaren garapenera arte galdera hau erantzunik gabe geratu zen. Baina gaur egun, esan dezakegu lotura kimikoaren eredurik sinpleenaren arabera, ondoko bi baldintza hauek bete behar direla bi atomo elkartzuz molekula bat formatzeko:



2.2. irudia.(a)  $1s$  orbital atomikoen arteko estalketa,  $H_2$  molekula formatzeko  $\sigma$  orbital batean. (b)  $s + p$  eta  $p + p$  orbital atomikoen arteko estalketa,  $\sigma$  orbital bat emateko.  $\sigma$  orbitalen ezaugarria zera da: dentsitate elektroniko maximoa nukleoarteko ardatzean kokatzen dela.

1) *Bi atomoen artean loturarik sendoena formatzeko, bi atomoen orbital atomikoen arteko estalketa, maximoa gertatu behar da.* Adibidez, bi H atomo bere s orbitaletan hurbiltzen badira nahikoa distantzia txikira, haien orbitalek espazioaren eremu berdina beteko dute partzialki, eta lotura sortuko da. Prozesu hau 2.2.(a) irudian agertzen da. Bi s orbitalen kasuan, estalketa maximoa orbital hauen edozein direkzioan gertatzen da, esferikoak direlako. Bestalde, s eta p edo p

eta p orbitalen arteko estalketan, orbitalak orientazio konkretuetan jarri behar dira estalketa maximoa lortzeko. Adibidez, bi  $p_z$  orbitalen artean estalketa maximoa lortzeko, orbitalak z direkzioan lerrotatu behar dira (ikus 2.2.(b) irudia). Estalketa maximo edo elektroï-dentsitate maximo hau nukleoarteko ardatzean kokatzen bada,  **$\sigma$  lotura** bat (edo  $\sigma$  orbital bat) formatu dela esaten da. Eredu honen arabera, bi elektroïren konpartitzeak sistemaren energia elektostatikoa jaisten du, eta formatutako molekula bi atomo soilak baino egonkorragoa da.

2) *Pauli-ren printzipioaren arabera, elkar estaltzen duten orbitaletan, bi elektroï egon daitezke gehienez, eta hauek alderantzizko spinarekin jarriko dira.* Efektu hau efektu kuantiko hutsa da, eta atomoetan aplikatzen zenaren berdina. Honela, bi elektroïren artean aldarapen-ingar “kuantiko” bat dago, eta aldarapen hau minimizatzeke, elektroïak alderantzizko norantza duen spinarekin jarriko dira.

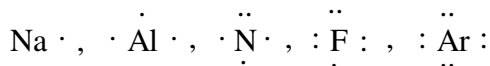
Eskema sinple honen arabera, nukleo biek bi elektroïak erakartzen dituzte; elektroïak bi nukleoaren artean konpartitzen dira eta lotura kobalentea sortzen da. Ikus daitekeenez, Lewis-en ideia intuitiboak ez zeuden azalpen honetatik hain urrun. Eredu hau **balentzi loturaren teoria** deitzen da, eta bere izenak dioenez, atomo bakoitzaren balentzi elektroïak, hau da, kanpoko geruzakoak, erabiltzen dira loturaren formazioan.

Jarritako adibidean, lotura bat elektroï-bikote *bat* konpartitzearen ondoren sortu da, **lotura sinple** delakoa sortuz, baina lotura bat *bi* elektroï-bikoteraren konpartitzetik ere sor daiteke, **lotura bikoitza** formatuz, edo *hiru* elektroï-bikoterekin, **lotura hirukoitza** delakoa. Lotura-mota hauen ezaugarriak 2.6 atalean azalduko dira zabalago.

### 2.3. **BALENTZI ELEKTROIAK, LEWIS-EN ELEKTROI-PUNTU SINBOLOAK ETA ZORTZIKOTEAREN ARAUA**

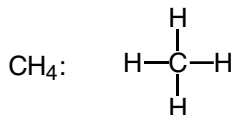
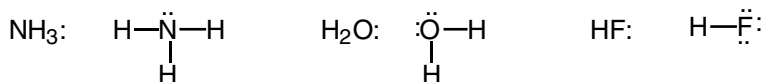
Esandakoaren arabera, balentzi elektroïak atomo batean elektroï kanpokoena dira, eta lotura kimikoetan parte hartzen dutenak. Hona hemen atomo batzuren balentzi elektroïak: Na:  $3s^1$ ; Si:  $3s^2 3p^2$ ; Ti:  $4s^2 3d^2$ . Ikus daitekeenez, elementu bakoitzaren balentzi elektroïen kopurua taula periodikoko taldearen zenbakiaren berdina da. Propietate hau talde bakoitzaren propietateen antzekotasunaren ondorio bat da.

Oinarritzko taldeetako elementuen balentzi elektroïen antolaketari buruzko asmakizun bat egiteko, **Lewis-en elektroï-puntu sinboloak** erabiltzen dira (G.N. Lewis, 1916). Idazkera honetan, nukleo bakoitzaren sinboloaren inguruan balentzi elektroïak puntuen bidez irudikatzen dira, ondoko adibideen arabera, Na, Al, N, F eta Ar-arentzat:



Idazkera hau lotura kobalentea adierazteko erabil daiteke, arau enpiriko baten laguntzaz, **zortzikotearen araua** hain zuzen; zortzikotearen arauak dioenez, edozein atomok, H-ak izan ezik, 8 elektroiz inguratzeko joera du, loturen formazioaren bitartez. Hurrengo era honetan arrazona daiteke arau enpiriko honen zergatia: jakina denez, He-a izan ezik, gas noble guztiek 8 balentzi elektroiz dituzte, beren geruza elektronikoak beteta dauzkatelarik. Gas hauek oso egonkorak dira, eta ez dute erreakzionatzeko joerarik. Honen arabera, atomo guztiek 8 elektroiz inguratuta geratzeko joera dute, egonkor bihurtzeko, hurbilengo gas noblearen konfigurazioa lortuz. Beraz, atomoek, konpartitzearen bitartez, parekatu gabeko elektroien kopuru berdineko elektroiak hartzeko joera izango dute.

Lotura adierazteko aurreko bi kontzeptuak kontuan izanik, loturako elektroibikoteak lerroen bitartez idazten dira, eta bikote bakartiak (hau da, loturan parte hartzen ez dutenak, baina kanpoko geruzakoak), puntuen bidez. Hona hemen adibide batzuk:



Esan beharra dago irudi hauek loturak zeintzu atomoren artean gertatzen diren jakiteko balio dutela, eta bikote bakartiak zein atomotan dauden jakiteko, baina ez dute inolaz ere molekulen geometria erreala adierazten. Beraz, lotura era simple batean adierazteko bide bat dira bakarrik.

### ***Lewis-en egiturak idazteko arauak***

Lewis-en egiturak erabilgarriak dira egitura molekularra aurreratu lagundu dezaketelako, hau da, atomoen posizio erlatiboak espazioan. Ondoko arauak erabil daitezke molekulen Lewis-en egiturak idazteko:

1.- Erabaki zein den atomo zentrala. Normalean elektronegativitate baxuena duen atomoa izango da. Bestak atomo terminalak izango dira.

2.- Aurkitu molekula osoaren balentzi elektroi guztiak, atomo bakoitzaren balentzi elektroiak batuz. Hidrogeno-atomo bakoitzak elektroi bat ematen du. Talde nagusietako elementu bakoitzak bere taldearen zenbaki berdineko elektroi-kopurua ematen du.

3.- Ondoren, lotura bakoitza adierazteko, bi elektroi erabili.

4.- Geratzen diren elektroiak atomoetan jarri, elektroi bakartiak bezala, zortzikotearen araua bete arte. Atomo bakoitza ez badago 4 elektroi-bikotez inguraturik, erabili bikote bakartiak lotura bikoitzak edo hirukoitzak formatzeko, batez ere C, N, S eta O-an.

Aurreko arau guztiak bete arren, lortutako egitura ez da halabeharrez erreala izango; bakarrik molekularen elektroiei buruzko antolaketa arrazonagarri bat emango digu. Egitura fidagarriago bat lortzeko, kalkulu mekanokuantikoak edo saiakuntzak burutu beharko dira.

---

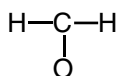
### 2.3.1. ADIBIDEA

a) Irudikatu  $\text{H}_2\text{CO}$ -aren Lewis-en egitura.

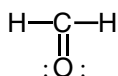
*Erantzuna:* Goian emandako arauak jarraituz: 1) Atomo zentrala elektronegati-bitate baxuena duena izango da, H-a izan ezik: karbono-atomoa.

2) Balentzi elektroi guztiak:  $2(\text{H}) + 4(\text{C}) + 6(\text{O}) = 12$ .

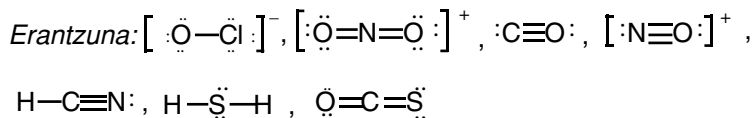
3) Lotura sinpleak erabili atomoak lotzeko: 6 balentzi elektroiren bidez egin daiteke hemen:



4) Geratzen diren balentzi elektroiak, sei kasu honetan, O-aren zein C-aren gainean jar daitezke, baina era honetan ez da zortzikotearen araua betetzen. Beraz, lotura bikoitza formatuko dugu C eta O-aren artean, geratzen diren lau elektroiak oxigenoan jarriz elektroi bikote bakartiak bezala:



b) Irudikatu ondoko konposatu hauen Lewis-en elektroi-puntu egiturak:  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{OCS}$ .



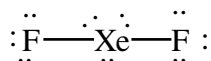
### Zortzikotearen arauaren salbuespenak

Zortzikotearen araua askotan ez dute jarraitzen 2. periodokoak ez diren elementuek, eta bere erabilpena murriztu egiten da. Adibidez, fosforoak bi kloruro formatzen ditu:  $\text{PCl}_3$  eta  $\text{PCl}_5$ . Azken honetan, fosforoa 10 elektroiz inguratuta dago. Zelan uler daiteke hau? Fosforoaren balentzi elektroien konfigurazio elektronikoa  $3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$  da, baina d orbitalen energia ez da p orbitalena baino askoz altuagoa, eta orbital hauek erabil daitezke balentzi orbitalak bezala:  $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^1$ , **balentzi hedatuaren konposatuak** formatuz. Beste salbuespen bat  $\text{BeH}_2$ -arena da: H eta B atomoek ezin dira 8 elektroiz inguratu. H-ak bi elektroio jar ditzake balentzi geruzan, eta bi elektroio konpartitzen ditu bakarrik. Honen ondorioz,  $\text{BeH}_2$ -an lau balentzi elektroio bakarrik daude Be atomoaren inguruan.

### 2.3.2. ADIBIDEA

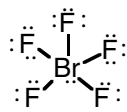
$\text{XeF}_2$  eta  $\text{BrF}_5$  molekulek ez dute zortzikotearen araua jarraitzen. Idatzi bere Lewis-en egiturak eta azaldu molekula hauen formazioaren zergatia.

*Erantzuna:* (a)  $\text{XeF}_2$ : Lewis-en egitura idazteko, Xe izango da atomo zentrala, eta balentzi elektroio guztiak kalkulatzeko, F-ak zazpi izango ditu (VII taldearen zenbakia), eta Xe-arentzat azken geruzako zortziak erabil daitezkeela suposatu beharko dugu (VIII taldearen zenbakia), guztira 22 balentzi elektroio izanez:



Hemen ikusten denez, Xe-atomoa 10 elektroiz inguratuta dago. Portaera hau ondoko era honetan arrazona daiteke: Xe-aren konfigurazio elektronikoa  $\text{KLM}4s^2 4p^6 5s^2 5p^6$  da, eta Xe-aren azken geruzako elektroioak erabiltzen dira loturak formatzeko (5s eta 5p elektroioak), normalean erabili ez arren.

(b)  $\text{BrF}_5$ : Lewis-en egitura:



Hemen Br atomoa 12 elektroiz inguratuta dago. Br-aren konfigurazio elektronikoa  $KLM4s^24p^5$  da, baina orbital atomikoen energiak kontutan hartuz, ikus daiteke Br-aren 4d elektroiak ez daudela oso urrun energian, eta loturan parte har dezakete, balentzi konfigurazioa ondoko era honetan geratuz:  $KLM4s^24p^34d^2$ . Beraz, beste bost elektroik sar daitezke bete gabeko orbital hauetan.

Zortzikotearen araua sarritan baliagarria da, bide erraz bat ematen duelako molekula inguruko elektroien antolaketa deskribatzeko printzipio sinpleen bidez, baina, ikusi bezala, ezin da diskriminaziorik gabe erabili, hutsezinezko araua balitz bezala. Zortzikotearen araua abiapuntu bezala har daiteke, gero hemendik aurrera eredu finago baten beharra egon daitekeelako.

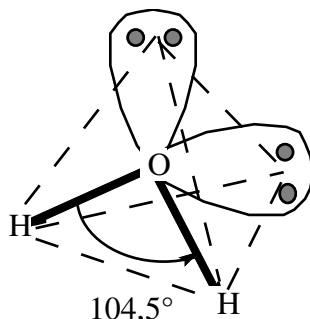
#### 2.4. MOLEKULEN GEOMETRIA: BGEBA METODOA

Lewis-en egiturak eta zortzikotearen arauak lagundu dezakete molekulen geometria deskribatzen, abiapuntu bezala. Geometria molekularren determinazio zehatza, ostera, kalkulu luze askoren ondoren edo saiakuntzetatik lor daiteke bakarrik. Hala ere, gauzak errazteko, badago metodo bat, **balentzi geruzako elektroik-bikoteen arteko aldarapen metodoa (BGEBA)**, bide sinple bat eta nahiko zehatza ematen duena molekulen formak auresateko. Azal dezagun metodo hau.

**BGEBA-ren oinarri fisikoa:** BGEBA metodoaren arabera, geometria molekularren atomo zentralaren inguruan dagoen balentzi elektroien bikote-kopuruak determinatzen du. Bere oinarri fisikoa hurrengoa da: *elektroi-bikoteak antolatzen dira aldarapen elektrostatikoak eta Pauli-ren aldarapenak minimizatzen diren eran*. Kotsidera dezagun, adibide bezala,  $H_2O$  molekula. Lewis-en elektroik-puntu formula  $H-\ddot{O}-H$  da. Oxigenoa da atomo zentrala, eta lau elektroik bikotez dago inguraturik. Hauetatik, bi bikote lokarriak dira, eta beste bi bikote lotzaile dira. Aldarapen elektrostatikoaren eta spin berdineko elektroien arteko Pauli-ren aldarapenen ondorioz, aldarapen sendoak daude bikote guztien artean. Geometria egonkorrena lortzeko, lau bikoteak bata bestetik ahalik eta urrunen kokatuko dira espazioan. Kasu honetan, geometria egonkorrena bikote bakoitzak tetraedro baten erpinera apuntatzen duenean lortzen da (ikus 2.3. irudia). Jakina denez, lotura-angelu tetraedrikoa  $109,5^\circ$  da, eta hortaz espero daiteke  $H_2O$  molekula bihurtua izatea, lotura-angelua  $109,5^\circ$  izanik. Baina angelu esperimentalak  $104,5^\circ$  da, ostera. Zergatik diferentzia txiki hori? Apur bat urrunago joanik, kontura gaitezke ur-molekularren elektroik-bikote lotzaileak eta bakartiak ez direla guztiz baliokideak. Lehenengoez bi nukleoek erakarpena jasaten dute (O eta H), baina bigarrenek bakarrik O nukleoaren erakarpena jasaten dute. Beraz, suposa daiteke elektroik-bikote bakartiak gehiago sakabanatzen direla molekulan zehar, lotzaileak baino. Hori dela eta, elektroik-bikote bakarti hauek aldarapen sendoagoak



sortzen dituzte lotzaileak baino, eta elektroik bikote bakarti biek beste lotzaileak “sakatu” egiten dituzte gehiago, eta  $109,5^\circ$  angelua zerbait laburtuko da. Era honetan azal daiteke  $104,5^\circ$  angelua.



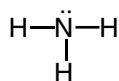
2.3. irudia. Balentzi elektroikak eta bikote bakartiak  $\text{H}_2\text{O}$ -molekulan. Bikote bakartien aldarapenaren eraginez, bi H atomoen arteko lotura-angelua ez da tetradrikoa, zerbait baxuago baizik.

---

#### 2.4.1. ADIBIDEA

Aurrean amoniako molekularen geometria BGEBA metodoaren bidez.

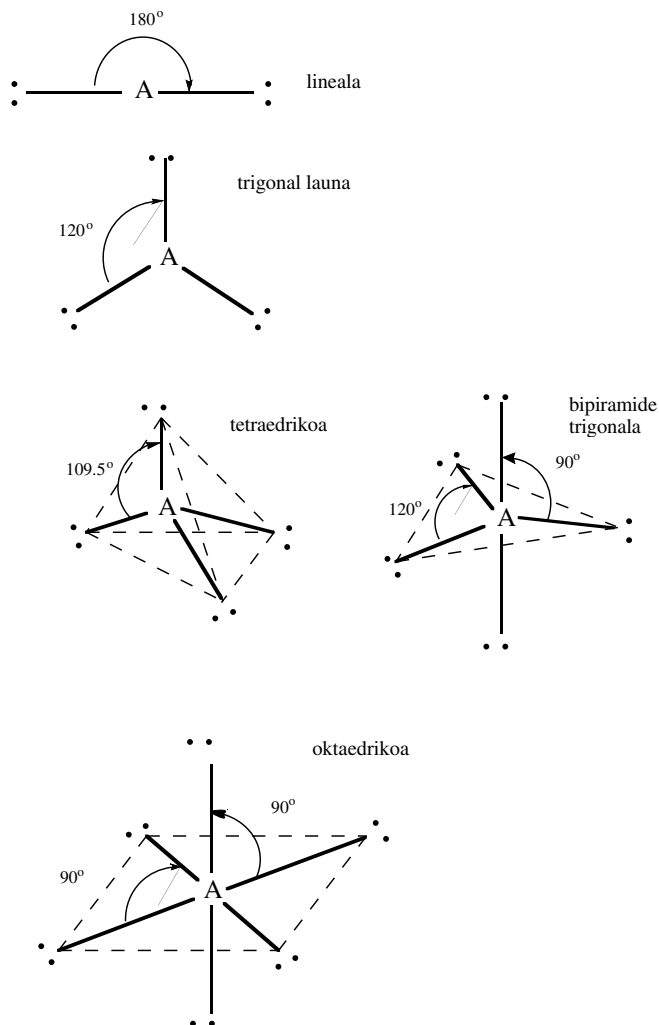
*Erantzuna:*  $\text{NH}_3$ -arentzat, Lewis-en egitura ondoko hau da:



eta berriro lau elektroik-bikote daude N atomoaren inguruan, tetraedro baten erpinetan kokatzen direlarik. Kasu hau  $\text{H}_2\text{O}$ -aren antzekoa da, baina orain bikote bakarti bat baino ez dagoenez, angelua hurbilago egongo da  $109,5^\circ$ -tik,  $104,5^\circ$ -tik baino (aldarapen gutxiago sortuko denez). Hain zuzen ere, balio esperimentalak  $107^\circ$  da.

---

Bi, hiru, lau, bost eta sei balentzi elektroik-bikoterentzat atomo zentral baten inguruan, geometria egonkorrena ematen duten antolaketak ondoko hauek dira, hurrenez hurren: lineala, trigonal launa, tetradrikoa, bipiramide trigonala, eta oktaedrikoa. 2.4. irudian agertzen dira geometria guzti hauek.

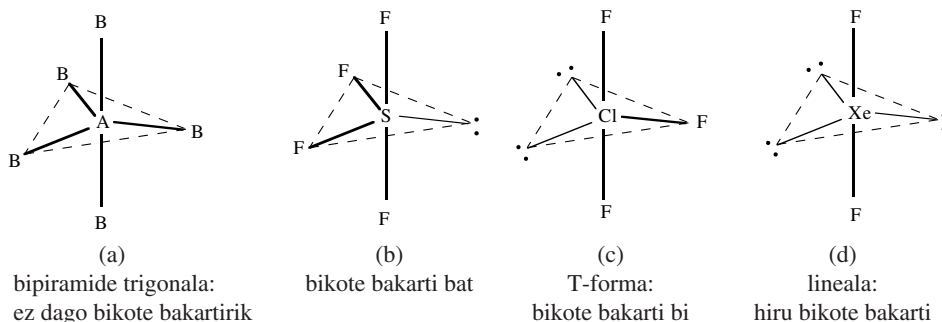


2.4. irudia. Geometria egonkorrenak balentzi elektroien antolaketarako atomo zentral baten inguruan.

*Lotura anizkoitzen kasua:* Zer gertatzen da BGEBA metodoa aplikatzerakoan lotura bikoitza edo hirukoitza duten molekulei? Metodo honen arabera, *geometriari dagokinez, lotura anizkoitz bakoitza elektroikote batez osatuta balego bezala kontsideratzen da.* Adibidez,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  molekulan, C atomo bakoitza hiru elektroikotez inguratuta dagoela kontsideratzen da, eta honen arabera lotura-angeluak  $120^\circ$ -takoak izango lirateke. Baina eredu zehatzago bat nahi izanez gero, kontsidera daiteke karbono-karbono loturak bi elektroikote dituela, eta hauek aldarapen handiago bat sortuko dutela C-H loturretan. Espero daiteke, hortaz, HCH angelua  $120^\circ$  baino zerbait baxuagoa izatea. Izan ere, balio esperimentalak  $117^\circ$  da.

*Bikote bakartien kasua:* Zer gertatzen da elektroi-bikote bakartiak badaude? Balentzi elektroi bi, hiru, lau eta sei bikoterentzat, atomo zentralaren inguruko posizio guztiak baliokideak dira, eta ez du ardura non jarri elektroi bikote bakarti bat. Ostera, bost bikoterentzat, bi posizio axialak eta hiru ekuatorialak ez dira baliokideak. Zein posiziotan jarri behar dira elektroi-bikote bakartiak, badaude? Hiru bikote ekuatorialek  $120^\circ$ -tako angelua formatzen dute beraien artean, eta bikote axial batek  $90^\circ$ -tako angelua formatzen du bikote ekuatorial bakoitzarekin. Pauli-ren bikote-bikote aldarapena oso azkar jaisten denez angelua gehituz, eta bikote bakartiek aldarapen maximoak sortzen dituztelako, *bikote bakartiak beti jartzen dira posizio ekuatorialetan.*

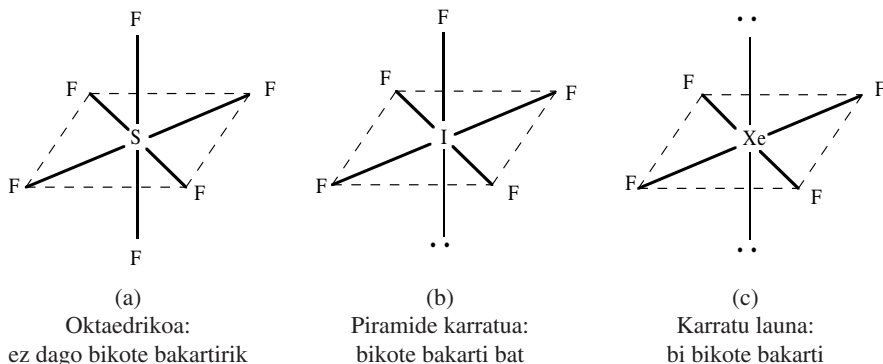
Beraz, atomo zentralaren inguruan bost balentzi elektroi-bikote badaude, geometria posibleak ondoko hauek dira (eta 2.5. irudian agertzen dira):



2.5. irudia. Geometria posible batzuk bost balentzi elektroi-bikote daudenean atomo zentralaren inguruan.

- elektroi-bikote bakartirik ez badago, molekula bipiramidal trigonala da. Adibidez,  $\text{PCl}_5$  (ikus 2.5.(a) irudia).
- Bikote bakarti bat badago bakarrik, posizio ekuatorialean jarriko da, eta molekulak 2.5.(b) irudiko forma du,  $\text{SF}_4$ -arentzat bezala.
- Bi bikote bakarti badaude, molekulak T-forma du, 2.5.(c) irudian agertzen den bezala  $\text{ClF}_3$ -arentzat.
- Hiru bikote bakarti badaude, molekula lineala izango da, 2.5.(d) irudian agertzen den bezala  $\text{XeF}_2$ -arentzat.

Sei balentzi elektroi-bikote daudenean atomo zentralaren inguruan, geometria posible batzuk 2.6. irudian agertzen dira.



2.6. irudia. Geometria posible batzuk sei balentzi elektro-bikote daudenean atomo zentralaren inguruan.

**Metodoaren aplikazio praktikoa:** Ondoko pausu hauek jarraitzen dira geometria molekularra determinatzeko BGEBA metodoaren bidez:

1) Idatzi molekularen Lewis-en elektro-puntu egitura, eta atomo zentralaren inguruan dauden balentzi elektro-bikoteak zenbat diren determinatu, lotura anizkoitza bikote bat bezala kontsideratuz, eta elektro bikote bakartiak ere kontsideratuz.

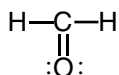
2) Balentzi elektro-bikote eta bikote bakarti guztien arabera, 2.4. irudia erabiliz, aukeratu geometria egokia.

3) Azkenean, eredia findu egin daiteke, bikote bakartien edo lotura anizkoitzen aldarapen estra kontutan harturik.

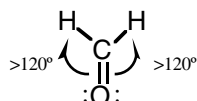
#### 2.4.2. ADIBIDEA

(a) Aurrean  $\text{H}_2\text{CO}$ -aren geometria BGEBA metodoaren bidez.

*Erantzuna:* Lewis-en egituratik hasiko gara, 2.3.1 adibidean aztertutakoa:



Atomo zentralaren inguruan  $2(\text{H})+2(\text{H})+2(\text{O})=6$  elektro-bikote daudela kontsidera daiteke, lotura bikoitza bikote bat bezala zenbatuz. Orain 2.4. irudia erabiliz, egitura trigonal launa dagokio sistema honi. Lotura bikoitzak aldarapen estra bat sortuko duenez, OCH angelua  $120^\circ$  baino zerbait handiago izango da:



b) Aurrean ondoko konposatu hauen geometriak BGEBA metodoaren bidez:  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{OXeF}_4$ ,  $\text{BrF}_5$ .

*Erantzuna:*  $\text{NO}_2^+$ : lineala;  $\text{HCN}$ : lineala;  $\text{H}_2\text{S}$ : angeluarra, HSH angelua  $109^\circ$ -tako gutxi gora behera;  $\text{OCS}$ : lineala;  $\text{NO}_3^-$ : trigonal launa,  $\text{H}_2\text{CO}$  bezala;  $\text{PH}_3$ : piramidala, HPH angelua  $109,5^\circ$ -tako baino zerbait baxuago;  $\text{OXeF}_4$ : bipiramidal trigonala;  $\text{BrF}_5$ : piramidala karratua.

---

### ***BGEBA metodoaren salbuespenak***

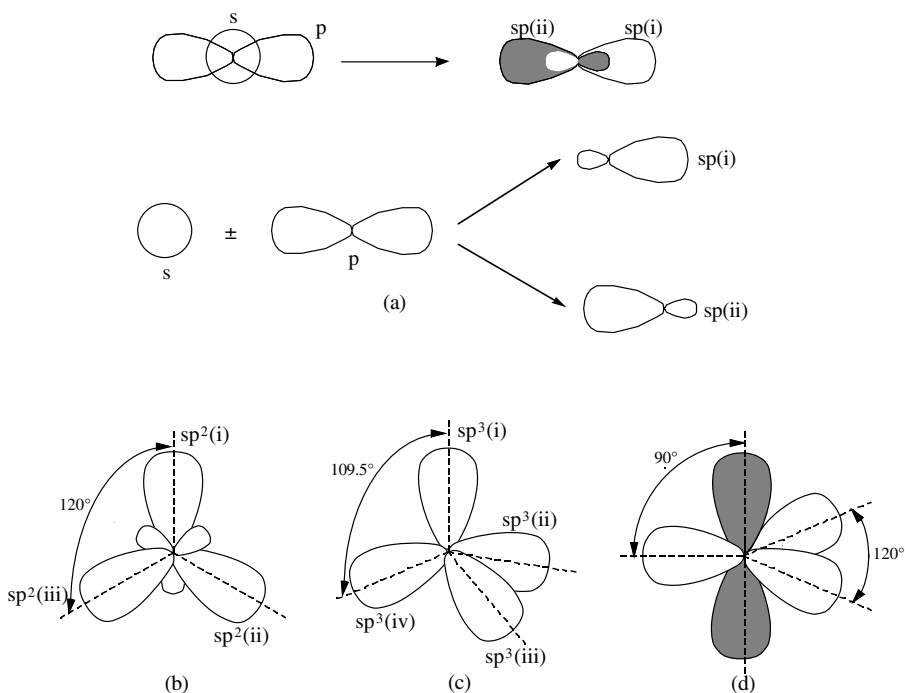
Metodo hau ez zaie normalean trantsizio-metalen konposatuei aplikatzen, metalen d azpigeruza beterik, erdi beterik edo hutsik daudenean izan ezik.

Badaude konposatu batzuk metodo honen aurrean betetzen ez dituztenak. Adibidez,  $\text{BaF}_2$  bihurtua da, lineala izan beharrean, metodo honek aurrean bezala. Honek erakusten du neurketa esperimentalak egin arte, ezin gaitzekela inoiz guztiz ziur egon metodo baten aurrean. Ez da ahaztu behar metodo hau ez dela hutsezina, eta Kimikan, edozein zientzia esperimentera bezala, egitura erreala saiakuntzen bidez determinatu arte ezin gara guztiz ziur egon.

### **2.5. ORBITAL HIBRIDOAK**

Molekula poliatomikoen lotura-angeluak aztertzerakoan BGEBA metodoaren bidez, ez dugu esan zelan eraikitzen diren lotura-orbitalak. Aspektu hau tratatuko dugu orain, *orbital hibrido*en kontzeptuaren laguntzaz. Lehenengo eta behin, ikus dezagun adibide bat, orbital hibridoaren komenigarritasuna argitzeko.

Esperimentalki jakina denez,  $\text{HgCl}_2$  molekula lineala da, lotura biak berdina direlarik. Aplikatu diezaiozun gure lotura kobalentearen eredu molekulari honi, emaitza hauek azaltzeko. Hg-aren balentzi elektroiaren konfigurazioa  $6s^2$  da, baina s orbital batean bi elektroi kabitzen direlako bakarrik, ezingo litzateke bi lotura formatu konfigurazio horretan, lau elektroi behar direlako. Bi lotura formatu ahal izateko, biderik sinpleena  $6s$  elektroi bat  $6p$  orbitalera pasatzea litzateke. Imagina dezakegu, beraz, Hg-ak parekatu gabeko bi elektroi dituela:  $6s^1 6p^1$ , eta pentsa daiteke lotura bat Hg-aren  $6s$  eta Cl-aren  $3p$  orbitalen estalketaren bidez formatu dela, eta bestea Hg-aren  $6p$  eta Cl-aren  $3p$ -ren artean. Hala ere, hau ez litzateke egokia izango, bi lotura hauek propietate desberdinak edukiko litzatekeelako. Hortaz, eredu berri bat behar dugu bi lotura hauen baliokidetasuna azaltzeko, eta hau orbital hibridoaren bidez egiten da.



2.7. irudia. Hibridazio-mota desberdinak: (a)  $sp$  hibridazioa:  $s$  orbital bat eta  $p$  orbital bat nahasten badira (atomo berdinekoak) bi  $sp$  orbital forma daitezke. Bi orbital hauek identikoak dira euren artean, direkzio oposatuak dituztelarik. Lehen irudian agertzen da garbiago  $s$  eta  $p$  orbitalak atomo berdinekoak direla, eta bigarrean bi posibilitateak azpimarratzen dira; (b)  $sp^2$  hibridazioa:  $s$  orbital bat eta bi  $p$  orbital nahasten direnean; euren arteko angelua  $120^\circ$ -tako da; (c)  $sp^3$  hibridazioa:  $s$  orbital bat eta hiru  $p$  orbital nahastuz sortzen da; identikoak dira eta bakoitzak tetraedro baten erpin batera apuntatzen du; (d)  $dsp^3$  hibridazioa:  $d$  orbital bat,  $s$  orbital bat eta hiru  $p$  orbital nahastuz; ikus daitekeenez, bost orbital hibridoak ez dira identikoak kasu honetan.

**Orbital hibrido** bat atomo baten bi orbital atomiko edo gehiagoren arteko konbinazio lineal matematiko bat da. Adibidez,  $s$  eta  $p$  orbitalak adierazten dituzten funtzioak batzen direnean, funtzio hibrido (edo konbinatu) berri bat formatzen da. Beste posibilitate bat  $s$  eta  $p$ -ren arteko kenketa da, funtzio hibrido desberdin bat ateraz. Bi prozesu hauek 2.7.(a) irudian adierazten dira. Esaten da konbinazio hauetatik bi  **$sp$  orbital hibrido** formatzen direla. Orbital hauek baliokideak dira, eta alderantzizko direkzioetan apuntatzen dute ( $180^\circ$ ). Beraz,  $HgCl_2$ -aren kasuan, suposa daiteke  $Hg$ -aren  $6s$  eta  $3p$  orbitalak hibridatu egiten direla, bi  $sp$  orbital hibrido baliokideak emateko, eta hauetako bakoitza  $Cl$ -aren  $3p$  orbitalarekin elkartzen dela. Honen arabera, molekularen egitura lineala azal daiteke.

---

### 2.5.1. ADIBIDEA

BeH<sub>2</sub> molekular egitura lineala du, eta bi loturak berdinak dira. Proposatu hibridazio-eskema bat egitura hau azaltzeko.

*Erantzuna:* Be-aren konfigurazio elektronikoa 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup> da, baina azken elektroiei bat 2p orbitalera pasatzen dela imagina dezakegu, gero 2s eta 2p orbitalen arteko konbinazioa sortuz, bi sp orbital hibrido formatzeko. Azkenean, molekularen lotura bakoitza, H atomo bakoitzaren 1s orbitala eta orbital hibrido bat estaliz formatzen da: 1s(H) + sp(Be).

---

Suposa dezagun orain s orbital *bat* eta *bi* p orbital konbinatzen direla. Kasu honetan hiru orbital hibrido forma daitezke, eta **sp<sup>2</sup> orbital hibridoak** formatzen direla esaten da. Orbital hauek 2.7.(b) irudian agertzen dira. Hiru orbital hibridoak identikoak dira, eta beren dentsitate elektronikoen maximoen direkzioek 120°-tako angeluak formatzen dituzte, hirurak plano berdinean. Hibridazio-mota honen adibide bat BF<sub>3</sub> molekula da. BF<sub>3</sub> molekular egitura launa du, hiru loturak berdinak dira, eta lotura-angelua 120°-tako da. B-aren balentzi elektroien konfigurazioa 2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup> da, 2s<sup>1</sup>2p<sup>2</sup>-ra pasatzen dena hibridazioa sortzeko.

---

### 2.5.2. ADIBIDEA

CH<sub>3</sub><sup>+</sup> katioiak egitura trigonal launa du. Proposatu orbitalen eskema bat, hibridazioan oinarrituz.

*Erantzuna:* C<sup>+</sup>-aren konfigurazio elektronikoa 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup> da. Imagina dezakegu 2s elektroiei bat 2p orbitalera pasatzen dela, eta gero bi s orbital eta p orbital baten arteko konbinazioa sortzen dela, hiru sp<sup>2</sup> orbital hibrido formatuz.

---

Konbina ditzagun orain s orbital *bat* eta *hiru* p orbital, atomo berean. Lau bide daude hau egiteko, eta lau **sp<sup>3</sup> orbital hibrido** formatzen dira. Lau orbital hibrido hauek baliokideak dira, eta orbital bakoitza tetraedro erregular baten erpinera zuzentzen da (ikus 2.7.(c) irudia). Eskema honek metanoaren egitura tetraedrikoa azaltzen du, eta bere deribatua. Beraz, metanoaren lotura bakoitza C atomoaren sp<sup>3</sup> orbital hibrido baten eta H-aren 1s orbital atomikoaren konbinaziotik sortzen dela suposa daiteke.

---

### 2.5.3. ADIBIDEA

(a) Proposatu hibridazio-eskema bat  $\text{NH}_3$  molekulentzat.

*Erantzuna:*  $\text{NH}_3$ -aren lotura orbital hibridoen ikuspuntutik deskribatzeko, pentsa daiteke  $\text{sp}^3$  hibridazioa sortzen dela N atomoan. Hiru orbital hibrido hidrogeno-atomoen 1s orbitalekin konbinatzen dira. Azken elektroi bikotea, loturan parte hartzen ez duena, falta den orbital hibridoan sartuko litzake. Eredu honen arabera, HNH angelua  $109,5^\circ$  takoa izan beharko litzateke, baina  $107^\circ$ -takoa da. Ikusi dugunez BGEBA ereduan, desbidazio hau lau bikote elektronikoen ez-baliokidetasunetik dator.

(b) Proposatu  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4^+$  eta  $\text{BH}_4^-$  molekulen egiturak, BGEBA metodoa erabiliz. Gero, proposatu hibridazio-eskema bat egitura hauek azaltzeko.

*Erantzuna:*  $\text{H}_2\text{O}$ : angeluarra,  $\text{sp}^3$  hibridazioa;  $\text{CH}_3\text{Cl}$ : tetraedrikoa,  $\text{sp}^3$  hibridazioa;  $\text{NH}_4^+$ : tetraedrikoa,  $\text{sp}^3$ ;  $\text{BH}_4^-$ : tetraedrikoa,  $\text{sp}^3$ .

---

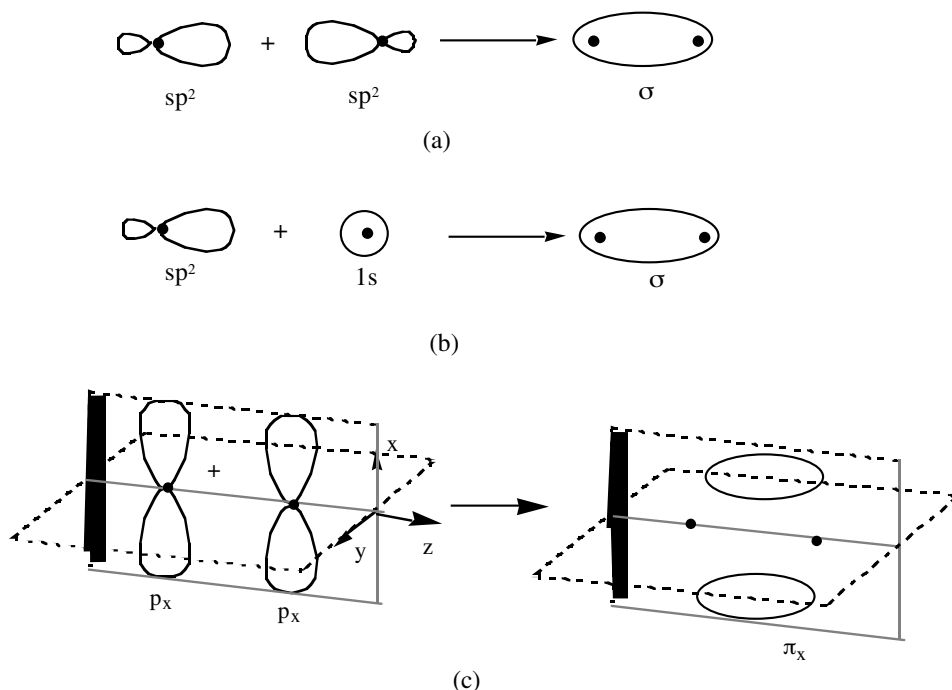
$\text{PCl}_5$  molekularen lotura deskribatzeko hibridazio-ikuspuntutik, d orbitalak sartu behar dira. Kasu honetan, d orbital bat, s orbital bat eta hiru p orbital konbinatzen direla suposatu behar da, bost ***dsp<sup>3</sup> orbital hibridoak*** formatuz. Kasu honetan bost orbital hibridoak ez dira baliokideak. 2.7.(d) irudian agertzen da orbital hauen eskema bat. Bi orbital hibrido polarrek  $90^\circ$ -tako angeluak formatzen dituzte hiru hibrido ekuatorialekin, eta azken hauek  $120^\circ$ -tako angeluak formatzen dituzte beren artean.  $\text{SF}_6$  eratako molekuletan hibridazio-eskema erabiliz gero, bi d orbital, s orbital bat eta hiru p orbital atomiko konbinatzen dira, sei ***d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup> orbital hibridoak*** emateko. Orbital hauek baliokideak dira, eta oktaedro erregular baten erpinetara daude zuzenduta.

Ikusitako hibridazio-motak dira gehienbat erabiltzen direnak, baina, printzipioz, posible litzateke konbinazio berri desberdinak sortzea, inolako trabarik gabe. Ohar zaitetz hibridazio-kontzeptua molekulen geometria orbitalen ikuspuntutik azaltzeko helburuarekin sortu dela. Kontzeptu hau abstraktu eta matematikoa da, eta ez da zertan pentsatu hibridazio-fenomeno hau prozesu fisiko erreal bat denik, honen ondorioz molekula geometria konkretu bat hartzen duelarik. Hobe da pentsatzea hibridazioa geure buruarentzat sortu dugun irudi bat dela, emaitza espermentalak azaltzeko komenigarria.



## 2.6. LOTURA ANIZKOITZAK

Molekula batzuetan, atomoak bi edo hiru elektroikoteren bidez lotzen dira. Adibidez,  $N_2$  molekulan hori gertatzen da: lotura honen elektroipuntu egitura  $:N:::N:$  da, eta lotura hirukoitza dela esaten da, ados zortzikotearen arauarekin. Lotura bikoitzaren adibide bat  $O_2$  molekula izango litzateke, Lewis-en egitura  $:\ddot{O}=\ddot{O}:$  izanik. Ikus dezagun orain nola uler daitezkeen lotura hauen orbitalak.

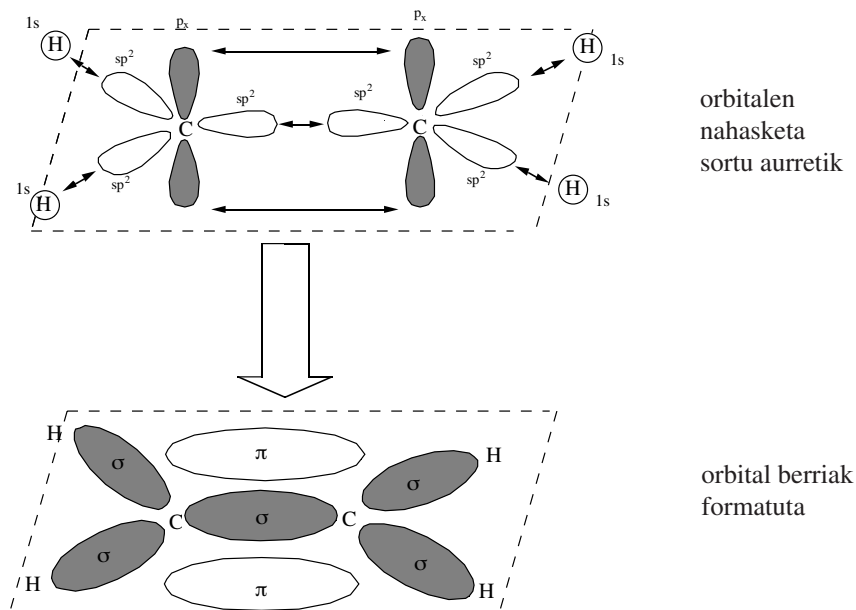


2.8. irudia. Lotura bikoitzaren azalpena etileno-molekulan: (a) bi C atomoen  $sp^2$  orbital hibridoen konbinazioa  $\sigma$  lotura orbital bat formatzeko; (b) C atomo baten  $sp^2$  orbitalaren eta H-aren  $1s$  orbitalaren konbinazioa  $\sigma$  lotura bat sortzeko; (c)  $\pi_x$  orbital baten formazioa bi  $p_x$  orbital atomikoen (bat C atomo bakoitzeko) konbinaziotik.

### Lotura bikoitza

Lotura-mota hau azaltzeko, etileno-molekularen adibidea hartuko dugu. Etilenoa molekula launa da. Molekula honen geometria eta egitura azaltzeko, C atomoaren  $sp^2$  orbital hibridoekin has gaitezke. Hauetako bi konbinatzen dira C atomoen arteko  $\sigma$  lotura bat formatzeko (ikus 2.8.(a) irudia). Atomo bakoitzean geratzen diren beste bi  $sp^2$  orbital hibridoak erabiltzen dira  $1s$  hidrogeno-atomoen orbitalekin nahasteko (ikus 2.8.(b) irudia). Gero, C atomoen bi  $p_x$  orbital konbinatzen dira (bat atomo bakoitzeko), orbital-mota berri bat formatuz,  $\pi_x$

**orbitala.** Orbital berri honen simetria ez da zilindrikoa,  $\sigma$  orbitalena bezala, eta nodo-plano bat du nukleoarteko ardatzean (hau da, uhin-funtzioa zero egiten da nukleoarteko ardatzean), 2.8.(c) irudian ikus daitekeenez. Beraz, *lotura bikoitza  $\sigma$  lotura bat eta  $\pi$  lotura baten bidez osaturik dagoela kontsidera daiteke.* Molekula honen irudia 2.9. irudian agertzen da. Deskribapen hau ados dator molekularen geometriarekin:  $sp^2$  orbital hibridoen arteko angelua  $120^\circ$ -takoa da. Gainera, lotura bikoitzaren inguruko barne-errotaziorako eragozpena dago, hau  $\pi$  loturaren geometriarekin bat datorrelarik.

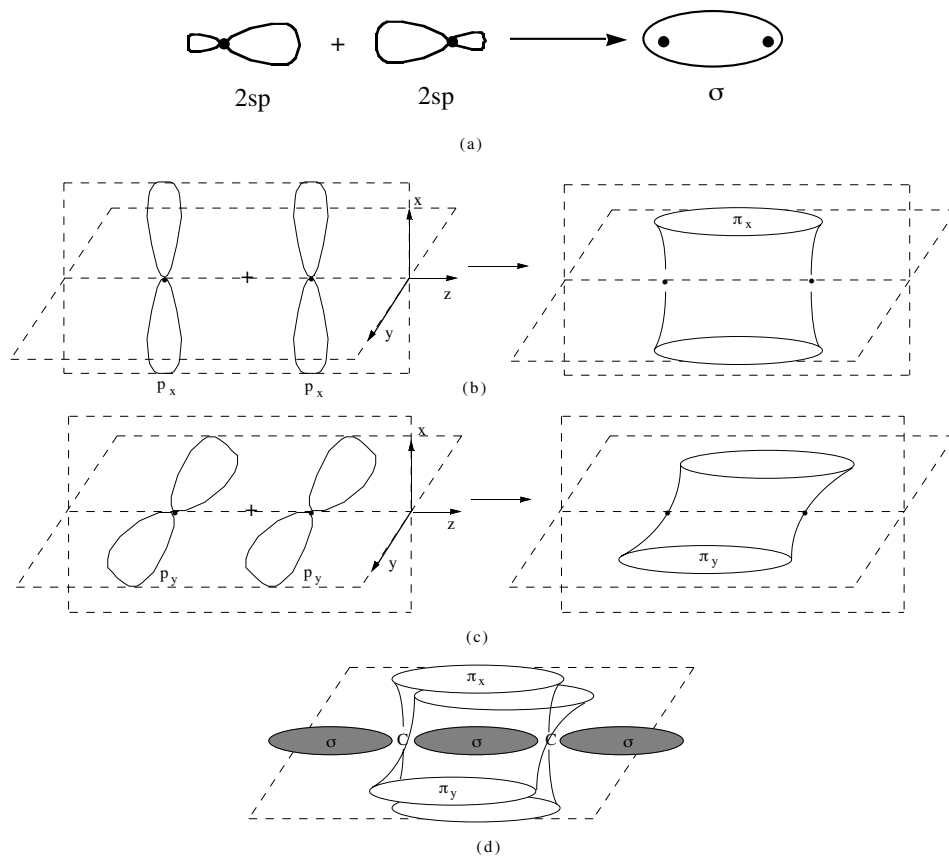


2.9. irudia. Etilenoaren lotura bikoitzaren formazioa. C = C lotura  $\sigma$  orbital batez eta  $\pi_x$  orbital batez formatzen da.  $\sigma$  orbitala, irudikatutako planoak zeharkatzen du erditik, eta dentsitate elektroniko maximoa plano horretan dago.  $\pi_x$  orbitala planoaren goitik eta behetik formatzen da, eta bere dentsitate elektronikoa zero da plano horretan.

### Lotura hirukoitza

Nitrogeno-molekularen kasuan, ondoko era honetan uler daiteke lotura hirukoitzaren formazioa: N atomoaren bi  $sp$  orbital konbinatzen dira, bat atomo bakoitzeko,  $\sigma$  orbital bat formatuz, etilenoaren antzera, orbital honetan bi elektroikabitzen direlarik (ikus 2.10.(a) irudia). Beste bi  $sp$  hibridoak ez dira lotura-eremuan sartzen, eta ez dute lotura hirukoitzean parte hartzen. Gero, bi  $p_x$  orbital nahasten dira, bat atomo bakoitzarena,  $\pi_x$  orbital bat formatuz (ikus 2.10.(b) irudia).

Era berean,  $p_y + p_y$  orbital atomikoak nahasten dira, beste  $\pi_y$  **orbitala** formatuz (ikus 2.10.(c) irudia). Bi orbital hauen arteko diferentzia bakarra espazioan hartzen duten direkzioa da. Beraz, lotura hirukoitzaren 6 elektroietatik, bi  $\sigma$  orbital batean daude, bi  $\pi_x$  orbital batean (dentsitate maximoa x direkzioan), eta beste bi  $\pi_y$  orbital batean (dentsitate maximoa y direkzioan). Hau da, *lotura hirukoitza  $\sigma$  lotura batez eta bi  $\pi$  loturaz osatzen da*. Hamar balentzi elektroiti dituzten beste molekulentzat ere eskema honek balio du. Adibidez, CO, NO<sup>+</sup>, CN<sup>-</sup>.

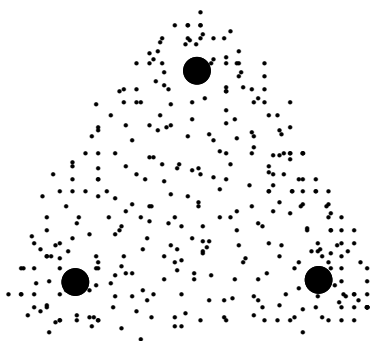


2.10. irudia. Azetilenaren loturen formazioa: (a) Karbono atomoen bi sp orbital hibridoen konbinazioa,  $\sigma$  orbital bat formatzeko; (b) eta (c): Karbono-atomoen  $2p_x$  eta  $2p_y$  orbital atomikoen arteko konbinazioa,  $\pi$  orbital bat formatzeko ( $\pi_x$  eta  $\pi_y$ -z osatua); (d) molekularen lotura guztien irudia.

## 2.7. LOTURA DESLEKUTUAK: ERRESONANTZIA

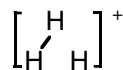
Orain arte aurkitutako molekuletan, loturan parte hartzen duten elektroiek bi atomo lotzen dituzte: elektroi horiek denborarik gehiena lotzen dituzten bi atomoen artean pasatzen dute; esaten da lotura edo elektroi *lekutuak* direla. Baina beste kasu batzuetan, elektroi-bikote batek bi atomo baino gehiago lotzen ditu. Kasu honetan *lotura deslekutua* dagoela esaten da.

Lotura deslekutua erakusten duen molekularik sinpleena  $H_3^+$  da, hidrogeno-gasaren zehar deskarga elektrikoaren bidez formatutako ioi bat. Arrazoi teoriko eta esperimental sendoek molekula honen egitura trianguluarra babesten dute, trianguluaren alde guztiak berdinak izanik, eta *hiru nukleoak bi elektroien bidez lotuta daude, dentsitate elektronikoa simetrikoki banatuz hiru nukleoaren artean*. Beraz, kasu honetan, bi atomoen artean ez dira bi elektroi kokatzen. Elektroiak ez dira finkatzen bi nukleo konkretuen artean, eta horregatik, ezin daiteke esan non dauden momentu konkretu batean, molekula osoan barreiatzen direlako, eta deslekutua deitzen dira. Molekula honen banaketa elektronikoa 2.11. irudiaren bidez adieraz daiteke.

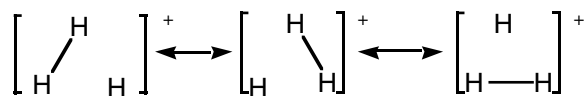


2.11. irudia.  $H_3^+$  molekulararen banaketa elektronikoa (hodei elektronikoa).

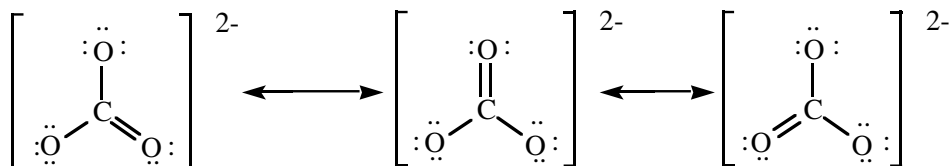
Zelan idatz dezakegu egitura hau era komenigarri batean? Lewis-en elektroipuntu egiturak ez dira egokiak, hau da,



egituraren arabera, elektroiak lekututa daude, eta ez dute molekulararen egitura ondo adierazten. Hala eta guztiz ere, merezi du idazkera honen sinpletasuna kontserbatzea, nolabaiteko aldaketaren bat eginez. Horretarako, *erresonantzia-egiturak* erabiltzen dira. Egitura hauen arabera, molekulararen banaketa elektronikoa Lewis-en elektroipuntu egitura desberdinen arteko gainezarmen edo nahaste baten bidez adierazten da.  $H_3^+$ -rentzat,



Gezien bidez, ondokoa adierazi nahi da: egitura bakar batek ez duela benetako banaketa elektronikoa adierazten, eta hiru irudiak nahasturik hartu behar direla; osteraz, ez da pentsatu behar molekula fisikoki egitura batetik beste batera pasatzen dela, batzuetan egitura bat hartuz eta beste batzuetan beste bat. Konturatu berriro adierazpen hau gure buruarentzat eskema sinpleen beharizanaren ondorio bat dela, eta ez dela inolaz ere prozesu fisiko erreal baten irudia. Lewis-en egituren nahasketa honek errealitatea oso ondo adierazi ez arren, erresonantziaren kontzeptua metodo oso erabilgarria da molekula askoren egitura elektronikoak aztertzeko. Erresonantziaren beste adibide arrunt bat karbonato-ioiarena,  $\text{CO}_3^{2-}$ , da. Ioi hau launa da, eta C-O lotura guztiak baliokideak dira. Honelako erresonantzia-egiturak idatzi behar dira ioi honentzat:



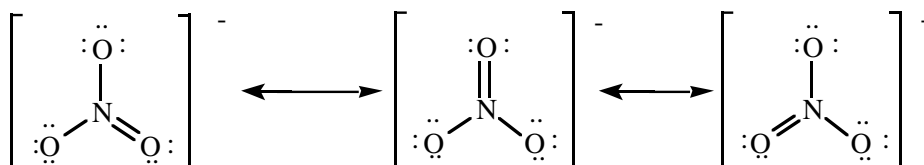
Hauetako bakoitzean, C-O lotura bat bikoitza da, eta beste biak sinpleak. Egitura guzti hauek batera hartu behar dira, eta C-O lotura guztiak identikoak direla adierazten du.

---

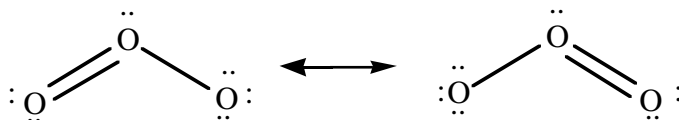
### 2.7.1. ADIBIDEA

Idatzi erresonantzia-egiturak  $\text{NO}_3^-$  eta  $\text{O}_3$  molekulentzat.

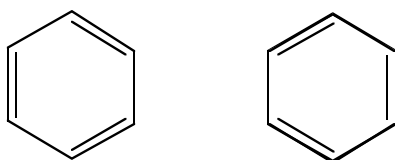
*Erantzuna:*  $\text{NO}_3^-$ :



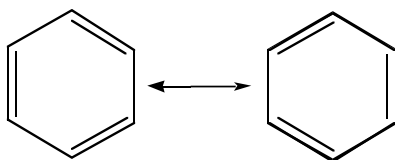
O<sub>3</sub>:



Erresonantzia kontzeptua oso erabilgarria da partikularrean molekula organikoen propietateak azaltzeko. Adibidez, zenbait neurketa fisiko eta kimikok ondokoa egiaztatzen dute, bentzenoak, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, egitura hexagonal erregular launa duela, lotura guztiak berdinak direlarik. Lewis-en egituren bidez azaldu nahi izanez gero, posibilitate hauek agertzen dira:



baina egitura bakoitz honetan, lotura guztiak ez dira baliokideak. Beraz, molekula hau bi egitura haien erresonantzia-hibrido bat bezala deskriba daiteke hobeto:



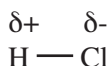
## 2.8. LOTURAREN POLARITATEA

### a) Molekula diatomikoak

Bi atomo berdinen arteko lotura kobalentean (Cl<sub>2</sub>, adibidez), lotura-elektroiak simetrikoki banatzen dira bi nukleoen artean. Honen arabera, batezbestean elektroien batek denbora berdina pasatzen du nukleo bakoitzean. Baina pentsa daiteke kasurik orokorra karga-banaketa asimetrikoak aurkitzea dela, adibidez bi atomo desberdinez formatutako molekula batean (HCl). Hemen, elektroiek denbora gehiago pasatuko dute nukleoren baten inguruan bestearenean baino. Kasu honetan **lotura kobalente polarra** dagoela esaten da. Aurreko kasuan (Cl<sub>2</sub>), **molekula apolar** bat izango dugu.

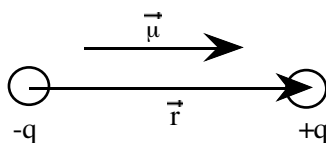
Molekula diatomiko heteronuklear batean jakin nahi badugu zein atomok edukiko duen joera handiagoa elektroia erakartzeko, afinitate elektronikora jo

beharko dugu: afinitate elektronikorik altuena duen atomoak erakarriko du elektroia sendoago. Adibidez, HCl molekulan, 1.5. taularen arabera, H-aren afinitate elektronikoa  $77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  da, eta Cl-arena  $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Beraz, espero daiteke molekula hau polarra izatea (elektrikoki asimetrikoa), karga negatibo gehiago kontzentratuz Cl atomoaren inguruan, eta karga positibo partzial bat H-aren inguruan. Fenomeno hau ondoko era honetan adierazten da:



non  $\delta+$  eta  $\delta-$  sinboloek karga partzial positiboa eta negatiboa adierazten dituzten, hurrenez hurren. Karga partzial guztien baturak molekularen karga osoa eman beharko du, zero molekula neutroa denean. Honen arabera, esaten da molekula polarra bada, **momentu dipolar** bat duela. Dipolo bat magnitude berdineko ( $q$ ) baina alderantzizko zeinudun bi kargaz osatuta dago,  $l$  distantzia batez bereizturik. 2.12. irudian eskematizatzen da dipolo baten itxura. Momentu dipolarra bektore bat da, karga negatibotik positibora apuntatzen duena, eta bere modulua,  $\mu$ , era honetan kalkulatzen da:

$$\mu = q \cdot l \quad (2-1)$$



2.12. irudia. Dipolo elektriko baten definizioa:  $\vec{r}$  posizio-bektorea karga negatibotik positibora zuzentzen da, eta  $\vec{\mu}$ -k  $\vec{r}$ -aren direkzioa du.

Beraz, momentu dipolarra kargen magnitudearen eta haien arteko distantziaren proportzionala da, eta karga-banaketaren asimetriaren neurketa on bat ematen du. Bi elektroik kontsideratzen baditugu,  $1 \text{ \AA}$  distantziaz bereizturik, momentu dipolarra  $1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^{-10} \text{ m} = 1,6 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$  izango da. Unitate erabilgarriago bat momentu dipolarrak neurtzeko, **Debye**-a da (D laburbilduz), eta C.m unitatearekiko baliokidetasuna  $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$  da. Beraz,  $1 \text{ \AA}$ -ez bereiztutako bi elektroiren momentu dipolarra 4,8 D da.

## 2.1. taula. Konposatu batzuren momentu dipolarrak.

Molekula	Momentu dipolarra (D)	Molekula	Momentu dipolarra (D)
HCN	2,93	KBr	10,41
HF	1,91	LiH	5,883
HCl	1,03	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00
HBr	0,78	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,20
HI	0,38	CH <sub>3</sub> F	1,81
H <sub>2</sub> O	1,85	CH <sub>3</sub> Cl	1,87
H <sub>2</sub> S	0,95	CH <sub>3</sub> Br	1,80
NH <sub>3</sub>	1,49	CH <sub>3</sub> I	1,64
SO <sub>2</sub>	1,61	CHF <sub>3</sub>	1,61
CO <sub>2</sub>	0,00	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,58
CO	0,12	CH≡CCl	0,44
NO	0,16	CH <sub>3</sub> OH	1,69
KF	8,62	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,69
KCl	10,48	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1,70

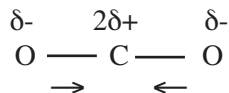
2.1. taulan agertzen dira molekula gaseoso batzuren momentu dipolarrak. Argi dago hemen afinitate elektroniko eta momentu dipolarren arteko lotura. Adibidez, hidrogeno halogenuro guztiek momentu dipolarra dute, baina afinitate elektronikoa jaitsi egiten da F, Cl, Br, I sekuentzian, eta beraz espero daiteke hidrogeno halogenuroen momentu dipolarrak jaitea era berdinean. 2.1. taularen arabera, horixe da ikusten dena. Bestalde, taula periodikoan bata bestetik hurbil dauden elementuek antzeko afinitate elektronikoak dituztelako, elementu hauen bidez formatutako konposatuek momentu dipolar txikiak eduki behar lituzkete. Hau sarritan gertatzen da, 2.1. taulan kasu batzuetan egiazta daitekeenez (adibidez, CO, NO).

**b) Molekula poliatomikoen momentu dipolarrak**

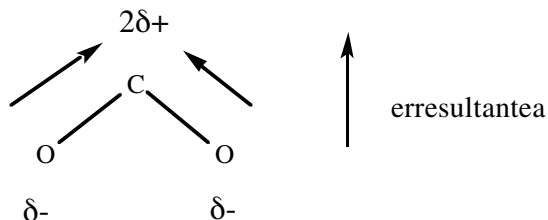
Molekula poliatomikoetan ere, karga-banaketa asimetrikoak aurkituko ditugu orokorrean. Momentu dipolarren balioek molekula poliatomikoetan geometriari buruzko informazioa eskaintzen dute: atomoen afinitate elektronikoa jakinez eta molekularen momentu dipolarra neurtuz, molekula poliatomikoen egiturari buruzko informazioa lor daiteke. Adibidez, CO<sub>2</sub>-aren neurtutako momentu dipolarra zero da. Bestalde, CO-arena 0,13 D da; honek esan nahi du karbono dioxidoaren C–O lotura bakoitza polarra izango dela, edo *lotura-momentu* bat duela. Pentsa daiteke molekula osoaren momentu dipolarra lotura-momentuen batuketara bektorial baten erresultantea dela, kasu honetan erresultantea zero izanik.



Zelan izan daiteke hau? Erantzun bakarra egitura simetriko bat proposatzea da, C-O lotura-momentuek direkzio berdina baina kontrako norantza dutelarik:



Emaitza desberdina izango litzateke molekula bihurtua balitz:

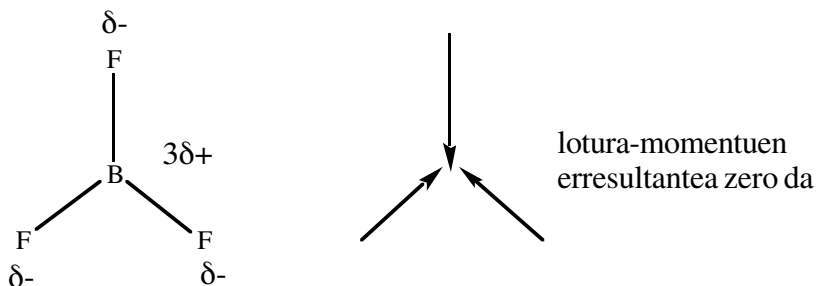


Ikusten denez, kasu honetan lotura-momentuen erresultantea ez da zero.

### 2.8.1. ADIBIDEA

BF<sub>3</sub>-molekulak ez du momentu dipolarrik, baina B-F lotura polarra da, B eta F-aren afinitate elektronikoak desberdinak direlako. Azaldu fenomeno hau ikuspuntu geometriko batetik.

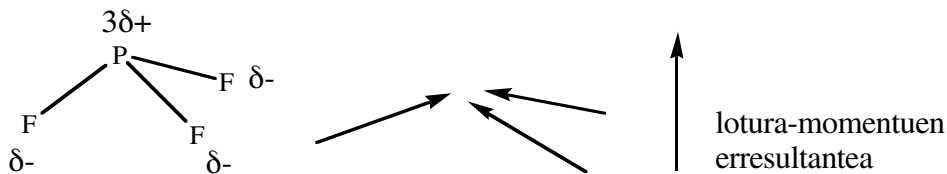
*Erantzuna:* BF<sub>3</sub>-ak egitura simetriko launa eduki behar du:



### 2.8.2. ADIBIDEA

Jakina da  $\text{PF}_3$  molekula piramidala dela. Edukiko al du momentu dipolarrik?

*Erantzuna:* Bai, P eta F atomoen afinitate elektronikoak oso diferenteak direlako:



### 2.9. LOTURA KIMIKOAREN PARAMETROAK

Lotura kimikoa azaltzerakoan, loturaren karakteristikoak diren hainbat parametro sartu ditugu, inplizituki: lotura-luzerak, lotura-angeluak,... Puntu honetan, parametro hauei buruzko zehaztasun gehiago ikusiko ditugu, eta nola neur daitezkeen saiakuntzen bidez.

#### Lotura-luzerak

Lotura baten luzera lotura formatzen duten bi atomoen nukleoaren arteko distantzia da. Lotura-luzerak esperimentalki neur daitezke zehaztasun handiz, metodo espektroskopiko eta difrakzio-metodoen bidez. Normalean, beren balioa 1-2 Å tartean dago 1., 2. eta 3. periodoko elementuen arteko loturentzat. Mota partikular bateko loturaren distantzia gutxi gora-behera konstante mantentzen da molekula batetik bestera. Adibidez, C-C lotura sinplea molekula ez-konjokatueta 1,53-1,54 Å tartean aurkitzen da. Gainera, A eta B atomoen arteko lotura-luzera,  $d_{AB}$ , gutxi gora-behera  $(d_{AA}+d_{BB})/2$  bezala kalkula daiteke, non  $d_{AA}$  eta  $d_{BB}$  A-A eta B-B lotura-luzerak diren, hurrenez hurren. Adibidez,  $\text{Cl}_2$ -aren lotura-luzera 1,99 Å eta C-C-arena 1,54 Å direla jakinik, C-Cl lotura-luzera aurrean daiteke:  $(1,99+1,54)/2=1,76$  Å; hain zuzen ere,  $\text{CCl}_4$ -an C-Cl lotura-luzeraren balio esperimentalak 1,76 Å da. Hau dela eta,  $d_{AA}/2$  **lotura-erradio** edo **erradio kobalente** deitzen da, A atomoarentzat, eta lotura-luzerak kalkulatzeko erabiltzen da. Lotura bikoitzak eta hirukoitzak lotura sinpleak baino laburragoak dira, eta lotura-erradio desberdinak erabiltzen dira lotura sinplean, bikoitzean eta hirukoitzean. 2.2. taulan agertzen dira molekula diatomiko batzuren lotura-distantziak eta lotura-erradio batzuk.

2.2. taula. Molekula diatomikoen lotura-distantziak eta lotura-erradio tipiko batzuk.

<u>Molekula diatomikoak</u>		<u>Lotura-erradioak</u>	
Molekula	lotura-distantzia (pm)	Lotura	lotura-erradioa (pm)
H <sub>2</sub>	74	H-	30
N <sub>2</sub>	110	C-	77
O <sub>2</sub>	121	C=	67
F <sub>2</sub>	142	C≡	60
Cl <sub>2</sub>	199	N-	70
Br <sub>2</sub>	228	N=	60
I <sub>2</sub>	268	N≡	55
HF	92	O-	66
HCl	127	O=	56
HBr	141		
HI	161		
CO	113		

### Lotura-energiak

Lotura kobalente baten sendotasuna lotura-energiaren bidez neur daiteke, eta lotura apurtzen denean askatzen den energia da:



Prozesu hauek endotermikoak dira guztiak, lotura apurtzeko energia eman behar delako. Balio hauek termodinamikaren bidez neur daitezke.

Molekula diatomikoentzat, lotura-energien aldaketak molekulen egituren funtzioz azal daitezke. Orokorrean printzipio hauek jarrai daitezke:

- 1) Lotura hirukoitz eta bikoitzen energiak lotura sinpleenak baino altuagoak dira: elektroi gehiago erabiltzen direnez loturan, lotura sendoagoa izango da.
- 2) Elektroi-bikote bakartiak badaude, haien arteko aldarapenak sortzen dira, eta lotura-energia jaisten da.
- 3) Atomoen tamainuaren handitzeak lotura-energiaren jaiskera dakar: atomo handientzat, lotura-elektroiak ez dira oso efektiboak bi atomoak elkartuta mantentzeko, urrun daudelako bata bestetik.

Lotura-erradioetan bezala, molekula poliatomikoetan gertaera esperimental bat da A eta B bi atomoren arteko lotura-energia ez dela asko aldatzen molekularen beste atomoen eraginez. Beraz, erabilgarria da **batezbesteko lotura-energia** definitzea, eta A-B loturen energien batezbesteko balio bat da, A-B lotura duten molekula desberdinentzat. Hemen ere, balio desberdinak erabili behar dira lotura sinplea, bikoitza edo hirukoitza bada. 2.3. taulan agertzen dira molekula batzuren batezbesteko lotura-energiak.

2.3. taula. Molekulen lotura-energiak.

<u>Molekula diatomikoak</u>		<u>Molekula poliatomikoak</u>	
Molekula	lotura-energia (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Molekula	batezbesteko lotura-energia(kJ.mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	436	C-H	415
N <sub>2</sub>	944	C-C	344
O <sub>2</sub>	496	C-O	350
F <sub>2</sub>	158	C-N	292
Cl <sub>2</sub>	242	C=C	615
Br <sub>2</sub>	193	C=O	725
I <sub>2</sub>	151	C=N	615
HF	565	C≡C	812
HCl	431	C≡N	890
HBr	366	N-N	159
HI	299	N-O	175
CO	1074	N-H	391
		N=N	418

### 3. LOTURA KIMIKOA (II) ORBITAL MOLEKULARRAK

3.0. SARRERA .....	93
3.1. LOTURA KOBALENTEAREN OINARRI FISIKOA: $H_2^+$ MOLEKULA-IOIA .....	93
3.2. ORBITAL MOLEKULARREN ERAIKUNTZA .....	95
3.2.1. OAKL hurbilketa .....	95
3.2.2. Orbital atomikoen (OA) konbinazio desberdinak .....	96
3.2.3. Balentzi loturaren eta OM-OAKL metodoaren ikuspuntu desberdinak .....	98
3.3. ORBITAL MOLEKULARREN ENERGI ORDENA .....	99
3.3.1. Eraikuntza-printzipioak .....	99
3.3.2. Energi mailen eskemak .....	100
3.4. MOLEKULA DIATOMIKO HOMONUKLEARREN KONFIGURAZIO ELEKTRONIKOA ETA LOTURA KIMIKOA .....	101
3.5. MOLEKULA DIATOMIKO HETERONUKLEARREN KONFIGURAZIO ELEKTRONIKOA ETA LOTURA KIMIKOA .....	104
3.6. MOLEKULA POLIATOMIKOEN KONFIGURAZIO ELEKTRONIKOA .	106
3.6.1. $XH_2$ hidruroak .....	106
3.6.2. Beste molekula triatomikoak .....	110
3.6.3. Beste molekula poliatomikoak: sistema konjokatuak .....	112



### 3.0. SARRERA

Kapitulu honen helburua lotura kobalentearen ezaguera beteago eta sakonagoa lortzea da. Aurreko kapituluan ikusitako lotura kimikoaren deskribapenean, hainbat kontzeptu enpiriko erabili ditugu, kimikariek asmatutakoak lotura kimikoa era ulergarri eta erraz batean tratatzeko. Ikuspuntu honetan ideia sinpleak agertzen dira, eta oso baliagarria da lotura kimikoaren auresan kualitatiboak egiteko. Adibidez, geometria molekularra, loturaren polaritatea, erresonantzia-egiturak,... auresan ditugu. Baina lotura kimikoaren deskribapen kuantitatibo bat nahi izanez gero, ordea, arazo desberdinak planteatzen zaizkigu. Adibidez, HCl molekulan lotura-energia  $431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  zergatik den jakin nahi badugu, eta ez beste balio bat, edo bere lotura-distantzia zergatik  $1,27 \text{ \AA}$  den eta ez, esate baterako,  $1,00 \text{ \AA}$ , aurreko kontzeptu sinpleek ez dizkigute balio. Irtenbidea, atomoetan bezala, mekanika kuantikoaren metodoa bere osotasunean erabiltzea da. Elektro- eta nukleo-kopurua emanez gero (hau da, molekula), printzipioz mekanika kuantikoak molekularen uhin-funtzioak eta energi mailak ematen dizkigu. Gogoratu hauxe dela sistema mikroskopiko batetik lor daitekeen informaziorik osoena. Prozedura hau aplikatzea zaila bazen atomoen kasuan, suposa daiteke askoz zailagoa izango dela molekuletan, nukleo eta elektro- gehiagorekin; beraz, gu ez gara kalkulu horiek nola egiten diren arduratuko, eta azken emaitzak deskribatu eta interpretatu egingo ditugu bakarrik. Kapitulu honetan deskribatuko dugun metodo kuantikoa *Orbital Molekularren (OM) metodoa* deitzen da.

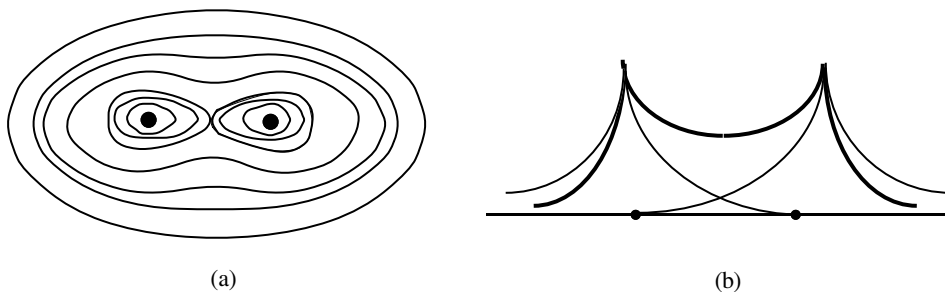
Kapitulu honetan jarraituko dugun bidea atomoen antzekoa izango da: molekularik sinpleena deskribatuz hasiko gara,  $\text{H}_2^+$ -a hain zuzen, gero molekula diatomikoak tratatzeko, eta azkenean poliatomikoak. Batez ere, konfigurazio elektronikoak eta energi mailak deskribatuko ditugu. Hainbat lotura-propietate interpreta daitezke OM metodoaren bidez; gure enfasia ondoko hauetan jarriko da: lotura-indarra eta disoziazio-energia, geometria, propietate magnetikoak (paramagnetismo eta diamagnetismoa), eta sistema konjokatuetoako deslektutze-energia. Zenbat eta molekula konplikatuagoak diren, orduan eta zailago egiten dira kalkuluak, eta hurbilketa gehiago sartu beharrean egongo gara. Ikusiko dugunez, OM metodoak ematen dituen emaitzak ados daude aurreko kapituluko kontzeptuekin: geometria, Lewis-en egiturak, lotura anizkoitzak,...

#### 3.1. LOTURA KOBALENTEAREN OINARRI FISIKOIA: $\text{H}_2^+$ MOLEKULA-IOIA

Molekularik sinpleena  $\text{H}_2^+$  ioia da, hidrogeno-gasaren zehar deskarga elektriko bat pasatuz sortzen den espeziea. Molekula hau protoi bat eta hidrogeno-atomo batez osaturik dago, eta beraz elektro- bat du bakarrik. Molekula honek lotura kobalenteari buruzko informazio garrantzitsua eskainiko digu.

Molekula hau zehazki trata daiteke mekanika kuantikoaren metodoen bidez, lotura-energia eta lotura-luzeraren balioak kalkulatu, oso adostasun ona eskainiz esperimentalki behatutako balioekin. Ikus ditzagun sistema honentzat mekanika kuantikoak ematen digun deskribapena.

Gogoratu gure sistemaren uhin-funtziotik ateratzen den interpretazio fisikoa ondokoa dela:  $|\Psi|^2 dV$ -k ematen digu elektroia aurkitzeko probabilitatea  $V$  eta  $V+dV$  bolumen-elementuan. Zein da probabilitate hori  $H_2^+$ -aren elektroientzat? Erantzuna 3.1. irudian laburbiltzen da. Molekula baten elektroia baten uhin-funtzioa **orbital molekularra (OM)** deitzen da. Nolakoa da OM hau  $H_2^+$ -ean? 3.1.(a) irudian, nukleoak hartzen dituen planoko dentsitate elektroniko konstantedun lerroak agertzen dira. Lerro hauek molekularen dentsitate elektronikoaren ideia bat ematen dute. 3.1 (b) irudian, elektroia aurkitzeko probabilitatea nola aldatzen den ikusten da nukleo batetik bestera doan lerroa jarraituz. Irudi hauetan argi ikusten da elektroia simetrikoki banatzen dela bi nukleoen artean, hau da, probabilitate berdina dagoela bai nukleo batean bai bestean aurkitzeko. Esaten da elektroia orbital molekular batean mugitzen dela, hau da, molekula guztira hedatzen den orbital batean.



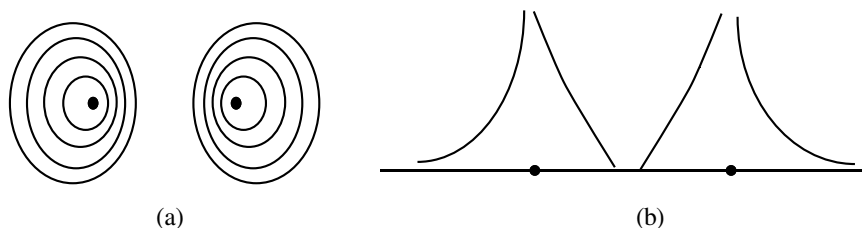
3.1. irudia.  $H_2^+$ -aren orbital molekular lotzailea.

Dentsitate elektronikoaren banaketa honek ematen du gakoa loturaren formazioa ulertzeko. 3.1.(b) irudian, lerro mehean, lotu gabeko bi hidrogeno-atomoen inguruko dentsitate elektronikoa irudikatzen da. Irudi honetan argi dago *dentsitate elektronikoa gehitu egiten dela nukleoartean lotura formatzen denean*. Elektroia bi nukleoen artean aurkitzen denean, sistemaren energia baxuagoa egiten da. Elektroia baten konpartitzeak bi nukleoen artean molekularen energia osoa jaisten du.

3.1. irudiko OMa oinarrizko egoera izango litzake, eta molekularen energiari baxuena ematen du. Lotura egonkor bat sortzen denez egoera honetan, **orbital molekular lotzaile** deitzen da. Baina orbital molekular hau ez da sistemaren egoera posible bakarra: energia nahikoa emanez gero, elektroia egoera eszitatuetara pasa daiteke, orbital desberdinetara. Hurrengo orbital molekular eszitatua (energian hurbilena oinarrizkotik) 3.2. irudian agertzen da: kasu honetan, elektroiak bere denbora bi nukleoetan pasatzen du, lehen bezala, baina orain nukleoartean



dentsitate elektronikoa asko gutxitu da (zero egin arte puntu batean), lehenengo orbitalarekin konparatzerakoan, eta baita bi H atomo bereizturekin konparatuta ere. Era honetan interpreta daiteke informazio hau:  $H_2^+$ -a ez da egonkorra orbital honetan, eta  $H^+ + H$ -ra disoziatzen da; horregatik, orbital hau **orbital molekular antilotzaile** deitzen da. Beraz, elektroikongpartitze soilak ez du automatikoki lotura sortzen; sistemaren energia gutxitu egin behar da lotura egonkor bat izateko. Orbital lotzailetan, molekularren energia atomo bereiztuena baino baxuagoa da, eta alderantziz gertatzen da orbital antilotzailetan.



3.2. irudia.  $H_2^+$ -aren orbital molekular antilotzailea.

### 3.2. ORBITAL MOLEKULARREN ERAIKUNTZA

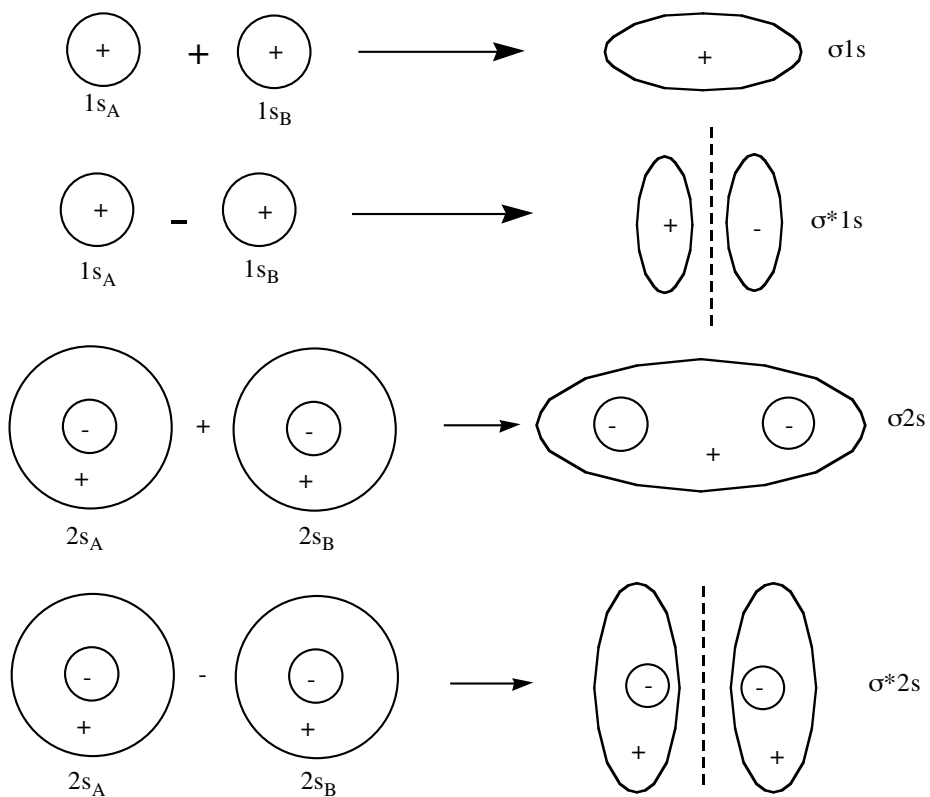
H atomoan, oso inportantea zen bere egitura eta orbitalak ulertzea, atomo konplexuagoak estudiantzeko oinarria zelako. Gauza berdina gertatzen da  $H_2^+$  molekularren kasuan. Bere orbital molekularrak beste molekula konplexuagoen oinarri dira.

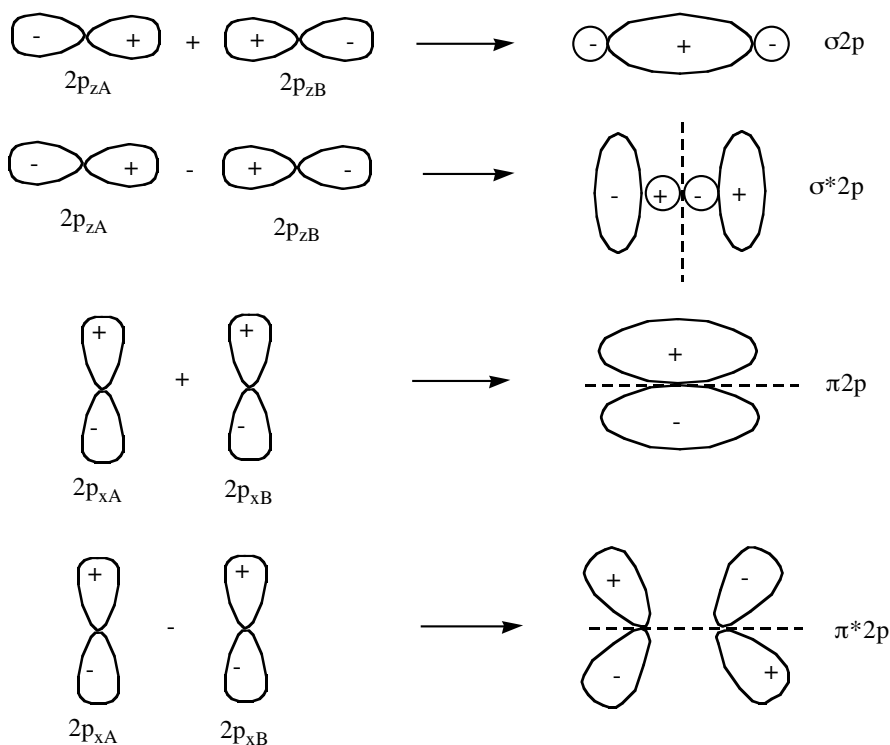
#### 3.2.1. OAKL hurbilketa

Puntu honetan  $H_2^+$ -aren orbital molekularren ezaugarriak aztertuko ditugu. Kalkulu kuantiko zehatzen emaitzak aurkezten jarraitu ordez (hau da, elektroik- eta nukleo-sistema batentzat Schrödinger-en ekuazioa askatuz, uhin-funtzioak eta energiak kalkulatu), errazago da (eta nahiko zehatza gure helburuetarako) hurbilketa bat egitea: pentsa dezakegu loturan atomoak elkartzen direnez, haien orbital atomikoak nolabait nahastu edo konbinatu egingo direla (gogoratu balentzi loturan orbital atomikoen arteko estalketa gertatzen zela), eta suposa daiteke molekularren uhin-funtzioa orbital atomikoen konbinazio bat dela. Hurbilketa hau baliagarria dela ikusteko, begiratu 3.1.(b) irudia: OMaren itxura eta H-en 1s orbital atomikoen baturarena oso antzekoak direla kontura zaitezke; horren arabera, **orbital molekular bat, bi orbital atomikoen gainezarmenetik datorrela kontsidera daiteke**. Metodo hau OAKL (Orbital Atomikoen Konbinazio Lineala) deitzen da. Ikuspuntu hau hurbilketa bat da, baina praktikan intuitiboagoa eta nahiko zehatza denez, ia beti erabiltzen da.

### 3.2.2. Orbital atomikoen (OA) konbinazio desberdinak

Orbital molekularren propietateak jatorrizko orbital atomikoen propietateekin lotuta daude. Orain arte deskribatutako 1s OAen konbinazioaz gain, beste OAk ere konbina daitezke OM berriak emateko. 3.3. irudian agertzen dira konbinaziorik inportanteenak. Komenta ditzagun:





3.3. irudia. Orbital molekularren formazioa orbital atomikoen konbinaziotik.

*1s + 1s OAen konbinazioa:* 3.1.(a) irudian agertzen den orbitala  **$\sigma 1s$  orbitala** deitzen da eta bi 1s orbital atomikoetatik forma daitekeela kontsideratzen da, ondoko era honetan:

$$\sigma 1s = C (1s_A + 1s_B) \quad (3-1)$$

non C konstante bat den. Orbital hau lotzaile da, eta simetria zilindrikoa du nukleoarteko ardatzaren inguruan. 3.1.(b) irudiko orbital antilotzailea ere bi 1s orbital atomikoetatik sortzen da, baina orain konbinazioan kenketa erabiliz; orbital hau  **$\sigma^* 1s$  orbitala** deitzen da, izarrak izaera antilotzailea adieraziz:

$$\sigma^* 1s = C (1s_A - 1s_B) \quad (3-2)$$

Orbital honek ere  $\sigma 1s$ -aren simetria zilindriko berdina du nukleoarteko ardatz-inguruan. Orbital hauen formazioa 3.3. irudian agertzen da:  $\sigma 1s$ -aren formazioan, orbital atomikoen batura egiten da, eta nukleoartean dentsitate elektronikoa gehitu egiten da.  $\sigma^* 1s$ -aren formazioan, orbital atomikoen arteko kenketa egiten da, eta bi

nukleoetatik distantzia berdinerara dagoen eta nukleoarteko ardatzaren perpendikularra den planoan, uhin-funtzioa zero egiten da; honelako planoari nodo-planoa deitzen zaio. Uhin-funtzioaren zeinua desberdina da planoak banatzen dituen eremu bakoitzean (+ eta -). Kasu honetan, konfigurazio honek molekularren energia gehitu egiten du, eta orbital antilotzailea formatzen da.

$2s + 2s$  OAen konbinazioa: hemendik ere bi OM sortuko dira, bata  $\sigma 2s$  lotzailea, eta bestea  $\sigma^* 2s$  antilotzailea. Azken honek nodo-plano bat du. OM hauen itxura  $\sigma 1s$  eta  $\sigma^* 1s$ -en antzekoa da.

$2p + 2p$  OAen konbinazioak: dakigunez,  $2p$  orbitalak hiru eratakoak dira ( $2p_x$ ,  $2p_y$  eta  $2p_z$ ), eta konbinazio posible gehiago daude sail honetan:

(a)  $2p_z + 2p_z$ : konbinazio honen emaitza, 3.3. irudian agertzen da, non  $z$  ardatza nukleoarteko ardatz bezala hartu den.  $2p_z$  orbitalek simetria zilindrikoa dutenez  $z$  ardatzaren inguruan, espero dezakegu sortutako orbitalek ere simetria zilindrikodunak izango direla, eta beraz  $\sigma$  orbitalak deitzen dira, bata lotzailea ( $\sigma 2p$ ) eta bestea antilotzailea ( $\sigma^* 2p$ ).

(b)  $2p_x + 2p_x$ : batura hau 3.3. irudian agertzen da, eta sortutako OMaren propietate geometrikoak (edo banaketa elektronikoaren propietateak) desberdinak dira orain artekoekin konparatuta. Bi OM berri sortzen dira orain, bata lotzailea eta bestea antilotzailea, baina orain OM hauek ez dute simetria zilindrikorik. Nodo-plano bat dute, bi nukleoetatik pasatuz, eta orriaren perpendikularra dena. **OM hauek  $\pi$  orbitalak deitzen dira**, eta  $\pi 2p_x$  eta  $\pi^* 2p_x$  dira kasu honetan.

(c)  $2p_y + 2p_y$ : tratamendu berdina aplikatu daiteke kasu honetan,  $\pi 2p_y$  eta  $\pi^* 2p_y$  OMAk emanez. Hauen orientazioak  $\pi 2p_x$  eta  $\pi^* 2p_x$  OMen perpendikularrak dira. Beraz, esan dezakegu  $2p$  orbitalak konbinatuz, sei OM lortu ditugula: bi  $\sigma$  eta lau  $\pi$ .

Energia altuagodun orbitalak ere konbina daitezke ( $3s$ ,  $3p$ ,...), ikusitakoen analogoak. Kontzeptu berririk sortarazten ez dutenez, ez ditugu zertan tratatu behar espreski.

### 3.2.3. Balentzi loturaren eta OM-OAKL metodoaren ikuspuntu desberdinak

Ikusten denez,  $\sigma$  eta  $\pi$  orbital hauek eta aurreko kapituluaren balentzi loturaren metodoan ikusitakoak izendapen berdina daramate, eta hau ez da kasualitatea. Izan ere, kasu bietan OAen konbinazio batetik sortu dira. Hala ere, metodo bakoitzaren interpretazioa desberdina da. Hona hemen bi metodoen antzekotasun eta diferentziak:

1) Metodo bietan, lotura formatzeko, elektroioak nukleoarteko eremura pasatu behar dira.

2) Metodo bietan, lotura formatzerakoan, elektroiak parekatu egiten dira, elektroibikotearen inportantzia azpimarratzen delarik: orbital molekular batean sartuko dira OM metodoan, eta balentzi loturaren metodoan lotura simple bat bi elektroik formatzen dute.

3) Balentzi loturaren metodoan, lotura-elektroiak nukleoaren artean kokatzen dira, hau da, loturaren direkzioan, eta metodo hau elektroibikoteetan zentratzen da, lotura konkretuetan hain zuzen. Bestalde, OM-OAKL metodoan, elektroiak orbital molekularretan daude, eta OM horiek molekula guztira hedatzen dira (ikus 3.1 eta 3.3. irudiak), hau da, molekula elektroibanaketa jarrai bat bezala hartzen da. Gainera,  $\sigma^*$  eta  $\pi^*$  orbital antilotzaileak ez dira balentzi loturaren metodoan agertzen.

4) Era praktikoa batean, OM metodoa errazago aplikatzen zaie molekula konplikatuari, eta bere erabilera konputagailuekin oso optimizatuta dago. Horregatik, kalkulu kuantitatiboak egiteko askoz gehiago erabiltzen da.

Orokorrean hitz eginda, OM teoriaren emaitzak balentzi loturarenak baino abstraktuagoak dira, eta lotura kimikoari buruz dauzkagun ideia intuitibo batzuren (lotura-distantziak, lotura-angeluak) kontra doazela dirudi. Hala ere, geroago ikusiko denez, posible izango zaigu ikuspuntu biak batzea.

### 3.3. ORBITAL MOLEKULARREN ENERGI ORDENA

#### 3.3.1. Eraikuntza-printzipioak

Puntu honetan gure helburua eraiki diren OM-en energi ordena jakitea da, elektroiak OM horietan kokatuko direlako, atomoetan bezala. Hiru arau erabiltzen dira ordena hau determinatzen laguntzeko:

1) *Orbital molekular baten energia, OM hori osotzen duten OA-en energiaren menpekoa da.* Erraz uler daiteke arau hau: OM bat OAz konposatuta kontsidera daitekeenez, OM-en energiak OA-en energiaren “nahaste” bat izango dira.

2) *OAek ez badute elkar estaltzen molekula formatzerakoan, haietatik formatuko diren OMak ez dira ez oso lotzaileak ezta oso antilotzaileak izango.* Hau aurreko kapituluaren ikusitako estalketa maximoaren printzipioarekin lotuta dago: lotura-orbital efektiboak formatzeko, orbital atomikoen estalketa nabaria gertatu behar da. Bestela, ez-loturako orbitaletako elektroiak (loturan parte hartzen ez dutenak) atomo konkretuaren “jabe” izango dira, eta ez dira molekula osoan zehar mugituko.

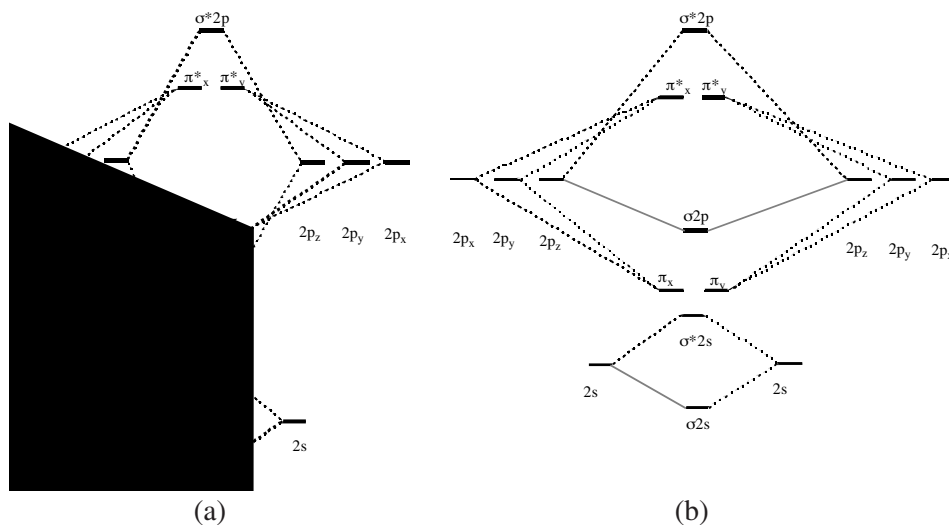
3) OAek elkar estaltzen badute, orbital lotzaileak OAek baino energia baxuagoa izango du, eta orbital antilotzaileak OAek baino energia altuagoa. Hau da, OM bat formatzerakoan bi OAtatik, bi konbinazio lineal matematiko dira posible: bata “+” zeinuarekin, eta bestea “-” zeinuarekin, 3-1 eta 3-2 ekuazioen arabera eta beren energiak ere konbinazio horren menpekoak izango dira.

### 3.3.2. Energi mailen eskemak

Energi maila hauen balio kuantitatiboak kalkulu konplikatuetatik edo saiakuntzen bidez lor daitezke. Molekula bakoitzak energien balio karakteristikoak ditu, beste molekuletatik desberdinak, baina kualitatiboki molekula askok eskema berdina jarraitzen dute, eta orokorpen batzuk egin daitezke, oso erabilgarriak direnak. Ikus ditzagun zeintzuk diren sinpleenak.

#### (A) 2s OAen energia baxudun molekulak

3.4.(a) irudian agertzen da  $O_2$  eta  $F_2$ -ari aplikatzen zaien OMen energi diagrama kualitatiboa. Energia baxuena duten balentzi elektroiak 2s elektroiak dira (1s elektroiak nukleotik oso hurbil daude, baina barne-elektroiak direnez ia ez dute parte hartzen loturan), eta hauek konbinatuz  $\sigma_{2s}$  eta  $\sigma^*_{2s}$  OMa formatzen dira. OM hauek dituzte energiari baxuena, zeren atomoetan 2s orbitalek 2p orbitalek baino energia baxuagoak baitituzte. 2s orbital hauek, batez ere F-aren kasuan, ez dute elkar asko estaltzen, eta beraz  $O_2$  eta  $F_2$ -aren  $\sigma_{2s}$  orbitala ez da oso lotzaile izango, eta ezta ere oso antilotzaile  $\sigma^*_{2s}$  orbitala.



3.4. irudia. Molekula diatomiko homonuklearren OMen energi diagramak. (a) 2s energia baxuko orbitaldun molekulen diagrama ( $O_2$ ,  $F_2$ ); (b) molekula diatomiko homonuklear arinen diagrama.

2p orbitalek 2s OAek baino energia altuagoak dituzte, eta beren artean konbinatzen dira  $\sigma$  eta  $\pi$  OMak emateko.  $2p_z + 2p_z$  orbitalen konbinaziotik  $\sigma 2p_z$  orbital lotzaileak ( $2p_z$ -k baino energia hainbat baxuagoduna), eta  $\sigma^* 2p_z$  orbital antilotzaileak (hau  $2p_z$  baino energia hainbat altuagoduna) formatzen dira.  $\pi_x$  eta  $\pi_y$  orbitalek energia berdina dute, baliokideak direlako (orientazio espazialean izan ezik). Hauen energiak 2p OAenak baino zerbait baxuagoak dira, eta zerbait altuagoak  $\pi_x^*$  eta  $\pi_y^*$  OM-enak.

*(B) Bigarren periodoko molekula diatomiko arinak*

Bigarren periodoko beste molekula diatomiko homonuklearretan ( $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  eta  $N_2$ ) OMen energi ordena zerbait desberdina dela egiaztatzen da, eta 3.4.(b) irudian agertzen da. Kasu honetan,  $\sigma 2p$  orbitalen energia  $\pi 2p$  orbitalena baino zerbait altuagoa da. Portaera honen arrazoi bat  $\sigma 2s$  eta  $\sigma^* 2s$  orbitaletako elektroien eta  $\sigma 2p$  orbitaletako elektroien arteko aldarapenean aurki daiteke:  $\sigma 2p$  eta  $\sigma 2s$  OMetako elektroiek espazioko eremu berdinak betetzeko joera dute molekula diatomiko arinetan. Efektu hau ez da hain nabaria  $O_2$  eta  $F_2$ -an: O eta F atomoen 2s orbital atomikoen energiak nahiko baxuak direnez, beraietatik sortutako  $\sigma 2s$  eta  $\sigma^* 2s$  OMen energiak ere baxuak izango dira, eta ez dute interferentziarik sortzen  $\sigma 2p$  orbitaletako elektroiekin.

### **3.4. MOLEKULA DIATOMIKO HOMONUKLEARREN KONFIGURAZIO ELEKTRONIKOA ETA LOTURA KIMIKOA**

Ikusitako OMen energi ordena jakinda, orain bigarren periodoko elementuetatik sortzen diren molekula diatomiko homonuklearren egitura elektroniko eta lotura azter daitezke. Hurrengo hau da erabili behar den printzipioa: *Molekula baten konfigurazio elektronikoa lortzeko, elektroiak OMetan sartzen dira, energiari txikiena duenetik hasita, OM bakoitzean bi elektroiek sartuz, alderantzizko spinekin.* Printzipio honek ez digu kontzeptu berririk agertzen: atomoetan bezala, OM bakoitzean bi elektroiek kabitzen dira, eta Pauli-ren printzipioa ere bete behar da. Aplikatu dezagun printzipio hau kasuz kasu:

$Li_2$ : sei elektroiek dituen molekula honek. Hauetatik lau atomoen 1s orbitaletan daude. Barne-elektroien hauen energiak oso baxuak dira, eta nukleo inguruko eremuetara mugatuta daude. Horregatik, ez dute parte hartzen loturan. Beraz, ez ditugu kontutan hartuko. Bi elektroiek geratzen dira, eta  $\sigma 2s$  orbitalean jarriko ditugu. Hau dela eta, molekula honen konfigurazioa  $(\sigma 2s)^2$  bezala idazten da. Molekula honek 2 elektroiek dituen OM lotzaile batean. Komenigarria da puntu honetan **lotura-ordena** definitzea:

$$l.o. = (n_e - n_e^*)/2$$

$n_e$ : elektroikopurua orbital lotzaileetan

$n_e^*$ : elektroikopurua orbital antilotzaileetan

$Li_2$  molekularen kasuan,  $n_e = 2$ , eta  $n_e^* = 0$ , lotura-ordena 1 izanik. Honen arabera, esaten da molekula honek lotura sinplea duela. Hau ados dago disoziazio-energia esperimentalarekin,  $105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  delarik (nahiko baxua).

$Be_2$ : 1s OAetako elektroiez gain, lau balentzi elektroikopurua daude hemen. Bi elektroikopurua  $\sigma 2s$  OMean sartuko dira, eta beste biak hurrengo goiko orbitalera pasatu behar dira,  $\sigma^* 2s$ -ra hain zuzen. Molekula honek bi elektroikopurua ditu orbital lotzaile batean, eta beste bi antilotzailean, bere konfigurazioa  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$  izanik, eta bere lotura-ordena 0; beraz molekula honetan ez da lotura netorik formatzen, eta ez da egonkorra.

---

### 3.4.1. ADIBIDEA

Azaldu zergatik  $He_2$  molekula ez den egonkorra.

*Erantzuna:* Molekula honen konfigurazio elektronikoa  $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2$  izango da. Lotura-ordena zero da, eta molekula ez da atomo isolatuak baino egonkorragoa. Beraz molekula ez da formatzen.

---

$B_2$ : 6 balentzi elektroikopurua daude hemen; lau sartuko dira  $\sigma 2s$  eta  $\sigma^* 2s$  OMetan, eta hurrengo biak  $\pi 2p$  orbitalera pasa daitezke. Orain bi posibilitate agertzen dira: a) bi elektroikopurua orbital berean jartzea (bai  $\pi_x$  bai  $\pi_y$ -n); b) elektroikopurua bana orbital bakoitzean. Ikus daitekeenez, bigarren kasu hau da egonkorrena, hemen Pauli-ren spinen arteko aldarapenak minimizatzen direlako (elektroikopurua, ahalik eta urrunen jarriko dira bata bestetik). Espezie honen konfigurazio elektronikoa  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^1(\pi 2p_y)^1$  da. Beraz, hemen lotura-ordena 1 da, baina orain bi elektroikopurua parekaturik gabe agertzen dira, eta orbital desberdinetan. Hau ados dago esperientziarekin, molekula honen propietate magnetikoek adierazten dutenez.

$C_2$ : molekula hau sugarretan eta deskarga elektrikoetan formatzen da. Zortzi balentzi elektroikopurua dituenez, bere konfigurazio elektronikoa era honetan idatz daiteke, 3.3.1(b) diagramaren arabera:  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2$ . Lotura-ordena 2 da, eta esaten da lotura bikoitza duela molekula honek, esperientziatik ondorioztatzen denez.

$N_2$ : airearen osagairik printzipalena da (%78 bolumenean) eta hamar balentzi elektroikopurua ditu, bere konfigurazio elektronikoa  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p)^2$  izanik; lotura-ordena 3 da eta beraz lotura hirukoitza duela esaten da. Neurtutako disoziazio-energia  $944 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  da, oso altua eta ados lotura hirukoitz batekin. Nitrogenoaren lotura-indarra oso sendoa denez, molekula geldoa da hau, eta ez du erreakzionatzeko joerarik.

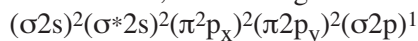


---

### 3.4.2. ADIBIDEA

Konparatu  $N_2^+$  ioiaren eta  $N_2$ -aren disoziazio-energiak.

*Erantzuna:* Lotura-ordena altuagoa duen espezieak disoziazio-energiarik altuena izango du (lotura sendoagoa).  $N_2$ -aren lotura ordena 3 dela ikusi dugu.  $N_2^+$ -arena kalkulatzeko, bere konfigurazio elektronikoa jakin behar dugu:



Ioiak elektroik bat gutxiago duenez, azken orbitalean elektroik bat du bakarrik. Lotura-ordena 2,5 izango litzateke, eta beraz  $N_2^+$ -aren disoziazio-energia  $N_2$ -arena baino txikiago. Hain zuzen ere, balio esperimentalak  $944 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  dira  $N_2$ -arentzat eta  $842 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   $N_2^+$ -arentzat.

---

$O_2$ : 12 balentzi elektroik ditu molekula honek, eta 3.4.(a) irudiko energi diagrama erabili behar da. Honen arabera, konfigurazio elektronikoa  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_x 2p)^2(\pi_y 2p)^2(\pi_x^* 2p)^1(\pi_y^* 2p)^1$  izango da. Bere lotura-ordena 2 da, eta lotura bikoitzaren ideia ematen du, saiakuntzetatik neurtuak lotura-energia altuarekin ados,  $496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . OMen deskribapen honek  $O_2$ -aren propietate paramagnetiko ezagunak azaltzen ditu,  $\pi_x^*$  eta  $\pi_y^*$  OM antilotzaileetako bi elektroiek spin paraleloak dituztelako. Propietate paramagnetikoen azalpen hau OMen teoriaren lehenetariko arrakasta izan zen.

$F_2$ :  $O_2$ -molekulak baino bi elektroik gehiago ditu, eta bere konfigurazio elektronikoa  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi_x 2p)^2(\pi_y 2p)^2(\pi_x^* 2p)^2(\pi_y^* 2p)^2$  izango da, edo, laburrago,  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^4$ . Beraz, lotura-ordena 1 da (lotura sinplea). Esperimentalki, lotura-energia  $158 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  da, nahiko baxua.  $F_2$  molekulak gas-egoeran aurkitzen dira, eta oso errektiboak dira. Produzitzen den fluoroaren gehiena industria nuklearrean erabiltzen da,  $UF_6$  konposatua lortzeko.

---

### 3.4.3. ADIBIDEA

Zeinek izango du disoziazio-energiarik altuena,  $F_2$ -ak edo  $F_2^+$ -ak?

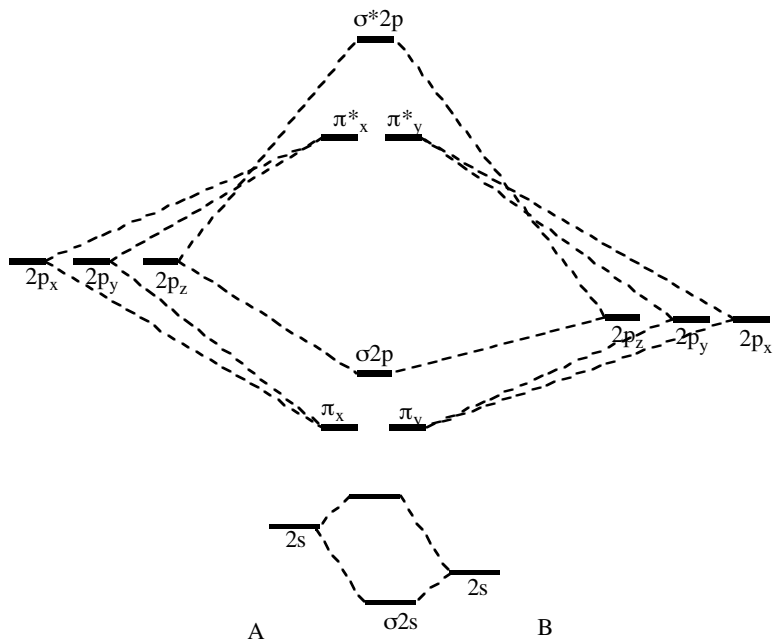
*Erantzuna:* Ioiaren konfigurazio elektronikoa  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^3$  izango da. Bere lotura-ordena  $(2+2+4-2-3)/2 = 1,5$  da, eta beraz espezie neutroak baino disoziazio-energia altuagoa izango du.

---

### 3.5. MOLEKULA DIATOMIKO HETERONUKLEARREN KONFIGURAZIO ELEKTRONIKOA ETA LOTURA KIMIKOA

Molekula homonuklearretan orbital atomikoak konbinatzerakoan, mota berdineko orbitalak konbinatzen ziren, eta atomoak berdinak zirenez, orbital atomiko hauek energia berdinekoak ziren (ikus 3.4. irudia). Baina molekula heteronuklearren orbital molekularrak formatzerakoan, orokorrean, atomo baten eta bestearen OAen energiak desberdinak izango dira. Azter ditzagun ager daitezkeen posibilitateak:

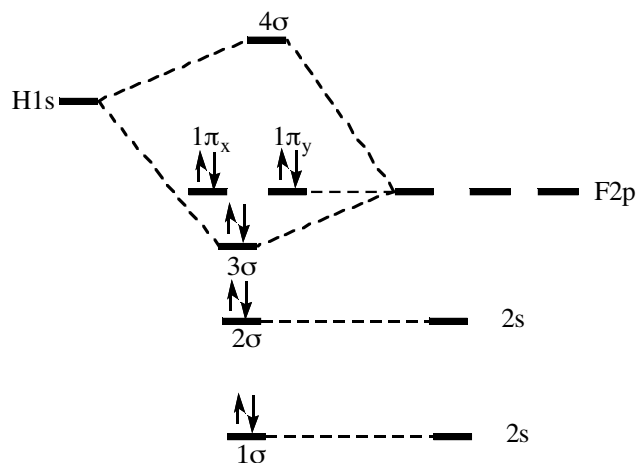
(A) *Elkartzen diren bi atomoek antzeko zenbaki atomikoak dituzte* (adibidez, C eta N): kasu honetan orbital atomikoen energiak berdin antzekoak dira, eta beraz molekula diatomiko homonuklearren energi mailen diagrama berdinak erabil daitezke (3.4. irudia), kualitatiboki behintzat. Adibidez, CO-aren konfigurazio elektronikoa, 10 balentzi elektroirekin,  $(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p)^2$  izango da. Diferentzia nagusia molekula diatomiko homonuklearrekin ondoko honetan datza: molekula heteronuklearretan, dentsitate elektronikoa altuagoa izango dela atomo elektronegatiboaren inguruan orbital lotzailetan (oxigeno-atomoaren inguruan CO-aren kasuan).



3.5. irudia. AB molekula diatomiko heteronuklearraren OMen energi diagrama (A zerbait elektronegatiboago da B baino, baina ez asko).

(B) *Bi atomoen zenbaki atomikoak zerbait diferenteak dira:* adibide bezala, har dezagun BN molekula. Hemen  $\sigma 2s$  eta  $\sigma^* 2s$  OMAk formatuko dira B-aren  $2s$  eta N-aren  $2s$  orbital atomikoen konbinaziotik,  $2s(B)$  orbitalaren energia altuagoa izanik  $2s(N)$ -rena baino. Espero dezakegu, beraz,  $\sigma 2s$  OMA nitrogeno-atomotik hurbilago egotea. Orbital antilotzailea energia altuagoduna izango da, eta hau B atomoaren nukleo inguruan kontzentratuko da gehienbat. Beste kasuetan arrazonomendu berdina erabil daiteke: orbital lotzaileak gehiago kontzentratzen dira Z handiagodun nukleoaren inguruan, eta antilotzaileek dentsitate gehiago erakusten dute karga baxuagodun nukleoaren inguruan. 3.5. irudian agertzen da kasu honetan aplikatzen den energi diagrama.

(C) *Bi atomoen zenbaki atomikoak oso diferenteak dira:* kasu honetan, bi atomoen orbital atomikoen energi mailak oso diferenteak izango dira, eta kontua izan behar dugu OAK konbinatzerakoan. Orbital atomikoen energiak oso desberdinak badira, estalketa gutxi gertatuko da orbitalen artean, eta lotura ez da formatuko. Ondorioz, OMAk sortzeko, antzeko energia duten OAK konbinatu behar dira bakarrik. Adibide bezala, HF molekula hartuko dugu. Hemen, H-aren  $1s$  OA ez da konbinatzen F-aren  $1s$  orbital atomiko batekin, bi OA hauen energiak oso diferenteak direlako, 1.14. irudiaren arabera; ostera, H-aren  $1s$  eta F-aren  $2p_z$  orbitalek antzeko energia dute, eta hauek bai konbina daitezke OM bat emateko. F-aren  $2p_x$  eta  $2p_y$  orbitalak ez-loturako orbitalak bezala geratuko dira, ez dagoelako elektroik gehiago konbinatzeko; berdin gertatzen da F-aren  $1s$  OArekin. Kasu honen diagrama 3.6. irudian agertzen da. Eskema honen arabera, espero daiteke HF-aren OM lotzaileko elektroiak F-aren nukleoaren inguruan kontzentratzea, eta ondorioz molekula oso polarra izatea; hain zuzen ere, hauxe da esperientzian egiaztatzen dena, (ikus 2.1. taula).



3.6. irudia. HF molekularen energi mailen diagrama.

### 3.6. MOLEKULA POLIATOMIKOEN KONFIGURAZIO ELEKTRONIKOA

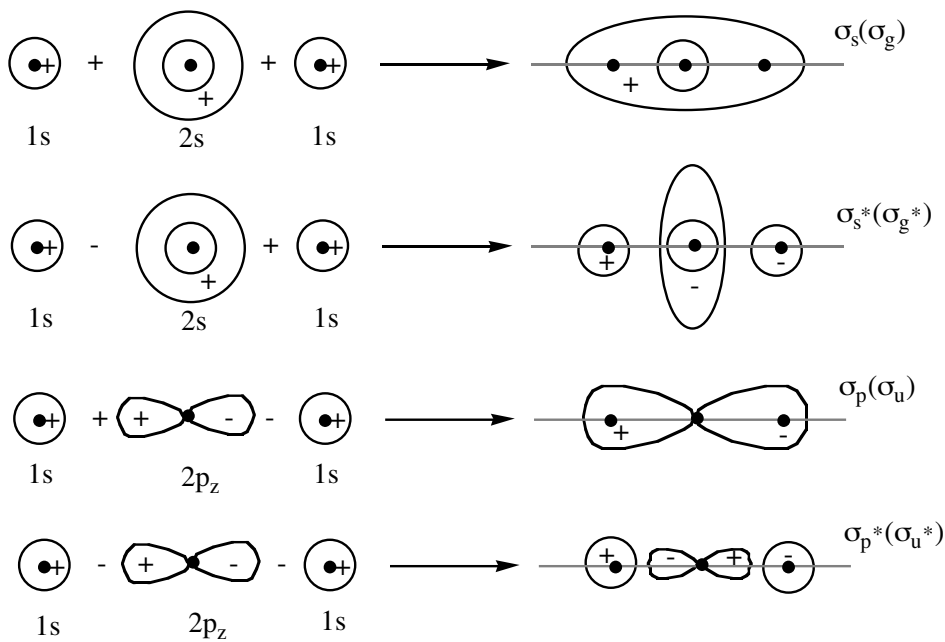
Molekula poliatomikoen orbital molekularren formazioa estudiatzea ez da molekula diatomikoena bezain erraza, atomo gehiagotik OAen konbinazio gehiago sortzen direlako, eta konbinazio hauek molekularren geometriaren arabera izango direlako (molekula diatomikoetan geometria lineala dago bakarrik). Ondorioz, molekula hauen energi mailen kalkulu kuantitatiboak egitea oso konplikatu da. Guk OMen formazioari eta energi mailen antolaketari buruzko ideia kualitatiboak emango ditugu bakarrik, OMen deskribapen honek molekula poliatomikoen lotura-propietateak nola azaltzen dituen ikusteko. Lehenengo, molekula triatomikoak tratatuko ditugu, eta gero molekula poliatomiko berezi batzuk: sistema konjokatuak.

#### 3.6.1. $XH_2$ hidruoak

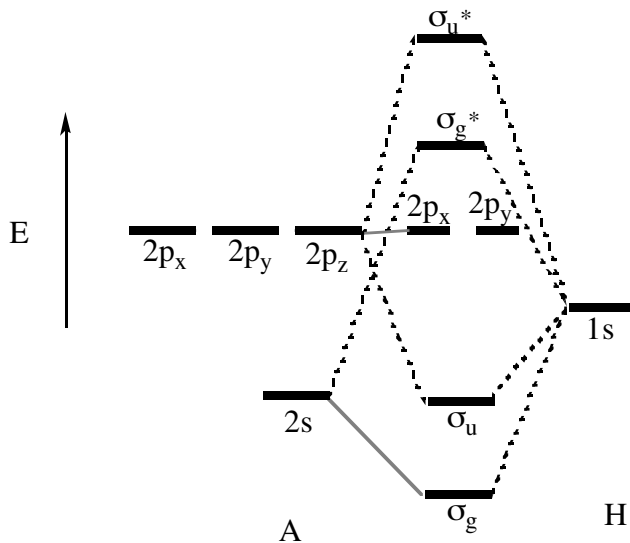
Molekula triatomikorik sinpleenak dira, eta loturan X atomoaren s eta p elektroioak bakarrik erabiltzen direla suposatuko dugu. Hidruo hauen adibide batzuk  $OH_2$ ,  $CH_2$ ,  $NH_2$ ,  $BH_2$ , ... dira. Talde honetako molekularik gehienak erradikal askeak dira, espezie oso erreaktiboak. Geometriari buruz, hidruo triatomiko hauek bi eratakoak izan daitezke: linealak edo angeluarrak (bihurtuak). Kasu bakoitzean OMen konfigurazio eta simetria desberdinak sortuko dira. OM-OAKL metodoaren aplikazio bezala, molekula hauen geometrien auresana aztertuko dugu.

##### (a) Konfigurazio lineala

3.7. irudian agertzen dira geometria honentzat forma daitezkeen OM posibleak. Kasu bakoitzean, H atomo bakoitzaren 1s orbitala erabiliko da, eta X atomoaren 2s eta 2p orbitalak. Molekula honek simetria zilindrikoa duenez, molekula diatomikoak bezala, espero dezakegu OMek molekula diatomikoen OMen simetria berdina edukiko dutela, hau da,  $\sigma$  eta  $\pi$  motatako OMak sortuko dira. Aipatu irudian ikus daitekeenez, H-en 1s OAk eta X-aren 2s OAa konbinatuz, bi OM sigma sor daitezke: bata lotzailea ( $\sigma_g$ ) eta bestea antilotzailea ( $\sigma_g^*$ ). Gero, H-en 1s OAk X-aren  $2p_z$  orbitalekin konbina daitezke, hemen ere sigma-motako OMak emanez ( $\sigma_u$  eta  $\sigma_u^*$ ). X-aren  $2p_x$  eta  $2p_y$  orbitalak ez dira ongi estaltzen H-en 1s OAekin, eta ez dute konbinazio efektiborik sortzen. Beraz, OA hauek orbital ez-lotzaile bezala geratuko dira. 3.8. irudian agertzen da OM hauen energi diagrama kualitatiboa. Energiarik baxuena  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  orbital lotzaileek erakusten dute, hurrengo X atomoaren orbital ez-lotzaileak, eta azkenean orbital antilotzaileak.



3.7. irudia.  $AH_2$  molekula linealaren OMen formazioa.

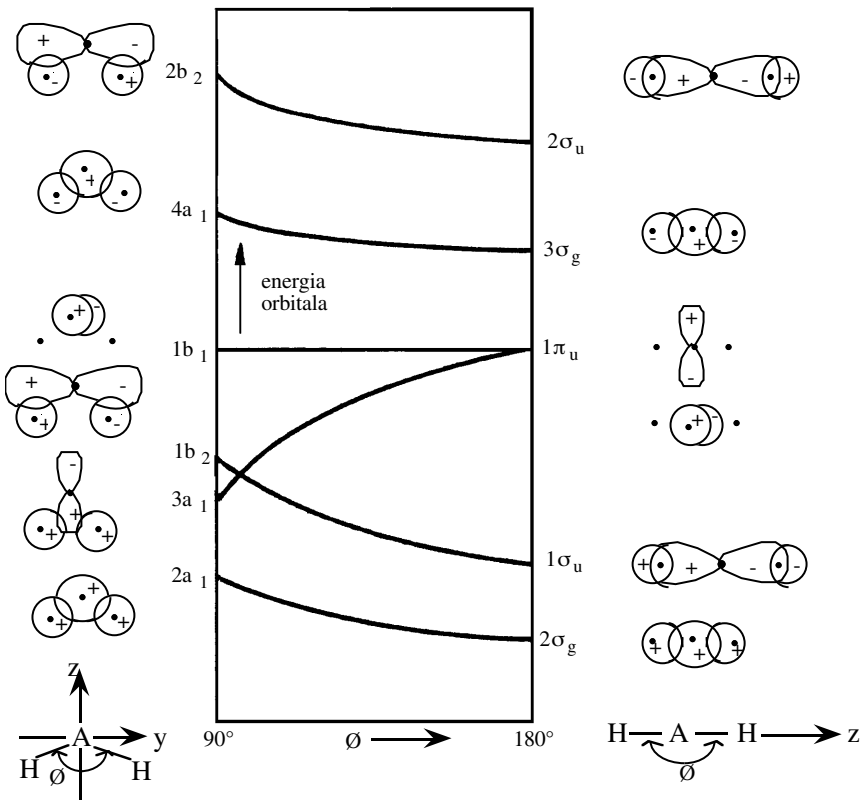


3.8. irudia.  $AH_2$  molekula linealaren OMen energi ordena kualitatiboa.

(b) Konfigurazio bihurtua

Suposa dezagun  $XH_2$  molekula lineala bihurtu egiten dugula. Ondorioz, molekularen energia aldatu egingo da. 3.9. irudian agertzen da nola aldatzen den

OM bakoitzaren energia konfigurazio linealetik bihurtura pasatzerakoan (hau da, energiaren aldaketa lotura-angeluarekin). Era honetako diagrama *Walsh-en diagrama* bezala ezagutzen da. Molekula bihurtuak simetria zilindrikorik ez duelako, OMen izendapenak ez dira orain  $\sigma$  eta  $\pi$  eratakoak izango, eta  $a_1$ ,  $b_1$ ,... eratako sinboloekin adierazten dira. Gure helburuetarako, izendapen honen jatorria ez zaigu interesatzen; bakarrik OM desberdinak adierazteko balioko digu. 3.9. irudiaren arabera, konfigurazio bihurtura pasatzerakoan,  $\sigma_u$  OMek,  $\sigma_g$  OMek baino aldaketa gehiago jasotzen dute, ondoko arrazoiagatik:  $\sigma_u$  OMen formazioan,  $2p_z$  eta  $1s$  OAK konbinatzen dira;  $2p_z$  orbitala direkzionala denez (estalketa maximoa nukleoarteko ardatzean gertatzen da), estalketa-proporzioa nabarmenki aldatuko da molekula bihurtzerakoan, energia ere proportzionalki aldatuz. Efektu hau ez da hain nabaria  $\sigma_g$  OMen kasuan, hemen  $2s$  eta  $1s$  OAK konbinatzen direlako, eta beraz loturaren direkzionalitatea galduz. Orbital ez-lotzaileen energia ( $p_x$  eta  $p_y$ ,  $1\pi_u$  formatzen dutenak) askoz gehiago aldatzen da geometriarekin. Bihurketa  $xz$  planoan gertatzen bada,  $2p_y$  orbitalaren energia ez da aldatuko H atomoak hurbiltzen direnean, baina bai  $2p_x$  OArene, bihurtze-prozesuan OA hau estaltzen baita era efektiboan H atomoen OAekin, energia jaitsiz.



3.9. irudia. AH<sub>2</sub> molekulen OMen energi aldaketa lotura-angeluarekin.

Walsh-en diagramaren aplikazio inportante bat molekulen geometria auresatea da. Kasu bakoitzean, molekulak bere energia minimoa egiten duen konfigurazioa hartuko du. Ondoko adibideetan,  $\text{XH}_2$  molekulen Walsh-en diagrama aplikatuko diegu hidruro triatomiko batzuei, molekula hauen geometriak auresateko.

---

### 3.6.1. ADIBIDEA

Aurresan  $\text{BeH}_2$  molekularen geometria eta konfigurazio elektronikoa 3.9. irudiaren arabera.

*Erantzuna:* Lau balentzi elektroi ditu molekula honek, eta 3.9. irudiko diagramaren bi energi mailarik baxuenetan kokatuko dira. Orbital hauentzat, energia minimizatzen duen konfigurazioa lineala da, eta haxe da molekulak hartzen duen geometria. Konfigurazio elektronikoa  $(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$  idazten da.

---

### 3.6.2. ADIBIDEA

Aurresan  $\text{BH}_2$ -aren geometria. Zein izango da bere konfigurazio elektronikoa?

*Erantzuna:* Bost balentzi elektroi daude hemen. Bostgarren elektroia  $1\pi_u - 3a_1$  orbitalera joango da. Orbital honen energia asko jaisten da molekula bihurtzen denean,  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  OMen energien igoera konpentsatuz, eta molekula honen geometria egonkorrena bihurtua izango da. Ez da  $90^\circ$ -takoa izatera ailegatuko, ordea,  $\sigma_g$  eta  $\sigma_u$  OMen energia minimoak konfigurazio linealarenak direlako. 3.9. irudia kuantitatiboa ez denez, ezin dugu lotura-angeluaren balio zehatz bat eman. Molekula honen konfigurazioa  $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1$  izango da.

---

### 3.6.3. ADIBIDEA

Aurresan  $\text{CH}_2$  erradikalaren geometria oinarrizko egoeran eta lehen egoera eszitatuan.

*Erantzuna:* Sei balentzi elektroi daude hemen, eta seigarrena  $3a_1$  orbitalera joango da. Molekula bihurtua izango da, bere konfigurazio elektronikoa  $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$  izanik.

Zer gertatuko da erradikal honen lehen egoera eszitatuan, hau da,  $3a_1$  orbitaleko elektroi bat hurrengo OM hutsera pasatzen bada,  $3a_1 \rightarrow 1b_1$  trantsizioa sortuz? Esperimentalki konfigurazio lineala aurkitu da. Parekatu gabeko elektroien arteko

korrelazioan aurki daiteke zergatia. Korrelazio honek gainditu egiten du  $3a_1$ -aren jaitsiera bihurtzerakoan, orain konfigurazio berria  $(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_{u,x})^1(1\pi_{u,y})^1$  izanik.

#### 3.6.4. ADIBIDEA

Aurrean  $NH_2$  eta  $H_2O$ -aren geometriak

*Erantzuna:*  $NH_2$ : zazpi balentzi elektroidun molekula da hau. Bere konfigurazio egonkorrena angeluarra da, eta konfigurazio elektronikoa  $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^1$ . Hemen  $3a_1$  OMren joera angeluarra da nagusi,  $1b_1$  orbital molekularra geometriaren independentea delako.

$H_2O$ : zortzi balentzi elektroidekin, molekula bihurtua dugu,  $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$  konfigurazioarekin, eta ez da angelu-aldaketa handirik espero behar  $NH_2$ -arekin konparatuz.

Orokorrean, esan daiteke OMen metodoaren bidez, molekulen geometria nahiko ongi aurrean dela, eta, energi diagramak kuantitatiboak badira, energi mailen balio zehatzak eman daitezkeela. Ezaugarri honek, adibidez, absortzio-espektroak aurreteko balio du. Puntu honi lotuta, gogoratu BGEBA teoriak ere geometria aurrean duela, baina ez duela energi mailen balio kuantitatiborik ematen.

#### 3.6.2. Beste molekula triatomikoak

Orbital molekularretan oinarritutako  $XB_2$  molekulen tratamendua funtsean orain arte ikusitakoaren berdina da. Diferentzia bakarra ondokoa da: B atomek beren s eta p OAK erabil ditzaketela OMak formatzeko, konbinazio gehiago agertuz eta sistemaren energi diagramak konplikatua bihurtuz.

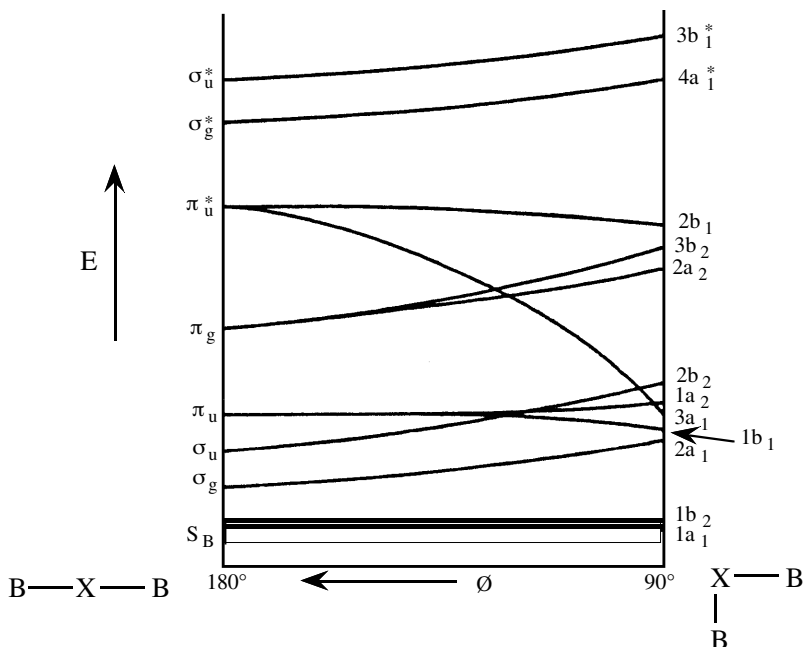
#### 3.6.5. ADIBIDEA

3.10. irudian agertzen da Walsh-en diagrama kualitatiboa  $XB_2$  molekulentzat. Diagrama horren arabera, aurrean  $CO_2$  eta  $NO_2^-$ -aren geometriak.

*Erantzuna:*  $CO_2$ : balentzi elektroiak:  $4(C) + 6(O) + 6(O) = 16$ .

Elektroi hauek 3.10. diagramako energi mailetan sartuz joango dira. Betetzen diren orbitalen konfigurazio egonkorrena lineala da, eta  $CO_2$  molekula lineala izatea espero dugu, bere konfigurazioa  $(S_B)^2(S_B)^2(\sigma_g)^2(\sigma_u)^2(\pi_u)^4(\pi_g)^4$  izanik.



3.10. irudia.  $\text{XB}_2$  molekulen Walsh-en diagrama.

$\text{NO}_2^-$ : balentzi elektroioak:  $5(\text{N}) + 12(\text{O}) + 1 = 18$ . Hemen azken bi elektroioak  $\pi_u^* - 3a_1$  orbitalean sartuko dira, eta OM honen energia asko jaisten denez konfigurazio bihurtuan, ioi honen konfigurazio egonkorrena bihurtua izango da, eta bere konfigurazioa  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(2b_2)^2(1b_1)^2(1a_2)^2(3a_1)^2(2a_2)^2(3b_2)^2$ .

Goiko adibidearen arabera, orokorrean, joera ondoko era honetan laburbil daiteke: 16 balentzi elektroiraino dituzten molekula guztiak linealak izango dira, orbitalik gehienak egonkorragoak direlako konfigurazio linealean. 18-20 balentzi elektroirentzat, molekula ez-lineala izango dugu,  $\pi_u^* - 3a_1$  asko egonkortzen delako. 22 balentzi elektroirentzat, egoera berriro aldatzen da,  $\sigma_g^* - 4a_1^*$  orbitala betetzen delako, eta konfigurazio lineala agertu.

#### *Elektroi lekutuak ala deslekutuak?*

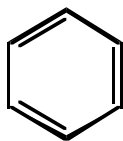
OM metodoaren arabera, elektroioak deslekutuak baleude bezala tratatzen dira molekularen posizio definituetan kokatu gabe. Adibidez,  $\text{BeH}_2$ -an,  $2\sigma_g$  eta  $1\sigma_u$  OMetan dauden elektroioak molekula guztian barrena mugitzen direla kontsideratzen da. Kimikari batentzat, ideia hau zaila izan daiteke ulertzen, banakako loturretan pentsatzera ohituta dagoelako (hau da,  $\text{BeH}_2$ -an, bi  $\text{Be-H}$  lotura daudela). Hain zuzen ere, aurreko kapituluaren ikusi bezala, balentzi loturaren

metodoak banakako loturak azpimarratzen ditu, eta kasu askotan ideia hori oso baliagarria eta esperientziarekin ados dagoela ikusi dugu. Ez dirudien arren, bi ikuspuntuak bat datozela frogatu daiteke, kontraesanean egon gabe. Ondoren, batasun hau posible dela justifikatzeko argudioak ematen dira: OM bakoitza OAen konbinaziotik sortu dugu, OM hau desleketua izanik. Hala ere, matematikoki frogatu daiteke, OM desleketu hauek beren artean konbina daitezkeela OM *berri* batzuk emateko. Konbinazio egokiak formatzen baditugu, OM berri hauetan sartuko diren elektroiak molekularen eremu konkretuetan higituko balira bezala kontsideratu daiteke, hau da, leketuta egongo dira. OM berezi hauek **OM leketuak** deitzen dira. Edozein konbinazio lineal ezin daiteke erabili OM leketuak sortzeko. Hasierako OMek hainbat baldintza bete behar dituzte. Gainera, konbinazio hauek egiterakoan, hainbat hurbilketa egin behar dira, eta OM leketuak ez dira hasierako OMen bezain zehatzak izango. Dena den, OM leketu batek antzekotasun gehiago erakusten du kimikari batek "lotura" hitzari buruz duen irudiarekin.

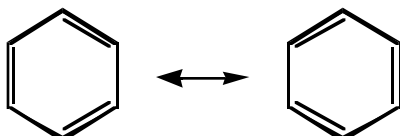
Eztabaida guzti honi buruz, hurrengo ondoriozta dezakegu: *Molekula baten irudi kuantitatiborik zehatzena OM desleketuak ematen dute, abstraktuagoa izan arren. Posible da, oster, elektroiak imajinatzea OM leketuetan; ikuspuntu hau ez da aurrekoaren bezain zehatza, baina lotura kimikari buruzko ideia konbentzionalekin adostasun gehiago erakusten du, eta nahiko ona da kasu askotan lotura-propietateak kualitatiboki aurreratzeko.*

### 3.6.3. *Beste molekula poliatomikoak: sistema konjokatuak*

Puntu honetan molekula poliatomiko berezi batzuk tratatuko ditugu bakarrik: konposatu organiko konjokatuak, propietate bereziak erakusten dituztelako lotura-ikuspuntutik. Molekula konjokatuetan, karbono-karbono lotura sinpleak eta bikoitzak alternaturik daude. Adibidez, butadienoa edo bentzenoa:



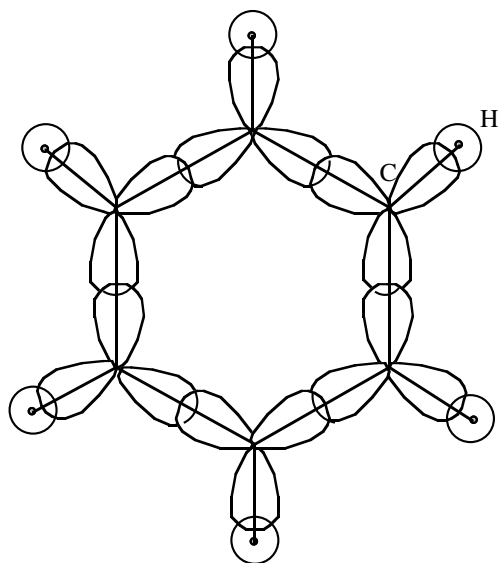
Kontsidera dezagun, adibidez, bentzenoa. Orain arte, molekula hau deskribatzeko elektroik bikote leketuak erabili ditugu. Hala ere, aurreko kapituluan ikusi bezala, ebidentzia experimentalak ez du babesten elektroik leketuen eskema hau (adibidez, lotura-luzera guztiak berdina direla badakigu), eta beste bide bat proposatzen genuen bentzenoaren lotura deskribatzeko, erresonantzia-egiturak hain zuzen:



Idazkera honek ez du esan nahi bi molekula desberdin daudela, pi elektroiak deslekuatuak daudela baino. Segidan ikusiko dugunez, OMen deskribapenean interpretazio hau era natural batean agertzen da.

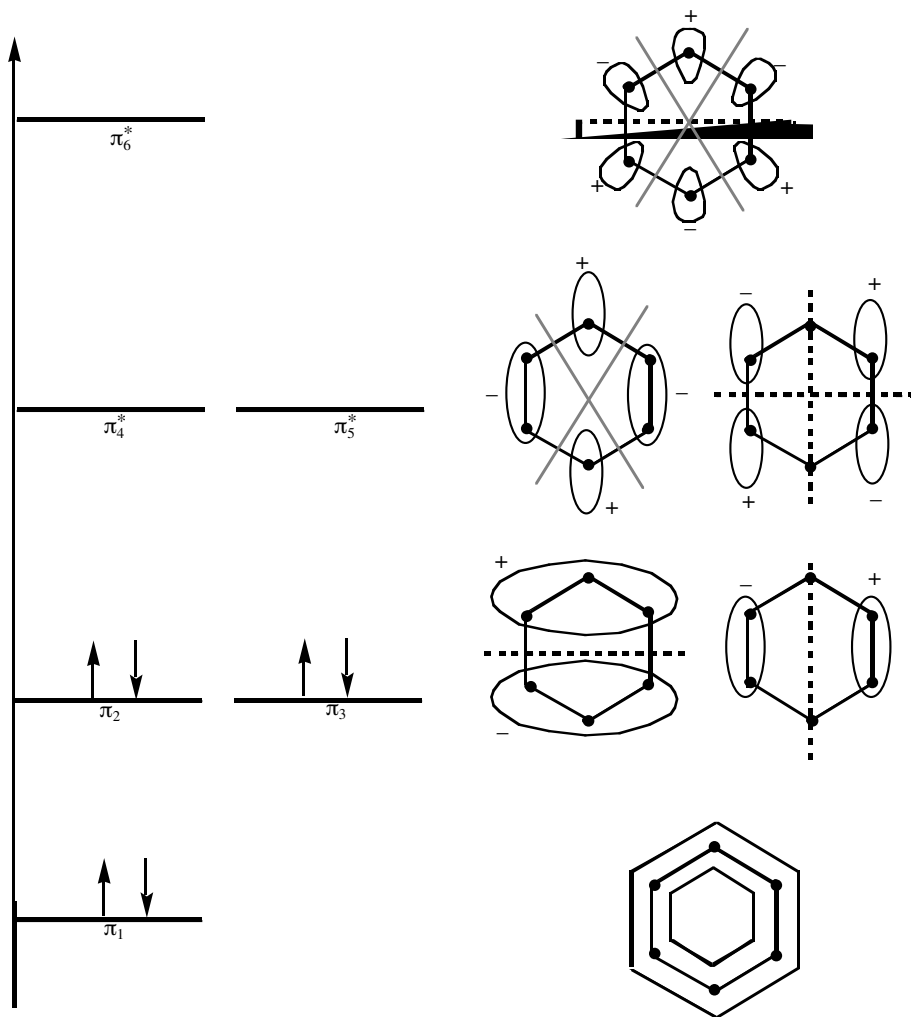
#### *Sistema konjokatueta OMak: bentzenoa*

Sistema konjokatueta kasurik sinpleenean aplikatzen den ikuspuntua azalduko dugu hemen, bentzenoa adibidetzat hartuz. Molekula honetan, karbono-atomoak  $sp^2$  hibridazioa erakusten dutela suposatzen da, atomo bakoitzak hiru elektroiz jarriz, *sigma loturak* formatuz hidrogeno eta beste karbono-atomoekin (ikus 3.11. irudia); orbital hauek *lekutuak* dira. Sigma-sistemak molekularen egitura launa ezartzen du (“karbono-hezurdura”). Karbono-atomoetan geratzen diren sei elektroiak (C atomo bakoitzeko bana) p orbitaletan daude, eta beren artean konbinatzen dira, sei orbital molekular berriak formatzeko, baina *pi loturak* orain. Sei OM hauetatik, hiru izango dira lotzaileak ( $\pi_1$ ,  $\pi_2$  eta  $\pi_3$ ) eta beste hiru antilotzaileak ( $\pi^*_4$ ,  $\pi^*_5$  eta  $\pi^*_6$ ). Orbital hauetan dauden elektroiak *deslekuatuak* daude. Pi-OM hauen formak 3.12. irudian agertzen dira, eta baita OMen energi mailen diagrama bat ere. Eskema honen arabera, bentzenoaren sei pi elektroiak hiru energi mailarik baxuenetan kokatuko dira, bi OM bakoitzean, alderantzizko spinekin, konfigurazio elektronikoa  $(\pi_1)^2(\pi_2)^2(\pi_3)^2$  izanik. Bentzenoaren kasuan azaldukoak beste molekula konjokatueta ere balio du: funtsean  $\sigma$ -hezurdura bat dago, lekututako elektroiak dituena, eta  $\pi$ -elektroiak deslekuatuta daude molekula osoan zehar.

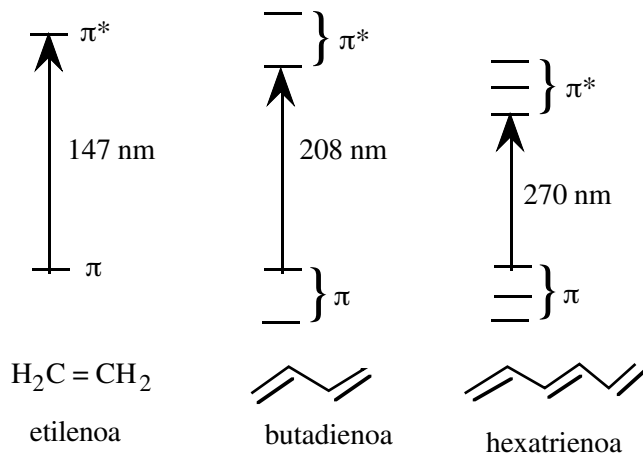


3.11. irudia. Bentzenoaren  $\sigma$  egitura, karbono-atomoen  $sp^2$  hibridazioaren ondorioz.

Eredu honek bentzenoaren hainbat ezaugarri azaltzen ditu: adibidez, lotura-luzera guztiak berdinak dira (0,139 nm). Loturak lekututa egongo balira, bi balio desberdin egongo lirateke. Deslektasun-efektu honek beste ondorio inportante bat dakar molekulentzat: OM deslektuetan higitzen diren elektroien energiak baxuagoak dira orbital lekutuetan higituko balira baino, eta horrela molekularen energia totala jaitsi egiten da, espezie egonkorrago bat sortuz. Hau da, *konjokazioak molekularen energia jaisten du, eta efektu hau elektroien deslektzearen ondorio bat da. Konjokazioak egonkortasun "estra" bat ematen dio molekulari.* Fenomeno hau esperimentalki *trantsizio espektroskopikoen* bidez ikus daiteke. Energi mailen arteko diferentziak baxuagoak dira molekula konjokatueta besteetan baino, eta beraz trantsizio espektroskopikoak frekuentzia (edo energia) baxuagoetan agertzen dira. Gainera, zenbat eta elektroien deslektu gehiago, orduan eta diferentzia gutxiago energi mailen artean. Efektu hau 3.13. irudian agertzen da: Etilenoa, butadienoa eta hexatrienoaren pi-OMen energi mailak erakusten dira. Energia minimodun trantsizio espektroskopikoa azken betetako  $\pi$  OMetik gorago hutsik dagoen  $\pi^*$  OMr gertatuko da. Energia hau gutxitu egiten da lotura bikoitzen kopuruarekin. Adibidez, etilenoarentzat, trantsizioa 147 nm-tan ikusten da (ultramorean), eta hexatrienoan 270 nm-tan. Lotura bikoitz konjokatu asko dituzten molekulentzat (10-20) trantsizio hauek ikuskorrean gertatzen dira (400-700 nm). Adibidez, azenarioari laranja-kolorea ematen dion substantzia  $\beta$ -karotenoa da, 11 lotura bikoitz dituen molekula konjokatu bat. Laranja-kolore horren jatorria eguzki-argitik absortzioz sortzen den  $\pi \rightarrow \pi^*$  trantsiziotik dator.



3.12. irudia. Bentzenoaren pi orbital molekularrak, eta pi elektroien energi mailak.



3.13. irudia. Molekula konjokatu batek zenbat eta lotura bikoitz gehiago eduki, energi diferentzia txikiagoa egongo da  $\pi$  orbitalen artean, eta energia minimodun trantsizio espektroskopikoentzat (beteta dagoen azken OMetik hutsik dagoen hurrengo OM antilotzailera) frekuentzia jaisten da.

**II. ATALA**

**EGOERA FISIKOAK**





## 4. GAS-EGOERA

4.0. SARRERA .....	121
4.1. GASEN LEGE ESPERIMENTALAK .....	121
4.1.1. Presioaren neurketa .....	122
4.1.2. Boyle-ren legea .....	124
4.1.3. Charles eta Gay-Lussac-en legea .....	126
4.1.4. Gas idealaren ekuazioa .....	128
4.1.5. Avogadro-ren printzipioa .....	129
4.1.6. Dalton-en presio partzialen legea .....	132
4.1.7. Graham-en efusio legea .....	134
4.2. GASEN TEORIA ZINETIKO-MOLEKULARRA .....	135
4.2.1. Gas idealen teoria zinetiko-molekularra .....	135
4.2.2. Boyle-ren legea eta teoria zinetikoa .....	136
4.2.3. Tenperatura, energia eta gasen konstantea .....	139
4.2.4. Charles-Gay-Lussac, Dalton eta teoria zinetikoa .....	142
4.2.5. Gas-partikulen abiadura-distribuzioa .....	142
4.2.6. Gas errealak .....	144
4.2.7. Van der Waals-en ekuazioa .....	145
4.3. ATMOSFERA. AIREA. POLUITZAILEAK .....	151
4.3.1. Hezetasuna .....	152
4.3.2. Ozonoa .....	154
4.3.3. Poluzioa .....	155
4.3.4. Sufrearen konposatuak .....	156
4.3.5. Nitrogenoaren konposatuak .....	156
4.3.6. Karbonoaren oxidoak. Negutegi-efektua .....	157
4.3.7. Hidrokarburoak .....	159



#### **4.0. SARRERA**

Materiaren oinarrizko hiru egoeretako bat da gaseoso. Substantzia guztiak egoera solido, likido edo gaseosoan izan daitezke, horretarako nahikoa da presioa edo tenperatura edo biak batera aldatzea. Ura adibidez bapore-, likido- eta izotz-moduan izan daiteke. Solidoek berezko forma eta osagai ordenatuak dituzte, zurrinak dira eta eurak deformatzeko oso indar handiak egin behar dira. Likidoek ez dute berezko formarik, barruan dituen ontziarena hartzen dute, baina gasek ez bezala bolumen iraunkorra dute. Gasen partikulak oso barreiatuta daude. Presioa edo tenperatura aldatzean gasen bolumena aldatzen da. Ohizko tenperaturan eta presioan gasek ez dute formarik ez bolumen berezkorik, hedatzean barruan dituen ontziarena hartzen dute.

Hiru egoeren arteko diferentzia kuantitatiboak, dentsitatearen bitartez adierazten dira. Gasen molekulak elkarrengandik oso urruti daude, hortaz, gas-masa batek beteko duen bolumena oso handia izango da. Hori dela eta, gasen dentsitateak oso txikiak dira. Likidoek dentsitate askoz handiagoak dituzte, molekulak elkarrengandik askoz hurbilago baitaude gasetan baino; horregatik likido baten emandako pisu batek, gas baten pisu berak baino askoz bolumen txikiagoa beteko du. Solidoetan partikulak egoera trinkoenean aurkitzen dira, horregatik beren dentsitateak dira handienak. Hala ere ura izoztuta dagoenean, hidrogeno-zubiak direla eta, sortzen den egitura, egoera likidokoa baino zabalago eta bolumen handiagokoa da. Horregaitik, ur solidoaren dentsitatea ur likidoarena baino txikiagoa da.

Gasen azterketa oso garrantzitsua izan da teoria atomikoaren garapenean. Teoria honen arabera, materia partikula diskretuz, atomo eta molekulez, osatuta dago, eta dituen propietateak, beren atomo edo molekula indibidualen propietateen ikerketa estatistikoa eginez azal daitezke. Teoria zinetikoa garatuz, egoki erlazioa daitezke materiaren propietate makroskopikoak eta molekula indibidualen propietateak. Hortaz, posible izango da Boyle-ren lege esperimentalak azterketa matematikoa eginez ateratzea eta tenperaturaren kontzeptua ulergarriagoa egitea. Bestalde, molekulen tamainuari buruzko informazioa, eta euren arteko indarrei buruzkoa lor daiteke azaltzean zergatik gasek ez duten zehazki Boyle-ren legea betetzen.

#### **4.1. GASEN LEGE ESPERIMENTALAK**

Gas, solido edo likido baten emandako edozein lagin, masa, bolumena, presioa eta tenperatura, oinarrizko lau propietateon funtzioz deskriba daiteke. Lau propietateok matematikoki erlazioatzen dituen ekuazioari, egoera-ekuazio deritzen. Ekuazio hau ondoan datorren moduan idatz daiteke:

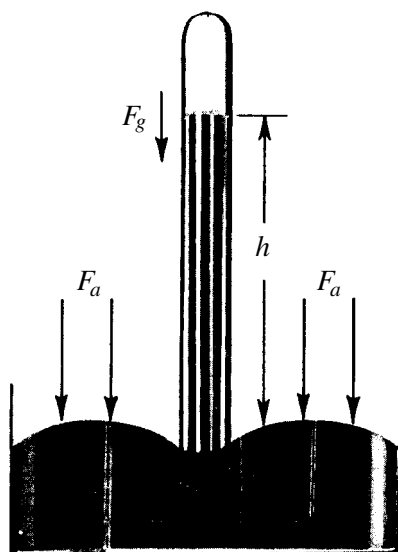
$$V=V(T,p,n)$$

ekuazio honek adierazten duenez  $V$  bolumena,  $T$  temperatura,  $p$  presio eta  $n$  substantziaren mole-kopuruaren (masaren) funtzio da. Likido eta solidoen kasurako, egoera-ekuazioa oso konplexua izateaz gain, oso desberdina da substantziaren arabera. Baina, gasen molekulak elkarrekiko independenteak direnez, eta molekulen naturak ia ez duenez gasaren propietate makroskopikoetan eraginik, egoera-ekuazio berdina ateratzen da gas guztiekin.

#### 4.1.1. Presioaren neurketa

Gasen legeak analisatu orduko, komenigarri da azaltzea nola neurtzen den gas batek egiten duen presioa. Presioa, gas batek azalera unitateko egiten duen indarra da. Unitate arruntak, atmosfera eta milimetro-merkurio edo torr dira.

Torricelli (1608-1647) fisikari italiarra izan zen lehena, 1643an, atmosferak egiten duen presioa neurtzen, horretarako 4.1. irudian agertzen den tresna erabili zuen:



4.1. irudia. Merkuriozko barometroa. Presio atmosferikoa eta  $h$  altuera proportzionalak dira.

Luzera metro bat inguru duen irudiko hodiak mutur bat estalita du eta merkurioz beteta dago. Zabalik dagoena une batez estali eta alderantzurik merkurioz beterik dagoen ontzi batetan sartzen da. Merkurio barruan dagoen hodiaren muturra zabaltzen denean hodi barruko merkurioak beherantz egingo du eta hartuko duen altuera, ontziko merkurioaren mailaren gainetik, 760 mm izango da.

Hodiaren diametroa edozein izan arren, merkurioaren altuera bere barnean beti izango da berdina. Hodiaren goi-aldean gera daitekeen merkurioaren bapore-kantitatea oso kantitate txikia denez arbuia egin daiteke, eta goi-aldea hutsik

dagoela suposatu, hau da, egiten duen presioa nulua dela. Presio atmosferikoak ontziko merkurioa beherantz sakatuko du eta ondorioz, hodi barrukoak gorantz igo beharko du. Hodi barruan dagoen merkurioak egiten duen  $F_g$  indar grabitatorioa (beherantz) eta atmosferak egiten duena,  $F_a$  (hodi barneko merkurioa gorantz sakatzeko joera duena) berdintzen direnean, merkurioaren altuera hodi barnean konstante mantenduko da. Kuantitatiboki oreka-baldintza hau izango da:

$$F_g = F_a \quad (4-1)$$

baina

$$F_g = m \cdot g \quad (4-2)$$

da, non  $g$ , grabitatearen azelerazioa eta  $m$  hodi barneko merkurioaren masa diren. Masa  $\rho$  dentsitatearen funtzioz eman daiteke:

$$m = \rho \cdot V \quad (4-3)$$

eta  $V$ , hodiko merkurioaren bolumena dena,  $A$  hodiaren zeharkako azaleraren eta  $h$  merkurioaren altueraren funtzioz, honela adieraz daiteke:

$$V = A \cdot h \quad (4-4)$$

4-3 eta 4-4 ekuazioak konbinatuz, eta  $m$ -ren emaitza 4-2an ordezkatzean lortuko dena zera izango da:

$$F_g = \rho g A h \quad (4-5)$$

Definizioz, atmosferaren presioa honela adierazten da:

$$p_a = F_a/A \quad (4-6)$$

eta 4-1 ekuazioa  $A$ -z zatitzean, hau lortuko dugu:

$$p_a = \frac{F_a}{A} = \frac{F_g}{A} = \rho g h \quad (4-7)$$

Definizioz, atmosfera estandarra 76 cm altuerako merkurio-zutabeak egiten duen presioa da. Kontu izanik merkurioaren dentsitatea  $13,60 \text{ g/cm}^3$  dela, atmosfera estandar bat (1atm), 4-7 ekuazioaren bitartez kalkula daiteke:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 13,60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 76,00 \text{ cm} \times 980,7 \text{ cm s}^{-2} \\ &= 1,013 \times 10^6 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1,013 \times 10^6 \text{ dina cm}^{-2} \end{aligned}$$

Hau da beraz, 1 atm-ren balioa temperatura  $0^\circ \text{ C}$  denean eta itsasmailan neurtua.

S.I. sisteman, masa (kg) kilogramotan adieraztean, eta distantzia (m) metrotan, indarra (N) newtonetan lortuko da:

$$p = 1,013 \cdot 10^6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3 \text{s}^2} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} \cdot \frac{10^2 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3}$$

$$= 1,013 \cdot 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

S.I. sisteman presio-unitatea pascal (Pa) deritzona da, eta  $1 \text{ N m}^{-2}$ -ri dagokio. Beraz:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$$

$$= 1,013 \cdot 10^6 \text{ dina cm}^{-2} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

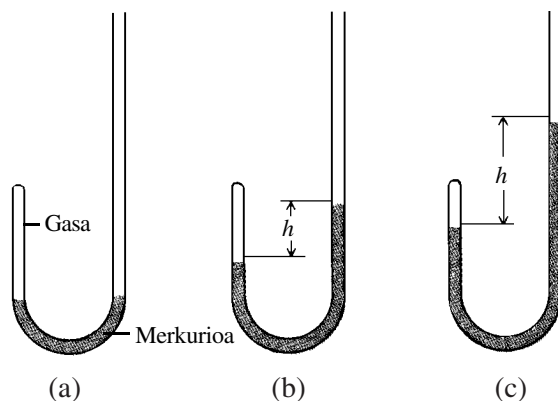
Kasu askotan, bar deritzon unitatea erabiltzen da, beraren balioa  $10^5 \text{ Pa}$  delarik.

#### 4.1.2. Boyle-ren legea

Tenperatura konstante mantentzen bada, gas-lagin baten bolumena eta presioa alderantziz proportzionalak dira:

$$V \propto \frac{1}{p} \quad (4 - 8)$$

Presioa, adibidez, bikoiztuz gero, bolumena erdibitu egiten da (ikus 4.2. irudia). Hau honela da, gasen molekulen arteko distantziak handiak direlako eta horregatik erraz konprima daitezkeelako. Boyle-ren legea gas guztiekin aplikatu daiteke.



4.2. irudia. Gas baten presio eta bolumenaren arteko erlazioa. Zenbat eta h, hots, zenbat eta (merkurioak egiten duen presioa) presioa handiagoa den, orduan eta txikiagoa da gasaren bolumena. (Gasaren tenperatura konstante mantentzen da).

4-8 ekuazioa berdinketa batetan bilaka daiteke proportzionaltasun-konstante bat sartuz gero. Hau da:

$$V = K \cdot \frac{1}{p} \quad (4-9)$$

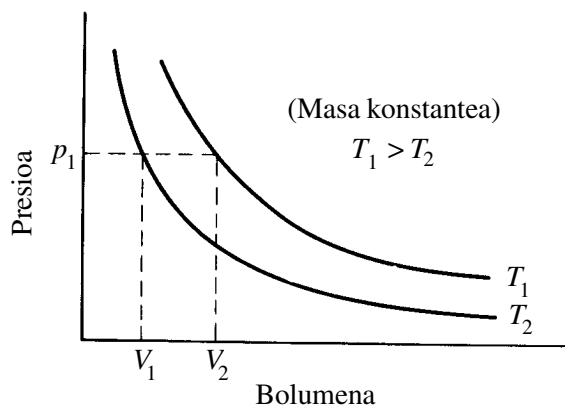
non  $K$ , temperatura eta gas-kantitateaz dependitzen duen konstantea den. 4-9 ekuazio hau Boyle-ren legearen adierazpen matematikoa da. Ekuazio honen arabera Boyle-ren legeak hau dio: temperatura konstante mantentzen denean, gas-lagin baten bolumen eta presioaren arteko biderkadura konstantea da. Hots:

$$p \cdot V = K \quad (T, n, \text{konstante}) \quad (4-10)$$

Boyle-ren legea erabilgarriago egiten da, ondoan erakusten den moduan idazten bada:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (T, n \text{ kte}) \quad (4-11)$$

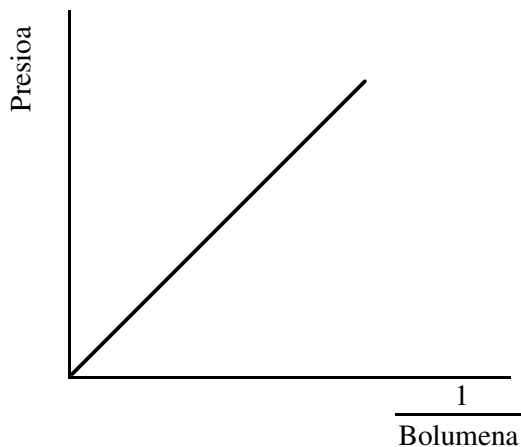
ekuazio honen bitartez lagin bera, baldintza desberdinetan aldera daiteke temperatura konstante denean. Emandako gas-lagin baten hasierako presio eta temperatura  $p_1$  eta  $V_1$  badira, eta presioa  $p_2$ -ra aldatzen bada,  $V_2$  bolumen berria (4-11) erlazioak ematen du. Erlazio hau hiperbole bati dagokio eta egiten diren esperimentuak temperatura desberdinetan egiten badira, hiperboleen, isotermen, familia bat sortuko da, eta eurentariko bakoitza temperatura determinatu bati dagokio. (ikus 4.3. irudia)



4.3. irudia. Gas-masa konstante baten  $p$ - $V$  grafika  $T_1$  eta  $T_2$  temperatura desberdinetan.

Boyle-ren legea betetzen den ala ez ikusteko,  $p$  vs  $V$  grafikaren bitartez baino, hobeto ikus daiteke  $p$  vs  $\frac{1}{V}$  grafikaren bitartez. Azken hau zuzen bati

dagokio eta horregatik egiten da errazago zuzenarekiko desbidazioak ikustea hiperbolarekikoak ikustea baino (ikus 4.4. irudia.)



4.4. irudia.  $p$  vs  $\frac{1}{V}$  grafika .

#### 4.1. adibidea

*Gas-kantitate batek betetzen duen bolumena  $76,8 \text{ cm}^3$  da, presioa  $772 \text{ mm Hg}$  denean. Zein izango da bere bolumena presioa  $750 \text{ mm Hg}$  denean?*

Ebazpena:

Suposaturik tenperatura konstante mantentzen dela. Boyle-ren legea,  $PV = k$ , aplikatu ahal izango dugu. Hortaz:

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

eta

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \cdot \frac{p_1}{p_2} \\ &= 76,8 \text{ cm}^3 \cdot \frac{772 \text{ mm Hg}}{750 \text{ mm Hg}} \\ &= 79,0 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

#### 4.1.3. Charles eta Gay-Lussac-en legea

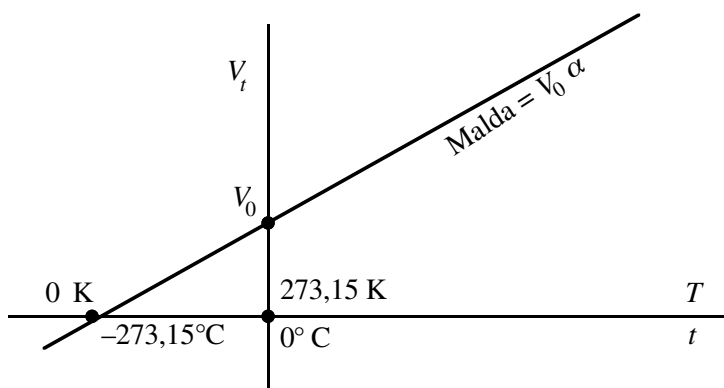
Boyle-ren legea bete dadin sistemaren tenperaturak konstante iraun behar du. Zer gertatuko da gasaren bolumenarekin batera tenperatura aldatzen bada? Charles



eta Gay-Lussac-ek frogatu zuten gas baten bolumena, presioa konstante mantentzen denean, linealki handitzen dela tenperatura handitzean. Algebraikoki honela eman daiteke:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (4-12)$$

Ekuazio honetan  $V$ , presio konstantepean gas-kantitate fixu baten bolumena da,  $V_0$ ,  $0^\circ\text{C}$ -tan betetzen duen bolumena,  $\alpha$   $1/273,15$  balio duen konstantea eta  $t$  tenperatura Celsius eskalan.  $\alpha$  konstantearen balioa esperimentalki modu honetan determina daiteke: zenbait  $t$  tenperatura desberdinetan lagin berberaren  $V$  bolumenak neurtzen dira, eta lortutako balioekin  $V$  vs  $t$  errepresentatzen da (ikus 4.5. irudia) 4-12 ekuazioaren arabera grafika hau lerro zuzena izan behar da. Lerro honek  $V$  ardatz bertikala  $V_0$  puntuan ebakiko du eta bere malda  $V_0\alpha$  izango da. Malda kalkulatu  $\alpha$  kalkula daiteke.



4.5. irudia. Gas-kantitate baten  $V$ - $T$  grafika tenperatura gradu zentigradutan eta kelvinetan adierazi dira.

$\alpha$ -ren balioa 4-12 ekuazioan ordezkatzean lortzen da:

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) \quad (4-13)$$

4-13 ekuazioan  $t = -273,15$  egiten bada,  $V = 0$  egingo da. Grafikoan ikus daitekeenez,  $V = 0$  puntu hau, lerro zuzenak  $t$  ardatza ebakitzen dueneko puntua da. Beraz  $-273,15^\circ\text{C}$ -ko tenperaturan gas batek beteko lukeen bolumena zero izango litzateke, eta bolumen hori negatibo egingo litzateke tenperatura horren azpitik. Negatibotasun honek zentzurik ez duenez, onartu behar ezinezkoa dela  $-273,15^\circ\text{C}$  azpitiko tenperaturik lortzea. Hau dela eta, tenperatura hau **zero absolutu** izenaz ezagutzen da.

Tenperaturen eskala absolutua 4-12 ekuaziotik abiatuak lortzen da. Ekuazio hau berrordenatzean lortzen da:

$$V = \frac{V_0}{273,15}(273,15 + t)$$

$V_1$  eta  $V_2$ ,  $t_1$  eta  $t_2$  tenperaturetan kalkulaturako bolumenak badira, euren arteko zatidura hau izango da:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273,15 + t_1}{273,15 + t_2} \quad (4 - 14)$$

4–14 ekuazio honetan oinarriaturik,  $273,15 + t = T$  eskala berria definitu da, eta berau erabiliz neurtzen den tenperaturari **temperatura absolutu**, edo **Kelvin temperatura**-eskala deritzo eta K ikurraz adierazten da. Hortaz, eskala berri honetan 4–14 ekuazioa honela idatz daiteke:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

edo

$$\frac{V}{T} = \text{konstante} \quad (4 - 15)$$

Beraz, emandako gas-lagin baten bolumena, presio konstantepean, bere tenperatura absolutuaren menpekoa da. Hauxe da Charles eta Gay-Lussac-en legeak dioena hain zuzen.

Gorago ikusi dugunez, gas baten bolumena bere presio eta tenperaturaren menpekoa da. Hau da, ez da nahikoa gas batek  $V$  volumena betetzen duela esatea, beharrezkoa da ere  $p$  presioa eta  $T$  tenperatura finkatzea. Konparaketak errazago egiteko bolumenak  $0^\circ\text{C}$  ( $273,15\text{ K}$ ) eta  $1\text{ atm}$  ( $101,33\text{ kPa}$ )-ko baldintzetan neurtzen dira; baldintza hauek, **presio eta tenperatura estandar** moduan ezagutzen dira.

#### 4.1.4. Gas idealaren ekuazioa

Boyle eta Charles eta Gay-Lussac-en lege esperimentalen arabera,  $T$  konstante mantentzen denean  $p \cdot V$  biderkadura konstante bat da, eta presioa aldatzen ez denean  $V$ ,  $T$ -ren proportzionala da. Hau da:

$$V \propto \frac{1}{p}$$

eta

$$V \propto T$$

Erlazio bi hauek berrordenatuz, emandako gas-kantitate batentzat:

$$\frac{pV}{T} = \text{konstante} \quad (4-16)$$

edo

$$\frac{p V}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (4-17)$$

4-16 ekuazioa betetzen duen gasari, gas ideal esaten zaio.

#### 4.1.5. Avogadro-ren printzipioa

16. ekuazioa emandako gas-kantitate determinatu batekin betetzen da. Edozein gas-kantitaterekin aplikatu ahal izateko Avogadro-ren printzipioa hartu beharko da kontutan. Printzipio honen arabera, tenperatura eta presio berdinenpean dauden gas derberdinen bolumen berdinak, molekula-kopuru berdina dute. Demagun molekulen kantitatea mol bat dela, eta mol honek betetzen duen bolumena baldintza estandarretan neurtu dela. Avogadro-ren printzipioarekin bat etorritz gas guztien mol bakoitzak, baldintza estandarretan, bolumen berdina beharko du izan. Bolumen estandar hau esperimentalki neurtua izan da eta bere balioa 22,414 l da. Beraz, 1 atm, 273,15 K eta 22,414 l balioak 4-17 ekuazioko  $p_0$ ,  $T_0$  eta  $V_0$  aldagaiei egokituz gero,  $pV/T$  erlazioa konstante batetan bilakatzen da edozein gas ideal baten mol batentzat. Beraz, gas-mol batentzat

$$\frac{p V}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = R \quad (4-18)$$

non  $V$ , gasaren bolumen molarra den  $p$  presiopean eta  $T$  tenperatura absolutupean, eta  $R$  gas idealen konstantea. Hortaz:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

eta balioak ordezkatuz, gas-mol batentzat

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,414 \text{ l/mol}}{273,15 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

4–18 ekuazioa, gas-mole bakar bati dagokio, gasaren mol-kopurua  $n$  bada

$$\frac{pV}{T} = n R$$

edo

$$pV = n R T \quad (4 - 19)$$

4–19 ekuazioa gas idealek baino ez lukete zehazki beteko, hau da, beren molekulen bolumenak, distantzia intermolekularrak baino askoz txikiagoak direnean eta beren molekulen arteko indarrak nuluak direnean; hau dela eta, 4–19 ekuazioa gas idealen legea edo gas perfektuen egoera-ekuazioa izenaz ezagutzen da. Hala ere, ekuazio hau oso ondo aplikatu dakieke gas guztiei presio baxutan eta tenperatura altutan daudenean.

#### 4.2. adibidea

*Ontzi batek 50 kg oxigeno ditu 27°C-ko tenperatura eta 10 atm-ko baldintzapetan. Ihesaldi bat gertatzen da eta behin aurkitua eta itxia izan denean, presioak 6 atm eta tenperaturak 20°C balio dute. Zenbat oxigenok egin du ihes ontzitik?*

Ebazpena:

Baldintza bietan gas idealen legea aplikatuz,

$$p_1 V = n_1 R T_1$$

$$p_2 V = n_2 R T_2$$

Kontutan izan  $n_1 = \frac{m_1}{n}$  eta  $n_2 = \frac{m_2}{n}$  dela

$$p_1 V = \frac{m_1}{n} R T_1$$

$$p_2 V = \frac{m_2}{n} R T_2$$

elkarren artean zatituz

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{m_1 T_1}{m_2 T_2}$$

$m_2$  askatuz

$$m_2 = m_1 \frac{p_2 T_1}{p_1 T_2} = 50 \text{ kg} \frac{6 \text{ atm} \cdot (27 + 273) \text{ K}}{10 \text{ atm} \cdot (20 + 273) \text{ K}} = 30,7 \text{ kg}$$

Beraz ihes egin duen oxigenoa hau izango da

$$\Delta m = m_1 - m_2 = 50 \text{ kg} - 30,70 \text{ kg} = 19,3 \text{ kg}$$

#### 4.3. adibidea

*Gas ezezagun baten dentsitatea 2,25 g/l da, 25°C-ko temperatura eta 752 mm Hg-ko presiopean. Gasaren portaera ideala bada, zein izango da bere masa molarra?*

Ebazpena:

Gas idealen legea,  $pV = nRT$ , abiapuntutzat hartuz, gasaren zenbat mol dauden litro batean kalkula daiteke:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{\frac{752}{760} \text{ atm} \cdot 1 \text{ l}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (25 + 273) \text{ K}} = 0,0405 \text{ mol}$$

Eta 0,0405 molaren masa 2,25 g denez, mol batena hau izango da:

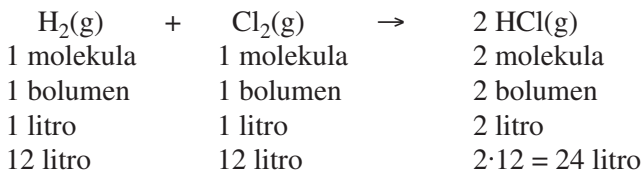
$$\frac{2,25 \text{ g}}{0,0405} = 55,7 \text{ g/mol}$$

#### 4.4. adibidea

*Hidrogeno eta kloroa elkarrekin konbinatzen dira hidrogeno kloruroa eratzeko. Zenbat litro hidrogeno konbinatuko dira 12 litro klororekin, hidrogeno koruroa eratzeko? Gas guztien presio eta tenperaturak berdinak dira.*

Ebazpena

Erreakzio honen ekuazio doitua ondoko hau da:



Erreakzioa aztertuz gero ikus daiteke  $H_2$  molekula batek  $Cl_2$  molekula batekin erreakzionatzen duela HCl molekula bi eratzeko.

Avogadro-ren hipotesiaren arabera, presio eta tenperatura berdinetan aurkitzen diren gasetako molekula-kopuru berdinek, bolumen berdinak betetzen dituzte.

Hortaz, emandako ekuaziorako,  $H_2$ -zko bolumen batek  $Cl_2$ -zko bolumen batekin erreakzionatuko du HCl-zko bolumen bi eratzeko.

Beraz, 12 l  $H_2$ , 12 l  $Cl_2$ -rekin konbinatuko dira,  $2 \times 12 = 24$  l HCl eratzeko.

#### 4.1.6. Dalton-en presio partzialen legea

Demagun gas idealen nahasketa bat. Dalton-en legearen arabera honelako gas nahasketa batek eragiten duen presioa eta gas bakoitzak bere aldetik, nahasketaren bolumen bera harturik, egingo lukeen presioen batuketa berdinak dira. Beraz, gas-nahasketa batetan, presio totala eta osagai bakoitzaren banakako presioen batuketa berdinak dira.

Azter dezagun  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ ... molez osaturiko A, B, C,... gas-nahasketa. Gas guztiak idealak direnez,

$$p_A = n_A \frac{RT}{V}, \quad p_B = n_B \frac{RT}{V}, \quad p_C = n_C \frac{RT}{V} \quad (4 - 20)$$

$p_A$ ,  $p_B$  eta  $p_C$ , A, B eta C gasek eragiten dituzten presio partzialak dira. Dalton-en presio partzialen arabera, gas-nahasketak ormen kontra egiten duen presioa, presio partzialen batuketa izango da, eta  $n_T$  mole kopuru totalaz baino ez du dependitzen:

$$p_T = p_A + p_B + p_C = (n_A + n_B + n_C) \frac{RT}{V} = n_T \frac{RT}{V}$$

Nahasketaren osagai-kopurua edozein denean:

$$p_T = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = n_T \frac{RT}{V} \quad (4 - 21)$$

non  $i$ , osagai bakoitza identifikatzen duen indizea den.

Dalton-en legea, frakzio molarren funtzioz ere adieraz daiteke. Horretarako A osagaiak eragiten duen presio partziala eta nahasketa osoak egiten duena kontutan hartuko ditugu:

$$p_A = n_A \frac{RT}{V},$$

$$p_T = n_T \frac{RT}{V}; \quad \frac{RT}{V} = p_T \cdot \frac{1}{n_T}$$

$\frac{RT}{V}$ -ren azken balore hau,  $P_A$ -ren balioan ordezkatzuz

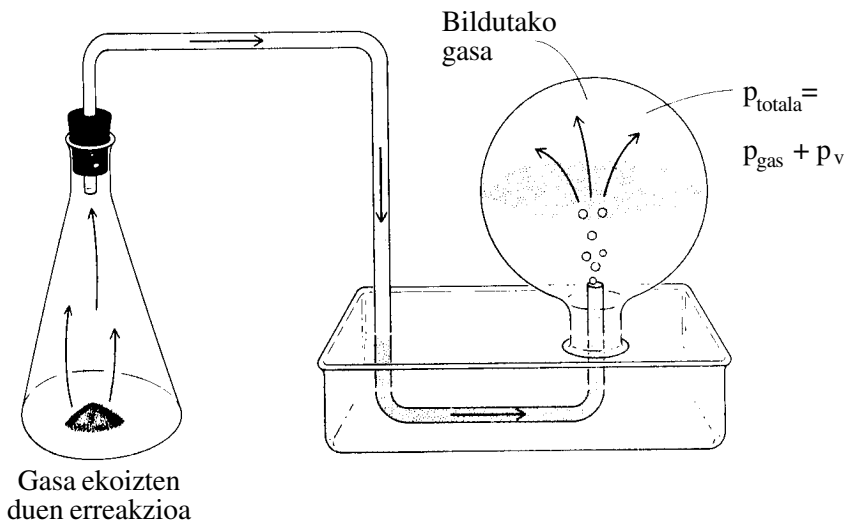
$$p_A = \frac{n_A}{n_T} \cdot p_T \quad \text{edo} \quad p_A = X_A p_T \quad (4 - 22)$$

non  $x_A = \frac{n_A}{n_T}$ , A osagaiaren frakzio molarra den.

#### 4.5. adibidea

*Laborategi-praktika batetan azido klorhidrikoa aluminioarekin erreakzionarazten da. Askaturiko hidrogenoa 25°C-tan dagoen ur gainean bildu da, eta betetako bolumena, presio totala 750 mm Hg denean, 355 cm<sup>3</sup> da. Uraren bapore-presioa 25°C-tan 24 mm Hg da, ikus 4.6. irudia.*

- Zein da nahasketan hidrogenoak eragiten duen presio partziala?
- Zenbat mol hidrogeno bildu dira



4.6. irudia.

Ebazpena:

- a) Bilduriko gasa, hidrogeno eta ur-baporearen nahasketa da. Uraren presio partziala nahasketan bere bapore-presioa da, hots, 24 mm Hg. Dalton-en legearen arabera:

$$P_{\text{osoa}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}. \text{ Beraz, } P_{\text{H}_2} = P_{\text{osoa}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2} &= (750 - 24) \text{ mmHg} = 726 \text{ mmHg} \\ &= 726 \text{ mmHg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0,955 \text{ atm} \end{aligned}$$

- b) Gas idealen egoera-ekuaziotik abiatua:

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2} &= \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V}; \quad n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT} = \frac{0,955 \text{ atm} \cdot 0,3551}{0,082 \frac{\text{atm l}}{\text{K mol}} \cdot 298 \text{ K}} \\ &= 0,0139 \text{ mol} \end{aligned}$$

#### 4.1.7. Graham-en efusio-legea

Har dezagun kontutan 4.7. irudian erakusten den kutxa. Gasa, hutsa eginda dagoen ganbaratik, zulo bat duen ormaren bitartez aldentuta dago. Gasaren joera hutsik dagoen gela betetzekoa izango da, horretarako zuloa dagoen tokitik pasatu beharko du. Zuloaren tamainua oso txikia bada, molekulak banan-banan igaroko dira. Zuloan zehar molekulen igarotze horri efusio deitzen zaio eta igarotze-abiadurari efusio-abiadura. Efusio-abiadura hau, ormaren kontra ematen diren talken abiaduren eta zuloaren azaleraren proportzionala da. Hots

$$\text{efusio-abiadura} \propto \text{talka-kopurua} \times \bar{v} \times A$$

non  $A$  zuloaren azalera eta  $\bar{v}$ , batezbesteko abiadura molekularra diren.

$\bar{v}$  eta masa molekularren erro karratua alderantziz proportzionalak direnez, efusio-abiadura honela eman daiteke.

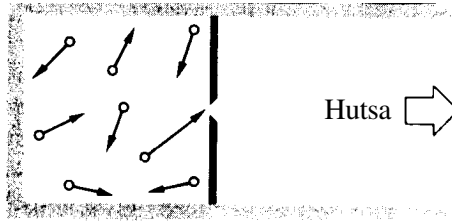
$$\text{efusio-abiadura} \propto M^{-1/2}$$

Beraz, kutxa barnean  $\text{H}_2$  eta  $\text{N}_2$  gasen nahasketa ekimolekularra balego:

$$\frac{\text{H}_2 \text{ - aren efusio-abiadura}}{\text{N}_2 \text{ - aren efusio-abiadura}} = \frac{\bar{v}_{\text{H}_2}}{\bar{v}_{\text{N}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{N}_2}}{M_{\text{H}_2}}} = \sqrt{\frac{28}{2}} = 3,7$$



Hots, zuloan zehar pasatzen den gasa  $H_2$ -tan aberatsago izango da



4.7. irudia.

## 4.2. GASEN TEORIA ZINETIKO-MOLEKULARRA

### 4.2.1. Gas idealen teoria zinetiko-molekularra

Honezkero ikusia dugu gasen jokabideak zuzentzen dituzten legeak berdinak direla gas guztietarako, eta nahikoa dela gas perfektuen legea gas guztiak deskribatzeko. Badirudi, beraz, gas-egoera deskriba dezakeen teoria garatzea erraza izan daitekeela.

Teoria honek, molekula indibidualen egitura eta interakzio molekularrak alde batetik, eta ikusitako lege enpirikoak bestetik, erlazionatu beharko ditu. Teoria garatzeko postulatuak egin beharko dira, hauek delako teoriaren oinarria direlarik. Horregatik, teoriak izango duen baliatasuna oso erlazionaturik egongo da postualtuek izango dutenarekin.

Gasen teoria zinetiko-molekularraren garapenean egiten diren suposizioak gas idealari dagozkio eta ondoko hauek dira:

- 1) Gas guztiak partikulez osatuta daude. Partikula hauek etengabeki eta kaotikoki mugitzen ari dira. Mugimendu hau lerro zuzenean izaten da harik eta partikula bik elkarrekin edo ormen kontra txokatzen duten arte.
- 2) Dagoen partikula-kopurua emandako edozein bolumenetan oso handia da. Partikulen bolumen propioa arbuigarria da ontziaren bolumenarekin konparatuz gero.
- 3) Partikulak esfera gogorak eta txikiak dira, eta kolisio unean izan ezik, ez dute elkarren artean inolako indarririk eragiten.
- 4) Partikulen ormen kontrako eta elkarren arteko kolisioak, kolisio elastikoak dira.

Postulatuen arabera partikulak elkar independenteak direnez, gasaren propietate makroskopikoak, batez ere, partikularen mugimendu independentearen menpekoa izango da (partikulak kolisio-unean baino ez daude kontaktuan eta). Gas

batetan, partikulen mugimendua, gasaren bero-edukinaren menpekoea da eta beraz, oso erlazionaturik dago gasaren tenperaturarekin. Temperatura-gehikuntza batek, molekulen mugimendu termikoa handiaraziko du eta baita, beraz, batezbesteko energia zinetikoa.

Presioa, definizioz, azalera-unitateko egiten den indarra da, hortaz gas batek eragiten duen presioa, beraren partikula osagaiak ontziaren orma jotzen duten indarraren proportzionala izango da. Bolumena aldatu barik gas baten temperatura handitu egiten bada (Charles, Gay-Lussac legea), mugimendua bortitzago egingo da eta talka gehiago emango ditu ormekin, beraz gasaren presioa handitu egingo da; baina tenperatura aldatzen ez bada eta bolumena txikitu egiten bada (Boyle-ren legea), partikulek maizago joko dute ormen kontra eta, beraz, presioa handitu egingo da. Teoria honen postulatu ahulenak hirugarren eta laugarrenak dira eta gas idealen partikulek baino ez dituzte betetzen. Gas errealak aztertzerakoan postulatu hauek egokitu egin behar dira, ez baita egia partikulek ez dutela bolumen propiorik eta ez dutela elkarren artean ezelako indarrak eragiten.

#### 4.2.2. Boyle-ren legea eta teoria zinetikoa

Demagun  $m$  masadun  $N$  molekula dituen kubo bat. (ikus 4.8. irudia). Kuboaren bolumena  $V$ , eta ertza  $a$  izanik, molekulak kuboaren ormen kontra jotzean egiten duten presioa, edo azalera-unitateko indarra, kalkulatu nahi da.

Orma baten kontra jotzean molekula batek jasaten duen indarra Newton-en bigarren legearen arabera honela emanda dator:

$$F = m \cdot a$$

non  $a$ , molekulak jasaten duen azelerazioa den. Kontu izanik azelerazioa, definizioz, abiadura-aldaketa denbora-unitateko dela, Newton-en bigarren legea honela ere idatz daiteke:

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} \quad (4 - 23)$$

Hau da,

indarra = momentu-aldaketa denbora-unitateko

4.8. irudian ikus daitekeen kuboaren  $A$  orman gasak eragiten duen presioa kalkulatzeko, lehenengo orma horretan eragiten duen indar totala kalkulatu beharko dugu eta gero ormak duen azalera zatitu.

Indar totala kalkulatzeko, talka bakoitzean momentu-aldaketa kalkulatu behar da eta ondoren kantitate hau  $\Delta t$  denbora-tartean ormen kontra ematen diren talka guztiez biderkatu. Beraz, hau idatz daiteke:

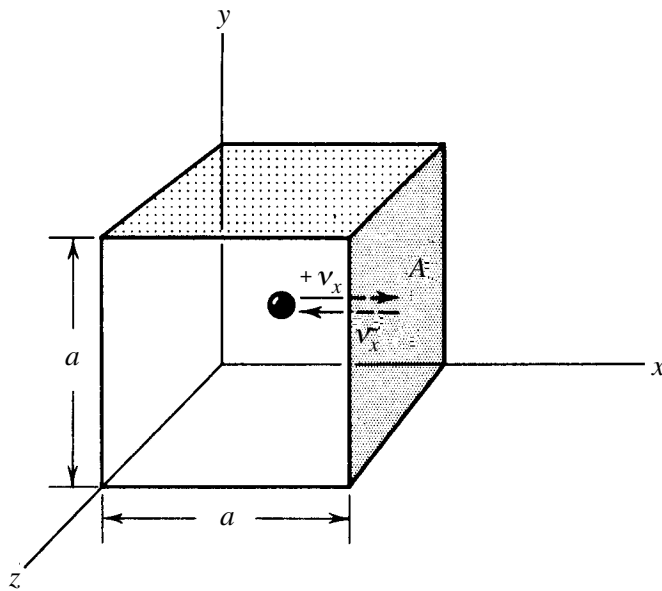
$$\text{indarra} = \frac{\text{momentu-aldaketa}}{\text{talkako}} \cdot \frac{\text{talka-kopurua}}{\text{denbora-unitateko}} \quad (4-24)$$

Demagun molekula baten abiadura  $v$  dela, eta abiadura hau  $v_x$ ,  $v_y$  eta  $v_z$  bere osagaietan deskonposa daitekeela. Osagai hauek hiru ardatz cartesianen paraleloak dira. Beraz, Pitagoras-en teoremaren arabera,  $v$  honela idatz daiteke

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (4-25)$$

Jo dezagun molekula bat  $+v_x$  abiaduraz desplazatzen dela A gainazalerantz, (ikus 4.8. irudia), aurpegiak zurrunkak eta talkak elastikoak direnez, errebotatu egingo du bere abiadura berria  $-v_x$  izango delarik. Hortaz, A ormaren kontra jo eta gero molekularen izandako momentu-aldaketa kalkulatzeko, ormaren kontra jo orduko zuen momentuari, jo ondorengoa kendu beharko zaio:

$$\text{momentu-aldaketa} = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$



4.8. irudia. Kuboaren barruko molekula A gainazalerantz  $+v_x$  abiaduraz doa.

A aurpegian eragiten duen indar totala kalkulatzeko, bertan denbora-unitateko emango diren talken kopurua kalkulatu beharko da. Esan moduan, molekula baten abiadura  $v_x$  da eta A ormaren kontra  $2a$  distantzia egiten duen bakoitzean joko du. Beraz, ormaren kontra denbora-unitateko emango dituen talken kopurua  $v_x/2a$  izango da.

4–24 ekuazioaren bitartez molekula batek A orman egiten duen indarra kalkula daiteke:

$$\text{indarra} = 2mv_x \cdot \frac{v_x}{2a} = \frac{mv_x^2}{a} \quad (4 - 26)$$

Baina, kubo barruan kaotikoki mugitzen dauden molekula guztien abiadura ez da  $v_x$  izango, horregatik  $v_x^2$  erabili beharrean  $\overline{v_x^2}$ , hots, x direkzioko abiadura karratuaren batezbestekoa erabili behar da. Orduan, N molekulen momentuaren batezbesteko aldaketa totala lortzerakoan, 4–26 ekuazioa honako honetan bilakatzen da:

$$\frac{\text{N molekulekegitenduten}}{\text{batezbesteko indarra}} = \frac{N\overline{mv_x^2}}{a} \quad (4 - 27)$$

Eta presioa kalkulatzeko, 4–27 ekuazioa  $a^2$ -az, A aurpegiaren azalera, zatitu behar da:

$$p = \frac{N\overline{mv_x^2}}{a \cdot a^2} = \frac{N\overline{mv_x^2}}{V} \quad (4 - 28)$$

Ekuazio honetan  $V = a^3$  kuboaren bolumena da. Gainera, molekulen abiadurak guztiz azarean direnez, zera idatz daiteke:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (4 - 29)$$

eta 4–25 ekuaziotik ondokoa jarraitzen da:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (4 - 30)$$

non  $\overline{v^2}$  emandako gas baten molekula guztien abiadura karratuaren batezbestekoa den. 4–29 eta 4–30 ekuazioak burutuz:

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

edo

$$\overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3} \quad (4 - 31)$$

4-31 ekuazioa 4-28an ordezkatur

$$p \cdot V = \frac{N m \overline{v^2}}{3} \quad (4-32)$$

Ikus daitekeen moduan 4-32 ekuazioa Boyle-ren legea izango da, baldin ekuazio horren bigarren zatia konstante bada, hau da  $p \cdot V = \text{konstante}$ . Molekulen abiadura tenperaturaren menpe dagoenez, abiadura karratuaren batezbestekoa ere tenperaturaren menpe egongo da eta ez da aldatuko tenperatura aldatzen ez bada. Beraz, emandako molekula-kopuru baterako, tenperatura konstantepean, 4-32 ekuazioaren bigarren zatia konstante izango da. Hortaz, teoria zinetikoaren suposizioak kontutan harturik, posible izan da Boyle-ren ekuazio esperimentalala lortzea.

### 4.2.3. Tenperatura, energia eta gasen konstantea

4-32 ekuazioaren bigarren atala  $2/2$ -taz biderkatzean, eta  $N$ -rentzat  $N_A$  Avogadroren zenbakia hartzean, honako hontan bihurtzen da berrordenatu eta gero:

$$p \cdot V = \frac{2}{3} N_A \cdot \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (4-33)$$

non,  $1/2 m \overline{v^2}$  molekulen translaziozko batezbesteko energia zinetikoa eta  $1/2 N_A m \overline{v^2}$  gas-mole baten batezbesteko  $\overline{E}$  energia translazionala, diren.

$$\overline{E}_K = \frac{1}{2} N_A \cdot m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} P_m \overline{v^2} \quad (4-34)$$

beraz,

$$pV = \frac{2}{3} \overline{E}_K \quad (\text{mol batentzat}) \quad (4-35)$$

Bestalde, 4-19 ekuazioa kontutan izanik, honela ere idatz daiteke  $p \cdot V$ -ren balioa,

$$pV = RT \quad (\text{mol batentzat}) \quad (4-36)$$

4-35 eta 4-36 ekuazioak alderatuz:

$$\overline{E}_K = \frac{3}{2} RT \quad (\text{mol bakoitzeko}) \quad (4-37)$$

Molekulen batezbesteko energia zinetiko translazionala kalkulatzeko 4-37 ekuazioaren bigarren zatia  $N_A$ , Avogadroren zenbakiaz, zatitu beharko dugu. Hau da:

$$\overline{E_K} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} k \cdot T \quad (\text{molekula bakoitzeko}) \quad (4-38)$$

non  $k = \frac{R}{N_A}$  Boltzmann-en konstantea den.

Azken ekuazioak garrantzitsuak dira euren bitartez erlazionatu egin daitezkeelako presioa eta bolumena, maila makroskopikoan neurtzen direnak, eta parametro mikroskopikoa den molekulen energia zinetiko translazionala.

Ikus daitekeenez, gasen batezbesteko energia translazionala tenperatura absolutuaren menpekotasuna baino ez du, axola ez duelarik zein den presioa eta zein den gasa. Hortaz, tenperatura berean,  $P_{m_1}$  eta  $P_{m_2}$  pisu molekularreko molekulak batezbesteko energia zinetiko translazional berdina izango dute:

$$(\overline{E_K})_{P_{m_1}} = (\overline{E_K})_{P_{m_2}}$$

edo, 4-34 ekuazioa kontsideratuz

$$\frac{1}{2} P_{m_1} \overline{v_1^2} = \frac{1}{2} P_{m_2} \overline{v_2^2}$$

edo

$$\frac{\overline{v_1^2}}{\overline{v_2^2}} = \frac{P_{m_2}}{P_{m_1}}$$

eta  $\sqrt{\overline{v_1^2}} \cong \overline{v_1}$ ;  $\sqrt{\overline{v_2^2}} \cong \overline{v_2}$  hurbilketakeginez:

$$\frac{\overline{v_1}}{\overline{v_2}} = \sqrt{\frac{P_{m_2}}{P_{m_1}}} \quad (4-39)$$

Hots, emandako tenperatura batetan, molekula arinek batezbestez azkartasun handiagoa dute molekula astunek baino (Graham-en legea)

Molekulen batezbesteko abiadurak erraz kalkula daitezke 4-38 ekuaziotik eta energia zinetikoaren baloreetarik abiatuz. Hau da:

$$\overline{E_K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

eta

$$\overline{E_K} = \frac{3}{2} k T$$

Ekuazio bi hauek berdinduz eta  $\overline{v^2}$  askatuz:

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

eta  $k = \frac{R}{N_A}$  denez

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{N_A m}$$

$$= \frac{3RT}{P_m}$$

Eta  $\sqrt{\overline{v^2}} \cong \overline{v}$  hurbilketa eginez

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3RT}{P_m}} \quad (4 - 40)$$

non  $P_m$  pisu molekularra,  $T$  tenperatura absolutua eta  $R$  gasen konstantea diren. 4.1. taulan zenbait molekulen abiaduraren karratuaren batezbestekoaren erro karratuak ematen dira.

4.1. taula. Abiaduraren karratuen batezbestekoen erro karratuak 298 K-tan

Argona	431 m s <sup>-1</sup>	Hidrogenoa	1930 m s <sup>-1</sup>
Karbono dioxidoa	411	Oxigenoa	482
Kloroa	323	Ura	642
Helioa	1360	Xenona	238

4–32 ekuaziotik abiatuz, Avogadro-ren hipotesia lor daiteke. Demagun  $M_1$  eta  $M_2$  gas-molekula desberdin biren bolumen berdinak. Gas hauen tenperatura eta presioak berdinak dira. Presioa eta bolumena berdinak badira, 4–32 ekuazioa erabiltzean, ondoko hau lortuko dugu:

$$\frac{N_1 m_1 \overline{v_1^2}}{3} = \frac{N_2 m_2 \overline{v_2^2}}{3} \quad (4 - 41)$$

Baina, gas bien tenperaturak berdinak direnez, energia zinetiko translazionalak ere berdina izan beharko du, eta 4–41 ekuazioa honela geratuko da beraz:

$$N_1 = N_2 \quad (4 - 42)$$

Hots, tenperatura eta presio berdinpetan dauden gas idealen bolumen berdinak, molekula-kopuru berdinak dituzte.

#### 4.2.4. Charles-Gay-Lussac, Dalton eta teoria zinetikoa

Dakigunez gasen batezbesteko energia zinetiko translazionala, gasaren tenperatura absolutuaren proportzionala da, (4-38 ekuazioa). Beraz, tenperatura gehitzean gehitu egingo da halaber batezbesteko energia zinetikoa. Horregatik, gasa berotu egiten bada, molekulak maizago eta indar handiagoz joko dute ontziaren ormen kontra, eta ondorioz presioa gehitu egingo da.

Gasen molekulak elkarrekiko independenteak badira edozein molekula-motak eragiten duen presioa ez da aldatuko tartean beste molekula-mota desberdin batzuk egon arren ere. Hortaz, gas-nahasketaren presio osoa, gas desberdinek egindakoen batuketa izango da.

#### 4.2.5. Gas-partikulen abiadura-distribuzioa

Gasaren deskribapen zehatza egiteko, gas-partikula guztien abiadurak ezagutu beharko lirateke baina gas-partikula guztiek ez dute abiadura berdina. Partikula hauen mugimendua guztiz kaotikoa da. Segundu bakar batetan, molekula batek besteekin miloika aldiz talkatzen du, ondorioz bere abiadura eta direkzioa etengabeki aldatuko dira. Denpora-tarte batetan gas-lagin baten molekula bakoitzak izango dituen abiadurak zerotik hasi eta balore handienetaraino aldatuz joango da. Hortaz, gauza nabaria da ezina dela banakako molekulen abiadurak ezagutztea.

Hala ere 1860an James C. Maxwell-ek eta Ludwig Boltzmann-ek abiadura molekularrak era determinatu batetan banatzen direla frogatu zuten. Beraz, emandako tenperatura batetan ezagutu daitekeen gauza bakarra, abiadura molekularren distribuzioa da. Distribuzio horri, Maxwell-Boltzmann-en abiadura molekularren distribuzio deritzo, eta dagokion grafika 4.9. irudian ikus daiteke. Grafika honetan,  $\Delta N/N$  (abiadura molekular determinatu bat duten molekulen zatikia)  $v$  abiaduraren funtzioan errepresentatzen da. Kurba azpiko azalera gas-laginaren partikula-kopuru totala adierazten du, hau da, abiadura guztiak dituzten molekulen kopurua. Beraz, irudiko  $v_1$  eta  $v_2$  tartean dagoen kurba azpiko azalera zenbat molekulak duten tarte horretako abiadurak adieraziko du. Hau kontutan izanik, azalera txikia denez abiadura txikia edo handia den kasuetan, molekula gutxik izango dituzte abiadura oso txikiak edo oso handiak.  $f(v)$  maximoa egiten duen  $v$  abiadura, abiadura probableena,  $v_p$  deitzen da. Distribuzio-kurba ez da simetrikoa eta horregatik, batezbesteko  $\bar{v}$  abiadura  $v_p$  baino zerbait handiagoa da,

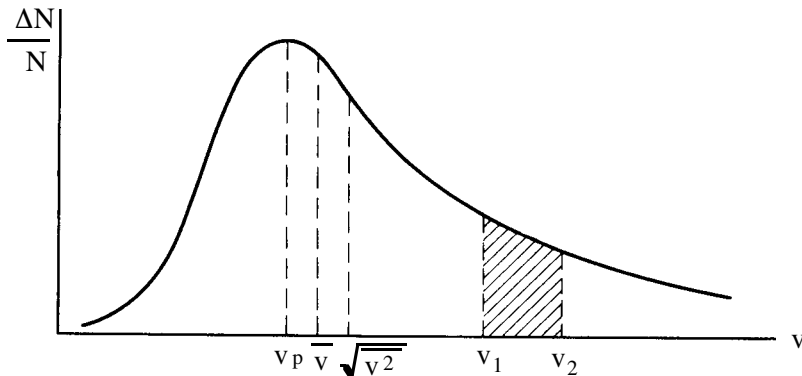


eta handiagoa oraindik  $\sqrt{v^2}$  abiaduraren karratuaren batezbestekoaren erro karratua. Hiru abiadurok ondoko erlazioan daude:

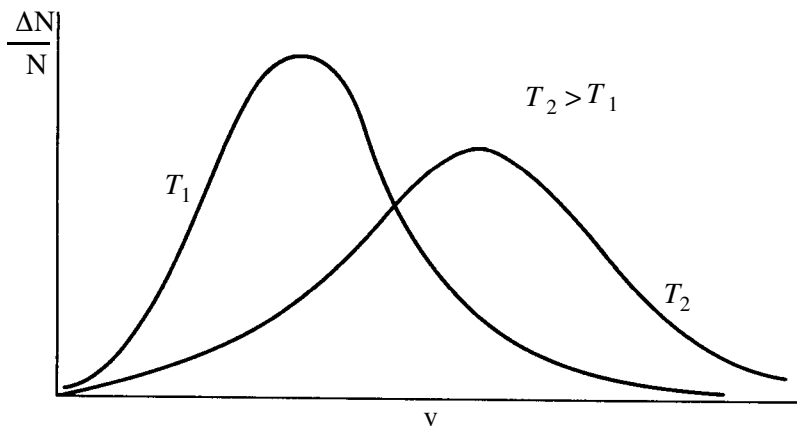
$$v_p : \bar{v} : \sqrt{v^2}$$

$$1 : 1,13 : 1,22$$

hala ere, kasu askotan identikotzat har daitezke, eta ikus daiteke molekula gaseosen gehiengoak  $\bar{v}$  batezbesteko abiaduraren hurbileko baloreak dituela.



4.9. irudia. Maxwell-Boltzmann-en abiadura molekularren distribuzioa emandako temperatura batetan.



4.10. irudia. Maxwell-Boltzmann-en abiadura molekularren distribuzioa temperatura desberdin bitan. Molekula-kopurua konstante mantentzen da.

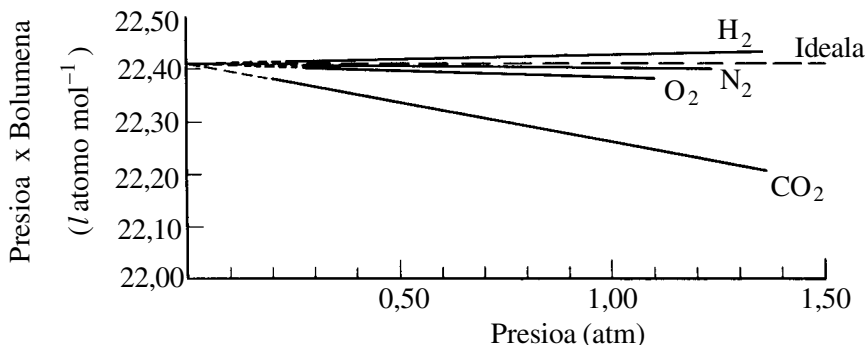
4.10. irudian temperatura aldatzean nola aldatzen den abiadura-distribuzioa ikus daiteke. Molekula-kopurua berdina denez  $T_1$  eta  $T_2$  temperaturetan, kurba

azpiko bi azalerek berdinak izan behar dute. Ikus daitekeenez, temperatura altutan distribuzio-kurba zabaldu egiten da, eta  $\bar{v}$ ,  $v_p$  eta  $\sqrt{v^2}$ -ren baloreak handitu egiten dira. Hau da, temperatura garaiagotan molekula gehiagok dute abiadura handia tenperatura baxuetan baino.

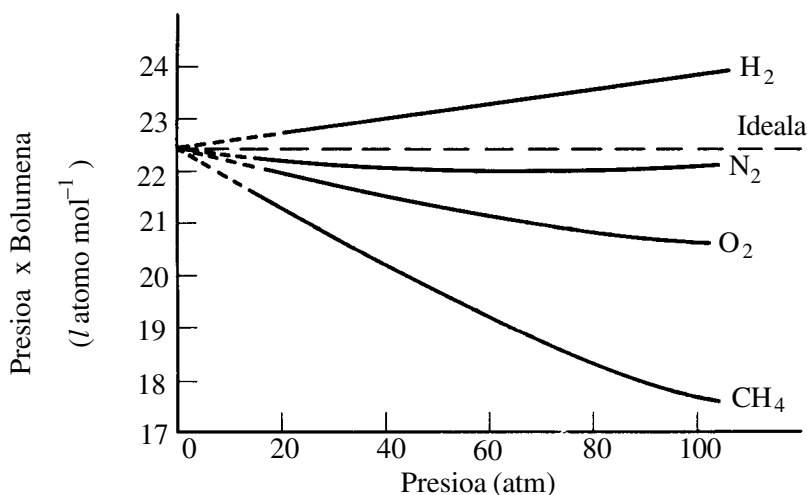
#### 4.2.6. Gas errealak

$pV = nRT$  ekuazioa gas idealek baino ez dute betetzen. Gas errealek aipatu ekuazioa, presioak txikiak ( $< 1$  atm), eta temperatura altuak, irakite-puntukoa baino handi samarragoa, direnean betetzen dute. Hortaz, gas ideal baten egoera-ekuazioa hurbilketa baino ez denez bere ordezkoko egoera-ekuazio hobatua aurkitu beharko da, batez ere presioa handia eta temperatura baxua direnean. Idealtasunarekiko desbidazio hauek gas idealen partikulen arteko erakarpen-indarrak eta berauen berezko bolumenak arbuia egiten direlako agertzen dira.

Presioa handia denean gasen portaera ez dela idealtasunari dagokiona  $p\bar{V}$  vs  $p$  errepresentatuz ikus daiteke (ikus 4.11. eta 4.12. irudiak). Gasak idealak balira aipatu biderkadurak konstante beharko luke izan tenperatura konstante balitz. Irudiotan ikus daitekeenez idealtasunarekiko desbidazioak txikiagoak dira molekula diatomiko homonuklear txiki samarrez osaturiko gasekin, molekula poliatomo handiez osaturikoekin baino. Konprimagarritasun-faktore izenez ezagutzen den  $Z = pV/RT$  vs  $p$  (non  $V$  mol baten bolumena den), errepresentatuz, ikus daitezke idealtasunarekiko desbidazioak. Gas idealetarako  $Z = 1$  da, hala ere, berdinketa hau, 4.13. irudian ikus daitekeenez, hidrogeno, nitrogeno edo  $\text{CO}_2$ -arekin, presioak oso txikiak direnean baino ez da betetzen. Presioa handituz gero  $Z$ -k hartuko dituen baloreak 1 baino handiagoak edo txikiagoak izan daitezke. Hidrogenoaren kasuan,  $0^\circ\text{C}$ -tan,  $Z$  linealki, hasten doa presioarekin, baina nitrogenoaren kasuan,  $0^\circ\text{C}$ -tan ere, eta  $\text{CO}_2$ -aren kasuan,  $40^\circ\text{C}$ -tan, baloreak 1 baino txikiagoak dira hasiera batetan, eta presioa gehiago igotzen den heinean 1 baino handiagoak. Honek adierazten duena da  $\text{CO}_2$ -a nitrogenoa baino konprimagarriagoa dela eta azken hau hidrogenoa baino gehiago;  $\text{CO}_2$ -aren kasuan presio-gehikuntza batek eragiten duen bolumen-gutxipena, nitrogenoaren kasuan eragiten duena baino askoz handiagoa da. Tenperaturaren gehikuntzak (ikus 4.14. irudia) minimoa txikiagoa egiten du eta gainera bere posizioa desplazatu egiten du presio baxuagoetarantz. Tenperatura bat lor daiteke zeinean minimoa,  $pV/RT = 1$  den lerro horizontalaren gainean geratuko den, hots, presio-tarte zabal batetan gasaren portaera idealtasunari dagokiona da. Hau gertatzen den tenperatura, **Boyle-ren tenperatura** deritzo. Boyle tenperaturaren azpitik presioa handitzean, konprimagarritasun-faktorea txikitu egiten da, Boyle-ren tenperaturaren gainetik aldiz, etengabeki handitzen da



4.11. irudia. Presio x Bolumen biderkadura presioaren funtzioan,  $0^{\circ}\text{C}$ -tan eta 1 atm baino presio txikiagotan dauden zenbait gasentzat.



4.12. irudia. Presio x Bolumen biderkadura presioaren funtzioan,  $0^{\circ}\text{C}$ -tan eta 20 eta 100 atm tarteko presiopetan dauden zenbait gasentzat.

#### 4.2.7. Van der Waals-en ekuazioa

Konprimagarritasun-faktorearen aldaketa presioa aldatzean, partikulen arteko erakarpen-indarra eta molekulen bolumen propioaren eraginaren ondorioa da. Adibidez, presioa izugarri gehituz, gasaren bolumena ez da gas idealaren legeak aurrean beste murrizten. Diferentzia hau, gasen partikulen bolumen propioengatik ematen da. Presioak handiak direnean bolumen propio hauek oztopatu egiten dute konprimagarritasuna.

Bestalde, tenperaturak baxuak direnean, gas-partikulak astiroago mugituko dira, ondorioz elkarren ondoan denbora luzeagotan egongo dira eta hau dela eta euren artean erakarpen-indarrak sortuko. Kasu honetan gasa konprimatuz gero izango lukeen bolumenaren gutxipena, gas idealen legeak aurrean duena baino handiagoa izango da. Zenbat eta txikiagoak diren erakarpen-indarrak, orduan eta

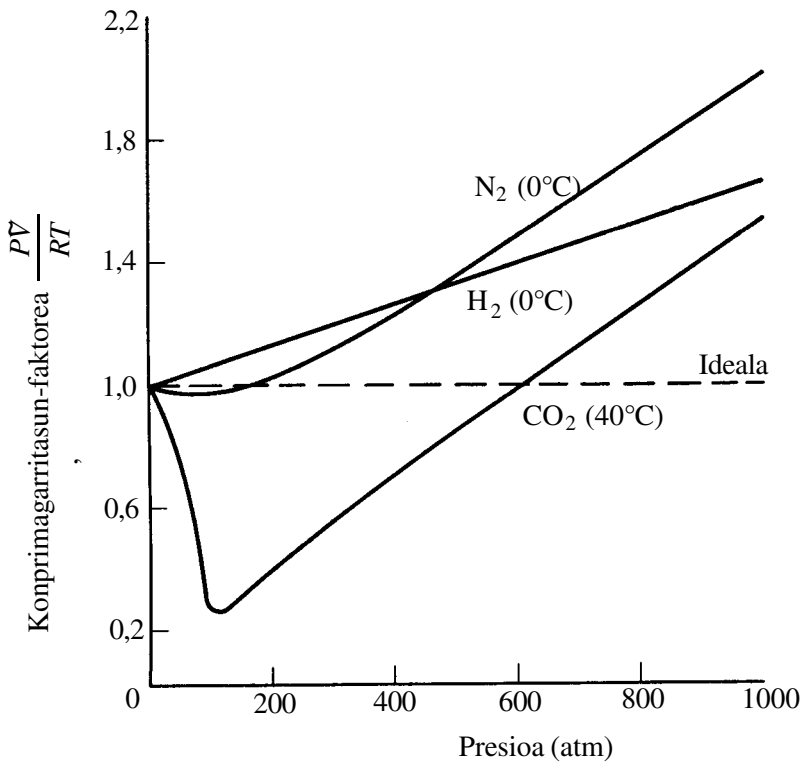
txikiagoa da hauen eragina. Adibidez, ikusi 4.13. irudia, hidrogenoari dagokion minimoa, CO<sub>2</sub>-ari dagokiona baino txikiagoa da.

Beraz, gas errealei aplika dakieken egoera-ekuazio hobatuak, partikulen bolumen-propioak eta euren arteko erakarpen-indarrak hartu beharko ditu kontutan.

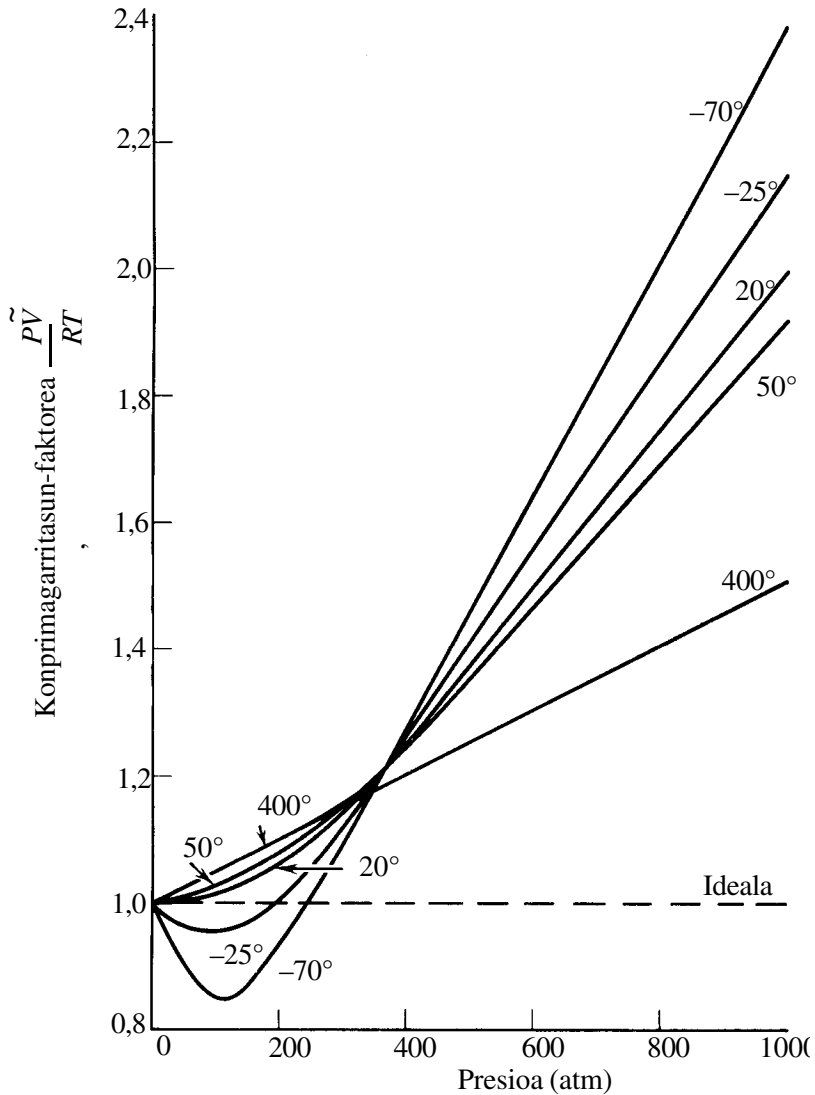
Molekulek bolumen propioa dutenez, bakoitzak dauden ontziaren bolumenetik zati bat baztertuko du. Baztertu bolumena, *kobolumen* deitua,  $b$  bada, mugimendu molekularerako geratzen den “benetako” bolumena ( $\tilde{V}-b$ ) izango da, (non  $\tilde{V}$  bolumen molarra den).

4.15. irudian ikus daitekeen moduan, molekula-bikoteko (suposaturik hauek  $d$  diametroan esfera zurrinak direla) baztertzen den bolumena ondokoa da.

$$V_{\text{bik}} = \frac{4}{3} \pi \cdot d^3 \quad (4-43)$$



4.13. irudia. Konprimagarritasun-faktoreak mol baten zenbait gas desberdinetarako.



4.14. irudia.  $N_2$ -aren mol baten konprimagarritasun-faktoreak zenbait tenperatura desberdinetan.

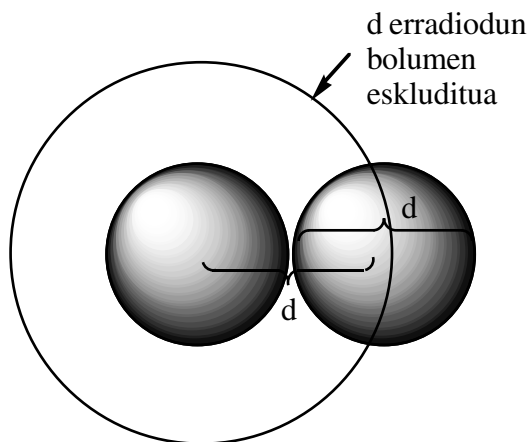
hortaz molekula batek:

$$V_b = \frac{1}{2} \left( \frac{4}{3} \pi d^3 \right) \quad (4 - 44)$$

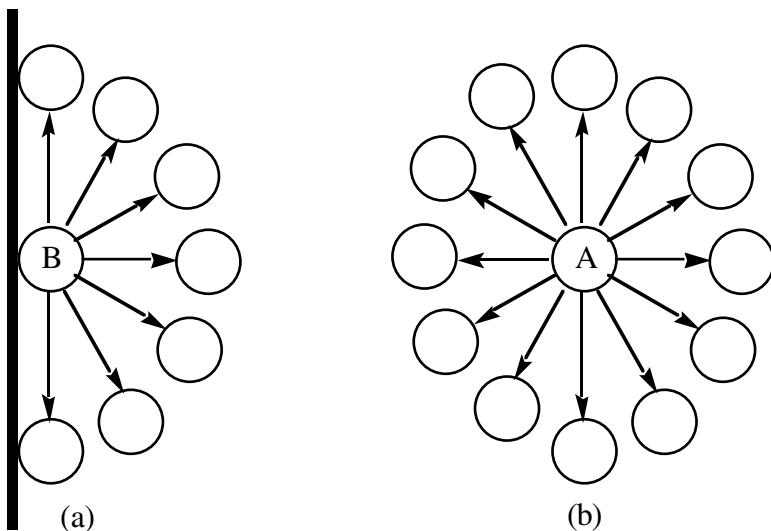
eta mol bateko:

$$\frac{N_A}{2} \left( \frac{4}{3} \pi d^3 \right) = \frac{2}{3} \pi d^3 \cdot N_A = b \quad (4 - 45)$$

baina  $d$  erradio molekularren bikoitza denez,  $b$  kobolumena lau bider izango da handiagoa molekula mol baten bolumen erreal baino. Orduan; van der Waals-en  $b$  konstantea esperimentalki determinatuz, molekulen tamainuari buruzko informazioa lor daiteke.



4.15. irudia. Bolumen eskluitua esfera zurrunetan.



4.16. irudia. Indar intermolekularrak. a) B molekulan indar netoa barrualderantz zuzenduta dago. b) Gas barruan dagoen A molekulan ez du indar netorik eragiten.

Hortaz  $V_i$  bolumen ideala,  $V_r$  bolumen errealaren funtzioz hau izango da:

$$V_i = V_r - b \quad (44-6)$$

eta gas idealaren ekuazioa zuzendu eta gero:

$$p_i \tilde{V}_i = p_i (\tilde{V} - b) = RT \quad (4 - 47)$$

Erakarpen-indarren kausaz egin beharreko zuzenketa honela kalkulatuko dugu. Demagun 4.16. irudia, simetria dela eta, gas barruan dauden partikulen artean eragiten duen erakarpen-indar erresultantea nulua da. Baina, ontziaren ormen ondoan daudenek, F indar erresultantea barrurantz zuzendua jasaten dute, hortaz partikulek indar txikiagoaz txokatuko dute eta ondorioz ontziaren ormetan eragiten duen presioa txikiago izango da. Presio-diferentzia  $(n/V)^2$ -ren proportzionala da;  $V$  bolumen batetan  $n$  mol gas badaude, partikula determinatu bat erakartzen dutenen kopurua  $n/V$ -ren proportzionala izango da. Ormaren kontra talkatzen duten molekulen kopurura ere  $n/V$ -ren proportzionala denez, presioaren gutxipena  $(n/V)^2$ -ren proportzionala izango da. Beraz, ontziaren ormaren kontra eragiten duen presioa  $(n/V)^2$ , edo  $a / \tilde{V}^2$  moleko, kantitatean gutxitzen da (non  $a$  proportzionaltasun-konstantea den). Hortaz, gas errealak eragiten duten presioa, gas idealen legeak aurrean baino txikiagoa denez,  $p_r$  presioa errealari  $a / \tilde{V}^2$  kantitatea gehitu beharko zaio  $p_i$  presio ideala lortzeko. Beraz,

$$p_i = p_r + \frac{a}{\tilde{V}^2} \quad (4 - 48)$$

eta ekuazio hau 4-47-an ordezkatzean,

$$p_i \tilde{V}_i = \left( p + \frac{a}{\tilde{V}^2} \right) (\tilde{V} - b) = RT \quad (4 - 49)$$

ekuazioa lortzen da, hain zuzen van der Waals-en ekuazioa.

Ekuazio honetan agertzen diren  $p$ ,  $V$  eta  $T$ , esperimentalki neurtzen diren presio, bolumen eta tenperatura errealak dira. Molekulen artean ez balego indar intermolekularrik, eta euren bolumen propioak nulua balira ( $a/\tilde{V}^2 = b = 0$ ),  $p$  eta  $V$  presio eta bolumen idealak lirerateke, eta 4-49 ekuazioa gas idealen ekuazioan bilakatuko litzateke.  $a$  eta  $b$  konstanteak, van der Waals-en konstanteak, gas motaren menpekotasuna dute. 4.2. taulan zenbait balore ikus daitezke.

## 4.2. taula. Van der Waals konstanteak

Gas	a (atm l <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> )	b (l mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	0,245	0,0266
He	0,034	0,0237
O <sub>2</sub>	1,32	0,0318
N <sub>2</sub>	1,39	0,0391
CO	1,48	0,0398
CH <sub>4</sub>	2,25	0,0428
CO <sub>2</sub>	3,60	0,0428
HCl	3,67	0,0408
NH <sub>3</sub>	4,17	0,0371
H <sub>2</sub> O	5,46	0,0305
HI	6,23	0,0530
SO <sub>2</sub>	6,7	0,056
CCl <sub>4</sub>	19,5	0,127

Ikus dezagun orain ea van der Waals-en ekuazioa gai den konprimagarritasun-faktorearen desbidazio enpirikoak azaltzeko. Horretarako 4–49 ekuazioa berrordenatu egingo dugu:

$$p = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}^2} \quad (4 - 50)$$

edo

$$Z = \frac{p\tilde{V}}{RT} = \frac{\tilde{V}}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{RT} \frac{1}{\tilde{V}} \quad (4 - 51)$$

4–51 ekuazioaren arabera  $a = b = 0$  badira,  $p\tilde{V}/RT = 1$  da, hain zuzen gas idealaren ekuazioa.

Gasaren dentsitatea txikia denean, hots presioa baxua denean,  $\tilde{V}$ ,  $b$  baino askoz handiagoa eta  $a/\tilde{V}^2$  zero egingo da. Baldintza hauetan ondoko hurbilketa hauek egin daitezke:

$$p + \frac{a}{\tilde{V}^2} \approx p$$

$$\tilde{V} - b \approx \tilde{V}$$

eta van der Waals-en ekuazioa gas mol batentzat presioak baxuak direnean  $p\tilde{V} = RT$  izango da.

Presio ertainetan  $b$  kobolumena,  $\tilde{V}$  bolumen molarra baino askoz txikiagoa da, eta beraz 4–51 ekuazioaren hurbilketa izan daiteke.



$$Z = 1 - a/RTV^2 \quad (4-52)$$

4-52 ekuazioa analisatuz zera ikusten da,  $Z$  konprimagarritasun-faktorea 1 baino txikiagoa dela eta gainera txikiagoa izango dela zenbat eta  $a$  konstantea handiagoa den. 4.2 taulako baloreak kontutan izanik froga daiteke, besteak beste,  $Z_{\text{NH}_3} < Z_{\text{CH}_4} < Z_{\text{N}_2} < Z_{\text{H}_2}$  dela. Gainera  $T$  temperatura igo edo jeitsi egiten den arabera,  $Z$  konprimagarritasun-faktorea 1 baloretik hurbilago edo urrutiago egongo da.

Presio altuetan  $a/\tilde{V}^2$  magnitudea  $p$  presioa baino askoz txikiagoa da. Hortaz van der Waals-en ekuaziotik abiatuz hau idatz daiteke:

$$Z = 1 + \frac{bp}{RT}$$

ikus daitekeenez  $Z$  1 baino handiagoa da eta handiagoa izango da  $b$  handiago eta  $T$  baxuago diren neurrian.

Frogatua da beraz, van der Waals-en ekuazioak lerro esperimentalen karakteristikak azaltzeko gai dela. Hala ere soilik gasaren dentsitateen eremu txiki batetan erabil daiteke errore handirik egin gabe.

### 4.3. ATMOSFERA. AIREA. POLUITZAILEAK

Lurreko bizidunok, inguratzen gaituen airearen geruzarekiko izugarrizko menpekotasuna dugu; esate baterako, ekologista batzuk diotenez, gorputzaren limite fisikoa ez da gure azala/larrua, atmosfera baino, bertatik oxigenoa ateratzen baita. Are gehiago, atmosferak besteak beste eguraldia mugatzen du.

Ondoko taulan aire lehorraren batezbesteko konposizioa ikus daiteke. Lurrina edo hezetasuna ez da taulatzen bere balioa oso aldakorra baita egun batetik bestera, eta leku desberdinetan ere. Xenona baino baxuago dauden konposatuen konposizioa aldakorra da, beraien iturri nagusia Lurreko gizartearen aktibitatea delarik. Ozonoa, geroago ikusiko denez, berez sortzen da goi atmosferan eguzkitiko erradiazioz.

Nitrogeno eta oxigenoak airearen bolumenetango % 99a osatzen dute, eta argonarekin batera % 99,9raino igotzen da.

## 4.3. taula.

Formula	Izena	% bolumenetan
N <sub>2</sub>	Nitrogenoa	78,084
O <sub>2</sub>	Oxigenoa	20,946
Ar	Argona	0,934
CO <sub>2</sub>	Karbono dioxidoa	0,0325
Ne	Neona	1,818 x 10 <sup>-3</sup>
He	Helioa	5,24 x 10 <sup>-4</sup>
Kr	Kriptona	1,14 x 10 <sup>-4</sup>
Xe	Xenona	8,7 x 10 <sup>-6</sup>
CH <sub>4</sub>	Metanoa	1,6 x 10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub>	Hidrogenoa	5 x 10 <sup>-5</sup>
CO	Karbono monoxidoa	8 x 10 <sup>-6</sup> – 5 x 10 <sup>-5</sup>
N <sub>2</sub> O	Dinitrogeno oxidoa	(2 – 4) x 10 <sup>-7</sup>
SO <sub>2</sub>	Sufre dioxidoa	7 x 10 <sup>-7</sup> – > 1 x 10 <sup>-4</sup>
NO	Nitrogeno monoxidoa	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-4</sup>
NO <sub>2</sub>	Nitrogeno dioxidoa	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-4</sup>
HCHO	Formaldehidoa	≤ 10 <sup>-5</sup>
NH <sub>3</sub>	Amoniakoa	≤ 10 <sup>-4</sup>
O <sub>3</sub>	Ozonoa	0 – 5 x 10 <sup>-5</sup>

## 4.3.1. Hezetasuna

Airean dagoen ur gaseosoaren kontzentrazioa, lurrinaren kontzentrazioa, hezetasun erlatibotzat adierazi ohi da, ondoko moduan definituta dagoelarik:

$$\text{Hezetasuna: } \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} \cdot 100 \text{ (\%)}$$

non,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  eta  $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$  lurrinaren presio partziala eta uraren bapore-presioa hurrunez hurren, diren. Demagun egun bateko tenperatura 25°C-takoa dela, eta lurrinaren presio partziala 20,0 mm Hg. Dakigunez, uraren bapore-presioa tenperatura berberean 23,8 mm Hg da, beraz

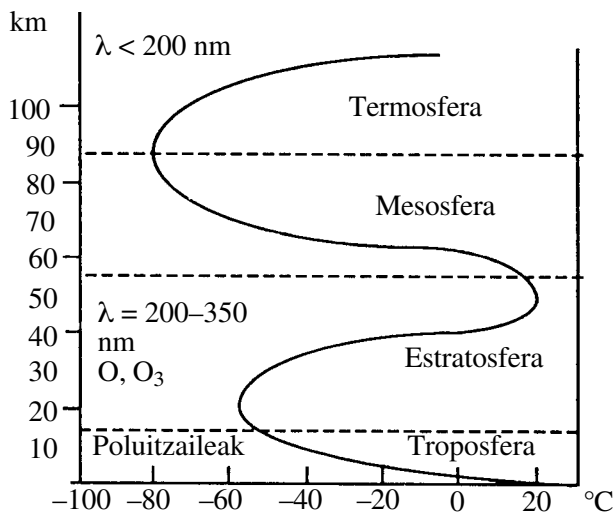
$$\text{Hezetasuna: } \frac{20,0 \text{ mm Hg}}{23,8 \text{ mm Hg}} \cdot 100 = \%84$$

Hezetasun erlatiboa %30a baino txikiagoa denean uraren lurrinketa (desagerketa) gure gorputzeko larruan zehar oso arina izango da; aho eta sudurreko mintzak lehortuko dira eta ondorioz germenek birikietaraino ailegatzeko bide

errazagoa izango dute. Hau dela eta, honek neguko hilabeteetan gaixotasunen ugaritasuna azal dezake, hezetasun erlatiboa oso baxua delarik.

Aire-masa bat hozten bada hezetasun erlatiboa handituko da.  $\text{PH}_2\text{O}$  txikitzen baita. Hezetasun erlatiboa %100a denean lurrina kondentsatuko da ur likidoa agertuz.

Hodeiak horrela agertzen dira, miloika ur-tanta txikiez osatuta beraien diametroa 0,01 mm izanik. Ur-tanta hauen “hazkunde prozesua” oso geldoa da baina bizkortu egiten da hauts partikulak daudenean, kondentsazio-gune bezala jokatzeko baitute. Honek, ekintza bolkanikoen ondorengo ekaitzak zergatik agertzen diren azal dezake. Beste kasutan, NaI-a hauts eran atmosferara bidali ondoren euria artifizialki produzi daitekeela gogorazten da.



4.17. irudia.

Lur gaineko atmosferaren beheko aldea, troposfera deiturikoa alegia, (ikus 4.17. irudia) atomo edota molekula egonkorrez osatuta dago, hala nola  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{H}_2\text{O}$ . Baina 30 km-tara egoera desberdina da, eguzkitiko energiak molekulen loturak apurtzen baititu eta atomoak eszitatzen baititu, beheko taulan ipinitako adibideekin ondoriozta daitekeenez.

4.4. taulako erreakzio guztiak endotermikoak direla ohartu behar da, beraz erreakzio fotokimiko hauei esker, izpi energetiko kaltegarri hauek ez dira Lurreraino iristen.

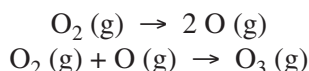
4.4.taula. Erreakzioa martxan ipintzeko behar den energia edota uhin-luzera maximoa.

Erreakzioa	$\Delta H$ kJ/mole	$\lambda_{\max}^x$ (nm)	Erreakzioa	$\Delta H$ kJ/mol	$\lambda_{\max}^x$
$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	305	392	$\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$	920	130
$\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$	494	242	$\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	1109	108
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$	502	238	$\text{O} \rightarrow \text{O}^+ + \text{e}^-$	1314	91
$\text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	632	189	$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$	1314	91
$\text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}$	941	127	$\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	1510	79

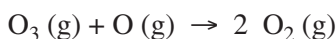
### 4.3.2. Ozonoa

Azken bolada honetan, atmosferako osagaien artean gehien ikertutakoa, probableki, ozonoa izango da, berak, 200-300 nanometro tarteko uhin-luzera duen argi ultramorea xurgatzen baitu. Argi honek lurgain-azaleraino iritsiko balitz oso eragin kaltegarriak sor zitzakeen, hala nola minbizia.

Ozonoaren kontzentrazio maximoa, 10 ppm, 30 km-ko altueran dago, ondoko erreakzioa gertatzen delarik:

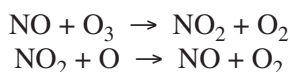


Ekoiztutako ozono-molekulak oxigeno atomikoarekin talka egiten duenean (oso probabilitate txiki-txikia) deskonposatzen da:

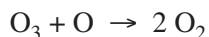


Horregatik ozonoaren kontzentrazioa nahiko egonkorra da, berez ekoiztu eta desagiten baita. Eta desagitearen abiadura oso motela delako ere.

Dena dela, ozonoak beste konposatuekin topo egiten duenean deskonposa daiteke ere, NO delakoarekin gertatzen denez:

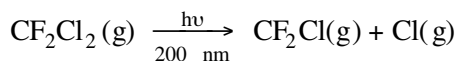
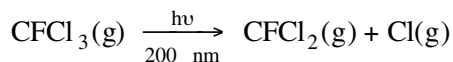


eta erreakzio totala:

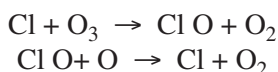


Beraz, NO-ak ozonoaren deskonposaketa katalisatu egiten du, erreakzioan zuzenean parte hartzen ez duelako eta berreskuragarria delako. Horregatik NO-ak sortutako kutsadura hain arriskugarri den.

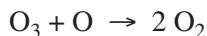
Bestalde, aerosolek,  $\text{CFCl}_3$  eta  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  bezalako konposatuak (klorofluorokarbonatuak deiturikoak) dauzkate, eta 1973an proposaturiko erreakziobideak aditzera eman duenez, ozonoa elimina dezakete:



Uhin-luzera hau 40 km-ko altueran topa dezakegu, hau da, klorofluorokarbonatuek halogenoa askatzen dute. Atomo hauek ozonoarekin topo egitean, beronen deskonposaketaren katalisatzailetzat jotzen dute, ondoko erreakzioetan ikus daitekeenez:



Denetara:



#### 4.3.3. Poluzioa

Orokorki, poluzioa honela defini daiteke: inguru naturalaren aldaketa. Poluzioaren jatorria kontutan hartzen bada, ondoko definizioa aurkitzen da: Poluzioa, gizartearen aktibitateak eta bizitza-prozesuak ingurugiroan sortzen duten edozein aldaketa da.

Poluzioa hiru egoera fisikoetan ager daiteke: Uretan, atmosferan eta gainazalean. Hemen atmosferarena soilik kontsideratuko da. Aireari edozein substantzia gehitzen zaionean bere ezaugarri fisiko eta kimikoak aldatu egiten dira, baina substantzia batzuk kopuru nabarigarrietan gehitzen zaizkionean, eta honen ondorioz gizakiengan, animalian, landaretan, edota materialetan efektuak sortzen direnean soilik esango dugu poluitzaileak dituela.

Substantzia hauek bi taldetan klasifika daitezke: poluitzaile primarioak, emisio-iturritik zuzen-zuzen eguratsera doazenak eta poluitzaile sekundarioak, baldintza batzuetan eta poluitzaile primarioen erreakzioz sortzen direnak (kasurako, smog-a).

Poluitzaile primarioen artean bi motatakoak daude: poluitzaile nagusiak modu iraunkorrez eta bolumen handiz emititzen direnak, eta poluitzaile espezifikoak kopuru txikitik emititzen direnak eta kalte handiak sortzen dituztenak.

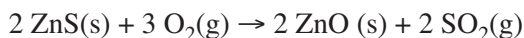
Poluitzaile nagusiak, ia atmosfera poluitu guztietan daudelako, bost taldetan klasifikatzen dira:

- 1- Sufrearen konposatuak, batez ere sulfre(IV) oxidoa, SO<sub>2</sub>.
- 2- Nitrogenoaren konposatuak, batez ere oxidoak, NO<sub>x</sub>.
- 3- Karbonoaren konposatuak, batez ere karbono(IV) oxidoa, CO<sub>2</sub>.
- 4- Hidrokarburo eta konposatu organikoak.
- 5- Partikula solidoak.

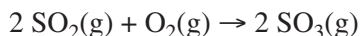
Taldez talde aztertuko dira segidan.

#### 4.3.4. Sufrearen konposatuak

Sufre dioxidoa, SO<sub>2</sub>-a, ikatza eta olio astunak erretzen direnean sortzen da. Bere iturri nagusietariko bi hauek dira: zentral elektrikoak eta prozesu industrialak, hala nola metalen fundizioa:



Sufre trioxidoa, dioxidoaren oxidazioz eratzen da:



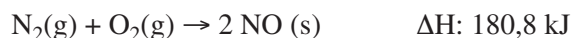
zeinak, urarekin nahasten denean, azido sulfurikoa sortzen duen:



SO<sub>2</sub>-aren kontzentrazio baxutan, 5 ppm-koak, begietan eta eztarrian erresumina agertzen da, aldiz aipatu efektuak SO<sub>3</sub>-aren 1 ppm-koarekin nahikoa da. Gogoratu behar da azido sulfurikoaren propietate korrosiboak eta euri azidoak gero eta ugariagoak direla.

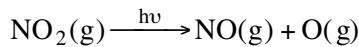
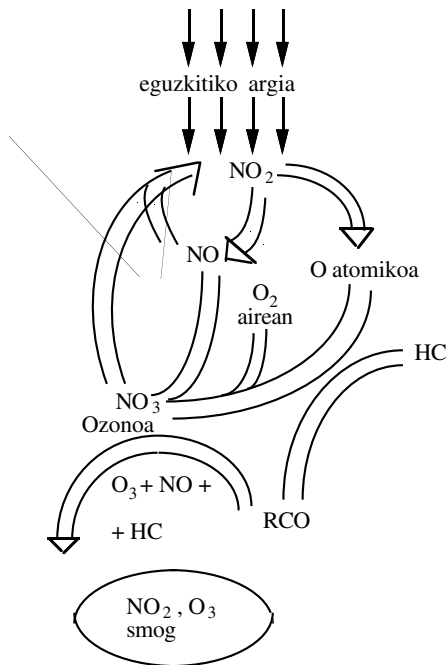
#### 4.3.5. Nitrogenoaren konposatuak

Temperatura altuetan erretzen diren erregaiak, poluitzaile hauen iturri nagusia dira, hala nola



eta giro hezeetan nitrogeno monoxidoa nitrogeno dioxidora oxidatzen da erreakziobide ezezagunen bidez, zeren O<sub>2</sub>-arekin erreakzio zuzena oso geldoa baita. Nitrogeno oxidoak smog fotokimikoaren arduradunak izan daitezkeela uste da.

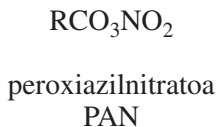
Kontaminazio inportanteena hiri nagusietan da, autoen kopurua altua delarik. Ondoko erreakzioak eta eskema proposatuta dago:



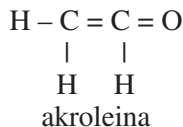
Goiko erreakzioa 392 nm-ko argiaren bidez gerta daiteke, espektro ikuskorraren limitea den uhin-luzeran, alegia. Produkturiko oxigeno-atomoak oxigeno-molekulen erreakziona dezake:



Ozonoa smogaren osagai nagusienetarikoa bat da, eta ozono, oxigeno eta nitrogeno oxido molekulek airean dauden konposatu organikoekin eraso egiten diete, tarteko beste produktu berriak emanez, hala nola



eta

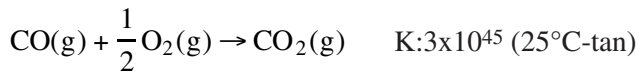


#### 4.3.6. Karbonoaren oxidoak. Negutegi-efektua

Erregai guztien konbustioa osoa denean CO<sub>2</sub>-a eta H<sub>2</sub>O-a produzitzen dira, baina erreketa hau osoa ez denean, batez ere automobilen gasolinaren erreketan, karbono monoxidoa eta hidrokarburo asegabeak produzi daitezke, hala nola



Printzipioz karbono monoxidoa karbono dioxidora erraz-erraz oxida daiteke, ondoko erreakzioaren oreka-konstantea oso altua delarik:



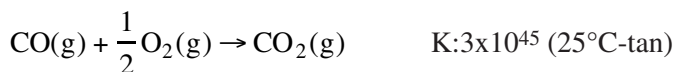
baina sufrearen oxidoekin gertatzen denez, erreakzio honen abiadura-konstantea oso motela da.

Birikietan sartzen den karbono monoxidoak, gorputzean zehar oxigenoa eramateko odolak daukan ahalmena txikituko du, hain zuzen ere oxigeno/

/hemoglobinarene arteko konplexua baino egonkorrago den beste CO/hemoglobina konplexu bat eratzen delarik:



Hem. = Hemoglobina (aq) = akuosoa

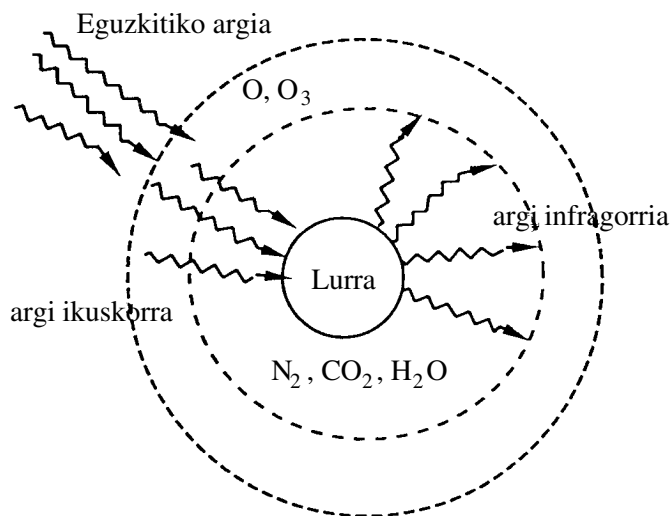


Horrela, CO-aren kantitate txikiak, hemoglobinan disolbaturiko oxigenoa desplazatzen du, eta ondorioz heriotza. Dena den, dirudienez, atmosferako CO-aren batezbesteko kontzentrazioa ez da handitzen ari, zeren CO<sub>2</sub>-ra konbertitzen baita bakterien eraginez.

Karbono dioxidoa, CO<sub>2</sub>-a, airearen osagai naturala izan arren, bere kontzentrazioa atmosfera normalean baino handiago denean soilik kontsideratzen da poluitzaile. CO<sub>2</sub>-aren kontzentrazioa gehitzen duten hiru aktibitateak hauexek dira: fosilen konbustioa; karaitza zemento bihurtzeko eragiteak; eta basoen mozketa, honek atmosferaren CO<sub>2</sub>-a kentzeko gaitasuna gutxitzen duelako.

Atmosferako CO<sub>2</sub>-ak eguzkitiko argi ikuskorra Lurreraino ailegatzea ahalbidetzen duen arren, Lurrak berak irradiatzen duen argi infragorria xurgatu egiten du, ondorioz lurra berotzen da negutegian gertatzen den bezelaxe: argia sartu, berotu, eta askaturiko energiak ezin du "plastikoa" zeharkatu (ikusi 4.18. irudia).

Urte hauetan egiten ari diren neurketek CO<sub>2</sub>-aren gehikuntza 0,7 ppm/urte dela adierazi dute, gaur eguneko balioa 325 ppm-takoa izanik. Hots, CO<sub>2</sub>-aren maila bikoiztuko balitz Lur azaleko temperatura 0,8-2,9°C tartean igoko litzateke, eta honen ondorioz glaziareak eta poloetako izotza urtu egin litezke.



4.18. irudia.

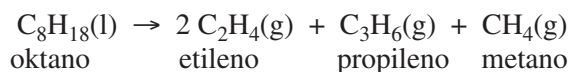


Hala ere, azken urteotan Lurraren batezbesteko temperatura jaitsi egin da, bi arrazoi nagusi anomalia honetan aipatzen direlarik; batetik, hodeien gehikuntzak Lurra hoztu egingo luke eta bestetik partikula solidoen kontzentrazioa eragin berberarekin.

Lurrari iristen zaion eguzkitiko energia totalaren zati handiena atmosferan absorbatuta geratzen da, edota isladatuta. Azalerraino argi ikuskorra ailegatzen da eta emititutako energia espektro infragorrian kokatzen da, zeina atmosferako CO<sub>2</sub>-ak eta H<sub>2</sub>O-ak xurgatzen duten; honi esker, Lurreko batezbesteko temperatura ia konstantetzat jo daiteke. Harrigarria zirudikeen baina hodeiak ez dauden lekuetan, hala nola basamortuan, tenperatura-diferentziak askoz nabarmenagoak dira goizetik iluntzera.

#### 4.3.7. Hidrokarburoak

Hauen iturri nagusia, zalantzarik gabe, autoen erregaiak dira, esate baterako:



eta hidrokarburo asegabe hauek smog-aren sortzailetzat jo daitezke. Horregatik azken bolada honetan autoen motorrei trukatzegailu katalitiko oxidatzaileak atxekitzen zaizkie, beraien efektibitatea oso altua ez izan arren.

## 5. EGOERA SOLIDOA

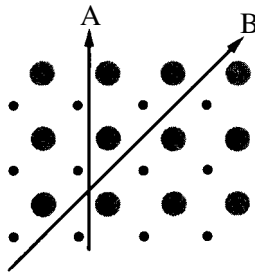
5.0. SARRERA .....	165
5.1. KRISTALEN EGITURA .....	165
5.1.1. Oinarria .....	165
5.1.2. Sare espaziala .....	166
5.1.3. Gelaska-unitatea .....	166
5.1.4. Bravais-en sareak .....	167
5.2. EGITURA KRISTALINOEN ADIBIDEAK.....	169
5.2.1. Kristal metalikoen egiturak .....	170
5.2.2. Kristal ionikoen egiturak .....	173
5.2.3. Kristal molekularren egiturak .....	177
5.2.4. Kristal kobalenteen egiturak .....	177
5.3. KRISTALEN PROPIETATEAK .....	178
5.3.1. Solido ionikoen propietateak .....	178
5.3.2. Solido molekularren propietateak .....	182
5.3.3. Solido kobalenteen propietateak .....	183
5.3.4. Solido metalikoen propietateak .....	183
5.4. SARE-AKATSAK .....	189
5.4.1. Akats elektronikoak: elektroiak eta hutsuneak .....	189
5.4.2. Akats atomikoak .....	191
5.5. X IZPIAK ETA EGITURA KRISTALINOAK .....	193
5.5.1. Bragg-en difrakzio-ekuazioa .....	193



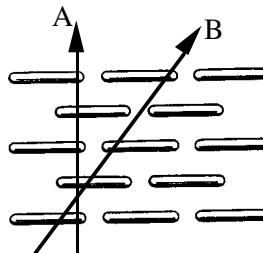
## 5.0. SARRERA

Solidoen karakteristika nagusiak zurruntasuna eta konprimaiezintasuna dira. Hots, partikulen arteko indarrak sendoak eta euren arteko bolumen hutsa txikiak dira. Normalean, emandako substantzia baterako, solidoaren dentsitatea likidoarena baino handiagoa izaten da. *Amorfo* eta *kristalinot*an sailka daitezke, gehienek kristal-egitura dute. Honelako egitura dutenen partikula osagaiak –atomo, ioi edo molekulak– era ordenatuan aurkitzen dira kristal osoan zehar sare tridimentsionala sortuz. Ordenamendu erregular hau kristalen azal launetan eta hauen arteko angelu definituetan adierazten da. Adibidez, sodio kloruroaren moduko gatzak, sufre edo iodo moduko elementuak edo azukrearen forma arruntak solido kristalinoak dira. Hauen propietate fisikoak *anisotropikoak* dira; hots, propietateak desberdinak dira kristalen ardatzen direkzioen arabera. Solido amorfoen propietateak aldiz, *isotropikoak* dira ez baitute sare ordenaturik, eta horren kausaz propietateak berdinak dira ardatz guztien zehar.

Kristalen anisotropiak oso ondo adierazten du sare atomikoa ordenatua behar duela izan. 5.1. irudian, atomo mota bitaz eraturako sare bidimentsional arrunta ikus daiteke. Propietate mekanikoak oso desberdinak izan daitezke direkzioen arabera. Adibidez A direkzioko deformazioak, tartean atomo-mota bakar batez osoturiko lerroak harrapatzen ditu, B direkziokoak aldiz, alternaturik dauden atomo-mota biak harrapatzen ditu.



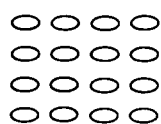
5.1. irudia. Atomo esferikodun sare bidimentsionala. Ebakuntzarako erresistentzia desberdina da adierazi direkzio bietan.



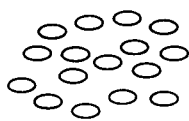
5.2. irudia. Molekula luzangaren paketatze-mota posible bat. Propietateak desberdinak izan daitezke direkzioen arabera.

Kristal batzuren propietateak bere molekula osagaien asimetria adierazten dute. 5.2. irudiko kristalaren molekula luze eta meheak, elkarrekiko paraleloki daude paketatuta. Sare kristalinoaren ordenamendu hau dela-eta, kristala anisotropikoa izango da. Asbesto minerala, esate baterako, mota honetakoa da.

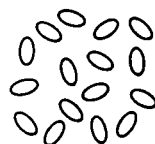
Solido amorfoen partikulak ez daudenez erregulari ordenatuta ez dute kristalik eratzen. Hala ere, zurrun eta gogorak dira. Solido hauek, kristalinoek ez bezala, ez dute fusio-tenperatura definitua. Berotuz gero bigundu egiten dira eta posible izaten dute jariatzea likidoen moduan. Izan ere, oso biskositate handiko likidoen moduan kontsidera daitezke. Beira, goma eta plastiko asko solido amorfoak dira. Hala ere, ez da beti ondo definituta egoten solido amorfo eta kristalinoen arteko sailkapena. Plastikoez adibidez, eta zenbait likidok ere, kristal likidoak, badute kristalizazio-gradurik. Kristal likidoak isuri egiten dira likidoak legez, baina solidoetan ematen den distantzia luzeko ordena, neurri handi batean, mantendu egiten dute. Kristal likidoetako molekulak elkarrekiko desplazatu egin daitezke, eta euren artean sortutako hutsuneak irregularrak izan daitezkeen arren, molekula gehienek orientazio espazial berbera izan dezakete. Ikus 5.3. irudia.



Solido  
kristalino



Kristal likidoa



Likidoa

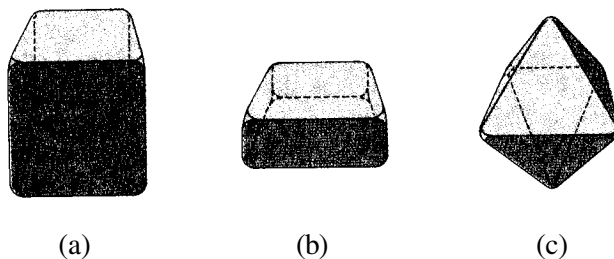
5.3. irudia. Molekulen orientazioa eta tartekotasuna solido kristalino batetan, kristal likido batetan eta likido batetan.

Kristal egoera begi bistakoa da kuartzo, gatz arrunt edo azukrea moduko substantzietan. Hauen barneko sareak ordenatua izan behar du, hori adierazten bait dute ondo definituriko azal launek eta hauen arteko angeluek. Baina batzuetan, solidoak hauts edo moltso moduan agertzen dira. Mota honetako solidoei **polikristalino** deritze; hauek dituzten kristal indibidualak hain dira txikiak, mikroskopioa erabili behar dela, antzeman eta amorfo direnetatik bereizteko. Honela egitean kristalinoei dagozkien azal eta angeluak ikus dakizkieke. Metalak polikristalino-gisa agertzen dira. Kristal indibidualak azarean orientatuta egon daitezkeenez, lagin metaliko bat isotropikotzat jo daiteke, nahiz eta kristal indibiduala anisotropikoa izan.

Substantzia baten kristalen neurria asko alda daiteke beren formazio-baldintzen arabera. Generalean, gaintsaturazio txikiko disoluziotik abiatuz sortutako kristalak handiak izaten dira, baldin formaketa astirotsua izan bada. Horregatik, prozesu geologikoetan eratutako mineralen kristalak oso handiak izaten dira. Laborategietakoak aldiz, oso azkar eta oso gaintsaturatutako disoluzioetatik abiatuta lortutakoak direnez, txikiak dira. Adibidez, bario kloruro eta azido sulfuroaren disoluzio akuosoak nahastatzean, bario sulfatozko partikula

solidoak formatzen dira. Partikulok hain dira txikiak eta txarto formatuak, zaila egiten dela kristaltzat hartzea azterketa mikroskopikoa egin arren ere. Hala ere, kristal hauek hobatu egin daitezke, baldin kristalizazioa disoluzio saturatutik abiatuz ematen bada. Kristalizazio-prozesuan, kristalik txikien eta osagabeenak, ezegonkorak direnez, atzera disolbatzeko joera dute, eta berriro kristalizatzean kristal handiago eta egonkorragoak lortuko dira. Hortaz, etengabeko birdisolbaketa-birprezipitaketa prozesua dela medio, itxuraz amorfoa den material baten prezipitatu, substantzia polikristalinotan bilaka daiteke.

Kristal baten eitea, batez ere, materialaren ezaugarria da, baina haziera-baldintzak ere badu nolabaiteko eraginik. Esate baterako, sodio klorurozko kristalek beti izango dute eite kubikoa baldin azaleko gaintsaturazioa duen disoluziotik abiatuz lortzen badira, eta disoluziotan kristal generik zintzilikaturik uzten bada. Ikus 5.4.(a) irudia.



5.4. irudia. Baldintza desberdinetan hazitako sodio klorurozko kristalaren eiteak.

Bestalde, ontzi baten hondoan hazitako sodio klorurozko kristalak plaka karratuak izaten dira. Plaka hauen lodiera ez da inoiz beren zabalaren erdia baino handiagoa izaten. Ikus 5.4.(b) irudia. Gainazal baten gainean dauden kristalek, lau azalak erabil ditzakete bertikalki hazi ahal daitezkeen. Hortaz, bi direkzio horizontalen haziera-abiadura, direkzio bertikalaren bikoitza izango da.

Ingurugiroak ere badu bere eragina. Esate baterako, sodio klorurozko kristalak urea duen disoluzio batetan eraten direnean, 5.4.(c) irudian ikus daitezkeen oktaedro erregularren eitea hartzen dute. Hala ere, kristalaren formak desberdinak izan daitezkeen arren, sodio kloruroak beti kristalitzen du sistema berean.

## 5.1. KRISTALEN EGITURA

### 5.1.1. Oinarria

Kristalek oinarri deritzon unitate egiturala dute. Oinarri honek, espazioko hiru dimentsioen zehar errepikatzean, kristalaren egitura sortuko du. Errepikatzen den unitate bakoitzaren ingurua berdina da kristal guztian zehar. Oinarria atomo edo

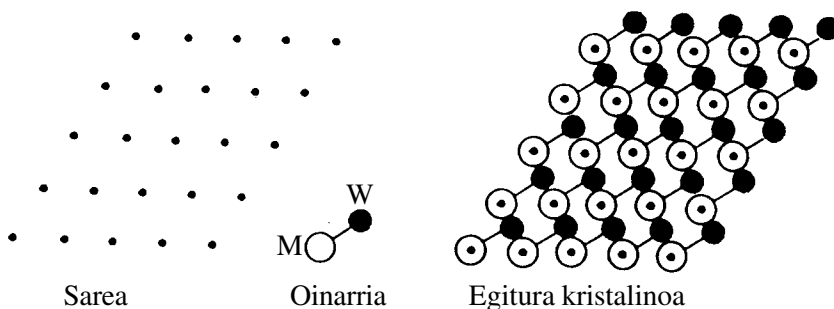
molekula bakar bat izan daiteke, edo baita atomo, molekula edo ioien talde txiki bat ere. Errepikatzen den oinarriko talde bakoitzak, beste guztiek duten egitura eta orientazio espazial berdina du. Oinarriak eta kristalak konposizio estekiometriko bera izan behar dute.

Adibidez, NaCl-aren oinarria  $\text{Na}^+$  ioi batek eta  $\text{Cl}^-$  beste ioi batek osatzen dute. Cu-aren oinarria Cu atomo bakar batek osatzen du.  $\text{CO}_2$ -arena, lau molekula  $\text{CO}_2$ -k osatzen dute, eta bentzenoarena, lau molekula  $\text{C}_6\text{H}_6$ -k.

### 5.1.2. Sare espaziala

Oinarriaren talde bakoitzaren posizio determinatu batetan, puntu bakar bat jartzean, puntuen multzoa gauzatuko da. Puntu-multzo hori da kristalaren sare espaziala. Sare honen puntu bakoitzak inguru berdina du. Sare espaziala eta kristalaren egitura ez dira gauza bera. Hain zuzen, sarearen puntu bakoitzean talde egitural identikoak (oinarria) kokatuz gero, kristalaren egitura sortuko da. Sare espaziala abstrakzio geometrikoa da. 5.5. irudian sare bidimentsional bat eta dimentsio bitako egitura kristalino hipotetiko bat ikus daitezke. Egitura kristalinoa sortzeko, sarearen puntu bakoitzarekin, M atomo batez eta W atomo batez osaturiko oinarria lotu behar da.

Irudiko W atomoak ez daude sareko puntuetan kokatuta, baina aukera daitezke ere W atomoekin batera etortzeko, kasu honetan M atomoak etorriko liriteke bat sareko puntuekin. Izan ere, ez da beharrezkoa atomo bat sareko puntu batekin batera etortzea. Esate baterako,  $\text{I}_2$ -an, sareko puntuak oinarriko  $\text{I}_2$  molekularen zentruan aukeratzen dira.



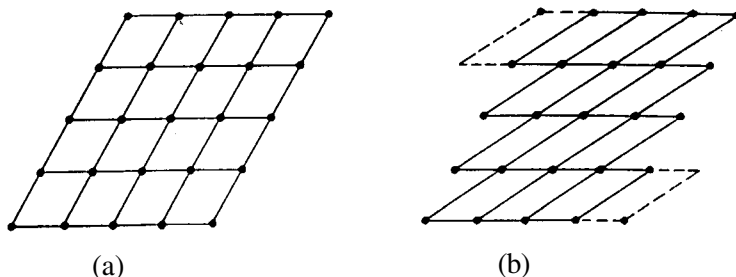
5.5. irudia. Egitura kristalinoa sortzeko sareko puntu bakoitzean oinarria jarri behar da.

### 5.1.3. Gelaska-unitatea

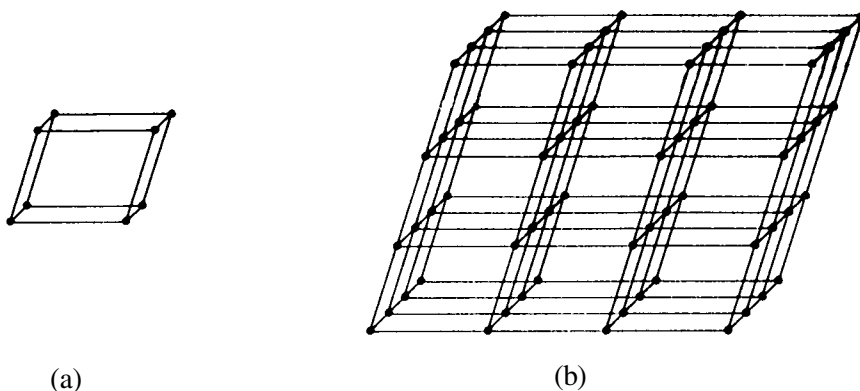
Kristal baten sare-espaziala paralelepipedo identikotan zatika daiteke. Paralelepipedo hauek, sareko puntuak lerro zuzenen bitartez lotzean gauzatzen dira, eta gelaska-unitate izenez ezagutzen. Gelaska-unitateak bide asko direla medio gauza daitezke. 5.6. irudian, 5.5. irudiko sarearen gelaska-unitateak gauzatzeko modu desberdinak ikus daitezke.

Gelaskarik egokiena sinpleena (txikiena) da, baina aukeratua denak sarearen simetria totala izan beharko du.

Sarea hirudimentsiotakoa edo espaziala bada, gelaska-unitatea hiru dimentsioen zehar errepikatuz gero sare osoa sortzen duen unitaterik (paralelepipedoa) txikiena izango da. Kasu honetan ere, aukeratutako gelaskak sarearen simetria totala izan beharko du. Ikusi 5.7. irudia.



5.6. irudia. 5.5. irudiko sare bidimentsionala gelasketan zatikatzeko modu bi.



5.7. irudia. Gelaska-unitatea eta sarea, hiru dimentsiotan.

#### 5.1.4. Bravais-en sareak

1848an, Bravais-ek frogatu zuen, hiru dimentsiotan 14 sare-mota desberdin baino ez daudela. Bravais-en 14 sareen gelaska-unitateak 5.8. irudian ikus daitezke. 14 sare hauek, gelaska-unitatearen simetriaren arabera, zazpi sistema kristalinetan biltzen dira. Irudian ere a, b, eta c-ren arteko erlazioak eta  $\alpha$ ,  $\beta$ , eta  $\gamma$ -ren artekoak ikus daitezke.

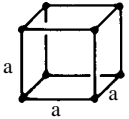
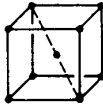
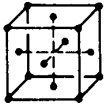
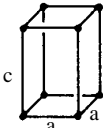
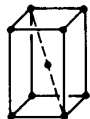
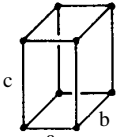
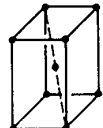
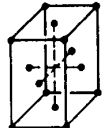
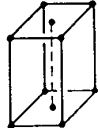
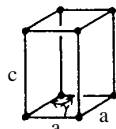
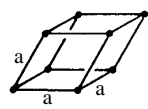
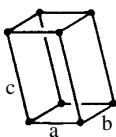
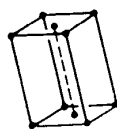
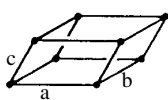
**Gelaska sinplea.** Sareko puntuak erpinetan baino ez dituen gelaska-unitateari sinple deritzo. Bravais-en sareetatik zazpik, gelaska-unitate sinpleak (P) dituzte.

**Gorputzean zentratua.** Gorputzean zentratutako sareak (I), erpinetako puntuetatik aparte, gelaska-unitatearen barnean beste puntu bat du.

**Aurpegietan zentratua.** Aurpegietan zentratutako sareak (F) erpinetakoz gain, aurpegi bakoitzean beste puntu bat du.

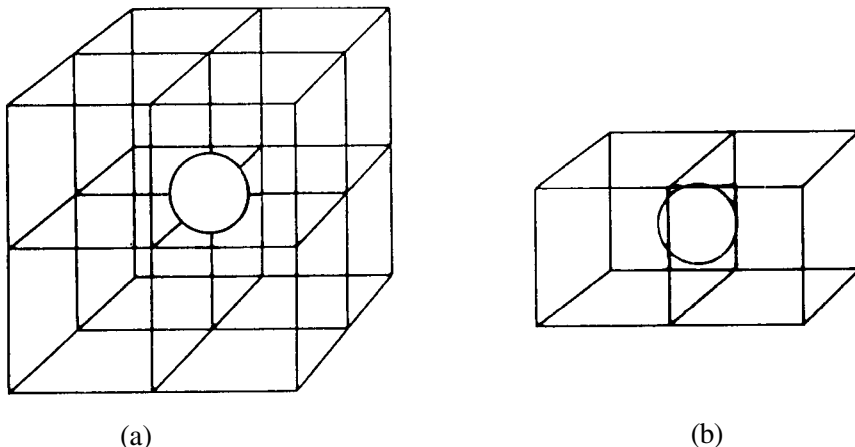


**Muturretan zentratua.** Muturretan zentraturiko sareak (C) erpinetako puntuez gain, a eta b luzeradun ertzez mugaturiko aurpegi bakoitzean, sareko beste puntu bat du.

SISTEMA KRISTALINOA GELASKA-UNITATEAREN TAMAINU ETA ANGELUA	SINPLEA (P)	GORPUTZEAN ZENTRATUA (I)	AURPEGIETAN ZENTRATUA (F)	MUTURRETAN ZENTRATUA (C)
Kubikoa $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Tetragonala $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Ortorronbikoa $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Hexagonala $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Trigonala $a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$				
Monoklinikoa $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$				
Triklinikoa $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				

5.8. irudia. Bravais-en hamalau sareen gelaska-unitateak zazpi sistema kristalinetan biltzen dira..

Gelaska-unitatearen erpinetan dauden puntuak, ondoko beste zortzi gelaska-unitaterekin konpartituta dago. Beraz, gelaska-unitate simple batek  $8/8=1$  sareko puntu, eta oinarriaren talde oso bat du gelaska-unitateko. Gelaska-unitatearen aurpegiatan dagoen puntu bakoitza, gelaska-unitate biren artean bananduta dago, horregatik F gelaska-unitate batek  $8/8 + 6/2 = 4$  sareko puntu eta oinarriaren lau talde ditu. Ikusi 5.9. irudia.



5.9. irudia. a) Gelaskaren erpinetako puntuak zortzi gelasken artean banatuta dago. b) Aurpegietako puntuak bi gelasken artean banatuta dago.

## 5.2. EGITURA KRISTALINOEN ADIBIDEAK

Kristalaren egitura eta propietateak, partikulak lotuta eusten dituzten indar-motuen arabera dira. Kristalak, hortaz, metaliko, ioniko, kobalente edo molekularrak izan daitezke. Hala ere, loturaren izaera aldatuz joan daitekeenez, gerta daiteke kristalaren bat ezin sailkatu ahal izatea aipatu lau motatarik batetan soilik.

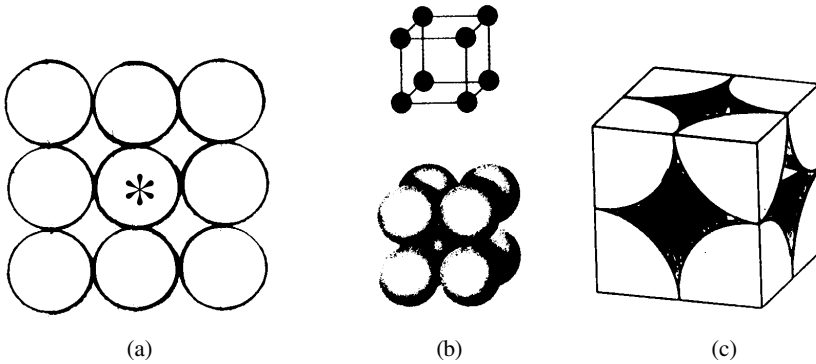
### 5.2.1. Kristal metalikoen egiturak

Kristal hauen partikula osagaiak atomoak dira, hauek esferikoak direnez, dituzten egiturak deskriba daitezke esferak paketatzeko dauden modu desberdinetatik abiatuz.

#### *Paketatze kubiko sinplea*

Esferen geruza bat 5.10.(a) irudian erakusten den modukoa izan daiteke. Honen gainean beste geruza batzuk jarri gero, egitura tridimentsionala sortuko da. Gehituta esferak, lehenengo geruzako esferen gain-gainean, eta ez sakonuneetan, jarri daitezke. Prozedura honek sortzen duen egituraren sarearen gelaska, kubiko sinplea da. Oso arraroa da metaletan, kasu ezagun bakarra Po-arena da.

Egitura honetako edozein esfera, adibidez \* batez markatuta dagoen 5.10.(a) irudikoa, geruza bereko lau esferekin, gaineko batekin, eta azpiko beste batekin dago kontaktuan, guztira beraz sei esferekin. Hau dela eta, era horretan kokatuta dagoen esferaren *koordinazio-indizea* sei dela esaten da. Hots, koordinazio-indizea atomo bat, edo ioi bat, inguratzen duten atomoen, edo ioien, kopurua da.



5.10. irudia. a) Esferen geruza bat goitik ikusita. b) Gelaska kubiko sinplearen definizioa. c) Gelaska kubiko sinpleari esfera oso bat dagokio.

Esferek betetzen duten gelaska-unitatearen espazioaren portzentaiak, *paketatze-efikaziak*, besteak beste, kristalaren dentsitatea mugatzen du.

### 1. ADIBIDEA

*Demagun gelaska-unitate kubiko sinplea, zeinaren ertzaren luzera  $a$  den eta esferen erradioa  $r$ , hau da:  $a = 2r$ . Zein da paketatze-efikazia?*

Ebazpena:

$$\text{esfera baten bolumena} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$$

$$\text{gelaska-unitatearen bolumena} = a^3$$

Kontu izanik zortzi erpin daudela eta erpin bakoitzeko esfera bakoitza bananduta dagoela zortzi gelasken artean, gelaska bakoitzari  $8 \cdot 1/8 = 1$  esfera osoa dagokio. (ikus 5.10.(c) irudia). Idatz daiteke beraz:

$$\text{paketatze-efikazioa} = \frac{\text{esferen bolumena gelaska barnean}}{\text{gelaskaren bolumena}} \cdot 100 (\%)$$

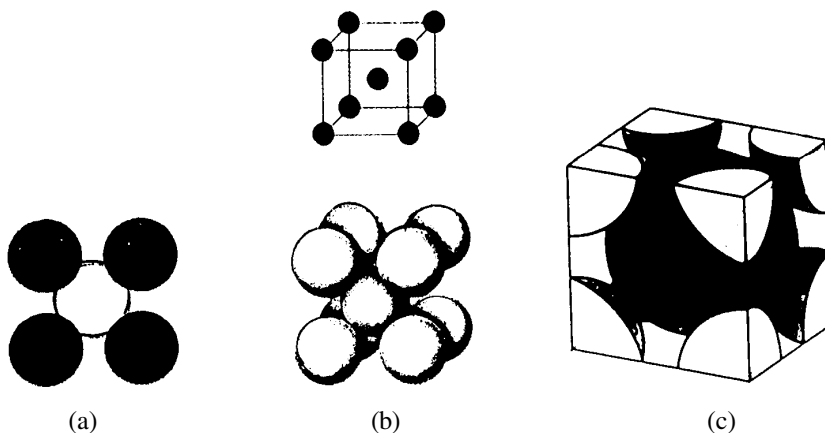
$$= \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \cdot 100 (\%)$$

$$= \frac{\frac{4}{24} \pi a^3}{a^3} \cdot 100 (\%) = \frac{4\pi}{24} \cdot 100 (\%)$$

$$= \% 52$$

### ***Paketatze kubikoa gorputzean zentratua***

Paketatze mota honetan, ikus 5.11. irudia, bigarren geruzako esferak lehenengo geruzako esferak uzten dituzten sakonuneetan jarriko dira, eta hirugarrenekoak, bigarrenekoak uzten dituztenetan. Hortaz, lehen eta hirugarren geruzetako esferen zentroak elkarren gainean zuzen-zuzen jarrita egongo dira. Koordinazio-indizea zortzi da (esfera bakoitza bere gaineko laurekin eta azpiko beste laurekin dago kontaktuan). Paketatze-efikazia %68 da. Prozedura honek sortzen duen sarearen gelaska, kubikoa gorputzean zentratua da. Oinarria atomo batez osatuta dago eta sareko puntuetan kokatzen da. Egitura hau oso arrunta da metaletan. Cr, Mo, W, Ba, Li, Na, K, Rb, eta Cs-ak, esate baterako, sistema honetan kristalizatzen dute.

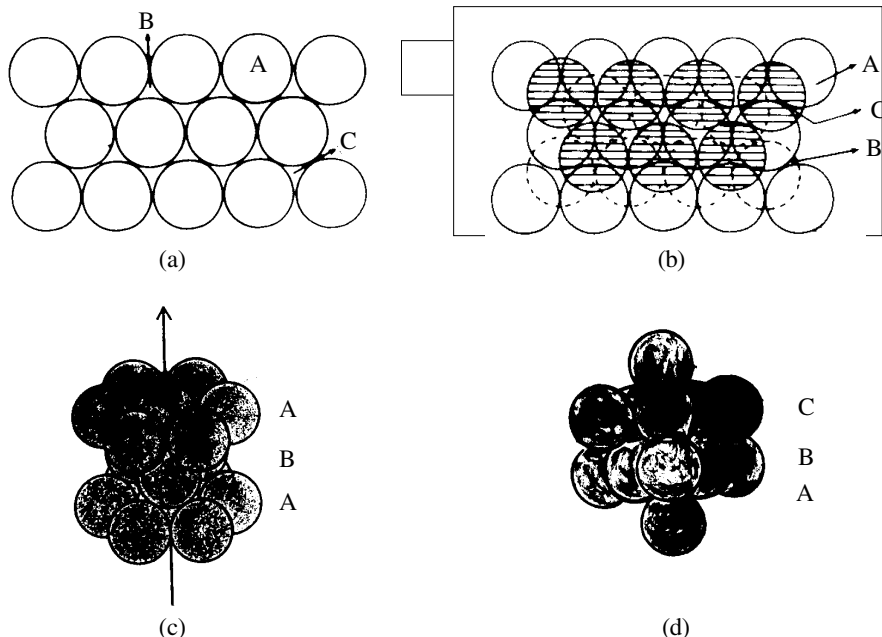


5.11. irudia. Esfera identikoen ezarpena gelaska kubiko gorputzean zentratua. a) Goi-aldetik ikusita. b) Gelaska-unitatea. c) Gelaka-unitateari esfera oso bi dagozkio.

### ***Paketatze hexagonal eta kubiko trinkoa***

Har dezagun abiapuntutzat 5.12.(a) irudiko egitura. Irudi honetako esferen geruza paperaren planoan dago eta ikus daitekeen moduan esfera bakoitza beste seirekin dago kontaktuan. Kontaktuan dauden esfera hauek uzten dituzten hutsuneak –sekzio triangeluarrekoak– mota bitakoak dira: batzuk erpinak gorantz dituzte (B) eta besteek beherantz (C). A posizioak lehenengo geruzako zentroei dagozkie. Bigarren geruza jartzean, egitura trinkoa mantendu nahi bada, B edo C posizioak erabili beharko dira, baina ez biak. Hala ere, posizio bi hauek baliokideak dira: AB eta AC disposizioak elkar truka daitezke koordinatu-sistemaren translazioa eginez. Aukeraketa hirugarren geruza jartzean egin beharko da: C tokiak bete daitezke, edo A tokiak berriro, hau da, hirugarren geruzako esferen zentroak eta lehenengokoarenak elkarren gainean zuzen-zuzen jarritz 5.12.(b) irudian ikus daitekeen moduan. Kasu bietan egiturak trinkoak dira. Edozein esfera beste hamabirekin dago kontaktuan, geruza bereko seirekin, goiko hirurekin eta azpiko beste hirukin. Dagozkien geruza-sekuentziak ABABAB... eta ABCABCABC... dira. 5.12.(c) eta 5.12.(d) irudietan ikus daitezke lehenengoak

egitura hexagonal trinkoa eta bigarrenak kubiko trinkoa sortzen dutela. Bietan koordinazio-indizea 12 da eta paketatze-efikazia %74. Egitura hauetan kristalizatzen dute metalik gehienek. Adibidez, kubiko trinkoan Ag, Al eta Au-ak eta hexagonal trinkoan Cd, Mg eta Zn-ak.



5.12. irudia. Esferen paketatze trinkoa. a) Lehenengo geruza eta A, B eta C posizioak. b) Hiru geruzen ezarpena A (lerro jarraia); B (zirkulu marratua); C (lerro ez jarraia) ordenean. c) Egitura hexagonal trinkoa. d) Egitura kubiko trinkoa.

## 2. ADIBIDEA

*Urreak azaletan zentratutako sare kubikoan kristalizatzen du. Gelaska-unitatearen luzera  $a = 4,070\text{\AA}$  da. a) Zein da urre-atomoen arteko distantziarik laburrena? b) Zein da urrearen dentsitatea?*

Ebazpena:

a) Demagun urre-atomo bat 5.12.(d) irudiko erpin batetan dagoela. Beste erpin batetan dagoen beste atomo batekiko distantziarik laburrena  $a = 4,070\text{\AA}$  da.

Aurpegi baten zentroan dagoen atomoarekiko distantzia, aipatu aurpegiaren diagonalaren erdia da. Aurpegi baten diagonalak  $a\sqrt{2}$  balio du. Beraz, diagonalaren erdia  $\frac{1}{2}a\sqrt{2} = \frac{1}{2}(4,070)\sqrt{2} = 2,878\text{\AA}$  da. Distantzia hau, elkarren ondoko erpinetan daudenekoa baino txikiagoa da. Hauxe da beraz, atomoen arteko distantzia laburrena.

b) Dentsitatea kalkulatzeko, 1 ariketan egin dugun moduan, lehenengo zenbat atomo dagokion gelaska-unitate bakoitzari kalkulatu behar da. Urreak, kubiko aurpegietan zentratuan kristalizatzen du, hortaz, gelaska bakoitzari, erpinetako  $\frac{1}{8}$  eta aurpegietako  $\frac{1}{2}$  dagozkio, denetara  $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$  (gogoratu kubo batek 8 erpin eta 6 aurpegi dituela). Gelaska unitatearen bolumena  $a^3$  da. Dentsitatea beraz, urrezko lau atomoren masa eta  $a^3$ -aren arteko zatidura da

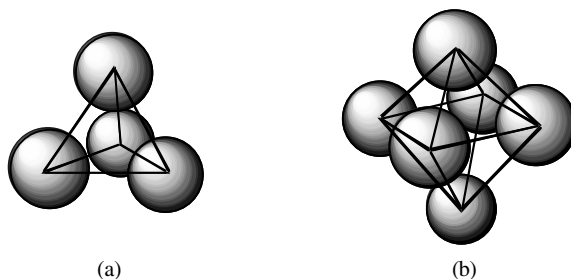
$$\text{Dentsitatea} = \frac{4 \text{ atomo} \cdot 197,0 \frac{\text{amu}}{\text{atomo}} \cdot \frac{1}{6,023 \cdot 10^{23}} \frac{\text{g}}{\text{amu}}}{(4,070 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 19,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

### 5.2.2. Kristal ionikoen egiturak

Kristal ioniko askoren egiturak ere paketatzearen arabera deskriba daitezke; kontutan hartu behar da oinarriak anioi eta katioiez osaturik daudela eta hauen tamainuak desberdinak direla. Generalean anioia katioia baino handiagoa izaten da, beraz, anioiak paketatuta eta gero geratzen diren hutsuneetan kokatuko dira katioiak.

#### *NaCl eta ZnS-motako egitura*

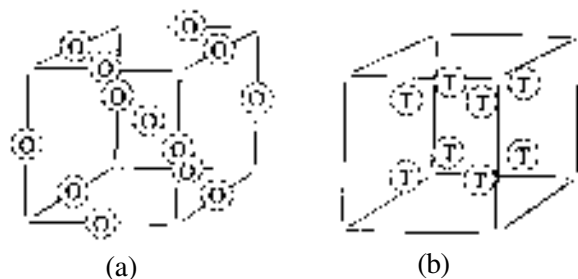
Egiturarik errazena ioi positibo eta negatiboen kopuru berbera dutenena da. Adibidetzat, sodio kloruro (NaCl) eta blenda edo esfaleritarenak (ZnS), har daitezke. Kristal bietan anioien paketatzea kubiko trinkoa da. Honelako paketatze-motan, hutsune-mota bi daude: **hutsune tetraedrikoak** eta **hutsune oktaedrikoak**. Lehengoan inguruan tetraedrikoki ezarrita lau anioi daude, eta bigarrenen inguruan oktaedrikoki ezarrita sei anioi. Ikus 5.13. irudia.



5.13. irudia. a) Hutsune tetraedrikoaren inguruan lau anioi daude. b) Hutsune oktaedrikoaren inguruan sei anioi daude.

5.14. irudian ikus daitekeen moduan, O hutsune oktaedrikoen kopurua gelaska-unitateko laukoa da, bat gelaskaren zentroan eta  $12 \cdot \frac{1}{4} = 3$ , gelaskaren

ertzen erdiko puntuetan. T hutsune tetraedrikoen kopurura gelaska-unitateko zortzikoa da eta era kubikoan jarrita daude.



5.14. irudia. a) Hutsune oktaedrikoen kokapena. b) Hutsune tetraedrikoen kokapena.

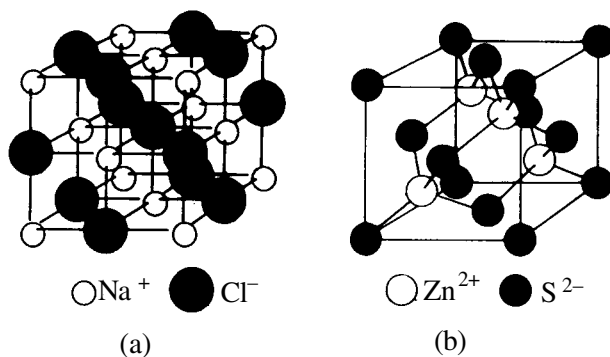
Sodio kloruroaren kloruro ioien paketatzea kubiko trinkoa da. Sodio eta kloruro ioen kopurua berdinaenez, sodio ioiak, kloruroek utzitako hutsune oktaedriko guztiak beteko dituzte. Ikus 5.15.(a) irudia.

Esfaleritaren sulfuro ioien paketatzea kubiko trinkoa da. Konposatu honen estekiometria 1:1enez, zink ioiek hutsune tetraedrikoen erdiak baino ez dituzte beteko. Ikus 5.15.(b) irudia.

Ikusitako kristal bien sare espazialaren gelaska, kubikoa aurpegietan zentratua da eta oinarria ioi positibo eta ioi negatibo batez eratuta dago. NaCl-aren gelaskak lau ioi  $\text{Na}^+$  eta lau ioi  $\text{Cl}^-$  ditu. ZnS-arenak lau Zn eta lau S. Hortaz, lau unitate NaCl eta beste lau ZnS. Koordinazio-indizea 6 da sodio kloruroaren kasuan eta 4 zink sulfuroaren kasuan.

Metal alkalinoen haluro guztiek ( $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ , eta  $\text{CsI}$ -k ezik), eta Mg, Ca, Sr, eta Ba elementuen oxido eta sulfuroek ere, sodio kloruroaren egitura bera dute.

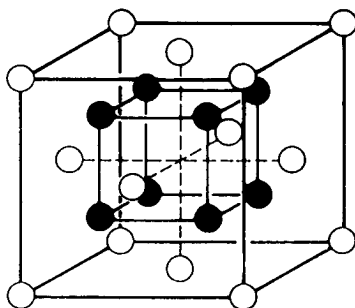
Besteak beste,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{BeS}$ ,  $\text{HgS}$  eta  $\text{SiC}$ -k ere esfaleritaren egitura dute.



5.15. irudia. a) Sodio kloruroaren egitura. b) Zink sulfuroaren egitura.

***Fluorita, (CaF<sub>2</sub>), motako egitura***

Paketatze kubiko trinkoa da ere, baina orain dauden zortzi hutsune tetraedrikoak beteta daude F<sup>-</sup> ioiekin. Sare espaziala kubikoa aurpegietan zentratua da, 5.16. irudian CaF<sub>2</sub> motako egitura ikus daiteke. Koordinazio-indizea zortzi da Ca<sup>2+</sup>-ioiena, eta lau F<sup>-</sup>-ioiena. Konposatu ionikoen artean egitura hau SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub> eta Ba Cl<sub>2</sub>-ak ere hartzen dute.



5.16. irudia. Fluoritaren egitura.

***Antifluorita motako egitura***

Egitura honetan, fluoritaren egituraren fluoruro ioiek betetzen dituzten posizioak, katioiek betetzen dituzte, eta anioiek kaltzio ioiek betetzen dituztenak.

Egitura hau hartzen dutenen artean Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S, eta Rb<sub>2</sub>S-a daude.

***Erradio ionikoak eta egiturak***

Ikusia dugu konposatu ionikoetako katioiak, anioiak utzitako hutsuneetan jartzen direla, beraz, ioi positibo baten inguruan jar daitezkeen ioi negatiboaren kopurua, euren tamainu erlatiboaren menpe egongo da, hau da, r<sup>+</sup>/r<sup>-</sup> zatiduraren menpe (r<sup>+</sup> katioiaren erradioa eta r<sup>-</sup> anioiaren erradioa izanik).

5.1. taula. Erradioen arteko erlazioak eta egiturak.

KOORDINAZIO-INDIZEA	r <sup>+</sup> /r <sup>-</sup> ERRADIOEN ERLAZIOA	KOORDINAZIO-POLIEDROA
4	0,225 - 0,414	Tetraedroa
6	0,414 - 0,732	Oktaedroa
8	0,732 - 1	Kuboa

Katioaren r<sup>+</sup> erradioa 0,225 bider anioiaren r<sup>-</sup> erradioa egiten denean, hots, r<sup>+</sup>/r<sup>-</sup> = 0,225 denean, ikusi 5.1. taula, katioaren inguruan lau anioi jarriko dira disposizio tetraedrikoan. Honelako disposizioan anioi bakoitza bere alboko beste hirurekin dago kontaktuan. Katioaren tamainua handitu egiten bada, anioiek kontaktuan egoteari utzi egingo diote, harik eta r<sup>+</sup>/r<sup>-</sup> = 0,414 egiten den arte, hau da, katioaren inguruan anioi gehiago sartzeko tokirik izan arte. Hortaz, r<sup>+</sup>/r<sup>-</sup> = 0,414 egitean sei anioi jar daitezke katioien inguruan. Honelako disposizioan, anioi



bakoitza bere alboko beste laurekin egongo da kontaktuan. Katioiaren tamainua oraindik gehiago handitzen bada, anioiek ez dute kontaktuan jarraituko;  $r^+/r^- = 0,732$  egiten denean, katioi bakoitzaren inguruan zortzi anioi kokatuko dira ezarrera kubikoan.

Beraz, erradioen arteko erlazioak ezagutuz gero, jakin egin daiteke zein izango den kristal ioniko batek izango duen egitura. 5.2. taulan zenbait elementuren erradioak ematen dira eta erabil daitezkeen arren, azpimarratu behar da baliook ez direla guztiz zehatzak, aldatu egiten baitira neurketa-sistemaren arabera.

5.2. taula. Erradio ionikoak (pm).

Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>											O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
60	31											140	136
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>										S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
95	65	50										184	181
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>
133	99	81	86	79	82	80	77	72	69	96	74	198	195
Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>											Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>
148	113											221	216
Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>												
169	135												

5.1. taulako balioak eta 5.2. taulakoak kontutan hartuz gero, posible da auresatea zein izango den edozein ioi bikoteren koordinazio-indizea, eta beraz egitura kristalinoa.

1:1 egituren zenbait adibide 5.3. taulan ikus daitezke. Erlazioak aztertuz egiaztatu egiten da egitura kristalino askotako erradioen erlazioak eta auresan koordinazio-indizeak loturik daudela, baina ikus daitekeenez, egon badago ere salbuespen ugari. Esate baterako, RbCl-aren kasuan, erradioen arteko erlazioa oso handia da duen koordinazio-indizearentzat. LiI-aren kasuan, aldiz, erlazioa oso txikia da.

Salbuespen hauek normaltzat jo behar ditugu. Kontu izan erradio ionikoen balioak ez direla guztiz zehatzak. Gainera, kristal ioniko askok izaera kobalentea izan dezakete. Kasu hauetan ere ez da ondo beteko  $r^+/r^-$  eta koordinazio-indizearen arteko erlazioa. Adibidez BeS-an.

## 5.3. taula.1:1 egiturak eta erradioen arteko erlazioak.

KOORDINAZIO-			ADIBIDEAK			
r <sup>+</sup> /r <sup>-</sup>	-INDIZEA	EGITURA	KONPOSATUA	r <sup>+</sup> /r <sup>-</sup>	KONPOSATUA	r <sup>+</sup> /r <sup>-</sup>
0,225–0,414	4	Esfalerita	ZnS	0,41	BeS	0,19
0,414–0,732	6	Sodio kloruroa	LiCl	0,41	LiI	0,34
			MgO	0,51	LiBr	0,38
			NaBr	0,52	KCl	0,77
			CaS	0,54	RbCl	0,83
			FeO	0,55	BaO	0,97
			NaCl	0,57		
			MnO	0,59		
			KBr	0,71		
			CaO	0,71		
0,732–1,00	8	Zesio kloruroa	CsI	0,79		
			CsBr	0,87		
			CsCl	0,94		

**5.2.3. Kristal molekularren egiturak**

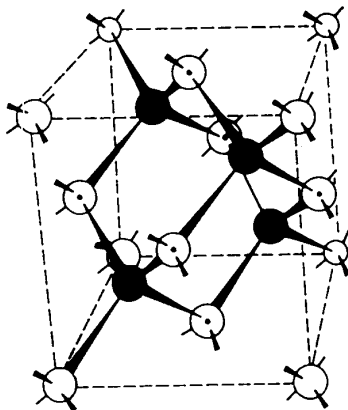
Kristal hauen oinarriak molekulak dira (gas nobleetan atomoak). Egiturari dagokionez aniztasun handia erakusten dute. Ia esferikoak diren molekulen kristalen egiturak eta gas nobleenak ere, esferen paketatzearekin deskriba daitezke. Adibidez, Ne, Ar, Kr eta Xe-aren gelaska-unitatea kubikoa aurpegietan zentratua da eta oinarria sareko puntu bakoitzean jartzen den atomoa. CH<sub>4</sub>-ak kubikoa aurpegietan zentratuan kristalizatzen du, eta sareko puntu bakoitzean CH<sub>4</sub> molekula bat dago.

**5.2.4. Kristal kobalenteen egiturak**

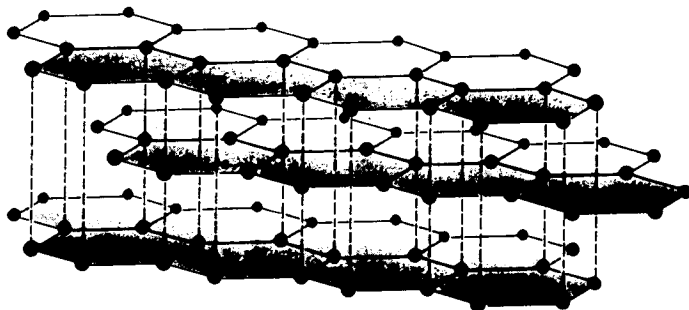
Hauen partikula osagaiak, atomoak, lotura kobalentearen bitartez lotzen dira. Konposaturik ezagunena diamantea da, honetan C atomo bakoitza beste laurekin lotuta dago, eta esan daiteke kristal osoa molekula bakar bat dela. Ikus 5.17. irudia. Sarea, kubikoa aurpegietan zentratua da eta oinarria C atomo bik osatzen dute. Hauetariko batek sareko puntuak betetzen ditu eta bestea desplazatuta dago direkzio bakoitzean, gelaska-unitatearen ertzaren laurdenaren berdina den distantzian. Oinarriko atomoak tetraedrikoki lau karbonoz inguratuta daude, baina loturen orientazio espazialak desberdinak dira. Koordinazio-indizea lau da. Gelaska-unitateak  $8/8 + 6/2 + 4 = 8$  karbono ditu. Si-ak eta Ge-ak ere diamantearen egitura dute.

Kristal batzuetan sare kobalenteak dimentsio bitakoak dira. Kasurik ezagunena grafitoarena da. 5.18. irudian ikus daitekeen moduan C bakoitza beste

hiruekin kobalentekei lotuta dago sei unitateko eraztun launak osatuz. Eraztunez osaturiko xaflak, geruzetan paketatzen dira eta van der Waals-en indarrak direla medio mantentzen dira lotuta .



5.17. irudia. Diamantearen egitura.



5.18. irudia. Grafitoaren egitura.

### 5.3. KRISTALEN PROPIETATEAK

Kristalaren osagaiak batuta eusten dituen lotura-motak, beronen propietate orokorrak baldintzatzen ditu. Egon badaude ondo mugaturiko loturak dituztenak, baina beste kasu askotan loturak ez dira puruak izaten eta hortaz solidoen propietateak ere tartekoak izango dira. Adibidez, ZnS kristala ionikotzat jo arren, Zn-S loturak izaera kobalente nabaria du.

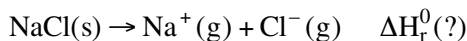
#### 5.3.1. Kristal ionikoen propietateak

Kristal hauek ioi positibo eta negatiboz osatuta daudenez gero, euren arteko indarrak, erakarpen-indarrak eta aldarapen-indarrak izango dira. Kristala batuta egon dadin erakarpen-indarrek aldarapen-indarrek baino handiagoak izan beharko

dute. Zenbat eta diferentzia hau handiago den, hau da, zenbat eta sare-energia (edo lotura-energia) handiago den, hainbat eta energia gehiago beharko da kristala bere osagaietan banatzeko.

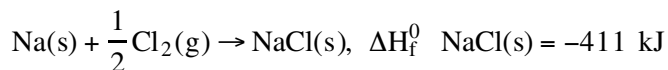
Bide bat sare-energia kalkulatzeko esperimentalki neur daitezkeen balioetatik abiatuz, **BORN-HABER** deritzon zikloa erabiltzea da. Ziklo hau Hess-en legearen aplikazioa da. Lege honek dioenez, entalpia egoera-funtzioa da, hots, entalpia-aldaketa soilik hasiera eta bukaerako egoeren funtzio da. Beraz, prozesuan zehar jarraitutako bideak axola ez badu, sare-energia ondoko adibidean erakusten den moduan kalkula daiteke:

NaCl-aren kasurako, sare-energia ondoko erreakzioari dagokion entalpia-aldaketa da:



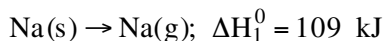
Born eta Haber-ek adierazi zuten prozesu hau, ondoko etapa isotermikoetan banandu zitekeela:

- Alde batetik NaCl-aren formazio-entalpia ezaguna da.

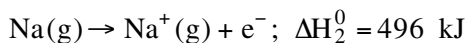


- Eta aurreko ekuazioa lor daiteke ere ondoko erreakzioen konbinaketaz

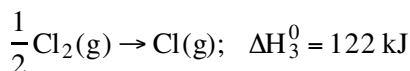
1. Na metalikoaren sublimatzea.



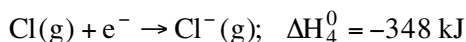
2. Na atomoen mol baten ionizazioa (I.P.)



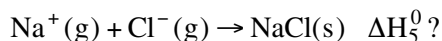
3.  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$  molen disoziazioa Cl gas-atomoetan.



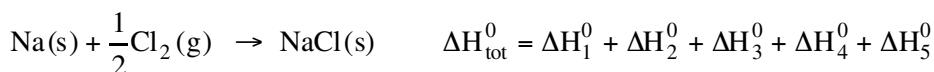
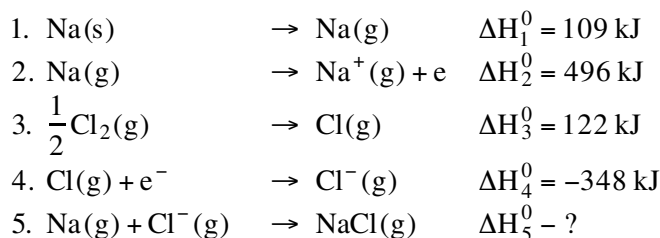
4. Kloro-atomo gaseoso mol bati, elektroi mole baten gehiketa (A.E.)



5.  $\text{Na}^+$  gas mol bat eta  $\text{Cl}^-$  gas mol baten konbinaketa NaCl solidoa fomatzeko



Azken etapa honen inbertsoa,  $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$  da. Hots, sare-energiaren definizioari dagokion erreakzioa. Beraz sare-energiak eta boskarren etapako energiak, magnitude berdina baina zeinuz kontrakoak izan beharko dute. Eta  $\Delta H_5^0$  zuzenki kalkulatu ezin daitekeen arren, ondoko prozedura erabiliz kalkula daiteke:



Baina erreakzio hau sodio kloruroaren formazioari dagokiona da, eta aurrean ikusi dugun legez erreakzio horren formazioaren entalpi aldaketa ezaguna da. Beraz, Hess-en legea aplikatuta zera idatz daiteke:

$$\Delta H_f^0 \text{ NaCl} = -411 \text{ kJ} = \Delta H_{\text{tot}}^0 = 109 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} - 348 \text{ kJ} + \Delta H_5^0$$

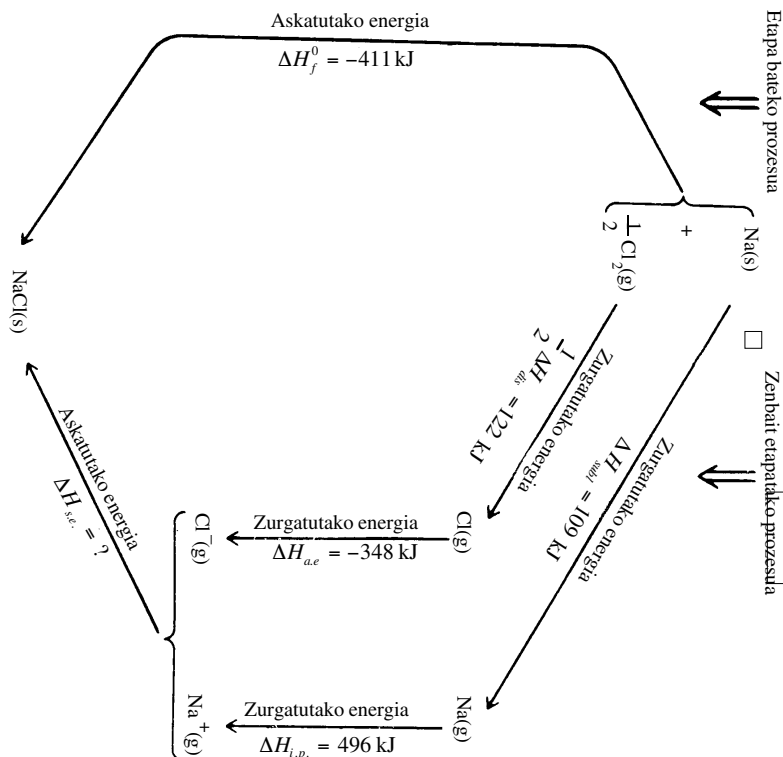
$$\text{Beraz } \Delta H_{\text{tot}}^0 = -790 \text{ kJ}$$

eta NaCl-aren sare-energia 790 kJ da.

5.19. irudian NaCl-ari dagokion Born-Haber zikloaren laburpena ikus daiteke.  $\Delta H_5^0$  kantitate negatiboaren balioa handia denez, NaCl-aren sare-energia kantitate positibo handia da. Zenbat eta handiagoa den sare-energia orduan eta egonkorragoa izango da kristala.

5.4. taulan ikus daiteke sare-energia handienak kristal ionikoenak direla. Balio hauek azaltzeko kontutan hartu behar dira zein indar-motak eragiten duen partikulen artean: Coulomb indarrak ionikoetan eta Van der Waals indarrak molekularretan.

Ionikoen balioak handiak dira, beraz kristal hauen bapore-presioak giro-tenperaturatan arbuigarriak dira eta tenperatura altutan funditu eta irakiten dute.



5.19. irudia. Born-Haber zikloaren laburpena.

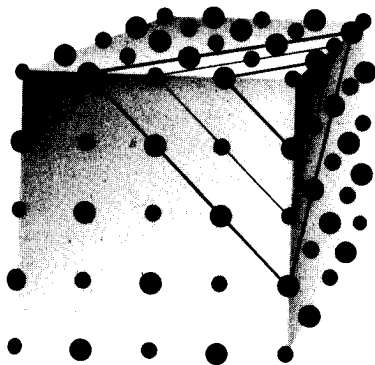
## 5.4. taula. Kristal-mota desberdinen sare-energiak.

MOTA	ADIBIDEA	ENERGIA (kJ mol <sup>-1</sup> )
IONIKOA	$\text{Li}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$	1030
	$\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$	790
	$\text{ZnO}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{g}) + \text{O}^{2-}(\text{g})$	4030
MOLEKULARRA	$\text{Ar}(\text{s}) \rightarrow \text{Ar}(\text{g})$	7
	$\text{CO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	24
	$\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$	65
KOBALENTEA	$\text{C}_{\text{diamantea}} \rightarrow \text{C}(\text{g})$	715
	$\text{Si}(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{g})$	455
	$\text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Si}(\text{g}) + 2\text{O}(\text{g})$	1860
METALIKOA	$\text{Li}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}(\text{g})$	160
	$\text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{g})$	415
	$\text{W}(\text{s}) \rightarrow \text{W}(\text{g})$	850

Sare-energiaren balioak handiak direnez, konposatu ionikoak oso disolbagaitzak dira disolbatzaile apolarretan, adibidez bentzenotan, baina polarretan, adibidez etanoletan, ondo disolbatzen dira, eta disolbatzailea oso polarra bada, adibidez ura, disolbagarritasuna oso handia izango da.

Kristal ionikoak gogor eta hauskorak dira, euren gainean indarra egitean mugitzen diren planoen direkzioen arabera, karga berdineko ioi bi hurbil baitaitezke. Hau gertatzen denean, planoen arteko erakarpen-indarrak desagertu egiten dira eta aldarapen-indar coulombiko oso sendoa agertzen, ondorioz kristala apurtu egingo da.

Hala ere egon badaude elkarrekiko desplazatu daitezkeen planoak aurrez-aurre karga berdineko ioiak jarri barik. 5.20. irudian markaturik dauden planoak elkarrekiko paraleloan desplazatu daitezke karga berdineko ioiak aurrez-aurre jarri barik. Beraz haxe izango da modurik errazena kristala deformatzeko. Ez da horregatiko pentsatu behar, deformatze-modu hau erraza izango denik, izan ere, ioien arteko erakarpen-indar coulombikoak oso handiak dira-eta.



5.20 Irudia. Adierazten diren direkzioetan aurrez-aurre karga berdineko ioiak jarri barik desplazatu daitezke planoak.

Kristal ionikoek badute berezitasun bat, tenperatura baxutan isolatzaile elektrikoak dira, baina funditurik daudenean eroale bihurtzen dira. Solido-gisa daudenean, eta batez ere kristala perfektua bada, ioiak eremu elektrikopean mugiarazteak energia handia eskatuko luke. Egoera likidoan, aldiz, ioiek askatasuna izango dutenez mugitzeko, korronea garraiatu ahal izango dute.

### 5.3.2. *Kristal molekularren propietateak*

Kristal hauen partikula osagaiak, molekula indibidualak, indar ahulen bitartez daude lotuta. Mota bitakoak dira, Van der Waals eta hidrogeno-loturadunekoak. Van der Waals kristaletango indar intermolekularrak, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzitu eta dispersio-indarrak dira. Hidrogeno-loturadun kristaletangoak hidrogeno-loturak dira. Lotura kobalentedun molekula gehienek, C eta Si-a besteak beste izan ezik, solido molekularrak eratzen dituzte.

Solido molekular baten sare-energia bere sublimatze-entalpia da. Zenbait balio 5.4. taulan ikus daitezke. Baliok, kobalente, ioiniko edo metalikoenak baino txikiagoak dira.

Sare-energiak txikiak direnez energia gutxi beharko da molekula indibidualak elkarrengandik aldentzeko, beraz, kristal hauek hegazkorak izango dira, fusio eta irakite-puntu baxuekin. Sare-energian paketatzeak eragina duenez, zenbat eta molekularak borobilagoak diren, hainbat eta hobeto paketatuko dira eta fusio-temperatura altuagoa izango da. Adibidez, 2-metil heptanoarena  $-110^{\circ}\text{C}$  da eta tetrametil butanoarena  $102^{\circ}\text{C}$ . Bestalde, Van der Waals indarren magnitudea asko alda daiteke elektroi-kopuru eta molekulen polaritatearekin. Orduan, probablea den arren solido hegazkorra kristal molekularra izatea, kristal molekular guztiek ez dute hegazkorak izan beharrik.

Indar intermolekularrak ahul eta ez-direkzionalak direnez, bigunak, konprimagarriak eta deformagarriak dira.

Elektrizitatearen isolatzaile onak dira, molekulek ez baitute karga elektriko netorik. Gainera, molekula indibidualak daudenez gero, elektroiak nukleoen inguruetan lekututa egoteko joera dute askatasunik izan gabe kristalean zehar mugitzeko.

Solido molekularren sare-energiak txikiak direnez erraz disolbatzen dira. Solido polarrak disolbatzaile polarretan eta solido apolarrak disolbatzaile apolarretan.

### ***5.3.3. Kristal kobalenteen propietateak***

Kristal hauen partikula osagaiak, atomoak, elkarrekin lotura kobalenteen bitartez mantentzen dira lotuta.

Solido hauen sare-energiak handiak dira, ikusi 5.4. taula, horregatik, gogorrak, fusio-puntu handidunak eta hegazkortasun txikikoak dira.

Ioniko eta kobalenteen propietate mekanikoak eta hegazkortasunak antzekoak dira. Hala ere, propietate elektriko desberdinak dituzte. Temperatura baxutan biak dira isolatzaileak, baina substantzia ionikoak eroale bihurtzen diren bitartean beren fusio-puntuen gainetik, solido kobalenteen eroankortasuna ez da ia ezer aldatzen.

Solido hauek zailak dira disolbatzen bai disolbatzaile polarretan baita apolarretan ere.

### ***5.3.4. Kristal metalikoen propietateak***

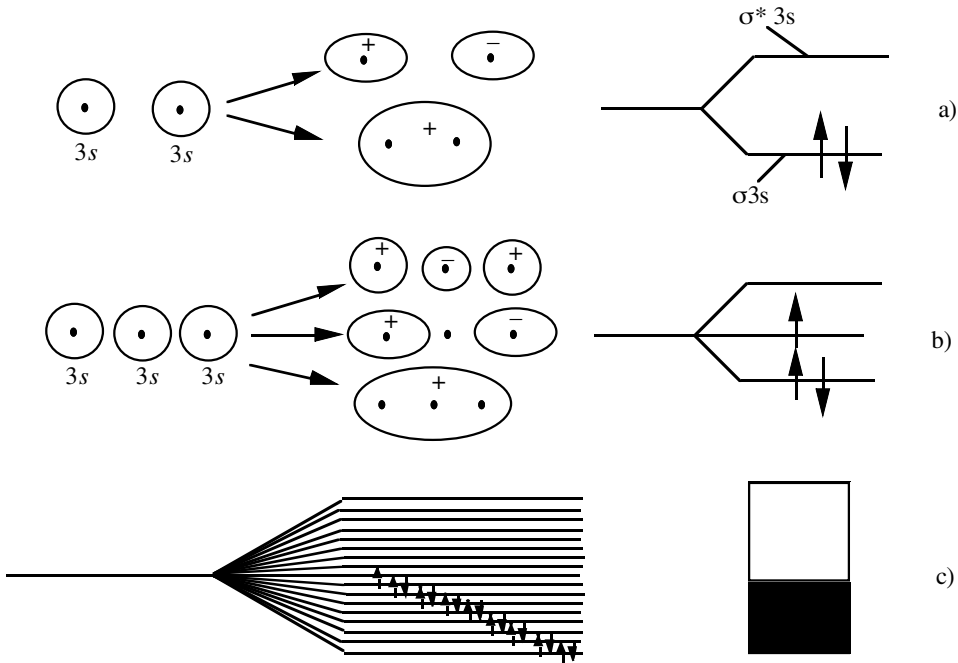
Metalen berezitasunik nagusiena duten konduktibitate elektriko handia da. Honek, solidoaren barnean elektroi mugikorren kopuruak handia izan behar duela adierazten du. Hain zuzen, metalen atomoak elektroi deslekutuak direla-eta mantentzen dira lotuta. Solido metalikoei dagozkien propietateak aztertu orduko, era kualitatiboan lotura metalikoa deskribatzen duen banda-teoria ikusiko dugu.



### Banda-teoria

Loturari dagokion gaian ikusia dugu orbital molekularrak orbital atomikoen konbinazioz formatzen direla. Orbital atomiko biren konbinazioak orbital molekular bi sortzen ditu, eurentariko bata, orbital lotzailea, atomoen arteko erakarpen indarrari dagokio eta energia gutxiago du. Beste orbital molekularra, antilotzailea, atomoen arteko errepuksio-indarrari dagokio eta energia gehiago duen orbital molekularra da. Orbital-mota biek, elektroi bina izan ditzakete spin parekatuekin. Block-ek, 1928-an, antzeko prozedura erabili zuen lotura metalikoaren banda-teoria formulatzeko.

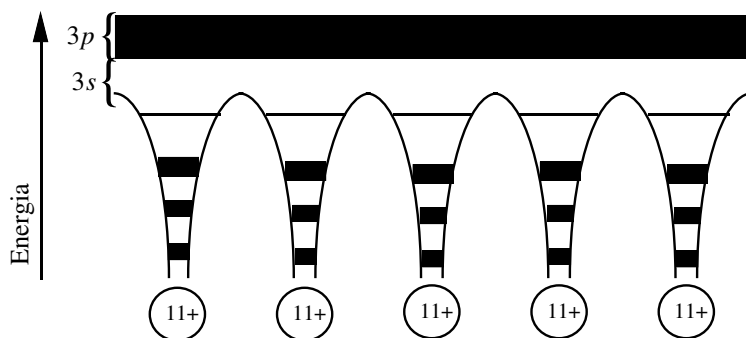
Ikus dezagun nola gauzatzen den teoria hau sodio-kristal bat adibidetzat hartuz. Demagun atomo bi baino ez dituen kristala. Na-aren konfigurazio elektronikoa  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  da. Atomo bi  $\text{Na}_2$  molekula eratzeke elkartzen direnean,  $3s$  elektroi atomikoen energia-mailak  $\sigma_{3s}$  eta  $\sigma^*_{3s}$  maila berrietan banatzen dira, ikusi 5.21.(a) irudia.  $\sigma_{3s}$  orbital molekular lotzaileari dagokio eta  $\sigma^*_{3s}$  antilotzaileari.  $\text{Na}_2$ -an, elektroi biak  $\sigma_{3s}$  orbitala betetzen dute, baina  $\sigma_{3s}$  eta  $\sigma^*_{3s}$  orbitaletako edozein elektroi molekula osoari dagokio eta ez atomo konkretu bati. Bestalde,  $1s$ ,  $2s$  eta  $2p$  elektroiak atomo indibidualetatik hurbil lekutatzen dira.



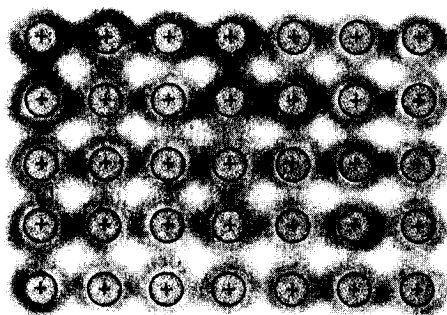
5.21. irudia. Orbital molekularren eraketa eta energia aldaketa. a)  $\text{Na}_2$ , b)  $\text{Na}_3$  eta c)  $\text{Na}_N$ -arentzat. Eratzen den balentzia-banda erdibeteta dago.

Hiru atomo elkartzen direnean, hiru orbital molekular sortuko dira, kasu honetan ere elektroiak molekula osoari dagozkio, eta ez atomo konkretu bati. Baldin elkartzen diren atomoak  $N$  badira, hots  $\text{Na}_N$  formuladun kristala,  $3s$  orbital atomikoen gainezarmenaz sortzen den orbital molekularren kopurura  $N$  izango da.  $N \approx 10^{23}$  bada, elkarren ondoko orbitalen arteko energia-diferentzia oso txikia izango da, eta  $3s$  orbital atomikoetatik sortutako orbital molekularrek, energia-mailen **banda jarraia** osatuko dute, ikus 5.21.(c) irudia. Banda hau osatzen duten orbital molekularretako edozein elektroia molekula osoari dagokio eta nukleo asko elkarrekin lotzeko balio du, ikusi 5.22. irudia. Hortaz, sodioaren eta orokorki metalen egoera elektronikoa deskriba daiteke suposatuz  $\text{Na}^+$  ioiek, edo beste edozein metali dagozkion ioi positiboek osatzen duten egitura, balentzia-elektroi deslektuen “itsasoan” daudela murgilduta. Ikus 5.23. irudia.

Metalen kohesioa eta beren propietate termiko, elektriko eta mekanikoak itsas elektronikoko elektroien eta nukleo positiboaren artean sortzen den interakzioaren ondorio dira.



5.22. irudia.  $1s$ ,  $2s$  eta  $2p$  orbitaletako elektroiak  $\text{Na}$  atomoetan lekutzen dira.  $3s$ -koak, aldiz, metalean zehar mugi daitezke.

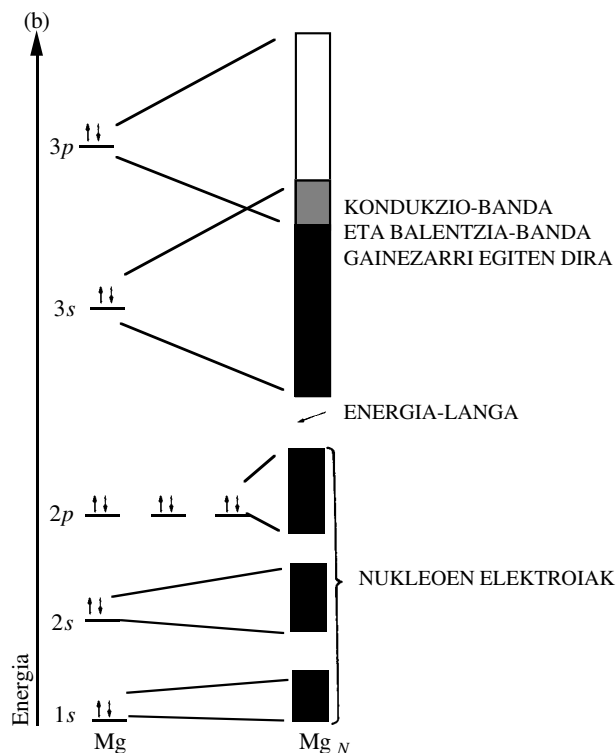


5.23. irudia. Nukleo positiboak elektroien itsasoan murgilduta daude.

### *Eroale, erdieroale eta isolatzaileak*

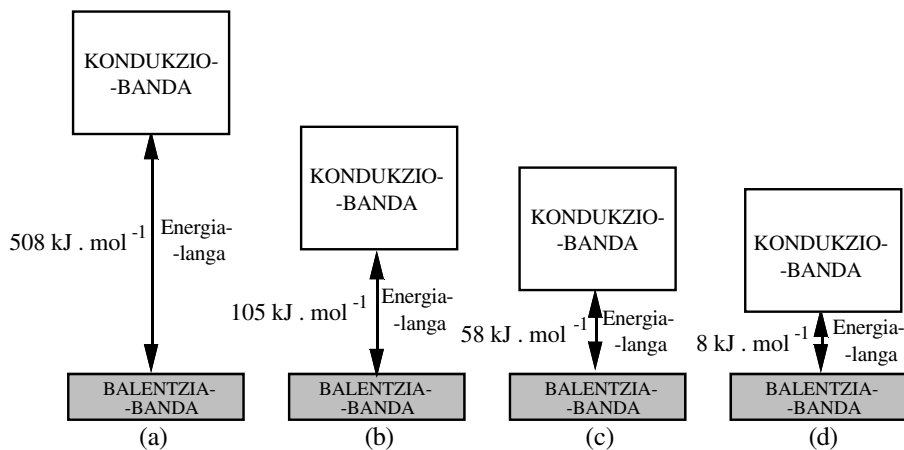
Demagun eroalea den sodio-kristala. Solido honen propietate elektrikoak azaltzeko, eta edozein solidorenak ere, kontutan hartu behar dira nolakoak diren dagozkien banda-diagramak. Kristal hau  $N$  atomoz osaturik badago, dagozkion  $3s$  bandak  $N$  orbital izango ditu eta horregatik  $2N$  elektroio onartu ahal izango ditu. Na-aren konfigurazio elektronikoa  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  denez,  $3s$  elektroioen kopurua  $N$  izango da eta ondorioz  $3s$  banda, **balentzia-banda** deritzona, erdibeterik egongo da. Hortaz, makina bat orbital daude hutsik beterik dagoen goreneko orbitaletik oso distantzia laburretara, ikus 5.21.(c) irudia. Ezaugarri hau da, hain zuzen, egiten duena sodioa oso eroale ona izatea, zeren, eremu elektrikoa ezartzen bada, elektroioak hutsik dauden energia gehiagoko orbitaletara pasatu ahal izango dute. Kontutan hartu behar da elektroioen mugimenduak metalen zehar energia elektrikoaren gehipena eskatzen duela.

Gainera, bandaren zabalera handitu egiten da, bandak eratzen dituzten orbital atomikoen artean energia-diferentzia handirik ez dagoenean. Kasu honetan balentzia-banda gainezarri egiten da **kondukzio-bandarekin** hots, guztiz hutsik dagoen banda baxuenarekin, ikus 5.24. irudia. Honela azal daiteke balentzia-banda beterik duten metalen eroankortasuna, magnesioarena kasu, zeinaren konfigurazio elektronikoa  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  den. Laburtuz, substantzia bat eroale izango da balentzia-banda erdibeteta badu, edo beteta badu gainezarrita aurkitzen bada kondukzio-bandarekin.



5.24. irudia. Magnesioaren orbital molekularren eraketa.

Isolatzailer batetan elektroiek ezin dute egoera energetiko hadiagotara pasatu, tenperatura oso altutan ez bada behintzat. 5.25.(a) irudian, diamantearen moduko isolatzaile baten banda-diagrama ikus daiteke. Balentzia-banda beteta dago eta kondukzio-bandarekiko energia-langa handia da. Tarte hau gainditzeko oso eremu elektriko handiak ezarri beharko lirateke.



5.25. irudia. a) Diamantearen banda-diagrama. b) Si-aren banda-diagrama. c) Ge-aren banda-diagrama. d) Sn-aren banda-diagrama.

Beste substantzia batzuk, erdieroale deitutakoak, Si eta Ge-ak esate baterako, metal eta ez-metalen bitarteko propietateak dituzte. Hauetan, balentzia-banda eta kondukziokoaren arteko energi tarte, isolatzaileen banden artekoa baino askoz txikiagoa da. Energia nahikorik izanda, zenbait elektroiek energi langa hori gainditu egin dezakete kondukzio-bandara pasatuz, ikus 5.25.(b) irudia. Tenperatura altxatzen bada, handitu egingo da erdieroaleen konduktibitatea elektroiei gehiagok izango dutelako kondukzio-bandara pasatzeko behar beste energia. Metaletan, aldiz, tenperatura baxuetan ere, elektroien mugimendua oso arina izaten da. Mugimendu honetan, elektroiek talka egiten dute bibratzen dauden nukleo positiboekin eta bibrazio honen anplitudea txikitu egiten denez tenperatura txikitzean, bibraziook gutxiago oztopatuko dute elektroien mugimendua. Beraz, metalen konduktibitatea txikitu egiten da tenperatura handitu egiten denean. Hala ere, erdieroaleen eroankortasuna isolatzaileena baino askoz handiagoa bada ere, metalena baino askoz txikiagoa da.

Metal bat gai den bitartean korrante elektrikoa egoera solido eta likidoan garraiatzeko, kristal ioniko batek ezingo du egoera likidoan baino, eta kristal kobalente batek ez egoera likido ez solidoan ere. Kristal ionikoetan, korrantea ioi positibo eta negatiboen mugimenduak sortzen du. Egoera solidoan egonez gero, ioiak ez dute mugitzeko askatasunik izango, beraz, ezingo da korronterik sortu. Solido edo likido kobalente batek ez dauka ioirik, eta elektroiak hertsiki loturik daudenez atomoekin, ez dute ezelako askatasunik mugitu ahal izateko.

Eroale ioniko baten konduktibitatea tenperatura jeistean txikitu egiten den bitartean, metaliko batena handitu egiten da. Substantzia ioniko funditu bat edo substantzia ioniko bat hoztu egiten denean, ioien abiadura moteldu egiten da. Hortaz, ioiek ibilitako distantzia eremu elektriko baten pean, emandako denbora-tarte batetan, txikitu egingo da tenperatura txikitzean, beraz konduktibitatea txikitu egingo da.

Balentzia-elektroiak oso energia gutxi behar dute euren maila energetikoa goragotzeko. Argiak metal batetan intziditzen duenean balentzia-elektroiak goragoko maila batera pasatzen dira. Elektroioak hasierako mailara itzultzean maiztasun bereko argia berremitzen dute. Berremisio honetan datza distiraren arrazoia.

Metalen eroankortasun termiko handia ere elektroioak mugitzeko duten askatasun handiaren ondorio da. Hauek energia termiko zinetiko handiak har ditzakete, kristalean zehar oso azkar mugitu eta hortaz beroa garraiatu.

Lotura metalikoak ez du direkzio pribilegiaturik, balentzia-elektroiak etengabeki eta lekutu gabe daude mugitzen atomoen artean, hortaz, tentsio bat aplikatzean, metalaren planoak elkarrekiko desplazatu ahal izango dira, horregatik dira metalak xaflakor eta harikorrak.

Metal baten sare energia,  $M(s) \rightarrow M(g)$  prozesuari dagokion  $\Delta H^\circ$ -a da. Zenbait balio 5.4. taulan ikus ditzakegu. Trantsizio-metaletan, d elektroiez osaturiko lotura kobalenteak sortzen direnez sare-energia handiagoak dituzte.

Atomoen arteko loturak sendoagotzen doazen heinean, edo sare-energia handiagotzen doan heinean, fusio-puntuak ere handitu egingo dira. 5.5. taulan, alkalino, lurralkalino eta Al-aren fusio-tenperaturak erakusten dira. Baliok handituz doaz Na, Mg, Al seriean zehar eta, generalean, II. taldeko metalen fusio-tenperaturak, I. taldeko metalena baino handiagoak izaten dira. Fusio-puntua txikituz doa, bai I. taldean, hala II. taldean, atomoen tamainua handitzen den heinean. Tamainua handitzean, handitu egiten da nukleo positiboaren zentroen eta itsaso elektronikoaren arteko distantzia, ondorioz, erakarpen-indar elektrostatikoa txikitu egingo da.

#### 5.5. taula. Zenbait metalen fusio-tenperaturak °C-tan.

Li	Be	
180	1280	
Na	Mg	Al
98	650	660
K	Ca	
64	838	
Rb	Sr	
39	770	
Cs	Ba	
29	727	

Serie honetako lehenak balentzia-elektroi bat du, bigarrenak bi eta hirugarrenak hiru, beraz, magnesioaren itsaso elektronikoak, sodioarenak baino elektroi-kopuru bikoitza izango du, eta aluminioarenak hirukoitza. Bestalde, nukleo positiboen karga sodioan + 1 izatetik, aluminioan + 3 izatera pasatzen da. Hortaz, nukleo positibo eta itsas elektronikoaren arteko indarra ere, handitu egingo da zentzu berean. Eta espero daitekeen moduan lotura metalikoa, eta sare-energia ere, handitu egiten dira zentzun berean.

#### 5.4. SARE-AKATSAK

Kristal naturalak ez dira guztiz perfektuak izaten, akatsak edo desordenamendua egoten da beti. Desordenarekin, handitu egiten da kristalaren entropia eta gutxitu energia askea, hots, akatsek egonkortu egingo dute kristala. Gibbs-en energia askearen definizioak,

$$G = H - TS,$$

(non G energia askea, H entalpia, T tenperatura absolutua eta S entropia diren), adierazten duen moduan, zero absolutuaren gaineko edozein tenperaturatan kristalak akatsak izan beharko ditu. Akats hauen eragina handia da solidoen propietateetan, besteak beste, metal eta aleazioen erresistentzia mekanikoa, kristal ionikoen eta erdieroaleen konduktibitate elektrikoa, materialen erreaktibitatea, akatsen mota eta kopuruaren funtzio dira.

Akatsak, beren ezaugarri geometrikoen arabera, **puntu, lerro eta gainazal-akatsetan** sailkatzen dira.

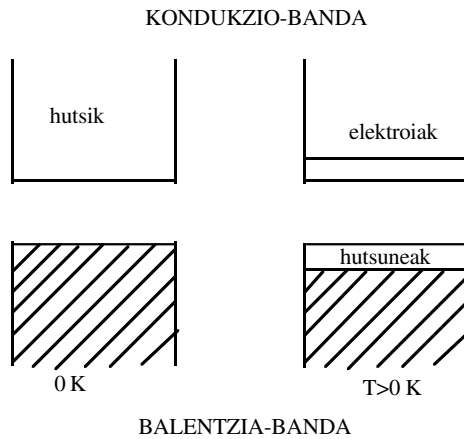
Puntu-akatsak, aldi berean, beste hauetan bana daitezke: *hutsune* deitutakoetan, sareko puntu bat falta bada; *bitarteko*, partikula saretik kanpoko bitarteko toki bat betetzen badago; *ezpurutasun* eta *atomo arrotzak*. Akats hauek, bestalde, intrintseko edo estrintsekoak izan daitezke, baldin zero absolutuaren gainetiko mugimendu termikoaren ondorio badira, edo ezpurutasun natural edo artifizialen ondorio badira. Intrintsekoek ez dute kristalaren purutasuna aldatzen baina izan dezakete eraginik estekiometrian; aldiz, estrintsekoek badute eraginik estekiometrian.

Lerroak inplikitzen dituzten akatsak, **lerro-akatsak**, eta planoak inplikitzen dituztenak, **gainazal-akatsak**, ez dira termodinamikoki egonkorak, formatzeko behar duten entalpia oso handia baita, eta honekin batera ematen den entropia-aldaketea txikia baita.

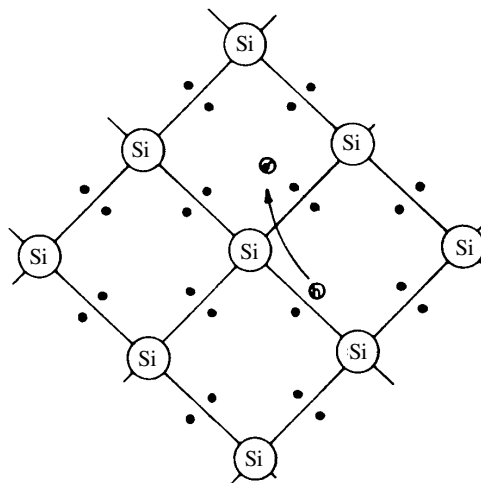
##### 5.4.1. Akats elektronikoak: elektroiak eta hutsuneak

Kristal ideal batetan, 0 K-etan badago, elektroi guztiak egon daitezkeen mailarik baxuenetan aurkitzen dira. Tenperatura altuagotan, zatiki bat goragoko maila energetikoetara pasatuko da. Adibidez, silizioa moduko kristal kobalentean, tenperatura 0 K denean, balentzia-bandako elektroi guztiak banda bete batetan

daude eta kondukzio-banda hutsik dago. Tenperatura horren gainera, elektroi batzuk kondukzio bandara pasatuko dira. Elektroi hauek, jatorriko bandan hutsune positiboak, edo hutsuneak, utziko dituzte: ikus 5.26. irudia. Kondukzio-bandako elektroiak ia hutsik den banda batetan daude, eremu elektriko bat ezarriz gero energia gehiagoko egoerara pasa daitezke korrante elektrikoa sortuz. Bestalde, balentzia-bandako elektroiak ere korrante elektrikoa garraia dezakete hutsunerik hutsune desplazatuz. Nola sortzen diren akats hauek 5.27. irudian ikus daitezke. 0 K-etan, balentzia-elektroiak atomo bikoteen arteko lotura kobalenteak eratzen aurkitzen dira. Tenperatura honen gainera, elektroi batzuk loturak utzi eta kristalean zehar desplazatu daitezke. Jakina, elektroi hauek, egondako tokian hutsune positiboa utziko dute.



5.26. irudia. Kondukzioko elektroien eta hutsuneen eraketa banda-teoriaren arabera.



5.27. irudia. Kondukzioko elektroien eta hutsuneen eraketa silizioan, ikuspuntu kimikoaren arabera.

Akats mota hauek erdieroaleetan eta isolatzaileetan baino ez dira ematen, metaletako elektroiak goragoko mailetara igaro baitaitezke banda baten barnean.

Kondukzio-elektroiak eta termikoki sortutako hutsuneak intrintseko deitutako akatsen adibideak dira. Modu honetan konduktibitatea lortzen duten erdieroaleei **erdieroale intrintseko** esaten zaie.

Akats elektronikoak estrintsekoak ere izan daitezke, kristal puruan ezpurutasunak sartuz, ondorioz eratuniko erdieroaleei **estrintseko** deritze. Esate baterako nikel oxidoa, egoera puruan isolatzailea, erdieroale on bilaka daiteke sareko  $\text{Ni}^{2+}$  ioien kontzentrazio txiki bat,  $\text{Ni}^{3+}$  ioiez ordezkatzeko bada. Ordezkapena gertatzen den tokian hutsune elektronikoa sortzen da, posizio horretan balentzia-elektroi bat falta baita. Gertaera honek, hain zuzen, egiten du nikel oxidoa erdieroale izatea. Hau da, sareko puntu batetan  $\text{Ni}^{3+}$  ioiren bat badago, bertan hutsune elektroniko bat egongo da eta beste edozein puntutatik bertorantz elektroik batek salto egin dezake aipatu  $\text{Ni}^{3+}$ -a  $\text{Ni}^{2+}$ -tan bilakatuz, aldi berean sareko beste puntu batetan  $\text{Ni}^{3+}$  berri bat sortuz. Salto elektronikoak direla medio karga kristalean zehar desplaza daiteke.

#### 5.4.2. Akats atomikoak

Kristal elementaletako akatsik arruntenetan atomo edo molekula edo ioi baten egoneza ematen da, *hutsune* izenez ezagutzen dena. Gerta daiteke atomoa ezusteko posizio batetan egotea, sarearen bitarteko posizio batetan, atomo honi *bitarteko atomo* esaten zaio. Kristal kobalente elemental batetan, atomo neutro baten ezak ez du kristal osoaren elektroneutralitatea aldatzen. Baina kristal ioniko batetan, hutsune anioniko edo kationikoa elektrikoki neutralizatuta egon beharko du. Hau modu bitan lor daiteke, edo kontrako zeinua duten hutsuneen kopurua berdina delako edo bitarteko posizioetan karga-kantitate berdina dagoelako. Konposatuen kasuan, akats-mota hauek daudenean, euren artean nolabaiteko erlazioa egon beharko du, elektroneutralitatea eta estekiometria mantendu egin behar direlako. MX motako konposatuen kasuan izan daitezkeen akatsak ondoko hauek dira,

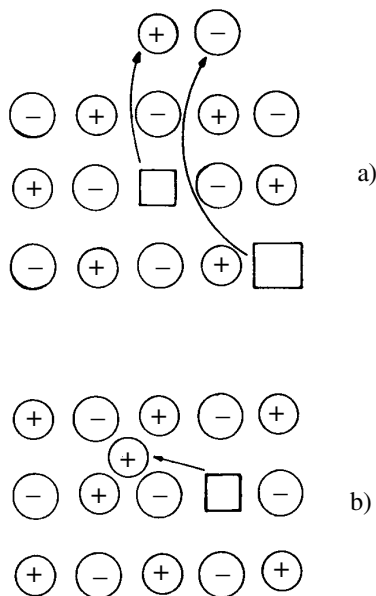
**Schottky** akatsa: katioiaren tokian ematen den hutsunearekin batera, honen hurbil dagoen anioiaren hutsunea ere ematen da (ikus 5.28.(a) irudia). Katioi-anioi bikotearen hutsuneak, kristalaren neutralitate elektrikoa mantentzen du, eta bere formaketak ez du energia gehiegirik behar.

**Frenkel** akatsa: ioi batek bere sareko puntua utzi du eta bitarteko posizio batetan sartu da (ikus 5.28.(b) irudia). Prozesu honetan neutralitate elektrikoa mantentzen da. Frenkel akatsak energia gutxi eskatzen du baldin eta anioiak handiak eta katioiak txikiak badira, zilar haluroetan kasu, edo egitura kristalinoak bitarte handiak baditu, fluoritaren egitura kasu.

**Ordezko ezpurutasunak:** kristal perfektuaren sareko puntuetan atomo arrotzak sartu direnean. Akats-mota honek eragin handia izan dezake kristal kobalenteen propietate elektrikoetan. Adibidez, siliziozko kristaletan, siliziozko atomo bakoitzak dituen lau balentzia-elektroiak bere alboko lau silizioekin



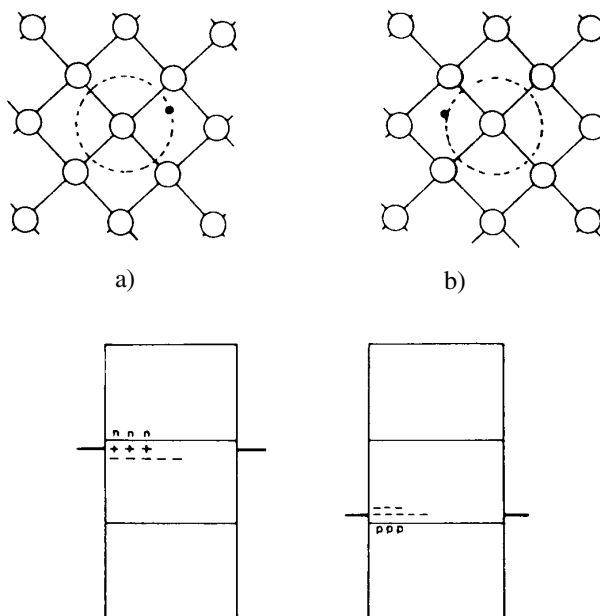
lotzeko erabiltzen ditu. Atomo hauetariko bat bost balentzia-elektroi dituen beste batez ordezkatzeko bada, Va taldekoaz hain zuzen, azken honek lau elektroi baino behar ez dituen lau loturak eratzeko, soberan izango du elektroi bat. Elektroi hau energia gehiagoko maila batetan egongo da eta beraz, kondukzio-mailatik hurbilago egongo denez, errazago pasatu ahal izango da azken honetara, silizio puruan baino. Ikus 5.29.(a) irudia. Sartutako ezpurutasunak, atomoak, elektroi bat eman dio jatorrizko kristalari; horregatik ezpurutasun hauei emale deritze eta erdieroale estrintseko den honi **n motako erdieroale**, hain zuzen, korrante elektrikoa garraiatzen dutenak zeinu negatiboduneko partikulak direlako.



5.28. irudia. Schottky eta Frenkel akatsak kristal ionikoetan. a) Schottky: kontrako karga duten ioi bik kristalaren gainazalera pasatzen dira, hutsune bi sortuz. b) Frenkel: ioi bat bitarteko posizio batetara pasatzen da, hutsune bat sortuz.

Egon badaude ere ezpurutasun hartzaile deitutakoak. Hauek kristal puruaren atomoek baino elektroi gutxiago dituzte. Adibidez siliziozko kristal puru batetan IIIa taldeko atomoen bat sartzen bada, B-a esaterako, hutsune elektronikoak sortuko dira. Lau lotura kobalente formatu ahal izateko, B atomoek Si atomoen elektroi bat har dezakete, euren negatiboki kargatzen direlarik eta bere ondoko Si-an hutsune positiboa sortzen delarik, hots, elektroirik ez dagoen toki bat. Ezpurutasun hartzaileen mailak, balentzia-banda eta kondukzio-banda artean kokatzen dira, ikus 5.29.(b) irudian. Kasu honetan hutsune positiboak direnez korronea garraiatzen dutenak erdieroale estrintseko hauei **p motako erdieroale** esaten zaie.

Konposatu ionikoetan, ordezeko ezpurutasunak erraz eman daitezke. Adibidez,  $\text{Ba}^{2+}$  eta  $\text{Sr}^{2+}$  ioiek karga berdina eta antzeko tamainua dute. Beraz,  $\text{BaSO}_4$ -a prezipitatzen bada estrontzio ioiak dauden disoluzio batetan, hauetariko batzuk bario sulfatozko kristalean sartuko dira ezpurutasun moduan.



5.29. irudia. Silizioa ezpurutasunekin. a) Fosforoak, elektroimailea, n motako erdieroalea sortuko du. b) Boroak, hartzailea, p motako erdieroalea sortuko du.

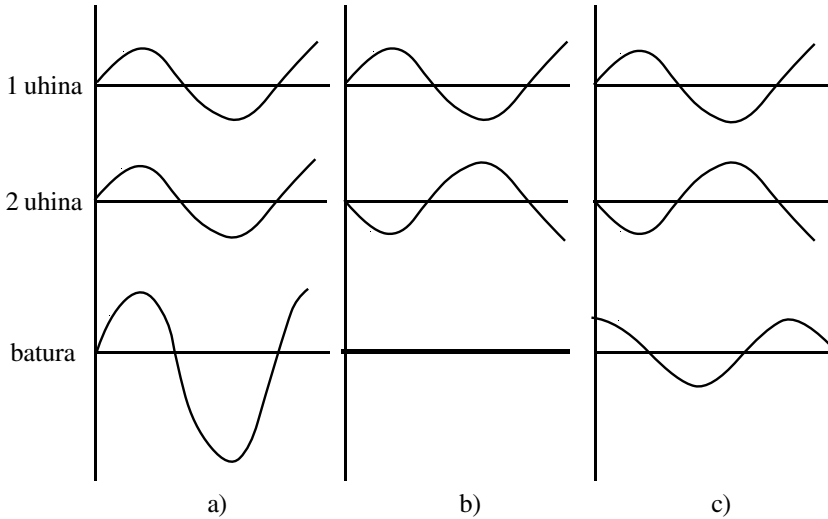
**Lerro akatsa.** Akats-mota hau, atomoen plano estra baten agerpenean datza. Plano hau, besteak baino laburragoa izanik, ondoko planoen egituretan bihurtura bat sortzen du. Honen kausaz kristalaren erresistentzia mekanikoa aldatu egiten da tarte horretan.

## 5.5. X IZPIAK ETA EGITURA KRISTALINOAK

### 5.5.1. Bragg-en difrakzio-ekuazioa

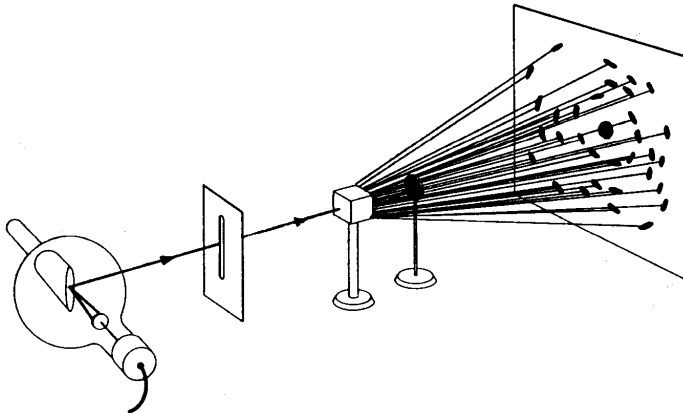
Egun egitura kristalinoari buruz ezagutzen den ia guztia X izpien difrakzioak aztertuz lortu da, baina hasi baino lehenago aztertzen nola lor daitezkeen X izpien difrakzio-patroiak, komenigarria da ikustea zer motatako interferentziak eman daitezkeen uhinen artean. Eman dezagun espazioko ingurune berean uhin elektromagnetiko bi daudela. Uhin bien maximo eta minimoak batera badatoz, uhin biak batu egiten dira maximo altuagoak eta minimo sakonagoak dituen uhin berri bat emateko, ikus 5.30.(a) irudia. Baina uhin biak fasean ez badaude, hau da, euren maximo eta minimoak batera ez badatoz, ezeztatu egiten dira eta sortzen den

uhin berriaren anplitudea txikiagoa da ikus, 5.30.(c) irudia. Uhinaren faseen arteko diferentzia handia bada ezeztapena osoa izango da ikus 5.30.(b) irudia.



5.30. irudia. Uhinaren gainezarpena. a) fasean, b) fasez kanpo (c) faseen diferentzia txikia.

Difrakzioa uhinaren elkarrekiko eraginaren ondorioa da (oztopo baten aurrean uhin bi elkar ezeztatu edo indartu daitezke) eta nabarmenagoa izaten da uhinaren luzera eta oztopoa neurri beretsukoak direnean. X izpien uhin-luzerak eta kristalaren partikulen arteko distantziak parekoak direnez, hauen sare kristalinoek difraktatu egingo dituzte X izpiak .



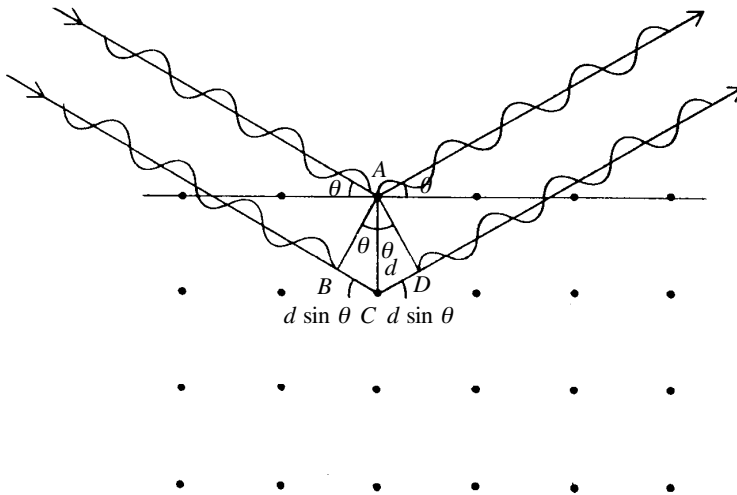
5.31. irudia. Kristal baten bitartez lortutako X izpien difrakzioa. Babesa erabiliz, difraktatu egiten ez diren X izpiek ez dute pantaila kaltetzen.

Difrakzio-diagramak lortzeko, X izpien sorta bat kristalerantz zuzentzen da, ikus 5.31. irudia. Difraktaturiko uhinak fasean aurkitzen badira intentsitate

maximoa sortuko dute detektagailuan (pantailako beltzuneak). 5.32. irudian azaltzen da nola atera daitekeen bete beharreko baldintza intentsitate difraktatua maximoa izan dadin. Kristalean jo orduko izpi intzidenteak fasean daude, eta honela hel daitezten detektagailura, egiten duten distantzien arteko diferentziak,  $X$  izpien  $\lambda$  uhin-luzeraren multiplo osoa izan behar du; hau da:

$$BC + CD = 2 d \sin\theta = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ekuazio honetan, hain zuzen Bragg-en difrakzio-ekuazio deritzona,  $\theta$ ,  $X$  izpien eta kristalaren planoaren arteko angelua da eta  $d$  elkarren ondoko planoen arteko distantzia.



5.32. irudia.  $X$  izpien isladapena. Beheko uhinak goikoak baino  $2 d \sin \theta$  distantzia handiagoa egiten du. Isladatu eta gero, fasean aurkituko dira  $2 d \sin \theta = n \lambda$  bada,  $\lambda$ ,  $X$  izpien uhin luzera eta  $n = 1, 2, 3, \dots$  izanik.

### 3. ADIBIDEA

*154 pm uhin-luzeradun  $X$  izpiak erabiltzen direnean, intentsitate maximoa  $17,5^\circ$ -tan ematen da. Kalkulatu  $d$  distantzia.*

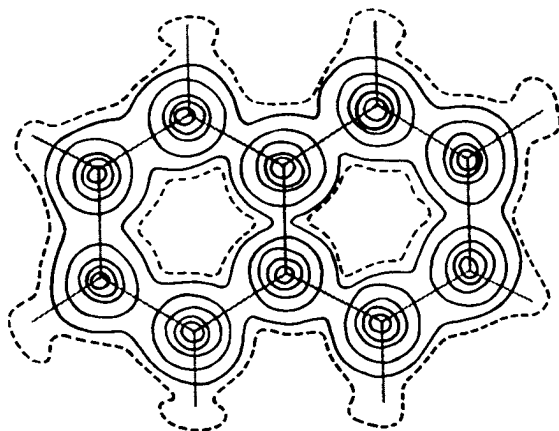
Ebazpena:

Ondoriozta daiteke atomoen geruzen arteko distantzia dela:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{154 \text{ pm}}{2 \sin 17,5^\circ} = 256 \text{ pm} \quad (n = 1 \text{ suposatuz})$$

Orain arte, sareko puntuak egitura gabeko puntuak eta guztiak berdina direla suposatu dugu. Hala ere, puntuok atomo indibidualak edo baita molekula edo molekula-taldeak izan daitezke. Molekula hauen elektroioak dira X izpiak difraktatu egiten dituztenak; difrakzio-diagramaren intentsitatea, elektroio-kopuruaren eta sareko puntuetako euren banaketaren funtzio da. Banaketa elektronikoa, sareko puntuak betetzen dituzten molekula egituragatik daude determinaturik. Beraz, X izpien difrakzio-angeluak analisatuz gain, difraktatutako erradiazioaren intentsitatea kontsideratuz gero, sareko puntuetan aurkitzen diren molekula egiturak determinatu daitezke.

Teknika hauen bitartez, oso konplexuak diren molekula dentsitate elektronikoen ingurune-mapak lor daitezke. Adibidez 5.33. irudian naftaleno,  $C_{10}H_8$ , molekula egitura ikus daiteke. Inguruneak batezbesteko dentsitate elektronikoa konstante duna lerroak adierazten dute eta naftalenoaren egitura geometrikoa ondokoa dela.



5.33. irudia. Naftalenoaren dentsitate elektronikoen mapa.

Egitura honetako atomo guztiak plano berean daude. Ingurune-mapak nukleoaren arteko distantziak eta lotura-angeluen balore oso zehatzak ematen dituzte.

#### 4. ADIBIDEA

*Demagun NaCl-aren gelaxka, honek lau ioi  $Na^+$  eta lau ioi  $Cl^-$  ditu. Hortaz, gelaxaka bakoitzean formularen atomoak  $Z=4$  aldiz errepikatzen dira. Kalkulatu Avogadro-ren zenbakia*

Ebazpena:

Kristalaren mol batek  $N_A/Z$  gelaska-unitate ditu ( $N_A$  Avogadro-ren konstantea izanik). Angelu guztiak zuzenak dituen gelaska-unitate baten bolumena ertzen abc biderkaduraren berdina da. Beraz, bolumen molarra hau izango da

$$\tilde{V} = \frac{abcN_A}{Z}. \text{ Dentsitatea } C = \frac{M}{\tilde{V}}, \text{ non } M \text{ masa molekularra den. Beraz,}$$

X izpien difrakzioaren bitartez a, b, c eta Z, T tenperaturapean kalkula daitezke. Beraz dentsitatea T tenperaturapean neurtuz gero,  $N_A$  atera daiteke. Esate baterako, sodio kloruroaren dentsitatea  $2,163 \text{ g/cm}^3$  eta bere gelaska-unitatearen ertzaren luzera  $564,1 \text{ pm}$  bada,  $N_A$  Avogadro-ren zenbakia honela kalkula daiteke:

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$1 \text{ gelaskaren bolumena} = (564,1 \text{ pm})^3 \cdot \left( \frac{10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \right)^3 = (564,1 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3$$

$$C = 2,163 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \left( \frac{1 \text{ cm}}{10^{-2} \text{ m}} \right)^3 = 2,163 \cdot 10^6 \text{ g} / \text{m}^3$$

Balore hauek ekuazioan ordezkatzuz eta  $N_A$  askatuz,

$$N_A = \frac{4 \frac{\text{NaCl}}{\text{gelaska}} \cdot \frac{58,44 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}}}{2,163 \cdot 10^6 \frac{\text{g NaCl}}{\text{m}^3 \text{ NaCl}} \cdot \frac{(5,641 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 \text{ NaCl}}{\text{gelaska}}} = 6,021 \cdot 10^{23} \text{ NaCl} / \text{mol}$$

## 6. EGOERA LIKIDOA

6.0. SARRERA .....	201
6.1. URAREN EZAUGARRIAK .....	201
6.2. BAPORE-PRESIOA .....	204
6.3. NAHASTEAK. DISOLUZIOAK .....	208
6.4. DISOLUZIO IDEALEN PROPIETATE KOLIGATIBOAK .....	211
6.4.1. Solutu ezhegazkorra likido hegazkor batetan .....	211
6.4.2. Bi osagai hegazkorren disoluzioa .....	217
6.4.3. Gasak likidotan .....	222
6.5. BI LIKIDO NAHASTEZINETAN SOLUTU BAT DISOLBATUZ .....	223
6.6. ELEKTROLITOEN PROPIETATE KOLIGATIBOAK .....	225
6.6.1. Konduktibitate ionikoa .....	225
6.6.2. Arrhenius-en teoria .....	229
6.6.3. Debye-Hückel-en teoria .....	230
6.7. HIDROSFERA. POLUITZAILEAK .....	231
6.7.1. Poluitzaileak .....	233





## 6.0. SARRERA

Aurreko gaian gasen propietateak aztertu ondoren gas guztien jokabidea ekuazio baten bidez deskriba daitekeela azaldu da, hain zuzen ere  $p.V = n.R.T$ , gas idealen ekuazioaren bidez. Likido eta solidoentzat ez da gauza bera gertatzen.

Egoera likidoa, gas eta solidoen arteko egoera bat dela kontsidera daiteke; hots, gasak bezala isotropikoak dira (solidoak anisotropikoak) eta biegi fluido esaten zaie, indar bat aplikatzen zaienean mugitzen baitira. Ostera, solidoak bezala, konprimaezinak dira.

Egitura molekularrari so egiten badiogu, gas-egoeran indar termikoak erakartze-indarrak baino handiagoak dira, eta ondorioz azarean orientatuta daude. Solidoetan, ostera, ioi, atomo edota molekulen arteko erakartze-indarrak oso altuak dira eta egitura ordenatuetan antolatzen dira, azken hauei kristala deritzegu. Hau dela eta, solidoen partikulak ez daukate mobilitaterik.

Likidoen erakartze-indarrak eta indar termikoak berdintsuak direnez, likidoen egitura tenperatura baxuetan (beraien fusio-tenperaturatan) solidoena bezala ordenatua izango da (neurri batean gutxienez). Tenperatura altuagoetan (irakite-tenperaturetan) likidoen egitura desordenatua izango da, gas-egoerari dagokion ezaugarria, alegia. Zer esanik ez, tenperaturak oso eragin handia dauka tarteko egoera honen ezaugarrietan.

## 6.1. URAREN EZAUGARRIAK

Substantzia baten egoera estandarra, 298 K eta  $1,01 \times 10^5$  Pa-etan aurkitzen denarena da; hau da, uraren egoera estandarra likidoa da. Ura nonahi aurki dezakegu: bizidunetan, itsasoan, lurrina... ia leku guztietan.

Urak, disolbatzaile arruntena izan arren, likido bezala oso propietate bereziak dauzka bere barnean molekulak ioniza daitezkeelarik. Ondoko propietate hauekin uraren ezaugarriak aipatuko dira.

### 6.1. taula.

Masa molarra	18,01
Fusio-puntua (°C)	0,0 (123 K)
Irakite-tenperatura	100,0 (193 K)
Dentsitatea (g/cm <sup>3</sup> )	
0°C	0,9168 (izotza)
	0,99984 (ura)
3,98°C	0,9999
25°C	0,9970
Bapore-presioa (25 °C)	23,756 mm Hg
Puntu hirukoitza	0,0100°C; 4,58 mm Hg

Momentu dipolarra	1,84 Debye
Tentsio superfiziala	71,97 dina/cm (25°C)
Bero espezifikoa (25°C)	0,99828 cal/g.°C; 4,1768 J/g.°C
Formazio-beroa (25°C)	-68,315 kcal/mol; -285,83 kJ/mol
Fusio-beroa (0°C)	1,4363 kcal/mol; 6,0095 kJ/mol
Baporizazio-beroa (100°C)	9,7171kcal/mol; 40,656kJ/mol

\* Urak fusio- eta irakite-tenperaturak altuak ditu zeren oxigenoaren taldeko (VI. taldea) beste hidrueroekin konparatuz, urak, 123 eta 193 K-etan funditu eta lurrindu egin beharko bailuke, hurrenez hurren; hau da, ura baldintza estandarretan gas izango litzateke.

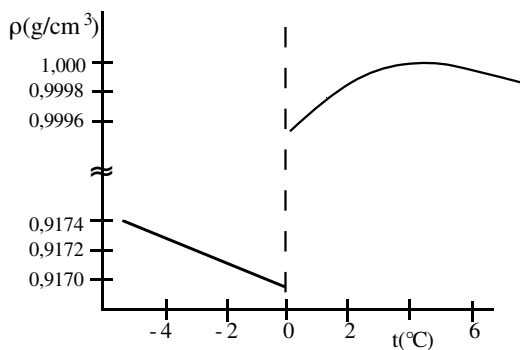
\* Uraren fusio-beroa likido guztien artean handienetakoa da, 79,7 cal g<sup>-1</sup> edo 6,02 kJ mol<sup>-1</sup>-koa hain zuzen. Bero hau, izotzak 0°C-tan funditzeko behar duen energia da, eta baita ere ur likidoa izozten denean ematen duen beroa da. Horregatik ur/izotz nahasteak oso termostato onak dira. Honi esker Lurreko tenperatura, orohar ikusita, konstantetzat jo daiteke.

\* Uraren baporizazio-beroa handiena da ezagunen artean; 100°C-tan 539,6 cal g<sup>-1</sup> (44,1 kJ mol<sup>-1</sup>) da. Beste modu baten esanda, ur-kantitate gutxi lurrintzeko bero asko behar da. Horregatik izerdia sikatzerakoan gorputza hozten zaigu, edota uretatik irten eta hotz sentazioa sentitzen dugu.

Aipaturiko bi bero hauek termodinamikarekin zerikusi handia daukatenez gero, hoiien esanahia laburki azpimarratuko da: substantzia baten egoera fisikoa tenperatura konstantepean aldatzen denean fase-aldaketa gertatzen dela diogu. Emandako beroa (energia), substantzia horren entropia, edo desordena sinonimotzat hartuta, handitzeko erabiltzen dugu. Hau dela eta, ur likidoaren ordenamenduak zerikusi gehiago dauka izotzarekin, gasarekin baino.

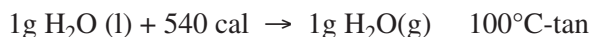
\* Amoniakoaren bero-kapazitatea izan ezik, urarena altuena da solido eta likido guztien artean, 18 cal.mol<sup>-1</sup>gradu<sup>-1</sup>-koa alegia. Hau dela eta ozeanoen tenperatura konstantetzat onar daiteke, zeren ur gramo bati tenperatura gradu bat igotzeko bero asko eman behar baitzaio.

\* Uraren dentsitate-aldaketa tenperaturarekiko oso berezia da, ondoko irudian ikus daitekeenez, zeren izotzaren dentsitatea likidoarena baino baxuagoa baita, hots, izotza ez da urperatzen, beste solido guztiak bere likidotan ondoratu arren.



\* Uraren konstante dielektrikoa eta momentu dipolarra kontutan hartuz, disolbatzaile onena izateko baldintza ezin hobekak ditu urak.

Esperimentalki, 100°C-tan gramo bat ur likido lurrin bihurtzeko 540 kaloria behar dira, hau da:



eta gramo bat ur 0°C-tik 100°C-taraino berotzeko ondoko bero hau eman behar zaiola kalkula daiteke:

$$Q = m.c. \Delta T = 1\text{g} \cdot 1\text{cal g}^{-1} \text{gradu}^{-1} \cdot (100-0) \text{ gradu} = 100\text{ cal}$$

Hau da, gramo bat baporatzeko, masa berdina 0°C-tik 100°C-taraino pasatzeko behar den beroa baino bost aldiz gehiago behar da.

Normalean unitate molarrak erabiltzen direnez, unitate horiek erabiliko ditugu 6.2. taulako substantzien fusio- eta baporatze-beroak konparatzeko:

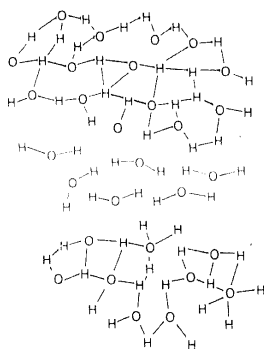
6.2. taula.

Substantzia	$\Delta H_{\text{fus}}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{bap}}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub>	172	1333
O <sub>2</sub>	106	1630
Ar	281	1630
CO <sub>2</sub>	1990	1558 *
NH <sub>3</sub>	1351	5581
H <sub>2</sub> O	1436	9717

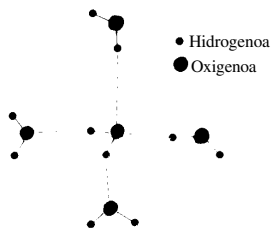
\* sublimazioarena, solidotik gasera zuzenean pasatzen baita.

$\Delta H_{\text{bap}}$ -ren balio hauek, molekulak likidotik gas-fasera pasatzeko daukaten erraztasuna adierazten dute. Hau dela eta, urak oso estruktura ordenatua daukala proposatzen da, hidrogeno-zubien bidezko loturiko molekulak direla medio. Ikusi beheko irudia:

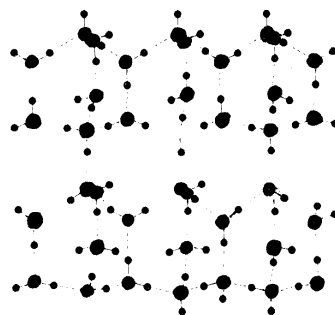
a) Ur likidoa



b) Egoera solidoko ur-molekula hidrogeno-zubiak

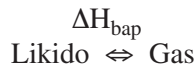


c) Izotza



Ur-molekulen agregatuak. Hidrogeno-zubiak 0,177 nm-tako luzerakoak dira izotz-egoeran.

Lehenago aipatu denez, likido guztien baporizazio-entalpiak positiboak dira, hau da;



$$\Delta H_{\text{bap}} = H_{\text{gas}} - H_{\text{lik}} > 0$$

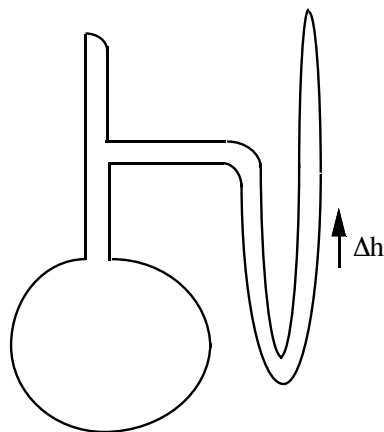
ondorioz gasaren eduki energetikoa likidoarena baino handiagoa da. Dakigunez, sistema guztiak berez energia minimorantz mugitzen dira, esate baterako gorputzak eta ura beti beherantz doaz. Ez al dago kontraesanik likidoek gas-egoerara pasatzeko daukaten jarrera horretan? Eta noski, solidoek likidora pasatzearekin? Are gehiago, energia minimoaren araua bakarra balitz, materia guztia solidoa izan beharko litzateke.

Naturan beste jokaera edo arau desberdin bat dago, kaos molekularra edo desordenarena hain zuzen; honen arabera, gas-egoera egoera bakarra izango litzateke, bere desordena likidoarena baino handiagoa baita, eta azken honena solidoarena baino handiagoa ere, hau da:

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{likido}} > S_{\text{solido}}, \text{ non } S \text{ entropia den.}$$

Bi kontrako jokabide hauek direla eta, energia minimoarena eta entropiarena alegia, irtenbide bakarra dago, orekarena hain zuzen. Hau da, tenperaturaren arabera hiru egoera ager daitezke.

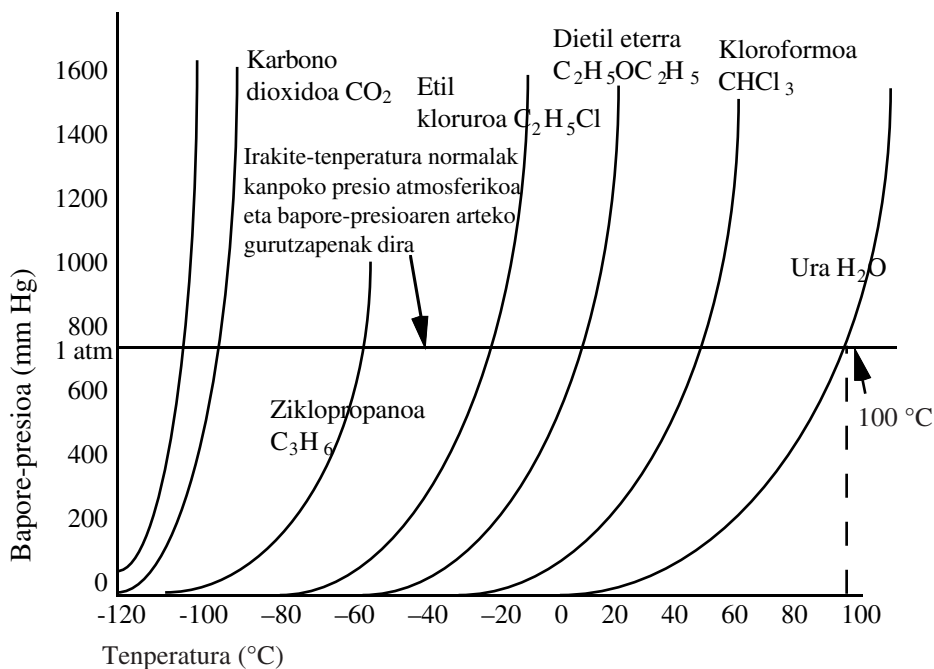
## 6.2. BAPORE-PRESIOA



Ondoko eskemaren bezalako matraze batetan likido desgasifikatu desberdinak (hau da, likidoa solidifikatu ondoren barruko airea kentzen da huts-ponpa baten bidez) ipintzen dira, eta temperatura desberdinetan termostatizatzen dira. Matrazeari atxekitutako manometroan ondoko balioak (adibide gisan) neurtu izan dira esperimentalki.

## 6.3. taula. Likido batzuren bapore-presioa

Temp.	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
-10	2,1	5,6	19	15
-5	3,2	8,3	25	20
0	4,6	12,2	33	27
5	6,5	17,3	43	35
10	9,2	23,6	56	45
20	17,5	43,9	91	74
30	31,8	78,8	143	118
40	55,3	135,3	216	182
50	92,5	222,2	317	271
60	150	352,7	451	389
70	234	542,5	622	556
80	355	812,6	843	753
90	525	1187	1122	1020
100	760	1693	1463	1360

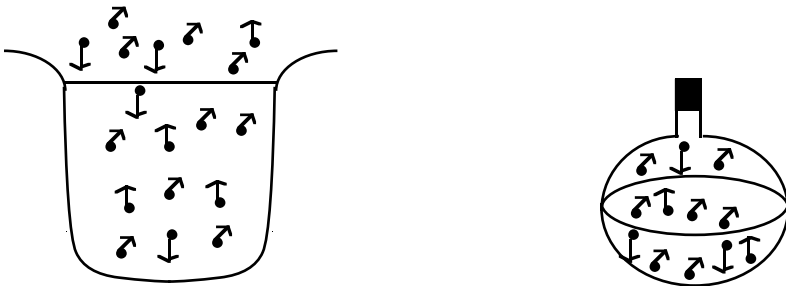


Bapore-presioaren adierazpen grafikoa

Balio hauekin zera ondoriozta daiteke: likido guztiak desgasifikatuta egon arren presioa egiten dutela eta azken hau tenperaturaren menpekoa dela. Baita ere, tenperatura konstanteanean likidoak egiten duen presioa konstantea dela, eta presio honek ez daukala zerikusirik ontziaren bolumenarekin.

Presio honi bapore-presioa deitzen zaio, hau da, egoera likidoak egiten duen presioa. Bapore-presioa eta kanpoko presio atmosferikoa, 760 mm Hg izan ohi dena, berdinak egiten dituen tenperaturari likidoaren irakite-tenperatura normala (estandarra) deritzogu. Noski, likidoa irakiten dago. Esate baterako, uraren irakite-tenperatura normala  $100^{\circ}\text{C}$ -takoa da bere bapore-presioa 760 mm Hg-koa delako. Goi-mendietan, non bertako presio atmosferikoa itsas ertzean dagoena baino baxuago den, gure gainteko airearen masa txikiagoa denez, urak ez du  $100^{\circ}\text{C}$ -tan sekula irakiten; beraz, janaria egosteko denbora gehiago itxaron behar da. Ostera presio-lapiko hoietan uraren irakite-tenperatura  $100^{\circ}\text{C}$ -takoa baino altuagoa denez janaria arinago egosten da.

Aurrera segitu baino lehen burura datorkigukeen galdera erantzungo da. Zergatik egiten du presioa likido batek, edo nola lortzen da bapore/likido oreka hori?



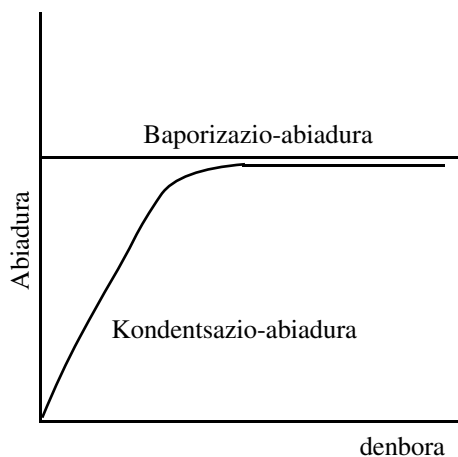
Likidoen molekula guztiek, gasekoak bezala, ez daukate abiadura zinetiko berdina, Maxwell-Boltzmann-en distribuzioarena baizik. Hau da, likido baten molekula gehienak batezbesteko abiadurarekin mugituko dira, eta beste kopuru txiki bat arinago. Teoria honen arabera,  $\epsilon$  balio kritrikoa baino energia zinetiko altuagoa daukaten molekulen frakzioa, ondoko Boltzmann-en faktorearenpean dago:

$$e^{-\epsilon/kT}$$

non,  $k$  Boltzmann-en konstantea,  $T$  tenperatura absolutua eta  $\epsilon$  egoera likidotik ihes egiteko muga-balio energetikoa diren. Hau da,  $\epsilon$ -rena baino energia altuagoa daukaten molekulek, likidotik gas-egoerara pasatzeko ahalmen energetikoa daukate.

Honela, tenperatura konstante mantentzen badugu, ihes egiteko energia nahikoa daukaten molekulen frakzioa ere konstantea izango da, eta baporizazioa abiadura konstantez aurrera joango da. Ontzia irekia bada, haizeak bapore-

-molekulak daramatza eta likido guztia baporatuko litzateke. Oso hegazkorak diren likidoak, hala nola azetona, alkohola, eta abar, hau da bapore-presio altua daukatenak erraz baporatzen dira ontziak zabalik badaude.



Ontzia itxita dagoela suposatzen badugu, zerbait desberdina gertatuko da zeren, baporizazio-abiadura konstante mantenduko denez gero, kondentsazio-abiadura handiagotuz joango baita. Hasieran likidotik gas-egoerara molekula asko pasatuko badira ere, gas-egoerako molekula-kopurua denboran zehar handituz joango da eta noski hauek ere egoera likidora sar daitezke.

Une bat lortuko da zeinean baporizazio-abiadura eta kondentsazio-abiadura berdinak izango diren, hots, fase likidotik askatzen den molekula-kopurua eta fase likidora sartzen dena berdinak izango diren. Laburtuz, oreka dinamikoa lortzen da.

Demagun tenperatura konstantepean ontziaren bolumena aldatzen dela. Handiagotzen badugu, kondentsazio-abiadura txikiagoa izango da lehenengo momentutan, gas-fasetik likidora molekula gutxiago sartuko baitira. Baina geroko momentu batean abiadura biak berriro ere berdinduko dira baporizazio-abiadura konstante mantenduko delarik eta ondorioz gas-fasera gero eta molekula gehiago pasatuko direlarik. Hau da, bapore-presioak ez dauka bolumenarekiko menpekotasunik.

Adibide batekin azalduko dugu goiko hori: demagun 10 l-tako ontzi batetan 10 cm<sup>3</sup> ur sartzen ditugula, tenperatura 25°C izanik. Aurrean ipinitako taulatik uraren bapore-presioa 23,8 mm Hg-koa dela ezaguna da, eta oreka lortu ondoren gas-egoeran egongo den uraren mole-kopurua hauxe izango da:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(23,8 / 760) \text{ atm} \times 10 \text{ l}}{0,082 \text{ atmlmol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 1,28 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

eta gramo edo mililitrotan ipinita, 1 g.cm<sup>3</sup>-ko dentsitatea kontsideratuz, zera lortzen da:

$$0,23 \text{ g edo } 0,23 \text{ cm}^3$$

hots, hasierako  $10 \text{ cm}^3$ -tik ( $10 \cdot 0,23$ )  $\text{cm}^3$  geratzen zaizkigu egoera likidoan. Uraren bapore-presioa konstante delarik, ontziaren bolumena handiago edo txikiago egin arren ur likido gutxiago edo gehiago geratuko litzaiguke, besterik ez. Hala ere, ur guztia baporatzeko beharko den ontziaren bolumena erraz kalkula daitezke:

$$\text{Ontziaren bolumena} = \frac{nRT}{p} = \frac{(10/18) \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{(23,8/760) \text{ atm}} = 4331$$

Orohar, likidoen bapore-presioa zenbat eta altuagoa izan, likidoa gero eta hegazkorragoa dela diogu. Esate baterako, gasolina, oktanoa, ura baino hegazkorragoa dela diogu zeren bere bapore-presioa urarena baino altuagoa baita. Solidoen bapore-presioa oso baxua ohi denez, oso molekula gutxi pasatuko dira gas-egoerara, beraz, ia ez daukate usainik.

### 6.3. NAHASTEAK. DISOLUZIOAK

Naturak, likido puruak eduki baino nahasteak dauzka. Sistema bat nahastea dela esaten dugu, beren osagaiak elkarren artean barreiatuta, dispertsatuta daudenean. Nahastea sistema dispertsoa da.

Mota desberdineko nahasteak, adibidez, ondoko hauek dira:

SOLUTUA	DISOLBATZAILEA	ADIBIDEA
gas	gas	airea
gas	likido	CO <sub>2</sub> -a uretan
gas	likido	H <sub>2</sub> -a Pt-tan
likido	gas	lurrina (atmosfera)
likido	likido	etanola uretan
likido	solido	Hg-a Cu-tan
solido	gas	ikatza sugarran
solido	likido	gatza uretan
solido	solido	aleazioak

Sistema dispertsoetan, osagai bat edo gehiago, fase dispertsoa, beste osagai batetan banatuta dago edo daude, fase dispertsatzailean. Orokorki, kuantitate gutxiagoko osagaiari solutu deritzo eta besteari disolbatzaile.

Nahasteak partikulen tamainuen arabera klasifika daitezke:

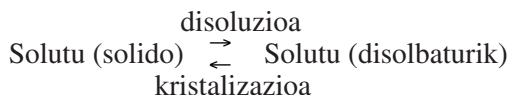
- Suspentsioak: partikulen tamainua  $10^{-5}$  cm-takoa da edo handiagoa, bere ezaugarriak hauek izanik: partikulak ikuskorak dira, ez dute iragazkirik zeharkatzen, eta dekantazioz bereizten dira.
- Koloideak: kasu honetan partikulen tamainua makromolekulen bezalakoa da, hots,  $10^{-7}$   $10^{-5}$  cm tartean daude. Partikulak ultramikroskopioz ikusten dira, eta txarto iragazten dira.



- Egiazko disoluzioak: zeintzuetan partikulen tamainua  $10^{-7}$  cm-takoa ( $10\text{\AA}$ ) edo txikiagoa den, hau da atomoen dimentsiotakoa.

Hemendik aurrera egiazko disoluzioen ezaugarriak eta propietateak aztertuko dira.

Disolbatze-prozesuan solido/solido eta likido/likidoen arteko erakartze-indarrez gain, solutu/disolbatzailearen arteko elkarrekintzak sortzen dira eta ondorioz solutua disolbatzen da. Zenbat eta disoluzioa kontzentratuagoa izan, hainbat eta solidoaren partikula gehiago (ioiak edo molekulak) egongo dira bere barnean, eta une bat lortuko da zeinean solidoaren partikulen arteko erakartze-indarrak indartsuak izango diren eta ondorioz solidoa prezipitatuko edo kristalizatuko da. Honelako disoluzio bati saturatuta dagoela esaten diogu, hau da, solutu gehiagorik disolbatzen ez duen disoluzioa; eta disolbatuta dagoen solutuaren kontzentrazio maximo honi disolbagarritasuna. Ondoko oreka dinamikoa lortzen da:



Solutua disolbatzerakoan sare kristalinoaren gainazaleko partikulak likidoaren molekulez inguratuz egongo dira (solbatazioa, alegia) eta gerotsuago hauek difunditu, barreiatu egingo dira, hots, disolbatu. Disolbatze-abiadurak, eta ez disolbagarritasunak, hiru faktorekiko menpekotasuna dauka:

\* Solidoaren zatiketa-maila

\* Agitazioa

\* Tenperatura

Lehenengo biek disolbatze-abiadura handiagotzen dute baina disolbagarritasuna aldaezina mantentzen da. Ostera, hirugarrenak abiadura eta disolbagarritasuna bera ere aldarazten ditu.

Solutua (gas, solido edo likidoa) disolbatzaile batetan disolbatzerakoan ondoko prozesua gertatzen da:



non,  $\Delta H$ -a trukaturiko beroa den; prozesua presio konstantepean gertatzen bada beroa eta entalpia-aldaketa berdinak dira (termodinamikan ikus daitekeenez).

Beraz,

$\Delta H = 0$  disoluzio ideala

$\Delta H < 0$  disoluzio exotermikoa

$\Delta H > 0$  disoluzio endotermikoa

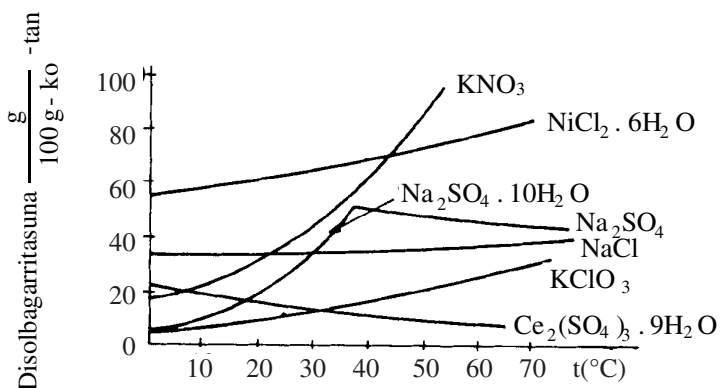
Beroa, edo entalpia, askatzen denean bigarren egoeraren eduki energetikoa (hots, disoluzioarena) lehenengoarena (hau da, solutuarena gehi disolbatzailearena)

baino txikiagoa da. Beste modu batera esanda, solutu/disolbatzailearen arteko erakartze-indarrak faboratuta daude.

Entalpia-aldaketa positiboa denean, aldaketa endotermikoan, faboratuta daude solido/solido eta likido/likidoen artekoak, hau da, ez da errazegi disolbatuko.

Entalpia-aldaketa zero denean disoluzioa ideala dela diogu.

Orohar, tenperaturak solido baten disolbagarritasuna handitzen du (kasu gehienetan baina egon badaude salbuespenak), ondoko irudian ikus daitekeenez:



Arau orokor bezala antzekoak antzekoa disolbatzen duela esan ohi da, eta, zehazkiago esanda, polarrak polarra disolbatzen du, eta noski apolarrek apolarra. Esate baterako gatza uretan disolbatzen da baina ez da oliotan disolbatuko. Horregatik gatza ez dugu zartaginara gehitzen. Gasolinak, baina ez urak, oso ondo garbitzen du alkaterna.

Liburu honetan disoluzioen kontzentrazioak definitu baino, S.I.-k gomendatutakoak erabiliko dira eta adibide batean garatuko da; demagun 2,50 g NaCl 550 g H<sub>2</sub>O-etan disolbatzen direla. Zeintzuk dira kontzentrazioak?

$$\text{NaCl - aren md - kopurua} = \frac{2,50 \text{ g}}{58,4 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0428 \text{ mol}$$

$$\text{Molalitatea} = \frac{\text{NaCl mol- kop.}}{\text{disolbatzailea (kg - tan)}} = \frac{0,0428 \text{ mol}}{0,550 \text{ kg}} = 0,0778 \text{ m}$$

$$\text{Molaritatea} = \frac{\text{NaCl mol- kop.}}{\text{disoluzioa (l - tan)}} = \frac{0,0428 \text{ mol}}{\frac{550 \text{ g}}{0,997 \text{ g ml}^{-1}} \times 10^{-3} \frac{\text{l}}{\text{ml}}} = 0,0776 \text{ M}$$

hots, disoluzio diluitutan molalitate eta molaritatearen balioak oso berdintsuak dira.

$$\text{NaCl - aren frakzio molarra} = \frac{n \text{ NaCl}}{n \text{ NaCl} + n \text{ H}_2\text{O}} = \frac{0,0428}{0,0428 + \frac{550 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}}} = 1,4 \times 10^{-3}$$

eta

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 1,4 \cdot 10^{-3}$$

Kontzentrazioaren balioak oso baxuak direnean beste unitate egokiago batzuk erabil daitezke, hala nola ppm-ak (parts per milion). Esate baterako, ur litro batetan  $5 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$  (gas bezala neurturik) disolbaturik daudela frogatuta dago, hau da:

$$\text{O}_2\text{-aren mol-kopurua} = \frac{5 \text{ ml}}{22400 \text{ ml}} = 0,00022 \text{ mol (B.N.)}$$

eta gramotan adierazita = 0,0071g

$$\begin{array}{l} \text{hots,} \qquad 1000 \text{ (g edo cm}^3\text{) ur} \text{ ----- } 0,0071 \text{ g O}_2 \\ \qquad \qquad 10^6 \text{ ----- } X \\ \qquad \qquad \text{O}_2 = 7,1 \text{ ppm izanik} \end{array}$$

#### **6.4. DISOLUZIO IDEALEN PROPIETATE KOLIGATIBOAK**

Hiru motako disoluzio idealak aztertuko dira atal honetan, solido/likido, likido/likido, eta gas/likido, alegia. Solutua disolbatzerakoan disolbatzailearen ezaugarri batzuk aldatu egiten direla esperimentalki frogatuta dago. Aldaketa hauek, disolbaturiko solutuaren kontzentrazioarekiko menpekotasuna daukatenez, propietate koligatiboen izena ematen zaie.

##### **6.4.1. Solutu ezhegazkorra likido hegazkor batetan**

Hau da, solido bat disolbatzaile batetan disolbatzen denean, disolbatzailearen bapore-presioak kontzentrazioarekiko menpekotasuna daukala esperimentalki frogatuta dago. Hala ere, kasu batzuetan menpekotasun hau modu erraz batetan azal daiteke, disoluzioaren entalpia-aldaketa zero den kasuetan, alegia. Disoluzio hauetan, disolbatzailearen bapore-presioa beraren frakzio molarrarekiko proportzionala da, ondoko ekuazioan adierazten denez:

$$P_{\text{disoluzioa}} = P_{\text{disolbatzailea}} + P_{\text{solutu}} = p_1 = p_1^{\circ} x_1 = p_1^{\circ} \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)$$

eta goiko ekuazio hori, Raoult-en legea (1887an) izenarekin ezaguna da. Disoluzioak, likido bezala, egiten duen presioa disolbatzaileak egiten duena izango da, solutuaren bapore-presioa arbuigarria delarik (ezhegazkorra). Eta disoluzio horretan disolbatzaileak egiten duen presioa zera izango da: disolbatzaile puruaren bapore-presioa bider beraren frakzio molarra.

Goiko ekuazioa betetzen duten disoluzioei ideal deitzen zaie, Raoult-en legea betetzen dutelako. Disolbatzailearen bapore-presioaren beharapena definitzen badugu:

$$\Delta p = p_1^{\circ} - p_1$$

hau da, disolbatzaile puruaren bapore-presioa ( $p_1^{\circ}$ ) ken disoluzio horretan disolbatzaileak egiten duen presioa ( $p_1$ )

$$\Delta p = p_1^{\circ} - p_1^{\circ} x_1 = (1 - x_1) p_1^{\circ} = p_1^{\circ} x_2$$

disolbatzailearen bapore-presioaren beharapena solutuaren kontzentrazioarekiko proportzionala da, eta hain zuzen ere propietate hau solutuaren masa molarra ezagutzeko erabil daiteke, ondoko ekuazioan ikusten denez:

$$\Delta p = p_1^{\circ} - p_1 = x_2 = p_1^{\circ} \left( \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = p_1^{\circ} \left( \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} \right)$$

non,  $M_2$  (solutuaren masa molarra) izan ezik beste faktore guztiak  $w_2$ ,  $w_1$  (disoluzio horretako solutu eta disolbatzailearen gramoak hurrenez hurren)  $M_1$  (disolbatzailearen masa molarra) eta  $p_1^{\circ}$  (disolbatzailearen bapore-presioa) jakinak diren. Esperimentalki egindako neurketa baten adibidea garatuko da: 114 g sukrosa 1000 g uretan 20°C-tan disolbatzen direnean, bapore-presioaren beharapena 0,11 mm Hg-koa dela determinatu izan da. Zein da sukrosaren masa molarra?

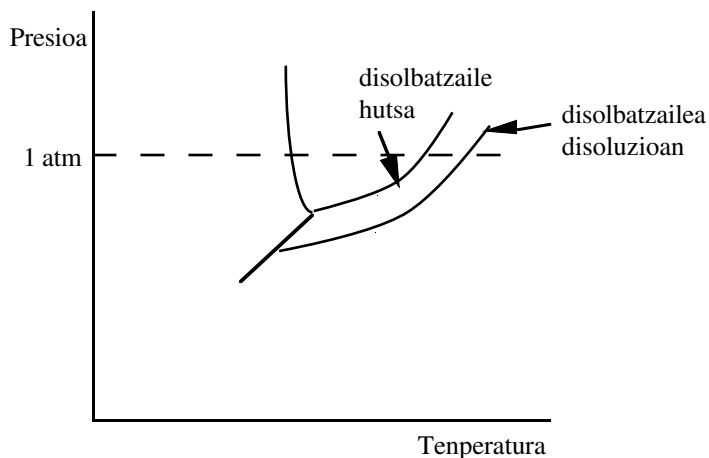
$$\Delta p = p_1^{\circ} \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$0,11 \text{ mm Hg} = 17,54 \text{ mm Hg} \left( \frac{\frac{114}{M_2}}{\frac{114}{M_2} + \frac{1000}{18}} \right) \Rightarrow M_2 = 325 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

eta dakigunez, sukrosa  $C_{12}H_{22}O_{11}$ -a da bere masa molarra 342  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  izanik.

Aipatu denez, solutua disolbatuz gero, disoluzioaren bapore-presioa, hau da, disoluzio horretan disolbatzaileak egiten duen bapore-presioa, disolbatzaile hutsarena baino zertxobait baxuagoa da, diferentzia hau gero eta nabarmenagoa

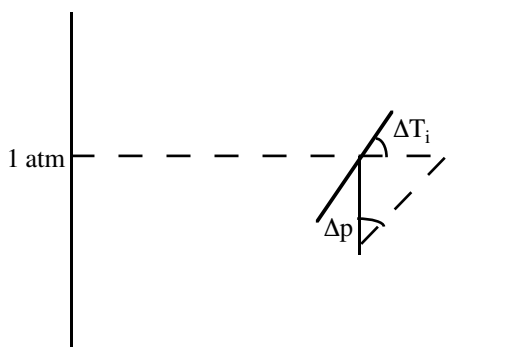
izanik presioa eta tenperatura altuagoak diren heinean, ondoko irudian ikus daitekeenez:



Disoluzioaren bapore-presioaren kurbak, disolbatzaile hutsarena gurutzatzen duenean disoluzioaren izozte-puntu normala ematen digu. Tenperatura horretan disolbatzailea solidifikatuta agertuko da disoluzioan.

Azpimarratu behar dugu propietate koligatibo hauek disolbatzaile puruaren ezaugarri batzuk aldatzen dituztela, hau da, disoluzioaren disolbatzailearen irakite-tenperatura normala eta izozketarena altuago eta baxuagoak direla disolbatzaile puruaren balioekin konparatuz.

Zein da orduan solutuak eragindako aldaketa? Lehen irudikaturiko bapore-presioaren beherapena 1 atm-ko aldean anpliatzen badugu, ondoko irudi hau lor genezake:



Kurbaren AB zatia makurturik egon baido, lerro zuzena dela kontsidera daiteke (hortarako zatiek txikiak izan behar dute, hots, diferentzialak). Orduan:

$$\tan \alpha = \frac{\Delta p}{\Delta T_i} \quad \text{edo} \quad \Delta T_i \propto \Delta p$$

hau da, lerro zuzen horren maldak irakite-tenperaturaren eta bapore-presioaren arteko erlazioa ematen digu. Bapore-presioaren beherapena solutuaren frakzio molarrekiko proportzionala denez, zera daukagu:

$$\Delta p \propto x_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta T_i \propto x_2$$

Demagun proportzio-konstantea  $K'_b$  dela:

$$\Delta T_i = K'_b x_2 = K'_b \left( \frac{n_2}{n_2 + n_1} \right)$$

Disoluzioa ideala dela gogoratzerakoan, disoluzioa diluitua dela ondorioztatzen da, hau da,  $n_2 \ll n_1$  eta ondoko hurbilketa matematikoa egin daiteke:

$$\frac{n_2}{n_2 + n_1} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$\Delta T_i = K'_b \left( \frac{w_2 / M_2}{w_1 / M_1} \right)$$

Disoluzio idealetan  $K'_b$  delakoak, disolbatzailearen izaerarekiko soilik dauka menpekotasuna. Disolbatzailearen masa molarra konstante eta jakina denez, beste konstante berri bat defini dezakegu:

$$1000 K_b = K'_b M_1$$

eta balio hauek ordezkatzean zera lortzen da:

$$\Delta T_i = K_b \left( \frac{w_2 / M_2}{w_1 / 1000} \right) = K_b \cdot m$$

m, molalitatea delarik.

$K_b$  konstante ebulioskopiko molala deitzen da, eta disolbatzailearen ezaugarri bat da, ondoko taulan ikus daitekeenez. Zehazki frogatu denez, disolbatzaile batetan solutu solidoa disolbatzeagatik disolbatzailearen irakite-tenperatura normala igo egiten da.

Disolbatzailea	Irakite-puntua (°C)	$K_b$	Fusio-puntua (°C)	$k_f$
CH <sub>3</sub> -COOH	118,1	2,93	17	3,9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,2	2,53	5,4	5,12
CHCl <sub>3</sub>	61,2	3,63	—	—
Naftaleno	—	—	80	6,
H <sub>2</sub> O	100	0,51	0	1,86

Metodo honen bidez, solutu baten masa molar ez-jakina kalkula daiteke. Horretarako solutuaren kantitate jakina ( $w_2$  g) disolbatzailearen beste kantitate jakin batetan ( $w_1$  g) disolbatzen da, eta disoluzioaren irakite-tenperatura neurtzen da.

Argudio berdina erabiliz disoluzioaren disolbatzailearen izozte-tenperaturaren beharpena edo fusioarena kalkula daiteke, zeren

$\Delta p \propto x_2$  eta honen ondorioz

$\Delta T_f \propto x_2$  baita

Proporzioanaltasun-konstanteari  $K_f'$  deitzen badiogu:

$$\Delta T_f = K_f' x_2$$

eta disoluzio diluituak direla etabar kontutan hartuz, zera ondorioztatzen da:

$$\Delta T_f = K_f m$$

Solutuaren pisu molekular ez-ezagunak erraz determina daitezke propietate koligatiboetan oinarrituta. Disolbatzailearen bapore-presioaren beharpenak solutuaren pisu molarrarekiko menpekotasuna dauka. Dena dela,  $\Delta p$  hauek oso txikiak izan ohi dira disoluzio diluituetan (disoluzio idealak izateko baldintza) eta honek errore erlatibo handiak dakarzkigu; ehuneko bosta baino handiagoa izan ohi denez, prozedura hau ez da gomendagarria.

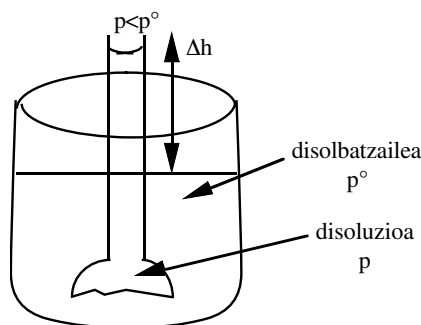
Gaur egungo laborategiko tresnekin 0,0001 graduko tenperatura-aldaketa txikiak neurtzea nahiko erraz egin daitezke, hau da

$$\Delta T = K \cdot m \quad \Delta T = 0,0001 \text{ gradu}$$

eta ondorioz disoluzio diluituak aldaketa hauek sortzeko gauza direla ikus daiteke.

Ahal den neurrian, irakite-tenperaturaren aldaketak neurtu baino, fusio-tenperaturarenak neurtuko dira arrazoi desberdinez: solutu batzu, hala nola proteinak, termolabilak dira, hots, tenperatura altuetan ( $37^\circ\text{C}$ -tik gorakoak) deskonposatzen dira. Gainera, konstante krioskopikoa, ebuiloskopikoa baino bi edo hiru aldiz handiago izaten da, aurreko taulan ikus daitekeenez, beraz tenperatura-aldaketa bi edo hiru aldiz handiago izango litzateke, eta ondorioz errore erlatiboa txikiagotu.

Solutu biokimiko batzuk uretan oso disolbagaitzak dira, orduan disolbatzaile organikoa aukeratu behar da, zeinak  $K_f$  handia duen. Dena dela, proteinak etabarrak makromolekulak direnez, beraien  $P_m = 500.000 \text{ g mol}^{-1}$ -takoa izan ohi da, eta honek eragindako tenperatura-aldaketa  $10^{-5}$  gradukoa izango da (gramo bat solutu disolbatzaile litro batetan), ia neurtezina. Are gehiago, edozein ezpurutasun ezorganikok emango luke  $\Delta T$  handiagoa, zeren ezpurutasunaren pisu molekularrak askoz txikiagoak baitira.



Bapore-presioaren beherapenarekin erlazionatuta dagoen beste fenomeno bat azalduko da orain, presio osmotikoarena alegia. Mintza erdiiragazkorrez banaturiko disoluzioa eta disolbatzailea batera jartzen direnean presio osmotikoa sortzen dela behatzen da, hain zuzen disoluzioaren meniskoa  $\Delta h$  batetan igota dagoelako, zeinak presio hidrostatikoa eragiten duen, ondoko irudian ikus daitekeenez.

Lehenik eta behin, presio osmotikoa guztiz termino erlatiboa dela azpimarratuko da, hau da, disoluzioak disolbatzailearekiko daukan “minuspresioa”. Disoluzioa idealtzat jotzen da, Raoult-en legea betetzen bada (hau da, oso diluitua bada edo  $\Delta H=0$ ) eta ondorioz, disoluzioaren bapore-presioa disolbatzailearena baino zertxobait baxuagoa da. Baina bere inguruan dagoen disolbatzaile puruaren presioa handiago denez, presio-diferentzia erlatibo hau sortzen da, eta presioa berdintzeko nahian disolbatzailea mintzan zehar disoluziora pasatzen da. Horregatik altuera-diferentzia. Presio-diferentzia modu kualitatibo batetan erabili dugu aproposa, grafikoa baita, baina potentzial kimikoaren diferentzia da benetako arrazoia, azken honek Gibbs-en energia moleko izanik. Beste modu batetan esanda, disolbatzailearen potentzial kimikoa ez da berdina disoluzioan edo disolbatzaile puruan.

Presio osmotiko hau, esperimentalki ondoko ekuazioaren bidez azal daitekeela frogatuta dago:

$$\pi = cRT$$

non,  $\pi$  presio osmotikoa,  $R$  gasen konstantea,  $c$  solutuaren kontzentrazioa eta  $T$  temperatura absolutua, diren. Hau da,  $R= 0,082 \text{ atm.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $c: \text{mol.l}^{-1}$  eta  $T$  kelvinetan badaude,  $\pi$  atmosferatan kalkulatzen da.

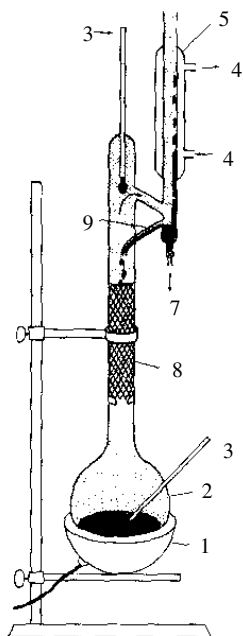
Propietate honek izugarriko garrantzia dauka bizidun guztietan, zeren izatez gorputzak, arbolak, landareak sistema kimiko-fisiko korapilotsuak besterik ez baitira. Molekulak egituratzen dira, hezurak, kartilagoak, nerbioak, eratzeko eta fluidoak hala nola odola, linfa..., zeinak uretan disolbatutako ioi, molekulak baitira. Protoplasma, gatz ezorganikoez, aminoazidoez eta azukre arruntez osaturiko disoluzio bat da, zeinak proteinen nahaste koloidala daukan. Guzti honi lege kimiko-fisiko-biologikoak aplikatu diezazkiokegu. Osmosiak, zelularen mintzan zehar disolbatzailearen molekulak garraiatzen ditu, hau da elikagaiak distribuitzen ditu kontzentrazioaren arabera.

Farmakoa injektatu nahi denean, disoluzio salino fisiologiko batetan disolbatutako egon behar du (odolak daukan kontzentrazio ioniko adinekotan) hota, disoluzioak isotonikoa izan behar du presio osmotikoaren ondorioak ekiditeko,



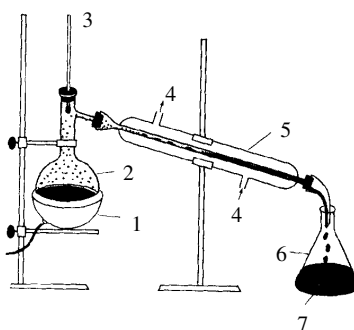
zeren bestela zelulak lehertu edo amildu baitaitezke, farmakoaren disoluzioaren kontzentrazioa odolarena baino txikiagoa edo handiagoa balitz, hurrenez hurren.

Itsasoan disolbaturiko ioien kontzentrazioa eta bizidunen fluidoetan dagoena berdintsua izateak harrigarria dirudi (agian ez, biziaren sorrera kimikoa kontutan hartzen bada). Horrela  $\text{Na}^+$  eta  $\text{Cl}^-$  ioiak ugarienak dira, eta  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  eta  $\text{Mg}^{2+}$  beti daude ere, beraien kontzentrazioak aldakorra direlarik.



Distilazio zatikatua

1. Berogailua
2. Distilazio-matrazea
3. Termometroa
4.  $\text{H}_2\text{O}$
5. Errefrigeratzailea (hozkailea)



Distilazio arrunta

6. Biltze-matrazea
7. Distilatua
8. Zutabe betegarria
9. Errefluxu-hodia

#### 6.4.2. Bi osagai hegazkorren disoluzioa

Bero-trukaketarik gabe bi likido hegazkor nahasten direnean, hau da, disoluzioa ideala osatuz, Raoult-en legea beteko da kontzentrazio guztietan.

Disoluzioaren bapere-presioa zera izango da:

$$p_{\text{disoluzioa}} = \sum p_i = p_1 + p_2 = p_1^{\circ}x_1 + p_2^{\circ}x_2$$

Disoluzioak jasaten duen presioa, Dalton-en legearen arabera, presio partzialen batuketa izango da; eta osagai bakoitzak egiten duen presio partziala, Raoult-en legearen arabera, likido puruaren bapore-presioa bider disolbatutako frakzio molarra izango da.

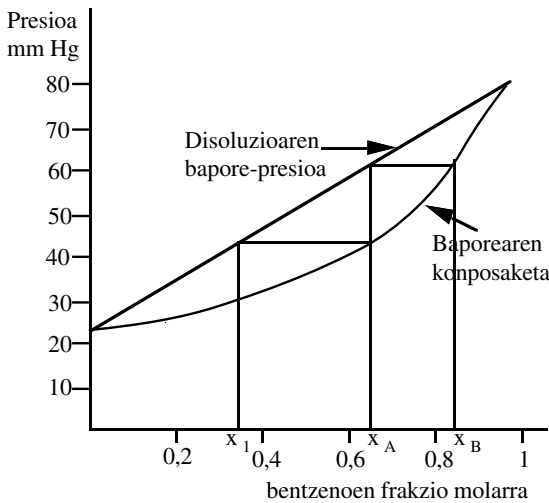
Dakigunez  $\sum x_i = 1$ , hau da,  $x_1 + x_2 = 1$  eta ordezkatzuz:

$$p_{\text{disoluzioa}} = p_1^{\circ} x_1 + p_2^{\circ} (1 - x_1) = p_1^{\circ} x_1 + p_2^{\circ} - p_2^{\circ} x_1 = p_2^{\circ} + (p_1^{\circ} - p_2^{\circ}) x_1$$

hain zuzen ere, lerro zuzen baten ekuazioa dena.

Bentzenoz eta toluenoz osatutako nahaste edo disoluzio idealaren adibidea garatuko da, 20°C-tan. Dakigunez, likido puru bien bapore-presioak temperatura horretan hauek dira:

$$p_{\text{bentz}}^{\circ} = 75 \text{ mm Hg} \quad p_{\text{tolue}}^{\circ} = 22 \text{ mm Hg}.$$



Ondoko irudi honetan disoluzioaren bapore-presioak kontzentrazioarekiko daukan menpekotasuna irudikatuta dago. Ikus daitekeenez, bion arteko erlazioa lineala da.

Oso garrantzi handia dauka baporearen eta disoluzioaren konposizioak, biak frakzio molarretan adierazita, desberdinak direla ohartzeak, zeren gas-fasean (baporean) dagoen osagai baten frakzio molarra zera izango baita Dalton-en teoriaren arabera:

$$y_i = p_i / p_{\text{totala}} = p_i^{\circ} x_i / \sum p_i^{\circ} x_i$$

Goiko balio  $y_i$  honek,  $i$  osagaiak baporean daukan frakzio molarra adierazten du, disolbatuta dagoen frakzio molarra  $x_i$  denean. Adibidez, lehen aipaturiko disoluzio ideal horretan, bentzenoaren frakzio molarra 0,33 dela suposatuko dugu, eta disoluzio horrekin orekaturiko baporearen konposizioa kalkulatu dugu:

$$x_{\text{bentz}} = 0,33 \quad \text{beraz} \quad x_{\text{tolue}} = 0,67$$

$$\text{eta} \quad p_{\text{disoluzio}}^{\circ} = 0,33 \cdot 75 \text{ mm Hg} + 0,67 \cdot 22 \text{ mm Hg} = 40 \text{ mm Hg}$$

$$\begin{aligned} \text{eta} \quad y_{\text{bentz}} &= p_{\text{bentz}} / p_{\text{totala}} = p_{\text{bentz}} / p_{\text{disoluzio}}^{\circ} = \\ &= 0,33 \cdot 75 \text{ mm Hg} / 40 \text{ mm Hg} = 0,63 \quad (\%63) \end{aligned}$$

$$\text{ondorioz} \quad y_{\text{tolue}} = 1 - y_{\text{bentz}} = 0,37 \quad (\%37)$$

Aurrera segi baino lehen, aspektu kualitatibo bat azpimarratuko da, hain zuzen ere bentzenoak toluenoak baino bapore-presioa altuago dauka, beraz, bentzenoa errazago ebaporatuko da.

Orohar, likidoaren eta disoluzioarekin orekatuta dagoen baporearen konposizioa desberdinak izango dira, eta baporea hegazkorrago den osagaiarekin aberastuko da. Azken finean, bapore-presioa gas-fasera pasatzeko neurgailutzat kontsidera daiteke. Aurreko irudian disoluzioarekin orekaruriko baporearen konposaketa marraturik dago. Disoluzioaren konposizioa  $x_A$  denean, disoluzioaren bapore-presioa  $p_A$  izango da, eta honekin orekaturik dagoen baporearen konposizioa lerro horizontala eta kurbaren arteko gurutze-puntuari dagokiona da, hain zuzen,  $x_B$ -ri.

Orain arte komentaturiko puntu hauetan oinarrituz, likidoak nahaste batetik nola bana daitezkeen ondoriozta dezakegu, baporea kondentsatuz alegia. Prozedura hau ondoko adibidearekin garatuko da:

Disoluzioko bentzenoaren frakzio molarra 0,33 denean, konposaketa %33koa alegia, baporearen konposaketa 0,63 edo %63koa izan da. Demagun bapore hau kondentsatu egiten dela, hau da, tenperatura konstante mantenduz, likido egoerara pasarazten dela. Honek esan nahi du disoluzioko bentzenoaren frakzio molarra 0,63koa dela:

$$x_{\text{bentz}} = 0,63 \quad \text{eta beraz} \quad x_{\text{tolue}} = 0,37$$

$$\text{eta} \quad p_{\text{disoluzio}} = 0,63 \cdot 75 + 0,37 \cdot 22 \text{ mm Hg} = 55 \text{ mm Hg}$$

eta baporeren konposizioa:

$$y_{\text{bentz}} = p_{\text{bentz}} / p_{\text{disoluzio}} = 0,63 \cdot 75 \text{ mm Hg} / 55 \text{ mm Hg} = 0,85 \quad (\%85)$$

$$\text{beraz, } y_{\text{tolue}} = 1 - 0,85 = 0,15 \quad (\%15)$$

Orduan, bigarren baporizazio honek bentzeno gehiago sartuko du baporean. Prozedura hau errepikatuko bagenu, hau da, disoluzioarekin orekaturiko baporea berriz kondentsatu eta bere baporearekin orekatu, konturatuko ginatke ezen seigarrenean baporearen konposizioan bentzeno hutsa lortuko genukeela, hau da, disoluzio batetik osagaiak bereiztu ahal izango ditugu prozedura fisiko bat erabiliz.

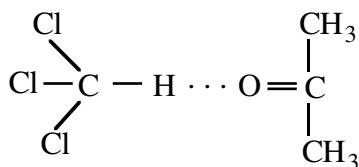
Prozedura honi distilazio isotermikoa deritzo, eta laborategi zein industrietan erabiltzen diren distilazioak bezalakoa da. Azken hauetan tenperatura konstante mantendu baino, presio konstantepean egin ohi dira.

217 orrialdeko irudietan distilazio arrunt baten zein frakzionatu baten eskemak ikus daitezke. Distilazio arrunt batetan likidoa irakinarazi arte berotu egiten da distilazio-matrazean, eta baporea kondentsatu egiten da errefrigeratzailearekin, distilatutako tantak batuz. Distilazio arrunt hau, likido batek bere baitan disolbatuta dauzkan ezpurutasun solidoak kentzeko egokia suertatzen da, hau da, txorrotako urari disolbaturiko karbonatoak edota sodio kloruroa kentzeko eta, beraz, ur distilatua lortzeko erabili ohi da. Edota bi likidoez osaturiko disoluzio batetik likido puruak lortzeko, baldin likidoen irakite-tenperaturek 70-80 °C-tako aldea badaukate. Likidoen irakite-tenperatura antzekoak badira, distilazio arrunt baten bidez ezingo dira ondo bereiztu, eta behin eta berriro errepikatu beharko genituzke distilazioak; edota distilazio frakzionatuaren teknika erabili.

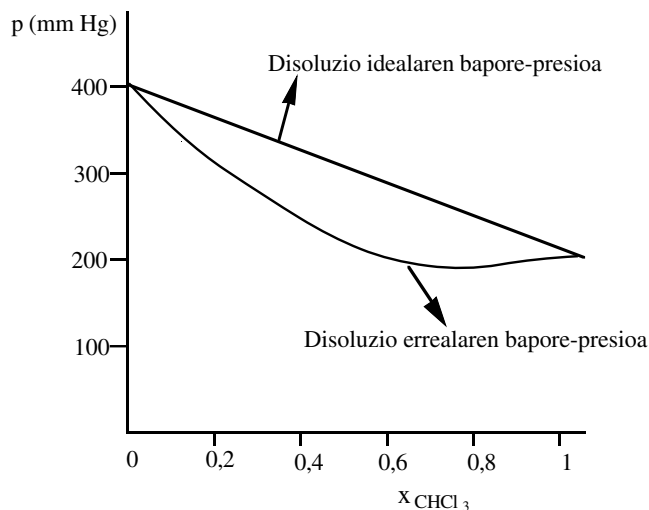
Distilazio frakzionatua eta arrunta, funtsean, oso antzekoak dira. Distilazio-matrazean beroturiko likidoaren baporea distilazio-zutabe batean zehar igo egiten da, non gainazal hotzarekin kontaktuan jartzerakoan baporea kondentsatu egiten den, eta kondentsatutakoa grabitatez beheruntz joan beharko litzatekeen. Dena dela, behetik gora datorren baporeak berriz beroa ematen dio eta baporeak berriz gora egingo du beste likido/bapore oreka berri bat leku hotz batetan lortu arte. Ikus daitekeenez, zutabeen zehar likido/bapore oreka hau hainbat aldiz errepikatu egiten da, bakoitzak distilazio arrun bati dagokion banaketa sortarazten duelarik. Zutabea zeharkatu eta gero baporea kondentsatu egiten da errefrigeratzaile baten bidez eta distilatutakoa batu egiten da. Erraz ondoriozta daitekeenez, batzen diren leheneko tantak likido hegazkorrenee dagozkie, eta gero besteak. Modu honetan distilatzen dugu petrolioa (etabar).

Esan dugunez, disoluzio-prozesuan beroa zurgatu edo askatu egiten denean disoluzioa ez da ideala izango, erreala baizik, eta azken hauek ez dute Raoult-en legea betetzen, hots, bapore-presioak kontzentrazioarekiko daukan menpekotasuna korapilotsua da. Hala ere, bi jokoera orokor desberdin behatzen dira: exotermikoak eta endotermikoak.

Disoluzioa eratzerakoan beroa askatzen bada, hau da exotermikoa bada, disoluzioko osagaien eduki energetikoa, puruen batuketarena baino baxuagoa da. Honelako efektu hau, molekula desberdinen arteko erakartze-indarak molekula berdinen artekoa baino intentsuagoak direnean igartzen da, hidrogeno-zubiak direla medio, esate baterako. Adibidez, kloroformoa (triklorometanoa) eta azetona batera disolbatzen direnean, H- eta O-aren arteko lotura berezi hori sortzen da (ikus ondoko irudia), zeina likido puru batek ezin duen eratu.



Logikoki, bi likido hauek nahasterakoan energia-maila baxuagoa lortzen dute, eta ondorioz disoluzioaren bapore-presioa Raoult-en legearena baino baxuagoa izango da ere, ondoko irudian ikus daitekeenez.



Kurba bakoitzeko muturrean soberan dagoen osagaia gutxi desbideratzen da idealtasunetik, hots, osagai nagusiari disolbatzailea baderitzogu disolbatzaileak ia beti Raoult-en legea beteko du disoluzio diluituetan, noski .

Disoluzio-prozesua endotermikoa bada osagaien eduki energetikoa altuagoa da disoluzioan, bakoitzak bere aldetikoan baino. Hau da, osagai bakoitzak disoluziotik irteteko jokabide handia izango du, eta ondorioz disoluzioaren bapore-presioa Raoult-en legearena baino altuagoa izango da. Horrela gertatzen da likido apolarrek polarrekin nahasten direnean zeren bakoitzak bestea “bartzertzen” baitu.

Atal hau bukatzeko beste efektu bat aipatu behar da. Esan dugunez, disoluzio idealetan disoluzioarekin orekan dagoen baporearen konposaketa, hegazkorragoa den osagaiez aberasten da. Disoluzio ez-idealetan ezin da arau hau zuzenki aplikatu azeotropoak eratu ahal direlarik. Esate baterako  $\text{CS}_2$ -z eta  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ -z osaturiko disoluzioak ez dira idealak, eta disoluzioko  $\text{CS}_2$ -ren frakzio molarra 0,65 baino haundiagoa denean, baporeak likidoak baino  $\text{CS}_2$  gutxiago dauka, nahiz  $\text{CS}_2$  purua azetona baino hegazkorragoa izan. Are gehiago,  $\text{CS}_2$ -ren disoluzioko frakzio molarra 0,65 denean, bere baporeko frakzio molarra 0,65 da ere, hots, bapore eta likidoaren konposizioa berdina da. Likido puru bezala konportatzen da.

Azeotropeen ezaugarria hori da espreski, disoluzio eta baporeko konposaketa berdina izatearena alegia, eta likido puru balitz bezala konportatzen da, ezin da distilazior bereiztu. Beste adibide aipagarria  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ -ena izan daiteke; etanolaren disoluzioko konposaketa 0,96 denean azeotropoa eratzen da eta baporearen konposaketa berdina izango da. Ezin dira etanola eta ura distilazior bereiztu eta horregatik erosten dugu  $96^\circ$ -tako alkohola.

### 6.4.3. Gasak likidotan

Gasak likido guztietan disolbatzen dira, beraien disolbagarritasuna txikia ala handia izan arren. Normalki, gas bat likido batetan disolbatzerakoan gasaren disolbagarritasuna bere presio partzialaren arabera izaten da (Henry-ren legea). Hau da:

$$\text{Kontzentrazioa} = K \cdot p_{\text{partziala}}$$

Orokorki, gasen disolbagarritasuna disolbagarritasun-koefizienteaz adierazten da, azken hau disolbatzailean disolbaturiko gas-kantitatea da gasaren presio partziala 1 atm delarik. Disolbagarritasuna adierazteko  $p$  eta  $T$  adierazi behar dira, ondoko taulan ikus daitekeenez:

GASA	Disolbag. (g/100g H <sub>2</sub> O) 0°C-tan	Disolbag. (g/100g H <sub>2</sub> O) ≠ 0°C
Amoniakoa, NH <sub>3</sub>		
NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	89,5	7,4 (100)
Karbono dioxidoa, CO <sub>2</sub>		
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ⇌ H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,3346	5,76.10 <sup>-2</sup> (60)
Hidrogenoa, H <sub>2</sub>	1,9210 <sup>-4</sup>	7,9.10 <sup>-5</sup> (80)
Oxigenoa, O <sub>2</sub>	6,9410 <sup>-3</sup>	1,38.10 <sup>-3</sup> (80)
Nitrogenoa, N <sub>2</sub>	2,9410 <sup>-3</sup>	6,60.10 <sup>-4</sup> (80)

Disolbagarritasun-balioak gasaren presio partziala 1 atm delarik neurtuak izan dira.

Orohar, zenbat eta temperatura altuagoa izan, gasaren disolbagarritasuna gero eta txikiagoa da. Zentral termikoen inguruko ura berotuta egon ohi da errefrigeratzeko prozesuak direla medio, eta uretan disolbaturiko oxigenoa ur hotzetan dagoena baino baxuagoa da, beraz arrainak sarritan hiltzen dira. Alde honetatik ikusita ur bero hauek poluitutzat jo daitezke.

Zer esanik ez, gasaren izaerak eragina duela disolbagarritasunean; esate baterako, uretan disolbatzerakoan ionizatzen diren gasen disolbagarritasuna, hala amoniakoa nola hidrogeno kloruroa, askoz handiagoa da molekula-eran disolbatzen diren gasen disolbagarritasunarekin konparatuz.

Lurrinetan disolbatzen diren azidoak euriarekin batera lurreratzerakoan euri azidoa sortzen dute, batez ere sufre oxidoeak.

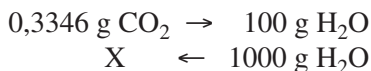
Karbono dioxidoa uretan disolbatzen da, eta bertan gertatzen den ionizazio-prozesuari esker ura azidifikatu egiten da. Dakigunez ur hutsa, hau da, bere baitan disolbaturik deus ere ez daukana, ur neutroa da, bere pH-a zazpi baita. Laborategietan distilatutako ur berrien pH-a zazpi izan ohi da. Ur hauxe egun batetik bestera, denboraren poderioz, atmosferan dagoen gasak bere baitan disolbatzen hasiko da. Atmosferako %80a nitrogenoa dugu, beste %19,5 bat oxigenoa eta beste %0,04a karbono dioxidoa. Beraz, ondoko kalkulu simple hauekin ur naturalen pH-ak kalkula ditzakegu, noski, ur naturala, bere baitan

atmosfera gasak besterik disolbatuta ez daukanari deitua.

Atmosfera  $\text{CO}_2$ -aren presio partziala  $= p \cdot x_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm} \cdot 0,04 \times 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ .

Beste alde batetik, uretan disolbaturiko  $\text{CO}_2$ -aren kantitatea:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  g  $\text{CO}_2/100 \text{ g H}_2\text{O} = 0,3346$   $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$  denean, eta tenperatura  $0^\circ\text{C}$ -tan, noski. Hala ere, disolbagarratasuna laborategiko tenperaturan antzekoa izan daitekeela suposa dezakegu. Beraz, 0,3346 g  $\text{CO}_2$  disolbatuko dira 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ -tan baldin  $\text{CO}_2$ -aren presio partziala 1 atm bada. Datu hauekin karbono dioxidoaren molaritatea lor daiteke:



$X = 3,346 \text{ g CO}_2 / 1 \text{ l H}_2\text{O}$  edo  $3,3346 \text{ g} / 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  izango ditugu ur litro batetan, azken hauxe molaritatea izanik  $M = 7,60 \cdot 10^{-2}$ .

$$\begin{array}{rcl} p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm} & \rightarrow & M = 7,60 \cdot 10^{-2} \\ 4 \cdot 10^{-4} \text{ atm} & \rightarrow & X \end{array} \quad X = 3,04 \cdot 10^{-5} \text{ M delarik.}$$

Hau da uretan disolbaturiko karbono dioxidoaren kontzentrazio molarra atmosfera baldintzetan. Beraz, disolbaturiko apur hau azido karboniko bihurtuko dela eta azido honen lehenengo disoziazio-konstantea ( $K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$ ) soilik kontutan hartuz bigarrena ( $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$ ) lehenengoarekin konparatuz askoz txikitxoagoa baita, zera izango dugu:

$$\text{pH} = 5,7$$

## 6.5. BI LIKIDO NAHASTEZINETAN SOLUTU BAT DISOLBATUZ

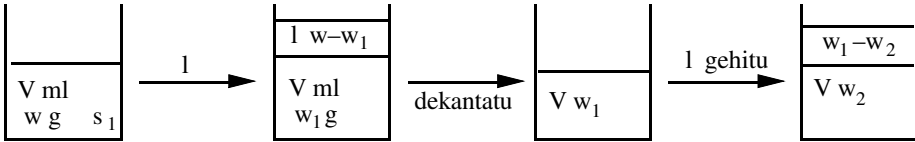
Solutu bat bi likido nahastezinetan disolbatzerakoan, solutuaren kontzentrazioen arteko erlazioa konstantea da, tenperatura konstante mantenduz, noski, eta erlazio hau disolbagarratasunen erlazioa izango da. Honi distribuzioaren edo banaketaren legea deritzo eta batzuetan Nernst-en ekuazioa. Lege hau, beti bezala, disoluzio diluitutan betetzen da, eta espresioa ondoko hau da:

$$K_D = c_1/c_2 = s_1/s_2$$

non  $c_1$ ,  $c_2$  eta  $s_1$ ,  $s_2$  solutuaren kontzentrazioak eta disolbagarratasunak bi disolbatzailetan diren.

Lege hau oso erabilia da disolbatzaile batetik solutua estraitu edo erazi nahi denean, esate baterako  $\text{I}_2$ -a itsasotik edo esentzi olioak landaretatik. Horretarako nahastezina den bigarren disolbatzaile bat gehitzen da, zeinean solutuaren

disolbagarritasuna handiagoa den, eta irabiatu ondoren fase bi azalduko dira. Era horretan, adibidez, uretan disolbatutako  $I_2$ -a atera daiteke behin  $CCl_4$ -a bota ondoren. Modu praktikoa batetan aztertuko dugu hau:



Demagun solutuaren  $w$  gramo lehenengo ( $s_1$ ) disolbatzailearen  $V$  ml-tan disolbatutako daudela. Bigarren disolbatzailearen  $l$  ml-ak gehitzen ditugu eta bi faseetan banatu ondoren  $w_1$  g solutu geratzen dira lehenengo disolbatzailean. Orduan:

$$K_D = \frac{c_1}{c_2} = \frac{w_1 / V}{w - w_1 / l} \Rightarrow \frac{K_D(w - w_1)}{l} = \frac{w_1}{V} \quad K_D w - K_D w_1 = \frac{l}{V} - w_1$$

$$K_D \cdot w = w_1 \left( \frac{1}{V} + K_D \right)$$

eta  $w_1 = \frac{K_D \cdot w}{\frac{1}{V} + K_D}$  eta ekuazioa berrordenatuz

$$w_1 = w \left( \frac{v \cdot K_D}{1 + v \cdot K_D} \right)$$

Dekantazioaren bidez bi fase desberdin banatzen baditugu, bigarren disolbatzailea lurrinduz gero  $w_1$  gramo solutu lor ditzakegu.

Demagun orain bigarren ekstrakzioa egiteko  $l$  ml-ak gehitzen direla;  $s_1$  disolbatzailean  $w_2$  g geratuko dira eta bigarren disolbatzailean  $w_1 - w_2$  g solutu egongo dira. Hau da:

$$K_D = \frac{w_2 / V}{w_1 - w_2 / l} \quad \frac{K_D w_1 - K_D w_2}{l} = \frac{w_2}{V} \quad K_D w_1 = \frac{l w_2}{V} + K_D w_2$$

eta  $w_1$  goiko espezioaz ordezkatzuz

$$K_D \cdot w \left( \frac{v \cdot K_D}{1 + v \cdot K_D} \right) = \frac{l w_2}{V} + K_D w_2 = \left( \frac{1}{V} + K_D \right) w_2$$

$$w_2 = K_D w \left( \frac{v \cdot K_D}{1 + v \cdot K_D} \right) \left( \frac{v \cdot K_D}{1 + v \cdot K_D} \right) = w \left( \frac{v \cdot K_D}{1 + v \cdot K_D} \right)^2$$



eta orohar estrakzio hau n aldiz errepikatzen bada zera lor daiteke:

$$w_n = w \left( \frac{v \cdot K_D}{1 + v \cdot K_D} \right)^n \quad \text{eta} \quad \frac{v \cdot K_D}{1 + v \cdot K_D} < 1$$

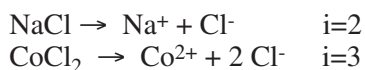
denez, zenbat eta gehiagotan errepikatu, hau da, n handiagoa izan, gero eta  $w_n$  txikiago izango da.

## 6.6. ELEKTROLITOEN PROPIETATE KOLIGATIBOAK

Orain arte aztertutako propietate koligatiboek, solutuaren kontzentrazioa-rekiko menpekotasuna daukate, hau da, solutuaren partikula-kopuruarekiko, eta inplizituki solutua molekularra dela onartu da, hau da, solutua disolbatzerakoan molekula-eran geratzen dela. Egon badaude beste substantzia batzuk, elektrolitoak deritzenak, uretan disolbatzerakoan beraien molekulak edo partikulak “apurtu” egiten direla. Ondorioz, disoluzioan estekiometriak aurratsen duena baino partikula gehiago daude. Are gehiago, ur-disoluzioak korrante elektrikoa garraiatzen du eta disoluzio hauen izaera, teoria ionikoak azaltzen du. Gatzak zein azido edo base sendoak uretan disoziatzen dira eta disoluzio hauen propietate koligatiboak azaltzeko faktore batez biderkatu behar zela proposatu zuen Van't Hoff-ek:

$$\Delta T_b = i \cdot K_b \cdot m \quad \Delta T_f = i \cdot K_f \cdot m \quad \pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

non, disoluzio oso diluitutan  $i$  faktore hau eta disoziatutako partikula-kopurua berdintzen diren. Hots,



Propietate hauetan oinarriturik disoziazio-gradua eta aktibitate-koefizienteak kalkula daitezke, geroago ikusiko denez.

### 6.6.1. Konduktibitate ionikoa

Elektrizitateari buruzko ikerketak 1800. inguruan hasi ziren, hain zuzen ere materia eta elektrizitatearen arteko erlazioaz 1830.ean Faraday-k egindako saioekin, Faraday-ren legea izenarekin ezagutzen dena: 1- Elektrodo batetan askatzen den substantziaren kantitatea zirkuitutik pasatzen den elektrizitate kantitatearen arabera da. 2- Elektrizitate-kantitate batek askatzen dituen substantzia desberdien kantitateak substantzia desberdinen baliokide elektrokimikoaren arabera dira. Baliokide bat askatzeko behar den elektrizitate-kantitatea 96496 Coulomb da. Legeok esperimentalak dira.



Konduktore metaliko batetan, solidoa denez, bere geometria ongi definituta dago, eta  $l$  zein  $s$  neurtzea gauza erraza da. Osera, konduktore elektrolitiko batetan, likidoa denez, luzera eta sekzioaren determinazioa gauzatzea oso zaila suertatzen da. Kalibrazio baten bidez egin ohi da.

Elektrolitoen disoluzioetan garrantzia daukana zera da: solutuaren konduktibitatea eta ez disolbatzaileak ezarritakoa. Propietate aditiboa denez:

$$\kappa \text{ (elektrolito)} = \kappa \text{ (disoluzioa)} - \kappa \text{ (disolbatzailea)}$$

$$\text{non, } \kappa \text{ (disolbatzailea)} = Kte \text{ (zelula)} / R \text{ (disolbatzailea)}$$

$$\kappa \text{ (disoluzioa)} = Kte \text{ (zelula)} / R \text{ (disoluzioa)}$$

Konduktibitatea, disoluzioetan, kontzentrazioaren funtzioa da, ioien kopuruaren arabera noski, eta parametro berri bat definitzen da: konduktibitate molarra edo baliokidea, non:

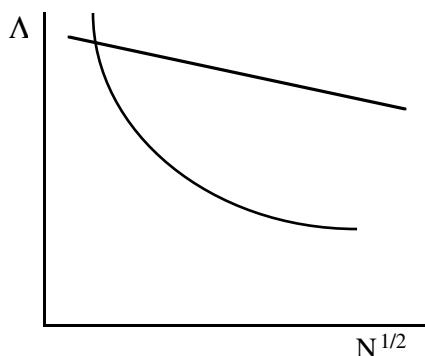
$$\mu = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} \quad \text{eta} \quad \Lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{N} \quad \text{diren, hurrunez hurren}$$

$$\mu / \frac{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \times 1000 \text{cm}^3 \text{l}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad \Lambda / \Omega^{-1} \text{cm}^2 \quad \text{baliokide}^{-1}$$

$$\mu / \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

Konduktore metalikoen bezalakoetan,  $\Lambda$  edo  $\mu$ -ek tenperaturarekiko menpekotasuna daukate. Normalean, hoiien balioak  $25^\circ\text{C}$ -tan neurtuta daude, Wheastone zubi bat erabiltzen delarik.

Konduktibitateak kontzentrazioarekiko daukan menpekotasuna aztertzen denean, ondoko jokaera orokor bi aurkitzen dira: substantzia batzuentzat, elektrolito sendoentzat hain zuzen, konduktibitatea kontzentrazioaren erro karratuarekin linealki aldatuz doan bitartean, elektrolito ahulentzat kurba bat lortzen da, ondoko irudian ikus daitekeenez.



Elektrolito sendoentzat estrapolazioa egitea, hau da, balioak lortzea erraza da, estrapolazioa lineala baita; elektrolito ahulentzat estrapolazio hau egitea askoz zailagoa suertatzen da, eta balioak beste modu batean determina daitezke, hain zuzen ere Kohlrausch-ek proposaturiko ioien migrazio librean oinarrituta. Ikertzaile honek elektrolitoen arteko konduktibitatearen diferentziak konstanteak zirela behatzerakoan, ikusi ondoko taula, zera proposatu zuen:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Elektrolito	$\Lambda_0$	Diferentzia
KCl	149,80	
LiCl	114,97	34,83
KNO <sub>3</sub>	144,89	
LiNO <sub>3</sub>	110,04	34,85
KOH	271,4	
LiOH	236,6	34,80

Kontzentrazio oso diluitutan lortutako balioak ez dira disolbatzailearen balioak edo ezaugarriak, solutuaren ezaugarria baizik, non ioiak libreki mugi daitezkeen, hau da, ez dago ioien arteko indar coulombikorik.

Elektrolito sendoentzat taulaturiko balioekin elektrolito ahulen konduktibitate limitea kalkula daiteke. Esate baterako:

$$(\text{NaAc}) = 90,95 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ baliokide}^{-1}$$

$$(\text{HCl}) = 425,94 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ baliokide}^{-1}$$

$$(\text{NaCl}) = 126,38 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ baliokide}^{-1}$$

Zein da azido azetikoaren konduktibitate limitea?

$$\begin{aligned} \Lambda_0(\text{HAc}) &= \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaCl}) - \Lambda_0(\text{NaAc}) = \\ &= \lambda_0^+(\text{H}^+) + \lambda_0^-(\text{Cl}^-) + \lambda_0(\text{Na}^+) + \lambda_0^-(\text{Ac}^-) - \lambda_0^+(\text{Na}^+) - \lambda_0^-(\text{Cl}^-) = \\ &= \lambda_0^+(\text{H}^+) + \lambda_0^-(\text{Ac}^-) = 390,5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ baliokide}^{-1} \end{aligned}$$

Elektrolitoen propietate batzuk konduktibitatearen bidez determina daitezke, besteak beste disolbagarriritasun-biderkadurak. Demagun PbSO<sub>4</sub>-aren disolbagarriritasun-biderkadura determinatu nahi dela. Horretarako gatz honetan saturatuta dagoen ur-disoluzio bat prestaten da ur distilatu desgasifikatuarekin (hau da, bere barnean ez dauka airea disolbaturik) eta disoluzioari zein disolbatzaileari konduktibitatea neurtzen zaie konduktometroarekin. Gatza disolbagaitza baldin bada, oso ioi gutxi disolbatu egingo dira, beraz, disoluzioa oso diluitua izango da eta hurbilketa bezala honen konduktibitate baliokidea eta konduktibitate baliokide limitea antzekoak izango direla onartuko da; hau da

$$\Lambda(\text{PbSO}_4) \approx \Lambda_0(\text{PbSO}_4) = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} \quad \text{non } C = \text{disolbagarritasuna den}$$

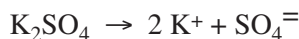
$$\text{Beraz } \text{PbSO}_4 (\text{s}) \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}; \quad P_s = s^2 = \left( \frac{1000 \cdot \kappa}{\Lambda_0} \right)^2$$

Beste faktore batzuk elektrolitoen konduktibitatean eragina dute, hala nola disolbatzailearen konstante dielektrikoa, biskositatea, tenperatura... baina ez dugu menpekotasun hau sakonduko.

### 6.6.2. Arrhenius-en teoria

Elektrolitoen propietate berezi hauek azaltzeko, Arrhenius-ek 1887an bere teoria proposatu egin zuen ondoko puntuetan laburbilduta. Dena dela, kimikariek garai horretan teoria hau ondo onartu ez zutela esan behar da, agian kontzeptualki berriegia zelako.

- Elektrolitoak, disoluzioan edo fundituta daudenean, partzialki disoziatuta daude, ioi negatibo eta ioi positibotan, karga totala zero delarik.



- Disoluzioen karga eroaleak, ioiak, erradikalak formatzen dituzten atomoak edo atomo-taldeak dira. Adibidez,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ...
- Ioiak elkar independienteki aktuatzen dute, eta bere propietate fisiko-kimikoak ez dute zerikusirik beste ioien edo jatorrizko substantzien propietatekin. Oso desberdina da  $\text{Na}$  eta  $\text{Na}^+$ .
- Elektrolito baten disoziatze-prozesua itzulgarria da, hots, ioiak berriz elkar konbina daitezke jatorrizko substantzia emateko. Prozesu itzulgarri hau oreka baten gisa trata daiteke. Bakarrik disoluzio diluitutan,  $c \rightarrow 0$ , elektrolitoa guztiz disoziatuta egongo da.

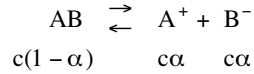
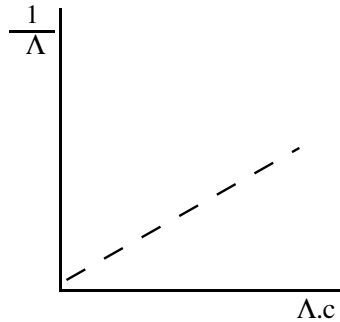
Arrhenius-en teoriaren arabera posible da disoziazio-gradua zehatz-mehatz definitzea. Demagun ondoko elektrolitoaren disoziazio-prozesua :



dakigunez, ioiek elektrizitatea garraiatzen dute, beraz, konduktibitateak elektrolitoaren disoziazio-graduarekin zerikusirik izango du: zenbat eta disoziatuago egon, konduktibitatea handiagoa izango da. (kontuz, konduktibitatea diogu eta ez konduktibitatea molekoko). Orduan

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0 \quad \alpha = \text{disoziazio-gradua den}$$

Arrhenius-ek proposaturiko disoziazio-gradua ondo onartua izan da, batez ere elektrolito binarioentzako disoziazio-konstantea kalkulatzeko ahalbidetzen duelako.



$$K_D = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^2 c}{1-\Lambda/\Lambda_0} \quad \text{eta berrordenatuz}$$

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda \cdot c}{K_D \Lambda_0^2}$$

Goiko ekuazio hau Ostwald-en lege limitea da, eta kontzentrazio oso diluitutan betetzen da. Honen arabera disoziazio-konstanteak esperimentalki kalkulatzeko oso gauza erraza da: elektrolitoaren disoluzio diluituak prestatzen dira eta hoi konduktibitateak neurtzen dira, zeinak konduktibitate baliokide edo molarretan transformatzen diren. Errepresentazio egoki baten bidez  $\Lambda_0$  eta  $K_D$  kalkulatu dira. Dena dela, elektrolito ezbinarioen  $K_D$  kalkulatzeko erabili daitezke ere, baina ekuazioak beste forma korapilotsuagoa hartzen du. Elektrolito sendoentzat ekuazio hau ez da oso ondo betetzen, zeren Arrhenius-en teoriak ez baitu ioien arteko elkarrekintza kontutan hartzen.

Elektrolito ahuletan ( $\alpha$  oso txikia) ioi gutxi egongo dira disoluziotan, eta beraien arteko elkarrekintza coulombikoa arbuigarri kontsidera daitezke. Baina elektrolito sendoetan ioi asko egongo dira.

Arrhenius-en teorian ioiak “idealki” konportatzen direla onartzen da. Hau ez da egia ioi asko daudenean, batez ere elektrolito sendoetan, zeren egoera solidoan ioiez osaturik baitaude; eta azken hauek disolbatzerakoan guztiz “disoziatuta” egongo dira. Orduan, kontzentrazioak baino, aktibitateak erabili beharko dira, non:

$$\begin{array}{ll} a = \text{aktibitatea} & \\ a = f_{\pm} \cdot c & c = \text{kontzentrazioa} \\ & f_{\pm} = \text{batezbesteko aktibitate-koefizientea} \\ c \rightarrow 0 & f_{\pm} = 1 \end{array}$$

### 6.6.3. Debye-Hückel-en teoriak

1923an argitaratuta eta Arrhenius-en teoria zuzentzeko proposatutakoa. Hauek, elektrolito sendoak disoluziotan guztiz disoziatuta daudela proposatzen dute, gutxienez disoluzio diluitutan, eta konduktibitatearen jeitsierak ioien abiadura moteltzean datzala. Indar ioniko coulombikoak ioien arteko atmosfera

ioniko bat sortzen dute eta honen arabera kalkulatu zituzten kargen dentsitateak. Atmosfera ioniko honek, kargarekiko, kontzentrazioarekiko, tenperaturarekiko eta disolbatzailearen konstante dielektrikoarekiko menpekotasuna dauka.

Honen arabera ioi baten aktibitatea, kontzentrazio, tenperatura eta beste faktore batzuren menpean dago, nolabait esateagatik indar ionikoaren arabera izango da. Indar ionikoa honela definitzen da:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \begin{array}{l} c_i \text{ "i" ioiaren kontzentrazioa} \\ z_i \text{ "i" ioiaren karga} \end{array}$$

eta batukaria disoluzioan presente dauden ioi guztiei hedatuta egonik. Beraz, substantzia baten aktibitatea edo batazbesteko aktibitate-koefizientea presente dauden beste substantzien kontzentrazioek mugatzen dute, ondoko formulak adierazten duenez:

$$\log f_{\pm} = -A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I} \quad A = K T e, T, \text{ disolbatzailearen arabera.}$$

Adibidez



$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \frac{1}{2} (1 \times 0,001 + 1 \times 0,001) = 0,001$$

$$\log f_{\pm} = -0,509 \times 1 \times \sqrt{0,001} \Rightarrow f_{\pm} = 0,96$$



$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \frac{1}{2} (2^2 \times 0,05 + 1^2 \times 0,1) = \frac{1}{2} 0,3 = 0,15$$

$$\log f_{\pm} = -0,509 \times 2 \times \sqrt{0,15} \Rightarrow f_{\pm} = 0,40$$

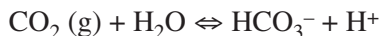
## 6.7. HIDROSFERA. POLUITZAILEAK

Disolbatzaile bezala ura onetetarikoa bada, beraren ezaugarri kimiko-fisikoei esker oso likido berezia dela aipatua izan den arren, Naturan ur asko dagoela esan behar da, hau da, oso likido arrunta dela. Estimaturako ur kantitate totala  $1,4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$  da eta ondoko moduan dago banatuta:

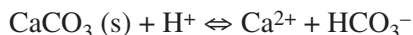
Uraren jatorria	Bolumena/(10 <sup>3</sup> km <sup>3</sup> )	ehunekobeste
Izotz polarrak eta glaziarreak	28 200	2,04
Lurazpiko ura	8450	0,61
Lakuak	125	0,009
Hezetasuna	69	0,005
Lurrina	13,5	0,001
Ibaiak	1,5	0,0001
Ur gazia	1348000	97,3
Barneko lakuak eta itsasoak	105	0,008

Dakigunez, Lur azaletik etengabe ura lurrintzen ari da eta transpirazioak produzituriko urarekin batera atmosferara doa non, hamarren bat egunetan batezbeste, esegiduran dirauen euri bezala erori baino lehen. Orohar, uraren joanetorriak atmosferan orekaturik daude uraren ziklo naturala osatuz.

Euria, elurra eta txingorra ur natural puruenak dira, eta dakigunez atmosferan disolbaturiko gasak ekar ditzakete lurrera. Lur azaletik ura dabil ioi eta beste lehengai organikoak disolbatzen. Esate baterako, ur naturalak bere baitan CO<sub>2</sub>-a disolbaturik dauka ondoko erreakzioa gertatzen delarik:

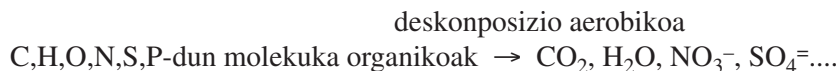


eta ur naturalaren pH-a 5,7 ingurukoa izan ohi da. Karea, CaCO<sub>3</sub>, ur puruan oso disolbagaitza da baina azidifikatuta dagoenean zera gertatzen da:



Horregatik Ca<sup>2+</sup> eta HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ioiak ur geziko osagai nagusietarikoak dira. Modu honetan ere kanpoan utzitako monumentuak eta beste aztarnak zergatik “desegiten” diren azal daiteke, urak kaltzio karbonatoa disolbatzen duelako, alegia.

Ura ziklo natural baten bidez purifikatzen da baldin uretan disolbaturiko oxigenoa eta bakteriak presente badadude. Honi deskonposizio aerobikoa deritzogu, zeinean C, H, N, O, S, P dauzkaten molekula bakterio aerobikoek deskonposatzen dituzten, beste elikagai aprobezagarrri batzuk azpiproduktu gisan emanik, ondoko erreakzioan ikus daitekeenez:



modu honetan ura gardena eta edangarria mantentzen da.

Oxigenorik gabe gertatzen diren uraren deskonposizio natural hauetan, deskonposizio anaerobikoak deiturikoetan alegia, disolbaturiko oxigeno-eza dela



medio zein lehengai organiko asko direla medio, azpiproduktu gisa beste molekula zikinago batzuk sortzen dira, ondoko erreakzioak agerian ipintzen duenez:

deskonposizio anaerobikoa

C,H,O,N,S,P-dun molekula organikoak  $\rightarrow$  CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>.

Ez da kasualitatea ez, hiri handiko ibai zein itsas adarretako urak beltz-marroiak, usain ustelekoak eta oxigeno gabekoak izatea, hau da arrain guztiak hilik egotea.

Eutrofikazioa berez gertatzen den prozesua da, zeinean landareak hazten eta biderkatzen baitira etengabe, ura oxigenorik gabe uzten duelarik. Oso prozesu zinetiko geldoa da eta urte asko iraun behar du lakua ugarte (fadura) bihur dadin. Hala ere, prozesu kimiko guztiak katalisatzaileek arindu egiten dituzten bezala, gizarteak oxigeno-ez hau lagundu egiten du, hau da deskonposizio anaerobikoa. Goazen hauxe aztertzeraz.

### 6.7.1. Poluitzaileak

Ura poluitu duten lehengaiak hiru multzo desberdinetan klasifika daitezke:

1- Uraren usaina edota kolorea aldatzen dituzten substantziak, hala nola sedimentoak, petrolioa, kontzentrazio gehiegitan botatako gatz edo azido edo baseen disoluzioak. Imagina ezazu petrolioz betetako itsasoa. Zikin egoteaz gain petrolioa urarekin nahazteztina denez eta dentsitate baxuagoa daukanez, uraren gainean ezartzen da uraren oxigenazioa etenduz.

Industria kimikoak “noizean behin” botatako azido, base edota gatzak disoluzioek ur naturalen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> edota OH<sup>-</sup> kontzentrazioak aldarazten dituzte, eta honen ondorioz arrain eta mikroorganismo asko hil egiten dira.

2- Poluitzaile toxiko edo arriskugarriak. Multzo honetako poluitzaileak, eta hurrengo multzokoek ere, sortzen dituzten ondorioak Estatu desberdinetako legeen menpe daude, eta kontzentrazioaren arabera, noski. Dana dela, batzuk aipatuko ditugu:

- Hiltzoria sortzen duten agenteak (birusak, bakteriak)
- Lehengai ezorganikoak (ioi metaliko astunak, azido batzuk...)
- Lehengai erradioaktiboak (zentral nuklearren hondarak)
- Gizarteak produzituriko produktu kimiko batzuk (pestizidak...)

Gaur egungo ur-purifikazioak birusak eta bakteriak eliminatu egiten ditu, zeintzuek kolera, tifusa, etabar sortzen dituzten. Hala ere, hoiak eliminatorik baldin badaude ere, konposatu kimiko berri batzuk beste hainbat eragin kaltegarri sortzen ari direla esan behar da, hala nola botatako pestizidak. Gehienak ez dira biodegradagarriak eta pilatu egiten dira, DDT-arekin gertatzen denez.

3- Oxigenoa kontsumitzen duten poluitzaileak. Guzti hauek uretan disolbatutako oxigenoa gutxitzen dute eta ondorioz baldintza anaerobikoei laguntza ematen diete. Ondoko hauek, esate baterako, aipatuko ditugu: hondar organikoak, beroa eta landareen ongarriak.

*Oxigenoaren eskaera biologikoa.*

Uraren zapore, usain eta kolore txarra baldintza anaerobikoek dakartzate. Gizakiok botatako hondarra poluitzaile garrantzitsuena da, industria kimikoak, hala nola papergintzak eta abarrek, izugarrizko eragina euki arren. Hondakin-urak purifikatzeko nahaiarekin oxigenoa kontsumitzen duten hondarrak determinatu behar dira. Hondar hauek nahastura kimiko oso korapilotsuak dira eta beraien analisi kimikoa burutu baino, hondar organikook mikroorganismoak kontsumitzerakoan gastaturiko oxigenoaren kantitatea determinatzen da, hondar organikoen kontzentrazioarekiko menpekotasuna duena.

Hondar organikook mikroorganismoak kontsumitzerakoan gastaturiko oxigeno-kantitate osoari oxigenoaren eskaera biologikoa (OEB) deritzo. Deskonposaketa honek, 20-30 egun igaro dezake eta oso denbora luzea da. Horregatik 5 egun igaro ondoren kontsumituriko oxigenoa (OEB<sub>5</sub>) neurtzen da, prozedura nahiko erraza izanik: ur-lagin bat oxigenoz saturatu egiten da 20 °C-tan eta 5 egunetan zehar inkubatzen da. Gero, disolbaturiko oxigeno-kantitatea neurtzen da eta hasieran zegoena ken dagoena izango da 5 egunetan kontsumitakoa, hots, OEB<sub>5</sub>. Ur puruaren OEB<sub>5</sub>-a 1 ppm-koa izan ohi da, ostera tratatu gabeko hondakin-urarenak 100-400 ppm-takoak.

Oxigenoa eskasian dagoenean baldintza anaerobikoak ezarrita daude eta lehen komentatu denez eutrofikazioa gerta daiteke. Mikroorganismoen hazkundera beti mugatuta dago janariaren arabera. Gaur egun detergente sintetikoetan partaide diren polifosfatoak eta botatako ongarrri sintetikoak (nitrogenodunak) poluitzaileak izan daitezkeela onartuta dago, zeren eutrofikazioa katalisatu ahal baitute.

Beroa ere poluitzaile izan daiteke hiru arrazoi desberdinez: 1- Uraren tenperatura-igoerak arrain eta beste animalia batzuk hil ditzakeelako. 2- Metabolismoak azkartu egiten direlako, beraz oxigenoaren beharra askoz handiago da. 3- Oxigenoaren disolbagarritasuna askoz txikiagoa delako.

### **III. ATALA**

## **ERREAKZIO KIMIKOEN ABIADURA**



## 7. ZINETIKA KIMIKOA

7.1. SARRERA .....	239
7.2. ERREAKZIO-ABIADURA .....	239
7.3. ERREAKZIO-ABIADURAN ERAGITEN DUTEN FAKTOREAK .....	243
7.3.1. Kontzentrazioa .....	243
7.3.2. Tenperatura .....	244
7.3.3. Erreaktiboen izaera .....	246
7.3.4. Erreaktiboen arteko ukipena .....	246
7.4. KATALISIA .....	247
7.4.1. Katalisi homogeneoa .....	249
7.4.2. Katalisi heterogeneoa .....	249
7.4.3. Entzimak .....	250
7.4.4. Inhibitzaileak .....	250
7.5. ABIADURA-LEGEAK ETA ERREAKZIO KIMIKOEN MAILA .....	250
7.5.1. Abiadura-legea .....	251
7.5.2. Erreakzio-abiadurak neurtzeko metodo esperimentalak .....	252
7.5.3. Abiadura-legearen determinazioa .....	253
7.5.3.1. Hasierako abiaduraren metodoa .....	255
7.5.3.2. Ekuazio integratuen metodoa .....	256
7.5.3.3. Erreakzioaren erdibizitza .....	260
7.6. NOLA GERTATZEN DIRA ERREAKZIOAK? .....	262
7.6.1. Talken teoria .....	262
7.6.2. Aktibazio-energia .....	264
7.6.3. Trantsizio-egoeraren teoria .....	266
7.7. ERREAKZIO-MEKANISMOAK .....	267
7.7.1. Molekularitatea eta erreakzio elementalak .....	267
7.7.1.1. Erreakzio bimolekularrak .....	267
7.7.1.2. Erreakzio trimolekularrak .....	268
7.7.1.3. Erreakzio unimolekularrak .....	268
7.7.2. Ondoz-ondoko pausoetan gertatutako erreakzioak .....	269
7.7.3. Erreakzio-bitartekoak .....	273
7.7.4. Erreakzio-abiadurak eta oreka .....	273
7.7.5. Katen erreakzioak .....	275



## 7.1. SARRERA

Ekuazio kimikoak, erreakzio jakin batetan dauden erreaktibo eta produktuak zeintzuk diren adierazten digu. Baina ez du ezer adierazten erreakzioaren abiadurari buruz, ezta zenbat produktu sortu zaigun edota erreaktiboek zein bide jarraitu duten produktuetara heltzeko.

Egoera batzuetan erreaktibo guztiek produktuak ematen dituzte, baina ez beti eta batzuetan erreaktibo eta produktuak oreka-egoera batetara heltzen dira.

Oreka honen azterketak, sor daitezkeen produktu-kantitate maximoak emango dizkigu. Baina ez digu ezer adieraziko erreakzio honen abiaduraz; ia momentuan gertatzen den hala urteetan gertatuko den erreakzioa den.

Gainera erreakzio-abiaduren determinazioak, erreakzioak benetan jarraitutako bidea ezagutzen lagunduko digu: erreakzio-mekanismoa.

Beraz, garrantzitsua da erreakzioen abiadurak eta mekanismoak ezagutzea, honela prozesuak, guk nahi dugun etekinak lortzeko (adibidez produktuaren salmentarako) baldintza egokiak aukeratzu burutu ahal izango ditugu.

## 7.2. ERREAKZIO-ABIADURA

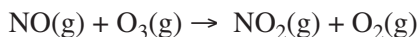
Erreakzio-abiadura, denbora-unitatean erreaktibo edo produktuen kontzentrazioaren aldaketa da. Normalean, bi erataria adieraz daiteke: erreaktibo baten desagertze-abiadura bezala edo produktu bat zein abiadurarekin agertzen den.

Erreakzio-abiaduraren unitateak, kontzentrazioa denbora-unitateko dira, eta gehienetan kontzentrazioa mol litrotan adierazten da.

Adibidez: mol/l s , mol/l min

Denbora-unitateak erreakzioaren abiadurara moldatzen dira, hau da, erreakzioa oso azkarra baldin bada, segundoak erabiltzen dira eta mantxoa bada minutuak, orduak edo denbora-unitate handiagoak.

Adibide bezala ozono eta nitrogeno monoxidoaren arteko erreakzioa azter daiteke. Jakina denez, erreakzio hau goi-atmosferan dagoen ozono-geruzan ozonoaren kontzentrazioa txikitzearen erantzulea da.



$t_1$  unean  $\text{NO}_2$ -aren kontzentrazioa  $[\text{NO}_2]_1$  bada eta beste  $t_2$  une batetan  $[\text{NO}_2]_2$  bada,  $\text{NO}_2$ -aren kontzentrazioaren aldaketa  $\Delta t = t_2 - t_1$  denbora-tartean zera izango da:

$$\Delta [\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_2 - [\text{NO}_2]_1 \quad (7-1)$$

Eta erreazio-abiadura ondokoa izango da:

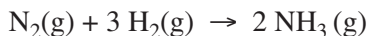
$$\frac{\text{NO}_2 \text{ -aren kontzentrazioaren aldaketa}}{\text{Aldaketa gertatzeko behar den denbora}} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \quad (7-2)$$

Kontutan hartu behar da erreazio-abiadura zenbaki positiboa dela, batez ere erreazio-abiadura errektiboen funtzio bezala adierazi bada.

$$\text{Erreakzio abiadura} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t} \quad (7-3)$$

Erreakzioetan errektiboen kontzentrazioa gutxitu egiten da denborarekin. Beraz, erreazio-abiadura errektiboen kontzentrazio-aldaketarekin neurtzen bada eta abiadurak beti positiboa izan behar duenez, erreazio-abiadura -  $\Delta$  [errektibo] /  $\Delta t$  bezala definituko da.

Erreaktibo eta produktuen koefiziente estekiometrikoak desberdinak direnean, erreazio-abiadura neurtzeko erabili den espeziea zein den adierazi behar da. Adibidez,



erreazioan kontsumitutako nitrogeno-mol bakoitzeko bi amoniako-molekula eraten dira. Beste modu batetara esanda,  $\text{N}_2$ -a kontsumitzearen abiadura, amoniakoa eraten denekoaren bikoitza da eta hidrogenoa nitrogenoa baino hiru aldiz bizkorrago desagertzen da. Beraz, erreazio-abiadura nitrogenoa desagertzen den funtzio bezala adierazi bada, ondokoa izango da adierazpena:

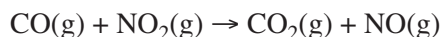
$$v = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \quad (7-4)$$

Erreakzio kimiko baten abiadura esperimentalki neurtzeko, errektibo edo produktu baten kontzentrazioaren aldaketa denborarekin azter dezakegu. Honetarako kontzentrazioa neurtzeko dagoen metodo egokiren bat aukeratu behar da. Hau egiteko modu bat, erreazio-nahastetik lagin bat ateratzea eta lagin honetan tenperatura gutxituz edo disolbatzaile-kantitate handia gehituz, erreazioa geldiaraztea litzateke. Erreakzioa geldi dagoen puntu honetan edozein errektibo edo produkturen kontzentrazioa analiza daiteke.

Hala ere, sarritan neurtzea edo analisia erreazio-nahastearen gain egitea komenigarriagoa da. Adibidez, NO eta  $\text{O}_3$ -aren arteko erreazioan,  $\text{NO}_2$  konposatuaren kontzentrazioa, gorri-arre kolorearen intentsitatearen gehitzea aztertuz, determina daiteke. Hidrogeno-ioiak parte hartzen duen erreazioen pH-a



neurtzeko, erabat erabilgarria da pH-metroa. Bestalde, gasen arteko erreakzioetan bolumen-aldaketa gertatzen da. Honen adibidea  $N_2$  eta  $H_2$ -aren arteko erreakzioa da, zeinean, amoniakoa sortzeko, denborak aurrera egin ahala, molekula-kopurua gutxituz doan. Ondorioz, erreakzioa bolumen konstantea duen ontzi itxian burutzen bada, presioa txikitu egingo da. Horrela presioaren aldaketa aztertuz erreakzio-abiadura determina daiteke. Ikus dezagun adibide gisa CO eta  $NO_2$ -aren arteko erreakzioan nola determina daitekeen erreakzio-abiadura esperimentalala.

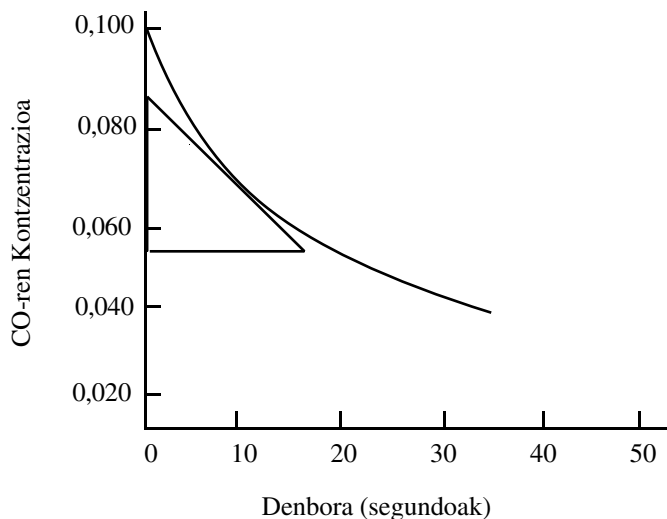


$$v = - \frac{\Delta[CO]}{\Delta t} \quad (7-5)$$

Abiaduraren adierazpen horretan, CO molekularen kontzentrazioaren gutxitzea aztertuko dela adierazi da. Honetarako, denborarekiko CO-aren kontzentrazioaren aldaketa ezagutu behar da. Erreakzio-nahastetik 10 segunduro lagin bat atera, berehala hoztuz eta daukan CO-a analizatuz kontzentrazioaren aldaketa determina daiteke. Emaitza hauek hurrengo taulan adierazi dira:

(400°C-tan hartutako datuak eta hasierako kontzentrazioak CO = NO <sub>2</sub> = 0,10 mol/litro)									
CO-aren Kontzentrazioa	0,100	0,067	0,050	0,040	0,033	...	0,017	...	0,002
Denbora (segunduak)	0	10	20	30	40	...	100	...	1000

Argi ikus daiteke taula horretan eta baita hurrengo irudian ere, karbono monoxidoaren kontzentrazioa asko gutxitzen dela erreakzioaren lehen uneetan, eta erreakzioak aurrera egin ahala CO-aren kontzentrazioaren gutxitzea ahulagoa dela.



Lehenengo 10 segundutako tarte horretan batezbesteko abiadura

$$-\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = -\frac{0,067 - 0,100}{10 \text{ s}} \text{ mol l}^{-1} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7-6)$$

izango da. Eta 10 - 20 segundutako bigarren tarte horretan,

$$-\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = -\frac{0,050 - 0,067}{10 \text{ s}} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7-7)$$

Baina erreakzioaren abiadura tarte batean izan beharrean momentu jakin batetan ezagutu behar baldin badugu, adibidez  $t = 10 \text{ s}$  denean, aurrerago kalkulaturiko bi balioen batezbestekoa eginda jakin daiteke:

$$\frac{3,3 \cdot 10^{-3} + 1,7 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (7-8)$$

Abiaduraren balio zehatzagoak aurkitu ahal izateko beraz, denbora-tartea estutu behar da. Limitean,  $t$  oso txikia denean  $-\Delta[\text{CO}]/\Delta t$  kurbaren tangentearen malda da,  $t$  une batetarako.

$$\text{Abiadura} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = -\text{kurbaren malda} \quad (7-9)$$

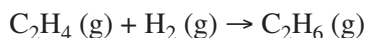
### 7.3. ERREAKZIO-ABIADURAN ERAGITEN DUTEN FAKTOREAK

#### 7.3.1. Kontzentrazioa

Erreaktiboen kontzentrazioetan ematen den edozein aldaketak, erreakzio-abiaduraren gain eragina du. Talken teoria kontutan hartzen badugu, bolumen mugatu batean partikula-kopurua handiagoa izateak talka-kopurua are eta handiagoa egingo du.

Gasen kasuan, kontzentrazioa handiagotzeko aski da presioa handitzea. Sistema gaseosoetan presioa erabil daiteke kontzentrazioaren ordez, baliokideak baitira.

Etileno eta hidrogenoaren arteko erreakzioa adibidez, egoera hoberenetan jarrita ere, presio atmosferikoan oso geldoa da.

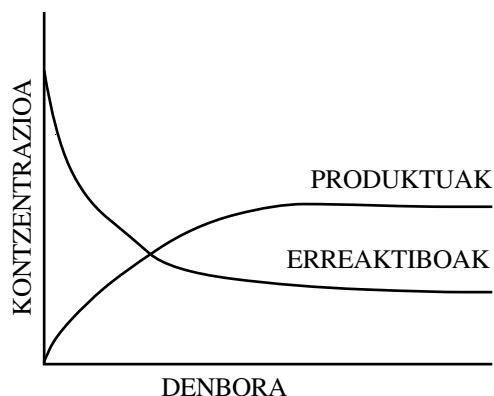


30 - 40 atmosferatako presiopean talka-kopurua handiagotu egin da eta baita erreakzio-abiadura ere.

Solido eta likido hutsen kasuan, kontzentrazioa dentsitateak emana dator, eta erreakzioan zehar ez da aldatuko, tenperaturak edo beste baldintzek aldatzen ez duten bitartean.

Erreaktibo baten kontzentrazioa aldatzean erreakzio-abiadurarekin zer gertatuko den ezin da erreakziotik zuzenean ondorioztatu. Mekanismoaren menpekoa da eta soilik esperimentalki lorturiko abiadura-legearen bidez determina daiteke.

Beraz, erreakzio orokor baten kasuan erreaktibo eta produktuen kontzentrazioa, hurrengo irudiak adierazten duen erara aldatuko da.



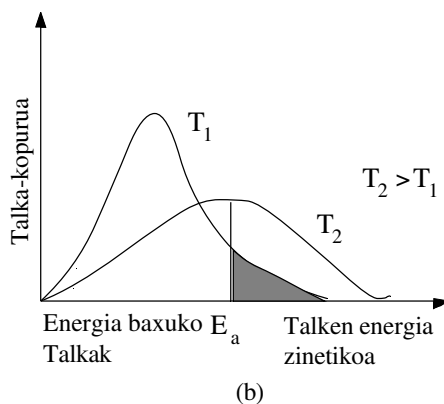
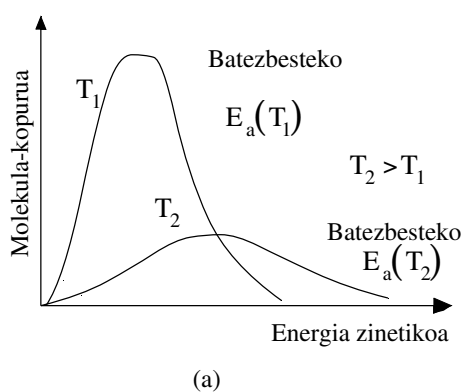
### 7.3.2. Temperatura

Erreakzio kimiko gehienetan, temperatura-igoerak erreakzioaren abiaduraren handiagotzea dakar. Batezbesteko,  $10^{\circ}\text{C}$ -tako temperatura-igoerak abiadura bikoiztu egiten duela kalkulatu da.

Temperatura-igoerak erreakzioan duen eragina bikoitza da. Batetik, temperatura handitzearekin batera molekulen energia handiagoa denez, abiadura handiagoz mugituko dira eta ondorioz talka-kopurua ere handiagoa da.

Bestetik, dakigunez, talka eraginkorra izan dadin aktibazio-energiaren muga gainditu beharra dago. Molekulen energia-zinetikoa temperaturarekin handiagoa egiten da. Temperatura jakin batean, molekula guztiak ez badira abiadura berberarekin mugitzen ere, molekula gehienek energia zinetiko jakin bat dagokien tarteko abiadura bat izango dute. Molekulen abiadura eta energia zinetikoek ondorengo (a) irudiaren distribuzioa jarraitzen dute.

Argi ikus daiteke energia asko edo gutxi duen molekula-kopurua txikia dela, eta aldiz tarteko energia zinetikoa duen molekula-kopurua handia dela. Temperatura  $T_2$ -ra igotzerakoan distribuzioa zabaldu egiten da, eta energia zinetiko altuagoa duen molekula-kopurua handiagotu egin da.



Gasen arteko talketan erreakzioa gertatzeko beharrezkoa den energia edo bertan askatzen den energiak, gas-molekulen energia zinetikoaren joera bera ageri du, (b) irudian ikus daitekeenez. Batzuetan elkar talka egiten duten molekula biren energia totala handiegia edo txiekiegia izango da. Talka gehienetan aldiz, molekulen energia totalak tarteko balio bat izango du.

Erreakzioa gerta dadin beharrezkoa den energia minimoa, hau da,  $E_a$ , talka egiten duten molekulen tarteko energia baino askoz handiagoa da, talka eraginkorren kopurua baxua izango da eta erreakzio-abiadura motela. Aldiz, aktibazio-energia baxua denean orientazio egokian gertatzen diren talketatik gehienek erreakzioa eragingo dute, eta erreakzioa bizkorra izango da.

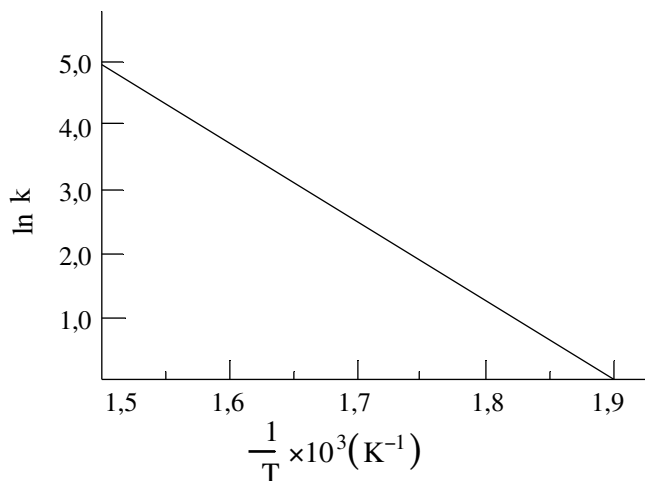
Honela ba, erreakzioaren abiadura-konstantea aktibazio-energiarekin aldatuko da. Temperatura igotzean erreakzioa eragin dezaketen talken kopurua ere handiagoa egiten dela ikus daiteke (b) irudian. Beraz, temperatura igotzean erreakzio gehien abiadura, asko handiagotzen da.

Svante Arrhenius (1859-1927) kimikari suediarrek abiadura-konstanteak temperaturarekiko duen menpekotasuna adierazi zuen ekuazio batetan.

$$\ln k = A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (7-10)$$

Ekuazioa egokia denez,  $\ln k$  vs  $1/T$  grafikan lerro zuzena lortu da.

Grafika horretan  $A$ -ren balioa ordenatuan irakur daiteke eta  $-E_a/R$  lerro zuzenaren malda izango da. Grafika irudikatzen duen tenperatura desberdinetarako abiadura-konstantea kalkulatu da, eta honen bidez aktibazio-energia ezagutu da.



Temperatura jakin batetarako abiadura-konstantea eta aktibazio-energia ezagunak badira, beste edozein temperaturatarako abiadura-konstantea ezagutzea posible da. Hau frogatzeko, *Arrhenius-en ekuazioa* bi tenperatura desberdinetarako idatz daiteke.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2} \quad (7-11)$$

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1} \quad (7-12)$$

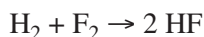
Bi ekuazioen arteko kendura eginez, zera lortu da:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (7-13)$$

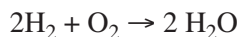
$T_1$  tenperaturarako,  $k_1$  abiadura-konstantea eta  $E_a$  aktibazio-energia ezagunak badira,  $T_2$  tenperaturarako  $k_2$  kalkulatzeko erraza da.

### 7.3.3. Erreaktiboan izaera

Erreaktiboan izaera kimikoak, zerikusi handia du erreakzio-abiadurarekin. Adibidez :



Erreakzio honen abiadura, giro-tenperaturan oso handia da. Aldiz,

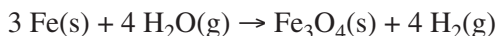


beste erreakzio honena, baldintza berdinetarako oso txikia da.

### 7.3.4. Erreaktiboan arteko ukipena

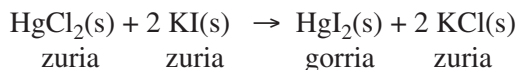
Erreakzio homogeneoen kasuan, hau da, fase berdinean aurkitzen diren erreaktiboan kasuan (fase likidoan edo gaseosoan baldin badaude) erreaktiboan arteko ukipena ona da, eta partikulek mugitzeko erraztasuna dutenez, talka-kopurua handia izaten da. Baina fase desberdinetan dauden erreaktiboan artean (erreakzio heterogeneoak), elkarren arteko ukipena ez da hain egokia eta ondorioz talkak zailtasunez gertatzen dira.

Adibidez, ur-lurrina eta burdina beroa emanda erreakziona eraziz:



Burdina puska handi bat erabiltzen bada, erreakzioa oso geldoa da. Aldiz, burdina-kantitate berdina hauts bezala baldin badago, erreakzioa askoz ere azkarrago burutuko da.

Gauza bera gertatuko da bi solidoren artean. Kasu honetan ere solido bakoitzak azaltzen duen ukipenerako gainazalak garrantzia handia izango du erreakzio-abiaduran. Honen adibide argia merkurio(II) kloruroak eta potasio ioduroaren arteko erreakzioa da:



Erreaktibo solido bi horiek kristal zati handietan elkartzen badira, erreakzioa nekez gertatuko da. Aldiz kristal horiek biak batera hausten badira, merkurio(II) ioduroaren kolore gorria azkar agertzen da eta beraz erreakzio-abiadura handiagotu egin da. Erreaktiboak, bakoitza bere aldetik uretan disolbatu badira, nahasterakoan disolbaezina den merkurio gorria berehala hauspeatzen da.

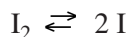
Esan daiteke beraz, erreaktiboen arteko ukipen-gainazalak garrantzi handia duela erreakzio-abiaduran eta solidoak baldin badaude oraindik garrantzitsuagoa dela eragin hori.

#### 7.4. KATALISIA

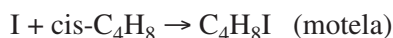
*Katalisatzailea* erreakzioan kontsumitzen ez den eta erreakzioaren abiadura aldatzen duen sustantzia da. Beronen erreakzio-hasierako eta -bukaerako kontzentrazioak berdinak izango dira beraz. Katalisatzaileak ez du erreakzioaren oreka aldatzen, soilik egoera hori lortzeko abiadura handiagotzen du. Ez da erreakzioaren ekuazio globalean agertzen, erreakzio bertan berreskuratzen baita. Erreaktibo zein produktu modura jar daiteke eta honegatik ajustaturiko ekuazioaren bi aldeetatik kentzen da.

Katalisatzaile batek erreakzioan nola eragiten dueneko adibidea, cis-2-butenotik trans-2-butenorako konbertsioa izan daiteke. Erreakzio hau katalisatzaile gabe gertatzen bada, aktibazio-energia  $262 \text{ kJ mol}^{-1}$  da; oso geldoa. Aldiz iodoak erreakzioa katalisa dezake eta orduan aktibazio-energia  $115 \text{ kJ mol}^{-1}$ -era jaits daiteke.

Ikus dezagun ustez nola eragiten duen iodoak erreakzioan. Lehenik iodo-molekula, iodo-atomo bi emateko disoziatzen da:



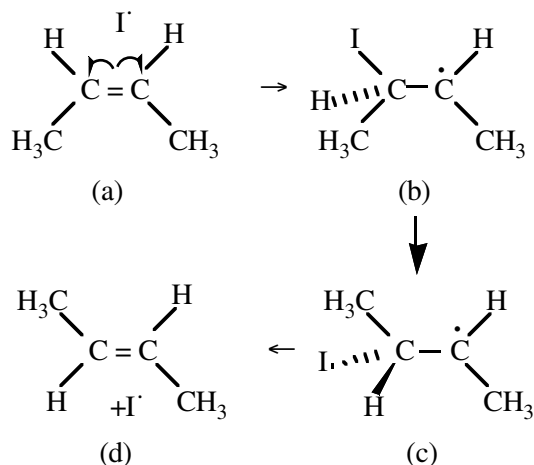
Askatutako iodo-atomo batek lotura bikoitza apurtzen du erreakzioaren pausu motelenean,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{I}$  erradikal askea sortzen delarik.



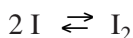
Karbono-atomo biren artean soilik lotura bakuna dagoenez, trans konformazioa emango duen lotura horren errotazioa gerta daiteke. Behin errotazio hori emanda, iodo atomoa galdu egiten da eta berehala trans isomeroa lortuko da.



Erreakzio bi hauen arteko pausuz-pausuko bilakaera ondorengo hau da:



Iodo-atomoa erreazioan zehar berreskuratzen denez, atomo bakar batek cis- $\text{C}_4\text{H}_8$  molekula askoren konbertsioa eragin dezake. Noizean behin iodo-atomoak elkartu egiten dira eta honela  $\text{I}_2$  katalisatzailea berriztatzen da.

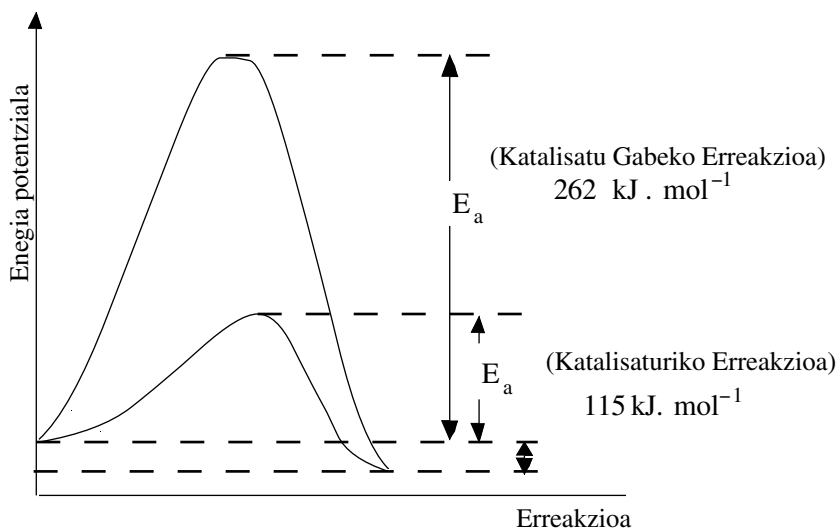


Iodoaren zeregina erreazio honetan, C-C loturaren biraketa errazteko erreazio bitartekoa den  $\text{C}_4\text{H}_8\text{I}$  molekula eratzea da. Erreakzioa era honetan emanda aktibazio-energia baxuagoa izatearen arrazoia ondokoa izan daiteke:

- Iodo molekularen disoziazio energia  $149 \text{ kJ mol}^{-1}$  da, baina iodo-atomoen 1 mol eratzeke  $74,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  behar dira.
- $\text{C}_4\text{H}_8\text{I}$ -a eratzeke  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  behar dira.
- $\text{C}_4\text{H}_8\text{I}$  molekulan C-C lotura bakunaren biraketarako  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$  behar dira.

Guzti hau batuz konplexu aktibatua lortzeko  $115 \text{ kJ mol}^{-1}$  behar direla ateratzen da. Balio hau katalisatu gabeko erreazioan behar direneko  $262 \text{ kJ mol}^{-1}$  hauek baino nahiko baxuagoa da, eta beraz erreazioa azkarrago gertatuko da. Hurrengo irudian ageri denez, katalisatzailearekin aktibazio-energia baxuagoko bidetik emango da erreazioa.

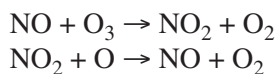




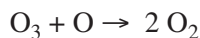
Katalisatzaileak substantzia espezifikoak dira, hau da, erreakzio batean katalisatzailea denak, ez du zertan beste antzeko erreakzio batean paper bera jokatu behar.

#### 7.4.1. Katalisi homogeneoa

Katalisatzaileak erreakzioan parte hartzen duten errektiboen fase berean daudenean, **katalisia homogeneoa** dela esaten da. Honen adibidea nitrogeno monoxidoak katalisatzen duen ozonoaren deskonposaketarena da. Erreakzioa aztertuz mekanismoa ondorengo hau dela ondorioztatu da:



Eta erreakzio globala:



Erreakzioaren abiadura asko handitzen da nitrogeno monoxidoa aurrean badago.

#### 7.4.2. Katalisi heterogeneoa

Katalisatzailea erreakzioan parte hartzen duten errektiboen fase berean ez badago, **katalisia heterogeneoa** da. Honelakoak izaten dira industria-mailan ematen diren katalisi-prozesu gehienak. Sarritan katalisatzaileak, errektibo likido edo gaseosoengan eragiten duten solidoak izaten dira. Erreakzioak katalisatzaile heterogeneoaren gainazalean gertatzen dira eta honegatik askotan hauts eginda edo

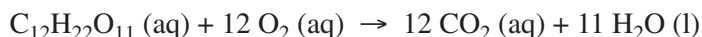
tamainu txikiko partikula-gisa erabiltzen dira. Hau egitearen arrazoa, azalera/bolumena erlazioa handitzearena da; nolabait erreakzioa erraztearren.

**Adsortzioa** gainazal batean atomo, molekula edo ioien atxekidura (adherentzia) da. Adsortzioan eragiten duten indarrak Van der Waals indarrak badira **adsortzioa fisikoa** dela esaten da. Aldiz adsorbaturiko substantzia eta gainazalaren artean dauden indarrak, lotura kimikoaren heinekoak direnean **adsortzioa kimikoa** dela esaten da. Katalisatzailearengan gertatzen den kimiadsortzioak, konplexu-aktibatua eratzen denean bezala erreaktiboaren egitura eta aktibitatea alda dezake.

Katalisatzaile heterogeneoak erraz berreskura daitezkeenez iragazpen soil batekin, industrian katalisatzaile homogeneoak baino gehiago erabiltzen dira. Katalisatzaile hauen eragozpen nagusienetakoa erraz pozointzen direla da eta ondorioz katalisi-aktibitatea galtzen dutela. Pozointze honen arrazoa erreaktiboaren zikinkeriak katalisatzaile gainean jartzen direla edo gainazala aldatzen dutela da. Beti ez bada ere, batzuetan pozoinduriko katalisatzailea purifika daiteke.

### 7.4.3. Entzimak

Entzimek organismo bizietan gertatzen diren erreakzioak katalisatzen dituzte. Erreakzio biokimikoetan entzimak katalisi-aktibitatea oso espezifikoa duten proteina konplexuak dira. Adibidez, 37°C-tan dagoen azukreen disoluzio bat ia ez da oxidatzen. Aldiz tenperatura horretan organismo barruan dagoen azukrea CO<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O emanez berehala oxidatzen da:



Erreakzio hori katalisatzaile funtzioak betetzen dituen entzima baten aurrean gertatzen da. Orokorrean entzimak oso efektiboak dira, eta batzuetan erreakzio-abiadura 10<sup>20</sup> aldiz ere handiagotzen dute.

### 7.4.4. Inhibitzaileak

**Inhibitzaileak** sarritan katalisatzailearekin elkartzen diren substantziak dira, eta berauen eraginez erreakzio-abiadura txikiagotzen da. Aldiz, **promotoreak** katalisatzailearen lana hobeagotzen duten substantziak dira.

## 7.5. ABIADURA-LEGEAK ETA ERREAKZIO KIMIKOEN MAILA

**Erreakzio-abiadura** gerta daitezkeen talken kopuruaren araberakoa da eta beraz maila egokira potentziatutako erreaktiboaren kontzentrazioarekin zuzenki proportzionala da.

### 7.5.1. Abiadura-legea

Abiadura-legea, erreaktibo bat zein abiaduratan desagertzen den (edo produktu bat zein abiaduratan azaltzen den) eta erreaktiboaren kontzentrazioa erlazionatzen dituen adierazpena da. Temperatura konstantea mantentzen baldin bada, erreakzio-abiadura erreaktiboaren kontzentrazioaren arabera izango da.

Hurrengo erreakzio honetan,



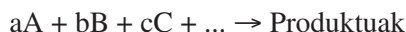
esperientziak, erreakzio-abiadura, nitrogeno monoxido eta ozonoaren kontzentrazioaren biderkaketarekiko zuzenki proportzionala dela adierazten du. Hau da,

$$v = k[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] \quad (7-14)$$

Adierazpen honetan  $k$  **abiadura-konstantea** da eta temperatura bakoitzean erreakzio batekiko konstantea da. Balio horrek ez du erreaktiboaren kontzentrazioekin zerikusirik, baina tenperaturarekin bai aldatzen da.

$k$  abiadura-konstanteak erreakzioaren funtsezko abiadura neurtzen du: erreaktibo guztien kontzentrazioa  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  denean abiaduraren balio bera du. Konstante hauen balioa handia da erreakzio azkarretan eta txikia erreakzio geldoetan.

Orokorrean,



motako erreakzioetako **abiadura-legea** sarritan honelakoa izaten da:

$$v = k[\text{A}]^x [\text{B}]^y [\text{C}]^z \dots \quad (7-15)$$

Adierazpen horretan  $x$ -a A erreaktiboaren erreakzio-**ordena** da,  $y$ -a B erreaktiboaren erreakzio-ordena,  $z$ -a C erreaktiboaren erreakzio-ordena eta  $x+y+z$  baturari erreakzio kimikoaren **ordena osoa** deritzo.

Erreakzio ororen abiadura-legea esperimentalki baino ezin determina daiteke.  $x$ ,  $y$  eta  $z$  esperimentalki neurtu behar diren konstanteak dira eta ez dute A, B eta C-ren koefiziente estekiometrikoak izan beharrik. Hau da,  $x$ ,  $y$  eta  $z$  konstanteek ez dute zertan  $a$ ,  $b$  eta  $c$ -rekin bat etorri beharrik.

NO eta  $\text{O}_3$ -aren arteko erreakzioarekin jarraituz, beronen abiadura-legea ondokoa dela frogatu da esperimentalki.

$$v = k[\text{NO}] [\text{O}_3] \quad (7-16)$$

Erreakzio hau lehen ordenakoa da nitrogenu monoxidoarekiko eta baita ozonoarekiko, baina bere osotasunean erreakzioa bigarren ordenakoa da. Abiadura-lege horretan erreakzio-abiadura NO eta O<sub>3</sub> kontzentrazioarekiko zuzenki proportzionala dela adierazi da, eta beraz bi espezie hoietako baten kontzentrazioa bikoiztu egiten bada, abiaduraren balioa ere bikoiztu egingo da. Eta bi espezieen kontzentrazioa bikoizten bada abiadura hau lau aldiz handiagoa egingo da.

### 7.5.2. Erreakzio-abiadurak neurtzeko metodo esperimentalak

Erreakzio-abiadurak neurtzeko badaude metodo esperimental batzuk. Metodo hauen bitartez lehenik kontzentrazioak denboraren funtzioan determinatzen dira eta ondoren datu hauetatik abiadura-legea lor daiteke.

Erreakzio bat hasten dugunean jarritako erreaktiboaren kontzentrazioa ( $c_0$ ) ezaguna izaten da. Eta erreakzioaren garapena denborarekiko aztertzeko zenbat erreaktibo kontsumitzeke geratzen den edo zenbat produktu sortu den kalkulatu behar dugu denbora desberdinetarako.

Hori ezagutzeko badaude bi prozedura: metodo kimikoak erabiltzea edota metodo fisikoak.

- Metodo kimikoak erreakzio-matrazetik lagin bat ateratzen du denbora desberdinetan eta bertan dauden kontzentrazioak azido/base edo erredox erreakzioen bidez determinatzen ditu. Determinazio hauek erreakzioarekin gonbaratuz azkarrak izan behar dira, erreaktibo eta produktuen kontzentrazioak gehiago alda ez daitezen. Determinazioa ezin badaiteke azkarra izan laginean gertatzen den erreakzioa izoztu beharra dago.
- Metodo fisikoak dira hala ere, gaur egun gehien erabiltzen direnak. Oso azkarrak dira eta gainera ez dago erreakzio-matrazetik laginik ateratzeko beharrik. Metodo hauek matrazean bertan aldatzen den propietate fisiko batetan oinarritzen dira, zeren ezaguna denez propietate fisiko asko eta asko kontzentrazioarekin erlazionatuta baitaude, halanola presioa, bolumena, konduktibitatea, pH-a...
  - Gasen arteko erreakzioetan presioa neurtuz kontzentrazioak determina daitezke zeren:

$$p = \frac{n}{V}RT = cRT \quad \text{baita.} \quad (7-17)$$

- Espektrofotometria ere erabil daiteke, absorbantzia kontzentrazioarekin erlazionatuta baitago, Lambert-Beer-en legeak dioenez:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (7-18)$$

non  $\epsilon$  eta  $l$  konstanteak diren.

- Indar elektroeragilea ere kontzentrazioarekin erlazionatuta dago Nernst-en ekuazioaren arabera:

$$E = E^{\circ} - RT \ln \frac{[\text{produktu}]}{[\text{erreaktib}]} \quad (7-19)$$

Metodo fisiko hauek erreakzio ez oso azkarretan erabil daitezke. Erreakzio oso azkarretan, mili, mikrosegundotan behatzen diren horietakoetan beste prozedura batzuk erabili behar dira, hala nola erlaxazio-metodoa deritzona.

### 7.5.3. Abiadura-legearen determinazioa

Ondoren burura datorkigun galdera ondokoa da: Nola determina daiteke erreaktibo bakoitzaren kontzentrazioarekiko erreakzio-abiaduraren menpekotasuna?

Erreakzioan erreaktibo bakar batek parte hartzen dueneko kasua, nahiko erraza da.

Demagun, adibidez dinitrogeno pentoxidoaren deskonposaketa-erreakzioa:

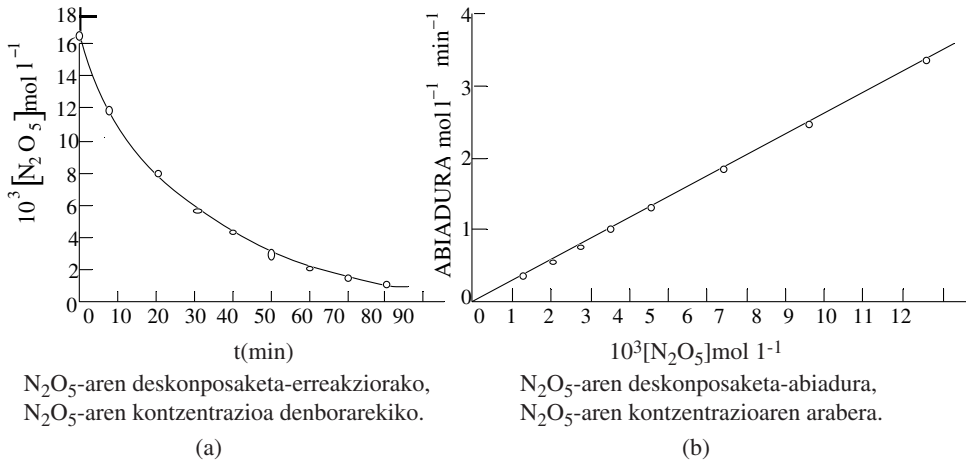


Erreakzio honen bilakaera presioaren gehikuntza neurtuz egin da. Sistemaren presio gehikuntza  $\text{N}_2\text{O}_5$ -aren presio partzialarekin erlaziona daiteke eta bertotik erraz lortzen da  $\text{N}_2\text{O}_5$ -aren kontzentrazioa. Beheko taula honetan ageri dira datu guzti hauek.

#### $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ -AREN DESKONPOSAKETARAKO ABIADURAREN DATUAK

DENBORA (min)	$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ (mmHg)	$[\text{N}_2\text{O}_4]$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )	ABIADURA ( $\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
0	340,2	0,0172	
10	224,8	0,0113	$3,4 \cdot 10^{-4}$
20	166,7	0,0084	$2,5 \cdot 10^{-4}$
30	123,2	0,0062	$1,8 \cdot 10^{-4}$
40	92,2	0,0046	$1,3 \cdot 10^{-4}$
50	69,1	0,0035	$1,0 \cdot 10^{-4}$
60	51,1	0,0026	$0,8 \cdot 10^{-4}$
70	37,5	0,0019	$0,6 \cdot 10^{-4}$
80	27,4	0,0014	$0,4 \cdot 10^{-4}$

Abiaduraren zutabea, kontzentrazioa denborarekiko errepresentatuz eta denbora jakin batetarako kurba horren tangentea eginez lortu da.



(b) irudi horretan abiadura  $\text{N}_2\text{O}_5$ -aren kontzentrazioarekiko errepresentatuz lerro zuzena lortu da. Honek, abiadura  $\text{N}_2\text{O}_5$ -aren kontzentrazioarekiko zuzenki proportzionala dela adierazten du eta ondorioz abiadura-legea ondokoa da:

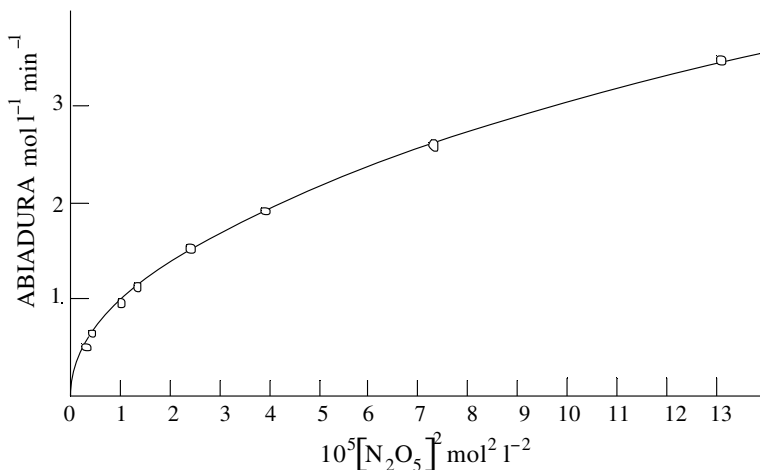
$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (7-20)$$

Abiadura-konstantea lerro zuzenaren malda izango da.

$$k = \frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad (7-21)$$

Dinitrogeno pentoxidoaren deskonposaketa-erreakzioa ikusiz, erreakzioa bigarren ordenakoa dela pentsa daiteke. Baina abiadura  $[\text{N}_2\text{O}_5]^2$ -arekiko errepresentatuz ez da lerro zuzenik lortzen eta beraz abiadura-legea ezin daiteke hurrengoko hau izan:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^2 \quad (7-22)$$

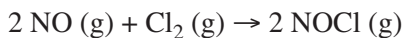


### 7.5.3.1. Hasierako abiaduraren metodoa

Erreakzio gehienetan, erreaktibo bakar batek baino gehiagok parte hartzen duenez eta denboran zehar guztien kontzentrazioa aldatzen ari denez, ezin daiteke abiadura-legea aurreko adibidean egin den moduan kalkulatu. Kasu hauetarako hasierako abiaduraren metodoa erabiltzea errazagoa da.

Erreaktiboaren kontzentrazioak oraindik aldatzeko astirik izan ez denean, hau da, erreakzioaren lehen uneetan, erreakzio-abiadura neurtzen da. Gero erreaktibo bakar baten hasierako kontzentrazioa aldatzen da eta berriz neurtzen da abiadura. Gauza bera errepikatzen da erreaktibo bakoitzarentzako eta hasierako abiadura neurtzen da.

Adibidez NO eta  $\text{Cl}_2$ -aren arteko erreaktziorako ondoko taula lortu da.



ABIADURAREN DATUAK ONDOKO ERREAKZIOARENTZAT $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$ 300 K-tan			
SAIOA	HASIERAKO KONTZENTRAZIOA ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )		HASIERAKO ABIADURA ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
	[NO]	[ $\text{Cl}_2$ ]	
1	0,010	0,010	$1,2 \cdot 10^{-4}$
2	0,010	0,020	$2,3 \cdot 10^{-4}$
3	0,020	0,020	$9,6 \cdot 10^{-4}$

Abiadura-legea modu orokorrean honela adieraz daiteke:

$$v = k[\text{NO}]^x[\text{Cl}_2]^y \quad (7-23)$$

non  $x$  eta  $y$  NO eta  $\text{Cl}_2$ -arekiko ordena partzialak diren hurrenez-hurren.

Taula horretako balioei begiratzuz [NO] konstante mantentzen bada eta  $[\text{Cl}_2]$ -a bikoizten bada (1. saiakuntzatik 2.ra pasatzean) abiadura bikoiztu egiten dela ondoriozta daiteke. Beraz, abiadura  $[\text{Cl}_2]$ -arekiko zuzenki proportzionala da eta  $y = 1$  da.  $[\text{Cl}_2]$ -a konstante mantentzean (2 eta 3 saiakuntzetan) eta [NO] bikoiztean, abiadura lau aldiz handiagoa egiten da. Beraz, abiadura  $[\text{NO}]_2$ -arekiko zuzenki proportzionala da eta  $x = 2$  da.

Esperimentalki lortutako datu hoietatik abiadura-legea determinatu dugu.

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] \quad (7-24)$$

Erreakzioa [NO]-arekiko bigarren ordenakoa da,  $[\text{Cl}_2]$ -arekiko lehenengo ordenakoa eta hirugarren ordenakoa erreakzio kimikoaren ordena totalari dagokionean.

### 7.5.3.2. Ekuazio integratuen metodoa

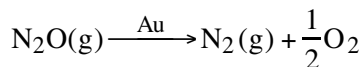
Abiadura-lege diferentzialetan, aurreko puntuan erabilitakoak, abiadurak erreaktiboaren kontzentrazioekiko duen menpekotasuna adierazten da. Sarritan erreaktiboaren kontzentrazioa denborarekiko nola aldatzen den ezagutzea komenigarria da. Kontzentrazioa eta denboraren erlazioa ezaguna bada, erreakzioa hasi denetik denbora jakin batetara erreaktiboaren kontzentrazioa zein den berehala determina daiteke. Erlazio hauek erreakzioaren ordenaren arabera dira, eta gainera ordena hori kalkulatzeko modu errazena kontzentrazioa denborarekiko errepresentatzea da.

Erreaktiboaren kontzentrazioa eta denbora erlazionatzen direneko adierazpena ekuazio integratuarena da, eta hau abiadura-lege diferentziala integratzerakoan lortu da.

Azter ditzagun ekuazio integratuak erreakzio-ordena desberdinetarako.

#### Zero ordenako erreakzioak

Ez dira erreakzio arruntentarikoak. Sarritan solidoen gainazalean gertatutakoak izaten dute maila hau. Adibide modura urrearen gainean gertatzen den oxido nitrosoaren deskonposaketa termikoa azter daiteke.





Esperimentalki frogatu denez deskonposaketa hau abiadura konstantez gertatzen da, eta honegatik diogu zero ordenako erreakzioa dela.

$$v = k[\text{N}_2\text{O}]^0 = k = \text{konstantea} \quad (7-25)$$

Ordena honetako erreakzio bat



bezala adieraz daiteke. Dakigunez, abiadura-legea:

$$v = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k \quad (7-26)$$

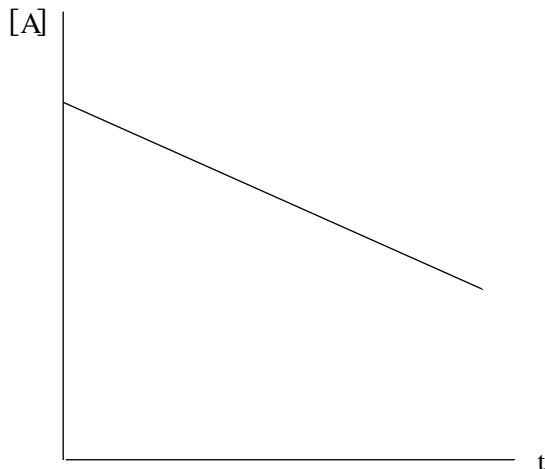
$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \quad (7-27)$$

Adierazpen hori integratuz abiadura-lege integratua lortu da:

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} d[\text{A}] = -\int_0^t k dt \quad (7-28)$$

$$[\text{A}] - [\text{A}]_0 = -kt \quad (7-29)$$

Erreakzio baten ordena zein den ezagutu nahi dugunean, lege-integratu hori kontutan hartuko dugu. Espezie baten kontzentrazioa denborarekin erreprezentatuz lerro zuzena ateratzen bada, erreakzioa zero ordenakoa dela esan daiteke eta abiadura-konstantea lerro horren malda izango da. Konstante horren unitateak  $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$  izango direlarik.



Lehenengo ordenako ekuazioak

Mota honetako erreakzio bat dinitrogeno pentoxidoaren deskonposaketarena da.



Esperimentalki erreakzioa  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ -arekiko lehenengo ordenakoa dela frogatu da.

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (7-31)$$

Adibidea orokortzeko A, deskonposatzen den espezia dela suposatuko dugu eta abiadura-lege diferentziala honela idatz dezakegu.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (7-32)$$

Ekuazioaren alde batean A-ren kontzentrazioaren menpekotasuna duten terminoak jarriko dira, eta bestean k konstantea eta denboraren diferentziala. Gainera integralaren mugak, denboraren kasuan 0 eta t izango dira eta kontzentrazioaren kasuan  $[A]_0$  eta  $[A]$ .

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k dt \quad (7-33)$$

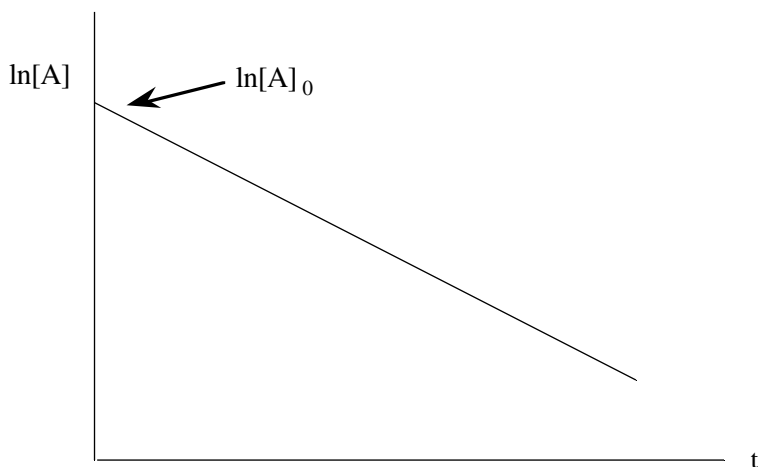
Integratuz:

$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt \quad \text{edo} \quad \ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (7-34)$$

Ekuazio horrek,  $\ln [A]$  denborarekiko errepresentatzen badugu lerro zuzena lortuko dugula adierazten du.

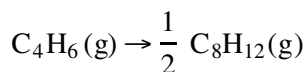
Beraz, erreakzio baten ordena zein den ezagutu nahi badugu, denboran zehar kontzentrazioaren datuak izanik,  $\ln [A]$  denborarekiko errepresentatzen dugu.

Irudian bezala lerro zuzena lortu bada, erreakzioa lehenengo ordenakoa izango da eta beroren malda abiadura-konstantea. Kasu honetan k-ren unitatea  $s^{-1}$  izango da.



### Bigarren ordenako ekuazioak

Mota honetako erreakzio baten adibidea butadienoaren dimerizazioarena da.



Erreakzio honi dagokion abiadura-ekuazioa, hauxe da:

$$-\frac{d[C_4H_6]}{dt} = k[C_4H_6]^2 \quad (7-35)$$

Gauzak argiago ikusteko, A,  $C_4H_6$ -aren ordeztuz jarri gero,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (7-36)$$

Aldagaiak biltzen baditugu:

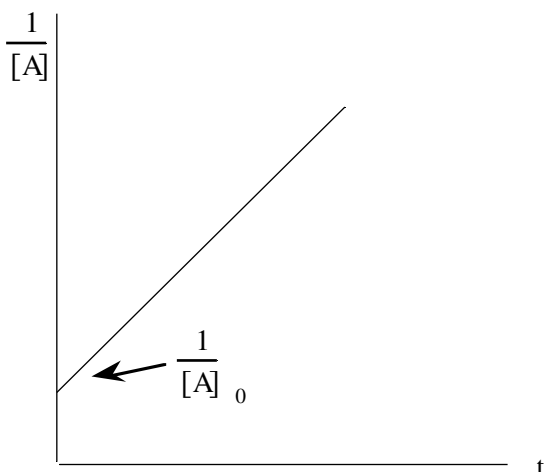
$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k dt \quad (7-37)$$

Integratuz:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt \quad (7-38)$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (7-39)$$

Bigarren ordenako erreakzio batean, erreaktiboaren kontzentrazioaren alderantzizkoa denborarekin linealki aldatzen da. Esperimentalki buruturiko erreakzio baten kontzentrazioak baditugu eta  $1/[A]$  denborarekiko errepresentatuz lerro zuzena lortzen bada, erreakzioa bigarren ordenakoa izango da, eta malda abiadura-konstantearen balioa. Abiadura-konstantearen unitateak,  $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  izango dira erreakzio ordena honetarako.



### 7.5.3.3. Erreakzioaren erdibizitza

Erreakzio baten **erdibizitza**,  $t_{1/2}$ , erreaktibo baten kontzentrazioa beronen hasierako kontzentrazioaren balioaren erdiraino heltzeko behar den denborari deritzo. Erreakzioaren ordena determinatzeko modu erraza da.

Erdibizitzaren definizioa kontutan hartuz, erreaktiboaren hasierako kontzentrazioa  $[A]_0$  bada,  $[A]=[A]_0/2$  denean  $t = t_{1/2}$  izango da.

Lehenengo ordenako erreakzioen abiadura-lege integratua dakigenez ondokoa da.

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (7-40)$$

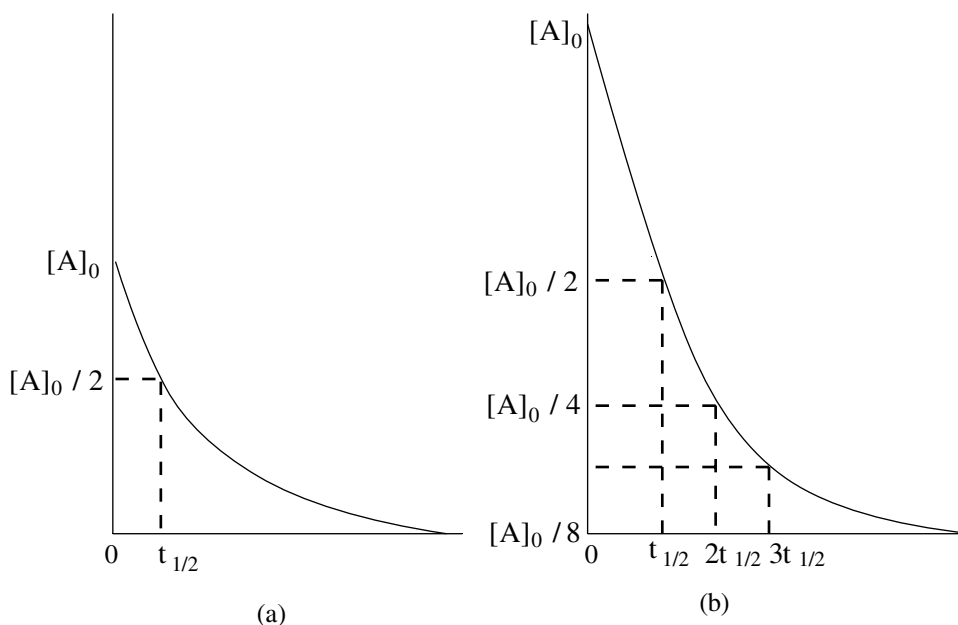
Orain  $[A]=[A]_0/2$  ordezkaten badugu:

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = kt_{1/2} \quad (7-41)$$

$$\ln 2 = kt_{1/2} \quad (7-42)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad (7-43)$$

Azken ekuazio hori ikusita, lehen ordenako erreakzioetan A-ren kontzentrazioak ez duela erreakzioaren erdibizitzan eragiten ondoriozta daiteke.  $t_{1/2}$ -a soilik erreakzioaren abiadura-konstantearen menpekoa da. Honela ba, erreaktiboaren kontzentrazioa 10 minututan hasierakoaren erdiraino jaisten bada, hurrengo 10 minutuetan berriz ere azken balio honen erdiraino jaitsiko da. Eta 20 minutu igaro ondoren kontzentrazioa hasierakoaren laurdena izango da.



Lehen ordenako erreakzioetan erdibizitzak ez da erreaktiboaren hasierako kontzentrazioaren menpekoa. Erreakzio batetarako a eta b irudietan erreaktiboaren hasierako kontzentrazio desberdinak jarri dira, baina kontzentrazio hoietako bakoitza bere balioaren erdiraino jaisteko behar den denbora bi irudietan berdina dela ikus daiteke.

Bigarren ordenako ekuazio integratuetan  $[A]=[A]_0/2$  denean  $t = t_{1/2}$  dela ordezkatzeko bada:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \quad (7-44)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (7-45)$$

Ordena honetako erreakzioetan erdibizitza hasierako kontzentrazioaren menpekoa da. Honela erreakzio batetan hasierako kontzentrazioa erdira jaisten bada bizitza erdia bikoiztu egingo da.

## 7.6. NOLA GERTATZEN DIRA ERREAKZIOAK?

### 7.6.1. Talken teoria

Erreakzio kimikoak atomoen arteko elektro-transferentziagatik edo elektro hoiek konpartitzeko modua aldatzeagatik gertatzen dira. Transferentzia edo konpartizio hau gerta dadin parte hartzen duten atomoak elkar ukitzen egon behar dute. Atomoak eta molekulak etengabe mugitzen ari direla eta, heuren artean etengabe talkak gertatzen direla gauza jakina da. Likido- eta gas-egoeran hau argi ikusten da, eta egoera solidoan ere horrela gertatzen da.

Erreakzio kimikoen *talken teoriak*, erreakzioak atomoak, ioiak edo molekulak talka egitean gertatzen direla suposatzen du, baina talka horietako gutxi batzuek baino ez dute erreakzio kimikoa sortarazten. Gertatzen diren talka gehienetan partikulek elkar jo eta errebotatu egiten dute inolako aldaketarik jasan gabe.

Partikulen artean talka bat gertatzen denean, bertan erreakzioa eman dadin baldintza batzuk bete behar dira:

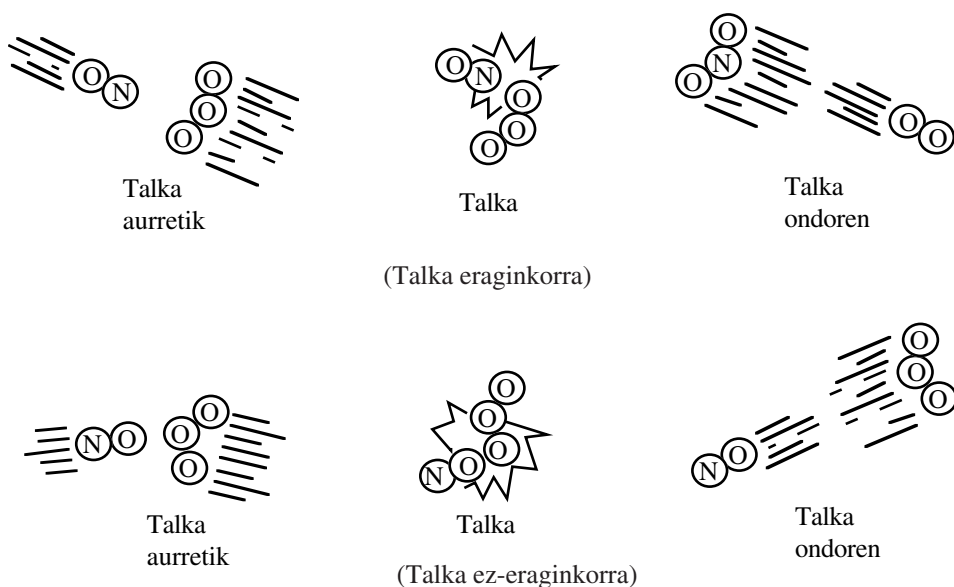
- Elektro-transferentzia edo konpartizioak, talka gertatu den egoeran, egonkorra den egitura sortarazi behar du. Hau da, lotura egonkorrak edo espezie berri egonkorrak sortu behar dira.
- Parte hartzen duten atomoen kanpo-geruzetako elektroiek elkar jo dezaten, talka energia nahikoaz eman behar da.
- Elektro-transferentzia edo konpartizioan parte hartzen duten atomoak elkar ukitzen egon daitezten, molekulak orientazio jakin bat izan behar dute talkan.

Karga positiboa edo negatiboa duten ioi sinpleen arteko erreakzioak, zuzenak eta oso arinak izaten dira. Aurkako karga duten ioiek talka egitean, elkartuta irauten dute, elkarrenganako erakartasunak eraginda. Orokorrean ioien arteko erreakzioak molekulen artekoak baino bizkorragoak dira. Hala ere, eta erreakzio ionikoetan ere, gertatzen diren talka guztien artetik kopuru txiki batek baino ez du erreakzioa ematen.

Erreakzionatzen duten espezieak zenbat eta handiagoak izan, aipaturiko 3. baldintza geroz eta garrantzitsuagoa bilakatzen da. Erreakzioa gerta dadin erreakzionatzen duten molekulen artean beharrezkoa den orientazio egokiaren garrantzia aztertzeko, nitrogeno monoxido eta ozonoaren arteko erreakzioa azter daiteke:



Erreakzio honetan ozono-molekulako oxigeno-atomo bat nitrogeno monoxido molekulara transferitu behar da. Beraz, ozono-molekulako muturreko oxigeno-atomo batek talka egin behar du NO molekulako nitrogenu-atomoarekin, molekulen arteko talkak erreakzioa eragin dezan. Aldiz, O<sub>3</sub> molekularen erdiko oxigeno-atomo eta NO molekulako nitrogenu-atomoaren arteko talkek edo O<sub>3</sub> molekula eta NO molekulako oxigeno-atomoaren arteko talkek nekez eragingo dute oxigeno-atomo baten transferentzia nitrogeno monoxidoaren molekulara. Argi esanda, talka hoiek ez dute erreakziorik eragingo.



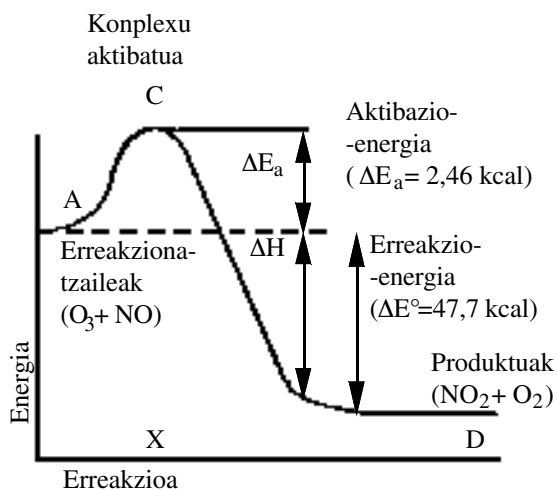
Gehienetan orientazio egokiarekin gertatzen den erreakzio-kopurua oso baxua da, eta baxuagoa zenbat eta molekulak handiagoak eta konplexuagoak izan.

### 7.6.2. Aktibazio-energia

Jadanik aipatu denez, erreakzioa gerta dadin, talka energia minimo batekin gertatu behar da. Erreaktiboan molekulen atomoak, produktu berriaren molekula eratzeko organizatzen direnean, hauen arteko loturak apurtu eta beste berri batzuek eratu behar dira. Adibidez, NO eta O<sub>3</sub>-aren arteko erreakzioan, NO<sub>2</sub> molekula berria eratzeko ozono-molekularen O-O lotura bat apurtu behar da eta N-O lotura berria eratu.

Lehenik, O-O lotura apurtzeko tentsioa jasan behar du lotura horrek eta tentsio hori eragiteko, energia behar da. Ondoren askatutako oxigeno-atomoak NO molekularen nitrogenu-atomoarekin sortzen du lotura berria. NO lotura berri hori sortzean energia askatzen da. Askatutako energia honek O-O lotura apurtzeko behar izan den energia nolabait konpentsa dezake. Kasu batzuetan N-O lotura berriak sortzean askatutako energia, O-O lotura apurtzeko behar izan dena baino handiagoa da eta erreakzioan bere osotasunean hartuta energia askatzen dela nabari daiteke.

Hurrengo irudian, ozono-molekulako oxigeno-atomoa nitrogenu monoxidoaren molekulara transferitzen deneko erreakzioaren energiaren garapena ikus daiteke. Hasieran O-O loturak tentsioa jasan duenean sistemaren energia gehitu egin da, balio maximo batetaraino helduz. Baina N-O lotura berria eratzen doan heinean energia gutxitu egin da.



Irudi horretako ozono eta nitrogenu monoxido nahasteak duen energi maila, A puntuan adierazita dago eta erreakzioaren produktuak diren oxigeno eta nitrogenu dioxidoak duen energi maila D puntuan adierazita dago. Produktuak eratzeko behar adina energiata talka egin duten molekulek “*konplexu aktibatua*” eratzen dute eta C puntuan adierazi dira. Goreneko egoera honi “*trantsizio-*



-*egoera*” ere esaten zaio. C energi maila horretaraino heltzeko energia nahikoa izan ez duten talkek ez dute erreakzioa burutuko.

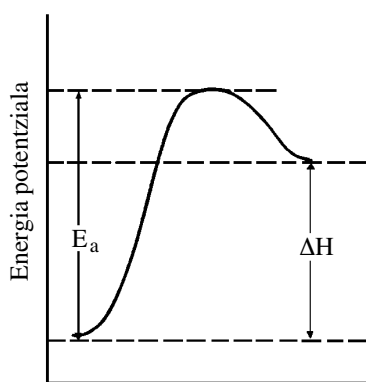
Erreaktiboetatik trantsizio-egoerara pasatzeko behar den energiari “*aktibazio-energia*”,  $E_a$ , deritzen. Aktibazio-energia hau erreakzionatzen duten molekulen energia zinetikoaren bidez lortzen da. Molekulen energia zinetikoa aktibazio-energiaren bestekoa izan ezean, molekulek talka egingo dute baina ez da erreakziorik gertatuko. Nolabait esateko aktibazio-energia erreakzioa gerta dadin gainditu behar den langa da.

Erreakzioak endotermiko edo exotermikoak izan daitezke, trantsizio-egoeratik produktuetara heltzeko bidean askatutako energia, trantsizio-egoera horretara heltzeko behar den energia baino handiagoa edo txikiagoa den arabera. Beti ere trantsizio-egoera horretara heltzeko beharrezkoa delarik energia gehitzea.

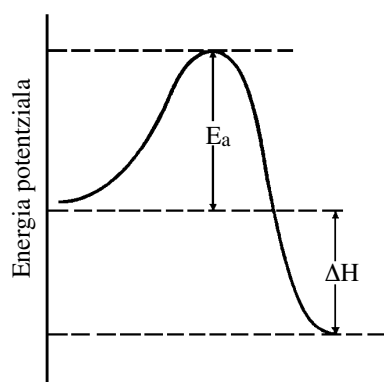
Argitu beharra dago, erreakzionatzaileak nahastean ez direla zertan erreakzio exotermiko guztiak berehala eman behar, termodinamikak espontaneoak direla adierazi badu ere.

Erreakzioa gerta dadin molekulek trantsizio-egoerara heldu behar dute eta konplexu aktibatua eratu. Hau da, molekulek aktibazio-energia nahikoa badute gorenengo puntu horretara helduko dira. Erreakzioaren aktibazio-energia txikia bada, molekula askok izango dute energia hori baino handiagoa, eta talka guztietatik asko izango dira eraginkorrak eta erreakzio-abiadura handiagotu egingo da. Aldiz aktibazio-energia handia bada molekula gutxi gaindituko dute langa. Beraz, molekula gutxi izango dira eraginkorrak eta erreakzioaren abiadura txikia izango da.

Honela ulertzen da erreakzioa exotermikoa izan arren, erreakzioa gerta dadin, energia (berotuz ...) eman behar zaioneko kasua.



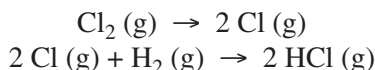
Erreakzio endotermikoa



Erreakzio exotermikoa

Erreakzio exotermiko eta endotermikoen arteko desberdintasuna, exotermikoari energia hasieran baino ez zaiola eman behar eta aldiz endotermikoari etengabe eman behar zaiola da.

Honen adibidea hidrogeno eta kloro nahasteak osatzen du. Nahaste hori etengabe mantentzeko giro-tenperaturan inolako erreakziorik somatu gabe. Ostera nahaste hori txispa elektriko edo uhin laburreko argiaren aurrean jartzen bada, erreakzioa berehala gertatuko da eta gainera beroa askatuko da. Honen arrazoia, txispa edo erradiazio horrek kloro molekula batzuk “aktibatzen” eta trantsizio-egoerara heltzeko energia nahikoa eman duela da. Trantsizio-egoera horretan kloro-molekulak atomotan banatzen dira eta hidrogenoarekin erreakzionatzen dute berehala.



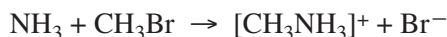
Ondorioz, temperatura jakin batean molekulak talka egitean aktibazio-energia gaintzeko energia nahikoa badute erreakzioa arina izango da tenperatura horretan. Kasu batzuetan giro tenperaturan energia nahikoa duten molekula-kopurua egokia egonda, erreakzionatzaileak nahastu ahala, erreakzioa gertatzen da.

Beste batzuetan molekula batzuk erreakziona dezaten eta hauek beste molekulak aktiba ditzaten, energia eman behar zaie molekula hauei. Azkenik beste batzuetan molekula-kopuru baten  $E_a$  langa gaintu eta erreakzioa mantendu ahal dezan energia etengabe gehitu behar da.

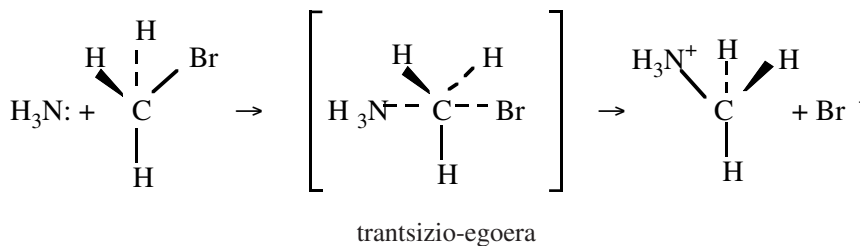
### 7.6.3. *Trantsizio-egoeraren teoria*

Erreakzioak nola gertatzen diren teoria berri, baina baita osagarri honek, bi molekulen arteko talka gertatu beharrean, bi molekula erreakzionatzaileek trantsizio-egoera sortzen dutela suposatzen du. Elkartzen ari diren molekulek elkarri eragiten diote, energia-kurbaren goiko puntuari dagokion trantsizio egoera eratu arte. ***Konplexu aktibatua*** edo ***trantsizio-egoera*** erreakzionatzen duten molekulen arteko agregatu bat da. Puntu horretan lotura batzuk ahuldu egin dira eta beste lotura berri batzuk eratzen hasi dira.

Adibide modura amoniakoa eta metil bromuroaren arteko erreakzioa azter daiteke:



Erreakzio hau gertatzeko trantsizio-egoeran N-C lotura eratzen hasi da eta C-Br lotura ahultzen. Gainera nitrogeno eta bromo-atomoetan karga partzialak garatu dira.



Konplexu aktibatua energia oso handia da, errektiboen molekulen energia guztia bere barnean duelako. Energia-kantitatea handia izateagatik oso ezegonkorra da eta berehala deskonposatzen da produktuak emateko.

## 7.7. ERREAKZIO-MEKANISMOAK

Erreakzioak zein bide jarraitzen duten ezagutzeko garrantzitsua izaten da erreakzio-abiadura ezagutzeko. Erreakzioa zein den adierazteko, erabiltzen den ajustaturiko ekuazioak ez du erreakzioa nola gerta daitekeen adierazten. Soilik erabilitako errektibo eta lortutako produktuen molekulak ezagutzeko balio du. Atal honetan, errektiboetatik produktuetaraino prozesua ezagutzeko izango da garrantzitsua. Erreakzio batzuetarako, abiadurak aztertuz eta baita abiaduraren kontzentrazio eta tenperaturarekiko aldaketak aztertuz, errektiboek jarraitu duten bidea ezagutzeko posible da. Aldiz, beste batzuetan, hau ezinezkoa da.

### 7.7.1. Molekularitatea eta erreakzio elementalak

*Erreakzio elementala* pauso edo etapa bakar batean gertatzen den erreakzio sinplea da. *Molekularitatea* erreakzio elemental batean elkar errektionatu behar duten atomo, molekula- edo ioi-kopurua da.

Adibidez,



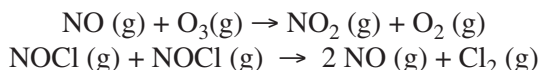
bezalako erreakzioa, erreakzio elemental bimolekularra da. Erreakzioa gerta dadin bi atomo, ioi edo molekula behar dira.

Erreakzio elementalak bertan parte hartzen duten molekula-kopuruaren arabera sailka daitezke.

#### 7.7.1.1. Erreakzio bimolekularrak

Pauso bakar batean gertatzen diren erreakzio gehienak, bi molekula errektiboren arteko talkaren ondorio izaten dira. Erreakzio hauei *bimolekularrak* deritze.

Mota honetako erreakzioen bi adibide, ondokoak izan daitezke:



Erreakzioak begiratzuz, badirudi, abiadura elkar talka egiten duten bi molekulen kontzentrazioarekiko proportzionala dela.

$$v = k [\text{NO}] [\text{O}_3] \quad \text{eta} \quad (7-46)$$

$$v = k [\text{NOCl}] [\text{NOCl}] = k [\text{NOCl}]^2 \quad (7-47)$$

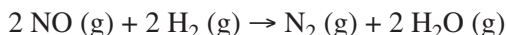
Esperimentalki frogatuenez erreakzio bimolekularrak bigarren ordenako abiadura-legeak jarraituz gertatzen dira.

### 7.7.1.2. Erreakzio trimolekularrak

Erreakzioa hiru molekulen talkaren ondorioz gertatzen denean, erreakzioa **trimolekularra** dela diogu. Aldi berean hiru molekulen arteko talka gertatzeko probabilitatea, bi molekulen artean gertatzekoa baino askoz txikiagoa izaten da eta ondorioz oso erreakzio gutxi dira trimolekularrak.

Aldiberean hiru baino molekula gehiagoren arteko talka gertatzea hain arraroa da, ezen horrela gertatuko den erreakziorik ez dagoela baieztatu daitekeen.

Ondoren idatzitako erreakzioan lau molekula agertzen direnean, erreakzioa, lau molekula hoiaren talkaren ondorioz ez dela gertatu pentsatu behar da.

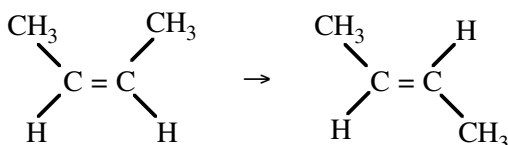


Goiko erreakzioa, sinpleagoak diren bi pausu desberdinetan edo gehiagotan gertatu dela pentsatu behar da.

### 7.7.1.3. Erreakzio unimolekularrak

Erreakzio guztiak ez dute zertan molekulen talken ondorioz gertatu behar. Erreakzioa molekula bakar baten deskonposaketa edo berrantolaketa ondorioa ere izan daiteke. Honelakoei erreakzio **unimolekularrak** deritze.

Adibide bezala cis-2-butenaren erreakzioa har daiteke, trans-2-butenoa emateko.



Erreakzio hori burutzeko C=C lotura bikoitzaren inguruko biraketa baino ez da behar. Honela, CH<sub>3</sub> taldeak karbono berari loturiko hidrogeno atomoarekin posizioa aldatzen du. Berrantolaketa horretan molekula bakar batek hartzen duenez parte, erreakzioa unimolekularra da.

Erreakzio hori gerta dadin lotura bikoitza apurtu egin behar da eta geratzen den lotura bakunak biratu egin dezake. Baina lotura bikoitza apurtzeko molekulari energia asko eman behar zaio. Beraz, erreakzioaren aktibazio-energia nahiko altua da: 262 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 7.7.2. Ondoz-ondoko pausoetan gertatutako erreakzioak

Erreakzioak pausu bakarrean gertatzen direnean, abiadura-legea ajustaturiko erreakzioaren ekuaziotik bertatik determina daiteke. Baina erreakzio gehienetarako ezin daiteke abiadura-legea horrela determina.

Adibidez, ondorengo erreakzioarentzat:

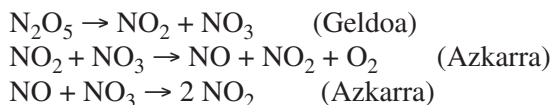


esperimentalki ondorioztatu den abiadura-legea ondokoa da:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (7-48)$$

Printzipioz erreakzioa N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molekula biren talken ondorioz gerta badaiteke ere, erreakzioa horrela ez dela gertatzen esan dezakegu, zeren eta bestela abiadura N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molekularen kontzentrazioaren karratuarekiko proportzionala izango baitzitekeen.

Horregatik erreakzio osoa pausu bi edo gehiagotan gertatzen dela uste da eta proposaturiko pausuak ondoko hauek dira:



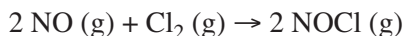
Pausu horietariko bakoitzari prozesu elementala deritzo. Eta pausu guzti horiek **erreakzioaren mekanismoa** osotzen dute. Erreakzio batetarako proposaturiko mekanismoa ondo dagoen jakiteko, lehenik eta behin pausu elemental guztien baturak erreakzio osoaren ekuazioarekin bat etorri behar du.

Pausu desberdinetan gertatzen den erreakzian, pausu individual bakoitzak bere abiadura izan dezake. Gainera abiadura hauek oso desberdinak izan daitezke, eta gehienetan pausu bat beste guztiak baino askoz geldoagoa izaten da. Erreakzioaren abiadura ezin daiteke inoiz pausu geldoenarena baino azkarragoa izan. Beraz, pausu bat besteak baino askoz geldoagoa denean pausu horrek erreakzioaren abiadura kontrolatzen edo determinatzen duela diogu. Honelako

kasuetan *erreakzioaren abiadura-legea pausu geldoenarekin bat dator*. Erabili dugun adibidean pausu geldoa erreakzio unimolekularrarena izan da eta beraz beronen abiadura-legea eta baita erreakzio osoarena ere ondokoa da:

$$v = k [\text{N}_2\text{O}_5] \quad (7-49)$$

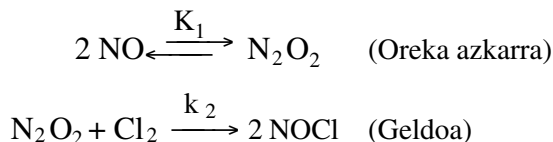
Abiadura-legearen esponenteak ajustaturiko erreakzioarekin bat datozenean ere, erreakzioa pausu bakar batean gertatu denentz ezin da zihurtatu. Ajustaturiko erreakzioan bi molekula baino gehiagok hartzen badute parte, ziurrenez erreakzioa zenbait pausutan gertatuko da. Honen adibide gisa NO eta Cl<sub>2</sub>-aren arteko erreakzioa kontsidera dezakegu:



Erreakzioaren abiadura-legea ondokoa da:

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] \quad (7-50)$$

Pentsa daiteke erreakzioa trimolekularra izango dela. Baina beste pausu hauetatik ere gerta daiteke.



Azken pausu geldo horretarako abiadura-legea:

$$v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{Cl}_2] \quad (7-51)$$

Modu horretan adierazitako abiadura-legea ez da oso erabilgarria, adierazpen horretan oso kontzentrazio baxuetan agertzen den bitarteko substantzia bat dagoelako. Abiadura-legea, esperimenterki neur daitezkeen substantzien kontzentrazioaren funtzio bezala adierazi behar da; hau da, erreaktiboaren kontzentrazioaren funtzio bezala.

(7-51) adierazpenetik N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-aren kontzentrazioa kentzeko, erreakzio-mekanismoaren lehenengo pausua oreka bat dela kontutan hartuko da.

$$K_1 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \quad (7-52)$$

non K<sub>1</sub> oreka-konstantea den.

(7-52) adierazpenean  $N_2O_2$ -aren kontzentrazioa askatzen bada eta (7-51) adierazpenean sartu:

$$[N_2O_2] = K_1 [NO]^2 \quad (7-53)$$

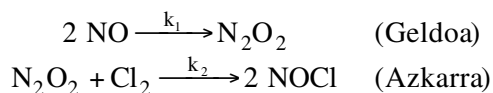
$$v = k_2 K_1 [NO]^2 [Cl_2] \quad (7-54)$$

Eta  $k_2 \cdot K_1 = k$  bezala idazten bada:

$$v = k [NO]^2 [Cl_2] \quad (7-55)$$

Abiaduraren adierazpen hori esperimentalki lorturikoarekin bat dator. Beraz, proposaturiko mekanismoa ere abiadura-legearekin bat dator. Hala ere, ezin esan daiteke proposaturikoa erreazioaren benetako mekanismoa denik. Beharrezkoa da beste mekanismo batzuekin saiatzea, abiadura-legearekin bat ez datozela frogatzeko.

Lehengo adibidearentzat beste mekanismo posible bat:

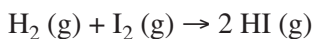


Lehenengo etaparentzat abiadura-legea ondokoa da.

$$v = k_1 [NO]^2 \quad (7-56)$$

Pausu hori motelena denez, erreazio osoaren abiadura-legea ere berori izango da. Baina hori ez dator espermentalki lorturikoarekin bat, beraz suposaturiko azken mekanismo hau ez da zuzena.

Erreakzio-abiadura soilik begiratzuz, sinplea dirudien baina errealitatean konplikatuagoa den beste erreazio bat gas-egoeran gertatzen den hidrogeno eta iodoaren artekoa da.

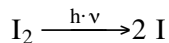


Bigarren mailako abiadura-legea 1894an proposatu zen lehenengo aldiz:

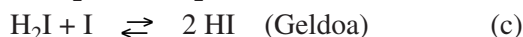
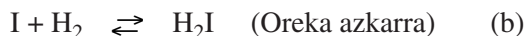
$$v = k [H_2][I_2] \quad (7-57)$$

Ia hirurogeitamar urtez erreazioa  $I_2$  eta  $H_2$  molekulen arteko talka soilez gertatzen zela uste izan zen. Baina 1967an erreazioa argi ikuskor biziaren aurrean burutuz, azeleratu egiten zela ikusi zen.

Iodo-molekularen lotura-energia nahiko baxua denez ( $149 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), argi ikuskorra iodo-molekula disoziatu eta iodo atomoak emateko gai da.



Honek, iodo atomoek erreakzioan eragina izan zezaketela pentsarazi zituen zientzilariak. Ondorioz, gaur egun erreakzioa beste modu honetan gertatzen dela uste da:



Lehenengo erreakzioan iodo-molekularen disoziazioa dela eta iodo-atomoak lortzen dira. Iodo-atomo batzuk bat-batean erreakzionatzen dute hidrogeno-molekularekin, orekan  $\text{H}_2\text{I}$  molekulen kontzentrazio baxua lortzen delarik. Azkenik,  $\text{H}_2\text{I}$  molekulen iodo atomoekin nahiko astiro erreakzionatzen dute, HI molekula emanez. Hirugarren erreakzio horretan  $\text{H}_2\text{I}$  eta I kontsumitzen diren heinean, aurreko oreka biak desplazaten dira bi molekula hoiek berrizatzeko.

Hirugarren pausua geldoena da, beraz beronek determinatzen du abiadura-legea. Erreakzioa bimolekularra denez abiadura-legea ondokoa da.

$$v = k_3 [\text{H}_2\text{I}] [\text{I}] \quad (7-58)$$

Erreakzio horrek abiadura kontrolatzen duenez, adierazpen hori erreakzio osoaren abiadura-legea izango da.  $\text{H}_2$  eta  $\text{I}_2$  erreaktiboan funtzio bezala ez badago adierazita ere (a) eta (b) erreakzioetako oreka-konstanteen bidez  $\text{H}_2\text{I}$  eta I-aren kontzentrazioak  $\text{H}_2$  eta  $\text{I}_2$ -arekin erlaziona daitezke.

$$K_1 = \left( \frac{[\text{I}]^2}{[\text{I}_2]} \right)_{\text{or}} \quad (7-59)$$

$$K_2 = \left( \frac{[\text{H}_2\text{I}]}{[\text{I}][\text{H}_2]} \right)_{\text{or}} \quad (7-60)$$

Hemendik,

$$[\text{I}]^2 = K_1 [\text{I}_2] \quad \text{eta} \quad (7-61)$$

$$[\text{H}_2\text{I}] = K_2 [\text{I}] [\text{H}_2] \quad (7-62)$$



[H<sub>2</sub>I]-aren adierazpena (7–58) abiadura-legean ordezkatzuz:

$$v = k_3 K_2 [I] [H_2] [I] \quad (7-63)$$

Orain [I]<sup>2</sup> ordezkatzuz:

$$v = k_3 K_2 K_1 [H_2] [I_2] \quad (7-64)$$

Konstante berria definituz,  $k = k_3 K_2 K_1$

$$v = k [H_2][I_2] \quad (7-65)$$

Abiadura-lege hori esperimentalki behatutakoarekin bat dator. Beraz, proposaturiko mekanismoa errealitatean gertatutakoarekin bat etor daiteke.

Abiadura-legearen determinazioa edozein erreakzio ezagutzeko pausu garrantzitsua da. Gerta daiteke hainbat mekanismo bat etortzea abiadura-legearekin. Hala ere, mekanismo asko eta asko ez dira abiadura-legearekin bat etorriko eta hauek bazter daitezke. Abiadura-legearekin bat datozen mekanismoetatik benetakoa zein den ezagutzeko esperimentu berriak burutu behar dira eta datuak gonbaratu. Mekanismoak esperimentu hauetako datuak betetzen baditu, mekanismoa onargarria izango da, baina ez du zertan bakarria izan beharrik. Datu esperimentalak bi edo hiru mekanismok betetzen badituzte, beste berri batzu proposatuko dira.

### 7.7.3. Erreakzio-bitartekoak

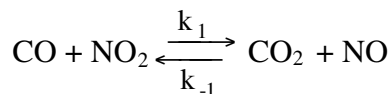
Eta jarraietan gertatzen diren erreakzioetan, erreakzio partzial batzuetan ondorengo etapetan kontsumitzen diren eta azken produktuak ez diren hainbat espezie eratzen dira. Espezie hauei **erreakzio bitartekoak** deritze. Gehienetan N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> eta H<sub>2</sub>I bezalako molekula ez-ohizkoak izaten dira edo I bezalako atomo askeak. Beste askotan erradikal askeak ere izaten dira; balentzia-elektroien kopuru bakoitia dutenak (NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>I, I).

Gehienetan oso erreakzionatzaileak eta garrantzitsuak dira gertatzen diren erreakzioetan, kontzentrazio oso baxuetan baino ez badira egoten ere.

### 7.7.4. Erreakzio-abiadurak eta oreka

Erreakzio batean oreka-egoera lortzen denean erreakzio zuzenaren eta alderantzizkoaren abiadura berbera da. Printzipio honek abiadura-konstanteen eta oreka-konstantearen artean erlazioa bilatzea baimentzen du.

Demagun ondoko erreakzioa:



non erreakzio zuzenaren abiadura-konstantea  $k_1$  den eta alderantzizkoarena  $k_{-1}$ .

Bi erreakzioak elementalak dira. Molekula hauen arteko nahaste batek oreka lortzen duenean bi erreakzioen abiadurek berdinak izan behar dute.

$$k_1 [\text{CO}]_{\text{or}} [\text{NO}_2]_{\text{or}} = k_{-1} [\text{CO}_2]_{\text{or}} [\text{NO}]_{\text{or}} \quad (7-66)$$

non *or* azpiindizeak konposatuen kontzentrazioak oreka-unean direla adierazten duen. Adierazpen hori ordenatuz:

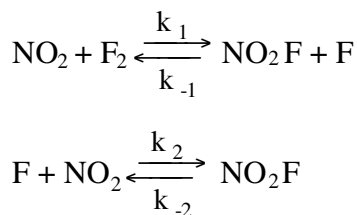
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \left( \frac{[\text{CO}_2][\text{NO}]}{[\text{CO}][\text{NO}_2]} \right)_{\text{or}} \quad (7-67)$$

Orekan, produktuen eta errektiboen kontzentrazioen arteko zatiketa, oreka konstantea  $K$  da. Beraz,

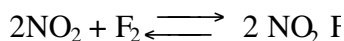
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_{\text{or}} \quad (7-68)$$

Adierazpen horrek edozein prozesu elementaletan abiadura-konstanteen eta oreka-konstantearen arteko erlazioa adierazten du.

Azter dezagun orain hainbat etapetan gertatzen den erreakzio bat.



non erreakzio globala ondokoa den:



Orekan erreakzio elemental bakoitza eta bere alderantzizkoa abiadura

berdinarekin gertatuko dira. Beraz, oreka-baldintza ondoko hau da:

$$k_1 [\text{NO}_2]_{\text{or}} [\text{F}_2]_{\text{or}} = k_{-1} [\text{NO}_2\text{F}]_{\text{or}} [\text{F}]_{\text{or}} \quad (7-69)$$

$$k_2 [\text{F}]_{\text{or}} [\text{NO}_2]_{\text{or}} = k_{-2} [\text{NO}_2\text{F}]_{\text{or}} \quad (7-70)$$

Bi adierazpen horietako lehenengo atal biak alde batetik eta bestetik beste bi atalak biderkatuz, lorturiko adierazpenetik fluoro-atomoaren kontzentrazioa sinplifika daiteke.

$$k_1 k_2 [\text{NO}_2]_{\text{or}}^2 [\text{F}_2]_{\text{or}} [\text{F}]_{\text{or}} = k_{-1} k_{-2} [\text{NO}_2\text{F}]_{\text{or}}^2 [\text{F}]_{\text{or}} \quad (7-71)$$

Fluoro-atomoaren kontzentrazioa adierazpenaren bi aldetatik ezabatu eta berau ordenatuz zera lortuko da:

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{[\text{NO}_2\text{F}]_{\text{or}}^2}{[\text{NO}_2]_{\text{or}}^2 [\text{F}_2]_{\text{or}}} \quad (7-72)$$

Hemen ere, produktuen eta errektiboen arteko zatiketa, oreka-konstantea da.

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = K_{\text{or}} \quad (7-73)$$

Orekan erreakzio elemental bakoitza eta alderantzizkoa abiadura berdinarekin gertatzen dela adierazten duen printzipioak, erreakzio baten oreka-konstantea eta erreakzio horretako prozesu elementalaren abiadura-konstanteak elkar erlazionatzen ditu.

Oreka-egoeran prozesu elementalak eta alderantzizkoak baliokideak direlakoaren ideia honi *zehaztutako oreka-printzipioa* deritzo, edo baita *bihurgarritasun mikroskopikoaren printzipioa*.

### 7.7.5. Katen erreakzioak

Erreakzio asko ez dira etapa bakar batean burutzen eta katen erreakzioak mota horretakoak direla esan daiteke.

**Katen erreakzioetan**, elkarren segidan gertatzen diren hainbat etapetan erradikal askeak eratzen dira. Erradikal aske hauek, produktua eratu eta erradikal bera berriztatuko duten erreakzioak bultzatzen dituzte ondoren. Erradikal aske batek produktu-molekula asko era ditzakeenez, katen erreakzioak azkarrak izan daitezke.

Adibide gisa hidrogenoa eta kloroaren arteko erreakzioa azter daiteke. Giro-tenperaturan hidrogenoa eta kloroaren arteko erreakzioa oso geldoa da; denbora asko iraganda ere ez da ia hidrogeno klorurorik eratzten. Ostera gasen nahastea argi distiratsuaurrean jartzean erreakzioa oso azkarra da eta leherketa baten modura gertatzen da.

Azter dezagun zer gertatzen den maila molekularrean:



Maiztasun minimoa edo handiagoa duen argiaren absortzioak kloro molekularen atomoak disoziatzen ditu. Lehen pausu honi *haste-erreakzioa* deritzo.

Sortutako kloro-atomo horiek oso erreaktiboak direnez, hauetako atomo batek berehala erreakzionatzen du  $\text{H}_2$  molekularekin H atomo bat eta HCl molekula eratuz.



Hidrogeno-atomoa ere oso erreaktibo da eta  $\text{Cl}_2$  molekula bat erasotzen du, HCl beste molekula bat eta Cl atomo bat berriztatuz.

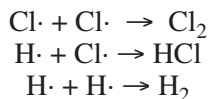


Kloro-atomoak beste  $\text{H}_2$  molekula bat eraso dezake berriro ere (b) erreakzioan bezala eta berriro erreakzioa eragin.  $\text{Cl}\cdot$  eta  $\text{H}\cdot$  erradikal askeen iraupena oso txikia izango da, baina etengabe ari dira erradikal libre gehiago sortarazten.

(b) eta (c) erreakzioak etengabe errepika daitezke eta hauei *propagatze-erreakzioak* deritze. Erreakzio hauek, kloro-atomoak nolabait desagertu arte gertatzen dira eta bien baturak erreakzio osoa ematen digu.

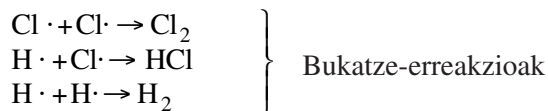
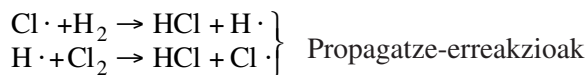
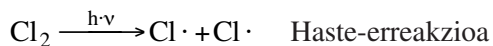


Propagatze-erreakzioen bukaera kloro-atomo biren elkarketatik etor daiteke, baina baita kloro-atomoa eta hidrogeno-atomoaren elkarketatik eta hidrogeno-atomo biren elkarketatik.

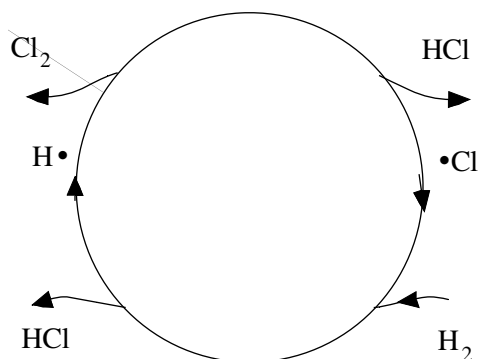


Erreakzio hauei *bukatze-erreakzioak* deritze. Kloro eta hidrogeno-atomoen kontzentrazioak hain baxuak dira, ezen bukatze-erreakzioei ekin aurretik milaka HCl molekula eratu ahal diren.

H<sub>2</sub> - Cl<sub>2</sub> erreakzio-mekanismo osoa hurrengo ekuazioetan laburbil daiteke:



Irudi baten bidez erraz adieraz daiteke hidrogeno eta kloroaren arteko katen erreakzioa.



Kloro-atomo batek H<sub>2</sub> molekula batekin erreakzionatzen du HCl molekula eta hidrogeno-atomo bat eratuz. Hidrogeno atomo honek Cl<sub>2</sub> molekularekin erreakzionatzen du beste HCl molekula bat eratuz eta baita kloro atomo bat zeinek berriz erreakzionatzen duen beste H<sub>2</sub> molekula batekin. Eta honela etengabe, kloro-atomo batek HCl molekula asko eratzten ditu.

Katen erreakzioak, oso erreaktiboa den bitartekoa eratzen den erreakzio geldoarekin hasten da gehienetan. Hurrengo etapetan bitarteko honek erreaktiboa den molekula bat erasotzen du produktua emanez eta bitarteko bera berriztatuz edo beste bitarteko erreaktibo bat eman dezake zeinak erreaktibo bat eraso dezakeen produktua ematen baitu. Noizean behin katearen bukaera-erreakzioaren batean erreakzio bitartekoa desagertzen da.

Hidrogeno eta kloroaren arteko erreakzioan bezala batzuetan katen erreakzioek leherketa eragiten dute. Hau, erreakzioaren produktuak gasak direnean eta katearen propagatze-erreakzioek, kondukzioz elimina daitezkeen beroa baino abiadura handiagoaz beroa ekoizten dutenean gertatzen da. Kasu honetan

temperatura etengabe igotzen ari denez, erreakzio-abiadura ere handiagotu egiten da eta baita ekoizten den beroa ere. Honen eragin zuzena, produktu gaseosoen bolumenaren gehitze azkarra eta azkenean leherketa bera dira.

Katen erreakzioen aplikazio garrantzitsuenetariko bat polimerizazio-erreakzioena da. Honelakoa da, polietileno bezalako plastikoak egiteko erabiltzen den prozesua.

## **IV. ATALA**

# **ERREAKZIO KIMIKOAK ETA OREKA**





## 8. TERMODINAMIKA ETA OREKA KIMIKOA

8.0. SARRERA .....	283
8.1. LANA ETA BEROA .....	284
8.2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIPIOA .....	287
8.2.1. Erreakzio-beroa .....	291
8.2.2. Disoluzio ionikoak .....	293
8.2.3. Ponpa kalorimetrikoak .....	294
8.2.4. Lotura-energiak .....	296
8.2.5. Entalpiak temperaturarekiko daukan menpekotasuna .....	299
8.2.6. Ondorioak .....	302
8.3. TERMODINAMIKAREN BIGARREN PRINTZIPIOA .....	302
8.4. TERMODINAMIKAREN HIRUGARREN PRINTZIPIOA .....	305
8.5. ENERGIA ASKEA. ESPONTANEITATEAREN ARAUA .....	307
8.5.1. Erreakzio kimikoetako Gibbs-en energia-aldaketa .....	309
8.5.2. Energia askea eta oreka-konstantea .....	310
8.6. OREKA KIMIKOA .....	314
8.6.1. Oreka-konstantea .....	316
8.6.2. Oreka-konstantearen temperaturarekiko menpekotasuna .....	319
8.6.3. Fase-oreka eta termodinamika .....	320
8.6.4. Gibbs-en energia eta indar elektroeragilea. Pilak .....	323
8.7. TERMOBIOKIMIKA. ATXIKITURIKO ERREAKZIOAK .....	325



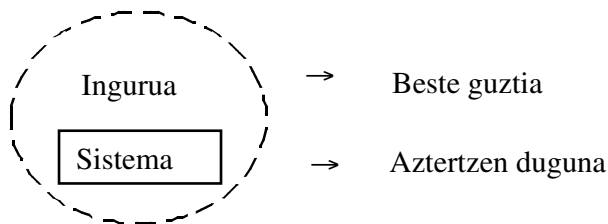
## 8.0. SARRERA

Kimika orokorraren liburu honetan termodinamika klasiko makroskopikoa soilik aztertuko dugu, beste termodinamika gehiago egon arren. Naturaren egoera makroskopikoen eta eredu mikroskopikoen arteko zubia edo lotura gisara termodinamikaren gaia erabili ohi da. Esate baterako, aurreko gaietan mundu mikroskopikoa, hau da, atomo, loturak, etabar, eta makroskopikoa aztertu ditugu, baina nola pasatzen da atomoetatik gas- edo likido-egoetara?.

Esate baterako, aurreko gaian likido eta gasen arteko oreka landu genuen, fase-orekarena alegia, eta egoera fisiko desberdinak azaltzeko energia minimoaren araua nahikoa ez zela aipatu genuen; bestela, gas guztiak kondentsatuak izango ziren, etabar. Orduan, beste faktore berri bat sortu behar genukeela esan genuen, entropiarena hain zuzen, hau da, kaos edo desordena molekularrena.

Termodinamika klasikoak, sistema kimiko edo fisiko batetan gertatzen diren energi aldaketak aztertzen ditu sistema horren propietate makroskopikoetan oinarrituz (hala nola,  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $E^o$ , ...). Termodinamika hiru printzipioetan oinarritzen da, eta prozesu hori berez, espontaneoki, gerta daitekeenentz esaten digu. Termodinamikak, sistema oreka-egoera batetik beste oreka-egoera batera desplazatzerakoan gertaturiko aldaketak aztertzen ditu, hau da, sistema orekaturik dagoela onartzen du. Jakin badakigu Naturan gertatzen diren prozesu guztiak (aldaketak) ez daudela orekaturik, baina termodinamika klasikoarekin nahiko hurbilketa egokiak egin ditzakegu.

Termodinamikak, aldakuntza kimikoak aztertzerakoan sistema eta ingurua bereizten ditu, hau da:



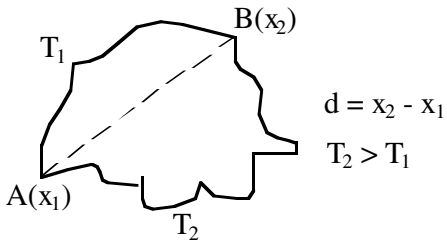
Horren arabera sistema irekia izan daiteke; inguruarekin materia edota energia aldatzen dituena. Sistema itxian energia bakarrik aldatzen da inguruarekin, eta sistema isolatuetan ez dago energia ez eta materiaren trukerik.

Termodinamikak oreka-egoerak estudiatzen dituela aipatu da. Sistema baten propietate makroskopikoak (hala nola presioa, tenperatura, potentzial estandarra...) aldatzen ez direnean orekan dagoela diogu, eta sistema hau egoera-funtzioz deskribaturik dago. Egoera-funtzio hauen balioak fixuak dira egoera jakin batetan, nahiz eta egoera horretara iristeko bide desberdinetatik abiatu.

Egoera-funtzioek propietate hauek dituzte:

- 1.- Nahikoa da egoera-funtzio gutxiren balioa jakitea beste guztiena jakiteko.
- 2.- Sistema baten egoera aldatzen dugunean egoera-funtzioen balioek ez daukate bidearekiko dependentziarik, soilik hasierako eta bukaerako egoerarekiko dependentzia daukate.

Ez pentsa magnitude guztiak egoera-funtzioak direnik. Esate baterako, bi puntuen arteko distantzia egoera-funtzioa da, baina egindako ibilaldia edo traiektozia ez da, zeren bidearekiko dependentzia baitauka.



Orekaturiko sistema baten funtzio bat aldatzen denean sistemak transformazio bat jasaten du oreka berri bat lortu arte.

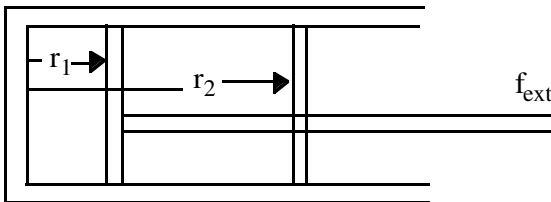
Aldaketa hau denbora infinitu batean, eta oreka-egoera jarrai baten bidez gertatzen bada, prozesua itzulgarria dela esaten da. Hots, aldaketa hau infinitu oreka-egoeren bidez gertatzen da, eta urrats batetik bestera egoera-funtzioak kantitate infinitesimal batetan desberdintzen dira. Itzulgarria izatea prozesu utopikoa da. Aldaketa hori denbora-tarte finitu batetan gauzatzen bada prozesua itzulezina da. Horregatik Naturan gertatzen diren prozesu guztiak itzulezinak dira, berez gertatzen baitira.

Gure azken helburua hauxe izango da: erreakzio kimikoa, hau da gure sistema, errektiboak produktu bihurtzen den aldaketa hori, berez gertatzen den ala ez jakitea, hau da erreakzio hori ipinitako baldintza esperimentalekin posiblea da?

Termodinamikak, prozesu horren abiaduraz ez digu ezer esango, hau da, posible izan arren abiadura oso geldoa izan daiteke. Erreakzioaren abiadura zinetikak aztertzen du.

### 8.1. LANA ETA BEROA

Sistema mekaniko batetan energia transferitzeko medioa lana da. Indarra bider distantzia bezala definitzen da:



$$W = f_{\text{ext}} \cdot r \quad (8-1)$$

Demagun sistema bat enbolodun pistoi batetan sartuta dagoela, gainazal higikorren azalera  $A$  delarik, eta enboloak egiten duen indarra  $f_{\text{ext}}$  dela.

Sistemak,  $r_1$  distantziatik  $r_2$  distantziara hedatzen denean lana egin behar du kanpoko indarra  $f_{\text{ext}}$  gainditzeko. Hau da:

$$W = f_{\text{ext}} \cdot (r_2 - r_1) \tag{8-2}$$

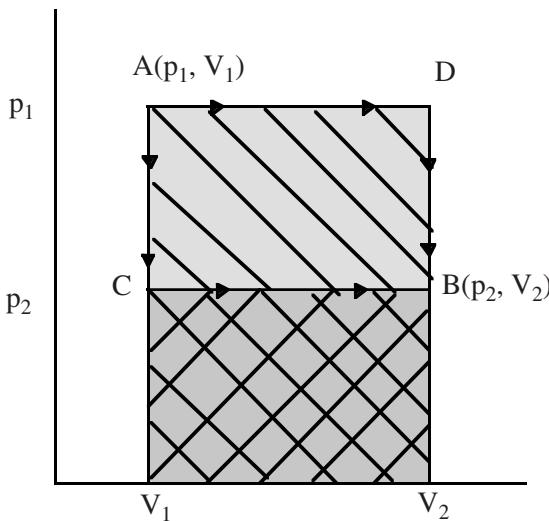
Berdinketaren bigarren atala enboloaren azalera biderkatuz eta zatikatuz, zera lortuko dugu:

$$W = \frac{f_{\text{ext}}}{A} \cdot A(r_2 - r_1) = p_{\text{ext}} \cdot (V_2 - V_1) = p_{\text{ext}} \cdot \Delta V \tag{8-3}$$

Enboloa kantitate infinitesimal batetan aldatuz doala suposatuz, egindako lan totala hau da:

$$\int_1^2 dW = \int_{r_1}^{r_2} f_{\text{ext}} \cdot dr = \int_{V_1}^{V_2} f_{\text{ext}} \cdot dV \tag{8-4}$$

Goiko hori da sistema mekanikoak egindako lana. Presioa, kanpoko presioa dela gogorazten da.



Demagun sistema mekaniko bat A egoeratik B egoerara pasatzen dela, bi bide desberdin ACB eta ADB erabiliz, ondoko diagraman errepresentatzen denez. Zein da egindako lana?.

ACB bideari jarraituz, bolumena konstante mantentzen da A-tik C-ra pasatzerakoan, eta C-tik B-ra  $p_2$  presioa konstante mantenduz bolumena  $V_1$ -tik  $V_2$ -ra handitzen delarik. Hau da:

$$W_{ACB} = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} \cdot dV + \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} \cdot dV = p_2 (V_2 - V_1) \quad (8-5)$$

Hots, lana /// lerroz markaturiko azalera da.

Beste bideari jarraituz, ADB alegia, ondoko hau izango dugu

$$W_{ACB} = \int_{V_1}^{V_2} p_1 \cdot dV + \int_{V_2}^{V_2} p_{\text{ext}} \cdot dV = p_1 (V_2 - V_1) \quad (8-6)$$

Eta lana \\\ lerroz markaturiko area da. Dakigunez,  $p_1 > p_2$  da, hau da, lana ez da egoera-funtzio.

Adibide gisan, gas ideal batek, kanpoko presio konstantearen kontra hedatzen denean egiten duen lana kalkulatu dugu, prozesua itzulgarria dela suposatuz. Itzulgarria izateko gas idealaren presioa eta kanpoko presioa infinitesimal batetan aldatzen dira, hau da:

$$p_{\text{gas}} = p_{\text{ext}} + dp \text{ (espantsioa itzulgarria izateko)} \quad (8-7)$$

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{gas}} \cdot dV - \int_{V_1}^{V_2} dp \cdot dV \quad (8-8)$$

non kanpoko presioa, goiko balioz ordezkatu dugun. Diferentzial biren biderkadura zero dela kontsidera daiteke errore handirik gabe, (e.b,  $10^{-4} \times 10^{-4} = 10^{-8}$ ). Lanak, gas idealaren presioarekiko menpekotasuna dauka, eta gasaren presioa ondoko ekuazio honek ematen digu:

$$p = \frac{nRT}{V} \text{ balore hau ordezkatzuz} \quad (8-9)$$

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln (V_2 / V_1) \text{ (T = kte)} \quad (8-10)$$

Erraz froga daitekeenez,  $W_{\text{rev}} > W_{\text{irrev}}$ , hau da espantsio batetan gas ideal batek lana handiagoa egiten luke espantsioa itzulgarria balitz, zeina guztiz ideala eta hipotetikoa baita.

Lotura mekanikorik ez dagoenean, sistemak energia trukatzeko beste modu bat dauka: beroa, sistema eta inguruko tenperatura desberdinak direnean soilik. Hots, beroa, energia trukatzeko metodo bat da.

Joule-k, gorputz baten aldakuntza, beroa zein lana egiterakoan, berdina izan zitekeela frogatu zuen (beruna jotzen berotzen da). Guztiontzat oso ezaguna da ondoko erlazio hau:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad (8-11)$$

## 8.2. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIPIOA

Aurrera segi aurretik gauza bat argitu nahi genuke. Termodinamika hiru printzipiotan oinarritzen da. Printzipioak zeharo unibertsalak dira, ez dago salbuespenik printzipio hauek betetzen ez dituenik. Printzipio hauek ezin dira frogatu, baina egindako esperimentu guztiak ados daude horiekin.

Holaxe dio lehenengoak: "sistema isolatu baten energia totala konstantea da" edo beste moduan esanda: "energia ezin da sortu ezta desegin ere, aldatu egin arren. Hau da, energia, era batetik beste era batera pasa daiteke, baina Unibertsoaren energia konstantea da".

Sistema gehi ingurua dena dela gogorazten dugu, eta horri Unibertso izena ematen diogu.

Printzipio honen formulazio matematikoa ondoko hau da:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \text{konstante} = Q - W \quad (8-12)$$

Sistema isolatu batetan sistemaren energia konstante mantentzen da. Orohar, sistema baten barne-energiaren aldaketa honela definitzen da: sistemari emandako beroa ken sistemak egindako lana. Zeinuaren araua azalduko dugu, zeren batzuetan fisikariek eta kimikariek hitzarmen diferentea erabiltzen baitugu (kimikariontzat sistema da aztergaia, fisikarientzat ingurua da):

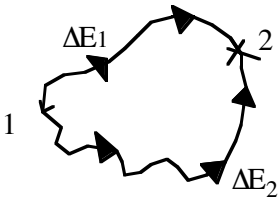
- Q positiboa da, beroa sistemari ematen zaioenean.
- Q negatiboa da, sistemak beroa askatzen duenean.
- W positiboa da, sistemak lana egiten duenean.
- W negatiboa da, sistemaren kontra lana egiten denean.

Barne-energiaren aldaketa egoera-funtzio bat da, hau da, hasiera eta bukaerako egoerarekin erlazionatuta dago eta ez dauka inolako menpekotasunik bidearekiko. Hala ere, lana zein beroa ez direla egoera-funtzioa azpimarratu behar da, nahiz eta funtzio bi hauen kenketa egoera-funtzioa izan.

Termodinamika klasikoak funtzio makroskopikoak aztertu arren, barne-energiaren ideia kualitatiboa ematerakoan arlo mikroskopikoan sartzen gara. Molekula baten kontribuzio energetiko desberdin guztiek, hala nola elektroien

energia zinetikoak, energia potentzialak, loturen energiak etabarrek, osatzen dute barne-energia.

Demagun sistema oreka-egoera batetatik beste oreka-egoera batetara pasatzen dela.



Lehenengo egoeratik bigarreneira pasatzeko bi bide desberdin daudela suposa dezakegu. Barne-energiaren aldaketa egoera-funtzioa izango ez balitz, bakoitzari barne-energiaren aldaketa desberdin bat legokioke.

Ziklo itxia egiten bada, hau da lehenengo egoeratik bigarreneira, eta bigarretetik lehenengora, barne-energiaren aldaketa zero izango da:

$$\Delta E = E_1 - E_1 = 0$$

eta hori bakarrik posible da, baldin  $\Delta E_1 = \Delta E_2$ ; hau da, barne-energia egoera-funtzioa bada. Bestela ziklo itxi batetan energia sortu edo desegino genuke.

Nola neur daiteke barne-energiaren aldaketa?; hau da, zerekin dago erlazionatuta barne-energia?. Nola neurtu barne-energiaren aldaketa erreakzio kimiko batetan?.

Demagun gure sistema ondoko errakzio hau dela:



Erreakzioa bolumen konstante mantenduz gertatzen dela suposatuko dugu, hau da prozesu ISOKORO bat. Erreaktiboak produktu bihurtzen diren neurrian barne-energiaren aldaketa gertatuko da:

$$\Delta E = Q - W = Q - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} \cdot dV \quad (8 - 13)$$

$$\text{eta } dV = 0 \quad V = \text{kte delarik}$$

$$\text{orduan } \Delta E = Q_V$$

Hots, erreakzio kimikoa bolumen konstante mantenduz gertatzen bada, sistemako barne-energiaren aldaketa eta sistemak onartutako/emandako beroa berdinak dira.



Sistemak beroa zurgatzen badu

$$\Delta E > 0 \quad E_{\text{produkt}} - E_{\text{erreakt}} > 0 \quad E_{\text{produkt}} > E_{\text{erreakt}} \quad (8-14)$$

prozesua endotermikoa da, hau da, produktuen barne-energiaren edukia errektiboena baino handiagoa da (beroa absorbatzen da).

Prozesua exotermikoa bada, hau da, beroa askatzen bada

$$\Delta E < 0 \quad \text{eta} \quad E_{\text{produkt}} < E_{\text{erreakt}} \quad (8-15)$$

Normalki erreakzio kimikoak ez dira bolumena konstante mantenduz gertatzen, presioa konstante mantenduz baizik. Orduan, zein da barne-energiaren aldaketa prozesu ISOBARO batetan?.

$$\Delta E = Q_p - W \quad (8-16)$$

non,  $Q_p$  presioa konstantea dela adierazten baitu

Sistemaren lana zera izango da:

$$W = \int p \cdot dV = p \int dV = p\Delta V \quad (8-17)$$

non, presioa konstante izateagatik integraletik kanpora atera daitekeen. Eta orduan

$$Q_p = \Delta E + p\Delta V = \Delta H \quad (8-18)$$

Gehiketa horri entalpia deritzo, eta egoera-funtzio berri bat da, oso ezaguna. Orduan, sistemak trukaturiko beroa presioa konstante mantenduz eta entalpia-aldaketa berdinak dira. Lehen bezala

$$\text{endotermikoa:} \quad \Delta H > 0 \quad H_{\text{produkt}} > H_{\text{erreakt}} \quad (8-19)$$

$$\text{exotermikoa:} \quad \Delta H < 0 \quad H_{\text{produkt}} < H_{\text{erreakt}} \quad (8-20)$$

Solido eta likidoak konprimaezinak direnez, erreakzio kimiko horren bolumen-aldaketa zero izango da, hau da  $\Delta V = 0$  eta ondorioz

$$\Delta H = \Delta E \quad (\text{solido eta likidoentzat}) \quad (8-21)$$

Gasek parte hartzen dutenean zera izango dugu

$$\begin{aligned} p \cdot \Delta V &= RT \Delta n \quad (T = \text{kte dela suposatuz}) \\ \Delta H &= \Delta E + RT \Delta n \quad \text{edo} \\ Q_p &= Q_v + RT \Delta n \end{aligned} \quad (8-22)$$

non  $\Delta n$ , erreakzio kimiko horretan aldatutako mol-kopurua den.

Esate baterako:



$$\Delta n = \text{produkt} - \text{erreaktibo} = 2 - (2+1) = -1$$

Entalpia eta barne-energiaren aldaketak, erreakzioak emandako/zurgaturiko beroa presio konstante eta bolumena konstantea mantenduz dira hurrunez hurren. Erreakzioak trukaturiko beroa, nola neurtzen da? Hortarako bero-kapazitatea zer den edo nola definitzen den gogaratu behar da.

Substantzia baten bero-kapazitatea, substantzia honen mol baten tenperatura gradu bat igotzeko behar den bero-kantitate bezala definitzen da. Substantzien ezaugarria da eta taulaturik dago. Orduan, mol baten tenperatura  $\Delta T$  gradutan igo nahi badugu zera izango da:

$$q = c (T_2 - T_1) = c \Delta T \quad (8-23)$$

eta  $n$  moleentzat bada  $Q = n c \Delta T$

Beroa egoera-funtzioa ez denez, bi bero-kapazitate desberdin definitzen dira, presio eta bolumen konstanteenak, noski:

$$C_p = \frac{d Q_p}{dT} = \frac{d H}{dT} \quad (p = \text{kte}) \quad (8-24)$$

$$C_v = \frac{d Q_v}{dT} = \frac{d E}{dT} \quad (V = \text{kte}) \quad (8-25)$$

Eta  $n$  molerentzat tenperatura  $T_1$  batetik  $T_2$  batera igotzeko behar den beroa hau izango da:

$$\Delta H = Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = n \cdot c_p \Delta T \quad p \text{ eta } c_p = \text{kte} \quad (8-26)$$

$$\Delta E = Q_v = n \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = n \cdot c_v \Delta T \quad v \text{ eta } c_v = \text{kte} \quad (8-27)$$

Substantzia askorentzat inguruko tenperaturetan,  $c_p$  eta  $c_v$  konstanteak dira eta ez daukate tenperaturarekiko menpekotasunik; beraz, ekuazioak erraz integra daitezke. Beste kasutan, bero-ahalmenak tenperaturarekiko menpekotasuna dauka eta integrazioa egin ahal izateko bere menpekotasun algebraikoa ezagutu behar da. Sarritan, ondoko menpekotasun orokorra azaltzen da:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (8-28)$$

non, a, b eta c substantzien ezaugarritzat jo daitezkeen. Gehienetan, b eta c-ren balioak oso txikiak direla onar daiteke (tenperatura-tartea oso zabala ez denean batik bat).

Beraz  $c_p \approx a = kte$ .

Erraz ikus daitekeenez, propietate termodinamiko bi hauek, entalpia eta barne-energiaren aldaketa hain zuzen, sistemak jasaten duen tenperatura-aldaketarekin erlazionatuta daude. Esperimentalki nola neurtzen diren azaldu baino lehen, beste kontzeptu batzuk definituko ditugu.

### 8.2.1. Erreakzio-beroa

Lehen aipatu denez, erreakzio kimikoa da kimikariok aztertzen dugun sistema, eta normalean laborategiko baldintzetan presioa, presio atmosferikoa alegia, konstantea dela onartzen dugu. Orduan, erreakzio kimiko horrek trukaturiko beroa eta entalpia-aldaketa berdinak dira, azken hau egoera-funtzioa izanik.

Demagun ondoko erreakzio hau:



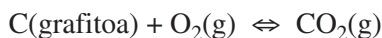
zera izango dugu

$$Q_p = \Delta H = H_{\text{produkt}} - H_{\text{erreakt}} = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B) \quad (8-29)$$

Zoritxarrez, entalpia absolutuak ezin dira neurtu. Orduan, eskala arbitrarioa finkatzen da, zeinean zeroa baldintza estandarretan (1 atm-tan eta 298K-etan) elementuen egoera egonkorrenari dagokion. Esate baterako, baldintza estandarretan hidrogenoaren egoera egonkorrena  $H_2$ -a da, eta karbonoarena grafitoa.

Beste konposatuen entalpiak aurreko formularekin kalkula daitezke,  $CO_2$ -aren adibidearekin azaltzen denez:

$CO_2$ -aren elementuak, hau da, karbono eta oxigenoa, baldintza estandarretan eta egoera estandarretan hartuko ditugu:



Erreakzio horren entalpia-aldaketa zera izango da:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= \Delta H_f^0[CO_2(g)] - \Delta H_f^0[C(\text{grafito})] - \Delta H_g^0[O_2(g)] = \\ &= \Delta H_f^0[CO_2(g)] = -94,05 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned} \quad (8-30)$$

$\Delta H_r^0$ , erreakzio honek emandako beroa presioa konstante mantenduz den, eta "0" gainindize horrek baldintza estandarrek adierazten ditu. Mol bat karbono,

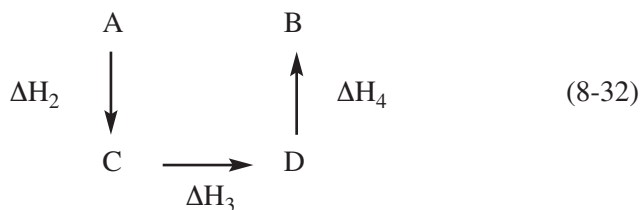
grafito eran, oxigeno diatomikoarekin erretzen denean baldintza estandarretan,  $94 \text{ kcal mol}^{-1}$  askatzen dira, hau  $\text{CO}_2$ -aren formazio-entalpia delarik.

Datu guzti hauek, bere elementuetatik hasita, molekula guztien formazio-entalpietara, taulaturik daude baldintza estandarretan (Ikusi taula termodinamikoa).

Erreakzio kimiko batetan ekoizturiko entalpia-aldaketak ez dauka bidearekiko menpekotasuna, eta gerta daiteke pausu batetan zein batzuetan. Honi Hess-en legea deritzogu. Demagun ondoko erreakzio hau:

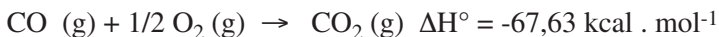
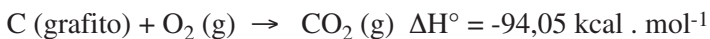


non, entalpia-aldaketa  $\Delta H_1$  den. Erreakzio zuzen hau tarteko urrats batzuren bidez gertatzen bada

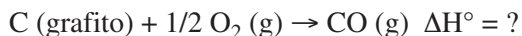


zera izango dugu:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$  (8-33)

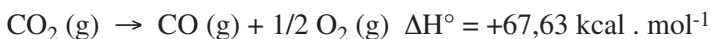
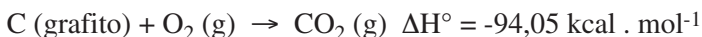
Adibide bat azalduko dugu:



Goiko erreakzio bi hoi entalpia-aldaketa neurtzea oso erraza da, hain zuzen ere karbonoaren erreketa eta karbono monoxidoarena direlarik. Baina beheko erreakzio honen erreketa-beroa edo entalpia-aldaketa neurtzea zaila da, kantitate estekiometrikoak mantentzea oso korapilotsua baita.



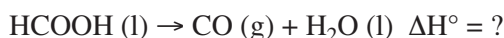
Orduan goiko ekuazioen bidez atera daiteke:



eta erreakzio bion batura:



Formazio-beroak konbustio-beroekin batera oso erabiliak dira erreakzio ezezagunen beroak eta energiak determinatzeko, Hess-en legea aplikatuz gero, ondoko adibidean ikusiko denez:



Azido formikoa, likidua baldintza estandarretan, deskonposatzen da karbono monoxidoa (gas-egoeran) eta ur likidua emanik. Zein da erreakzio horren entalpia-aldaketa?

Taula termodinamiko batetik, erreaktibo eta produktuen formazio-entalpiak ondoko hauek direla jakin dugu:

$$\Delta H_f^0[\text{CO}(\text{g})] = -26,42 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta H_f^0[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -68,3 \text{ kcal mol}^{-1}$$

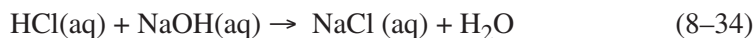
$$\Delta H_f^0[\text{HCOOH}(\text{l})] = -97,8 \text{ kcal mol}^{-1}$$



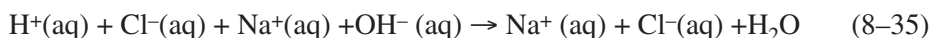
$$\Delta H_{\text{erreakzioa}}^0 = \Delta H_f^0[\text{CO}(\text{g})] + \Delta H_f^0[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta H_f^0[\text{HCOOH}(\text{l})] = 3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

### 8.2.2. Disoluzio ionikoak

Maiz, uretan gertatzen diren erreakzioetan ioiak presente daude, molekulak neutroak baino. Esate baterako, sodio hidroxido eta azido klorhidrikoaren neutralizazioa:



ondoko moduan erreprenta daiteke:

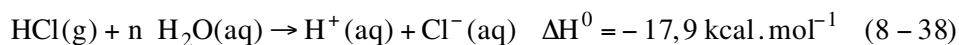
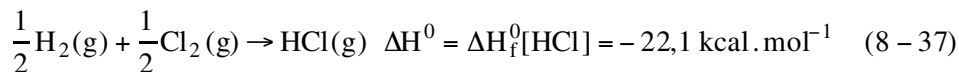


edo,



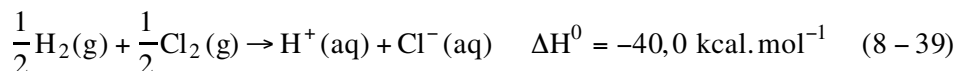
Beraz, azido sendoak base sendoak neutralizatzen dituztenean, edo alderantziz, bertako neutralizazioaren entalpia-aldaketa kasu guztietan oso antzekoa izango da, NaOH-a HX azidoarekin, non X= F, Cl, Br, I den, erraz konproba daitekeenez. Alderantziz, HCl azidoa B<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>-rekin, non B<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> den, neutralizatzerakoan emaitza oso berdintsuak lortzen dira.

Sarritan ioak presente daudenez oso egokia izango litzateke beraien  $\Delta H_f^0$  jakitea. Demagun 1M den azido klorhidrikoaren disoluzioa bere elementuetatik hasita.



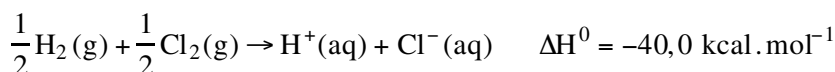
non, n H<sub>2</sub>O delakoak 1 M disoluzioa osatzeko behar den ura errepresentatzen duen.

Erreakzio bien batuketak H<sup>+</sup> eta Cl<sup>-</sup> ioien formazio-entalpia estandardak ematen dizkigu:



Eta substantziak elektrikoki neutroak direnez, ioi bakoitzaren  $\Delta H_f^0$  ezin da determinatu. Beraz, katioi eta anioiaren beroak batera soilik determina daitekeenez, beste erreferentzi eskala arbitrario bat onartzen da hitzarmenez ioien formazio-entalpia "absolutuak" determinatu ahal izateko, non,  $\Delta H_f^0[\text{H}^+(\text{aq})] = 0$  den edozein tenperaturatan.

Ondorioz



zera idatz daiteke:  $\Delta H_f^0[\text{Cl}^-(\text{aq})] = -40,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (8-40)

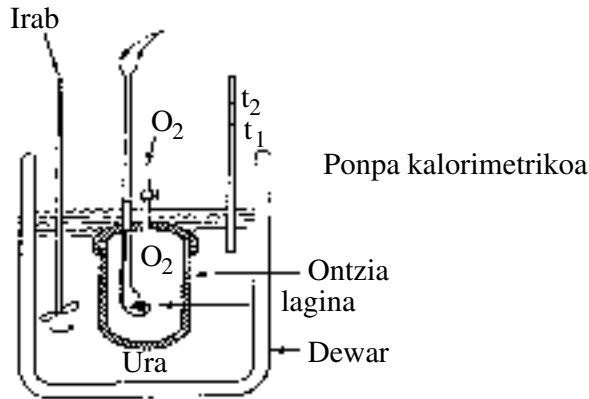
### 8.2.3. Ponpa kalorimetrikoak

Erreakzio kimikoen trukaturiko beroa, bolumena konstante edo presioa konstante mantenduz, kalorimetro batetan neurtzen da, zeinaren eskema ondoko

8.1. irudikoa izan baitaiteke:

Erre nahi dugun substantzia pisatzen da eta erreakzio-ganbaran ezartzen da, zeina oxigenoz betetzen baita; ganbara ixten da eta ur-bainuan kokatzen da. Uraren temperatura prezisiozko termometroarekin jakina da.

Erreakzioak emandako (zurgaturiko) beroa, urak zurgaturikoa (emandakoa) izango da hurrunez hurren, sistema orohar adiabatikoa baita. Askaturiko beroa urak aldaturiko temperaturarekin determina daiteke ondoko adibidean azaltzen denez.



8.1. irudia. Txinpar elektrikoaren bidez hasten da substantzien erreketak. Askaturiko beroak uraren temperatura igo egiten du.

Demagun 0,640 g naftaleno  $C_{10}H_8$  oxigenoarekin erretzen ditugula, eta uraren temperatura  $2,54^{\circ}C$ -tan igotzen dela. Zein da naftalenoaren konbustio-beroa? Presioa konstante mantentzen dugu:



Erreakzioak emandako beroa = tenp. igoera x bero-ahalmena x masa:

$$(kcal) \qquad \qquad \qquad \Delta T \times c \times m$$

Ipinitako uraren kantitatea 2400 g (2,4 l) izan da:

$$Q_p = 2,54^{\circ}C \cdot 1 \frac{cal}{^{\circ}C \cdot g} \cdot 2400g = 6,15 kcal$$

0,640 g Naftaleno erre ondoren  $\rightarrow$  6,15 kcal

$$1 mol = 128 g \rightarrow x$$

$$x = \Delta H_r^0 = [6,15 kcal \times 128 g/mol] / 0,640 g = 1,23 \times 10^3 kcal mol^{-1}$$

### 8.2.4. Lotura-energiak

Lotura kimikoari buruzko gaian hiru oinarrizko galderei erantzuna eman diegun arren, hau da molekula eratzeke atomo batzuk zergatik erkarlotzen diren, zergatik konbinaketa jakin batzuk, hau da zergatik  $H_2$  eta ez  $H_3$ , eta zergatik egitura geometrikoa; orain atal honetan, idea kualitatibo bat atera daiteke esperimentalki neurtutako balio batzuetan oinarritzen dugularik, hau da, lotura-energiak kontutan hartuz.

Molekula diatomikoetan loturaren disoziazio-energia eta entalpia-aldaketa berdina da, ondoko adibidean ikus daitekeenez:



hau da, hidrogeno molekula disoziatzeko (apurtzeko)  $104 \text{ kcal mol}^{-1}$ -eko beroa behar dugu.

Ondoko 8.1. taulan, molekula diatomiko batzuren disoziazio-energia, edo gas fasean gertaturiko entalpia-aldaketa, idatzita daude.

8.1. taula. Molekula diatomikoen disoziazio-energia ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$Li_2$	104,5	$LiH$	242,4
$Na_2$	71,1	$NaH$	196,5
$K_2$	50,2	$KH$	179,7
$Rb_2$	46,0	$RbH$	163,0
$Cs_2$	43,5	$CsH$	175,6
$F_2$	154,7	$HF$	564,3
$Cl_2$	246,6	$HCl$	430,5
$Br_2$	192,7	$HBr$	363,7
$I_2$	150,9	$HI$	298,5
$N_2$	944,7	$NO$	627
$O_2$	497,4	$CO$	1070,1
$H_2$	434,7		

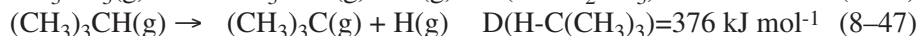
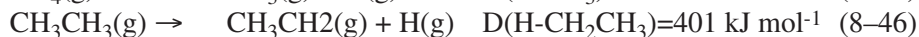
Taulaturiko balio hauei buruz gauza kualitatibo pare bat komentatuko ditugu: metal alkalinoen molekulentzat zenbat eta zenbaki atomikoa (erradio atomikoa) handiago izan bere disoziazio-energia txikiago da. Hidruro alkalinoen disoziazio-energia halogenuroena baino txikiago da.

Atomo jakin biren arteko disoziazio-energia aztertzen delarik, alboko taldeekiko menpekotasuna daukala igartzen da, ondoko adibideek agerian jartzen dutenez:





eta C-H loturarena aztertzen bada, zera lortzen da esperimentalki:



Gutxi gorabehera disoziazio-energia konstantetzat jo daitekeen arren, alboko ordezkatzailerek eragina dutela igartzen da. Hala ere, konstantzia honi esker lotura jakin bat karakteriza daiteke, eta lotura jakin baten batezbesteko lotura-energiak,  $\epsilon$ , karakterizatzen dugu; hau da, inguru desberdinetan lotura jakin hori apurtzeko behar den batezbesteko energia, eta ondoko 8.2. taulan adierazten dira (ikusi ondoko taula). Hala ere, molekula jakin baten loturaren disoziazio-energia eta batezbestekoa zertxobait desberdin izan daitekeela berriz azpimarratzen dugu, diferentzia hori txikia izan arren.

### 8.2. taula. Batezbesteko lotura-entalpiak ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

#### LOTURA BAKUNAK

C-H	413	N-H	391	O-H	463	F-F	159
C-C	348	N-N	163	O-O	146	Cl-F	253
C-N	293	N-O	201	O-F	190	Cl-Cl	242
C-O	356	N-F	272	O-Cl	203	Br-F	237
C-F	485	N-Cl	200	O-I	234	Br-Cl	218
C-Cl	328	N-Br	243			Br-Br	193
C-Br	276			S-H	339		
C-I	240	H-H	436	S-F	327	I-Cl	208
C-S	259	H-F	567	S-Cl	253	I-Br	175
		H-Cl	431	S-Br	218	I-I	151
Si-H	323	H-Br	366	S-S	266		
Si-Si	226	H-I	299				
Si-C	301						
Si-O	368						

#### LOTURA ANIKOITZAK

C=C	614	N=N	418	O=O	498
C≡C	839	N≡N	945		
C=N	615			S=O	323
C=N	891			S=S	418
C=O	804*	C=O	727		
C=O	1076				

\*CO<sub>2</sub> - arentzako balioa

Batezbesteko lotura-energia hauekin eta Hess-en legearekin, molekularen eduki energetikoa edota formazio-entalpiak kalkulatzeko posible da. Esate baterako, klorometanoaren eduki energetikoa zera izango da.

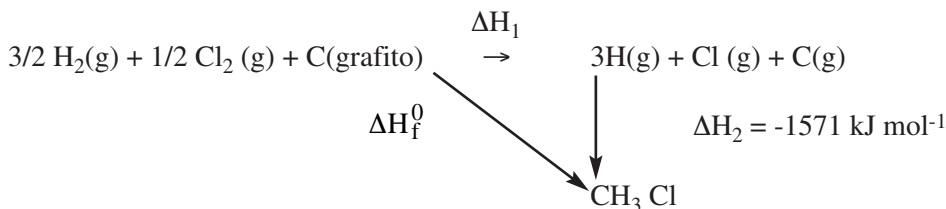


$$\Delta H = -3 \epsilon(\text{C-H}) - \epsilon(\text{C-Cl}) = -1237 - 334 = -1571 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (8-49)$$

Hau da, klorometano-molekula eratzeko C-H hiru lotura eta C-Cl lotura bat sortu behar dira, zeintzuek disoziazio-energien balio berdina baina zeinua aldatuz daukaten. Adierazitako prozesu hau ez da klorometanoaren formazio-entalpia, zeren bere elementuak ez baitaude egoera estandarretan. Gogoratu formazio-entalpia zer den:



Ondoko zikloa, Hess-en legean oinarriturik aplikatu ahal diogu goikoari



eta ondorioz: 
$$\Delta H_f^0[\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})] = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (8-51)$$

$\Delta H_2$ -aren balioa ezagutzen da, goian kalkulaturikoa alegia.  $\Delta H_1$ -aren balioa kalkulatu behar da, eta bion batuketa egin ondoren klorometanoaren formazio-entalpia estandarra kalkula dezakegu.

$\Delta H_1$  deituriko prozesu horretan  $3/2$  H-H lotura apurtzen dira, gehi Cl-Cl molekula erdiarena, gehi karbono egoera solidotik egoera gaseosora pasatzeko behar den sublimatze-beroa, hau da:

$$\Delta H_1 = 3/2 D(\text{H-H}) + 1/2 D(\text{Cl-Cl}) + \Delta H_b(\text{C}_{\text{solido}} \rightarrow \text{C}_{\text{gas}}) \quad (8-52)$$

balio guzti hauek ezagunak izanik

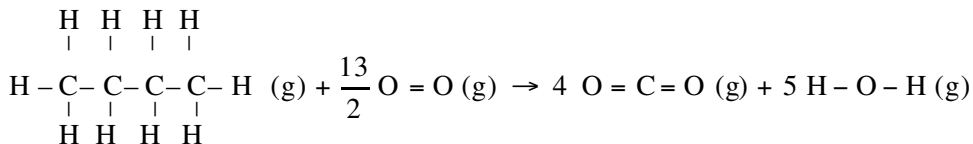
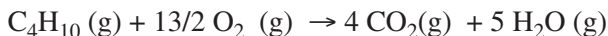
$$\Delta H_1 = 3/2 \cdot 434,7 + 1/2 \cdot 242 + 714 = 1487 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (8-53)$$

eta 
$$\Delta H_f^0[\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})] = -1571 + 1487 \text{ kJ mol}^{-1} = -84 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (8-54)$$

Kalorimetriaren bidez neurtutako balio esperimentalak  $-82 \text{ kJ mol}^{-1}$ -koa da. Beste adibidetan, diferentzia hau, teorikoki eta esperimentalki kalkulaturikoa alegia,

handiagoa izan daitekeen arren, era honetatik oso hurbilketa onak egin daitezkeelakoan gaude.

Adibidea: kalkula ezazu mole bat n-butano erretzen deneko beroa:



Erreakzio honetan 3 C-C lotura, 13/2 O=O lotura eta 10 C-H lotura apurtzen direla, eta 8 C=O lotura eta 10 O-H lotura erazten direla jakin ondoren, zera izango dugu:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= -\left[8 \text{ mol}(802,6 \text{ kJ mol}^{-1}) + 10 \text{ mol}(464 \text{ kJ mol}^{-1})\right] + \\ &\quad + \left[3 \text{ mol}(330 \text{ kJ mol}^{-1}) + 10 \text{ mol}(413,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 13/2(497,4 \text{ kJ mol}^{-1})\right] \\ \Delta H_r^0 &= -2700,3 \text{ kJ, mol baterreondoren} \end{aligned}$$

Esperimentalki neurtuta, hau da taulaturiko balioekin ondorioztatutakoa zera da:

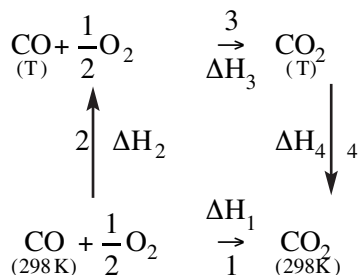
$$\Delta H_r^0 = 4\Delta H_f^0[\text{CO}_2(\text{g})] + 5\Delta H_f^0[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \Delta H_f^0[\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})] - 13/2 \Delta H_f^0[\text{HO}_2(\text{g})]$$

$$\Delta H_r^0 = 4(-392,9) + 5(-241,6) - (-124,6) - 13/2 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1} = -2655 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### 8.2.5. Entalpiak temperaturarekiko daukan menpekotasuna

Taulaturiko formazio-entalpiek, konposatuen formazioan trukaturiko beroa adierazten dute temperatura 298 K delarik. Formazio-entalpia hauek, aipatu denez, sarritan erreakzioen entalpia-aldaketak kalkulatzeko erabil daitezke ere, hasiera eta bukaerako temperatura 298 K delarik.

Esperimentalki entalpia-aldaketak temperaturarekiko menpekotasuna daukala frogatuta dago. Nola kalkula daiteke entalpia-aldaketa edozein temperaturatan? Ondoko adibidearekin azalduko dugu.



Goiko diagrama horrek karbono monoxidoaren eta oxigenoaren arteko erreakzioa adierazten du karbono dioxidoa produktu moduan ekoizten delarik. Demagun prozesu guztiak presio konstantearen pean gertatzen direla.

Lehenengo urratsak, erreakzioa 298 K-etan adierazten du, beraz erreakzioaren beroa  $\Delta H_1$  izango da:

$\Delta H_1 = \Delta H_f^0[\text{CO}_2] - \Delta H_f^0[\text{CO}]$  eta tauletan begiratuta  $-67,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  dela jakin dezakegu.

Bigarren urratsak, erreakzionatzaileen beroketa 298 K-etik T temperatura bateraino presio konstantearen pean adierazten du, beraz entalpia-aldaketa  $\Delta H_2$  izango da:

$$\Delta H_2 = \int_{298}^T C_p(\text{erreaktibo}) \cdot dT \quad (8-55)$$

non  $C_p$  (erreaktibo) delakoak, erreakzionatzaileen bero-ahalmenen batuketa adierazi nahi duen.

Hirugarren urratsak, erreakzioa T temperatura batetan adierazten du, hain zuzen, determinatu nahi dena. Laugarren urratsak, karbono dioxidoaren hozketa adierazten du, T temperatura batetik 298 K-etaraino, beraz urrats honen entalpia-aldaketa,  $\Delta H_4$ , zera izango da:

$$\Delta H_4 = \int_T^{298} C_p(\text{produktu}) \cdot dT \quad (8-56)$$

Entalpia-aldaketa egoera-funtzioa denez ondoko berdinketa egin ahal izango dugu:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (8-57)$$

Baldin erreakzionatzaile eta produktuen bero-ahalmenak ezagutzen badira (tauletatik noski),  $\Delta H_2$  eta  $\Delta H_4$  ezagutu ahal dira, eta  $\Delta H_1$  ezagutzen denez,  $\Delta H_3$  erraz kalkula daiteke; hau da, erreakzio baten entalpia-aldaketa edozein T temperaturan.

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \int_{298}^T C_p (\text{erreaktib}\ddot{o}) \cdot dT - \int_T^{298} C_p (\text{produktu}) \cdot dT \quad (8-58)$$

edo

$$\Delta H_3 = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p (\text{produktu}) \cdot dT - \int_{298}^T C_p (\text{erreaktib}\ddot{o}) \cdot dT \quad (8-59)$$

Definitzerakoan

$$\Delta C_p = C_p(\text{produktu}) - C_p (\text{erreaktibo}) \quad (8-60)$$

honela geratzen da goiko ekuazioa:

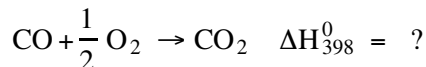
$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT \quad (8-61)$$

Beraz, erreakzio-entalpiak tenperaturarekiko duen menpekotasuna erreaktiboan eta produktuen bero-ahalmenen diferentzian datza; hau da, erreaktibo eta produktuen bero-ahalmena berdina bada entalpiak ez dauka inolako dependentziarik tenperaturarekiko.

Aurrean aipatu denez, tenperatura-tartea ez bada oso zabala, substantzien  $C_p$ -ak konstantetzat kontsidera daitezke, ondorioz, integraletik kanpo atera daitezke:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T-298) \quad (8-62)$$

Aipaturiko adibidean entalpia-aldaketa jakin nahi dugu 398 K-etan, hau da.



Taulatik  $C_p$  (CO) = 6,97 cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>  
 $C_p$  (O<sub>2</sub>) = 7,05 cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>  
 $C_p$  (CO<sub>2</sub>) = 8,96 cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>

Beraz,

$$\Delta C_p = 8,96 - 9,67 - \frac{7,05}{2} = -1,53 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

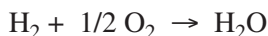
$$\Delta H_{398}^0 = \Delta H_{298}^0 - 1,53(100) = -67.640 - 153 = -67.900 \text{ cal mol}^{-1}$$

Ikus daitekeenez, entalpia-aldaketa zertxobait diferentea izan arren ia konstantetzat jo daiteke ere, azken finean tenperatura-tartea ez baita oso zabala.

### 8.2.6. Ondorioak

Naturan aldaketa batzuk berez gertatzen dira, beste batzuk ez. Esate baterako, gasak berez espanitzen dira, eta ez konprimatu; Tenperatura desberdinetako gorputz bi batera ipini eta berez tenperaturak berdintzen dira. Hori bai, tenperatura berdineko bi gorputz berez ez dira bat hotzitu eta bestea berotu egingo.

Erreakzio kimikoan gauza bera gertatzen da. Horrela, erreakzio batzuk norabide bakar batetan gertatzen dira, esate baterako

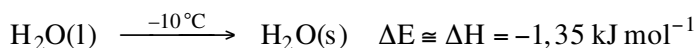


baina ez beste norabidean, nahiz eta hori lana eginaraziz posible izan.

Termodinamikaren lehenengo printzipioak sistema eta inguruaren artean energia alda daitekeela postulatu egiten du. Era berean, energia ezin dela sortu eta desegin ere ez. Lehenengo printzipio honek, aldaketa batetan sistemak trukaturiko beroa, barne-energia edota entalpia kalkulatzeko dizkigu, baina ez digu esaten prozesu hori berez gertatuko denentz. Adibide batzurekin frogatuko dugu hori: 10°C-tan izotza berez urtu egiten da barne-energiaren aldaketa eta entalpiarena endotermikoak izan arren:



eta ura, -10 °C-tan berez solidifikatu egiten da



Tenperatura konstantearen pean gas ideal bat espanitzen denean, ez du  $\Delta H$  eta  $\Delta E$  jasango, hau da

$$\Delta H = 0 \quad \text{eta} \quad \Delta E = 0$$

Orduan berez gertatzen diren adibide hauetan  $\Delta H$ -ren zeinua izan da positiboa, negatiboa eta zeroa.

## 8.3. TERMODINAMIKAREN BIGARREN PRINTZIPIOA

Lehen esan den bezalaxe, sistema guztiak energia minimoa lortzeko desplazatzen direnik ez da espontaneitatearen edo berezkotasunaren arau bakarra,

zeren eta ondoko erreakzio honetan, adibidez,



espontaneoki gertatzen den erreakzioa  $\text{SO}_3$ -aren deskonposaketa da, endotermikoa izan arren.

Erreakzio baten espontaneitatea definitzeko asmoz beste faktore berri bat sortu behar da, entropiarena alegia. Entropiak, hitzez definiturik, "kaos-a" adierazten du, eta sistemak aldaketa bat jasateko daukan ahalmen bezala definitzen da. Bere definizio matematikoa eman aurretik, noizean behin entzundako esaldi batzuk aipatuko ditugu. Esate baterako gelak "berez" desordenatzen direla eta ordenatzeko lana egin behar dugu, hau da, dirudenez, sistemak berez desordenarantz mugitzen dira. Entropiak, nolabait esateagatik, sistema baten ordenamendua neurtzen eta kuantifikatzen du.

Aldaketa batetan gertatzen den entropia-aldaketa modu honetan definitzen da:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (8-63)$$

non,  $\Delta S$  entropia-aldaketa den. Zer esanik ez, egoera-funtzio bat da, hau da, ez dauka bidearekiko menpekotasunik eta bakarrik neurtzen du lehenengo egoeratik bigarren egoerara pasatzerakoan sistemaren entropia-aldaketa.

$\delta Q$  honek, sistemak inguruarekin trukaturiko beroa adierazten du, T, inguruko tenperatura izanik.

Termodinamikaren bigarren printzipioak, zeinari ez baitzaio salbuespenik aurkitu ere, zera postulatu du sistema isolatuetan:

$$\Delta S > 0 \quad \text{prozesua itzulezina edo espontaneo da} \quad (8-64)$$

$$\Delta S = 0 \quad \text{sistema orekaturik dago} \quad (8-65)$$

Sistemak gehi inguruak sistema isolatu bat osatzen dute, Unibertso deritzoguna alegia. Naturan berez gertatzen diren errakzioek, hau da gure munduan itzulezinki gertatzen ari diren erreakzioek Unibertsoaren entropia handitu egiten dute, eta horregatik esan ohi da Unibertsoaren entropia etengabe handitzen ari dela, "desordenatzen" ari dela. Honi, "heriotz termiko" izena ematen zaio.

Sistema isolatu batetan, adibidez gure Unibertsoan, prozesu itzulezin bat gertatzen denean zera izango dugu

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irrev.}}}{T}$$

hau da entropiaren aldaketa integralaren balioa baino handiagoa da.

Orduan

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

berdinketa prozesu itzulgarri bati dagokio eta desberdintasuna prozesu itzulezin bati.

Prozesu itzulezin baten norabidea determinatzeko entropia egoera-funtzioa dela erabil daiteke. Demagun ondoko prozesu hau:

$$\begin{array}{ccc} 1. \text{ egoeratik} & \rightarrow & 2. \text{ egoerara} \\ A & \rightarrow & B \end{array}$$

eta A-tik B-ra pasatzeko bide itzulgarri bat dagoela pentsa dezakegu, non

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{den} \quad (8-66)$$

Geroago  $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$  kalkulatzeko da, eta berdin edo desberdin diren kontuak egiten ditugu.

Dakigunez

$$dQ_{\text{rev}} = nC_p dT \quad p=\text{kte} \quad (8-67)$$

$$dQ_{\text{rev}} = nC_v dT \quad V=\text{kte} \quad \text{bada} \quad (8-68)$$

Esate baterako, sistema ireki batetan solido guztiak funditzen dira eta temperatura egokietan prozesua itzulgarria da sistema isolatuetan. Adibidez, izotza 0°C-tan. Kasu hauetan:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_f}{T} \quad \text{eta} \quad \Delta H_f > 0 \quad \text{denez} \Rightarrow \Delta S > 0 \quad (8-69)$$

hau da, prozesu itzulgarri honetan, fase-aldaketa batetan temperatura konstante delarik, entropiaren aldaketa izango da fusio-beroa edota fusio-entalpiaren aldaketa zati temperatura. Fusio-entalpia beti positiboa denez, solido guztiak likidora pasatzerakoan desordenatzen dira, hau da, likidoaren eduki entropikoa (desordena) solidoena baino handiagoa da.

$$\begin{array}{ccc} \text{solido} & & \text{likido} \\ & \rightarrow & \\ \text{ordena} & & \text{desordena} \end{array}$$

Substantzia bera izan arren, gogoratu fase-aldaketa dela, egoera solidoan partikulak ordenatuago daudela ondoriozta daiteke, eta horrelaxe ere kristalinoa



kristalak etabar azal daitezke. Fase-aldaketa hau sistema isolatu batetan gertatuko balitz, solidoa funditu egingo litzateke eta aldi berean likidoa solidifikatu egingo litzateke, entropiaren aldaketa zero izanik, hau da, prozesua itzulgarria izango litzateke. Sistema irekian beroa galtzen denez hori ez da betetzen.

Likidoak itzulgarriki baporatzen direnean, e.b., ura 100°C-tan, gauza berdintsua gertatzen da:

$$\Delta S_{\text{bap}} = \int \frac{\Delta H_{\text{bap}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{bap}}}{T} \quad \Delta H_{\text{bap}} > 0 \quad \text{denez} \Rightarrow \Delta S > 0 \quad (8-70)$$

solido/likido fase-aldaketaren entropia-aldaketa 2 eta 9 u.e.-ko tartean gertatzen bada ere, likido/gaserena 22 u.e.-takoa izan ohi da, hau da egoera gaseosora pasatzerakoan sistema asko desordenatzen da (u.e. = unitate entropiko).

#### 8.4. TERMODINAMIKAREN HIRUGARREN PRINTZIOA

Esan denez, entropia aldakuntzarako ahalmen bezala definitu ohi da, eta logikoa denez, desordenatzeko ahalmen maximoa sistema zeharo ordenatuek izango dute. Honetan oinarritzen da hirugarren printzipio hau, zeinak entropia absolutuak definitzea ahalbidetzen baitu.

"Kristal perfektu baten entropia zero kelvinetan zero da". Honen arabera, eta ondoko eskemari jarraituz, beste edozein tenperaturatan sistema horren entropia kalkula daiteke

$$0\text{K} \quad \begin{array}{c} \text{Solidoa} \\ \text{berotuz} \\ \Delta S_1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Fusioa} \\ T_f \\ \Delta S_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{likidoa} \\ \text{berotuz} \\ \Delta S_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Irakitea} \\ T_e \\ \Delta S_4 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{gasa} \\ \text{berotuz} \\ \Delta S_5 \end{array} \quad T$$

Hau da, gas baten entropia T tenperatura batetan zera izango da:

$$\Delta S = S_T - S_0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 \quad (8-71)$$

eta  $S_0 = 0$  denez,

$$\Delta S = S_T = \int_{0\text{K}}^{T_f} \frac{C_p(\text{solido})}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_e} \frac{C_p(\text{likido})}{T} dT + \frac{\Delta H_e}{T_e} + \int_{T_e}^T \frac{C_p(\text{gas})}{T} dT \quad (8-72)$$

Substantzia horren mol bateko, eta presioa konstante mantendu dela suposatuz.

Entropia absolutuen balioak taulaturik daude baldintza estandarretan ( $p=1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $T=298 \text{ K}$ ), beraren unitateak, unitate entropikoa, u.e.,  $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  izanik. Ondoko taula honetan balio batzuk idatzita daude:

### 8.3. taula. Substantzia batzuren entropia absolutu estandarrek

solido	likido	gas monoat	gas diat	gas poliat
C(diam)	0,58	H <sub>2</sub> O 16,7	He 30,1	H <sub>2</sub> O 45,1
Si	4,51	Hg 18,5	Ne 34,4	CO <sub>2</sub> 51,1
C(graf)	1,37	Br <sub>2</sub> 36,4	H 27,4	SO <sub>2</sub> 59,4
Al	6,77			NH <sub>3</sub> 46,0
I <sub>2</sub>	27,9			HCl 44,6
AgNO <sub>3</sub>	33,68			

u.e. =  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Erraz ikus daitekeenez, egitura atomiko-molekularra antzekoa daukaten substantzien entropia absolutua berdintsua da. Esate baterako, kristal monoatomikoen entropia baxuena da oso sistema ordenatua baita. Hala ere, solido poliatomikoen entropia zertxobait handiago da.

Solido eta likidoen entropia absolutuak konparatuz gero, azken hauek desordenatugoak direla behatzen da. Gasen entropia besteena baino handiagoa da, aurreesangarria denez. Hala ere, egitura molekularra korapilotzen den heinean entropia handituz doala deduzi daiteke.

Substantzien entropia absolutuak ezagunak direnez, erreakzio kimiko baten entropi aldaketa kalkula daiteke erraz, entalpien kasuan egiten genuen bezalaxe. Hori bai, entropia absolutuak jakinak direnez, beraren balioa jakin dezakegu.

Demagun ondoko erreakzio hau T tenperatura batetan gertatzen dela:



$$\Delta S_T = c \cdot S(C) + d \cdot S(D) - a \cdot S(A) - b \cdot S(B) \quad (8-74)$$

$$\text{edo } \Delta S_T = \sum S(\text{produktu}) - \sum S(\text{erreaktibo}) \quad (8-75)$$

Normalean, entropia-aldaketa baldintza estandarretan kalkulatu ohi da:

$$\Delta S^0 = \sum S^0(\text{produktu}) - \sum S^0(\text{erreaktibo}) \quad (8-76)$$

Adibidea



Taulan begiratu ondoren balio hauek ditugu:

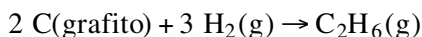
$$\begin{aligned} S^0[\text{CaCO}_3] &= 22,2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (u.e.)} \\ S^0[\text{CaO}] &= 9,5 \quad " \quad " \\ S^0[\text{CO}_2] &= 51,1 \quad " \quad " \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{erreak}}^0 = S^0[\text{CO}] + S^0[\text{CO}_2] - S^0[\text{CaCO}_3] = 38,4 \text{ u.e.}$$

Erreakzio honen entropi aldaketa positiboa da, eta logikoa da, zeren solido batetik (egitura ordenatua) beste solido bat eta gas bat (egitura desordenatua) lortzen baitira.

### *Formazio-entropiak*

Konposatu baten formazio-entropia bere elementuen egoera estandarretik hasita kalkula daiteke, esate baterako:



$$\Delta S_f^0 = S^0[\text{C}_2\text{H}_6] - 3S^0[\text{H}_2] - 2S^0[\text{C(grafito)}] = -41,57 \text{ u.e.}$$

eta aurrez aurretik pentsa litekeenez, entropia-aldaketa negatiboa da.

## **8.5. ENERGIA ASKEA. ESPONTANEITATEAREN ARAUA**

Esan dugun bezala, entropia-aldaketak erreakzioaren espontaneitatea azaltzen du. Erreakzioa isolatua dela suposatzen bada, zera daukagu:

$$\Delta S = 0 \quad \text{itzulgarria (oreka)} \quad (8-77)$$

$$\Delta S > 0 \quad \text{itzulezina (espontaneo)} \quad (8-78)$$

hau da, entropia-aldaketa positiboa denean erreakzioa berez gertatzen da, prozesua itzulezina delarik.

Zoritzarrez, erreakzio kimikoak ez dira sistema isolatuetan gertatzen. Hala ere, jakin badakigu sistemak gehi inguruak Unibertso deituriko sistema osatzen dutela, eta berez gertatzen diren prozesuetan Unibertsoaren entropia handitu egiten da. Nola neurtu?.

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ingurua}} > 0 \quad (8-79)$$

Inguruak jasaten duen entropi aldaketa kalkulatzeko, inguruak onartutako beroa (ala emandako beroa) sistemak emandakoa (ala onartutakoa) dela azpimarratu behar da. Hau da, energia ez da "galtzen".

Honen arabera, inguruaren entropi aldaketa da hau:

$$\Delta S_{\text{inguru}} = \frac{\text{Inguruak onartutako beroa}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} \quad (8-80)$$

non, inguruak onartutako beroak eta sistemak emandakoak zeinu kontrakoak baitauzkate definizioz. Are gehiago, prozesua presio konstantearen pean gertatzen dela suposatuz, beroa eta entalpia-aldaketa berdinak dira. Guzti honetan, tenperatura konstante mantentzen dela suposatu da, hau da erreakzioa isotermiko eta isobarikoa izan dela.

Orduan, prozesu itzulezin batetan  $p, T = K$ te mantentzen direnean zera daukagu:

$$\Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} > 0 \quad (8-81)$$

eta prozesua orekaturik badago:

$$\Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T} = 0 \quad (8-82)$$

Espontaneitatearen araua bi aldagaiez definitu baino, hau da entropi eta entalpi aldaketak sartu baino, aldagai bakar batekin egitea egokiago dela uste da. Horregatik, Gibbs-en energia edo energia askea definitzen da hurrengo modura:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T, p = Kte) \quad (8-83)$$

eta espontaneitatea zera da:

$$\Delta G < 0 \text{ espontaneo} \quad (8-84)$$

$$\Delta G = 0 \text{ oreka} \quad (8-85)$$

Tenperatura eta presioa konstante mantentzen direnean sistema batek aldakuntzarekiko daukan jarrera ondoko bi aspektu hauek kontrolatzen dute: energia minimoaren jokabideak eta entropia maximoarenak. Gibbs-en energiak faktore bi hauek konbinatzen ditu.

Prozesu espontaneo guztietan, Gibbs-en energia gutxituz doa balio minimo bat lortu arte, eta balio minimo horretan sistema mantentzen da. Honek esan nahi du Gibbs-en energi aldaketa zero dela, beraz, oreka lortu dela.

Ondoko 8.4. taula horretan zeinuen laburpena idatzi da. Erraz ikus daitekeenez, entalpia-aldaketa negatiboa denean, hau da erreakzioa exotermikoa denean, erreakzioak espontaneoki gertatzeko probabilitate asko dauzka, halaber, entropia-aldaketa positiba denean.

8.4. taula

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
-	+	-
+	-	+
-	-	?
+	+	?

Hala ere, galdegaia daukaten bi kasu hauek temperaturarekiko izugarritzko menpekotasuna daukatela esan behar, zeren temperatura jakin batetan prozesua berez gertatu ahal izan arren, beste temperatura desberdin batetan prozesua ez-espontaneo izan baitaiteke.

### 8.5.1. Erreakzio kimikoetako Gibbs-en energia-aldaketa

Goian definituriko funtzio berri hau egoera-funtzioa da, hau da, hasiera eta bukaerako egoerekin zer ikusirik dauka.

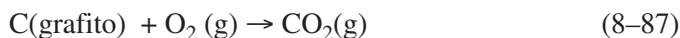
Erreakzio kimiko bati aplikatuz gero:

$$\Delta G_{\text{erreakzio}} = G(\text{produktu}) - G(\text{erreaktibo}) \quad (8-86)$$

G honek, T- eta p-ekiko menpekotasuna dauka; halaber, erreaktibo eta produktuen egoerarekiko. Horregatik, energia estandarren aldaketak taulatu ohi dira, entropia edota entalpia bezalaxe.

Entalpiaren balio absolutuak ezagutzen ez direnez, erreferentzi eskala hitzarmenez onartu beharra da, ezin baitugu Gibbs-en energia absolutua jakin ere. Orduan, entalpiarako erabilitako eskala arbitrarioa erabiltzen da, zeinean elementuei  $\Delta G_f^0 = 0$  ematen baitzaie baldintza estandarretan egoera estandarretan daudenean.

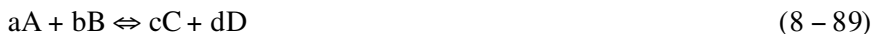
Abidibez:



$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{erreak}}^0 &= \Delta G_f^0[\text{CO}_2(\text{g})] - \Delta G_f^0[\text{grafito}] - \Delta G_f^0[\text{O}_2(\text{g})] = \\ &= \Delta G_f^0[\text{CO}_2(\text{g})] - 0 - 0 = -94,3 \text{ kcal. mol}^{-1} \end{aligned} \quad (8-88)$$

eta baldintza estandarretan oxigenoak karbonoa (ikatz) "berez" erreko duela ondorioztatzen da, erreakzioan Gibbs-en energia-aldaketa negatiboa baita.

Erreakzio orokor honetan:



$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= c\Delta G_f^0(C) + d\Delta G_f^0(D) - a\Delta G_f^0(A) - b\Delta G_f^0(B) = \\ &= \Delta G^0(\text{produktu}) - \Delta G^0(\text{erreaktibo}) = \Delta G_{\text{erreakzio}}^0 \end{aligned} \quad (8-90)$$

### 8.5.2. Energia askea eta oreka-konstantea

Lehen emandako Gibbs-en energiaren definizioa ez da zeharo orokorra izan, tenperatura konstantearen pean mantenduriko adibide batena baizik. Orokortasun hori lortzeko era honetan definitzen da:

$$G = H - TS \quad (8-91)$$

$$\text{non} \quad H = E + pV \quad \text{den} \quad (8-92)$$

$$\text{ondorioz} \quad G = E + pV - TS \quad (8-93)$$

Berdinketa honi diferentziala aplikatuz:

$$dG = dE + d(p.V) - d(T.S) \quad (8-94)$$

eta garatuz

$$dG = dE + Vdp + pdV - TdS - SdT \quad (8-95)$$

$$\text{Jakina denez,} \quad dE = Q - W \quad (8-96)$$

non

$$W = p.dV \text{ den, sistema egin dezakeen lana } p.dV \text{ denean} \quad (8-97)$$

$$dG = Q - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (8-98)$$

Sistemak egiten duen prozesua itzulgarria bada zera betetzen da ere:

$$Q = T \cdot dS \quad (8-99)$$

Goiko ekuazio hau egia da prozesu isotermiketan, zeintzuetan tenperatura konstante mantentzen den eta horregatik integraletik kanpo "ateratzen" den.

$$T = \text{kte} \quad \text{baldin bada } S.dT = 0 \text{ izan behar da}$$

$$\text{Orduan,} \quad dG = V.dp \quad (8-100)$$

Gas ideal baten mol bat daukagula suposatuz:

$$V = \frac{R.T}{p} \quad (8-101)$$

$$\text{Ondorioz} \quad dG = \frac{R \cdot T}{p} \cdot dp \quad (8-102)$$

Ekuazio horri integrala aplikatuz non aldaketa, egoera estandarretik beste edozein egoerara gertatzen den, zera daukagu

$$\begin{aligned} \int_{G^{\circ}}^G dG &= G - G^{\circ} = \int_{p^{\circ}=1\text{atm}}^p \frac{RT}{p} dp = RT \int_{1\text{atm}}^p \frac{dp}{p} = \\ &= RT \ln \frac{p}{p^{\circ}=1} = RT \ln p \end{aligned} \quad (8-103)$$

$$\text{hau da} \quad \Delta G = RT \ln p \quad (8-104)$$

$$\text{eta } n \text{ molerentzat} \quad nG = nG^{\circ} + n RT \ln p \quad (8-105)$$

Demagun gas idealen arteko ondoko erreakzio hau daukagula



Erreakzio horretan A gasaren a mol ditugu gasaren presio partziala  $p_A$  izanik; B gasaren b mol, bere presio partziala  $p_B$  izanik, elkar erreakzionatzen dute C gasaren c mol eta D gasaren d mol produzitzeko. Oreka da? Zein da erreakzio honen Gibbs-en energia?

$$\Delta G = \sum G(\text{produktu}) - \sum G(\text{erreaktibo}) = cG(C) + dG(D) - aG(A) - bG(B) \quad (8-107)$$

eta goian idatzitako (8-105) ekuazioa erabiliz eta ordezkatur zera lortzen da.

$$\begin{aligned} cG(C) &= cG^{\circ}(C) + cRT \ln p_C \\ dG(D) &= dG^{\circ}(D) + dRT \ln p_D \\ aG(A) &= aG^{\circ}(A) + aRT \ln p_A \\ bG(B) &= bG^{\circ}(B) + bRT \ln p_B \end{aligned}$$

Batuketak eta kenketak gauzatur:

$$\begin{aligned} \Delta G &= cG^{\circ}(C) + dG^{\circ}(D) - aG^{\circ}(A) - bG^{\circ}(B) + c RT \ln p_C + \\ &+ d RT \ln p_D - a RT \ln p_A - b RT \ln p_B \end{aligned} \quad (8-108)$$

eta

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} \quad (8-109)$$

Demagun erreakzio honetan gas bakoitzak egiten duen presioa konstante mantentzen dela denboran zehar, hau da, sistema orekaturik dagoela. Oreka-egoera horretan gas batoitzak egiten duen presioari orekako presio partziala deitzen zaio. Eta oreka izategatik zera daukagu:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(p_C)_{or}^c \cdot (p_D)_{or}^d}{(p_A)_{or}^a \cdot (p_B)_{or}^b} \quad (8-110)$$

eta ondorioz, 
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (8-111)$$

non, K oreka-konstantea den. Beste modu batean esanda, Gibbs-en energiak eta oreka-konstanteak esanahi berbera daukate zeharo erlazionaturik daudelako.

Gibbs-en energia-aldaketa negatiboa bada, erreakzioa espontaneoki gertatzen da, edo beste modu batean esanda, oreka-konstantearen balioa bat baino handiago da.

Baldintza estandarretango Gibbs-en energia-aldaketa negatiboei, hau da erreakzio espontaneoei, oreka-konstante handi bat dagokie.

Tenperatura eta presioaren baldintza estandarretan, erreaktibo eta produktuak baldintza estandarretan ipinita, eta erreakzio horren Gibbs-en energia-aldaketa negatiboa eta jakina bada, horrek esan nahi du erreaktiboak produktu bihurtuko direla espontaneoki. Energia-aldaketa hori oso negatibo izateak esan nahi du oreka-konstantearen balioa oso handia (positiboa) izango dela, edo beste modu batean esanda, erreakzioa eskuinerantz zeharo desplazaturik dagoela.

Baldintza estandarreko Gibbs-en energia-aldaketa positiboak, hau da  $\Delta G^\circ > 0$ , ez du esan nahi erreakzioa gertatuko ez denik, baizik erreaktibo eta produktuak baldintza estandarretan ipinita baleude, produktuak erreaktibo bihurtuko lirakekeela. Hau da, espontaneoki gertatzen den erreakzioa eskuinetik ezkerrera doa.

Erreaktibo eta produktuen egoera estandarda esaten denean, 298 K eta  $1,01 \times 10^5$  Pa hoietan gaudela gogorazi behar, eta konposatuak disolbaturik badaude berauen aktibitatea (kontzentrazioa) 1 M dela.

Beste edozein baldintzetan Gibbs-en energia-aldaketa kalkulatu behar da, ondoko formularen bidez:

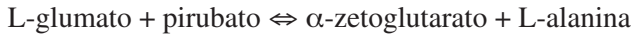
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{produktu}]}{[\text{erreaktibo}]} \quad (8-112)$$

Zer esanik ez, erreakzioaren hasierako uneetan, noiz produkturik ez dagoen,  $\Delta G$  negatiboa izango da. Hori bai, gerta daiteke produktuen kantitate infinitesimala ekoiztu ondoren erreakzioa aurrera ez segitzea. Honek esan nahi du erreakzioa ia gertatu gabe orekatzen dela, edo beste modu batean esanda, erreakzioa ez dela espontaneoki gertatzen.



Adibide baten bidez argituko da:

L-glumatopirubato aminotransferasa deituriko entzimak, ondoko erreakzio hau katalisatzen du:



- a) L-alaninaren sintesirako oreka-konstantearen balioa 1,107koa da, 298K-etan. Zein da  $\Delta G^\circ$ -aren balioa?
- b) a apartatuan lortutako emaitzak L-alaninaren sintesia beti espontaneo izango dela adierazi nahi du?
- c) 298 K-etan, L-glumato eta pirubatoaren nahaste-kontzentrazioak  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  badira, eta  $\alpha$ -zetoglutarato eta L-alaninarena  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  badira, i-zein da  $\Delta G$ -aren balioa?  
ii-baldintza hauen pean L-alanina espontaneoki ekoiztuko da ?

a-)  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$   
 $\Delta G^\circ = -8,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \cdot \ln 1,107 = -252 \text{ J mol}^{-1}$

Honek esan nahi du baldintza estandarretan erreaktibo eta produktuak batera ipiniz, hau da nahaste-kontzentrazioak (aktibitateak) 1 M direnean, espontaneoki gertatzen den erreakzioa ezkerretik eskuinerantz doala, hau da L-alaninaren sintesia. Azpimarratzen dugu berriz, erreaktibo eta produktuen nahaste-aktibitateak 1 M direla, eta orduan espontaneoki ekoiztuko da L-alanina.

b-) Ez, zeren  $\Delta G$ -aren balioak, ezarritako baldintzekiko (kontzentrazioa, tenperatura) menpekotasuna baitauka.

c-)  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\alpha\text{-zetoglu}][\text{L-ala}]}{[\text{pirub.}][\text{gluta}]}$

Ekuazio honetan aktibitateak erabili beharrean, kontzentrazioak erabiliko ditugu, zeren badakigu:

$$A = c \cdot f \quad \text{eta} \quad f \approx 1 \quad c \rightarrow 0 \quad \text{denean}$$

$$\Delta G = -252 \text{ J mol}^{-1} + 8,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{10^{-4} \times 10^{-4}}$$

$$\Delta G = 22572 \text{ J mol}^{-1}$$

Honek esan nahi du baldintza esperimental horietan espontaneoki gertatzen den erreakzioa eskuinetik ezkerreara doala, hau da L-alanina desagertuz doala.

## 8.6. OREKA KIMIKOA

Sistema itxietan gertatzen diren erreakzio batzuk itzulgarriak izan daitezkeela termodinamikak aurreratu du. Oreka lortu ondoren, konposatu guztien kontzentrazioak konstante mantenduko dira, eta are gehiago, kontzentrazio hauen arteko erlazioa ere bai, honi hain zuzen ere oreka-konstante deritzo.

Erreakzio kimikoak itzulgarriak dira baldintza batzutan, fase-aldaketa gertatzen den bezala. Esate baterako:



Kaltzita berotzen delarik deskonposatu egiten da, karbono dioxidoa eta kaltzio oxidoa emanez. Ganbara irekia bada, produzituriko gasa askatzen da eta ondorioz kaltzita guztia deskonposatuko da, konbertsioa ehuneko ehun delarik. Beste aldetik,  $\text{CO}_2$ -ak  $\text{CaO}$ -arekin erreakzionatzen duela ezaguna da, eta bere presio partziala altua bada kaltzio oxido guztia desagerturko da, ondoko erreakzioa gertatzen delarik:



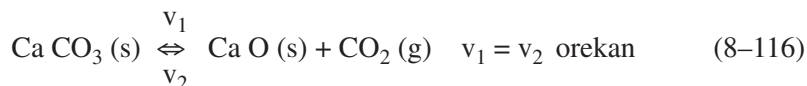
eta erreakzio hau goikoaren alderantzizkoa da. Hau gertatzen denean erreakzioa itzulgarria dela esaten da. Ondoko modu honetan adierazten da:



Sistema itxi batetan, eta  $\text{CO}_2$ -aren presio partzial egokian, hiru konposatu hauek batera egongo dira, eta aldaketa makroskopikoki behatzeko ez dago posibilitaterik. Azken hau,  $\text{CO}_2$ -aren presio partziala mugagabeki konstante mantentzen delakoan igartzen da.

Oreka kimikoaren ezaugarriak ondoko hauek dira:

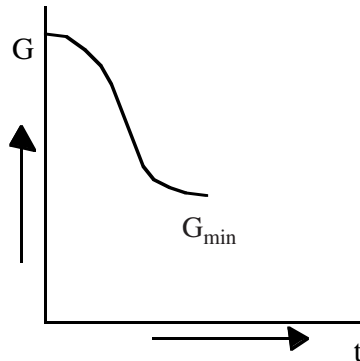
1- Dinamikoa izatea. Honekin, orekan  $\text{CaCO}_3$ -aren deskonposaketaren abiadura eta  $\text{CO}_2$ -aren eta  $\text{CaO}$ -aren erreakzioaren arteko abiadura berdinak direla adierazi nahi dugu.



Azpimarratu behar abiadurak berdinak direla, eta ez dela esan geldiarazten direnik. Hau da, makroskopikoki aztertuta konposatuen kontzentrazioa ez da aldatuko.

2- Sistemak espontaneoki orekarantz mugitzen edo desplazatzen dira, termodinamikaren ondorio bat besterik ez baita. Termodinamikak zera esaten digu: sistema itxietan, hau da, erreakzio kimikoan (sistema itxi bezala aztertuta)

gertatzen diren prozesu espontaneo guztien Gibbs-en energia-aldaketa negatiboa da, hau da  $\Delta G < 0$ , eta honek bigarren egoeraren energia aske absolutua lehenengoarena baino txikiagoa dela esan nahi du.



Gibbs-en energia balio minimoa behin lortuz gero ezin da aurrera segitu, zeren hurrengo egoerako energia askearen balioa handiago izango bailitzateke (minimoaren definizioz), eta ondorioz Gibbs-en energia-aldaketa positiboa izango bailitzateke.

$$\Delta G = G - G_{\min} > 0 \text{ (prozesua ez-espontaneo)}$$

Orduan, Gibbs-en energia balio minimo hau lortuz gero zera beteko da,  $\Delta G = 0$ , eta sistema orekaturik dago.

Gure erreakzioa edo sistema orekatik desplazatzeko, kanpoko baldintzak, hala nola tenperatura, presioa, edo mol-kopurua, aldatu beharko ziren, eta sistema berez oreka berri bat lortu arte mugituko litzateke.

3- Oreka-egoeraren ezaugarri eta propietateek ez daukate bidearekiko menpekotasunik, Gibbs-en energia-aldaketa egoera-funtzioa baita. Esate baterako, tenperatura jakin eta konstante batean  $\text{CO}_2$ -aren orekako presioa beti berdina da, oreka eskuinetik hasita edo ezkerretik lortuta izan arren. Modu honetan bereiz daiteke sistema, edo orekatuta dagoen edo erreakzio-abiadura oso motela izateagatik ia aldaketarik gertatzen ez den. Horretarako ipini daitezke erreakzionatzaile hutsak saio batean eta bestean produktu hutsak; lortutako balio finalak berdinak badira ez dago dudarik orekan gaudela. Bestela, alde bateko abiadura oso geldoa izan daiteke.

4- Oreka-kimikoa bi jokoera desberdinen arteko konpromezu bat da, hots, energia minimoarena eta desordenarena. Aipatutako adibidean ekoizturiko gasak desordena gehiago sortzen duenez entropiaren agindua betetzen da. Jokaera hau bakarra balitz kaltzio karbonato guztia kontsumituko zela ondoriozta liteke, baina  $\text{CaCO}_3$ -aren loturak apurtzeko energia behar da. Orduan oreka-egoera da bi jokoera kontrajarri hauen arteko konpromezua.

### 8.6.1. Oreka-konstantea

Demagun ondoko erreakzio hau:



temperatura 698,6 K-etan, behean taulaturiko lehenengo lau saioen orekako presioak  $\text{H}_2$  eta  $\text{I}_2$ -tik hasita lortutakoak dira, ostera, azken biak HI-aren deskonposaketatik datorrenak dira

8.5. taula

$P_{\text{H}_2}$	$P_{\text{I}_2}$	$P_{\text{HI}}$	$K = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{I}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$
0,1645	0,09783	0,9447	55,41
0,2583	0,04229	0,7763	55,19
0,1274	0,1339	0,9658	55,67
0,1034	0,1794	1,0129	55,31
0,02703	0,02745	0,2024	55,19
0,06443	0,06540	0,4821	55,16

Balio hauek orekako presio partzialak direla azpimarratzen da.

Orokorrean, zera ikus daiteke:



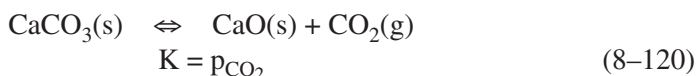
Honelako erreakzio orokor baten oreka-konstantea modu honetan defini daiteke:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (8 - 119)$$

non,  $K_c$  orekan dauden kontzentrazioen arteko erlazioa den. Termodinamikaren bidez lortutako  $K_{\text{eq}}$  oreka-konstantea eta  $K_c$  berdintsuak izan ohi dira, batez ere kasu diluituetan. Dakigunez termodinamikak aktibitateak kontutan hartzen ditu, eta ondoko erlazio hau betetzen da:

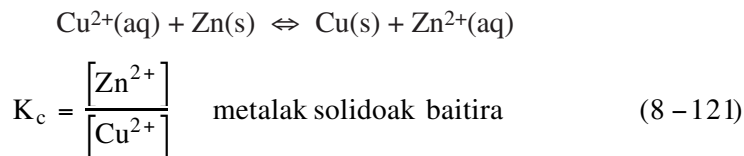
kontzentrazioa = aktibitate x faktore  
eta faktorea = 1 da,  $c \rightarrow 0$  denean

Erabilitako adibidean

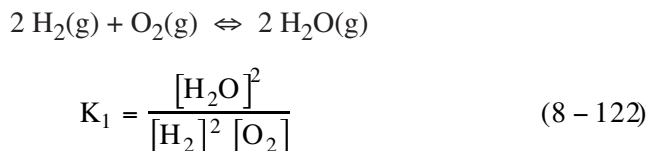


zeren, solido baten kontzentrazioa bete baita konstantea baita. Eta orekako  $\text{CO}_2$ -aren presio partziala ez da aldatzen solido gehiago ala gutxiago egoteagatik.

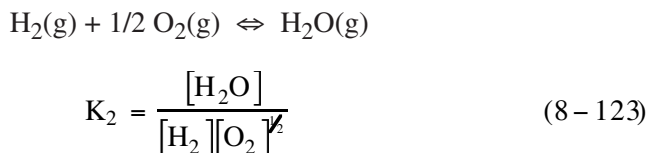
Ondoko erreakzioan



Beste erreakzio honetan:

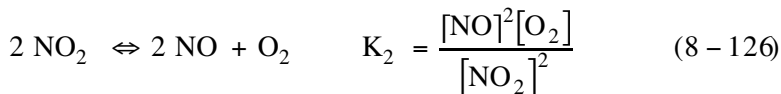
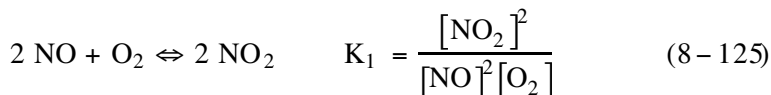


eta



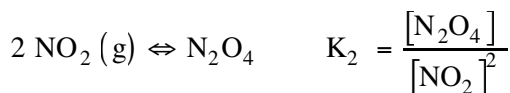
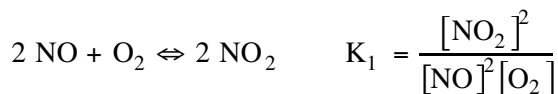
non  $K_1 = K_2^2$  dela erraz ondoriozta daitekeen. (8-124)

Orohar, erreakzioa faktore batez biderkatzen denean oreka-konstantea faktore horretaz berretuta dago:

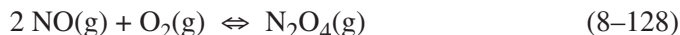


non  $K_2 = K_1^{-1}$  dela erraz ondoriozta daitekeen. (8-127)

Esanenez, erreakzio ezezagun baten egoera-funtzio termodinamiko ezezagunak determinatzeko erreakzio ezagun batzuren konstanteak erabil daitezke (Nernst-en zikloak) kasu hauetan, adibidez:



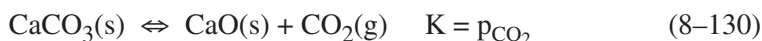
eta bion batuketa:



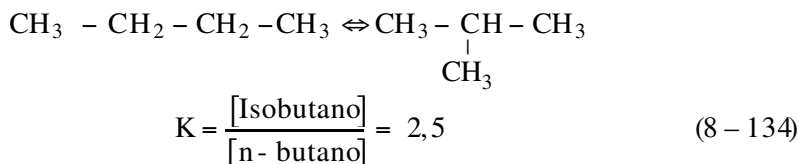
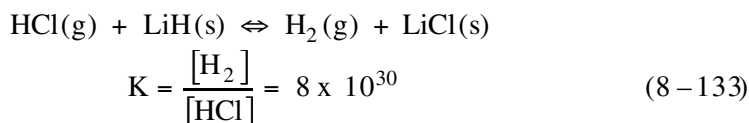
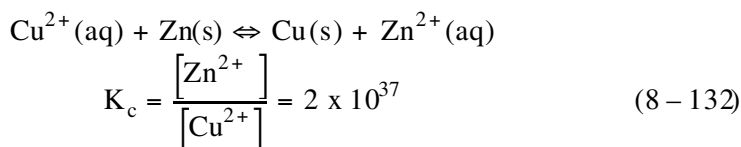
Erreakzio totalaren oreka-konstantea hau delarik:

$$K_3 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = K_1 \cdot K_2 \quad (8-129)$$

Azter dezagun adibide batzurekin oreka-konstanteak emandako informazioa.



Oreka-konstanteak, orekako gasaren presioa eta iodoaren disolbagarritasuna hurrenez hurren ematen digu.



Hiru adibide hauetan oreka-konstanteak, errektibo eta produktuen oreka-kontzentrazioen arteko erlazioa ematen digu. Balio oso handia daukatena,

orekako produktuen kontzentrazioak errektiboan baino askoz handiagoak direla adierazi nahi dute, hau da, erreakzioa eskuinerantz zeharo desplazaturik dagoela.

Oreka-konstantearen balio numerikoak erabilitako unitateekiko menpekotasuna daukala esan behar da. Esate baterako amoniakoaren sintesia kontsideratzen badugu:



$$K_p(\text{atm}) = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = 1,64 \times 10^{-4} \quad (673 \text{ K-etan})$$

non,  $K_p$ -ak, orekako presio partzialen arteko erlazioa adierazten duen, presioak atmosferatan neurtuta izanik. Torr-etan (mmHg-tan) adierazten baditugu zera izango dugu:

$$\begin{aligned} K_p(\text{torr}) &= K_p(\text{atm}) \frac{(760 \text{ torr} / \text{atm})^2}{(760 \text{ torr} / \text{atm})^3 (760 \text{ torr} / \text{atm})} = \\ &= K_p(\text{atm}) \frac{1}{(760)^2} = 2,84 \times 10^{-10} \end{aligned} \quad (8-136)$$

eta mol/litro-tan adierazten badira:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{P}{R \cdot T} \text{ faktorea } 1/RT \text{ delarik}$$

$$\begin{aligned} K_c \left( \frac{\text{mol}}{1} \right) &= K_p(\text{atm}) \frac{(1/RT)^2}{(1/RT)(1/RT)^3} = K_p(\text{atm}) \cdot (RT)^2 = \\ &= 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 673 \text{ K})^2 = 0,5 \end{aligned} \quad (8-137)$$

Orokorrean K-ren balioak (25°C-tan) 298K-etan taulatuta daude.

### 8.6.2. Oreka-konstantearen tenperaturarekiko menpekotasuna

Termodinamikaren bidez lortutako ekuazio bi konbinatuko dira;

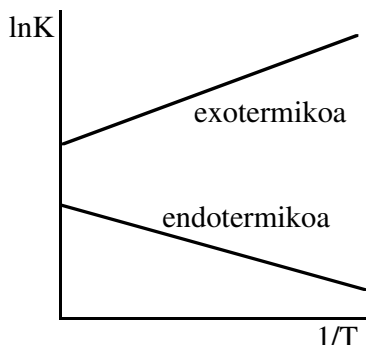
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8-138)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (8-139)$$

$$\text{ondorioz } \ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8-140)$$

Demagun  $\Delta S^0$  zein  $\Delta H^0$ -ek ez daukatela temperaturarekiko menpekotasunik, hots, temperatura-tarte batetan konstante mantentzen direla:

$$\ln K = -\frac{Kte}{T} + Kte' \quad \text{eta hau erlazio lineala da:} \quad (8-141)$$



Honek esan nahi du  $\ln K$  versus  $1/T$  errepresentatuko balitz, lerro zuzena lortu beharko litzatekeela, malda horren zeinua  $\Delta H^0$ -aren araberakoa izanik. Baldin  $\Delta H^0$  negatiboa bada, exotermikoa alegia, oreka-konstantearen balioa txikituz doa temperatura handituz doan heinean. Eta erreakzioa endotermikoa bada zenbat eta temperatura altuagoa izan oreka-konstantearen balioa gero eta handiago izango da. Eta balio hauen arabera oreka gehiago edo gutxiago desplazaturik dagoela esan daiteke.

Tenperatura jakin batetan oreka-konstantearen balioa ezaguna bada, beste edozein temperaturatakoa ondoko moduan kalkula daiteke:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8-142)$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8-143)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8-144)$$

### 8.6.3. Fase-oreka eta termodinamika

Demagun ondoko fase-oreka daukagula, uraren irakite-tenperatura normalaren inguruan:



Prozesu hau espontaneoki gertatuko da baldin

$$\Delta G < 0$$



eta  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  denez  $\Rightarrow T\Delta S > \Delta H$  prozesua espontaneoki gerta dadin. (8-146)  
 Tenperatura horietan zera dakigu:

$$\begin{aligned}\Delta H &= 9590 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Delta S &= 25,7 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

Beraz tenperatura izango da:

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (8 - 147)$$

$$T > \frac{9590}{25,7} \quad (8 - 148)$$

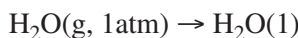
$$T > 373\text{Kedo } 100^\circ\text{C} \quad (8 - 149)$$

Hau da,  $\Delta G$  negatiboa da eta uraren baporizazioa, lurrunaren bapore-presioa 1 atm delarik, espontaneo da baldin tenperatura uraren irakite-tenperatura normala baino altuagoa bada.

Alderantziz,  $\Delta G > 0$  baldin bada  $\Rightarrow T\Delta S < \Delta H$ , beraz

$$T < \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow T < 373\text{K} \quad (8 - 150)$$

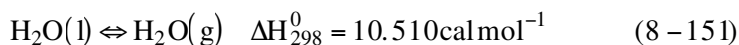
Tenperatura, uraren irakite-tenperatura normalaren azpitikoa bada, lurrunaren formazioa, berorren presioa 1 atm izanik, ez da prozesu espontaneo izango. Ostera, kontrako prozesua aztertuz:



$\Delta G$  negatiboa izango da eta lurrunaren kondentsazioa espontaneoki gertatuko da.

Ipinitako adibide honetan  $\Delta H$  eta  $\Delta S$ -aren zeinua berdina da eta aipatu denez tenperaturak izugarrizko garrantzia dauka kasu hauetan.

Likidoen bapore-presioak tenperaturarekiko menpekotasuna daukala ezaguna da. Izatez, gertaera hau termodinamikoki azter daiteke ere. Demagun ur likidoa daukagula:



eta goiko oreka horretan oreka-konstantea defini daiteke:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]} \quad (8 - 152)$$

Ur likidoaren kontzentrazioa, bere baitan, konstantea izango da beti, orduan:

$$K = K' [\text{H}_2\text{O}(l)] = [\text{H}_2\text{O}(g)] \quad (8-153)$$

Gas baten kontzentrazioa erabili baino, egokiagoa da bere presioa erabiltzea, beraz:

$$K = p_{\text{bap}} \quad (8-154)$$

hau da, oreka-konstantea da uraren bapore-presioa, eta edozein solido edota likidorentzat generaliza daiteke. Baporatze honen oreka-konstantea bapore-presioa bada, Gibbs-en energiarekin erlazionatuta dago nahitanahiez.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln p_{\text{bap}} = \Delta H_{\text{bap}}^\circ - T \Delta S_{\text{bap}}^\circ \quad (8-155)$$

Demagun  $p_{\text{bap}}$  ezagutzen dugula bi temperatura diferentetan,  $T_1$  eta  $T_2$  hain zuen, non  $T_2 > T_1$  den.

$$\ln(p_{\text{bap}})_1 = \frac{\Delta H_{\text{bap}}^\circ}{RT_1} - \frac{T_1 \cdot \Delta S_{\text{bap}}^\circ}{T_1 \cdot R} \quad (8-156)$$

$$\ln(p_{\text{bap}})_2 = \frac{\Delta H_{\text{bap}}^\circ}{RT_2} - \frac{T_2 \cdot \Delta S_{\text{bap}}^\circ}{T_2 \cdot R} \quad (8-157)$$

Erraz ikus daitekeenez,  $\Delta H^\circ$  eta  $\Delta S^\circ$  temperatura tarte ez oso zabal batetan konstantetzat jo daitezke. Ondorioz:

$$\ln \frac{(p_{\text{bap}})_2}{(p_{\text{bap}})_1} = \frac{-\Delta H_{\text{bap}}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8-158)$$

$\Delta H_{\text{bap}}^\circ > 0$  denez eta  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} < 0$  denez temperatura igotzen den heinean bapore-presioa handitu egiten dela ondoriozta daiteke. Are gehiago,  $\ln p$ ,  $1/T$ -rekiko irudikatuko bagenu, lerro zuzen baten grafikoa lortuko genuke bertako malda  $-\Delta H_{\text{bap}}^\circ / R$  delarik. Hau da, bapore-presio batzuk temperatura diferentetan ezagutuz gero, baporatze-entalpia ezagut genezake.

### 8.6.4. Gibbs-en energia eta indar elektroeragilea. Pilak

Erreakzio kimiko batzuk zelula elektrokimikoetan gerta daitezke, beraz, posible da erreakzio eta voltairearen arteko erlazio bat topatzea. Are gehiago, sarritan zelula elektrokimikoak erabiltzen dira oreka-konstanteak determinatzeko. Nola?

Lehenengoz gogoratu behar da zelula elektrokimikoetan gertatzen diren erreakzioak itzulgarriak direla, honek esan nahi duen ondorioekin, noski.

Gibbs-en energiaren definizio orokorra berriz idatziko dugu:

$$G = H - TS \quad (8-159)$$

non  $H = E + pV$  eta hauxe ordezkatur

$$G = E + pV - TS \quad (8-160)$$

diferentziala aplikatur

$$dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (8-161)$$

Termodinamikaren lehenengo printzipioa erabiliz:

$$E = Q - W \quad (8-162)$$

non,  $W$  sistemak egin ahal duen lana den. Demagun zelula elektrokimiko batetan sistemak egin ahal duen lan bakarra elektrikoa dela. Beraz, sistemak ezin du lan mekanikorik egin edo beste moduan esanda

$$W_T = W_{\text{elek}} \quad (8-163)$$

$dV = 0$   $V = kte$  baita.

Hau guzti hau ordezkatur.

$$dG = Q - W_{\text{elek}} + Vdp - TdS - SdT \quad (8-164)$$

Baldin erreakzioa itzulgarria bada zera beteko da:

$$Q = T \cdot dS \quad (8-165)$$

Beste aldetik zelula elektrokimikoetan gertatzen diren erreakzioetan presioa zein tenperatura konstante mantentzen dira, beraz:

$$p \text{ eta } T = kte \quad dp \text{ eta } dT = 0 \quad (8-166)$$

Goiko hauek kontutan hartuz eta  $dG$ -aren ekuazioan ordezkatzuz zera lortzen dugu:

$$dG = -W_{\text{elek}} \quad (\text{itzulgarria, } T, p) \quad (8-167)$$

Hau da, bi egoeraren arteko Gibbs-en energi diferentziak sistemak egin ahal duen lan elektrikoarekin erlazionatuta dago. Gibbs-en energi aldaketa negatiboa bada, beraz erreakzioa espontaneoki gertatzen bada, sistemak lana egiten du, hau da, voltaia ematen du.

Bi puntuen arteko potentzial-diferentzia, horien arteko karga-unitate aldarazteko egindako lana bezala definitzen da. Zelula elektrokimikoaren elektrodoen arteko potentzial-diferentzia  $\Delta \varepsilon$  bada ( $\varepsilon$  indar elektroeragilea deiturikoa delarik),  $n \cdot F$  karga-kantitatea transferitzerakoan egindako lana  $n \cdot F \cdot \Delta \varepsilon$  da, beraz

$$\Delta G = -n F \Delta \varepsilon \quad (8-168)$$

non  $F$  Faraday,  $\approx 96500$  C, elektroimol baten karga den, eta  $n$  aldaturiko mol-kopurua den.

Esperimentalki neurtutako zeluletako voltaiak, erreakzionatzaileen izaerarekiko eta beraien kontzentrazioekiko, tenperaturarekiko menpekotasuna dauka. Beraz, konparaketak egin ahal izateko  $\Delta \varepsilon^\circ$  definitzen da, hau da, neurtutako indar elektroeragilea, voltaia, erreaktibo eta produktuak egoera estandarretan aurkitzen direnean, tenperatura 298 K delarik. Honetan neurtutako Gibbs-en energi aldaketa baldintza estandarrekoa da.

$$\Delta G^\circ = -n F \Delta \varepsilon^\circ = -R T \ln K \quad (8-169)$$

Erreakzio kimiko orokor batetan non, kontzentrazioak edozein izan daitezkeen, Gibbs-en energia zera da

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD \quad (8-170)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b} \quad (8-171)$$

Ordezkaketa gauzatzuz:

$$-nF \Delta \varepsilon = -nF \varepsilon^\circ + RT \ln \frac{|C|^c |D|^d}{|A|^a |B|^b} \quad (8-172)$$

eta

$$F = 96.500 \text{ C} = 96.500 \text{ (J}\cdot\text{V}^{-1})$$

$$R = 8,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\ln x = 2,3 \log x$$

direla kontutan hartuz zera lortzen da:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (8-173)$$

Goiko ekuazio hau Nernst-en ekuazio izenarekin ezaguna da.

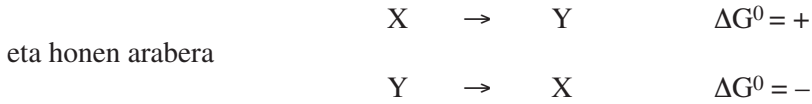
### 8.7. TERMOBIOKIMIKA. ATXIKITURIKO ERREAKZIOAK.

Hemeretzigarren mendearen erditararte bizidunek indar bitala zeukatela sinestu izan zen. Teoria hau, 1828an Wohler-ek egindako urearen sintesiarekin definitiboki gaindututa izan zen. Dena dela, garai horretan zientzilariek, bizidunen zelula-hazkundeak kaos batetatik ordena batera pasatzea inplikatzan zuela uste zuten; hau da, bizitza termodinamikak proposaturiko bigarren printzipoaren kontra zihola.

Orain arte azaldutako termodinamika, sistema itxietakoa eta klasikoa dela azpimarratuko da berriro. Izatez, zelula, sistema ireki bat da eta lehengai kimiko batzuren kontzentrazioak geldikorrek direla esan behar da ere. Termodinamika klasiko honek, orekako egoera batetatik beste batera pasatzerakoan sistemak jasandako transformazioak aztertzen ditu, hau da, zelula ez dena. Izatez zelula ez da sistema makroskopikoa, mikroskopikoa baizik, eta bertako kontzentrazioak agian ez daukate zer ikusirik batezbesteko kontzentrazio makroskopikoekin. Beste aldetik zelula ez da sistema orekatua etengabe eboluzionatzen ari baita. Orduan, zergatik termodinamika klasiko hau erabili prozesu biologikoetan?

Aipatu denez, zelulak sistema irekiak dira, materia zein energia aldatzen baitira. Zelulak janaria, elikagaia jaten dute eta hondarrak botatzen dituzte. Honelako sistemak, egoera geldikorra lort dezakete zeinean sistemaren konposizioa konstante mantendu ohi baita. Materia eta energiaren irteerak eta sarrerak sasioekatuta daude.

Bizidunen hazkundeak, erditzeak, sentikortasunak, eta oso ordena handiko egitura mantentzeak, energia askearen gasto itzela suposatzen dute. Ondorioz, organismoek (zelulek) prozesu endergoniko hauek ( $\Delta G > 0$ ) beste prozesu exergonikoei ( $\Delta G < 0$ ) atxikitu behar dizkie. Demagun, bizidun baten Y konposatua X konposaturen bidez ekoizten dela, ondoko prozesu endergoniko honek adierazten duenez:

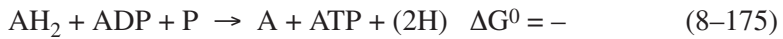


Zelula guztien hazkunderak prozesu oso exergoniko batzuetan oinarrituta daude, hala nola elikadura, arnasa, ...

Biokimikariek,  $X \rightleftharpoons Y$  sistema hau bizidun guztietan oso antzekoa dela identifikatu dute, ATP-arena bain zuzen. Adenosin trifosfatoaren sintesiak, adenosin difosfatoa eta fosfatoa inplikatzen ditu, prozesua endergonikoa izanik



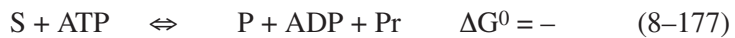
ATP-aren sintesia oxidazio-prozesu bati atxikituz gertatu ohi da. Orduan organismo batek oxidatu egiten duenean zera gertatzen da:



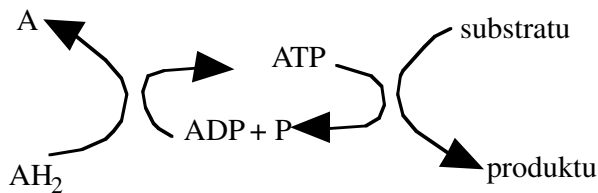
Lehen esan denez, substratuak produktu bihurtze hori endergonikoa da, hau da



eta ATP-k parte hartzen badu:



Eskematizaturik zera daukagu:



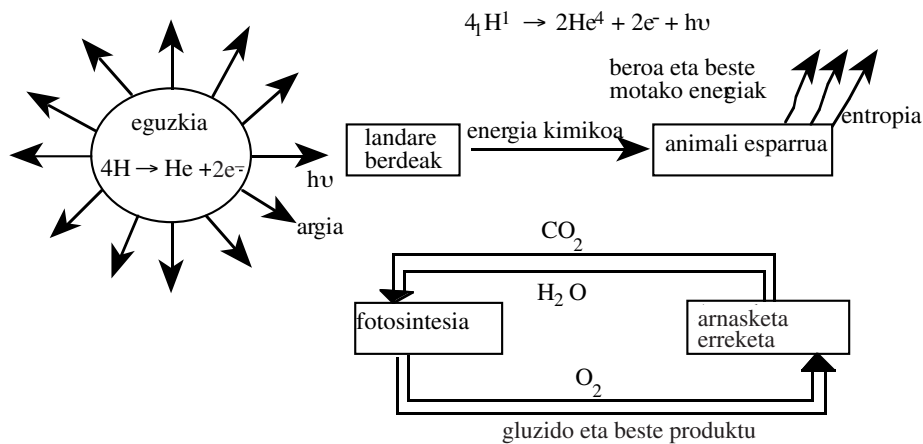
Biokimikariek, hasieran, ATP honi "energia handiko lotura" esaten zioten. Geroago, izen hau ez zela egokia ondorioztatu zuten, zeren lotura-energia  $\Delta H^0$ -ak ematen baitu. Eta lotura kobalente hauek ez dira gogorrago edo ahulagoak izango konposatu desberdinetan. Ondoko 8.6. taula honetan, garrantzi biologikoa daukaten konposatu batzuren hidrolisi-energia aske estandarra modifikatua (pH=7) taulatzen da,  $\Delta G^0$  erabiliz.

8.6. taula

substantzia	$\Delta G^0$ kJ mol <sup>-1</sup>
Fosfoenolpirubato	-54,4
1,3-difosfoglizerato	-49,4
Azetil fosfatoa	-43,9
Kreatina fosfato	-37,7
Azetil koenzima A	-32,2
ATP (Mg <sup>2+</sup> + AMP + P + P)	-31,8 (310 K)
ATP (Mg <sup>2+</sup> + ADP + P)	-31,0 (310 K)
Fosfodiester	-25,1
Glukosa 1-fosfato	-20,9
Glukosa 6-fosfato	-13,8
Glizerol 1-fosfato	-9,6

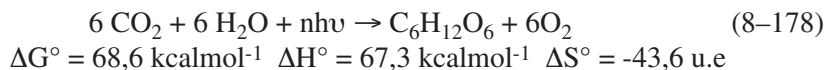
Esparru biologikoan gertatzen diren energia-pilaketari buruzko zerbait komentatu aurretik, prozesu itzulezinetako Termodinamika erabili bekarko genukeela esan behar da, zeina liburu honetatik kanpo geratzen den. Beste aldetik, termodinamika klasikoak egoera makroskopikoak aztertzen ditu, eta zer esanik ez, zelula oso gauza mikroskopikoa denez termodinamika klasikoak ezin du aztertu. Hala ere, zelula oso sistema korapilotsua dela jakin arren, aspektu sinpleak aztertuko ditugu Termodinamika honekin.

Animaliek, landare-esparrutik lortzen dituzte beraien elikagaiak, eta landareak fotosintesiaren bidez, ondoko 8.2. irudian laburbil daitekeenez:



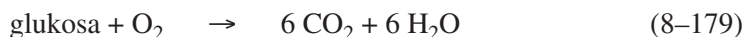
8.2. irudia.

Fotosintesian gertatzen den prozesu orokorra sinple eta arrunta izan arren, bere erreakziobidea ez dago gaur egun zeharo azalduta, ehunen bat tarteko urrats jakinak izanik une hauetan. Urrats bakoitza entzima bakar batez katalisaturik dagoelarik. Baina prozesu osoari termodinamika aplikatu dakioko:



Aurrera segitu baino lehen, Eguzkian gertatzen ari den hidrogeno-fisiotik energia datorrela esan behar da, helio-atomoak sortuz eta energia irradiatzen delarik. Irradiaturiko energia totalaren zati ikuskorra landare berdeek erabiltzen dute erreakzio endorgenikoa aurrera eramateko hain zuzen. Ekoizturiko glukosa hau geroko erreakzio entzimatikoen bidez transformatu daitezke zelulosa, lipidoak eta proteinak sortuz.

Animali esparruan eta landareetan ere (heterotrofoak), glukosa, lipido eta koipe hauen erreketak (arnasketa) gertatzen da, ondoko prozesua gertatuz:



Erreketa hau urrats bakar batetan gertatuko balitz, produzituriko energiak lotura kimiko guztiak apurtuko lituzke, eta erreketak hiru geroen bat urratsez banatzen da energia hau erabiltzeko helburuarekin.

Bizidunek energia hau erabiltzen dute inguru-giro basati horretan bizi ahal izateko, zeinak lanak egin behar dituztela ondorioztatzen baitu:

- 1.- Lan kimikoa
- 2.- Garraio- eta kontzentrazio-lana (osmotikoa)
- 3.- Lan mekanikoa

1.- Zeluletan biosintesia deituriko prozesua etengabe gertatzen ari da entzimek esker, hau da, molekula txikien polimerizazioa:



eta dakigunez prozesu hau endorgenikoa da, ordenatzen ari baita.

Beheko 8.7. taula horretatik erraz ondoriozta daitezkeenez, makromolekuletako lotura guztiak endorgenikoak dira:



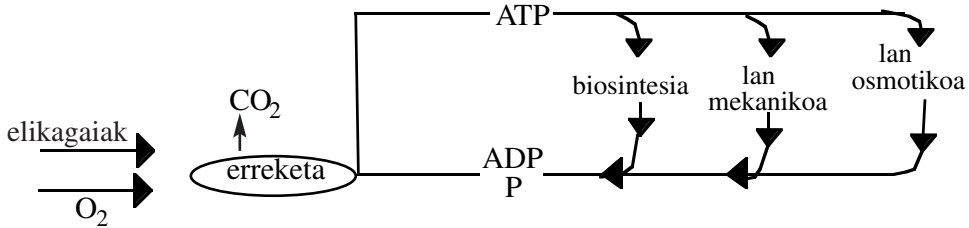
8.7. taula

Makromolekula	Monomeroa	Lotura-mota	$\Delta G^\circ$ /lotura cal.mol <sup>-1</sup>	Makromolekularen lotura-kopurua
Proteina	<p>Aminoazidoa</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{R} - \text{C} - \text{COOH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	<p>peptidikoa</p> $\begin{array}{c} - \text{C} - \text{NH} - \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\approx 4000$	120 - 10.000
Azido nukleikoa	<p>mononukleotidoa</p>	<p>fosfodiestera</p> $\begin{array}{c} \text{O}^- \\   \\ - \text{O} - \text{P} - \text{O}^- \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\approx 5000$	3000 - 10 <sup>6</sup>
Polisakaridoa	<p>monosakaridoa</p>	<p>Glukosidikoa</p> $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\approx 4000$	2000 - 10.000

2.- Mota honetako lana K<sup>+</sup> ioiak edo glukosa kontzentratzeko eta garraiatzeko egin behar dena da. Gerta daiteke zelularen kanpoan substantia baten kontzentrazioa altu xamar izatea eta hori harriskugarria izatea, edota aldebres, batzutan zelularen barnetik substantzia batzuk eliminatu behar dira zeren bere akumulazioak harriskua baitakar. Dakigunez, kontzentrazio-gradiente baten kontra gertatzen diren adibide horiek ez dira espontaneokigertatuko, eta horretarako lan aktiboa deritzona egin behar da. Ponpatze-lan horri esker zelulek bere barnean konposizio egokia mantentzen dute.

3.- Atal honetan giharren kontrakzioak adibidez aipa daiteke. Zelula bizirik mantentzen duten hiru lan-mota hauek ondorioz energia-disipazioa dakarte inguru-giroan, hots, entropiaren gehikuntza.

Zelula isolatu baten balantze energetikoa ondoko hau izan daiteke:



8.3. irudia.

Hau da, erreketan askaturiko Gibbs-en energia zelulak hiru motako lanak egiteko erabiltzen du. Oxigenoaren presentzia gauzaturiko prozesuari aerobikoa deitzen zaio. Hala ere, organismo anaerobikoentzat oxigenoa pozoia da eta beste motako errebox-prozesuekin ordezkaten dute oxigenoa, zeintzuetan oxidatzaileek (elektroiak bereganatzen dituztenek) erreduktoreekin batera parte hartzen duten, esate baterako bakterio batzuek glukosa hartzitu egiten dute.

Askaturiko Gibbs-en energia ez da berehala erabiltzen, ATP molekulan akumalatzen baizik.

Beraz, gure ustez ez dago inolako kontradikziorik termodinamika eta prozesu biologikoen artean.

Sistema isolatuetan espontaneoki gertatuko ez ziren prozesu batzuk, hala nola polimerizazioa edota lan osmotikoa, gure gorputzetan (zeluletan) gertatzen dira erreakzioak atxikituta daudelako.

## 9. OREKA KIMIKO IONIKOAK

9.1.	<i>OREKA-KONSTANTE TERMODINAMIKOA</i>	333
9.2.	<i>AKTIBITATE-KOEFIZIENTEEN KALKULAKETA</i>	336
9.2.1.	<i>Egoera estandarra eta erreferentziazko egoera</i>	336
9.2.2.	<i>Indar ionikoaren eragina oreka ionikoetan</i>	337
9.2.3.	<i>Espezie ohizkoenak eta elektrolitoen disoluzioak</i>	339
9.2.4.	<i>Konstante estekiometrikoa</i>	341
9.3.	<i>OREKA KIMIKOAK</i>	343
9.4.	<i>OREKA KIMIKOAREN ADIERAZPEN KUANTITATIBOA</i>	346
9.4.1.	<i>Masa-balantzeen ekuazioen ebazpena</i>	346
9.4.2.	<i>Aldibereko orekak. Baldintzazko konstanteak</i>	347
9.4.3.	<i>Oreka kimikoaren adierazpen grafikoa</i>	349



Edozein sistema kimikoren konposizioa hurbiltzeko edo bere ezaugarriak eskuratzeko hainbat erreakzio kimiko edo prozesu fisiko-kimiko erabiltzen dira. Era desberdinetako prozesuen oinarrian oreka kimikoa ezinbestekoa izaten da, batez ere analisi kuantitatiboan erabiltzen diren metodologietan eta kalkulaketetan. Atal honetan oreka kimikoaren orokortasunetik abiatuz, giro urtsuei dagozkien orekaren oinarriak emango dira eta oreka-konstanteen erabilpenaz eztabaidatuko da. Giro urtsuetan gertaturiko erreakzio gehienak ionikoak direnez gero azterketa horiek oreka ionikoak direla esaten da.

### 9.1. OREKA-KONSTANTE TERMODINAMIKOA

Gehien erabiltzen diren erreakzioak itzulgarriak direnez ondorengo erreakzio orokorra erabiliko da eredu gisa:



Edozein erreakziok oreka lortu arte dirau hots, sistemaren konposizioan gerta daitezkeen aldaketak neurtezinak izan arte. Orekara heltzeko behar duen denbora eta orekan dauden espezie guztien kontzentrazioak izaten dira erreakzioen berezitasun nabarmenenak. Baldintza horiek aztertzeke zinetika kimikoaren eta termodinamikaren baliaabideak erabili behar dira. Oreka kimikoa aztertzeke jadanik oreka-egoera izan behar denez arazo zinetikoak bazterturik geratzen dira eta oinarri termodinamikoak izaten dira funtsezkoenak.

Aurretik ikusi den moduan, entropia (S), energia askea (G) edo entalpiaren (H) moduko egoera-funtzioak erabiltzen dira, presio eta tenperaturaz gain, oreka kimikoaren ezaugarriak ematerakoan. Presioak eta tenperaturak konstante dirauten bitartean energia askeak (G) ematen du oreka kimikoaren adierazpena. Hau da, edozein sistema kimikori dagokion energia askeak honelako adierazpena izango luke:

$$G = G(n_1, n_2, \dots)_{P, T} \quad (9-2)$$

non  $n_1, n_2, \dots$ , osagaien mol-kopurua diren.

Termodinamika kimikoan, edozein osagaiaren kontzentrazioa aldatzerakoan ( $\Delta n_j$ ) energia askearen gainean eragindako aldaketa potentzial kimikoaz adierazten da ( $\mu_j$ ), beraz

$$\mu_j = \left( \frac{dG}{dn_j} \right)_{P, T, n_i \neq n_j} \quad (9-3)$$

Zentzu horretan,  $\Delta n_1, \Delta n_2 \dots \Delta n_n$  barioazioek ekarriko luketen aldaketa kimikoaren eragina honelaxe adieraziko litzateke:

$$dG_{p,T} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (9-4)$$

Ekuazio horretan,  $\mu$  potentzial kimikoak, sistemaren konposizioaren menpekotasunik ez duela suposatu da. Ekuazio horren arabera, beraz, erreakzio kimikoak bete behar duen baldintza termodinamikoa honelaxe adieraziko da:

$$\Delta G_{p,T} = \sum_i \mu_i \Delta n_i \quad (9-5)$$

Sistema idealetan ez dira kontutan hartzen osagaien arteko elkarrakzioak, beraz, espezie bakoitzaren potentzial kimikoak bere kontzentrazioarekiko menpekotasuna erakutsiko luke, ondoan adierazten den moduan,

$$\mu_x = \mu_x^0 + RT \ln[X] \quad (9-6)$$

non  $[X]$ ,  $X$  osagaiaren kontzentrazioa eta  $\mu_x^0$  bere potentzial kimiko estandarra diren. Ikus daitekeenez, potentzial kimikoaren adierazpena definitzeke dagoen erreferentziazko egoeraren menpean dago.

Egoera ideala soilik kontzentrazio baxuetan onar daiteke. Osagaien edo espezie inerteen kontzentrazioak handiagotu diren neurrian osagaien arteko elkarrakzioak nabariagoak dira eta osagaien kontzentrazio efektiboak aldatzen da. Hori dela eta, kontzentrazioaren orde, aktibitateak erabili ohi dira. Osagaien aktibitatea, kontzentrazio efektiboaren neurketa gisa, arbitrarioki sartutako magnitudea da.

$$\mu_x = \mu_x^0 + RT \ln\{X\} \quad (9-7)$$

Aktibitatearen eta kontzentrazioaren arteko erlazioa  $\gamma_x$  aktibitate koefizienteaz ematen da.

$$\{X\} = [X] \gamma_x \quad (9-8)$$

Hasieran proposatu den (9-1) erreakzio orokorraren energia askearen aldaketa kalkulatzeko eta potentzial kimikoaren adierazpenaz (9-5) ordezkatu ondoren, ondoko ekuazioa idatz daiteke:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -a \cdot \mu_A - b \cdot \mu_B + c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D = \\ &= -a \cdot \mu_A^0 - b \cdot \mu_B^0 + c \cdot \mu_C^0 + d \cdot \mu_D^0 + RT \ln \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \\ \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b}\end{aligned}\quad (9-9)$$

non  $\Delta G^0$ -ari energia askea estandarra deritzon gaia konstante den.

Aurretik definitu den moduan, orekan  $\Delta G = 0$  denez:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \right)_{\text{(orekan)}} \quad (9-10)$$

Oreka-egoeran, beraz, gai logaritmikoa konstante izango da eta berari oreka-konstante termodinamikoa deritzo.

$$\mathbf{K} = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} = \exp(-\Delta G^0 / RT) \quad (9-11)$$

Lortutako emaitza masa-ekintzaren legea da eta bere balioa soilik temperatura eta presioaren menpean dago. Konstante horren balioa jakinez gero, erreakzio kimikoaren etekina eta espezie guztien kontzentrazioak kalkula daitezke.

Masa-ekintzaren legea lor daiteke azterketa zinetikoa segitzen bada. Aukeratutako erreakzioan edozein erreakzionatzailearen denborarekiko bariazioa idazten bada:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A]^a [B]^b + k_{-1} \cdot [C]^c [D]^d \quad (9-12)$$

eta orekan edozein osagairen desagerpena produktuak emateko edo bere agerpena produktuetatik abiadura berdineko prozesuak direnez:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (9-13)$$

beraz,

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_{-1} [C]^c [D]^d \quad (9-14)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = k_{te}$$

Izatez, dedukzio zinetikoa izan zen segitu zena masa-ekintzaren legea proposatzeko.

## 9.2. AKTIBITATE-KOEFIZIENTEEN KALKULAKETA

### 9.2.1. Egoera estandarra eta erreferentziakko egoera

Aurrean aipatu denez konstante termodinamikoaren definizioa, edo hobeto esanda potentzial kimikoaren definizioa, erreferentziakko baldintzaren menpean geratu da. Hala ere, erreferentzia hori ez da berdina izango, geroago argituko denez, disoluzioan disolbatu dauden espezieen aktibitateaz aritzerakoan edo disolbatzailearen aktibitatea kalkulatzekoan.

Esate baterako: (i) 25°C-tan eta  $p = 1$  atm izanik, ur puruaren potentzial kimikoa eta potentzial kimiko estandarra bera da; egoera horretan beraz, uraren aktibitatea bat dela esan daiteke. (ii) edozein solidoren potentzial kimiko estandarra, AgCl(s) hauspeakinarena adibidez, substantzia solido puruaren potentziala izango da eta bere aktibitatea, beraz, bat delarik. (iii) disoluzio diluituan disolbatzailea bere egoera estandarrean dagoela onar daiteke. Solutuaren kasuan, bestalde, ez da horren erreza. Ez dago erlazio sinplerik substantzia solidoen egoera estandarren eta bere egoera estandarra disoluzioan. Oso disoluzio diluituan, ( $[ ] \rightarrow 0$ ) solutuaren aktibitatea eta kontzentrazioa berdinak direla onar daiteke zeren eta, osagaien arteko elkarrakzioak oso ahulak baitira. Horren ondorioz, aktibitate-koefizienteak bat izaten dira. Egoera hau, solutuaren erreferentziakko egoera moduan hartu ohi da. Bere egoera estandarra, bestalde, solutuaren aktibitatea  $\{ \} = 1$  denean definitu da, aktibitate-koefizienteari dagokion balioez arduratu gabe.

Orokorrean, kontzentrazioak eta aktibitateak berdinak direnen baldintzetarako erreferentziakko egoera izaten da eta, bertan, aktibitate-koefizienteak 1-erantz hurbiltzen dira. Egoera estandarra, bestaldek, kontzentrazioak eta aktibitate-koefizienteak bat direnean ( $\{ \} = \gamma = 1$ ) definitzen da. Hori dela eta, disolbatzailearen kasuan erreferentziakko egoeraren definizioa hauxe da:

$$\gamma \rightarrow 1 \quad X \rightarrow 1 \quad (X = \text{frakzio molarra})$$

eta beraz,  $\mu_1 = \mu_x^0$  beteko da  $\{ \} = \gamma X \rightarrow 1$  doanean (disolbatzailea purua denean).

Solutuaren kasuan, ostantzean, eskala molala zein molarra aukeratzen bada erreferentziakko egoeraren definizioa diluzio infinituan ematen da:

$$\gamma \rightarrow 1 \quad m \text{ (edo } c \text{)} \rightarrow 0$$



### 9.2.2. Indar ionikoaren eragina oreka ionikoetan

Elektrolitoen disoluzioetan partikula kargadunen kopurua handia da eta horrek disoluzioaren ezaugarrietan eragina nabarmena izaten du. Alde batetik, indar elektrostatikoak ioien aktibitatean eragin nabaria du eta, are gehiago, elektrolitoa kontzentratua denean. Uraren izaera polarra kontutan hartzen bada eta ioiak hidrataturik agertzen direnez, elektrolitoaren kontzentrazioa handitu ahala uraren berezitasun termokimikoak disolbatzaile gisa aldatuko dira. Hori dela eta, uraren zein ioien aktibitate-koefizienteak batetik (edo erreferentziaren egoeratik) urrunduko dira eta, ondorioz, oreka kimikoa aldatu egingo da.

Elektrolito inerteen efektua nolabait neurtzeko Lewis-ek indar-ionikoa (I) definitu zuen. Magnitude berri hau honelaxe definitu zuen:

$$I = 1/2 \sum_i c_i Z_i^2 \quad (9-15)$$

non,  $c_i$   $i$  ioiaren kontzentrazio molarra (edo molala) eta  $Z_i$  bere karga diren. Batukaria disoluzioan dauden ioi guztiei dagokie.

Lehen aipaturik dagoenez, aktibitatea kontzentrazio efektiboa da ioien arteko elkarrakzioak nolabait zuzendurik. Elkarrakzio hauek elektrostatikoak dira gehien bat beraz, aktibitatearen koefizienteak eta indar ionikoak oso erlazio estuak dituzte.

Debye-k eta Hückel-ek, 1923. urtean, erlazio hori teorikoki neurri zabalean azaldu zuten. Beraiek egindako tratamendua Coulomb-en legean eta Boltzmann-en distribuzio-legean oinarritu zen. Azken horren arabera, partikula kargadunen artean ioien higidura termiko aleatorioak, atrakzio eta errepulsio elektrikoek lagundurik daude. Gainera, ioiak karga puntualak (beraz, neurri gabekoak) direla suposatu zuten. Geroago konturatu zirenez suposaketa hori soilik disoluzio diluituetan ( $I < 0,01$  M) onar daiteke eta  $I < 0,001$  M denean ondo azaldu zituen disoluzioen izaera. Lortutako erlazioari, Debye-Hückel-en lege mugatua zeritzon:

$$\log \gamma_i = -A Z_i^2 (I)^{1/2} \quad (9-16)$$

non,  $A$ , disolbatzailearen konstante dielektrikoaren ( $\epsilon$ ) eta tenperaturaren ( $T$ ) menpekotasuna duen konstantea den. Bere balioa uretan eta  $25^\circ\text{C}$ -tan 0,509 da.

Aipatu denez, Debye-k eta Hückel-ek ez zuten kontutan izan partikula kargatuen erradio ionikoa, beraz, “a” (hurbilketa maximoaren parametro doigarria) sartu zuten tratamendu berria egiteko. Parametro berria Å-tan neurgarria da baina ez du benetako erradio ionikoa ematen (kristal egituratik,  $X$  izpien bidez kalkula daitekeena). Parametro horren balioa, datu esperimentalen eta teoriaren arteko doiketaren bidez determina daiteke. Kalkulaketa honen bidez lortutako legeari Debye-Hückel-en lege hedatua zeritzon:

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (9-17)$$

non, B konstante berria den (uretan eta 25°C-tan 0,33). Definituriko hurbilketa maximoaren balioa 3 Å-koa denez hainbat elektrolitorako, askotan  $B.a = 1$  har daiteke. Ekuazio honen bidez lortutako emaitzak, lege mugatuarenak baino askoz egokiagoak dira baina, soilik  $I < 0,1$  M disoluzioetan aplikagarria izaten da.

Giro kontzentratuagotan aktibitate-koefizienteak kalkulatu ahal izateko bi prozedura garatu dira aktibitate-koefizienteen balio experimentalak doitzeko Debye-Hückel-en teorian oinarrituz:

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + f(I) \quad (9-18)$$

- \* Elkarrakzio espezifikoaren eredia
- \* Hidratazio ionikoaren eredia

Lehen kasuan, ioien arteko elkarrakzio elektrostatikoak dira ereduaren oinarria, eta bigarrean, ioien bolumen desberdinaren eragina, hidratazio-maila desberdina izanez gero. Eredu horien teoria erabilienak hauexek izan daitezke: SIT (Specific Interaction Theory), Bromley, Baes-Mesmer eta Pitzer lehen taldeari dagozkelarik eta Robinson-Stokes, Glueckauf eta Garrel-Thompson bigarren taldekoak izanik.

Edozein elektrolitoren disoluziotarako batezbesteko aktibitate-koefizientea defini daiteke zeren eta ezin baitira neurtu karga bateko ioiak karga kontrakoa arbuaitu gabe. Adibidez, NaCl-zko disoluzioa hartzen bada, solutuaren potentzial kimikoa  $\text{Na}^+(\text{aq.})$  eta  $\text{Cl}^-(\text{aq.})$ -aren potentzial kimikoen batura izango da beraz:

$$\mu \equiv \mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \quad (9-19)$$

eta aurretik ikusi denez ioi bakoitzaren potentzial kimikoaren adierazpena kontutan izaten bada:

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln \{ \text{Na}^+ \}$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln \{ \text{Cl}^- \}$$

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln \{ \text{Na}^+ \} \cdot \{ \text{Cl}^- \} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln \gamma_{\text{Na}^+} c_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-}$$

Elektrolitoen disoluzioaren aktibitatea edo aktibitateen biderkadura ( $a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ ),  $a_{\text{NaCl}}$  moduan adieraz daiteke. Batezbesteko aktibitatea (batezbesteko geometrikoa) honelaxe definitu da:

$$a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2} \quad (9-20)$$

Esperimentalki determina daitekeen magnitude bakarra  $a_{\pm}$  da, ioi bakunen aktibitateak ezin baitira neurtu. Era berean, batezbesteko aktibitate-koefizientea definitzen da,  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}$ , beraz:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} c_{\pm} \quad (9-21)$$

Lortutako adierazpena elektrolito simetrikoetarako ( $\nu_+ = \nu_-$ ) baliagarria izan da. Adierazpen orokorragoa ematearren ondoko oinarrizko ekuazioak betetzen dira:

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (9-22)$$

Atomo edo molekula neutroei dagozkien aktibitate-koefizientea askoz konplikatuagoa da zeren ez baitute karga ionikorik eta, horrez gero, ez baitaude ioiez inguratirik. Hala ere, horrek ez du adierazi nahi espezie neutroen aktibitatea eta kontzentrazioak berdinak direnik edozein elektrolitoren disoluziotan. Hurbilketa gisa, espezie neutroen aktibitate-koefizientea bat dela hartuko da nahiz eta, hori soilik onargarria izan disoluzioaren indar ionikoa 0,1 M baino baxuagoa denean.

### 9.2.3. Espezie ohizkoenak eta elektrolitoen disoluzioak

A Uretan egon daitezkeen espezie ohizkoenak.

$\text{Ag}^+$ , Zilar(I) ioia	$\text{HClO}$ , Az. hipoklorosoa	$\text{MnO}_4^-$ , Permanganatoa
$\text{Ag}^{2+}$ , Zilar(II) ioia	$\text{ClO}_4^-$ , Perkloratoa	$\text{NH}_3$ , Amoniakoa
$\text{Al}^{3+}$ , Aluminio ioia	$\text{Cr}^{2+}$ , Krom(II) ioia	$\text{N}_2\text{H}_4$ , Hidrazina
$\text{H}_3\text{AsO}_3$ , Az. artseniosoa	$\text{Cr}^{3+}$ , Krom(III) ioia	$\text{HNO}_2$ , Az. nitrosoa
$\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Az. artsenikoa	$\text{CrO}_4^{2-}$ , Kromatoa	$\text{NO}_3^-$ , Nitratoa
$\text{Au}^+$ , Urre(I) ioia	$\text{Cu}^+$ , Kobre(I) ioia	$\text{Na}^+$ , Sodio ioia
$\text{Au}^{3+}$ , Urre(III) ioia	$\text{Cu}^{2+}$ , Kobre(II) ioia	$\text{Ni}^{2+}$ , Nikel(II) ioia
$\text{H}_3\text{BO}_3$ , Az. borikoa	$\text{F}^-$ , Fluoruroa	$\text{OH}^-$ , Hidroxido ioia
$\text{Ba}^{2+}$ , Bario ioia	$\text{Fe}^{2+}$ , Burdina(II) ioia	$\text{H}_2\text{O}_2$ , Hidrogeno peroxidoa
$\text{Br}^-$ , Bromuroa	$\text{Fe}^{3+}$ , Burdina(III) ioia	$\text{O}_2$ , Oxigenoa
$\text{BrO}_3^-$ , Bromatoa	$\text{H}_2$ , Hidrogenoa	$\text{H}_3\text{PO}_3$ , Az. fosforosoa
$\text{Br}_2$ , Bromoa	$\text{H}_3\text{O}^+$ , Hidronio ioia	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , Az. fosforikoa
$\text{HCOOH}$ , Az. formikoa	$\text{Hg}_2^{2+}$ , Merkuri(I) ioia	$\text{Pb}^{2+}$ , Berun(II) ioia

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Az. oxalikoa	$\text{Hg}^{2+}$ , Merkuri(II) ioia	$\text{H}_2\text{S}$ , Az. sulfhidrikoa
$\text{CO}_3^{2-}$ , Karbonatoa	$\text{I}^-$ , Ioduroa	$\text{H}_2\text{SO}_3$ , Az. sulfurosoa
$\text{CH}_3\text{COOH}$ , Az. azetikoa	$\text{I}_2$ , Iodoa	$\text{SO}_4^{2-}$ , Sulfatoa
$\text{Ca}^{2+}$ , Kaltzio ioia	$\text{I}_3^-$ , Triioduroa	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , Tiosulfatoa
$\text{Cd}^{2+}$ , Kadmio ioia	$\text{IO}_3^-$ , Iodatoa	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , Tetratioatoa
$\text{Ce}^{3+}$ , Zeri(III) ioia	$\text{K}^+$ , Potasio ioia	$\text{Sn}^{2+}$ , Eztainu(II) ioia
$\text{Ce}^{4+}$ , Zeri(IV) ioia	$\text{Li}^+$ , Litio ioia	$\text{Sn}^{4+}$ , Eztainu(IV) ioia
$\text{Cl}^-$ , Kloruroa	$\text{Mg}^{2+}$ , Magnesio ioia	$\text{Zn}^{2+}$ , Zink(II) ioia
$\text{Cl}_2$ , Kloroa	$\text{Mn}^{2+}$ , Manganeso ioia	

Disoluzio urtsuekin aritzerakoan elektrolitoen disoziazioa nola gertatzen den ezagutu behar da. Elektrolitoak disolbaketa eta disoziazioa mugatua izan arren, batzuk guztiz disoziatuak daudela kontsideratzen da. Elektrolito hauei sendoak deritze. Ondoko zerrendetan elektrolito sendoen osagarriak sailkatu dira:

#### B Anioi hauen elektrolitoak.

Perklorato( $\text{ClO}_4^-$ )	Nitrato( $\text{NO}_3^-$ )	Bisulfato( $\text{HSO}_4^-$ )
Sulfato( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Bromato( $\text{BrO}_3^-$ )	Iodato( $\text{IO}_3^-$ )
Bikarbonato( $\text{HCO}_3^-$ )	Karbonato( $\text{CO}_3^{2-}$ )	Kloruro( $\text{Cl}^-$ )

#### C Katioi hauen elektrolitoak.

Amonio( $\text{NH}_4^+$ )	Litio( $\text{Li}^+$ )	Sodio( $\text{Na}^+$ )
Potasio( $\text{K}^+$ )	Magnesio( $\text{Mg}^{2+}$ )	Kaltzio( $\text{Ca}^{2+}$ )
Estrontzio( $\text{Sr}^{2+}$ )	Bario( $\text{Ba}^{2+}$ )	Lantano( $\text{La}^{3+}$ )

Katioi eta anioi hauen artean gerta daitezkeen elektrolitoak guztiz disolbagarriak direla hartzen da,  $\text{KClO}_4$ -a eta lurralkalinoen sulfato eta karbonato gehienak izan ezik.

#### D Ohizko azido sendoak.

Azido perkloriko( $\text{HClO}_4$ )	Azido sulfuriko( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )*
Azido nitriko( $\text{HNO}_3$ )	Azido bromhidriko( $\text{HBr}$ )
Azido klorhidriko( $\text{HClO}_4$ )	Azido iodhidriko( $\text{HI}$ )

\* Soilik azido sulfurikoaren lehen disoziazio-urratsa sendotzat har daiteke.

E Ohizko base sendoak.

Sodio hidroxido (NaOH)

Potasio hidroxido (KOH)

#### 9.2.4. Konstante estekiometrikoa

Aktibitatearen eta kontzentrazioaren erlazioaz baliatuz, hurrengo ekuazioa lor daiteke:

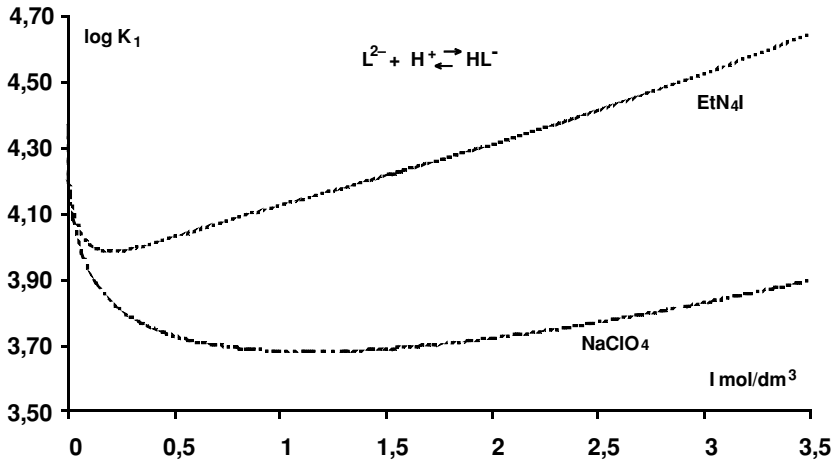
$$\mathbf{K} = \frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = \mathbf{K} \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (9-23)$$

non

$$\mathbf{K} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (9-24)$$

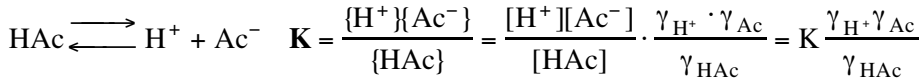
Lortutako konstanteari (K) estekiometrikoa deritzo, kontzentrazioen arteko erlazioa elkartzen baititu eta ez aktibitateak. Bere balioa finkoa eta adierazgarria izango da aktibitate-koefizienteek finko dirauten bitartean. Aktibitate-koefizienteak nola kalkula daitezkeen jadanik ezaguna denez, soilik indar ionikoaren balioa ezagutu behar da baldintza bakoitzari dagokion konstante estekiometrikoa kalkulatzeko. Idatzitako ekuaziotan ohar daitekeenez, konstante termodinamikoak eta estekiometrikokoak balio berdinekoak dira osagaien erreferentziazko egoeran, diluzio infinituan hain zuzen. Hori dela eta, askotan, aktibitateen bitartez adierazitako konstanteari diluzio infinituko konstantea deitzen zaio.

Adibidez, 9.1. irudian azido tartarikoaren (H<sub>2</sub>L) lehen protolisazioaren konstantearen indar ionikoarekiko menpekotasuna erakutsi da bi giro ionikoetan: tetraetilamonio iodurotan (Et<sub>4</sub>NI) eta sodio perkloratotan (NaClO<sub>4</sub>). Era honetan erakutsi nahi da nola konstante estekiometrikokoaren balioak oso desberdinak gerta daitezkeen bai disoluziotan dagoen elektrolito inerteen arabera eta baita beraien kontzentrazioaren arabera. Giro ionikoaren menpekotasuna eta hain indar ioniko altuak adierazi ahal izateko Debye-Hückel-en ekuazioak baino konplikatuagoak diren adierazpenak erabili ohi dira.



9.1. irudia. Indar eta giro ionikoarekiko hidrogenotartarikoaren formazio-konstantearen menpekotasuna.

*Adibidea.* Azido azetikoaren disoziazio-konstante termodinamikoa ( $pK_a$ ) 4,75 bada, adierazi nola aldatuko den indar ionikoarekiko azidotasun-konstante estekiometrikoa eta zein izango litzatekeen bere balioa  $I = 0,1$  M denean.



Ekuazio horretan logaritmoak ateraz eta bertan landuz honelako adierazpena idatz daiteke:

$$\log \mathbf{K} = \log K + \log \frac{\gamma_{\text{HAc}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Ac}^-}}$$

edo

$$p\mathbf{K} = pK - \log \frac{\gamma_{\text{HAc}}}{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Ac}^-}}$$

Espezie neutroaren aktibitate-koefizientea 1 dela onartuko den bitartean, espezie ionikoaren orde Debye-Hückel-en lege hedatuaren adierazpena idatz daiteke:

$$\log \gamma_{\text{H}^+} = \log \gamma_{\text{Ac}^-} = \frac{-AZ_1^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

beraz :

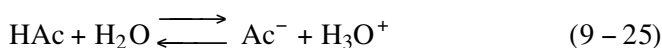
$$pK = pK - 2 \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Ekuazio horretan I-aren balioa ordezkatu ondoren  $pK = 4,50$  dela kalkula daiteke.

### 9.3. OREKA KIMIKOAK

Orain arte aztertu dena orekaren azterketa orokorra izan da, inolako berezitasun gabe, beraien oinarri termodinamikoak erakusteko asmoz. Hala ere, erreakzio kimikoak anitzak izaten dira eta beraien ezaugarritasunei esker ondoko sailkapena erabiltzen da :

- Azido-base oreka. Disoluzio urtsuetan azidoak  $H^+$ , edo zehatzago izateko  $H_3O^+$ , ioiren kontzentrazioa igoarazten duten konposatuak dira Bronsted-Lowry-ren teoriaren arabera. Baseak, aldiz,  $H_3O^+$  ioiaren kontzentrazioa gutxierazten duen konposatuak dira. Azido eta baseen erreakzioak aldiberekoak dira, hots, ezin ditu azidoak protoiak askatu aldi berean protoi horiek onar ditzakeen baserik ez badago.  $H_3O^+$ -ari hidronio ioia deritzo eta  $H^+$  (protoia hain zuzen) eta  $H_2O$ -aren elkarketaren ondorioa da. Geroago aztertuko denez, hidronio ioiaren gutxipenak  $OH^-$  ioiaren gehikuntza ekartzen du. Azken batean, azido-base orekaren bidez protoiaren trukaketan oinarrituriko prozesuak adieraziko dira, erreakzio horiek azidoen disoziazio modura agerturik. Adibidez, azido azetikoari dagokion disoziazioa:



Erreakzio horri dagokion konstantea hauxe da:

$$K_a = \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]} \quad (9 - 26)$$

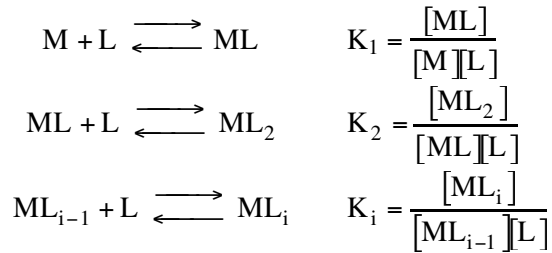
Uraren kontzentrazioa (edo aktibitatea, zehatza izateko) konstante denez gero, konstantearekin batera elkartu da eta ez da zatiketan idatzi.

- Konplexuen formazioa. Metala eta ioi edo molekulen arteko konposatuei, orokorrean, konplexuak deritze. Hala ere, benetazko konplexuak Lewis-en azido-base elkarrakziotan oinarritzen dira. Lewis-en sailkapenaren arabera, metalak azidoak dira zeren eta elektroien bikoteak onartzen baitituzte. Era berean,

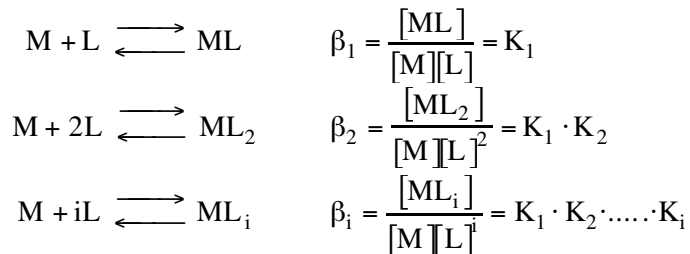
elektroi horiek eskaintzen dituzten anioi edo molekula polarrak baseak dira eta orokorrean estekatzaile modura ezagutzen dira. Metalek edo Lewis-en azidoek elektroi bikoteez asetzeko joera erakusten dute, behar duten hainbat estekatzailekin erreakzionaturik. Erreakzio hauetan elektroiak ez dira trukutzen, metala eta estekatzailearen arteko banaketa baita. Azido eta baseen arteko elkarrakzioak lotura kobalenteak ematen ditu, oso konposatu egonkor bihurturik uretan. Erreakzio hauek konplexuen formazioaren bidez adierazten dira. Modu orokorrean idatzita:



non M metala eta L estekatzailea diren. Erreakzio orokor hori bi modutara berridatz daiteke: konplexu bakoitzaren formazioa M eta L-tik zuzenean idatzita edo mailakaturik, aurreko konplexua eta estekatzailearekin hain zuzen. Erreakzio bakoitzaren formazio-konstanteak adierazpen desberdina izaten du formazioa nola idatzi den arabera. Desberdintasun hori erakusteko, horra hor bi adierazpenak:



Erabilitako konstanteak formazio-konstante jarraiak dira eta  $K_i$  moduan adierazten dira.



Eta  $\beta_i$  moduan adierazitako formazio-konstanteak osoak dira, beraien arteko erlazioa zuzena izanik.

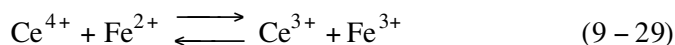


• Hauspeaketa-oreka. Zenbait konposatuk oso disolbagarritasun mugatua dute uretan eta formatu bezain laster hauspeatu egiten dira. Konposatu hauek elektrikoki neutroak dira eta askotan beste konplexurekin batera agertzen dira. Fase solidoaren agerpena (edo desagerpena) adierazteko solidoaren disoziazioa erabiltzen da, erreakzio horri dagokion konstantea disolbagarritasun-biderkadura izanik. Adibidez:



Hauspeaketaren erreakzioa lehen oreka heterogeneoa da zeren eta, osagaiak disolbaturik dauden bitartean, sortutako konposatua solidoa baita. Horrek zenbait arazo sortzen ditu oreka-mota hau aztertzerakoan. Aurreko adibidea erabiliz, disolbagarritasun-biderkadura ez da beteko disoluzioa aseturik ez dagoen bitartean, hau da,  $\text{AgCl(s)}$  agertu arte. Bitartean zilarra eta kloruroaren arteko elkarrekzioak konplexuen formazioaren bitartez adieraz daiteke zeren eta lau konplexu desberdin baitaude. Disoluzioa asetu ondoren, konplexuez gain fase solidoa ere badagoela kontutan izan behar da.

• Erredox-oreka. Oreka honen oinarrian elektroien trukaketa da. Horretarako osagai batek elektroiak galtzen dituen bitartean beste batek hartu beharko ditu. Izatez, oreka hau azido-base orekaren parekoa da. Elektroien galerari oxidazioa deitzen zaio eta elektroien hartzeari erredukzioa. Hori dela eta, oxidatzaileak elektroiak hartzen ditu bera erreduziturik eta erreduzitzaileak elektroiak galtzen ditu bera oxidaturik. Ohar daitekeenez, erredox-erreakzioetan bi erredox-bikote agertzen dira. Adibidez:



$\text{Ce}^{4+}$  oxidatzailea da zeren eta  $\text{Fe}^{2+}$ -tik elektroï bat hartu baitu bide horretan  $\text{Ce}^{3+}$ -ra erreduziturik. Aldi berean,  $\text{Fe}^{2+}$  erreduzitzailea da zeren eta elektroï bat galdu baitu,  $\text{Fe}^{3+}$ -ra oxidaturik.



Elektroien higidurari esker zirkuitu elektrikoa osa daiteke, kimikoki sortutako energia elektrikoa (indar elektroeragilea) neur daitekeelarik. Hori dela eta, erredox-oreka erredox-bikoteen potentzial elektrikoaren bitartez adieraz daiteke

eta oreka-konstanteen erabilpena eskasagoa izaten da. Hala ere, horrek ez du esan nahi oreka horiek konstanteen bitartez adierazi ezin direnik.

Oreka horrez gain beste zenbait gehiago ere adieraz daitezke, batez ere fase heterogeneoen arteko orekak. Hauen artean, besteak beste, disolbatzaileen arteko banaketa edo erauzketa likidoa eta trukaketa ionikoa aipa daitezke.

## 9.4. OREKA KIMIKOAREN ADIERAZPEN KUANTITATIBOA

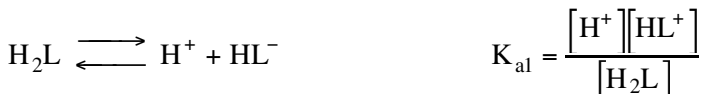
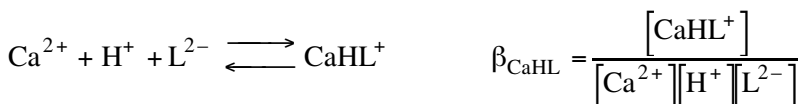
### 9.4.1. Masa-balantzeen ekuazioen ebazpena

Aztertzen diren ohizko sistemak ez dira sinplegiak izaten eta osagai bat baino gehiago egoten dira aldi berean, adierazpen kuantitatiboak korapilatuago bilakaturik. Hala ere, edozein sistema definitzeko behar diren baliabideak oso xumeak dira:

- Osagai guztien masa-balantzeak
- Espezie guztien formazio-konstanteak

Ikus daitekeenez “osagai” eta “espezie” gaiak sartu dira, heuren esanahia, hasiera batean behinik behin, nahasia bada ere. Osagai moduan konposatu sinpleenak joko dira, osagai guztiak espezieak izanik. Espezie moduan, ordea, osagai desberdinen bidez osatzen diren konposatuak izango dira oreka kimikoak, beraz, beharrezkoak izanik.

Demagun ondoko sistema kimikoaren adierazpena eman nahi dela:  $\text{Ca}^{2+}/\text{Tartrato} (\text{L}^{2-})/\text{H}^+$ . Sistema horretan dauden espezieak kaltzio eta tartratoaren arteko konplexuak eta tartratoaren espezie protolitikoak dira. Beraien formazio-konstanteak ondoan bildu dira:



eta osagai bakoitzaren masa-balantzea:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaL}] + [\text{CaHL}^+]$$

$$c_{\text{L}^{2-}} = [\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^-] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{CaL}] + [\text{CaHL}^+]$$

$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] + [\text{HL}^-] + 2[\text{H}_2\text{L}] + [\text{CaHL}^+] - [\text{OH}^-]$$

Espezieen artean  $\text{OH}^-$ -a sartu da zeren eta, uraren biderkadura ionikoa ezin baita ahaztu uretan izanez gero. Hori dela eta, protoiaren masa-balantzean  $\text{OH}^-$ -a sartu egin da.

Bildutako ekuazio horien bidez sistema kimiko hau ebazgarria da zeren eta zazpi espezieen kontzentrazio askeak (hiru osagaienak, bi konplexuenak eta beste bi espezie protolitikoak) kalkulatzeko idatzitako zazpi ekuazioak erabili baitaitezke. Ekuazio horien ebazpena errazagoa egin daiteke, masa-balantzeen ekuazioan espezieen kontzentrazio askeak ordezkatzek badira:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] + \beta_{\text{CaL}}[\text{Ca}^{2+}][\text{L}^{2-}] + \beta_{\text{CaHL}}[\text{Ca}^{2+}][\text{H}^+][\text{L}^{2-}]$$

$$c_{\text{L}^{2-}} = [\text{L}^{2-}] + \frac{[\text{H}^+][\text{L}^{2-}]}{K_{a1}} + \frac{[\text{H}^+]^2[\text{L}^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}} + \beta_{\text{CaL}}[\text{Ca}^{2+}][\text{L}^{2-}] + \beta_{\text{CaHL}}[\text{Ca}^{2+}][\text{H}^+][\text{L}^{2-}]$$

$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{L}^{2-}]}{K_{a1}} + 2\frac{[\text{H}^+]^2[\text{L}^{2-}]}{K_{a1}K_{a2}} + \beta_{\text{CaHL}}[\text{Ca}^{2+}][\text{H}^+][\text{L}^{2-}] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

hiru ekuazio horiek ebazu ondoren osagaien kontzentrazio askeak kalkulatu dira, gainontzeko espezieenak konstanteen bidez kalkula daitezkeelarik.

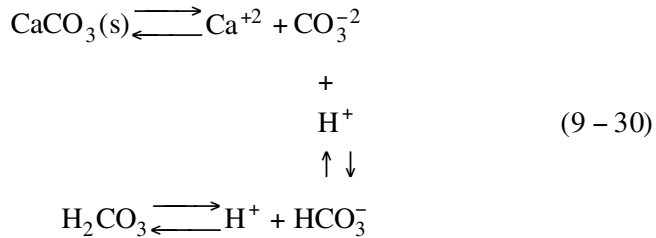
Edozein espezieen kontzentrazio askea ezaguna izanez gero (ad. pH-a) ebazpena askoz errazagoa gertatzen da. Hala ere, ebazpenak errazteko metodo ugari proposatu dira, alde batetik, metodo grafikoak eta gaur egun, numerikoak hedatuenak izanik.

#### 9.4.2. Aldibereko orekak. Baldintzako konstanteak

Hauspeaketaren oreka azaltzerakoan edota masa-balantzeen ebazpenetan iradoki den moduan, gehienetan oreka kimikoak ez dira xumeak izaten eta aldi berean oreka-mota bat baino gehiago egon daiteke. Baldintza horiek oso korapilotsuak gerta daitezke eta adierazpen kuantitatiboak emateko baldintzako

metodologia proposatu zen 60. hamarkadaren inguruan. Metodologia horren arabera erreakzio nagusia eta paraleloen arteko bereizketa egiten da. Lehena egilearen intereseko definitzen den bitartean, erreakzio paraleloak gainontzeko guztiak dira. Ohitura den moduan, nagusitasunaren maila gorena erredox-orekek erakusten dute, geroago hauspeaketaren formazioa eta konplexuena. Azido-base erreakzioak, azkenik, edozein baldintzetan erreakzio paralelotzat jo daitezke.

Adibidez, hauspeakinaren birdisolvaketa pH-a aldatzerakoan azal daiteke erreakzio paraleloen bidez. Anioi gehienek base gisa jokatzeko dutenez giroaren protoiarekin zenbait erreakzio protolitiko izango dituzte. Disoluzioa azidotzerakoan estekatzailearen (edo anioien) protonazio-maila adierazgarri gerta daiteke eta bere kontzentrazioa gutxituko da, aurretik zegoen hauspeakina birdisolvaturik.



Adibide honetan ikus daitekeenez, kaltzio karbonatoren disolvaketa erreakzio nagusia den bitartean, karbonatoren protonazioa erreakzio paraleloa da.

Baldintza horretan hauspeaturik ez dagoen karbonatoren espezie guztien batuketa bere baldintzazko kontzentrazio askea deritzo,  $[\text{CO}_3^{-2}]'$ -az adierazirik. Adierazpen horren bidez erreakzio protolitikoaren ondorioz sortutako karbonatoren espezieak bilduko dira:

$$[\text{CO}_3^{-2}]' = [\text{CO}_3^{-2}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (9-31)$$

Hala ere, protonazio-erreakzioen hedapen kuantitatiboa adierazteko  $[\text{CO}_3^{-2}]'/[\text{CO}_3^{-2}]$  erlazioaz egiten da. Erlazio horri,  $\alpha_{\text{CO}_3^{-2}(\text{H}^+)}$ , protoiarekin sortutako  $\text{CO}_3^{-2}$ -aren erreakzio paraleloen koefizientea deritzo.

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{CO}_3^{-2}(\text{H}^+)} &= \frac{[\text{CO}_3^{-2}]'}{[\text{CO}_3^{-2}]} = \\ &= \frac{[\text{CO}_3^{-2}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{-2}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \end{aligned} \quad (9-32)$$

$[\text{H}^+]$ -aren menpekotasuna soilik erakutsirik.

Erreakzio nagusiaren osagai guztiei dagozkien erreakzio paraleloen koefizienteak kalkulatu ondoren, erreakzio horren baldintzazko egonkortasun konstantea  $\beta'$  (edo  $K'$  edo  $K'_{SO}$ ) modura adierazten da honelaxe definiturik:

$$K'_{SO} = [Ca^{+2}] \cdot [CO_3^{-2}] = [Ca^{+2}] \cdot [CO_3^{-2}] \cdot \alpha_{CO_3^{-2}(H^+)} = K_{SO} \cdot \alpha_{CO_3^{-2}(H^+)} \quad (9 - 33)$$

beraz, pH bakoitzean disolbagarritasun-biderkadura berezia kalkula daiteke (9–32) ekuazioan  $[H^+]$ -aren balioa ordezkatu ondoren. Era berean, zein pH-tan kaltzio karbonatoa birdisolbatuko den kalkula daiteke.

### 9.4.3. Oreka kimikoaren adierazpen grafikoa

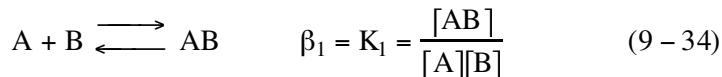
Aztertu diren oreka kimikoaren adierazpenetan masa-balantzeen ebazpena gakoa gertatzen da eta hainbat metodo proposatu dira kalkulaketak errazteko nahian. Sistema kimikoaren erreakzioak bilduz, baldintzazko metodologiak zeharkako bidea eskaintzen duen bitartean, metodo grafikoek hurbilketa numerikoak eta ikuspegi orokorra eskaintzen dituzte. Izatez, aurreko masa-balantzeen ebazpena baino ez dute eskaintzen baina, sistema kimikoak begi bistan azter daitezke bere osotasunean, ondoko kalkulaketak neurri zabalean laburturik. Edozein sistema kimikoren adierazpena grafikoa izanik, oso erraza izaten da nola aldatuko liratekeen espezieen kontzentrazio askeak (edo beste edozein aldagai) orekaren baldintzak aldatzerakoan. Horrez gain, zeintzuk diren espezie nagusiak eta zeintzuk arbuigarri erabaki daiteke sistemaren adierazpen grafikoa aurrean izanez gero. Azkenik, masa-balantzeak ebazteko metodo matematikoak softwaren bidez egokiturik izan arren programa horien emaitzek adierazpen grafikoa dute.

Era eta itxura desberdinetako errepresentazio grafikoak egin daitezke oreka kimikoaren adierazpena emateko. Aurretik aldagai nagusia definitu behar da, norberaren intereserako hain zuzen, eta aldagai horrekiko errepresentazioak buru daitezke: sistema kimikoren espezie guztien kontzentrazio askeak eta zenbait funtzio berezi (frakzio molarra edo formazio-gradua adibidez). Aldagai nagusia sistema kimikoaren aldagarritasuna hoberen adierazten duena izaten da. Azido-base edo erreodox-oreketan pH eta pE (erreodox potentziala) izaten diren bitartean gainontzeko oreketan (konplexuen formazioa edo hauspeaketa) pL edo pA (L = = estekatzaila; A = hauspeatzaila) erabiltzen dira. Aldagai nagusi bat baino gehiago behar izanez gero (pH eta pE esaterako) nagusitasun-azaleraren diagramak irudika daitezke hiru dimentsiotako errepresentazioaren ordeiz. Grafika horietan ez dira espezie guztien kontzentrazio askeak irudikatzen, soilik nagusitasuna erakusten duten espezieen arteko mugak baizik.

A – : Distribuzio-diagramak.

Diagrama hauen bidez aukeratutako osagai nagusiarekiko espezie guztien

distribuzioa adierazten da. Demagun hurrengo sistema homogeneoa aztertu nahi dela:



eta sistema kimikoaren osagai nagusia B da.

Distribuzio-diagrama egin nahi bada, aukeratu behar da zein osagairekiko frakzioa burutu nahi den. Baldintza honetan A-reako distribuzioa burutu nahi izanez gero bere masa-balantzea idatz daiteke eta :

$$c_A = [A] + [AB] = [A] + K_1[A][B] = [A](1 + K_1[B])$$

$$[A] = \frac{c_A}{1 + K_1[B]} \quad (9-35)$$

$$c_A = \frac{[AB]}{K_1[B]} + [AB] = [AB] \left( \frac{1}{K_1[B]} + 1 \right) = \frac{1 + K_1[B]}{K_1[B]} [AB]$$

$$[AB] = \frac{c_A K_1[B]}{1 + K_1[B]} \quad (9-36)$$

beraz, sistema kimikoaren konposizioa B-aren kontzentrazio askearen menpean adieraz daiteke. Hori dela eta, A eta AB-aren frakzioak distribuzio-koefizientearekin adieraz daiteke:

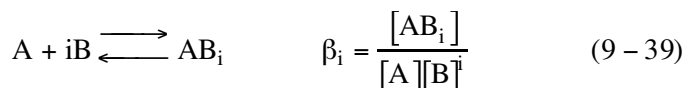
$$\chi_A = \frac{[A]}{c_A} = \frac{1}{1 + K_1[B]} \quad (9-37)$$

$$\chi_{AB} = \frac{[AB]}{c_A} = \frac{K_1[B]}{1 + K_1[B]} \quad (9-38)$$

Ohar daitekeenez  $\chi_A + \chi_B = 1$ .

$\chi_i = f(\log [B])$  edo  $f(pB)$  funtzioak errepresentatuz distribuzio-diagramak lor daitezke espezie bakoitza kurba batez adierazita izanik. Frakzioaren ordeztu kontzentrazio askeak errepresentatzen badira antzeko diagramak gertatuko lirateke.

Kasu orokorrean, erreakzio kimikoa ondokoa bada:



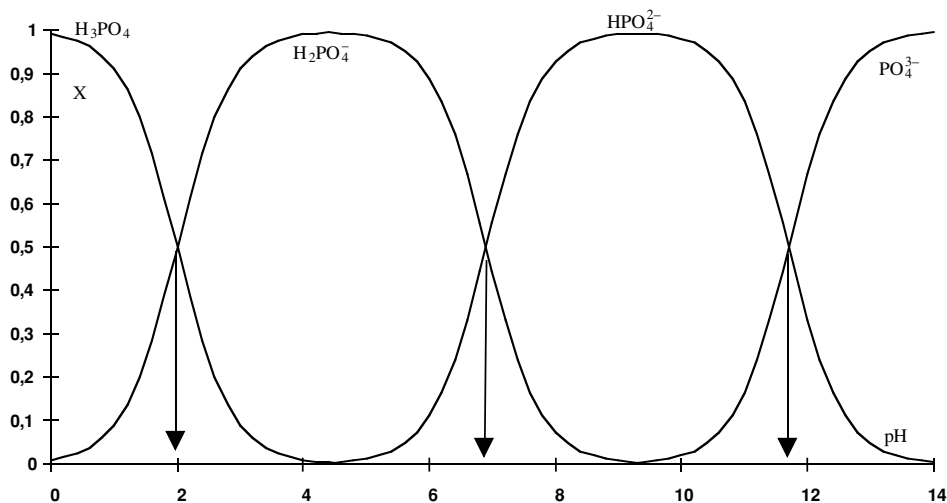
eta A-ri dagokion masa-balantzea honelaxe idatzi ondoren

$$c_A = [A] \left( 1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [B]^i \right) \quad (9-40)$$

espezie bakoitzari dagokion frakzioa hauxe litzeteke:

$$\chi_{AB_i} = \frac{[AB_i]}{c_A} = \frac{\beta_i [B]^i}{1 + \sum_{L=1}^N \beta_L [B]^L} \quad (9-41)$$

Adibidez, 9.2. irudian azido fosforikoari dagokion distribuzio-diagrama errepresentatu da. Horrekin batera,  $\chi = 0,5$  denean eta espezie bakoitzaren kurba ondokoanarekin gurutzatzen diren sistema kimiko honen hiru  $pK_a$ -k adierazi dira.



9.2. irudia. Azido fosforikoaren distribuzio-diagrama

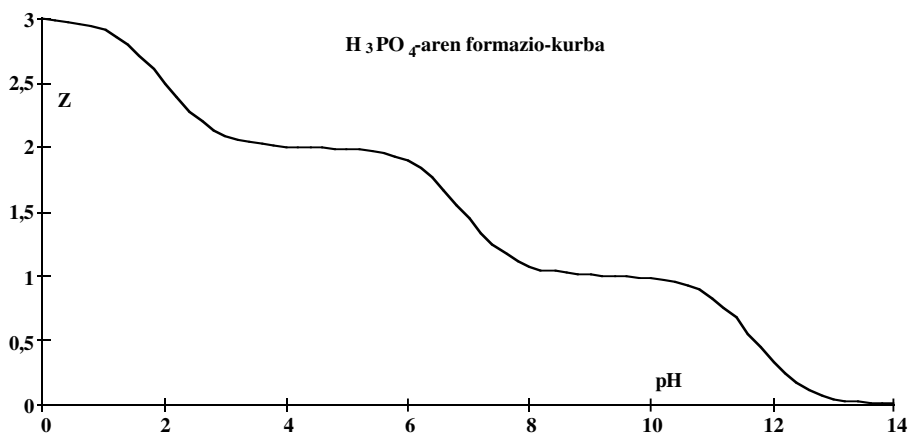
B - : Formazio-maila

Edozein erreakzioren garapena adierazteko, hau da, zein neurritan osatu diren espezie desberdinen formazioa erakusteko formazio-graduaren errepresentazioak erabiltzen dira. Funtzio hau  $\tilde{n}$  edo Z-rekin adierazten da eta bere definizioa (9-39) ekuazioan erabilitako sistema kimiko orokorra erabiliz honelaxe egiten da:

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \frac{c_B - [B]}{c_A} = \frac{[B] + [AB] + 2[AB_2] + \dots + n[AB_n] - [B]}{[A] + [AB] + [AB_2] + \dots + [AB_n]} = \\ &= \frac{\beta_1[B] + 2\beta_2[B]^2 + \dots + n\beta_n[B]^n}{1 + \beta_1[B] + \beta_2[B]^2 + \dots + \beta_n[B]^n} = f([B] \text{ edo } \log[B]) \end{aligned} \quad (9-42)$$

Formazio-graduaren diagrametan,  $\bar{n} = f(\log [B])$  edo  $f(pB)$  funtzioak errepresentatzen dira. Funtzio horien itxura erabat desberdina izan daitezkeen arren, estekiometria eta espezieen formazio-konstanteen arabera, baldintza guztietan 0 eta  $n$  bitartean dago.

Lortutako adierazpen orokorretan ez dira kontutan izan gerta daitezkeen espezie polinuklearrak, hots,  $A_xB_y$  estekiometria dutenak, ioi zentralaren zenbaki estekiometrikoa 1 baino handiagoa izanik.



9.3. irudia. Azido fosforikoaren formazio-graduaren errepresentazioa.

### C – : Kontzentrazioaren diagrama logaritmikoa

Diagrama hauek oreka kimikoak errepresentatzeko beste era bat eskaintzen dute. Kasu hauetan, erreakzionatzen den osagai nagusiarekiko sistema osoaren aldagarritasuna erakusten da,  $\log [AB_i] = f(\log[B])$  edo  $f(pB)$  moduko funtzioen bidez. Distribuzio-diagramarekin konparatuz espezie guztien adierazpena zuzenen bidez burutuko da eta ez kurben bidez. Era horretan, edozein hurbilketa eta kalkulaketa zuzenean buru daiteke.

Sistema homogeneotarako (azido-base, konplexuen formazioa edo erredox-orekak) diagrama hauen eraketarako espezie guztien formazio-konstanteak (jarraiak badira aiseago) eta osagaien kontzentrazio osoak jakin behar dira. Ondoren sistema kimiko desberdinen aplikazio orokorrak landuko dira:

#### \* AB sistemarako kontzentrazioaren diagrama logaritmikoa

Aurrean erabili den (9–34) erreakzio orokorra eta masa-balantzaren ekuaziotik lortutako (9–35) eta (9–36) kontzentrazio askeen adierazpenak kontutan izanik sistema honi dagozkion ekuazioak idatz daitezke.

Aldagai nagusiari dagokionez  $[B]$  izango da ( $\log [B]$  edo  $pB$  moduan). Aurretik aipatu denez bi alde zeharo desberdinak ohar daitezke: A osagaiak nagusitasuna erakusten duena eta AB espezieak erakutsitakoa. Bitartean, bi espezie



horien kontzentrazioak oso antzekoak direnez ezin da zuzenik irudikatu eta berari indeterminazio-tartea deituko zaio. Tarte honen zabalera edo mugak definitzeko erabiliko den irizpidea guztiz arbitrarioa da eta kalkulaketak egiterakoan onartutako errorearen arabera izaten da. Ohitura gisa erabiltzen den irizpidea 5%-a izaten da. Hau da, edozein eragiketan 5%-a baino eragin baxuagoko osagaiak arbuigarritzat joko dira:

$$[AB] \gg [A] \quad \text{bada} \quad 5 \cdot [AB]/100 \geq [A] \quad (9-43)$$

$$[A] \gg [AB] \quad \text{bada} \quad 5 \cdot [A]/100 \geq [AB] \quad (9-44)$$

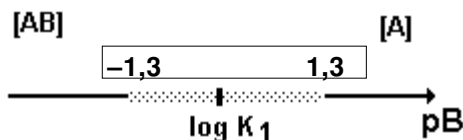
Irizpide hori eskala logaritmikoan eramanez gero ondoko desberdintasunak idatz daitezke:

$$\log \frac{5}{100} = -\log \frac{100}{5} = \pm 1,3$$

eta tartearen batezbesteko puntua  $[A] = [AB]$  denean beteko da eta hori konstantearen balioa ( $\log K_1$ ) izango da.

$$\log K_1 \cdot [B] = \log \frac{[AB]}{[A]} = 0$$

$$\log K_1 = -\log[B] = pB$$



Beraz, ondoan dagoen irudia erabiliz ohartu diren nagusitasunaren bi tartearak erraz defini daitezke eta (9-35) eta (9-36) ekuazioetan hurbilketak egin ondoren logaritmoak hartzen badira ondoko ekuazioak idatz daitezke:

$$a) \quad [AB] \gg [A] \Rightarrow pB \ll \log K_1 - 1,3 \quad \text{eta} \quad K_1[B] \gg 1$$

$$[A] = \frac{c_A}{1 + K_1[B]} \cong \frac{c_A}{K_1[B]}$$

$$\log[A] = \log c_A - \log K_1 + pB \quad (9-45)$$

$$[AB] = \frac{c_A K_1[B]}{1 + K_1[B]} \cong \frac{c_A K_1[B]}{K_1[B]} = c_A$$

$$\log[AB] = \log c_A \quad (9-46)$$

$$b) \quad [A] \gg [AB] \Rightarrow pB \gg \log K_1 + 1,3 \text{ eta } K_1[B] \ll 1$$

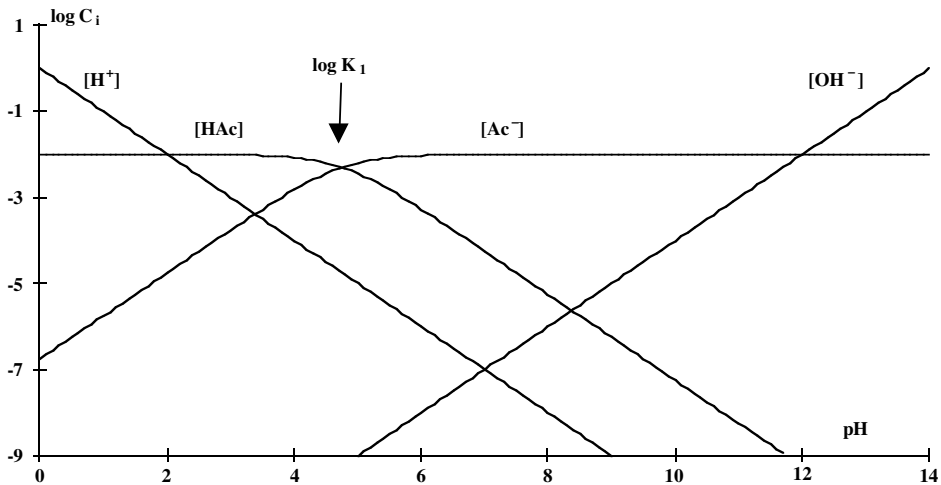
$$[A] = \frac{c_A}{1 + K_1[B]} \cong c_A$$

$$\log[A] = \log c_A \quad (9-47)$$

$$[AB] = \frac{c_A K_1 [B]}{1 + K_1[B]} \cong c_A K_1 [B]$$

$$\log[AB] = \log c_A + \log K_1 - pB \quad (9-48)$$

Lortutako azken lau ekuazioak (9-45-46-47-48) irudikatuz gero sistema kimikoaren adierazpena eman daiteke. Indeterminazio-tartean soilik  $pB = \log K_1 = c_A/2$  puntua irudikatzen da eta bertan gurutzatzen dira bi espezieak.



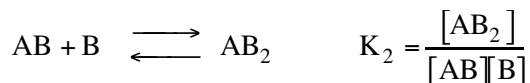
9.4. irudia. Azido azetikoaren diagrama logaritmikoa  $c_{HAc} = 0,01$  M izanik.

Oso sistema xumea, azido azetikoarena izaten da. Sistema honi dagokion errepresentazioa ondoko irudian bildu da eta aurrean adierazi diren espezieen zuzenez gain,  $H^+$  eta  $OH^-$ -arenak sartu dira. Espezie horien ekuazioak zuzenean lor daitezke aldagai nagusiaren definizioz:

$$\log [H^+] = -pH$$

$$\log [OH^-] = -14 + pH$$

\*  $AB_2$  sistamarako kontzentrazioaren diagrama logaritmikoa  
Kasu honetan ondoko bi erreakzioak erabiliko dira:



Espezie guztien nagusitasuna ondo ikusteko  $K_2 \ll K_1$  direla onartuko da. Sistema honi dagokion masa-balantzea:

$$c_A = [A] + [AB] + [AB_2]$$

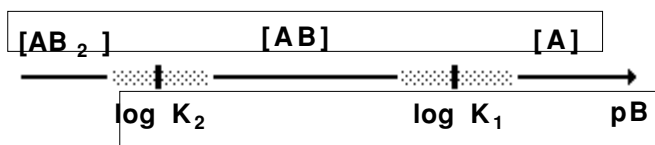
eta espezie bakoitzaren kontzentrazio askeak era honetan kalkula daitezke:

$$[A] = \frac{c_A}{1 + K_1[B] + K_1K_2[B]^2} \quad (9-49)$$

$$[AB] = \frac{c_A}{1 + \frac{1}{K_1[B]} + K_2[B]} \quad (9-50)$$

$$[AB_2] = \frac{c_A}{1 + \frac{1}{K_1K_2[B]^2} + \frac{1}{K_2[B]}} \quad (9-51)$$

Kasu honetan hiru espezie daudenez hiru tarte desberdin irudikatuko dira, tarte bakoitzaren mugak konstanteen bidez ( $\log K_1$  eta  $\log K_2$ ) kalkula daitezkeelarik:



Aurreko ekuazioak (9-49-50-51) erabili eta logaritmoak aplikatu ondoren ondoko ekuazioak idatz daitezke:

$$a) [AB_2] \ll [AB] \ll [A] \Rightarrow pB \gg \log K_1 + 1,3$$

$$[A] = c_A \Rightarrow \log[A] = \log c_A$$

$$[AB] = c_A K_1 [B] \Rightarrow \log[AB] = \log c_A + \log K_1 - pB$$

$$[AB_2] = c_A K_1 K_2 [B]^2 \Rightarrow \log[AB_2] = \log c_A + 2 \log K_1 K_2 - 2pB \quad (9 - 52)$$

$$b) [AB_2] \ll [AB] \gg [A] \Rightarrow \log K_1 - 1,3 \ll pB \gg \log K_2 + 1,3$$

$$[A] = \frac{c_A}{K_1 [B]} \Rightarrow \log[A] = \log c_A - \log K_1 + pB$$

$$[AB] = c_A \Rightarrow \log[AB] = \log c_A$$

$$[AB_2] = c_A K_2 [B] \Rightarrow \log[AB_2] = \log c_A + \log K_2 - pB \quad (9 - 53)$$

$$c) [AB_2] \gg [AB] \gg [A] \Rightarrow pB \ll \log K_2 - 1,3$$

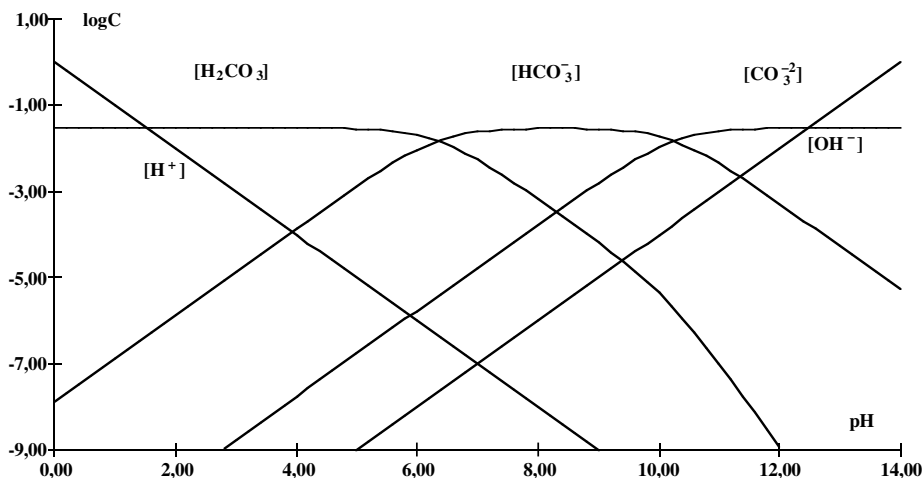
$$[A] = \frac{c_A}{K_1 K_2 [B]^2} \Rightarrow \log[A] = \log c_A - 2 \log K_1 K_2 + 2pB$$

$$[AB] = \frac{c_A}{K_2 [B]} \Rightarrow \log[AB] = \log c_A - \log K_2 + pB$$

$$[AB_2] = c_A \Rightarrow \log[AB_2] = \log c_A \quad (9 - 54)$$

Aurreko sisteman gertatu den modu berean, indeterminazio-tartean definituko den puntu bakarrak  $pB = \log K_1$  eta  $pB = \log K_2$  dira. Ondoko irudian ikus daitekeen moduan karbonatoaren sistema azido-baseari dagokion diagrama logaritmikoa errepresentatu da.

Diagrama hauek edozein oreka adierazteko erabiltzen dira, bai azido-base, aurrean ikusi den moduan, konplexuen formazioa, hauspeaketarena eta erreodoxarena. Diagrama horien bidez kalkulaketa numerikoak buru daitezke eta hurbilketa eta arbuiketak erraz samar gerta daitezke.



9.5. irudia. Azido karbonikoaren diagrama logaritmikoa.

#### D-: Nagusitasun-azaleraren diagrama

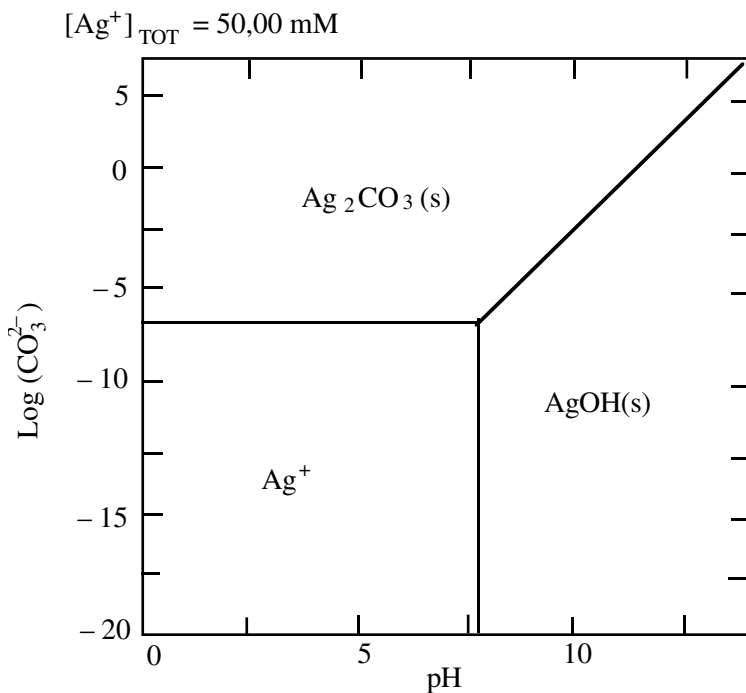
Erabili diren diagrametan, kontzentrazioaren logaritmoa (edo beste edozein funtzio), aldagai nagusiarekiko errepresentazioak irudikatu dira, aldagai nagusia pH, pL edo pA izanik. Kasu honetan ordea, aldagai bat baino gehiagoren menpekotasuna erakusten duten sistemetan aplika daiteke, aldagai horiekiko errepresentazioa eginik. Diagrama horietan, ez dira espezieen kontzentrazio askeak adierazten baizik eta aukeratu diren aldagaiekiko espezie nagusien hedapena.

Hori dela eta, ardatzen egitura logaritmikoa erabiliz, sistema bakoitzaren espezie nagusien mugak adierazten dira. Gehienetan,  $-\log c_L$  (sistemaren estekatzailearen kontzentrazio osoa) eta  $-\log [X]$  (sistemaren beste estekatzailearen kontzentrazio askea) izaten dira erabiltzen diren aldagaiak. X-aren kasuan, bere kontzentrazio askea neurtzea, erraza edo adierazgarria den espezieari dagokio, pH-aren moduan esaterako.

Horrelako diagramak egiteko arauak, hauexek dira:

1. Aipatu denez, azaleraren diagramak ez ditu espezieen kontzentrazio askeak ematen, aldagaien bitarte bakoitzean nagusitasuna erakusten duen espeziea baizik.
2. Diagrama horietan, aukeratu diren aldagaiekiko zenbait aldetan nagusitasuna erakusten duen espezieak adierazten dira. Sistema kimikoan ageri arren, aztertutako aldagaien banaketan, nagusitasuna erakusten ez duten espezieak ez dira irudikatzen.
3. Aztertutako sisteman, zenbait aldetan hauspeakinen bat agertzen bada, ez da errepresentatuko disoluzioaren espezie nagusia, hauspeakinarena baizik.
4. Disoluzioaren bi espezieen arteko mugak adierazteko errepresentatzen diren zuzenak, espezie horien kontzentrazioak berdinak direla esan nahi du.

5. Disoluzioan dagoen espezieren bat eta hauspeakinaren arteko muga adierazteko, errepresentatzen diren zuzenak, hauspeaketa hasten dela esan nahi du.
6. Sarritan, horrelako diagramak egiteko, sistemaren bi estekatzaileaz osatutako ioi metalikoaren diagrama logaritmikoarekin hastea komenigarria da oso.
7. Edozein nagusitasun-azaleraren diagramak, soilik erabili den ioi metalikoaren kontzentrazio osorako baliagarria da. Balio hau aldatzen bada, forma daitezkeen espezieak zeharo desberdinak izan daitezke.



9.6. irudia.  $Ag^+ / CO_3^{2-} / H_2O$  sistemaren nagusitasun-azaleraren diagrama.

Era honetako diagramen eragiketa hauspeakinen formazio-orekari eta erreodox-orekari dagozkien gaitan sakonkiago azalduta dago.

## 10. AZIDO-BASE OREKA

10.1. BRØNSTED-LOWRY-REN TEORIA .....	361
10.1.1. Uraren azido-base jokabidea .....	362
10.2. AZIDO-BASE SISTEMEN INDARRA .....	364
10.3. OREKAREN KALKULAKETAK .....	367
10.3.1. Masa-balantzea .....	367
10.3.2. Elektroneutralitate-baldintza .....	368
10.3.3. Protoi-balantzea .....	368
10.3.4. Metodo grafikoaren erabilgarritasuna .....	369
10.3.5. Adibideak .....	371
10.4. INDARGETZAILETASUNA EDO TANPOI-AHALMENA .....	373
10.4.1. Tanpoi-ahalmenaren errepresentazio grafikoa .....	375
10.5. DETERMINAZIO BOLUMETRIKOAK .....	378
10.6. AZIDO-BASE BALORAZIOAK .....	380
10.6.1. pH-aren adierazleak .....	380
10.6.2. Balorazio-kurbaren eraketa .....	382
10.7. AZIDO-BASE BOLUMETRIAREN APLIKAZIO PRAKTIKOA: $H_2CO_3 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$ SISTEMAREN DETERMINAZIOA .....	388
10.8. AZIDOEN ETA BASEEN DISOLUZIO ESTANDARREN PRESTAKETA .....	391



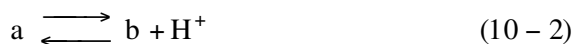


Elektrolitoen artean, uretan disoziatzerakoan disoluzioa azido edo basiko bihurtzen direnetakoak oso ugariak eta interesgarriak dira hainbat prozesu kimikotan. Orokorrean, azido eta baseak aspalditik deskribaturik izan arren, oraingoa, teoria desberdinen artean, bat erabiliko da bai orekaren deskripzio sakona eta kalkulaketa numerikoak bermatzen dituen hain zuen. Hala ere, teoria hedatuenak Brønsted eta Lowry-rena eta Lewis-ena dira. Lehenaren arabera, protoiak galtzeko joera duten substantziak azidoak dira, protoiak hartzeko joera dutenak baseak direlarik. Beraz, protoiak dira trukutzen diren partikulak eta substantzien azido-base propietateak determinatzen dituztenak (hori dela eta, teoria honi protoi-teoria deritzo). Lewis-en teoriaren arabera, ordea, konpartiturik ez dauden elektroik bikoterik onar dezakeen substantziak azidoak dira, eskain dezakeenak baseak direlarik. Nahiz eta teoria hau, esanahi eta erabilpen zabalagokoa izan, Bronsted-Lowry-rena egokiagoa eta sinpleagoa da aplikazio gehienetan.

Beste eratako prozesuak ikusten badira ere, naturako ur gehienek pH-a 6-9 bitartean dago eta beraien konposizioan, azido eta baseen arteko elkarrazioek eragin handia dute. Honekin batera, adibidez, Sillén<sup>1</sup>, itsasoa azido-base balorazio itzalaren ondorioa zela esatera ausartu zen. Hori dela eta, protoien transferentzia aztertzea, alde batetik, oso baliagarria izaten da, eta bestetik, hain oreka erraza denez, oreka kimikoaren azterketak aurreratzeko eta zenbait metodo grafiko landu ahal izateko balioko du.

### 10.1. BRØNSTED-LOWRY-REN TEORIA

Teoria honen arabera, protoiak askatzen dituen substantziak azidoak dira (hori gertatu ondoren base bihurturik) eta protoiak onar ditzakeen substantziak baseak dira (azido bihurturik). Prozesu hori, ondorengo erreazioaz adieraz daiteke:



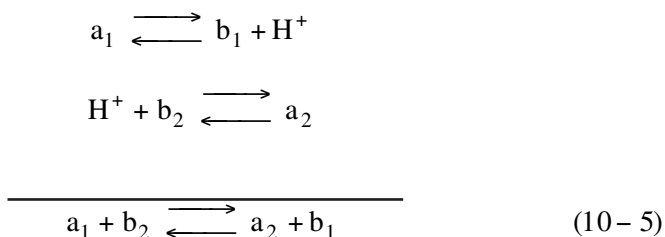
Azidoak eta baseak elkarrekiko menpekotasuna dute orekan, bikoteari sistema konjokatu deritzolarik. Azido batek eta bere base konjokatuak azido-base bikotea osatzen dute eta osagai baten azido-base bikote guztiek sistema protolitikoa osatzen dute. Protoien trukaketaz orekan dauden partikulak, ioi edo molekulak, protolitoak dira. Adibidez:



<sup>1</sup> L.G. Sillén, "The Physical Chemistry of Seawater", Oceanography, American Association for the Advancement of Science, 67 argit., Washington, DC 1961, 549 orr.



azido-base bikoteak dira. Eta  $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ , azido fosforikoaren sistema protolitikoa da. Protoia, espezie bakun gisa ez da existitzen zeren eta bere erradio ioniko txikia eta karga ionikoa direla eta, beti solbataturik baitago. Izatez, protoi askearen batezbesteko bizialdia  $10^{-14}$  segundukoa dela kalkulatu da. Hori dela eta, protoia berehala beste molekulekin edo ioiekin elkartuta dago (disolbatzailea gehien bat), giro berean bi azido-base bikote behar direlarik.



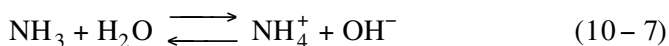
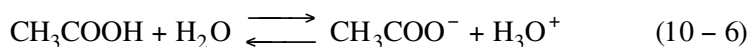
Beraz, azido-base elkarrakzio guztiak, bi sistema protolitikoren partikula azido eta basikoren arteko protoien transferentzia moduan har daitezke. Horrelako transferentziari, protolisia edo askotan hidrolisia ere deitu zaio.

Zein zentzutan gertatuko den protolisia izaten da gehien interesatzen dena. Erregela orokor gisa, hasieran baino protolito ahulagoak formatzen diren direkzioan gertatuko da protolisia. Adibidez, HA bikotea, HB baino sendoagoa bada, HA-k protoia utziko dio B-ri, HB osatzeko.

Edozein osagairen azidoaren moduko jokaera definitua dago osagai hori disolbatutik dagoen disolbatzailearen arabera. Bentzenoak, adibidez, HCl-a (hidrogeno kloruroa) disolbatzen du baina ez da ionizaziorik gertatzen. Gertaera hori bentzenoaren konstante dielektrikoaren balio oso baxutan datza ( $\epsilon = 2,27$ ). Uretan, bestalde, hain konstante dielektrikoa altua izanik ( $\epsilon = 78,5$ ) HCl-a (azido klorhidrikoa) guztiz disoziatutik egoten da.

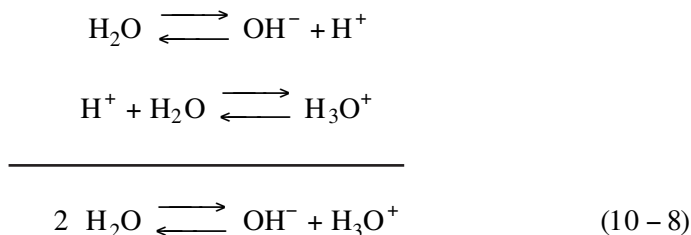
### 10.1.1. Uraren azido-base jokabidea

Ura disolbatzaile erabiliena denez gero bere azido-base jarrera garrantzi handikoa da, uretan gerta daitezkeen azido-base erreakzioak mugatzen baititu. Ezaguna denez gero, ura anfoteroa da, hots, azido eta base moduan joka dezake, adibidez:



$\text{H}_3\text{O}^+$  katioia (hidronio ioia),  $\text{H}_2\text{O}$  basearen azido konjokatua da eta  $\text{OH}^-$  anioia (hidroxido anioia) bestalde,  $\text{H}_2\text{O}$  azidoaren base konjokatua da.

Berezitasun horri esker, urak berekiko protoi-trukaketa betetzen du autoprotolisia izeneko elkarrakzioan parte harturik.



Erreakzio horretan, bi azido-base bikote desberdinek parte hartzen dute  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  eta  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  bikoteak hain zuzen.  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  erreakzioari dagokion formazio-konstantea bat dela definitu da ( $K_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1$ ) eta erreakzio horrekiko determinaturik daude gainontzeko sistema protolitikoen formazio-konstanteak, uraren biderkadura barne. Uraren autoprotolisia (10-8) erreakzioaren bitartez adierazi da eta dagokion konstantea hauxe da:

$$K = \frac{\{\text{H}_3\text{O}^+\}\{\text{OH}^-\}}{\{\text{H}_2\text{O}\}^2} \quad (10-9)$$

ur puruaren aktibitatea baldintza estandarretan batekoa denez:

$$K_w = \{\text{H}_3\text{O}^+\} \{\text{OH}^-\} = 10^{-14} \quad (10-10)$$

Emandako ekuazioari uraren autoprotolisi-konstantea edo biderkadura ionikoa deritzo. Nabar daitekeen moduan, ioi bien aktibitatea oso txikia da ur purutan beraz, aktibitateak, kontzentrazioen bitartez adieraz daitezke.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (10-11)$$

Ur purutan, beste edozein protolitorik gabe, hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) eta hidroxiloaren ( $\text{OH}^-$ ) kontzentrazioak berdinak dira, beraz:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Ikus daitekeenez, hidronio edo hidroxilo ioien kontzentrazioak erabil daitezke urezko edozein disoluzioren azidotasuna edo basikotasunaren neurketa gisa. Horrez gero, hidronioaren ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) kontzentrazioa  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  baino handiagoa bada, disoluzioa azidoa da eta alderantziz,  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  baino txikiagoa bada,

disoluzioa basikoa da.

Balio horiek, era errazago batean adierazteko Sørensen-ek, kontzentrazioaren logaritmo negatiboa erabiltzea proposatu zuen.

$$\text{pH} = -\log \{ \text{H}_3\text{O}^+ \} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (10-12)$$

edo :

$$\text{pOH} = -\log \{ \text{OH}^- \} = -\log [\text{OH}^-] \quad (10-13)$$

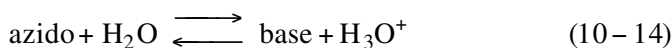
Biak erlazionaturik daudenez:

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14,0$$

## 10.2. AZIDO-BASE SISTEMEN INDARRA

Protoi bat askatzeko erraztasuna, azidoaren indarraren neurtzaile izan daiteke (edo protoi bat hartzekoa, basearen indarrarena). Protoiak oso erraz askatu edo hartu egiten dituen protolitoak sendoak dira eta eragozpenaz edo guztiz egiten ez dituen protolitoak ahulak izaten dira.

Hala ere, protolitoen indarraren adierazpen kuantitatiboa emateko, ezker ala eskuin alderako orekaren desplazamendu-maila jakin behar da. Horretarako bide egokiena oreka-konstantea jakitea da. Baina azido-base bikotearen indarra ezin da determinatu azido-base sistema bakuna erabilirik, baizik eta beste azido-base bikotearekin konparaturik. Horretarako, protolito arruntena eta erabiliena uraren sistemarena da. Orduan, lehen aipatu den moduan, erreferentziatzko bikote moduan  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  hartzen da ondoko erreazio orokorrak adierazten duen eran:



azido-base sistemaren indarra neur daitekeelarik. Erreakzio horren oreka-konstanteari, protolisiaren edo disoziazioaren oreka-konstantea deritzo:

$$\mathbf{K}_A = \frac{\{\text{base}\} \{\text{H}_3\text{O}^+\}}{\{\text{azido}\}} \quad (10-15)$$

$\mathbf{K}_A$  protolisiaren konstantea, ur-disoluziotako azidoaren indarraren neurtzaile kuantitatibo bezala erabiltzen da. Oreka-konstantearen balioa unitatea baino handiagoa bada, oreka eskuin-aldera desplazaturik dago eta azidoak sendoak izango dira, adibidez:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (lehen disoziazioa). Azido horien base konjokatuak,  $\text{Cl}^-$ -a,  $\text{ClO}_4^-$ -a eta  $\text{NO}_3^-$ -a oso base ahulak dira eta ez dute protolito gisa jokatzeko.

Beste zenbait azido,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  edo  $\text{H}_2\text{S}$  modukoak, ahulak dira ur-disoluziotan, oreka ezker aldera desplazatuta egonik.

Basearen kasuan:

$$K_b = \frac{\{\text{azido}\} \{\text{OH}^-\}}{\{\text{base}\}} \quad (10-16)$$

antzeko ondorioak atera daitezke. Bi kasuetan, erabilitako konstanteak termodinamikoak izan dira baina disoluzioaren indar-ionikoaren arabera, konstante estekiometrikoak erabil daitezke kalkulaketa gehienetan.

$$K_a = \frac{[\text{base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{azido}]}$$

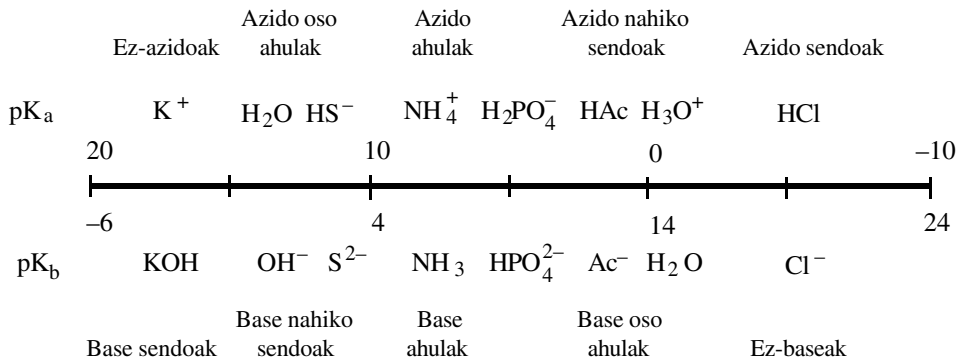
$$K_b = \frac{[\text{azido}] [\text{OH}^-]}{[\text{base}]} \quad (10-17)$$

non konstante bakoitza, konstante azidoa eta basikoa den.

Bi erlazio horiek biderkatuz, uraren biderkadura ionikoa lor daiteke:

$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = K_w \quad (10-18)$$

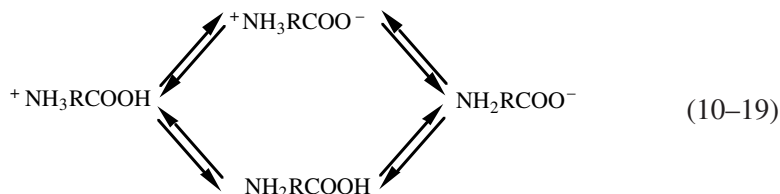
Orain, azido-base sistemaren indarra ohizkoak diren bi taldeetan sailkatu ordez, protolitoak, hurrengo taldeetan sartuko dira: sendoak, nahiko sendoak, ahulak eta oso ahulak,  $\text{p}K_a$  edo  $\text{p}K_b$ -aren balioaren arabera, 10.1. irudiak erakusten dituelarik:



10.1. irudia.

Azido-Base bikoteen indarra erakusteko taula batean bildu dira zenbait protolitoren azidotasan-konstanteak. 10.1. taula horretan sartu diren azido-base bikoteen artean zenbait berezitasun aipa daiteke. Alde batetik, uraren protolisiaren bitarteko bikoteen protolisia erakutsi da, 0-14 bitartean hain zuzen. Bestetik, bi ioi

metaliko sartu dira:  $\text{Fe}^{3+}$  eta  $\text{Al}^{3+}$  hain zuzen, beraien protolisia ere erakusteko nahirik. Ioi metalikoen azidotasuna Lewis teoriaren bidez askoz hobeto azal badaiteke ere kontutan izan behar da metalen urarekiko erreaktibitatea hidroxokonplexuen ( $\text{M}(\text{OH})_i$ ) formazioaren bidez. Azkenik, aminoazido baten bi protolisiak sartu dira:  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})$  glizinak bi  $\text{pK}_a$  ditu, talde aminoa protonatzean eta talde azidoak protoia galtzean. Orokorrean, egitura horren konposatuen disoziazioak ( $\text{NH}_2\text{RCOOH}$ ) ondoko eskemaren bitartez azal daitezke:



Nahiz eta mikroskopikoki lau protolisi defini daitezkeen, potentziometrikoki soilik bi neur daitezke. Aurreko eskeman erakutsi den moduan espezie neutroak bi eratakoak izan daitezke: karga gabekoak edo karga positiboarekin eta negatiboarekin. Azken espezie hau zwitterioi delakoa deitu izaten da eta oso arrunta gertatzen da polielektrolitoak aztertzerakoan.

10.1. taula. Zenbait azido-base bikoteren disoziazio-konstante estekiometrikoa  $25^\circ\text{C}$ -tan.

Disoziazio-erreakzioa	$\text{pK}_a$
$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	0
$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	1,8
$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	2,0
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	2,2
$^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}^+$	2,5
$\text{HF} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	3,05
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	4,65
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	4,9
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	6,3
$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	7,1
$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CN}^- + \text{H}^+$	9,2
$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+$	9,3
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	9,5
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$	9,7
$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	12,6
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$	14,0

Aurreko 10.1. irudia eta 10.1. taula erabil daitezke zer nolako pH-a lortuko den edo zeintzuk izango diren espezie nagusiak azido-base eratako elkarrakzioak gertatzean. Edozein kalkulaketa hasi baino lehen, 1) emandako osagaiak, azidoak, baseak edo inerteak diren; 2) disoziazio-oreken konstanteen balioak; 3) osagai guztien kontzentrazio osoak, ezagutu behar dira ondoren ikusiko den moduan.

### 10.3. OREKAREN KALKULAKETAK

Orekaren auziak kalkulatzeko hurrengo urratsak segitu behar dira:

- i) Erabaki behar da disoluzioan dauden espezie guztien izaera.
- ii) Osagaiak dituzten era desberdinetako orekak argitu behar dira. Horretarako taulaturik agertzen diren oreka-konstanteen balioak bilduko dira. Kasu guztietan, tenperatura, giro eta indar ioniko berean izatea komenigarria izaten da (ad.,  $\text{NaClO}_4$  3 M eta  $25^\circ\text{C}$ ). Baldintza horiek (tenperatura ezik, askoz normalagoa baita) betetzen ez baldin badira, konstanteen balio zehatzak birkalkula daitezke hala behar izanez gero.
- iii) Kontzentrazio ezezagun guztien arteko erlazioak bilatu behar dira. Kasu honetan, masa-balantzeen ekuazioez baliatu daitezke karga balantzea erabiltzen den arren.

Era horretan, aldagaien kopuruaren adina ekuazio idatz daiteke, osagai eta espezie guztien kontzentrazio askea kalkulagarria izanik.

#### 10.3.1. Masa-balantzea

Erreakzio kimiko guztietan, aurretik emandako osagaien mol-kopuruak, konstante mantentzen dira erreakzioen zehar. Adibidez, sodio karbonatoa ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) uretan disolbatu eta gero ondorengo espezie guztien kontzentrazioa kontutan izan behar dira:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  eta  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Beraz, hasieran disolbatu den karbonatoaren mol-kopurua ( $c_{\text{CO}_3^{2-}}$ ) eta espezie guzti horien kontzentrazioen batuketa berdinak izan behar dira:

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (10-20)$$

bestaldetik, sodioaren masa-balantzea:

$$c_{\text{Na}^+} = [\text{Na}^+] = 2 c_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (10-21)$$

eta, azkenik, protoiaren masa-balantzea edo protoi-balantzea:

$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (10-22)$$

Azken ekuazio horretan, protoiaren masa-balantzea idazteko kontutan izan behar dira  $H^+$ -dun eta  $OH^-$ -dun espezie guztiak. Ur purutan  $c_{H^+} = 0 = ([H^+] - [OH^-])$  betetzen denez, ez bada azidorik ez baserik gehitzen (eta sodio karbonatoa disolbatuz gero ez da  $H^+$  zein  $OH^-$ -rik gehitu) uraren hasierako baldintza mantendu behar da.

### 10.3.2. Elektroneutralitate-baldintza

Karga-balantzeak edo elektroneutralitate baldintzak, ioiez osatutako edozein disoluzio elektrikoki neutroa izan behar dela adierazten du. Balantze hau kalkulatzeko, karga positibo guztien kontzentrazio osoa eta negatiboena berdinduz lor daiteke. Adibidez, HCl-zko disoluzioan, karga-balantzea hauxe izango litzateke:

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] \quad (10 - 23)$$

Aurreko karbonatoaren disoluzioan, bestalde:

$$[H^+] + [Na^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (10 - 24)$$

Karga-balantzeak ez du informazio berririk emango, zeren eta masa-balantzeen konbinaketaz lor baitaiteke. Kasu honetan, lortutako karga-balantzearen ekuazioan sistema protolitikoaren espezie nagusiaren ordeztu, bere masa-balantzetik lor daitekeena ordezkatu eta berrantolatu ondoren protoi-balantzea lortzen da. Aurreko karbonatozko disoluzioan sistema protolitiko bakarra karbonatoarena da eta espezie nagusia  $CO_3^{2-}$ -a da, beraz aipaturiko ordezkaketa burutzen bada:

$$\begin{aligned} [H^+] + 2 CO_3^{2-} &= [HCO_3^-] + 2 CO_3^{2-} - 2[H_2CO_3] - 2[HCO_3^-] + [OH^-] \\ [H^+] + [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] &= [OH^-] \end{aligned} \quad (10 - 25)$$

aurrean lortutako (10-22) ekuazioa gertatu da. Ondoriozta daitekeenez, karga-balantzearen erabilpena, ohituraren ondorioa bada ere, ez da batere beharrezkoa izaten.

### 10.3.3. Protoi-balantzea

Balantze hau erabilitako protoi-teoriaren ondorioa besterik ez da zeren eta, protoiak ezin baitira galdu ez irabazi edozein azido-base elkarrakziotan. Orokorrean, edozein sistematan parte hartzen diren azido-base erdi-erreakzio guztien gehiketaz lor daiteke balantze hori.

Adibidez, HCl-aren  $c_{HCl}$  mol.dm<sup>-3</sup> kontzentrazioa duen disoluzioaren ekuazioak hauexek dira:



$$\text{Protoi-balantzea: } c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = c_{\text{HCl}} \quad (10-26)$$

HAc-aren  $c_{\text{HAc}}$  mol.dm<sup>-3</sup> kontzentrazioa duenaren protoi balantzea, bestalde:

$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] + [\text{HAc}] - [\text{OH}^-] = c_{\text{HAc}} \quad (10-27)$$

$$c_{\text{Ac}^-} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad (10-28)$$

eta azetatoaren masa-balantzea ordezkutzen bada, elektroneutralitate-baldintza lor daiteke.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] \quad (10-29)$$

Baseak disolbatzerakoan, protoi-balantzea kalkulaterakoan balio negatiboa lortzen da, adibidez, NaOH-aren disoluzoan:

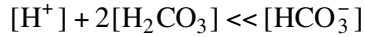
$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = -c_{\text{NaOH}} \quad (10-30)$$

Honenbestez, masa-balantze guztiak idatzi ondoren, protoiarena barne delarik, espezie guztien formazio-konstantea edo, oreka honetan askoz maizago, disoziazio-konstantea idatz daitezke. Era horretan, aurreko gaien erakutsi den moduan, edozein sistemaren osagai guztien kontzentrazio askeak, eta horren ondorioz espezie guztiena, kalkula daitezke.

#### ***10.3.4. Metodo grafikoaren erabilgarrtasuna***

Aurreko ekuazio guztiak planteatu ondoren, sistema kimikoren ebazpena gainditu behar da emandako disoluzioaren pH-a edo beste edozein espezieren kontzentrazio askea kalkulatzeko. Askotan gomendatzen den prozedura, hurbilketa numerikoak egitea izaten da, ebazpena gauzatu ondoren hurbilketaren baliagarritasuna egiaztatu arren. Hurbilketak egiterakoan disoluzioaren baldintzetan espezie guztien eragina konparagarria ez dela onartuko da eta benetan nagusitasuna erakusten dutenak mantenduko dira eta gainontzekoak arbuatuko dira. Aurreko karbonatoren sistema berrikusi bada, soilik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> disolbatuz gero karbonatozko espezie nagusia CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> izango da eta HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> eta H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ez dira oso garrantzitsuak izango. pH-a basikoa izango denez HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-aren eragina (edo kontzentrazioa) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-arena baino nagusiagoa izango da eta [H<sup>+</sup>] oso baxua izango da. Masa-balantzeak idatzi ondoren protoiaren ekuazioaren gainean landuko da ea hurbilketarik egin daitekeen. Aurrean esandakoa (10-22) edo (10-25) ekuazioan

aplikatzean ondoko suposaketa egin daiteke:

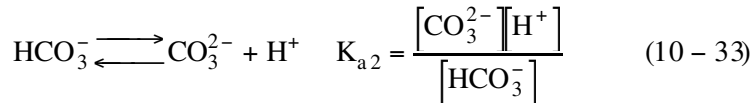


eta betetzen bada:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad (10-31)$$

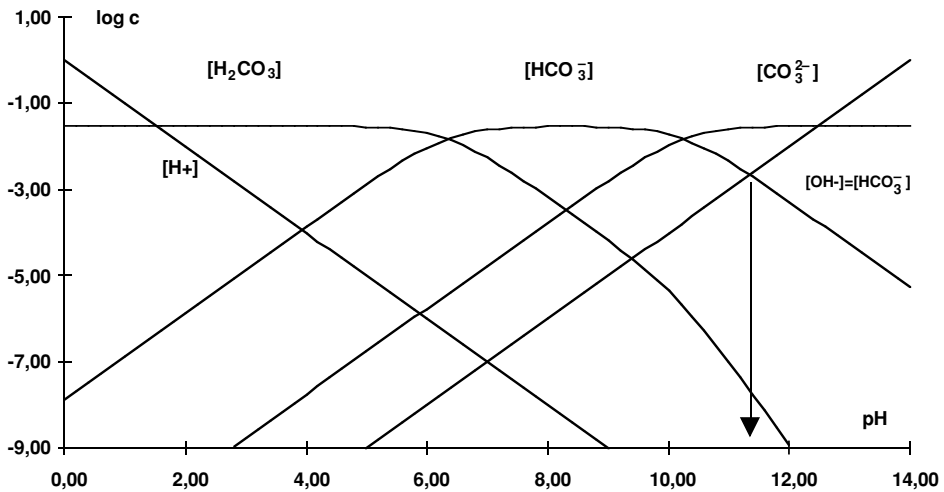
idatziko litzateke. Orain, sistemaren ebazpena errazagoa gertatuko da, zeren eta azido karbonikoren bigarren protolizazioa erabiliko baita eta karbonatoren masa-balantzean ere hurbilketak egin baitaitezke:

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{CO}_3^{2-}] \quad (10-32)$$



Idatzitako (10-31) eta (10-32) ekuazioak (10-33) ekuazioan ordezkatu ondoren  $[\text{H}^+]$  kalkula daiteke zuzenean.

Karbonatoren diagrama logaritmikoa aurrean izanik azaldutako prozedura askoz laburragoa izaten da eta zenbait kasutan, honen moduan, emaitza zuzena lortzen da. Aurrean idatzi den hurbilketaren ondoko (10-31) ekuazioa 10.2 grafikan jarritz gero gurutzaketa behatuko litzateke eta pH-a zuzenean X-ardatzean irakurriko litzateke.



10.2. irudia. Karbonatoren diagrama logaritmikoa. pH-a kalkulatzeko aplikazio zuzena.

Nahiz eta sistema guztietan antzekorik gertatu ez den, metodo grafikoek laguntza estimagarria ematen dute hurbilketak eta arbuiketak erabakitzeko, frogapenak egin gabe.

### 10.3.5. Adibideak

A.- Azido edo base sendoak

Demagun  $\text{HNO}_3$  0,015 M-eko eta  $\text{KOH}$  0,0025 M-eko disoluzioen pHak kalkulatu nahi direla.

1.- Lehen urratsa disoluzioan dauden espezie guztiak idaztea denez, bi kasu horiei dagozkienak hauexek dira:

- Az. nitrikozko disoluzioan:  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  eta  $\text{OH}^-$ .
- Potasio hidroxidozko disoluzioan:  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  eta  $\text{OH}^-$ .

2.- Bigarren urratsa formatutako espezieen konstanteak idaztea izaten da. Kasu honetan disolbatutako osagaiak ( $\text{HNO}_3$  eta  $\text{KOH}$ ) azido eta base sendoak direnez, kontutan izan behar den espezie bakarra  $\text{OH}^-$ -a da eta bere formazio-konstantea uraren biderkadura ionikoa ( $K_w$ ) da.

3.- Masa-balantzeen ekuazioak idatziko dira kasu bakoitzean:

- $\text{HNO}_3$ -zko disoluzioari dagokionez:

$$c_{\text{HNO}_3} = [\text{NO}_3^-] = 0,015 \text{ M}$$

$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = c_{\text{HNO}_3} = 0,015 \text{ M (protoi-baldintza)}$$

- $\text{KOH}$ -zko disoluzioari dagokionez:

$$C_{\text{KOH}} = [\text{K}^+] = 0,0025 \text{ M}$$

$$c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = -c_{\text{KOH}} = -0,0025 \text{ M (protoi-baldintza)}$$

4.- Nahi izanez gero elektroneutralitate-baldintza ere idatz daiteke:

- $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$
- $[\text{H}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-]$

Kasu honetan, protoi-baldintzak eta karga-balantzeak ekuazio berdinak dira.

5.- Ebazpena.

Ebazpena protoi-balantzean oinarritzen da, bertan onargarri diren hurbilketak egin daitezkeelarik. Kasu honetan jakina da disoluzioak azidoak eta basikoak direla, beraz:

- $[\text{H}^+] = 0,015 + [\text{OH}^-] = 0,015$  ( $[\text{OH}^-] \ll 0,015 \text{ M}$  baita)
- $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + 0,0025 = 0,0025$  ( $[\text{H}^+] \ll 0,0025 \text{ M}$  baita)

6.- Emaitzak.

- $\text{HNO}_3$ -zko disoluzioaren pHa:  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log(0,015) = 1,82$
- $\text{KOH}$ -zko disoluzioaren pHa:  $[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-]$ ; beraz  $\text{pH} = -\log K_w + \log [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = 14 - 2,60 = 11,40$

B.- Azido edo base ahula

Demagun HAc 0,01 M-eko eta  $\text{NH}_3$  0,02 M-eko disoluzioen pHa determinatu nahi dela. Aurreko prozedura segiturik honako emaitzak lor daitezke:

1.- Espezieak:

- HAc,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$
- $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$

2.- Konstanteak::

$$\bullet K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 10^{-4,65} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\bullet K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{-9,55} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

3.- Masa-balantzeak

- $c_{\text{HAz}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$   
 $c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] + [\text{HAc}] - [\text{OH}^-] = c_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$   
 $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-] \quad (\text{protoi-balantzea})$
- $c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$
- $c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] - [\text{OH}^-] = 0 \quad (\text{protoi-balantzea})$

4.- Karga-balantzeak

- $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$
- $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

5.- Ebazpena.

Protoi-balantzetan oinarriturik:

- $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] + [\text{OH}^-]$

Hurbilketa:  $[\text{OH}^-] \ll [\text{Ac}^-]$ . Sistema honen diagrama logaritmikoan berehala froga daiteke, beraz:  $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$ . Berriz, grafika aurrean izanik bi zuzen horien gurutzaketa izango litzateke emaitza zuzena ( $\text{pH} = 3,32$ ) baina numerikoki eginez gero, berdintasun horrek disoziazio-konstantera eraman dezake HAc-aren masa-

-balantzearekin batera:

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HAc}} - [\text{H}^+]}$$

eta bigarren mailako ekuaziotik  $[\text{H}^+]$  kalkula daiteke.

- $[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$

Hurbilketa:  $[\text{H}^+] \ll [\text{NH}_4^+] \Rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ . Sistema honen diagrama logaritmikoa aurrean izanik hurbilketa hori onargarria dela frogatu daiteke eta disoluzioaren pHa zuzenean bi zuzenen gurutzaketan ikus daiteke ( $\text{pH} = 10,90$ ). Lehen bezela numerikoki ebaztu nahi bada aurreko hurbilketak eta  $\text{NH}_3$ -aren masa-balantzeak disoziazio-konstantera eraman dezakete:

$$K_{\text{NH}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+](c_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]}$$

Kasu honetan uraren biderkadura ionikoa erabili behar da bigarren mailako ekuazioa idatzi ahal izateko:  $[\text{H}^+]^2 c_{\text{NH}_3} - K_w[\text{H}^+] - K_{\text{NH}_3} K_w = 0$ .

#### 10.4. INDARGETZAILETASUNA EDO TANPOI-AHALMENA

Gehienetan, pH-aren aldaketarako eragozpen handiak erakusten dituzten disoluzioei tanpoi-disoluzio edo disoluzio indargetzaile deritze. Bestalde, tanpoi izaeraren edo indargetzaietasunaren neurketa kuantitatiboa, tanpoi-ahalmenaren balioa ( $\beta$ ) da, hurrengo ekuazioan adierazi den moduan :

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} = -\frac{dc_A}{dpH} \quad (>0) \quad (10-34)$$

Beraz, ekuazio horri dagokionez, tanpoi edo indargetzaietasun-ahalmena zera da, pH-a unitate batean aldatzeko gehitu behar den azido edo base sendoaren kontzentrazioa. Hori dela eta,  $\beta$  handia den neurrian, tanpoi edo indargetzailearen ahalmena handiago izango da, beraz, gehitu behar den azido edo base sendoaren kontzentrazioa handiagoa izan behar da edozein pH-aren balioaren aldaketa lortzeko.

$\beta$  funtzioa definitu den moduan beti balio positiboak hartuko ditu. Funtzioaren azterketa zehatzagoa egiteko sistema kimikoan agertzen diren protolito desberdinen eragina kontutan har daitezke. Beraz, edozein baseren  $c_B$

(ahul edota sendo) gehiketa infinitesimalerako, aurreko ekuazioak honelaxe berridatziko dira:

$$dc_B = d[\text{OH}^-] + d \sum [\text{A}_i^-] - d[\text{H}^+] \quad (10-35)$$

eta pH-arekiko aldaketa kalkulaturik.

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} = \frac{d[\text{OH}^-]}{dpH} + \frac{d \sum [\text{A}_i^-]}{dpH} - \frac{d[\text{H}^+]}{dpH} \quad (10-36)$$

Hori dela eta, indargetzailetasuna ezaugarri gehigarria da eta sistemaren espezie bakoitzaren ahalmen indargetzailearen menpe dagoela da ekuazio horretatik atera daitekeen lehen ondorioa.

$$\beta = \frac{dc_B}{dpH} = \beta_{\text{OH}^-} + \beta_{\text{A}^-} - \beta_{\text{H}^+} \quad (10-37)$$

Dena dela, azterketa honen helburua, funtzio horren adierazpen errazagoa eta sinpleagoa ematea da sistema bakoitzak duen espezieen arabera. Horretarako, aurreko ekuazioan lortutako gai bakoitza kalkulatu da.

$$\beta_{\text{H}^+} = \frac{d[\text{H}^+]}{dpH} = - \frac{d[\text{H}^+]}{d\left(\frac{\ln[\text{H}^+]}{\ln 10}\right)} = -2,30 \frac{1}{d\left(\frac{\ln[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}\right)} = -2,30[\text{H}^+]$$

$$\beta_{\text{OH}^-} = \frac{d[\text{OH}^-]}{dpH} = \frac{d[\text{OH}^-]d[\text{H}^+]}{d[\text{H}^+] dpH} = 2,30[\text{H}^+] \left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]^2}\right) = -2,30[\text{OH}^-]$$

$$\beta_{\text{base}} = \frac{d[\text{base}]}{dpH} = \frac{d[\text{base}]d[\text{H}^+]}{d[\text{H}^+] dpH} = -2,30[\text{H}^+] \frac{d[\text{base}]}{d[\text{H}^+] } = -2,30[\text{OH}^-]$$

$$[\text{base}] = \frac{c_A \cdot K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{beraz:} \quad \frac{d[\text{base}]}{d[\text{H}^+]} = - \frac{c_A K_a}{(K_a + [\text{H}^+])^2}$$

$$\beta_{\text{base}} = 2,30 \frac{c_A K_a [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2}$$

beraz:

$$\beta = 2,30 \left( [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{c_A K_a [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \right) \quad (10-38)$$

lortu den emaitzak, soilik  $[\text{H}^+]$ -aren menpekotasuna du. Lortutako emaitza beste era batera adieraz daiteke:

$$\begin{aligned} \beta_{\text{base}} &= 2,30 \frac{c_A K_a [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} = 2,30 \frac{c_A [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])} \frac{c_A K_a}{(K_a + [\text{H}^+])} \frac{1}{c_A} = \\ &= 2,3 \frac{[\text{azido}][\text{base}]}{c_A} \end{aligned} \quad (10-39)$$

Indargetzailetasunaren adierazpen orokorra edozein azido edo base poliprotikorako honakoa izan daiteke:

$$\beta_{\text{base}} = 2,30 \left( [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \sum n^2 \frac{[\text{azido}][\text{base}]}{c_A} \right) \quad (10-40)$$

#### 10.4.1. Tanpoi-ahalmenaren errepresentazio grafikoa

Azido-base sistemen errepresentazio logaritmikotan oinarrituz sistema horren tanpoi-ahalmena errepresenta daiteke. Horretarako, aurrean lortutako adierazpena era logaritmikotan idatz daiteke:

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log \left( [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \sum n^2 \frac{[\text{azido}][\text{base}]}{c_A} \right)$$

eta lehen gaiaren pH-arekiko errepresentazioak,  $\beta$ -aren aldaketa adieraziko du.

a) Protolito sendoen sisteman.

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log ([\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) \quad (10-41)$$

Alde azidoan,  $[\text{OH}^-]$ -a arbuia daiteke beraz,

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log ([H^+]) = -\text{pH} \quad (10-42)$$

zeina protoiaren zuzena den diagrama logaritmikoetan. Alde basikoan bestalde,

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log ([OH^-]) \quad (10-43)$$

zeina  $[OH^-]$ -aren zuzena den diagrama logaritmikoetan.

Errepresentazio horretan minimo bat dagoela kontura gaitzke  $[H^+]$  eta  $[OH^-]$  berdina direnean hain zuzen. Puntu horretan:

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log 2[H^+] = 0,30 - \text{pH} \quad (10-44)$$

b) HA azido-base sistema dagoen sisteman.

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log \left( [H^+] + [OH^-] + \frac{[HA][A^-]}{c_{HA}} \right)$$

non  $[HA] + [A^-] = c_{HA}$  diren. Kasu honetan hurrengo tartek egin daitezke:

\* pH azidoetan,  $\text{pH} \ll \text{pK}$  denean  $[OH^-]$  arbuia daiteke eta espezie nagusia HA da beraz:

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log ([H^+] + [A^-]) \quad (10-45)$$

$$\text{i) } [H^+] \gg [A^-] \text{ beraz } \log \frac{\beta}{2,30} = \log ([H^+]) \quad (10-46)$$

$$\text{ii) } [H^+] \ll [A^-] \text{ beraz } \log \frac{\beta}{2,30} = \log ([A^-]) \quad (10-47)$$

Hurbilketa hauek betetzen ez diren puntuan minimo bat agertu behar da,  $[H^+] = [A^-]$  denean hain zuzen beraz,

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log (2[H^+]) = 0,30 - \text{pH}$$



\* pH basikoetan  $\text{pH} \gg \text{pK}$  denean,  $[\text{H}^+]$  arbuia daiteke eta espezie nagusia  $\text{A}^-$  izango da beraz,

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log ([\text{OH}^-] + [\text{HA}]) \quad (10-48)$$

$$\text{i) } [\text{HA}] \gg [\text{OH}^-] \text{ beraz } \log \frac{\beta}{2,30} = \log ([\text{HA}]) \quad (10-49)$$

$$\text{ii) } [\text{HA}] \ll [\text{OH}^-] \text{ beraz } \log \frac{\beta}{2,30} = \log ([\text{OH}^-]) \quad (10-50)$$

Hurbilketa hauek betetzen ez diren tartean berriz, beste minimo bat ikusi beharko da beraz:

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log (2[\text{OH}^-]) = \log [\text{OH}^-] + 0,30$$

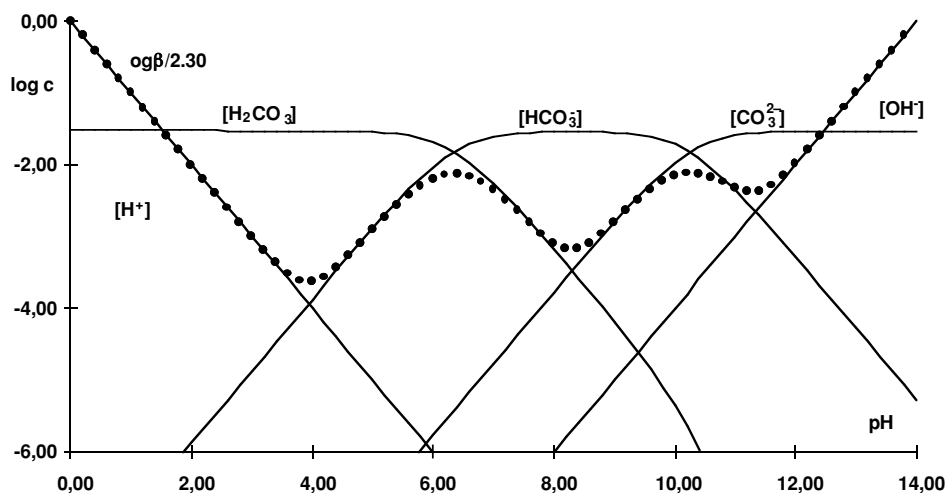
Azken puntu moduan  $\text{pH} = \text{pK}_a$  denean aurki daiteke. Bertan  $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$  denez  $[\text{A}^-] = [\text{HA}] = c_A / 2$  izango dira. Bertan ere  $[\text{H}^+]$  eta  $[\text{OH}^-]$ -a ere arbuigarri direla hartuko dira beraz:

$$\log \frac{\beta}{2,30} = \log \frac{c_A / 2 \cdot c_A / 2}{c_A} = \log c_A - 0,60 \quad (10-51)$$

Puntu horretan, tanpoi-ahalmenak maximo bat erakutsi du eta bertan ( $\text{pH} = \text{pK}_a$ ) erabiltzen dira tanpoi-sistema guztiak.

Ondoko 10.3. irudian  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  sistemari dagokion errepresentazioa irudikatu da eta nabari daitekenez bi maximo erakusten ditu  $\text{pK}$ -aren balioetan.

Sistema poliprotikoetan,  $\text{pK}_a$ -kopuru adina maximo izango dira tanpoi-ahalmena irudikatzerakoan, zenbait nahasturretan tanpoi-ahalmena altu samarra gertaturik  $\text{pH}$  bitarte oso zabalean.



10.3. irudia. Karbonatoren diagrama logaritmikoa eta tanpoi-ahaltenaren aldagarritasuna.

### 10.5. DETERMINAZIO BOLUMETRIKOAK

Analisi bolumetrikoak edo bolumetriak, metodo kuantitatiboen arteko hedatuena eta gehien erabiltzen direnak kontsidera daitezke. Alde batetik, erakusten duen erraztasuna eta bizkortasuna eta bestetik, propietate desberdinak dituen substantzien determinaziorako aplikazio zabalak dira analisi honen abantail nagusiak.

Metodo hau, analitoarekin (determinatu nahi den osagaia, hain zuzen) estekiometrikoki erreakzionatzeko behar den errektibo-bolumenaren neurketan datza. Erreakzionatzailearen disoluzioa, oso ondo ezagutu behar da bera disoluzio estandarra izango baita. Erreakzioa estekiometrikoki osatu den puntuari **baliokidetasun-puntua** deritza eta balorazioak puntu honen ahalik eta hurbilen utzi behar dira. Disoluzio estandarren erabilitako bolumenari baliokidetasun-bolumena deritza.

Baliokidetasun-puntuaren inguruan, baloratzailerik eta baloratuaren arteko elkarrakzioak (orekak) direla bide, sistemaren zenbait propietate (optiko, elektrokimiko, etab.) bat-batean aldatu egiten dira, puntu hori identifikatzeko adierazpenak emanik. Saiakuntzan, baliokidetasun-puntuak zenbait modutan determina daitezke erreakzioaren izaeraren arabera. Gehienetan, baliokidetasun-puntua ez dago kolore aldaketarekin lagundurik baina, puntu hori ikusgai izateko **adierazlea** deitutako substantziaz baliatzen da. Adierazlea kolorez aldatzen den puntuari **azken puntua** deritza eta bertan amaitutzat hartu behar da balorazioa. Azken puntua eta baliokidetasun-puntuaren arteko diferentzia, balorazioaren **errore sistematikoa** da. Determinazio analitikoetan egon daitezkeen errorearen deskribapena ez da hemen eztabaidatuko. Hala ere, orokorrean esanda, bi eratako erroreak aurki daitezke: errore sistematikoak, hots, edozein arrazoigatik beti zentzu

berean okerturik daudenak eta zorizko erroreak, hots, balore zuzenaren inguruan banaturik dauden emaitzena.

Balorazioen azken puntua, baita metodo instrumentalen bidez adieraz daiteke zeren eta, baliokidetasun-puntuak ematen den zenbait propietateren aldaketa neurtzeko gai baitira. Metodo horien artean, erabilgarrienak, potentziometria (indar elektroeragilearen aldaketa), espektrofotometria (argiaren edo energia elektromagnetikoaren absortzioa), eroankortasun elektrikoa eta abar aipa daitezke. Balorazio-kurba esperimentalaz gain, balorazio-kurba teorikoa ere buru daiteke. Bi kurba horien artean, oso doiketa zehatza izan beharko litzateke metodo bolumetrikoa onartzeko. Hori dela eta, edozein balorazio-metodo berria saiatu baino lehen, bere kurba teorikoa egitea oso komenigarria da. Kurba honek, balorazioaren prozesu osoaren irudia emateaz gain, baloratzaille, adierazle eta kontzentrazio-baldintza egokien aukeraketa ematen baititu.

Balorazio guztietan, ondoko baldintzak bete behar dira:

- a) Baloratzaille eta baloratuaren arteko oreka, estekiometrikoa izan behar da, faktore estekiometrikoko konstantearekin, hain zuzen. Zenbaki hauek, zehazki jakin behar dira emaitzak kalkulatzeko.
- b) Balorazioaren abaidura handia izan behar da. Burutzen diren adizio edo gehiketaren ostean oreka kimikoa berehala gertatu behar da.
- c) Oreka kuantitatiboa izan behar da, erreakzioaren oreka produktuetera desplazaturik egon behar da, hain zuzen. Baliokidetasun-puntuak gutxienez %99,9-ko etekina izan behar da.
- d) Azken puntuaren adierazle egokiak erabili behar dira. Egokitasuna errore sistematikoen minimizazioan datza.

Balorazioen kalkulaketa gehienak, baloratzaillearen kontzentrazioan oinarriturik daude. Horrez gero, baloratzaillearen prestaketa arduratsua izan behar da, bere kontzentrazioa zehatz-mehatz jakin behar delarik. Hori dela eta, baloratzaillei disoluzio estandarra deritze.

Zenbait disoluzio estandar, zuzenki prestatzen dira erreaktibo puruaren pisu zuzena disolbatuz eta bolumen zehatzetara eramanez (azken hau beti beharrezkoa ez dela aipatu behar da). Horrelako disoluzioei estandar primario deritze (ad.  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KBrO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ). Horretarako, ondoko baldintzak bete behar dituzte:

- a) Erreaktiboak, purutasun oso altua ( $100 \pm 0,02\%$ ) izan behar du edo horrelako purutasuna lortzea erraza izan behar da (birkristalizatuz, adibidez).
- b) Substantzien konposaketa, bere formulari egokitu behar zaio. Egonkorra izan behar da giro-tenperaturatan; lehortzean ez da bere konposaketa aldatu behar; eguratsetik ez du urik ez  $CO_2$ -rik xurgatu behar.
- c) Baloratu nahi den disoluzioarekin estekiometrikoki erreakzionatuko du.
- d) Pisu molekular altua izatea komenigarria da.
- e) Disolbagarritasun altua izango dute.

Baldintza hauek betetzen ez dituzten konposatuak normalizatu behar dira estandar primarioaren bidez.

## 10.6. AZIDO-BASE BALORAZIOAK

Azido-base balorazioak oso metodo errazak eta egokiak izaten dira ezaugarri azido edo basiko duten substantzien determinazio kuantitiboetarako. Azido zein base organiko eta ez-organiko ugari balora daitezke ur-girotan. Beste zenbait konposatu, ordea, beste disolbatzailetan ere balora daitezke.

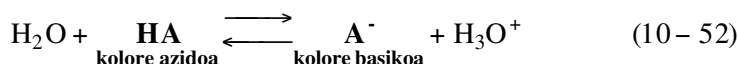
Baseak determinatzeko disoluzio azido estandarra erabiltzen da (ad. HCl), azidoak determinatzeko disoluzio basikoa erabiltzen den bitartean (ad. NaOH). Gehienetan, balorazioaren azken puntua adierazle egokiaren kolore-aldaketaren ostean adierazten da edo, bestela, metodo instrumentalen bidez (potentziometria, espektrofotometria, eroankortasun elektrikoa, etab.).

Atal honen bitartez balorazioen azterketa zehatza hasiko da. Horretarako, adierazleak aztertuko dira orokorrean; geroago, balorazioaren kurba teorikoaren eraiketa ikusiko da; zenbait adibideez baliatuz baita balorazioen alde praktikoa aztertuko da, erreaktibo estandarrak zeintzuk diren edo beraien disoluzioak nola prestatzen diren jakiteko.

### 10.6.1. pH-aren adierazleak

Gehienetan, giroaren pH-aren arabera kolorez aldatzen diren substantziak, gehienak organikoak, azido-base adierazle gisa har daitezke. Gehien bat, substantzia hauek azido edo base ahulak izaten dira.

Uretan duten azido-base oreka, honelaxe adieraz daiteke :



Ikus daitekeenez, azidoak eta bere base konjokatuak kolore desberdinak dituzte, beraz, ulergarria izango da pH-aren arabeko kolore aldaketa. Azido-baseren oreka-konstantea honelaxe definiturik dago:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (10-53)$$

eta logaritmoak hartuz, ondorengo ekuazioa idatz daiteke:

$$\text{pH} = K_{\text{HA}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (10-54)$$

Gizakien begien muga fisiologikoak direla eta, bi kolore osagarrien nahasketan 10/1-tik 1/10-ra tarteko kontzentrazio-erlazioaren aldaketa nabari daiteke. Bi balio horiek azken ekuazioan ordezkatzuz adierazleen iragarpen-tartea lor daiteke.

$$pH_{\text{irag.}} = pK_{\text{HA}} \pm 1 \quad (10 - 55)$$

Beraz, ondorio bi atera daitezke:

- kolore-aldaketa gertatzen den pH-aren tartea, adierazleen protolisi-konstantearen menpean dago.
- kolore-aldaketa osoa, pH-aren 2 unitate baino handiagoa ez den pH-aren tartean burutu behar da.

Balorazioaren erroreak minimizatzeko asmoz, adierazleen ezaugarri fisiko-kimikoak ezagutu behar dira. Hori dela eta, bi koloretako adierazleen iragarpen-tartea ez dago bere kontzentraziopean, baina kolore bakarreko adierazleetan, kolorearen agerpena pH-aren eta adierazlearen kontzentrazioaren menpe dago.

Kontutan izan behar da ere, adierazleak protolitoak direla, beraz, kontzentrazio altuetan erabiliko balira, eragina neurgarria izango lukete sistema osoaren azido-base orekan.

Ohizko azido-base adierazleen zerrenda eta beraien kolore-aldaketarako pH-bitartea ondoko 10.2. taulan bildu da. Horrekin batera, adierazlearen era azido eta basikoaren koloreak ere adierazi dira.

10.2. taula. Zenbait adierazleren kolore-aldaketa eta pH bitartekak.

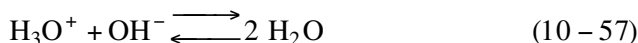
Adierazlea	Kolore azidoa	pH-bitartea	Kolore basikoa
Kresol Gorria	gorria	0,2-1,8	horia
Timol Urdina	gorria	1,2-2,8	horia
Bromofenol Urdina	horia	3,0-4,6	urdina
Metilo Horia	gorria	2,9-4,0	horia
Metilo Laranja	gorria	3,1-4,4	laranja
Kongo Gorria	urdina	3,0-5,0	gorria
Bromokresol Berdea	horia	3,8-5,4	urdina
Metilo Gorria	gorria	4,2-6,3	horia
Bromofenol Gorria	horia	5,2-6,8	gorria
Bromotimol Urdina	horia	6,0-7,6	urdina
Fenol Gorria	horia	6,8-8,4	gorria
Timol Urdina	horia	8,0-9,6	urdina
Fenolftaleina	kolorgea	8,3-10,0	gorria
Timolftaleina	kolorgea	9,3-10,5	urdina

### 10.6.2. Balorazio-kurbaren eraiketa

Oinarrian, balorazio hauek, Brønsted-Lowry-ren bi azido-base bikoteren oreka bezela har daiteke:



Uretan bada eta azidoak edo baseak sendoak ba dira, protoien transferentzia ur-molekulen bidez egiten da, beraz, ekuazio orokorra hurrengoa litzateke:



Balorazioaren zehar, pH-a oso astiro aldatzen da baliokidetasun-puntuaren inguruan izan ezik, bertan aldaketa oso handia izanik. Gehitutako bolumena eta pH-a neurtuz, balorazio-kurba esperimentalak lor daiteke. Hala ere, parte hartzen duten espezieen oreka-konstanteak eta masa-balantzeak kontutan hartuz, balorazio-kurba teorikoa buru daiteke.

#### A.- Protolito sendoen balorazio-kurba

Demagun  $c_0$  kontzentrazioaren HA azido sendoaren  $B_0$  bolumena dela eta  $c_b$  kontzentrazioa duen B(OH) base sendoaz baloratuko dela  $B_b$  bolumenak gehituz. Balorazio-kurba teorikoa kalkulatzeko, "a" aldagaiaz baliatuko da, beraz:

$$a = \frac{[\text{baloratzaillea}]}{[\text{baloragaia}]} = \frac{[B^+]}{[A^-]} = \frac{B_b c_b / (B_0 + B_b)}{B_0 c_0 / (B_0 + B_b)} = \frac{B_b c_b}{B_0 c_0} \quad (10-58)$$

Aldagai honen bidez, erreazioaren garapena adieraziko da eta masa-balantzeaz baliatuz kurba teorikoa kalkulatu da:

#### pH = f(a) balorazio-kurba teorikoa

Aldagai horren balioa 0 denean oraindik balorazioa ez da hasi; 0,5 denean erdia baloratu da; 1,0 izanik balorazioa bukatutzat eman daiteke eta 2 denean, gehitutako baloratzaillearen kontzentrazioa baloragaiaren bikoitza izango da.

Balorazioa aurrera joan ahala, protoi-balantzea betetzen denez:

$$[H_3O^+] - [OH^-] = c_{HA} - c_{BOH} = [A^-] - [B^+]$$

edo

$$[B^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (10-59)$$

Honez gero, a-ren balioa aldez aurretik jakinez,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  kalkula daiteke. Oraingoan, a-ri balioak emango zaizkio eta pH-a kalkulatu da:

\*  $a = 0 \rightarrow$  Oraindik ez da baloratzailerik gehitu

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = c_0 + [\text{OH}^-]$$

$$c_0 \gg \gg [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = c_0 \quad (10-60)$$

\*  $a = 0,1 \rightarrow B_b = 0,1 \frac{B_0 c_0}{c_b}$

$$0,1 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,9 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] \ll \ll 0,9 [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,9 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,9 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b}$$

Diluzioa arbuigarria bada:  $B_0 + B_b \simeq B_0$ , beraz:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,9 c_0 \quad (10-61)$$

\*  $a = 0,5 \rightarrow B_b = 0,5 \frac{B_0 c_0}{c_b}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] \ll \ll 0,5 [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,5 c_0 \quad (10-62)$$

\*  $a = 0,9 \rightarrow B_b = 0,9 \frac{B_0 c_0}{c_b}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ } c_0 \quad (10 - 63)$$

$$* \quad a = 1,0 \rightarrow B_b = 1 \frac{B_0 c_0}{c_b}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} = 7,0 \quad (10 - 64)$$

$$* \quad a = 1,1 \rightarrow B_b = 1,1 \frac{B_0 c_0}{c_b}$$

$$0,1 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Lehen erabilitako hurbilketak eginez:

$$[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ } c_0 \quad (65)$$

$$* \quad a = 2,0 \rightarrow B_b = 2 \frac{B_0 c_0}{c_b}$$

$$\frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

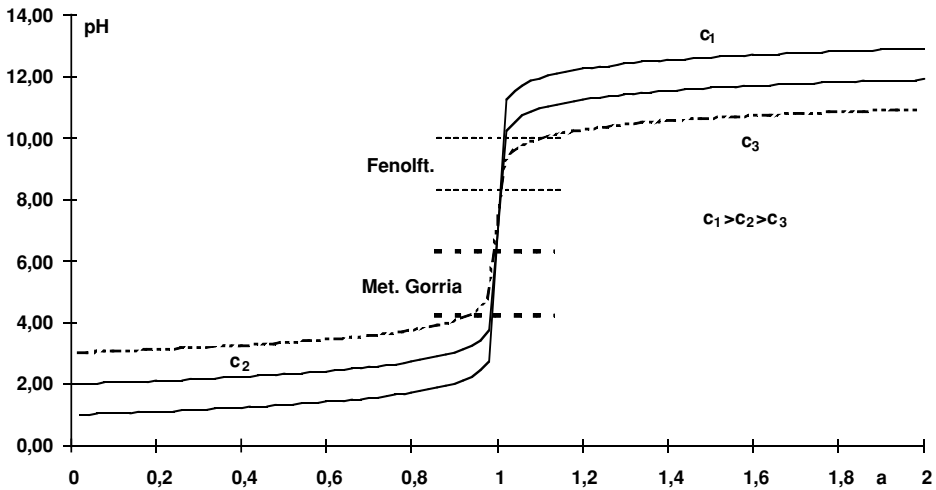
$$[\text{OH}^-] = c_0 \quad (10 - 66)$$

Kalkulatutako puntu guztiak bildu ondoren,  $\text{pH} = f(a)$  funtzioa ondoko 10.4. irudian ikus daiteke.

Kurba hauen ondorio nagusienak, hauexek dira:

- Edozein azido ala base sendotarako, balorazio-kurba berdina lortzen da,  $\text{H}_3\text{O}^+$  eta  $\text{OH}^-$  espezieak baloratzen baitira.
- Baliokidetasun-puntuaren inguruan dagoen pH-saltoa, baloratu den protolitoaren kontzentrazioaren menpe dago. Gero eta kontzentratuagoa izan, pH-aren saltoa ere luzeagoa izango da.
- pH-aren saltoak, adierazleen erabilpena baldintzatzen du, kolore-aldaketak 2 unitate behar izaten dituela kontutan izanik.  $\text{pK} = 7,0$  duen adierazlea, egokiena litzateke. Irudian fenoltaleinaren eta metilo gorriaren iragarpen-tartea errepresentatu da, biak adierazle oso egokiak izanik.
- Base sendoari legokiokeen balorazio-kurba teorikoa antzekoa izango litzateke. Alderantziz irudikatuz gero eginda legoke.





10.4. irudia. Azido sendoen dagozkien balorazio-kurba teorikoak.

### B.– Protolito ahulen balorazio-kurba.

Demagun  $c_0$  kontzentrazioko HA azido ahularen  $B_0$  bolumena baloratu dela eta  $c_b$  kontzentrazioa duen  $B(OH)$  base sendoaz  $B_b$  bolumenak gehiturik. Lehen bezela,  $pH = f(a)$  irudikatu behar da. Kasu honetan, betetzen diren ekuazioak, ondorengoak dira:

$$[A^-] + [OH^-] = [B^+] + [H^+] \quad (10-67)$$

$$[HA] + [A^-] = \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} \approx c_0 \quad (10-68)$$

\*  $a = 0 \rightarrow B_b = 0$ ; Balorazioa ez da oraindik hasi

\*  $a = 0,5 \rightarrow B_b = 0,5 \frac{B_0 c_0}{c_b}$

$$[A^-] + [OH^-] = 0,5 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [H^+] = 0,5 c_0 + [H^+]$$

$$[A^-] = 0,5 c_0 \quad (10-69)$$

$$* \quad a = 0,9 \rightarrow B_b = 0,9 \frac{B_0 c_0}{c_b}$$

$$[A^-] + [OH^-] = 0,9 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [H^+]$$

Baldintza hauetan,  $[A^-]$  espezie nagusia denez gero, bere balioa ordezkatu da

$$c_0 - [HA] + [OH^-] = [H^+] + 0,9 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b}$$

$$[HA] = 0,1 c_0 \quad (10-70)$$

$$* \quad a = 1,0 \rightarrow B_b = \frac{B_0 c_0}{c_b} \text{ Baliokidetasun-puntua}$$

$$[OH^-] = [H_3O^+] + [HA]$$

$$[OH^-] = [HA] \quad (10-71)$$

$$* \quad a = 1,1 \rightarrow B_b = 1,1 \frac{B_0 c_0}{c_b}$$

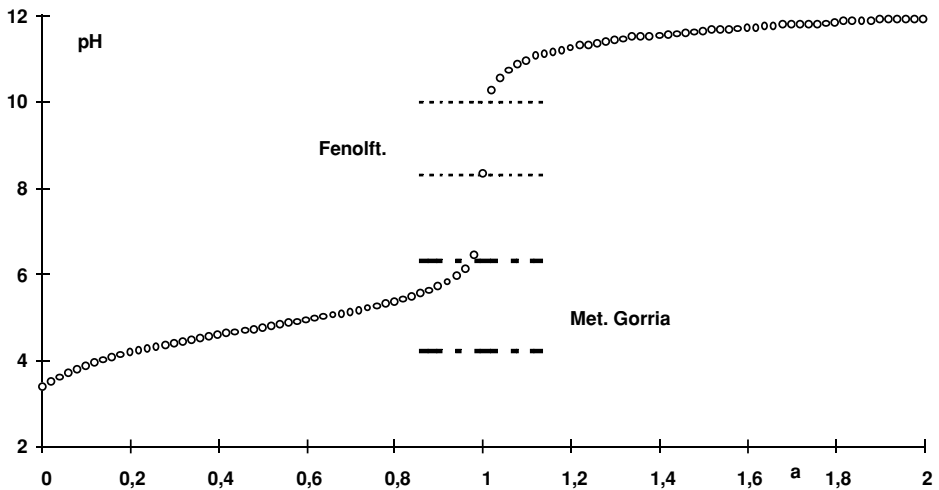
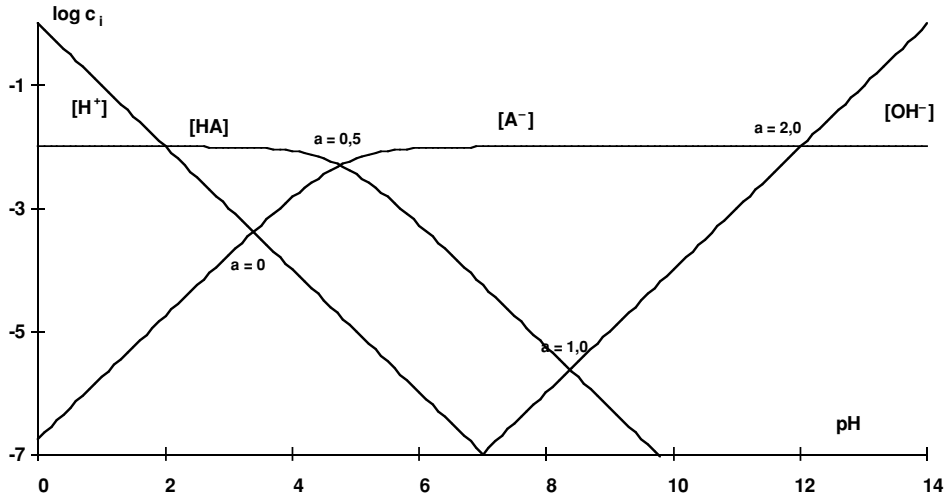
$$c_0 - [HA] + [OH^-] = [H^+] + 1,1 \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} = [H^+] + 1,1 c_0$$

$$[OH^-] = 0,1 c_0 \quad (10-72)$$

$$* \quad a = 2,0 \rightarrow B_b = 2 \frac{B_0 c_0}{c_b}$$

$$[OH^-] = c_0 \quad (10-73)$$

Lehen bezela, azido ahulari dagokion balorazio-kurba irudika daiteke aurreko puntu-multzoa bildu ondoren. Hala ere, baldintza hauetan azido horri dagokion diagrama logaritmikoa ere jarri da 10.5. irudian. Era horretan, 10.6. irudian ikus daitekeen balorazio-kurba teorikoarekiko harremanak hobea go nabari baitaitezke.



10.5. eta 10.6. irudiak. Aurreko azidoari dagozkion diagrama logaritmikoa eta balorazio-kurba teorikoa.

Baldintza hauetan azpimarra daitezkeen ondorioak, hauexek dira:

- $a = 0,5$  ( $\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}}$ ) denean aurreko balorazio-kurbetan agertu ez den inflexio-puntua irudikatu da.
- Baliokidetasun-puntuaren inguruan dagoen pH-saltoa protolito sendoarena baino txikiagoa izaten da.
- Baliokidetasun-puntuan suertatzen den pH-saltoa hurrengo faktoreen menpean dago:
  - i) Protolito ahularen kontzentrazioa
  - ii) Protolitoaren sendotasuna ( $\text{pK}_{\text{HA}}$ -aren balioarena alegia). Sendoagoa den neurrian, saltoa ere zabalagoa izaten da.

- Baliokidetasun-puntuo pHa ez da beti berdina izan behar, protolitoaren pKa-ren arabera baita.
- Balorazioaren hasiera eta amaiera, tanpoi-ahalmenaren minimoak izaten dira.

### 10.7. AZIDO-BASE BOLUMETRIAREN APLIKAZIO PRAKTIKOA: $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ SISTEMAREN DETERMINAZIOA

Sistema honen diagrama logaritmikoak ondoko 10.7. irudian irudikatu da, erabilitako konstanteak  $pK_{a1} = 6,35$  eta  $pK_{a2} = 10,25$  izanik. Diagrama hori azertu ondoren hiru baliokidetasun-puntu daudela ikus daiteke. Balorazioaren kurba teorikoa ez da burutuko baina bere errepresentazioa jarri da 10.8. irudian. Bertan,  $CO_3^{2-}$ -aren eta NaOH-aren (edo beste base sendoaren) nahastura baloraterakoan lortuko litzatekeen kurba adierazi da. Aztertutako nahastura  $H_2CO_3$  eta HCl (edo beste azido sendoa) izango balitz irudikatutako balorazio-kurba antzekoa litzateke baina atzetik aurrera ikusita.

Hurrengo irudiak kontutan izanik, ondoko nahasturak izango dira kontutan:

a) Sistemaren osagaiak: Base sendoa ( $OH^-$ ) eta karbonatoa ( $CO_3^{2-}$ )

Basea baloraterakoan bi baliokidetasun-puntu izan arren, lehenengoa (pH 12) ez da batere egokia izaten determinazio kuantitatiboak gauzatzeko. Hori dela eta, 10.7 Irudiko 2. eta 3. baliokidetasun-puntuak erabiliko dira. Besteak beste, puntu horiei dagozkien adierazleak fenolftaleina eta metilo laranja izan daitezke. Hori dela eta, ondoko ezaugarriak duen balorazio-mota proposatuko da:

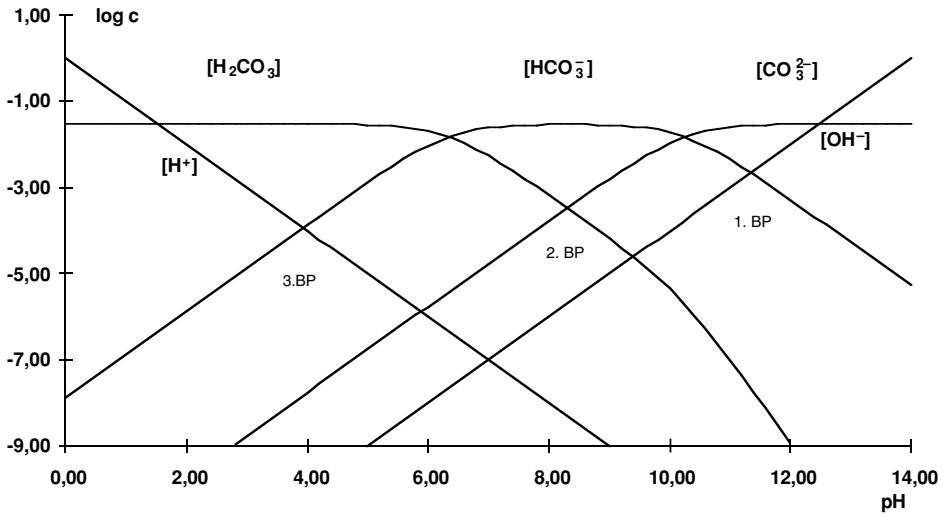
$B_F$  = Fenolftaleina kolorez aldatu denerako gastatu den HCl-aren bolumena.

$B_M$  = Aurreko puntutik, metilo-laranja kolorez aldatu denerako gastatu den HCl-aren bolumena

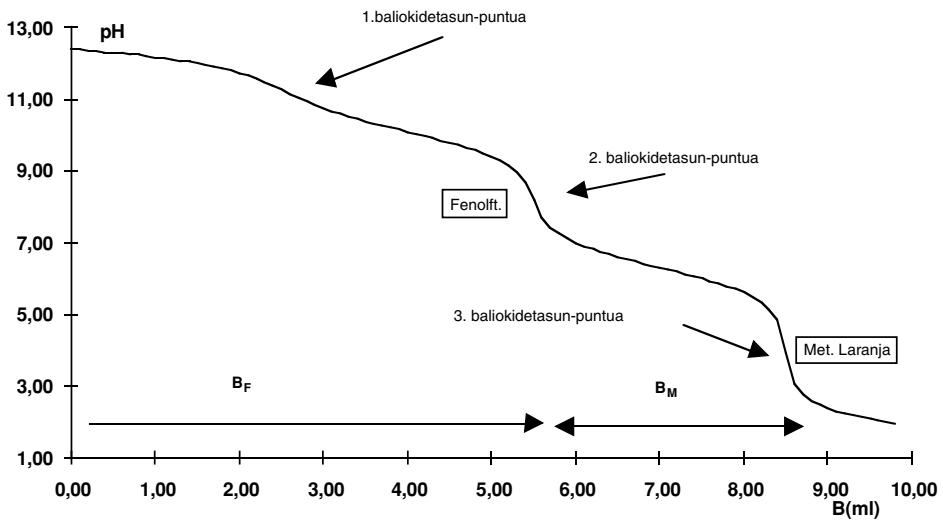
$$B_M c_{HCl} = B_0 c_{CO_3^{2-}} \qquad \begin{array}{ccc} CO_3^{2-} + OH^- & & HCO_3^- \\ \hline B_F & | & B_M \end{array}$$

$$(B_F - B_M) c_{HCl} = B_0 c_{OH^-}$$

Lehen zatian, fenolftaleina kolorez aldatu arte hain zuzen, disoluzioaren base sendoa eta karbonatoaren edukina baloratu diren bitartean, aurreko balorazioaren bitartez sortutako bikarbonatoa baloratu da bigarren zatian. Hori dela eta, ondoko ekuazioen bidez, osagai horien kontzentrazioak kalkula daitezke, kasu guztietan  $B_F > B_M$  dela konturatuz gero.



10.7. irudia.  $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$  sistemari dagokion diagrama logaritmikoa.



10.8. irudia. Aurreko sistemari, base sendoarekin batera, dagokion balorazio-kurba.

b) Sistemaren osagaia:  $CO_3^{2-}$ .

Aurreko atalean erabilitako balorazioa burutzerakoan ondoko emaitzak lortu behar dira:

$$B_M = B_F$$

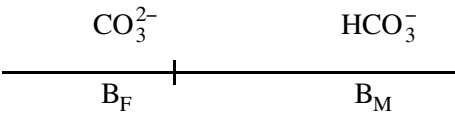
$$B_F c_{HCl} = B_M c_{HCl} = B_0 c_{CO_3^{2-}}$$

$CO_3^{2-}$	$HCO_3^-$
$B_F$	$B_M$

c) Sistemaren espezieak:  $\text{CO}_3^{2-}$  eta  $\text{HCO}_3^-$ .

Aurreko kasuetan bezala, lehen baliokidetasun-puntuan karbonatoa baloratuko bada, bigarrenean, jatorrizko laginak duen bikarbonatoa eta aurreko balorazioaren bitartez sortutakoa baloratuko da. Hori dela eta, baldintza hauetan  $B_M > B_F$  dela nabaritutako da.

$$B_F c_{\text{HCl}} = B_0 c_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$(B_M - B_F) c_{\text{HCl}} = B_0 c_{\text{HCO}_3^-}$$


d) Sistemaren espeziea:  $\text{HCO}_3^-$ .

Baldintza hauetan karbonatorik ez dagoenez  $B_F = 0$ , hau da, balorazioa hasi baino lehen fenolftaleina biraturik legoke. Hori dela eta, metilo laranja kolore-aldaketak emango du, zuzenean, bikarbonatoaren kontzentrazioaren adierazpena.

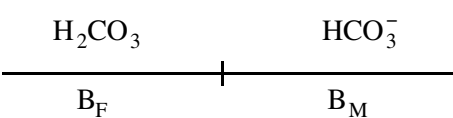
$$B_F = 0$$

$$B_M c_{\text{HCl}} = B_0 c_{\text{HCO}_3^-}$$


e) Sistemaren espezieak:  $\text{HCO}_3^-$  eta  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Baldintza hauetan derrigorrezkoa izaten da baloratzaile basikoa erabiltzea, azido karbonikoa baloratzeko. Hori dela eta, metilo-laranja dagokion bolumena erabilitako HCl-zkoa den bitartean, fenolftaleinari dagokiona, NaOH-zkoa izango da.

$$B_F c_{\text{NaOH}} = B_0 c_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

$$B_M c_{\text{HCl}} = B_0 c_{\text{HCO}_3^-}$$


f) Sistemaren osagaia:  $\text{H}_2\text{CO}_3$

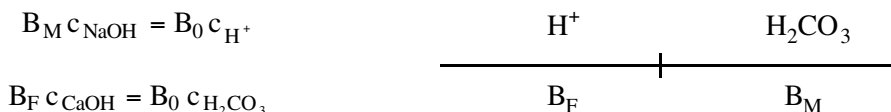
Baldintza hauetan bikarbonatorik ez dagoenez  $B_M = 0$ . Azido karbonikoaren edukina base baloratzailearen bitartez determina daiteke, fenolftaleina kolorez aldatu arte baloratu ondoren.

$$B_M = 0$$

$$B_F c_{\text{NaOH}} = B_0 c_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$


g) Sistemaren espezieak:  $\text{H}_2\text{CO}_3$  eta azido sendoa.

Baldintza hauetan, balorazioa soilik baloratzaile basikoz egin behar da. Lehen baliokidetasun-puntuari, metilo-laranja hain zuzen, azido sendoa baloratuko da eta bigarren baliokidetasun-puntuari azido karbonikoa.



### 10.8. AZIDOEN ETA BASEEN DISOLUZIO ESTANDARREN PRESTAKETA

Azidoen artean, azido-base balorazioetan gehien erabiltzen dena, HCl-a izaten da. Azido sulfurikoa, bigarren pK-aren eragozpena erakusten du batez ere. Horrez gain, zenbait sulfato metaliko disolbagaitzak dira. Azido nitrikoa, bestalde, ez da oso egonkorra izaten, fosforoaren determinazio alkalimetrokoan oso erabilgarria izan arren. Nahiz eta azido estandarren prestaketa zuzena posible izan, normalizatzeko metodoen erabilpena komenigarria izaten da. Horretarako erabiltzen diren patroik primarioak ondoko hauek izaten dira:

a) Sodio karbonatoa ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Oso erraza izaten da purua aurkitzea baina erabili baino lehen  $270^\circ\text{--}300^\circ\text{C}$ -tan berotzea komeni izaten da ezpurutasunak zein bikarbonatoa eliminatzeko. Adierazle gisa metilo-gorria edo bromokresol berdea erabil daitezke. Zehaztasuna hobetzeko, azken puntuaren inguruan, disoluzioa irakin daiteke  $\text{CO}_2$ -a eliminatzeko.

b) Sodio tetraboratoa edo borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Birkristalizazioaren ondoren oso puru lor daiteke. Lehen moduan, metilo gorria erabil daiteke adierazle gisa. Azidoekin gertatzen den erreakzio osoa hau da:



Idatzitako azido borikoak hiru protoi izan arren, azido monoprotikoa da.

c) Tris(hidroximetil)aminometano -Tris- ( $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ). Hau ere oso puru lor daiteke. Gainera ez da higroskopikoa eta ez du  $\text{CO}_2$ -rik xurgatzen eguratsetik. Aurreko adierazlea erabil daiteke.

Base sendoen prestaketak edota gordeketak erakusten duen eragozpen nabariena karbonatoaren kutsaketa izaten da. Base sendoen disoluzio baloratzaileak, base sendoaren ( $\text{OH}^-$ ) eta base ahularen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) nahastura izango du osagai gisa denbora pasa ahala. Ohizkoan, soilik bi base sendo hartzen dira kontutan disoluzio estandarrek prestatzeko, NaOH-a eta  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -a hain zuzen. Bario hidroxidoak, karbonatorik gabeko disoluzioak ematen dituen abantaila erakusten du zeren eta, bario karbonatoa gatz disolbagaitza baita.

Hala eta guztiz ere, sodio hidroxidoa da baloratzaille basiko erabiliena nahiz eta hidroxido solidoak ur eta karbonatoen kopuru dexente izan. Hori dela eta, NaOH-zko disoluzioak prestatzeko, 1:1 kontzentraziokoa aukeratzen da zenbait baldintzetan. Maila horretan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  guztiz disolbatzen ez denez disoluzioa iragazi behar da. Ondoren, irakindako eta hoztutako  $\text{CO}_2$ -rik gabeko urarekin diluitzen da (ur horretan dagoen  $\text{CO}_2$ -a da orekan disolba daitekeen kopurua,  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ )

Base sendoen disoluzioak beira erasotzen du, aluminioa disolbaturik, beraz, polietilenoazko ontzietan gorde behar dira. Ontzi horiek erakusten duten eragozpen nagusia  $\text{CO}_2$ -arekiko iragazkortasuna da. Azkenik, prestatutako disoluzioa normalizatu behar da patroi primarioen bidez. Baseak baloratzeko erabiltzen den erreaktiboa hauxe izaten da:

a) Potasio hidrogeno ftalatoa ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ). Konposatu hori oso egonkorra da, ez da higroskopikoa eta erraz disolba daiteke uretan. Erabil daitekeen adierazle egokiena fenolftaleina izan daiteke.



## 11. KONPLEXUEN FORMAZIO-OREKA

11.1. SARRERA .....	395
11.2. Ioi metalikoak eta estekatzaileak .....	397
11.2.1. Estekatzaileen sailkapena eta kelatoak .....	397
11.2.2. Azido Gogor eta Bigunen sailkapena .....	398
11.2.3. Konplexu labilak eta inerteak .....	399
11.2.4. Konplexuen egonkortasuna .....	400
11.2.5. Orekaren adierazpen grafikoa .....	401
11.3. ERREAKZIO PARALELOEN ERAGINA. BALDINTZAZKO DISOLUZIOEN METODOLOGIA .....	402
11.4. KONPLEXUEN BIDEZKO BALORAZIOAK .....	407
11.4.1. Balorazio-kurbak .....	407
11.4.2. Azken puntuko adierazleak .....	409
11.4.3. Adierazleen lan-pH-aren hautaketa .....	412
11.5. BALORAZIO-MOTAK .....	413
11.5.1. Balorazio jarraiak .....	414
11.5.2. Atzeranzko balorazioak.....	417
11.5.3. Desplazamenduzko balorazioak .....	417
11.6. SELEKTIBITATEAREN GEHIKUNTZA. MASKARAKETA .....	418
11.7. KONPLEXUMETRIEN ERABILPENA .....	422



### 11.1. SARRERA

Ioi edo molekulen bidez formatutako konposatuak eta disoluziotan berez egon daitezkeeni konplexuak derizkie. Definizio honen arabera, hurrengoaren moduko



edozein erreakzio, konplexuen formazio-erreakzioa izan liteke, beraz,



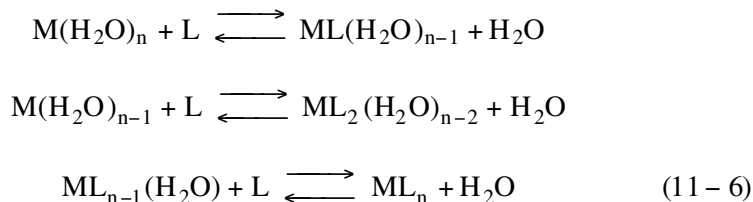
mota desberdinetako konplexuak izan litezke. Definizioaren arabera ez litzateke desberdintasunik egin behar azido-base, hauspeaketa, zein konplexuen formazio-erreakzioetan, guztiak, nolabait, koordinazio-prozesuren batean oinarritzen baitira. Hala ere, gehienetan konplexuak berezko koordinazio-konposatuei deritze. Hauek egitura kimikoa jakina dute: erdian ioi edo atomo bat (metalikoa gehienetan) eta bere inguruan beste zenbait ioi, atomo edo molekula (estekatzaileak) erdiko partikularekin koordinazio-loturaren bidez elkarturik. Konposatu horiek emateko, erreakzioak honelaxe adierazten dira:



non M ioi zentrala eta L estekatzailea baitira.

Deskripzio honen barnean, fase solidoen formazioa kasu espezifikoak izan daitezke, sortutako konplexua solidoa izanik. Hala ere, disolbagarritasunaren gorabeherak eta fase desberdinaren sortzearen ondorioak hurrengo gailan aztertuko dira.

Erreakzio hauek estekatzaileen bidezko disolbatzailearen molekulen ordezkapen gisa kontsidera daitezke:

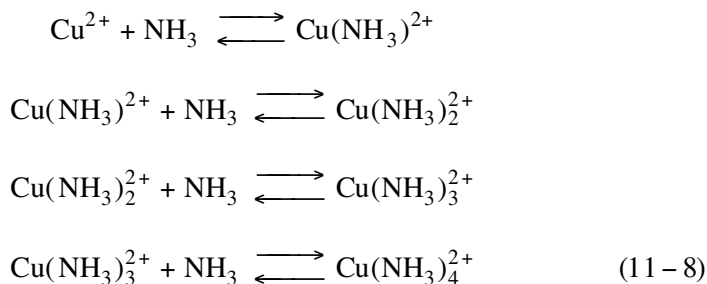


non n-ri koordinazio-zenbakia edo indizea deritzon. Zenbaki hori, gehienetan 4 edo 6-ren artean egon arren, 2-tik 8-rako balioak ere aurki daitezke.

Ioi zentrala eta estekatzaileen arteko lotura kobalentea dela eta beste eratako konposatuak sortzen direla ekartzen du bai konposizioz eta baita egituraz ere. Zenbaitetan, lotura kimiko horren sendotasuna, konposatuak isolatzeko edo disoluziotan berez aurkitzeko eta isolatzeko bezain handia da. Adibidez:

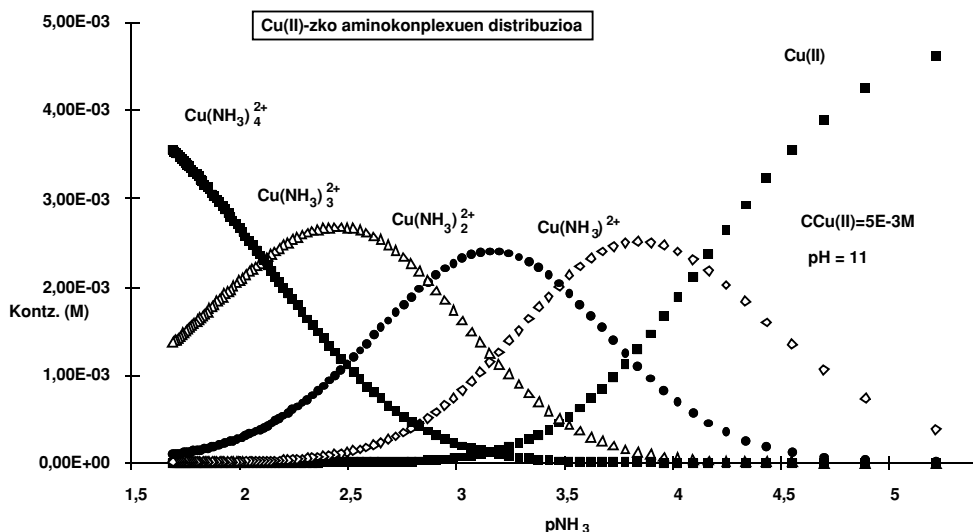


oso konposatu egonkorra da, soilik, edo beste deribatuen modura aurki daitezkeelarik. Bestetan, lotura ez da horren sendoa eta estekatzaileen kontzentrazio osoaren arabera espezieen egitura eta banaketa alda daitezke. Hori dela eta, estekatzailearen kontzentrazioa aldatzen den heinean konplexu desberdinak formatzen dira. Gertakizun hori, ondoko erreakzioen bitartez adierazi zuen Bjerrum-ek,



oreka horietan dauden espezie gehienak batera aurki daitezkeelarik.

Horrelako banaketak garrantzi handiko prozesu kimikoen oinarrian agertzen dira, bai naturan (metalen edo zenbait elikagaien banaketa uretan eta lur-zoruetan), fisiologi mailan (odola edota plasmatan) eta industri mailan ere. Horrelako banaketen azterketari espeziario kimikoa deitu zaio.

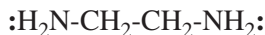


11.1. irudia. Cu<sup>2+</sup>-aren aminokomplexuen banaketa-diagrama.

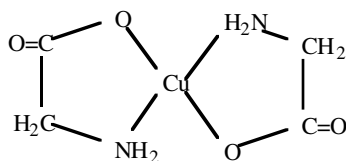
## 11.2. IOI METALIKOAK ETA ESTEKATZAILEAK

### 11.2.1. Estekatzaileen sailkapena eta kelatoak

Estekatzaileak, espezie monoatomikoak edo poliatomikoak izan daitezke, lehenak, anioiak eta bigarrenak anioiak edo molekula polarrak izanik. Haluroak, (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, eta I<sup>-</sup>) lehen taldeari dagozkio, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, aminak, azido organikoak eta abar bigarren taldeari dagozkiolarik. Estekatzaile guztien berezitasun amankomuna, gutxienez elektroik bikoite bat aserik izatea da, zentzu horretan Lewis-en baseak izanik. Elektroik-bikoteen kopuruaren arabera, estekatzaileak horrenbeste taldetan sailka daitezke. Hori dela eta, estekatzaile unidentatuak (hartz bakarrekoak) bikote bakarra dute. Adibidez, amoniakoa (:NH<sub>3</sub>), talde horri dagokio. Bikote bat baino gehiago dituzten estekatzaileak, polidentatuak (edo hartz anitzekoak) dira. Adibidez, etilendiamina, estekatzaile bidentatua (bi hartzetakoak) da.



Kasu honetan, bi elektroik-bikote horiek ioi metaliko bakarrarekin, loturak ematerakoan formatutako eraztun-egiturari kelato deritzo.



Kelato-egitura

Kelatoaren egiturak egonkortasun handia ematen dio konplexuari eta ahalik eta eraztun gehiago izan egonkortasuna gero eta handiagoa izaten da. Horrez gain, ioi metalikoa nolabait babesturik geratzen da estekatzailearekiko lotura-sarearen barnean, beste eratako konplexuen formazioa galeraziz.

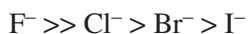
Ioi metalikoekin hartzaile-emaile loturak ematen dituzten talde funtzionalak, hauexek izaten dira gehien bat:

-S-	-NH	-COO-	-C=O
sulfuroa	amina	azido karboxilikoa	zetona
-O-	-SO <sub>3</sub> -	-SH	-NHC
oxo-	sulfatoa	merkaptano	amida

Konplexuetaz eztabaidatzerakoan hidroxokonplexuak (M(OH)<sub>i</sub>) askotan agertzen dira, OH<sup>-</sup>-aren ubikuitatea eta metalekiko afinitatea direla eta. Hala ere, beste edozein protoi-hartzaile, elektro-bikoteen emaile gisa ager daiteke eta metalarekiko koordinazioa gauzatu. Ez dago, hala ere, koerlazio sinplerik protoiarekiko eta metalarekiko konstanteen artean, aurretik aipatu diren zenbait ez-baseak (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> eta ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) konplexuak eratzeko oso joera eskasegia izan arren.

### 11.2.2. Azido Gogor eta Bigunen sailkapena

Ur-girotan edozein katioiren estekatzailearekiko kidetasuna konparatzeko oinarria katioiaren izaeran datza. Hori dela eta, katioi metalikoak bi taldetan banandu ziren gauzaturiko konplexuen egonkortasunaren arabera. Horren ondorioz (ABGB) Azido eta Base Sendo eta Ahul delakoaren teoria edo Azido Sendo eta Ahul delakoarena zabaldu da. Bi teoria horien arabera, katioi metalikoak (eta horren ondorioz estekatzaileak ere) bi taldekoak dira: A-motatakoak eta B-motatakoak. Lehen taldeko metalen konplexuek, A-motatakoak alegia, ondoko ordena erakusten dute heuren egonkortasuna konparatu ondoren:



O-dun estekatzaileak  $\gg$  S-dun estekatzaileak

N-dun estekatzaileak  $\gg$  P-dun estekatzaileak

eta B-motatako metalen konplexuek alderantzizko joera erakusten dute.

Metalen egitura elektronikoa azterturik A-motatako metalak  $nd^0$  egiturakoak diren bitartean, B-motatako metalak  $nd^{10}$  edo  $nd^{10}(n+1)s^2$  egiturakoak direla ondorioztatu zen. Lehen kasuan,  $d^0$  egitura izanik, ioiak esferikoak direla hartzeaz gain bere egitura elektronikoa ezin da erraz aldarazi nahiz eta beste ioiak hurbilean izan. Hori dela eta, metal hauei *esfera gogorreko ioiak* deitzen zaie. Bigarren taldekoak, ordea, hainbeste elektroio izanik, oso erraz aldaraz daiteke heuren egitura elektronikoa, *esfera biguneko ioiak* izanik.

Erreakzioak auresaterakoan ioi gogorrek anioi edo estekatzaile gogorrak nahiago dituzte eta ioi bigunek, neurri berean, anioi edo estekatzaile bigunak nahiago dituzte.

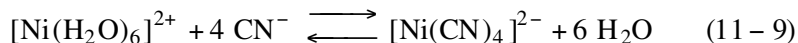
Ondoko 11.1. taulan bidu den moduan, A-motatako metalak  $F^-$ -arekin edo O-dun estekatzaileekin konplexatzen dira, urarekiko afinitatea amoniakoarekiko edo zianuroarekiko bano sendoagoa izaten da, eta sulfuroak (konplexu zein hauspeakin) ez dira formatzen. Bestaldetik, B-motatako metalak I, S edota N-zko estekatzaileekin koordinatzen dira nagusiki, amoniako, zianuro edo sulfuroarekiko konplexuak nahiago izango dituzte urarekikoak baino, etab.

11.1. taula. Azido Gogor eta Bigunen sailkapena Pearson-en arabera

Azido Sendoak (Gas inertearen egitura)	Tartekoak (1-9 bitarteko elektroio kanpoko geruzan)	Azido Ahulak (10 edo 12 elektroio kanpoko geruzan)
$H^+$ , alkalinoak; lurralkalinoak; $Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $La^{3+}$ , $Si^{4+}$ , $Ti^{4+}$ ; $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{3+}$ ; $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $UO_2^{2+}$ , $VO_2^{2+}$ ;  $BF_3$ ; $BCl_3$ ; $SO_3$ ; $RSO_3^+$ ; $RPO_2^+$ ; $CO_2$ ; $RCO^+$ ; $R_3C^+$ ;	$V^{2+}$ ; $Cr^{2+}$ ; $Mn^{2+}$ ; $Fe^{2+}$ ; $Co^{2+}$ ; $Ni^{2+}$ ; $Cu^{2+}$ ; $Ti^{3+}$ ; $V^{3+}$ ; $Zn^{2+}$ ; $Pb^{2+}$ ; $Bi^{3+}$ ;  $SO_2$ ; $NO^+$ ; $B(CH_3)_3$ ;	$Cu^+$ ; $Ag^+$ ; $Au^+$ ; $Tl^+$ ; $Ga^+$ ; $Cd^{2+}$ ; $Hg^{2+}$ ; $Sn^{2+}$ ; $Tl^{3+}$ ; $Au^{3+}$ ; $In^{3+}$ ;  $I_2$ ; $Br_2$ ; $ICN$ ; $I^+$ ; $Br^+$ ;
$F > O > N$ $= Cl > Br > I > S$ $OH^- > RO^- > RCO_2^-$ ; $CO_3^{2-} \gg NO_3^-$ ; $PO_4^{3-} \gg SO_4^{2-} \gg ClO_4^-$ ;		$S < I < Br < Cl$ $= N > O > F$

### 11.2.3. Konplexu labilak eta inerteak

Konplexu labilek oso azkar trukutzen dituzte estekatzaileak eta alderantziz, oso astiro egiten dituztenak inerteak direla esaten da. Propietate hori ez da nahastu behar konplexuen formazioaren egonkortasun termodinamikoarekin. Adibidez, Ni(II)-ak oso konplexu egonkorak ematen ditu zianuroarekin:



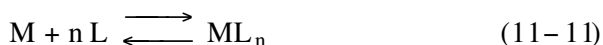
oso formazio-konstante altua baitu. Baina, hala ere, oso labila da zeren eta konplexuaren zianuroa eta disoluziotan dagoen zianuroaren arteko trukaketa oso azkarra baita ( $\rightarrow$  edozein konplexutan,  $\text{CN}^-$ -aren egonaldia oso txikia da). Beste aldetik,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -a oso ez-egonkorra da giro azidotan, hurrengo erreakzioa ematen baitu:



baina erreakzio horren abiadura hain txikia denez, zenbait egun igaro ondoren osatu gabe aurki daiteke. Horrelako konplexuak zinetikoki egonkortuak daudela esaten da. Gehienetan, konplexu labilak eta termodinamikoki egonkorrak egokienak dira Kimika Analitikoan zeren eta, konplexuen formazioaren prozesuak oso azkar ( $\ll 1$  segundu) bete baitaitezke. Hori dela eta, oso egokiak dira determinazio bolumetrikotetan eta instrumentaletan.

#### 11.2.4. Konplexuen egonkortasuna

Konplexuen egonkortasunaren neurketa, formazio-erreakzioaren hedapenaren bidez egin daiteke:



eta bere orekaren konstante termodinamikoa horrela defini daiteke:

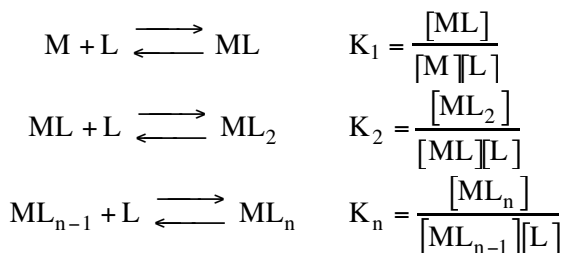
$$\mathbf{K} = \frac{\{\text{ML}_n\}}{\{\text{M}\}\{\text{L}\}^n} \quad (11-12)$$

eta konstante estekiometriko moduan adierazirik:

$$\mathbf{K} = \beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n} \quad (11-13)$$

Aurrean ikusi denez, konplexuen formazioa urratsez adieraz daiteke, beraz, urrats bakoitzaren konstanteen bidez defini daiteke formazioaren prozesua:





### 11.2.5. Orekaren adierazpen grafikoa

Konplexuen formazio-orekaren errepresentazio grafikoa oso erabiliak izaten dira eta funtsean, gainontzeko oreketan erabiltzen direnak baliagarriak izaten dira. Heuren artean, bai distribuzio-diagramak bai diagrama logaritmikoak ezagunak dira. Agian, kasu honetan, formazio-kurbak edo  $\bar{n}$ -aren errepresentazioak sarritan agertuko dira, zeren orekaren konstanteak determinatzeko erabiltzen diren metodo grafikoen oinarria baitira. Kasu orokorrean, hots  $ML_n$  konplexu guztiak mononuklearrak badira, formazio-kurbaren errepresentazioa ondoko funtzioarena da:

$$\begin{aligned}
 \bar{n} &= \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{[L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] - [L]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]} = \\
 &= \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} = f([L] \text{ edo } \log L) \quad (11-14)
 \end{aligned}$$

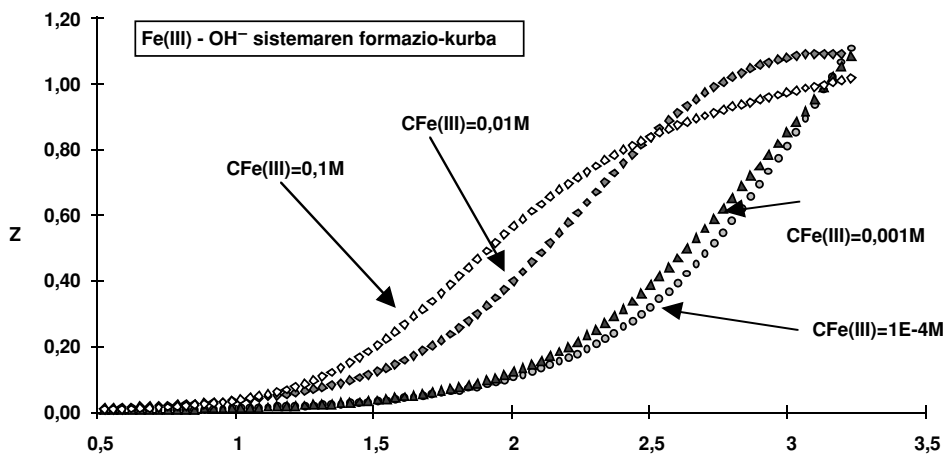
beraz, konplexu polinuklearrak ez badaude  $\bar{n}$ -k ez du  $c_M$ -aren menpekotasunik. Gehienetan  $\log[L]$ -arekiko  $\bar{n}$ -aren errepresentazioa egiten da itxura desberdineko kurba sorturik, konplexu bakoitzaren konstanteen arabera. Adibidez, M espezieia nagusia den baldintzapetan,  $\bar{n}$ , 0-ra joko da, ML nagusia denean (gainontzeko guztiak arbuigarriak),  $\bar{n}$ , 1 izango da, eta abar.

Konplexuen artean espezie polinuklearrak agertzen badira ( $M_aL_n$  egituretakoak) estekatzailen batezbesteko kopurua ez da soilik  $[L]$ -aren menpean egongo. Adibidez: M, ML,  $ML_2$  eta  $M_2L_2$  espezieak formatzen badira,  $\bar{n}$ -ak ondoko adierazpena izango du:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + 2\beta_{22} [M][L]^2}{1 + \beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + 2\beta_{22} [M][L]^2} \quad (11-15)$$

Kasu honetan,  $\bar{n}$  metalaren eta estekatzailearen kontzentrazioaren menpean egongo da  $c_M$ -aren balio bakoitzerako kurba bat lorturik. Kurba horiek ez dira  $c_M$  balio guztietarako berdinak izaten zeren eta,  $c_M$  gutxitu ahala, espezie

polinuklearrak arbuia garri bilakatzen baitira, espezie mononuklearrak sortutako formazio-kurba bakarrik kalkula daitezke. Metalaren kontzentrazio horri orma mononuklearra edo espezie polinuklearen muga deritzo.



11.2. irudia. Fe(III) hidroxokomplexuen formazio-kurbak  $c_{\text{Fe(III)}}$  desberdinetarako.

### 11.3. ERREAKZIO PARALELOEN ERAGINA. BALDINTZAZKO DISOLUZIOEN METODOLOGIA

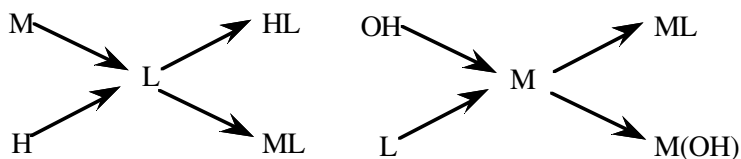
Erreakzio gehienetan gertatzen den moduan, konplexuen formazio-orekak ez dira betetzen bere osotasunean, zenbait erreakzio paralelo aldi berean gertatzen baitira. Erreakzio paralelo horiek, disoluziotan dauden beste osagaiez bete daitezke, adibidez, anioiak, ioi metalikoak, beste estekatzailak, eta abar. Hala ere, interferentziarik sendoena ur-disoluziotan dauden bi espezieek ematen dute:  $\text{H}^+$ -a eta  $\text{OH}^-$ -a.

Konplexuen orekaren tratamenduak zenbait zailtasun erakusten ditu helburu analitikoaren aplikazioetan, batez ere gerta daitezkeen erreakzio paraleloak direla eta. Erreakzio horiek ez daude sartuta metodo analitikoaren oinarrian eta horien bidez, espezieen kontzentrazioak eta osagaien erreakzioak, ustez baino desberdinduak eta ugariagoak izaten dira. Beraz, kasu bakoitzean, erreakzio nagusiaren (hots, metodo analitikoaren erreakzio nagusiaren) etekina desberdina izaten da. Ondorio gisa, oreka kimiko guztiak kontutan izaten ez badira, proposatutako helburuak, nolabait, ez dira betetzen.

Adibidez:  $\text{Cu}^{2+}$ -a EDTA-rekin determinatzeko (Y moduan laburtzen delarik) balora daiteke,  $\text{CuEDTA}$  konplexu egonkorren bitartez. Balorazio hori baliagarria izan daiteke beste osagairik ez balego sistema kimikoan eta etekin handiena ematen duen pH-a izango litzateke erreakzio horren arazo nagusia (soilik  $\text{H}^+$  eta  $\text{OH}^-$ -aren erreakzio paraleloak kontutan izanik). Baina eskuarteko sistema

kimiko horretan beste katioirik baldin badago,  $\text{Ca}^{2+}$  edo  $\text{Mg}^{2+}$  adibidez, edo beste anioirik edo estekatzailearik baldin badago, kloruroa, fosfatoa, amoniakoa esaterako, kobrearen determinazioa ez litzateke hain argi ikusiko zeren eta,  $\text{Cu}^{2+}$ -ak zenbait osagairekin erreakzioak baititu eta EDTA-ren bidezko balorazioak ez luke emango  $\text{Cu}^{2+}$ -aren balio adierazgarria.

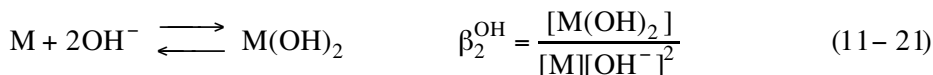
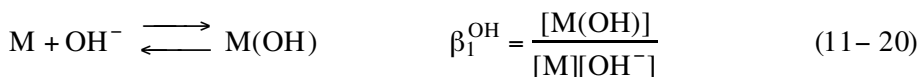
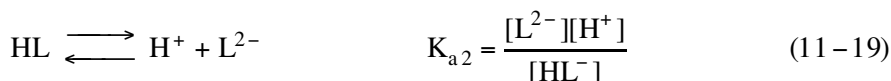
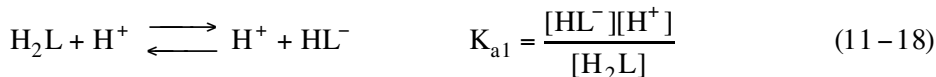
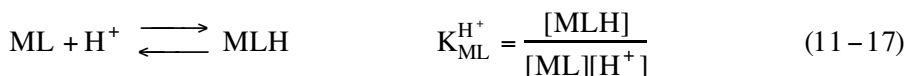
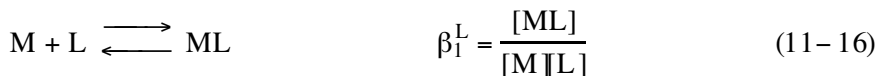
Estekatzaileek base gisa jokatzeko dutenez, giroaren protoiarekin zenbait erreakzio protolitiko izango dituzte. Giro azidotan, estekatzailearen protonazio-maila adierazgarri gerta daiteke eta beraz konplexuen formazio-maila txikiagoa izango da. Zentzu berean, disoluzioan dauden ioi metalikoekin ere, konplexuak eman litezke. Lewis-en teoriaren arabera, ioi metaliko gehienek azido modura joka dezakete. Hori horrela izanik, giroaren hidroxidoarekin erreakzionatuko dute hidroxokonplexuak emateko. Giro oso basikoetan, erreakzio paralelo honen eragina oso adierazgarria izango da.



Sistema hauetan zailtasunak oso handiak izan daitezke. Hori nolabait adierazteko ML konplexuaren formazioa aztertuko da erreakzio paralelotan,  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{HL}^-$ ,  $\text{M(OH)}$  eta  $\text{M(OH)}_2$  eta  $\text{MLH}$  espezieak formaturik. Espezie bakoitzaren formazio-konstantea (11–16, 11–21) ekuaziotan adierazi da.

Giro azidotan, oreka-kimikoa  $\text{HL}^-$  eta  $\text{H}_2\text{L}$  espezieen formazioaren aldera desplazaturik egongo da, giro basikotan, bestalde, metalaren hidroxokonplexuak lagundurik aurkituko direlarik. Horrelako sistemak ebazteko, Schwarzenbach eta Ringbom-ek proposatutako baldintzazko disoluzioaren metodoaz balia daiteke (metodo numerikoak erabili egiten ez diren bitartean). Metodoa, erreakzio paralelo guztien hedapenaren neurketan datza. Horretarako, erreakzio paraleloen koefizientea ( $\alpha$ ) sartu zuten. Metodoaren oinarria zera da, oreka-kalkulaketan erabiltzen diren kontzentrazioak, metalaren eta estekatzailearen kontzentrazio askeak dira. Erreakzio paraleloak gertatzen diren neurrian beraz, espezie askeen kontzentrazioak gutxituko dira, erreakzio horietan parte hartzen duten kopuruetan hain zuzen.

Demagun estekatzailea azertu nahi dela. Metalarekin loturik ez dagoen estekatzaileen kontzentrazioa  $\text{L}$ ,  $\text{HL}^-$ ,  $\text{H}_2\text{L}$  espezieen kontzentrazioen gehiketa izango da beraz, kopuru horri, estekatzailearen baldintzazko kontzentrazio askea deritzo,  $[\text{L}]'$ -az adierazirik (ek. 11–22).



$$[L]' = [L] + [HL^-] + [H_2L] \quad (11-22)$$

Hala ere, protonazio-erreakzioen hedapen kuantitatiboa adierazteko  $[L]'/[L]$  erlazioa erabiltzen da. Erlazio horri,  $\alpha_{L(H^+)}$ , protoiarekin sortutako L-aren erreakzio paraleloen koefizientea deritzo.

$$\alpha_{L(H^+)} = \frac{[L]'}{[L]} = \frac{[L] + [HL^-] + [H_2L]}{[L]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \quad (11-23)$$

Soilik  $[H^+]$ -aren menpekotasuna agertzen delarik.

Antzeko emaitza lortuko da metalaren erreakzio paraleloentzat:

$$[M]' = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] \quad (11-24)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{M(OH^-)} &= \frac{[M]'}{[M]} = \frac{[M] + [M(OH)] + [M(OH)_2]}{[M]} = \\ &= 1 + \beta_1^{OH} [OH^-] + \beta_2^{OH} [OH^-]^2 \end{aligned} \quad (11-25)$$

eta baita sortutako ML konplexuaren protolizazioa:

$$\alpha_{\text{ML}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{ML}']}{[\text{ML}]} = \frac{[\text{ML}] + [\text{MLH}]}{[\text{ML}]} = 1 + K_{\text{ML}}^{\text{H}^+} [\text{H}^+] \quad (11-26)$$

Konplexu nagusiaren formazio-orekaren hedapen kuantitatiboa neurtzeko, baldintzako konstantea definitu da. Bere balioa, soilik baldintza definitutan da baliagarria, zeren eta, baldintzak aldatu ondoren (pH-a, interferentzien kontzentrazio osoa, etab.), konstantearen balio berriak kalkulatu beharko baitira. Aurreko adibidean, esaterako, pH = 8,5 denean kalkula daitekeen Cu<sup>2+</sup>-aren konstantea balio bat izango du eta pH = 9,0 denean bestea, desberdina. Antzeko arazoa gertatuko litzateke NH<sub>3</sub> baldin badago edo Cl<sup>-</sup>-a baldin bada. Horrela lortutako konstanteen balioa handi samarra denean (β' = 10<sup>6</sup> - 10<sup>8</sup>), erreakzio paraleloen eragina txikia edo arbuia garria dela onartzen da.

Baldintzako egonkortasun-konstantea β' (edo K') modura adierazten da honelaxe definiturik:

$$\beta' = \frac{[\text{ML}']}{[\text{M}][\text{L}']} \quad (11-27)$$

baldintzako kontzentrazio aske horiek bere balioez ordezkatzuz:

$$\beta' = \frac{[\text{ML}]\alpha_{\text{ML}(\text{H}^+)}}{[\text{M}][\text{L}]\alpha_{\text{M}(\text{OH}^-)}\alpha_{\text{L}(\text{H}^+)}} = \beta_1^{\text{L}} \frac{\alpha_{\text{ML}(\text{H}^+)}}{\alpha_{\text{M}(\text{OH}^-)}\alpha_{\text{L}(\text{H}^+)}} \quad (11-28)$$

Horrela kalkulaturiko formazio-konstanteak, erreakzio nagusiak dituen erreakzio paralelo guztiak kontutan izaten ditu, ondorengo kalkulaketa numerikoak, nolabait errazturik. Hala ere, honelako metodologia erabiltzerakoan oso zuhurra izan behar da masa-balantzeen ekuazioak erabiltzerakoan, batez ere, baldintzako kontzentraziotan nahasten baldin badira.

*Adibidea.* Kalkulatu zein pH-tan den maximoa Cu(II)-EDTA konplexuaren egonkortasuna.

Aurreko eskema orokorra segituz, lehendabiziz konplexu eta espezie guztien egonkortasun estekiometrika bilduko dira ondoko 11.2. taulan, erreakzio nagusia lehenengoa izanik:

11.2. taula

Espezia	Erreakzioa	Konstantea
$\text{CuY}^{2-}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CuY}^{2-}$	<b>18,8</b> ( $\log \beta_1$ )
$\text{Cu}(\text{OH})^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})^+$	6,0 ( $\log \beta_1^{\text{OH}}$ )
$\text{H}_4\text{Y}$	$\text{H}_4\text{Y} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Y}^- + \text{H}^+$	2,0 ( $\text{pK}_{a1}$ )
$\text{H}_3\text{Y}^-$	$\text{H}_3\text{Y}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}^+$	2,7 ( $\text{pK}_{a2}$ )
$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$\text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{HY}^{3-} + \text{H}^+$	6,3 ( $\text{pK}_{a3}$ )
$\text{HY}^{3-}$	$\text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{Y}^{4-} + \text{H}^+$	10,2 ( $\text{pK}_{a4}$ )
$\text{CuYH}^+$	$\text{CuY}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuYH}^+$	3,0 ( $\log K_{\text{CuYH}}^{\text{H}}$ )
$\text{CuYOH}^{3-}$	$\text{CuY}^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuYOH}^{3-}$	2,5 ( $\log K_{\text{CuYOH}}^{\text{OH}}$ )

Oraingoan erreakzio nagusiaren osagai eta espeziearen erreakzio paraleloen koefizientearen adierazpenak idatziko dira:

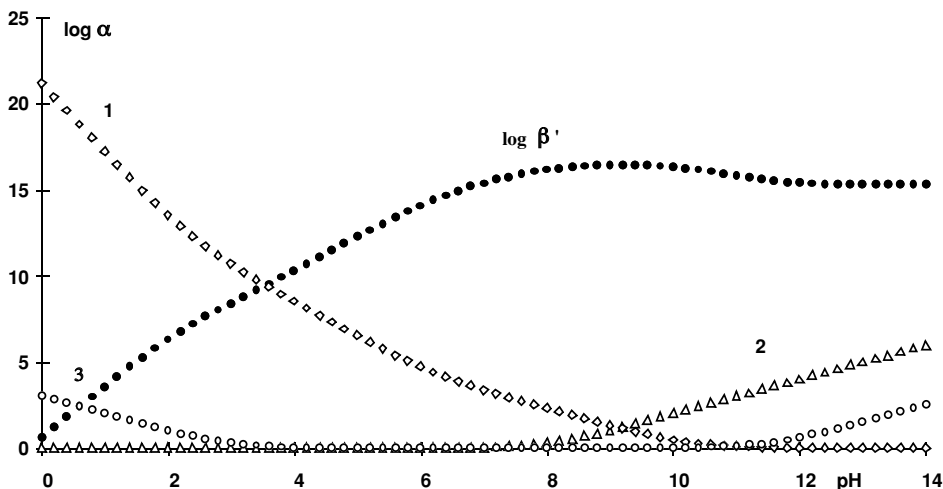
$$\alpha_{\text{Y}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a4}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}$$

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{OH}^-)} = \frac{[\text{Cu}^{2+}']}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1 + \beta_1^{\text{OH}}[\text{OH}^-]$$

$$\alpha_{\text{CuY}(\text{H}^+; \text{OH}^-)} = \frac{[\text{CuY}']}{[\text{CuY}]} = 1 + K_{\text{CuY}}^{\text{H}^+}[\text{H}^+] + K_{\text{CuY}}^{\text{OH}}[\text{OH}^-]$$

Y-aren(1),  $\text{Cu}^{2+}$ -aren (2) eta  $\text{CuY}^{2-}$ -aren (3) koefizienteen errepresentazioa buru daiteke, nolako aldagarritasuna duten ikusteko eta bide batez  $\beta'_{\text{CuY}}$ -aren pH-arekiko aldagarritasuna ere:

Ikus daitekeenez  $\text{CuY}$  konplexuaren egonkortasun maximoa pH 8-10 bitartean gertatzen da.



11.3. irudia. pH-arekiko  $\log \alpha$ -ren errepresentazioa eta  $\log \beta'$ -aren aldagarritasuna.

## 11.4. KONPLEXUEN BIDEZKO BALORAZIOAK

Balorazio hauen erabilpen zabala, estekatzailerik gabe kelatagarriak hedatu zirenetik hasi zen, batez ere EDTA edo DCTA moduko azido poliaminokarboxilikoekin. Gehienetan konplexuen estekiometria 1:1 da. EDTA-a, erabilpen analitikoan sartu baino lehen, konplexuen bidezko balorazioen aplikazioak oso mugaturik zeuden. Erabilpen handienetarikoa estekatzailerik gabe,  $\text{CN}^-$ -a izaten zen,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  eta  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  moduko konplexu egonkorak ematen baititu. Geroago aztertuko denez, ioi metalikoak, EDTA-arekin baloratuak izaten direnean balorazio-kurba zertxobait desberdina lor daiteke eta pM-aren saltoa (lehen moduko pH-arena) detekta daiteke adierazle metalokromikoaren adierazpenen bidez.

### 11.4.1. Balorazio-kurbak

Edozein erreakzio orokor hartuz:



pM-aren a-arekiko aldaketa aztertuko da, azido-base balorazioetan egiten zen bezela (pH vs a).

$$\text{pM} = f(a) = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right) = f\left(\frac{c_b B_b}{c_0 B_0}\right) \quad (11-30)$$

Funtzio hori aztertzeko, masa-balantzeak eta konstanteak erabiliko dira:

$$c_M = [M] + [ML] \quad (11-31)$$

$$c_L = [L] + [ML] \quad (11-32)$$

$$\begin{aligned} \beta_{ML} &= \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{c_M - [M]}{[M](a c_M - c_M + [M])} = \\ &= \frac{\frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} - [M]}{[M] \left( \frac{B_b c_b}{B_0 c_0} \cdot \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} - \frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} + [M] \right)} \end{aligned} \quad (11-33)$$

zenbait kasutan lortutako ekuazioa asko erraz daiteke, batez ere  $\beta_{ML} > 10^7$  denean.

\*  $a = 0$       $[M] = c_M$  beraz  $pM = -\log c_M$

\*  $a < 1$       $[ML] \approx c_L$

$$[M] = c_M - c_L = c_M - a c_M = c_M (1 - a) =$$

$$\frac{B_0 c_0}{B_0 + B_b} \left( 1 - \frac{B_b c_b}{B_0 c_0} \right) = \frac{B_0 c_0 - B_b c_b}{B_0 + B_b}$$

\*  $a = 1$       $c_L = c_M$  eta beraz  $[M] = [L]$ . Baliokidetasun-puntua

$$\beta_{ML} = \frac{c_M}{[M]^2} \quad [M] = \left( \frac{c_M}{\beta_{ML}} \right)^{1/2} = \left( \frac{B_0 c_0 / (B_0 + B_b)}{\beta_{ML}} \right)^{1/2}$$

diluzioa arbuigarria bada,  $B_o + B_b \approx B_o$ , orduan

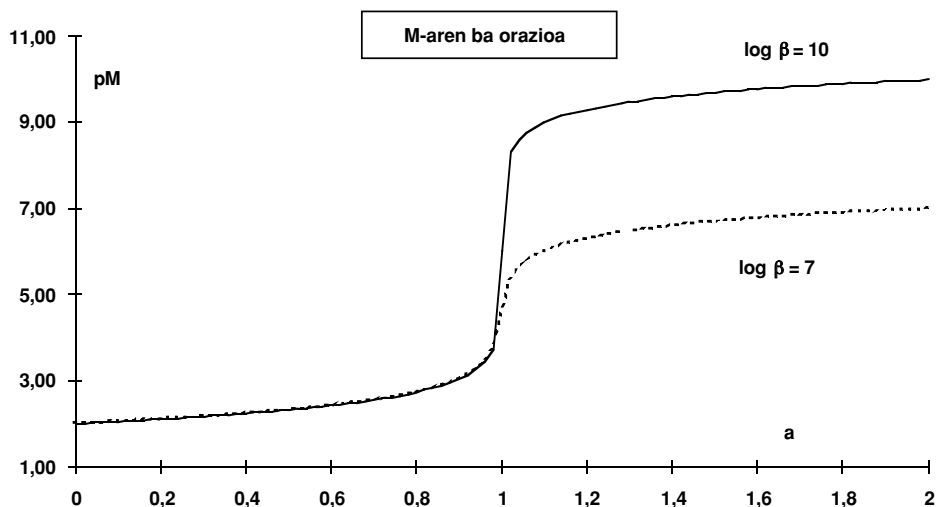
$$[M] = \left( \frac{c_0}{\beta_{ML}} \right)^{1/2} \quad \text{beraz, } pM_{BP} = 1/2 \log \beta_{ML} - 1/2 \log c_0 \quad (11-34)$$

\*  $a > 1$       $c_L = [L] + c_M$       $a c_M = [L] + c_M$ , beraz  $[L] = c_M(a - 1)$

$$[M] = \frac{[ML]}{[L]\beta_{ML}} = \frac{c_M}{\beta_{ML} c_M(a - 1)} = \frac{1}{\beta_{ML}(a - 1)}$$

\*  $a = 2$       $[M] = \frac{1}{\beta_{ML}}$       $pM = \log \beta_{ML}$

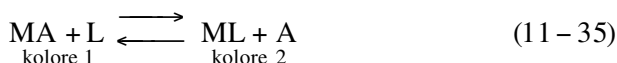




11.4. irudia. M-aren balorazio kurba,  $\beta_{ML}$  balio desberdinetarako.

### 11.4.2. Azken puntuko adierazleak

Koloreak ematen dituzten substantzien artean adierazle metalokromikoak dira erabilienak. Hauek, ioi-metalikoekin kolore desberdinetako konplexuak ematen dituzte. Gainera, adierazle gehienek azido-base jarrera izateaz gain kolore desberdinak dituzte. Besteak beste, ezaugarritasun honi esker, balorazioak giro tanponatuan egin behar dira bi koloretako aldaketa ikusteko. Orekaren erreakzioa hauxe da:



beraz, baloratzailerak adierazlea desplazatzen du konplexutik, adierazlea aske utzirik.

Erreakzio paralelorik baldin badago, baldintzazko konstanteak erabiliko dira:

$$\beta'_{MA} = \frac{[\text{MA}']}{[\text{M}'][\text{A}']} \tag{11-36}$$

non  $[\text{M}']$ -a adierazlearekin (A) eta estekatzailearekin (L) izan ezik, konplexaturik dagoen ioi-metalikoaren kontzentrazioa den. Sarritan adierazlearen kontzentrazioa askea oso txikia da (edozein kasutan  $c_A = 10^{-5}$  M dela onartuko da) eta erreakzio honen  $[\text{M}']$ -a eta erreakzio nagusiaren  $[\text{M}']$ -a parekoak izaten dira. Aurreko ekuazioan logaritmoak hartuz eta ekuazioa atonduz:

$$pM' = \log \beta'_{MA} - \log \frac{[MA]}{[A]} \quad (11-37)$$

eta kolore-aldaketa ikusteko tartekak honako adierazpena izango du, aurretik aipatutako muga fisiologikoak direla eta:

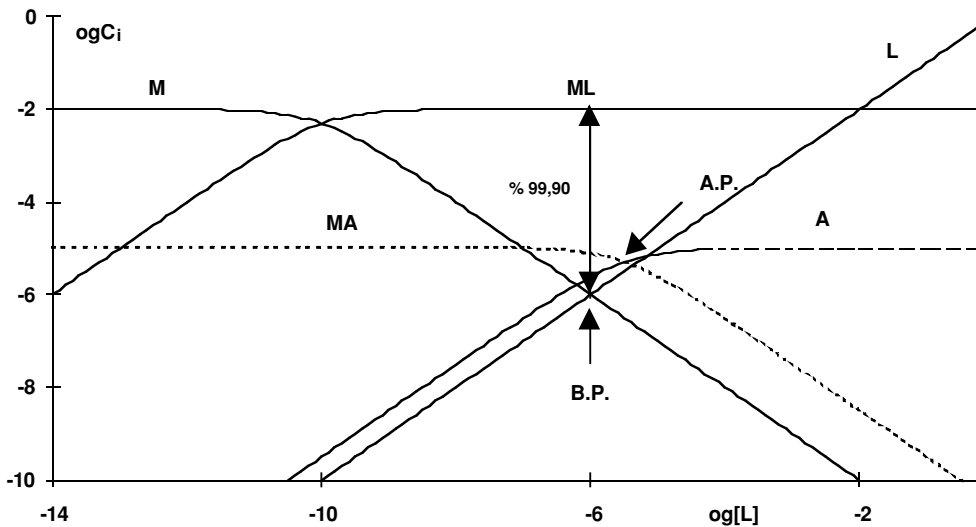
$$\Delta pM'_{AP} = \log \beta'_{MA} \pm 1 \quad (11-38)$$

balorazioaren azken puntua  $pM'_{AP} = \log \beta'_{MA}$  delakoan onartu arren.

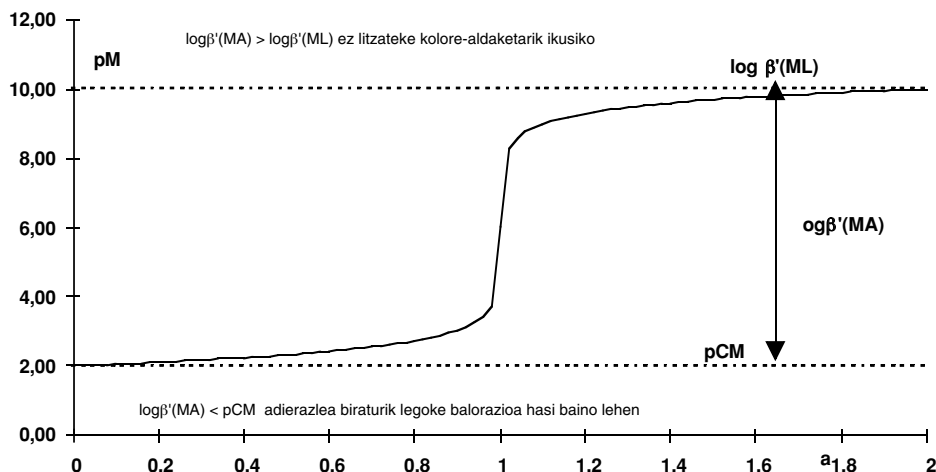
Konstanteen balioak aztertuz gero ( $\log \beta'_{ML}$  eta  $\log \beta'_{MA}$ ),  $\log \beta'_{MA}$ -aren balioa ahalik eta handien izan behar da baliokidetasun puntura heldu baino lehen, adierazlea metalarekin konplexaturik dagoen ziurtatzeko eta horrela kolore-aldaketa argiago ikusteko.

Gainera kolore-aldaketa ikusteko beste bi baldintzak bete behar dira: alde batetik, MA konplexuaren egonkortasuna ( $\log \beta'_{MA}$ ), gutxienez,  $pc_M$ -aren balioa izan behar du bestela, balorazioa hasi baino lehen, biraturik legokeen eta. Bestetik, konstante horren balio maximoa  $\log \beta'_{ML}$ -arena izan behar da, bestela, ez litzateke kolore-aldaketarik gertatuko (ikus 11.5. eta 11.6. irudiak). Azkenik, metala eta estekatzailearen arteko konplexuaren konstantea ahalik eta handiena izan behar da, determinazioaren kuantitatibitatea ziurtatzeko. Horretarako, % 99,9ko mailan ezarri bada, konstantearen balioa  $10^6/c_M$  izan beharko da. Honez gero, baldintza guztiak ondoko adierazpenarekin idatz daiteke.

$$pc_M < \log \beta'_{MA} < \log \beta'_{ML} > \log 10^6 / c_M \quad (11-39)$$



11.5. irudia. ML eta MA sistemei dagozkien diagrama logaritmikoak.



11.6. irudia. Adierazlearen konplexuak bete behar duen baldintzak kolore-aldaketa ikusi ahal izateko.

Ohar daitekeenez, adierazle metalokromikoen erabilpena askoz korapilotsuagoa da azido-basearena baino. Horren lekuko ondoko taulan bildu den T-Eriokromo Beltza delako adierazlearen ohizko datuak zenbait metalekin eta hurrengo puntuan garatu den lan-pH-aren hautaketari buruzko gorabeherak erakutsiko dira.

11.3. taula. T-Eriokromo Beltzari dagokion zenbait metalaren  $\log \beta'_{MA}$  balioak pH desberdinetan eta azken puntuko kolore-aldaketak.

$pH_{irag}$	Gorria		6,3		Urdina		11,6		Laranja	
pH	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0		
$\log \alpha_{A(H^+)}$	6,0	4,6	3,6	2,6	1,6	0,7	0,1	-		
$pBa_{irag.gorrira}$	-	-	-	-	1,4	2,3	2,9	-		
$pCa_{irag.gorrira}$	-	-	1,8	2,8	3,8	4,7	5,3	5,4		
$pMg_{irag.gorrira}$	1,0	2,4	3,4	4,4	5,4	6,3	6,9	-		
$pMn_{irag.gorrira}$	3,6	5,0	6,2	7,8	9,7	11,5	-	-		
$pZn_{irag.gorrira}$	6,9	8,3	9,3	10,5	12,2	13,9	-	-		

Azken puntuko metalaren kontzentrazio askea ( $pM_{AP}$ ) MA konplexuaren baldintzazko konstantea ( $\log \beta'_{MA}$ ) denez gero, konstante horren adierazpena honako hauxe izango da:

$$pM_{AP} = \log \beta'_{MA} = \log \beta_{MA} - \log \alpha_{A(H^+)} - \log \alpha_{M(\ )} = pM_{taula} - \log \alpha_{M(\ )} \quad (11-40)$$

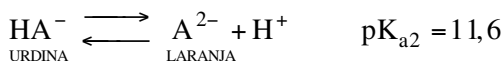
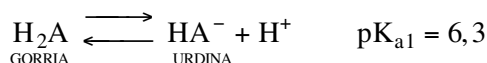
non tauletan datozen balioak jadanik  $\alpha_{A(H^+)}$  gaiaren eragina kontutan izan duen. Horrez gain, metalak  $\text{OH}^-$ -ekin edota beste edozein estekatzaileekin duen erreakzio paraleloak kontutan ahal izateko tauletako baliotatik, zuzenean, erreakzio paralelo horiei dagokien  $\alpha$  koefizientearen logaritmoa ( $\log \alpha_{M(O)}$ ) ken daiteke.

Kolorei dagokienez, goiko lerroan dauden koloreak adierazlearenak diren bitartean ezkerreko zutabeak MA konplexuarenak dira.

### 11.4.3. Adierazleen lan-pH-aren hautaketa

Ikusi denez, adierazleak baldintza hertsia dituen erabilgarri izateko eta heuren artean pH-a garrantzitsuenetarikoa da batez ere kolore desberdinak eman baititzake pH-aren arabera. Hala ere ezin da baztertu  $\alpha_A$  gaia.

Adibidez:  $\text{Mg}^{2+}$ -aren balorazioa T Eriokromo-Beltza (TEB) adierazlea izanik. Adierazleak ondorengo azido-base orekak ditu:



eta  $\text{Mg}^{2+}$ -ak 1:1 konplexua ematen du:

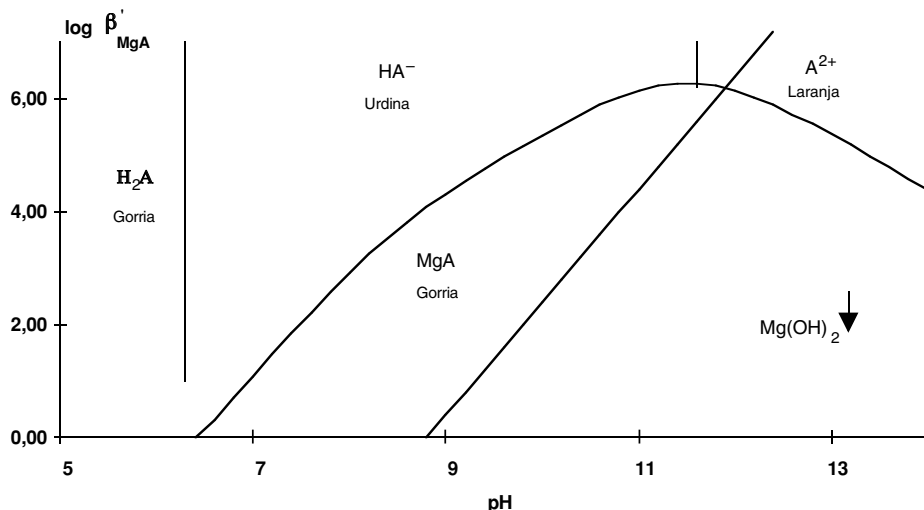


Mg-zko hidroxokonplexuak ere erreakzio paralelo moduan hartu behar dira:

$$\beta'_{\text{MgA}} = \frac{[\text{MgA}']}{[\text{Mg}'][\text{A}']} = \frac{\beta_{\text{MgA}}}{\alpha_{\text{Mg}^{2+}(\text{OH}^-)} \alpha_{\text{A}(\text{H}^+)}} \quad (11-41)$$

$$\alpha_{\text{Mg}^{2+}(\text{OH}^-)} = 1 + 10^{2,6}[\text{OH}^-]$$

$$\alpha_{\text{A}(\text{H}^+)} = 1 + 10^{11,6}[\text{H}^+] + 10^{19,9}[\text{H}^+]^2$$



11.7. irudia. Magnesia eta T Eriokromo-beltzaren pH-arekiko banaketa eta koloreak.

Aurreko 11.7. irudian ikus daitekeenez ondorengo pH-tarteak nabari daitezke  $Mg^{2+}$ -TEB-aren banaketa eginez gero:

- \*  $pH < 6,3$  Balorazioa ez litzateke oso ona izango zeren eta  $\log \beta'_{MA}$ -aren balioa oso txikia izango baita eta disoluzioaren kolorea eta adierazleena bera baita.
- \*  $6,3 < pH < 11,6$ . Tarte horretan aukera daitezkeen  $\log \beta'_{MA}$ -aren balioak altuagoak eta egokiagoak dira. Hala ere konstantearen balioa gero eta altuagoa bada hobeagoa izango da azken puntuko determinazioa. Bestaldetik, kolore aldaketa oso nabaria da.
- \*  $pH > 11,6$ . Kasu honetan, adierazlearen konstantea oso ona da baina kolore-aldaketa ez litzateke oso argia izango.

Beraz, tarte egokienean balio bat aukeratu behar da: adibidez  $pH = 10,5$ . Hori burutu ondoren zerekin tanponatuko den aukeratu behar da eta tanponatzaileak konplexuak eratzten baditu  $Mg^{2+}$ -arekin,  $\log \beta'_{MA}$  birkalkulatu beharko da, bere erabilgarritasuna finkaturik.

### 11.5. BALORAZIO-MOTAK

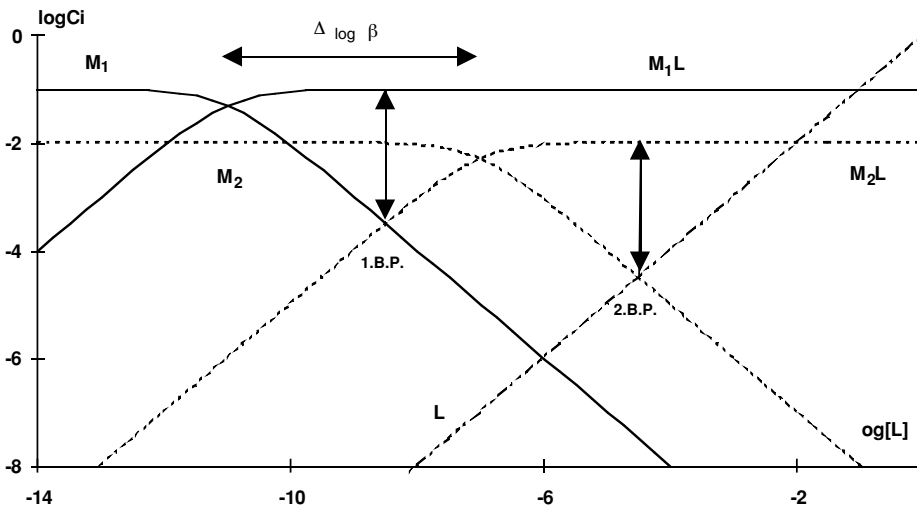
Atal honen bidez erakutsi nahi da nahastura metatikoaren determinazio kuantitatiboak egiteko posibilitate gehienak. Orokorrean, bi metalen nahastura har daitezke eredu gisa determinazio-mota desberdinak aztertzeko.

Nonbaitetik hasteko, aurrean aurkez daitezkeen arazoa argitu behar da. Hori dela eta,  $M_1$  eta  $M_2$  metalak dituen nahastura analisatu nahi bada, helburua bi metalen kontzentrazioa determinatzea izan daitezke edota bietariko edozeinen

determinazioa burutzea, besteren aurrean hain zuzen. Lehengo kasuetarako zuzenduta legoke atal hau. Bigarren kasuan, bestalde, determinatu nahi ez den metalaren interferentzia ezagutu beharko da eta handia izanez gero bere maskaraketa egokiena aztertu behar da. Hori hurrengo atalean aztertuko da.

### 11.5.1. Balorazio jarraiak

Demagun  $M_1$  eta  $M_2$  ioi metalikoen kontzentrazioa determinatu nahi dela. Horretarako pentsa daitekeen metodorik errazena elkarren segidan egitea da (balorazio jarraia hain zuzen)  $L$  baloratzailerik bakarria erabilirik. Kasu honetan, sistematizazioa oso korapilotsua izan daiteke baina sistema kimikoaren deskripzioa, hauxe litzateke:



11.8. irudia.  $M_1$  eta  $M_2$  metalen balorazio jarraia. Diagrama logaritmikoa honetan, geziez adierazi dira kalkulatu behar diren tartekak: metal bakoitzaren determinazioari dagokion kuantitatibitatea eta baldintzazko konstanteen arteko tartea. ( $\log \beta'_{M_1L} = 11$  eta  $\log \beta'_{M_2L} = 7$ ).

Baldintzazko konstanteak kalkulatu dira sistema bakoitza bakarrik balego bezala eta ez da bigarren metalaren inolako interferentziarik kontutan izan (adibidez,  $\alpha_{L(M_1 \text{ edo } M_2)}$ ). Lortutako balioak konparatuz  $L$ -arekiko erreakzioak sailka daitezke nolabait. Hau da,  $\beta'_{M_1L} > \beta'_{M_2L}$  bada,  $M_1$ -k izango da lehen erreakzionatuko duen metala eta beraz, lehendabiziz determina daitekeena eta  $M_2$  bigarrena. Erreakzioak horrela izanez, arazo larriena  $M_1$ -aren determinazioan datza, lehen erreakzioa

aurrera doan bitartean bigarren metalaren eragina kontutan izan behar baita,  $M_2L$ -aren forma-zioa alegia. Lehen erreakzioa bukatu ondoren (eta  $M_1$ -a ustez determinaturik)  $M_2$ -aren determinazioak, ordea, ez du horrelako arazorik zeren eta, dagoeneko  $M_1$ -a guztiz konplexaturik baitago eta ez baitu inolako eragozpenik sortuko. Aipatutakoa 11.8. irudian ikus daiteke.

Lehen metalari dagokion baldintzazko konstantea aztertzerakoan, ondoko berdinketa idatz daiteke:

$$\beta'_1 = \beta_1 / \alpha_{M_1} \cdot \alpha_L \geq 10^6 / C_{M_1}$$

$$\alpha_{M_1} = \alpha_{M_1(OH^-, \text{tanpoia})}$$

$$\alpha_L = \alpha_{L(H^+)} + \alpha_{L(M_2)} - 1$$

bigarren metalak izan lezakeen eragina kontutan izanik.

Edozein baldintzetan,  $\alpha_{M_1}$  eta  $\alpha_L$  minimizatzea interesgarria izaten da  $\beta'_{M_1L}$  ahalik eta handien izan dadin. Minimizazio horren lorpen bat  $\alpha_{L(H^+)}$ -an eta  $\alpha_{M_1}$ -an islada daiteke, bere eragina arbuigarria izanaraziz. Baldintza horretan,  $\alpha_{M_1} = 1$  eta  $\alpha_L = \alpha_{L(M_2)}$  direla onartu ondoren, ondoko adierazpena idatz daiteke:

$$\beta'_{M_1L} = \frac{\beta_{M_1L}}{\alpha_L} = \frac{\beta_{M_1L}}{1 + \beta_2[M_2]} \approx \frac{\beta_{M_1L}}{\beta_2[M_2]}$$

eta logaritmoak hartuz:

$$\log \beta'_{M_1L} = \Delta \log \beta + pM_2 \quad (11-42)$$

Lortutako ekuazioa ez da nolnahi erabiltzekoa, konstanteen arteko diferentzia zenbatekoa izan behar den ematen du lehen metalaren determinazioan inolako interferentziarik ez izateko. Hori dela eta, aurreko 11.8. irudian erreprestatutako bi metaleen baldintza hauxe litzateke: lehen metalaren kuantitatibitatea lortzeko, hau da,  $\log \beta'_{M_1L} \geq 7$  izateko eta bigarren metalaren kontzentrazio osoa  $10^{-2} M$  denez ( $pM_2 = 2$ ), konstanteen arteko desberdintasuna ( $\Delta \log \beta$ ) 5 unitatekoa izan behar da. Antzeko ondorioa atera daiteke aurreko irudian tarte minimoa kalkulatu balitz.

Kasu hauetan, disoluzioak diluitzerakoan,  $pM$ -aren saltoa antzekoa mantenduko da zeren eta  $c_{M_1}$  diluitu arren,  $c_{M_2}$  -a neurri berean diluituko baita. Berezitasun hau ez da etengabekoa, soilik aurreko baldintzak betetzen direnean.

$M_1$  baloratu ondoren,  $M_2$  determina daiteke zeren eta,  $M_1$ -ak ez du  $M_2$ -aren determinazioa interferituko, konplexaturik egongo baita. Kasu honetan ere, kuantitatibitatearen baldintzak bete behar dira.

Adibidez: Zn(II)  $10^{-3}$  M eta Mg(II)  $10^{-2}$  M den disoluzioa EGTA-arekin baloratu nahi da. Balorazioaren pH egokiena determinatu ondoren,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -az tanponatu da pH 9,0-an, amoniakoaren kontzentrazio askea 0,1 M izanik. Erabilitako adierazlea zinkoia bada, azaldu zergatik balorazioa ez den zuzena izan eta disoluzioa 10 aldiz diluitzen bada, ordea, zergatik buru daitekeen.

$$\begin{array}{lll} \text{Datoak:} & \text{Zn}^{2+} / \text{L} & \log \beta_{\text{ZnL}} = 12,8 & \log K_{\text{ZnHL}}^{\text{H}} = 5,2 \\ & \text{Mg}^{2+} / \text{L} & \log \beta_{\text{MgL}} = 5,2 & \log K_{\text{MgHL}}^{\text{H}} = 7,7 \end{array}$$

Erabilitako adierazlea kontutan izanik, soilik Zn-aren kolore-aldaketa ikus daiteke ez baitu Mg-arekin konplexurik ematen. ZnL konplexua askoz egonkorragoa izan arren, Mg-aren eragina kontutan izan behar da.

Goian azaldutakoa segituz gero ZnL eta MgL konplexuei dagozkien baldintzako konstanteak kalkulatu lirakeke, baina, bigarren metalaren eragina kontutan izan gabe. Era horretan kalkula daitezkeen  $\log \beta'$  hauexek dira:

$$\begin{aligned} \log \beta'_{\text{ZnL}} &= \log \beta_{\text{ZnL}} + \log \alpha_{\text{ZnL}} - \log \alpha_{\text{L}} - \log \alpha_{\text{Zn}} \\ \log \beta'_{\text{MgL}} &= \log \beta_{\text{MgL}} + \log \alpha_{\text{MgL}} - \log \alpha_{\text{L}} - \log \alpha_{\text{Mg}} \\ \log \alpha_{\text{ZnL}} &= \log \alpha_{\text{MgL}} = 0 \\ \log \alpha_{\text{L}} &= 0,9 \\ \log \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} &= 5,01 & \log \alpha_{\text{Mg}(\text{OH}^-, \text{NH}_3)} &= 0 \\ \log \beta'_{\text{ZnL}} &= 6,89 \text{ eta } \log \beta'_{\text{MgL}} &= 4,3 \end{aligned}$$

Lortutako konstanteen arabera ezinezkoa litzateke  $\text{Zn}^{2+}$ -aren determinazioa zeren eta  $\text{Mg}^{2+}$ -aren interferentzia oso nabarmena baita. Horrez gain, determinazioa ez litzateke batere kuantitatiboa izango ( $\log \beta'_{\text{ZnL}} < 9$ ).

Balorazioaren azken puntua ( $\text{pZn}'_a$ ) kalkulatzeko, zinkoiaren balioa ( $\text{pZn}_a$ ) har daiteke tauletatik:

$$\text{pZn}'_{\text{AP}} = \text{pZn}_{\text{taula}} - \log \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 7,90 - 5,01 = 2,89$$

eta ohar daitekeenez aurretik adierazi den lehen baldintza ez da bete zeren eta  $\text{pc}_{\text{Zn}}$  ( $3,0$ )  $>$   $\text{pZn}'_a$  ( $2,89$ ). Hori dela eta, adierazlea biraturik legoke balorazioa hasi baino lehen.

Diluzioa egiten bada:

$$\log \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 1,50 \text{ beraz } \log \beta'_{\text{ZnL}} = 10,4$$

beraz kuantitatibitatea beteko litzateke. Baldintza hauetan adierazleari dagokion azken puntua:

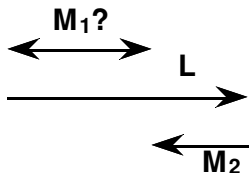
$$\text{pZn}'_{\text{AP}} = \text{pZn}_{\text{taula}} - \log \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 7,90 - 1,50 = 6,40$$

beraz  $\text{pc}_{\text{Zn}} < \log \beta'_{\text{ZnA}} < \log \beta'_{\text{ZnL}} > 9$ .



### 11.5.2. Atzeranzko balorazioak

Zenbait kasutan ezin da ioi metalikoaren determinazio zuzena burutu. Ezintasun horren arrazoiak ondoko hauexek izaten dira: adierazle egokirik ez aurkitzea, konplexazio-erreakzioaren abiadura baxua izatea edota balorazioa burutzen den pH-tan determinatu nahi den metala guztiz disolbaturik ez egotea. Kasu horietan, atzeranzko balorazioak egin daitezke, hau da, estekatzailearen soberakin neurtua gehitzea eta erreakzionatu ez den kopurua bigarren metalarekin baloratzea.



Masa-balantzari dagokionez, baliokidetasun-puntuan betetzen den baldintza, hauxe da

$$B_L c_L = B_{M_1} c_{M_1} + B_{M_2} c_{M_2}$$

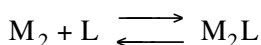
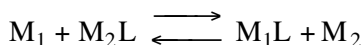
eta konplexuen egonkortasunei dagokienez, ordea:

$$\beta'_{M_1L} > \beta'_{M_2L} > 10^6/c_{M_2}$$

Ikus daitekeenez, lehen metalezko konplexua bigarrena baino egonkorragoa izan behar da balorazioa egiterakoan desplazatua ez izateko, hain zuzen.

### 11.5.3. Desplazamenduzko balorazioak

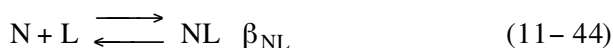
Lehengo moduan balorazioak zuzenki bete ezin direnean honela ere egin daitezke. Demagun  $M_1$  katioia determinatu nahi dela eta horretarako  $M_2L$  konplexua gehitu dela. Osagai horien artean,  $M_1L$  formatu da eta askatu den  $M_2$ -a baloratu egiten da L-arekin.



Kasu honetan, bete behar den baldintza  $\beta'_{M_1L} > \beta'_{M_2L}$  da eta konstante biak  $10^6/c_M$  izan behar dira, bakoitzaren kuantitatibitatea ziurtatzeko.

## 11.6. SELEKTIBITATEAREN GEHIKUNTZA. MASKARAKETA

Edozein disoluziotan, beste agente konplexagarri bat egoteak, erreakzio nagusiaren inhibizioa sor dezake. Orokorrean, metodo kimikoen bidezko erreakzio interferenteen eragina gutxiagotuz edozein erreakzioen selektibitatea handitzeari maskaraketa deritzo. Demagun ondorengo bi erreakzioaldi berean ematen direla:



$$\beta_{ML} \cong \beta_{NL}$$

non bi metalek ( M eta N ) estekatzaile berarekin erreakzionatzen duten. Kasu honetan beraz, L-an oinarritutako erreakzioak ezin du M-aren emaitza adierazgarria eman, N-aren interferentzia baitago. Sistema honetan, M-aren adierazpen zehatza emateko sistema interferentearen eragina ezabatu edo mugatu egin behar da erreakzio nagusiaren (metodo analitikoaren oinarrizko erreakzioaren) selektibitatea handitzeko. Horretarako, beste estekatzaile bat erabiliko da, S hain zuzen, zeina N-arekin nagusiki erreakzionatuko baita (eta ez M-arekin).



$$\beta_{NS} \gg \beta_{MS}$$

Estekatzaile berriaren eragin kuantitatiboa, aurretik proposaturiko baldintzako disoluzioen metodologiaren bidez buru daiteke. Kasu honetan,  $\beta'_{NL}$ -a  $\beta'_{ML}$ -a baino askoz txikiagoa izan beharko dela argi ondoriozta daiteke, N katioiak S-arekin erreakzio paraleloa baitu eta M-ak ez baitu erreakzio aipagarri izaten S-arekin. Hori dela eta, N metalaren eragina arbuigarria izango da, disoluzioan bada ere, maskaraturik dagoela adierazirik. Dena dela horrelako ondorioak emateko kuantitatiboki adierazi behar da. Horretarako, nolabaiteko erizpide numeriko orokorra segitzen da maskaraketa egokia den ala ez adierazteko. Gehienetan, erreakzioaren  $\beta'$ -aren balioa  $10^6$  ingurukoa baldin bada, maskaraketa oso sendoa dela esan daiteke. Balioa,  $10^3$  baldin bada baliteke nahikoa ez izatea

maskaraketa gauzatzeko eta azkenik 1 baino txikiagoa bada ez da maskaraketarik gertatuko.

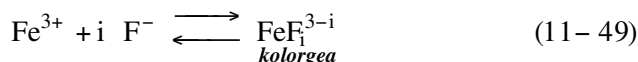
Adibidez: Co(II)-a adierazteko SCN<sup>-</sup>-az egin daiteke, zeren eta formatzen den konplexua urdina baita:



baina Fe(III)-ak erreakzio horretan interferenritzen du konplexu gorria ematen baitu.



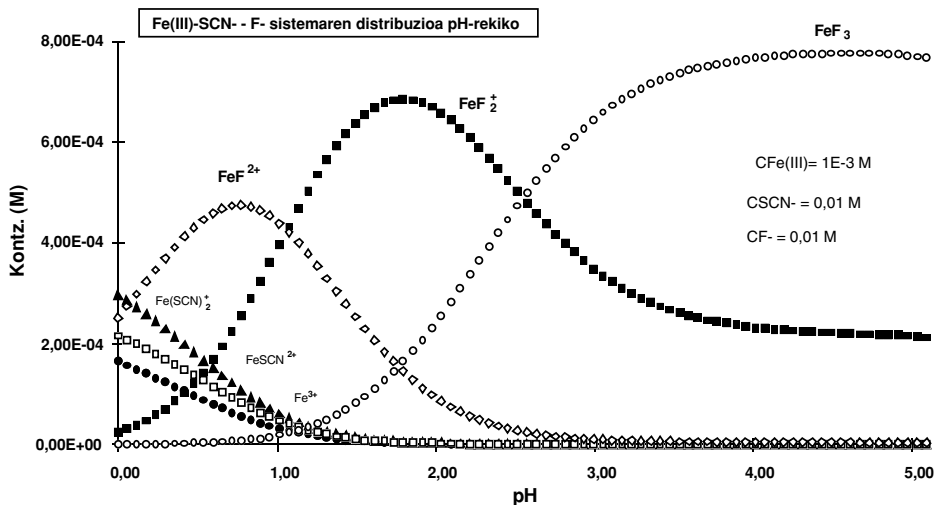
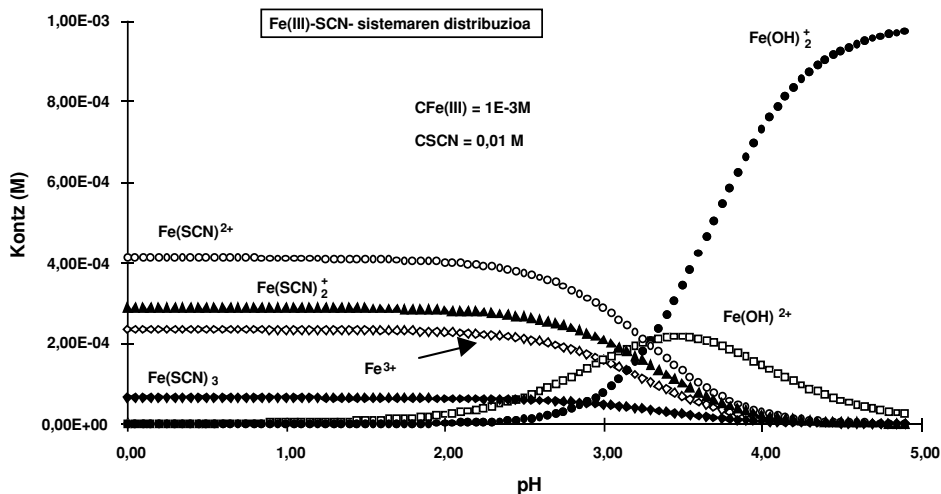
Hori nolabait ekiditeko, F<sup>-</sup>-a gehi daiteke zeren eta burdinaren fluorokonplexuak oso egonkorak baitira aurreko erreakziotik desplazaturik.



Kasu honetan, fluoruroren kopurua, dagoen burdina maskaratzeko beste baldin bada, kobaltoaren identifikazioa gerta daiteke bestela ezin izango da ziurtatu kobaltorik ez dagoenik, zeren eta ikusiko den kolorea burdina-tiozianatoarena izango baita. Beste aldetik, F<sup>-</sup>-ak base ahula dela eta, HF espeziea eman dezakeela kontutan izan behar da. Hori dela eta, alde azidotan HF espezie nagusia denez Fe(III)-arekiko konplexuak ez dira hain nagusiak izango.

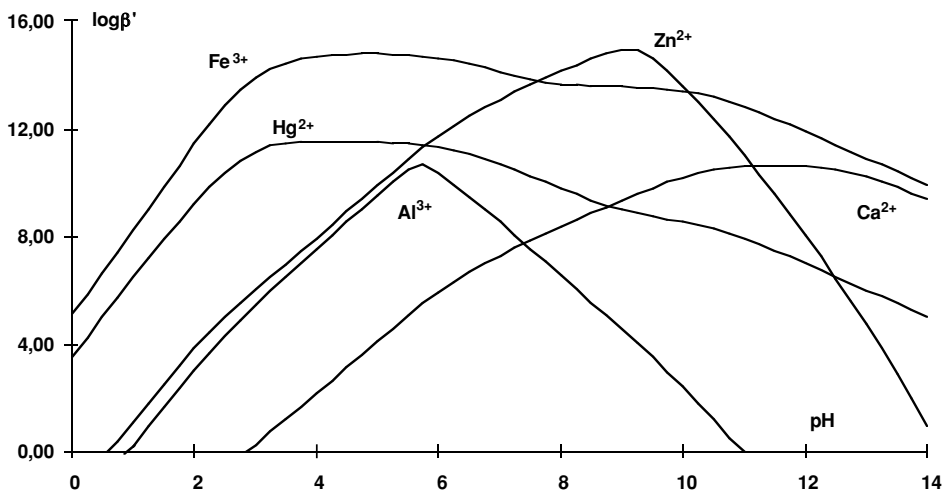
Beraz, zenbait substantziaren gehiketaren ondorioz beste ioi edo molekularen ezaugarriak ezabaturik gertatzen direnean erreakzioa maskaraturik dagoela esaten da. Esate baterako, burdina duten laginetan, zitrato edo EDTA-ren kantitate dexente gehitzen denean, Fe(III)-aren kontzentrazio askea hain txikia da ezen potasio tiozianatoa gehitu eta gero ez dela kolore gorrikerik ikusten. Antzekoa gerta daiteke zenbait prozesu naturaletan ioi metalikoak eskuragarri ez direnean nahiz eta beraien kantitatea altu samarra izan. Azken kasu horretan metalak bahituta daudela aipatzen da.

Nahiz eta aurreko adibideetan nahi ez den ikuspegia eman, maskaraketaren ondorioa askotan oso erabilgarri izaten da. Besteak beste, analitoen, hau da, analisatu nahi diren osagaien determinazioa aztertzerakoan, interferenteen eragina ahalik eta baxuen uzteko maskaraketaz balia baitaiteke. Beste aukerak separazioak izaten dira baina, maskaraketa burutzea askoz errazagoa izaten da edozein separazio-prozesu baino.



11.9. irudia. Fe(III)-SCN<sup>-</sup> sistemaren banaketa-diagrama F<sup>-</sup>-rik gabe eta F<sup>-</sup>-arekin.

Edozein determinazio-metodo plazaratzeak kontutan izan behar du analitoaz gain egon daitezkeen gainontzeko osagaiak, horien artean nahi ez den eragina agertuko balitz maskaraketa egokiena erabili ahal izateko. Horrez gain, aurreko atalean behin eta berriro azaldu diren baldintzak betearazteko determinazioaren selektibitateaz arduratu behar da.



11.10. irudia. Zenbait metalen pH-arekiko  $\log \beta'_{MY}$ -aren aldakuntza.

Balorazioaren selektibitatea lantzeko aukerarik erabiliena pH-a aldatzea izaten da. Ezagunaenez, katioi gehienek konplexu egonkorak ematen dituzte EDTA-arekin baina, konplexu horien egonkortasunak pH-aren menpekotasun nabarmena du. Ondoko 11.10. irudian ikus daitekeenez, katioi gehienek maximoa erakusten dute eta baldintza horiek aukeratuenak izango dira balorazioak burutzeko. Esate baterako:  $\text{Fe}^{3+}$  eta  $\text{Hg}^{2+}$  oso baldintza azidotan konplexatzen diren bitartean,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  edota  $\text{Zn}^{2+}$  pH basikoenetan agertzen dira. Beraien artean,  $\text{Al}^{3+}$ -ak pH neutrotan erakusten du maximoa. Honelako errepresentazioen bidez bi ondorio atera daitezke zuzenean determinazioa burutzerakoan: metal bakoitzaren baloraziorako pH egokiena eta metal bakoitzak dituen mugak. Azken ondorio honen adibidea  $\text{Al}^{3+}$ -aren errepresentazioan ikus daieke: ezin da pHa neurri zabalean aukeratu kuantitatibitatea galdu ez baldin bada.  $\text{Cu}^{2+}$ -ri edo  $\text{Ni}^{2+}$ -ri dagokien errepresentazioan askoz tarte zabalagoak nabarmentzen dira.

Laburpen gisa, gehien erabiltzen diren maskaratzailak eta heuren bereizgarritasunak 11.4. taulan bildu dira.

Maskaraketa prozesuak proposatzerakoan, beste eratako erreaktiboak erabiltzeak, askoz posibilitate handiagoak zabaltzen ditu determinazioak burutzeko. Batez ere, erreaktibo espezifikoagoak erabiltzen badira. Kasu honen adibide argia, hauxe dugu: zianuro anioiak oso konplexu egonkorak ematen ditu  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  eta  $\text{Cd(II)}$ -arekin eta aldi berean, ez ditu konplexurik ematen metal lurralkalinoekin ( $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Ba(II)}$ ,  $\text{Sr(II)}$ ) eta  $\text{Mn(II)}$ -arekin. Beraz, zianuroa erabiliz, azken katioi horiek determina daitezke lehen metaleen aurrean. Beste erreaktibo oso erabiliak  $\text{F}^-$ -a,  $\text{I}^-$ -a,  $\text{SCN}^-$ -a,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -a, zitratoa, oxalatoa eta abar dira.

#### 11.4. Taula. Ioi metalikoen determinazio konplexumetrikoetan gehien erabiltzen diren maskaratzailak.

Maskaratzaila	pH	Maskaraturtako ioi metalikoak	EDTA-ren bidez determina daitezkeen ioi metalikoak
Zianuroa	9-12	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> (Cu <sup>+</sup> ), Hg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>
Fluoruroa	10	Al <sup>3+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>
Trietanolamina	12	Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2,3-Dimerkaptopropanola	10	Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>
1,10-Fenantrolina	5-6	Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>
Bromuroa	5-6	Hg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Az. ditiokarbaminoazetikoa	5.6 2-3	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>
Hidroxidoa	12	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>

#### 11.7. KONPLEXUMETRIEN ERABILPENA

EDTA-aren disoluzioak prestatzeko Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y·2H<sub>2</sub>O errektiboaz baliatzen da (P.M. = 372,16 g.mol<sup>-1</sup>). Errektibo horrek, patroi primarioen baldintzak betetzen ez dituenek, normalizatu behar da. Horretarako ZnO-a erabiltzen da giro amoniakaletan eta adierazlea T Eriokromo-Beltza izaten da.

Ezaguna denez, pH-a kontrolatzea oso garrantzitsua da balorazio konplexumetrikoetan, batez ere, baldintzazko konstanteak pH-arekiko menpekotasuna nabaria dutelako. Gainera, errektzio horietan, protoi-trukaketa eman liteke, adierazlearen jokabidean eragina izanik. Horrek disoluzio indargetzaileen erabilpena bultzatzen du, batetik, pH-a konstante mantentzeko eta aldi berean, balorazioaren ezaugarri kimikoak (ad. baldintzazko konstanteak, baliokidetasun-puntuaren kontzentrazioak, kolore-aldaketa) aurretik ezagunak izateko, eta bestetik, zenbait metal hauspea ez daitezen. Hori dela eta, gehien erabiltzen diren tanpoiak hauexek dira: HNO<sub>3</sub> edo HCl (pH < 1-2), HAc-Ac<sup>-</sup> edo hexametiltetramina (HMTA) (pH 4-6), NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (pH 8-10) eta KOH edo NaOH (pH > 12).

### 11.5. taula. EDTA-ren bidezko zenbait aplikazio ioi metalikoen determinazioetan.

Ioi metalikoa	pH	Adierazlea	Baldintza orokorrak
Al <sup>3+</sup>	2-4	XL	Pb <sup>2+</sup> -aren bidezko atzeranzko balorazioa pH 5ean. Tanpoia HMTA
Ba <sup>2+</sup>	9-12	MTU	Balorazio zuzena amoniako soberakinean
	12	FLU	Balorazio zuzena KOH 0,1 M-tan
Bi <sup>3+</sup>	2-3	MTU / XL / PAR	Balorazio zuzena HNO <sub>3</sub> 0,01 M-tan
Ca <sup>2+</sup>	9-12	MTU	Balorazio zuzena amoniako soberakinean
		MUR / FLU	Balorazio zuzena, KOH 0,01 M-tan
Cd <sup>2+</sup>	5-6	XL / MTU / PAR	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
Co <sup>2+</sup>	5-6	XL / MTU	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
	8	MUR	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia
Cu <sup>2+</sup>	5-6	XL / PAR	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
	8	MUR	Balorazio zuzena. Amoniakozko disoluzio diluitua
Fe <sup>3+</sup>	2-3	TIRON	Balorazio zuzena, HCl-tan edo HNO <sub>3</sub> -tan
Hg <sup>2+</sup>	5-6	XL / MTU	Balorazio zuzena. Klorurozko ioirik gabe
	9-10	T Erio	Zn <sup>2+</sup> -aren bidezko atzeranzko balorazioa. Amoniakozko tanpoia
Mg <sup>2+</sup>	9-10	T Erio / MTU	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia
Mn <sup>2+</sup>	9-10	PAR / T Erio	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia. Azido askorbikoa erredutzizaille gisa
Ni <sup>2+</sup>	5-6	XL	Pb <sup>2+</sup> -aren bidezko atzeranzko balorazioa. Tanpoia HMTA
	8-9	MUR	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia
Pb <sup>2+</sup>	5-6	XL / MTU	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
	9-10	T Erio	Mg <sup>2+</sup> (Zn <sup>2+</sup> )aren bidezko atzeranzko balorazioa. Amoniakozko tanpoia
Zn <sup>2+</sup>	5-6	XL / MTU	Balorazio zuzena. Tanpoia HMTA
	9-10	T Erio	Balorazio zuzena. Amoniakozko tanpoia

XL: Xilenol-laranja; MTU: Metiltimol Urdina; FLU: Fluorexona; T Erio: T Eriokromo Beltza; PAR: 4-(2-piridilazo)-erresortzinola; TIRON: 4,5-dihidroxibentzeno-1,3-disulfonikoa

Metal anitz EDTA-aren bidez balora daitezke pH eta adierazle egokiak erabiltzen badira. Adibide sinpleena, uraren gogortasunaren determinazioa da (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> batez ere). Horretarako, ur-laginak amoniakoz tanponatu ondoren eta T Eriokromo Beltza erabiliz determinatzen da.

Nahiz eta metodoak eta balorazioak sistematizaturik izan, II. taulan ikus daitezkeen modura, aurkitutako sistema bakoitzari bere determinazio-mota berezia aplikatuko zaio zeren eta eragina duten faktoreak ez baitira berdinak izaten baldintza guztietan.

## 12. HAUSPEAKETA-OREKA

12.1. DISOLBAGARRITASUN-BIDERKADURA	
ESTEKIOMETRIKOA ETA TERMODINAMIKOA .....	428
12.1.1. Oinarri termodinamikoa .....	428
12.1.2. Oreka kimikoa .....	431
12.2. DISOLBAGARRITASUNAREN KALKULAKETA GRAFIKOA .....	436
12.3. HAUSPEAKETA ZATIKATUA .....	438
12.4. ERREAKZIO PARALELOEN ONDORIOAK .....	440
12.4.1. Efektu protolitikoak .....	441
12.4.2. Konplexuaren formazioaren efektuak .....	443
12.5. DISOLBAGARRITASUNAREN DIAGRAMA LOGARITMIKOAK .....	447
12.6. NAGUSITASUN-AZALERAREN DIAGRAMAK .....	449
12.7. KATIOIEN ANALISI KUALITATIBOA: KARBONATOAREN MARTXA ANALITIKOA .....	453
12.8. HAUSPEAKETAREN BIDEZKO BALORAZIOAK .....	455
12.8.1. Balorazio-kurba .....	455
12.8.2. Adierazleak .....	462
12.8.3. Mohr metodoa .....	462
12.8.4. Volhard metodoa .....	463
12.8.5. Fajan metodoa .....	464





Aurreko atalean aipaturik dagoenez, hauspeakinen formazioa konplexuen formazioaren kasu berezia kontsidera daiteke. Ezaguna den moduan elektrolito guztiek disolbagarrtasun mugatua dute, batez ere disolbatzaile eta tenperaturaren menpekotasuna erakutsirik, eta beraien arteko zenbait konposatuk oso disolbagarrtasun baxua dute eta formatu orduko hauspeatu egiten dira. Atal honen helburua disoluzioaren barnean sortutako fase solidoaren disolbaketa/hauspeaketa aztertzea izango da zeren eta, fase heterogeneoen agertzeak arazo berriak ekartzen baititu oreka kimikoaren adierazpenak eta berezitasunak ematerakoan. Oreka berri honen aurrean, elektrolitoen jarrera nolabait sailkatzeko, ondoko taula erabilgarri izan liteke. Horretarako, (S) disolbagarrtasunaren balioak ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ -tan) hartu izan dira aldagai gisa:

<b>Izaera</b>	<b>Disolbagarrtasuna (S)</b>
Disolbagarria	> 50 g/L
Nahiko disolbagarria	10 - 50 g/L
Arinki disolbagarria	1 - 10 g/L
Nahiko disolbagaitza	0,01 - 1 g/L
Disolbagaitza	< 0,01 g/L

Nahiz eta oso oreka konplikatu izan, metalen eta anioien arteko konposatuen disolbagarrtasunari buruzko zenbait orokortasun eman daitezke ondokoa ulergarriagoa izateko

- \* Azetato, nitrato, klorato eta perkloratoak disolbagarriak dira,  $\text{KClO}_4$  ezik.
- \* Kloruroak disolbagarriak izaten dira,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{BiOCl}$  eta  $\text{SbOCl}$  izan ezik.  $\text{PbCl}_2$ -a arinki disolbagarria da.
- \* Ioduroak disolbagarriak dira gehien bat,  $\text{AgI}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{BiOI}$  eta  $\text{SbOI}$  izan ezik.  $\text{BiI}_3$  eta  $\text{SnI}_2$  arinki disolbagarriak dira.
- \* Sulfuroak disolbagaitzak dira gehien bat, sodio, potasio eta amonio sulfuroak disolbagarriak direlarik. Bario, estrontzio eta kaltzio sulfuroak arinki disolbagarriak dira.
- \* Sulfato gehienak disolbagarriak dira,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ , eta  $\text{BaSO}_4$  disolbagaitzak direlarik.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$  eta  $\text{CaSO}_4$  arinki disolbagarriak dira.
- \* Karbonato guztiak, sodioarena, potasioarena eta amonioarena izan ezik, disolbagaitzak dira, guztiak giro azidotan birdisolbatzen direlarik.
- \* Oxalatoak eta fosfatoak disolbagaitzak dira, sodio, potasio eta amonioarenak izan ezik.
- \* Ikus daitekeen moduan, sodiozko, potasiozko eta amoniozko gatz guztiak disolbagarriak dira,  $\text{KClO}_4$  izan ezik.

Oreka honen sakontasunean sartuz, disolbagarritasunak elektrolitoen efektu ez-espezifikoen eta espezifikoen menpekotasun nabaria erakusten du. Lehen multzoko zenbait efektu aktibitate-koefizienteen bidez adieraz daitezke -nolabait, edozein desbidazio erantzule bailitzan- baina beste efektuen eragina, egoera kristalinoaren ez-zehaztasunak, hidratazio-egoera, hauspeakinaren adina eta abarren bezelakoak, nola edo hala kontutan izan behar dira gertatzen diren zenbait behaketa azaldu ahal izateko. Azkenik, erreakzio paraleloen efektuak kontutan izateko, aurreko gaietan sartu den Ringbom-en baldintzazko disoluzioen metodoa erabil daiteke hasierako tresna moduan, gainontzeko kasuetan metodo numerikoak ezinbestekoak gertaturik.

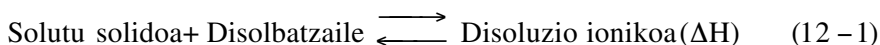
Hauspeakina eratzerakoan,  $\text{AgCl}(s)$ -a adibidez, eta uretan dagoenean, zenbait ioi hauspeakinaren kristal-egituratik alde egin eta disoluziora pasatuko dira, disoluzioan dauden besteak alderantzizko joera izanik. Oreka dinamikoa lortu bezain laster, disoluzioa aseturik dagoela esaten da. Disoluzio asetuetako kontzentrazioa, disolbagarritasuna ( $S$ ) hain zuzen, balio ezaugarri eta konstante da emandako tenperaturarako. Lehen aipatu den moduan,  $S$  hori disoluzioan dagoen beste substantzien kontzentrazio eta izaeraren menpe dago.

## **12.1. DISOLBAGARRITASUN-BIDEREKADURA ESTEKIOMETRIKOA ETA TERMODINAMIKOA**

### **12.1.1. Oinarri termodinamikoa**

Edozein solutu solido uretan disolbatzean bere sare kristalinoa (edo barne-egitura) deuseztatu egiten da kontrako kargadun ioien erakarpen-indarrak gainditu behar direlarik. Hau da, sare-energia gainditu behar da. Disolbatzailea polarra izaten denean ioiak solbatatzen dira (disolbatzailearen molekulaz inguratuz hain zuzen) era desberdinetako elkarrakzioak direla medio (van der Waals, H zubiak etab.) eta gertakizun hau exotermikoa izaten da. Beraz, balantze energetikoak disolbagarritasuna mugatzen du edozein solido disolbatzerakoan.

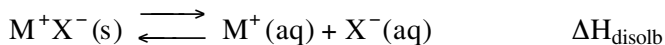
Ondoko prozesuaren balantze energetikoa kontutan izan behar da:



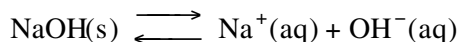
Prozesu honen bero-aldaketari, presio konstantepean, disoluzio-beroa deritzo.

Gehienetan, disoluzio-entalpiaren aldaketak positiboak izan ohi dira, prozesu endotermikoak, eta sustantzia hauen disolbagarritasuna tenperaturarekin handitzen da, termodinamikoki ondoriozta daitekenez. Disoluzio-beroa exotermikoa denean substantzia horiek oso disolbagarriak izan daitezke.

Demagun  $\text{M}^+\text{X}^-(s)$  substantzia solidoa uretan disolbatzen dela. Prozesu orokorra hauxe izango da:

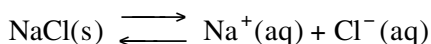


Adibideak:



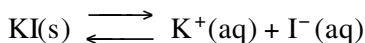
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{disolb}}^0 &= \Delta H_f^0(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^0(\text{OH}^-, \text{aq}) - \Delta H_f^0(\text{NaOH}_s) = \\ &= -240,12 + (-229,99) - (-425,61) = -44,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

prozesu exotermikoa gertaturik.



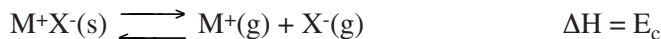
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{disolb}}^0 &= \Delta H_f^0(\text{Na}^+, \text{aq}) + \Delta H_f^0(\text{Cl}^-, \text{aq}) - \Delta H_f^0(\text{NaCl}_s) = \\ &= -240,12 + (-167,16) - (-407,27) = -0,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Kasu honetan ia bero-trukaketarik gabe gertatzen da, disolbagarritasuna beraz, ez da deus aldatuko tenperaturarekin.

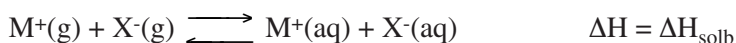


$$\Delta H_{\text{disolb}}^0 = -252,38 + (-55,19) - (-327,90) = 20,33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

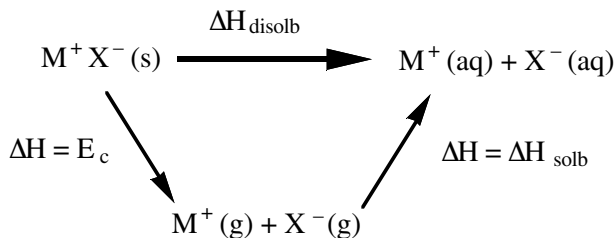
Erakutsi den moduan disolbatze-prozesua exotermikoa, endotermikoa edo buru-trukaketarik gabekoa izan daiteke. Komeni da, hala ere, disolbatze-prozesua bi urratsetan banatzea, Born-Haber deituriko zikloa erabiltzen delarik. Entalpia-aldaketa egoera-funtzioa denez, ez du bidearekiko menpekotasuna. Lehengo urratsean, sare kristalinoa deuseztatu egiten da bertako ioiak gas-egoeran infinituki elkarurrunduta mantenduz. Urrats horretan behar den energia, sare kristalinoarena da.



Bigarren urratsean ioi gaseoso hauek disolbatzailean sartzen dira beronen molekulez solbataturik. Prozesu honen energia solbatazio-energia dei daiteke:



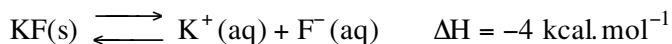
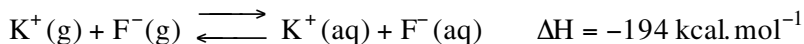
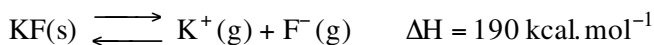
eta zikloa osatuz:



non,

$$\Delta H_{\text{disolb}} = E_c + \Delta H_{\text{solb}} \quad (12 - 2)$$

KF(s)-aren disolbaketa adibide gisa idatz daiteke:



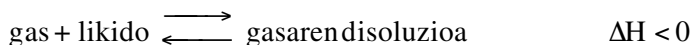
Ikus daitekenez, disolbatzaile eta solutoaren izaerak eragin oso handia du disolbaketaren prozesutan. Sare-energia beti positiboa denez eta solbatazio-energia negatiboa denez, orokortasuna ematea oso zaila suertatzen da.

Arreta berezi eman daiteke solbatazio-energiatz eztabaidatzerakoan. Energia horren adierazpena ondokoa da:

$$\Delta H_{\text{solb}} = \frac{(Z_k e)(Z_a e)}{2r} (1 - 1/\epsilon) \quad (12 - 3)$$

eta kargen biderkaketa beti negatiboa denez gero  $\Delta H_{\text{solb}}$  beti negatiboa izango da. Are gehiago, gero eta negatiboagoa izango da disolbatzailearen konstante dielektrikoa ( $\epsilon$ ) handitzen den heinean. Esate baterako NaCl(s)-a bentzenotan ( $\epsilon \approx 5$ ) disolbagaitza da oso, uretan ostera ( $\epsilon \approx 80$ ) oso disolbagarria. Azkenik, “*antzekoak antzekoa disolbatzen duela*” esaldiak zeresan handia du zeren eta, konposatu polarrak disolbatzaile polarretan disolbagarriagoak baitira.

Edozein gas likidotan disolbatzen denean



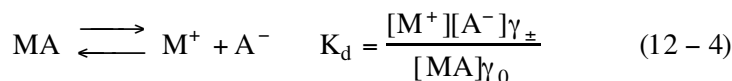
prozesu exotermikoa izan ohi da. Horregatik gasen disolbagarritasuna gutxitu egiten da tenperatura igotzean. Gertaera honen adibide gisa, ur gogorrek batera datorren arazoa aipa daiteke. Ezaguna denez, ur gogorrek  $\text{Ca}^{2+}$  eta  $\text{Mg}^{2+}$  kontzentrazio altua dute eta horrekin batera karbonato ere egoten da. Ur horiek errefrigerazio-prozesuetan erabiltzen direnean berotu ondoren  $\text{CO}_2(\text{g})$  lurrintzen da disoluzioaren pH-a handiturik. Baldintza horietan kaltzio eta magnesio karbonatoak hauspeatu egiten dira hodietan, hodiak eta tutuak butxatuz.

Orain arte komentatutakoa balantze energetikoa izan da, entropiaren eragina nolabait bazterturik. Ezaguna denez, entropiak sistema isolatu batetan espontaneoki gertatzen diren prozesuetan desordena agintzen du. Edozein kristal disolbatzerakoan sare kristalinoan ordenatutako partikula hoiek (ioiak, atomoak edo molekulak) egoera desordenatuago batetara aldatzen dira. Horrela ikusita, entropiak solidoen disolbatze-prozesuari laguntzen diola esan daiteke. Hala ere, aldi berean, gasen egoera aztertzerakoan alderantzizko ondorioa atera daiteke, disoluzio likidoetan dauden gasen egitura, gasa bera baino ordenatuagoa, ustez, baita.

Gainontzeko prozesu kimikoen antzera oreka kimikoa suertatzen da disolbagarritasunaren berezitasun guztiak bertan isladatu behar direlarik.

### 12.1.2. Oreka kimikoa

Orokorrean, MA substantziaren disoziazio-erreakzioa, honelaxe idatz daiteke:



Disoluzioa aseturik badago (eta horrek,  $\text{MA}(\text{s})$  disoluzioarekin batera dagoela adierazi nahi du) disoziazio-konstantea beste era batera adieraz daiteke:



non MA espezie neutroak, konplexu kargagabekoa edota  $(\text{M}^+\text{A}^-)$  bikote ionikoa adierazi nahi duen. Disoluzio aseturik, edozein solutoren  $[\text{MA}]\gamma_0$  magnitudea, konstante da erabilitako disolbatzailean (ura bada, giro eta indar ionikoa ere kontutan izan behar da) eta emandako tenperaturatan. Beraz, (12.4) ekuazioa honelaxe adieraz daiteke:

$$[\text{M}^+][\text{A}^-]\gamma_{\pm} = K_d[\text{MA}]\gamma_0$$

zeina disoluzio asegabetuetan nahiz aseturik aplikatu daitekeen. Ohar daitekeenez,

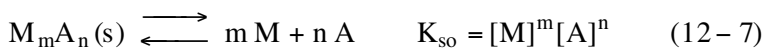
espezie neutroari bere aktibitate-koefizientea itsatsi zaio, zenbait teoriaren arabera, eta ez Debye-Hückel-enak, hori definigarri eta kalkulagarri baita.

Disoluzio asetueterako, [MA]-ren balioari disolbagarritasun intrintsekoa ( $S^\circ$ ) deritzo. Beraz aurreko ekuazioa, disolbagarritasun-biderkadura ( $K_{so}$ ) definitzeko oinarria da:

$$K_{so} = [M^+][A^-]\gamma_{\pm} = K_d S^\circ \quad (12 - 6)$$

non  $\gamma_0$  bat dela suposatu den (egia izateko, hau ez da bat ere egokia zeren eta, konposatu neutroen aktibitate-koefizienteak giro eta indar ionikoaren menpekotasuna baitu). Beste eratako orekarik ez balego, disolbagarritasuna  $[M^+]$  edo  $[A^-]$  izango litzateke horren moduko 1:1 gatz disolbagaitzetarako.

Kasu orokorrean, beraz:



$M_m A_n$  estekiometria duen hauspeakinak, M eta A ioien m eta n mol emango ditu, solidoaren mol bat disolbatzerakoan. Disolbagarritasuna (disolbatu den solidoaren kontzentrazioa) beraz, ioi bakoitzaren kontzentrazioa zati zenbaki estekiometrikoaz adieraz daiteke:

$$S_{(M_m A_n)} = \frac{[M]}{m} = \frac{[A]}{n} \quad (12 - 8)$$

eta ekuazio orokorrean ordezkatur:

$$K_{so} = m^m n^n \left( S_{(M_m A_n)} \right)^{(m+n)}$$

$$S_{(M_m A_n)} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{so}}{m^m n^n}} \quad (12 - 9)$$

Disolbagarritasun intrintsekoak eta disoziazio-konstanteak, soilik analisisetan garrantzia duten konposatuetan kalkulatu dira. Gehienetan  $S^\circ$ -aren eragina arbuigarria dela suposatzen da nahiz eta uretan beti onargarria ez izan. Soilik, MA-ren disoziazioa osorik burutzen denean,  $S^\circ$ -aren arbuiaketa baliagarritzat eman daiteke.

Gatz disolbagaitzen disolbagarritasuna oso baxua izan arren, eragindako indar ionikoa kalkulatu eta kontutan har daiteke. Kasu gehienetan, ordea, beste elektrolito inerteekin edo osagarri hauspeatzaile zein estekatzaileekin batera aurkitzen direla eta, indar ionikoa kontutan hartu behar da eta bere eraginari disolbagarritasunean, gatz-efektua deritzo.

Aktibitatearen eta kontzentrazioaren arteko erlazioa kontutan izanik:

$$\{X\} = [X] \gamma_x$$

disolbagarritasun-biderkadura estekiometrikoa adieraz daiteke:

$$K_{so} = \frac{K_{so}}{\gamma_M^m \gamma_N^n} \quad (12-10)$$

era logaritmikotan eta Debye-Hückel-en legea aplikatuz:

$$\log K_{so} = \log K_{so} + \frac{0,5(mZ + nZ)I^{1/2}}{(1 + I^{1/2})} \quad (12-11)$$

eta ekuazio hori aztertuz, konposatu disolbagaitzen disolbagarritasuna indar ionikoarekiko nola aldatuko den adieraz daiteke.

Lortutako adierazpenekin honako ondorioak atera daitezke:

i) Bietariko edozein ioien kontzentrazioa handitzen den heinean, gero eta txikiagoa izango da beste ioiaren kontzentrazioa. Hemen ioi amankomunaren efektuaz adieraz daiteke.

*Adibidea:* Eman  $Ba^{2+}$ -aren kontzentrazioa:

a) Bario oxalatoaren disoluzio asetuan.

Disoluzioa asetua bada  $[Ba^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]$ , beraz:

$$K_{so} = [Ba^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = [Ba^{2+}]^2 = 10^{-6}$$

$$S = [Ba^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$$

b) Oxalatoan  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$  den disoluzioan

$$K_{so} = [Ba^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = [Ba^{2+}] (0,1 + S) = S (0,1 + S)$$

$$S \ll 0,1 \text{ bada} \rightarrow K_{so} = 0,1 S \rightarrow S = 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$$

ii) Hauspeakina formatuko den ala ez aurrean daiteke, osatzen dituen ioien kontzentrazioak jakinak baldin badira. Ioien kontzentrazio-biderkadura (IKB), disolbagarritasun-biderkadura baino handiagoa bada, hauspeakina agertuko da.

iii) Disolbagarritasun baxua duten konposatuen formazioa, oso metodo egokia da zenbait separazio eta determinaziotarako. Honetaz, hauspeaketa kuantitatiboa defini daiteke separazioa % 99,9-koa betetzen denean. Hots, substantzien kontzentrazioa,  $10^3$  faktorean gutxitzen denean hain zuzen.



*Adibidea:* Zein da gehitu behar den  $\text{BaCl}_2$ -aren disoluzioaren soberakina sulfatoa kuantitatiboki hauspeatzeko, bere kontzentrazioa  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  bada.

$\text{SO}_4^{2-}$ -aren kontzentrazio askea  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -tik  $10^{-6}$ -ra pasatu behar da % 99,9 portzentaian hauspeatu nahi bada, beraz:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{\text{so}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

hori  $\text{Ba}^{2+}$ -ren kontzentrazio askea denez, gehitu behar den kontzentrazio osoa ondokoa izango da:

$$c_{\text{Ba}} = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaSO}_4(\text{s})] = 6,3 \cdot 10^{-4} + (10^{-3} - 10^{-6}) = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

iv) Disolbagarritasun-biderkaduratik, substantzien disolbagarritasuna kalkula daiteke.

v) Debye-Hückel-en adierazpena onartuz, konposatu disolbagaitzak disolbagarritasuna handiagotu egiten du indar ionikoa handitzen den neurrian.

*Adibidea.* Kaltzio fluoruroa era ionikoan disolbatzen dela onartu ondoren eta  $\text{CaF}_2$ -zko disoluzio asetuak duen  $\text{Ca}^{2+}$ -aren kontzentrazioa  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ -koa dela jakinez gero, kalkulatu:

a)  $\text{CaF}_2$ -aren disolbagarritasuna  $\text{NaClO}_4$ -tan  $0,1 \text{ M}$  den disoluzioan.

b)  $\text{CaF}_2$ -aren disolbagarritasuna  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ -tan  $0,03 \text{ M}$  den disoluzioan.

Horretarako, Debye-Hückel-en legearen parametroak  $A = 0,511$  eta  $B \cdot a = 1$  direla erabili daitezke.

Besterik ez dagoenez, kaltzio fluoruroaren disolbagarritasun-biderkadura termodinamikoa kalkulatu behar da. Horretarako ondoko adierazpenarekin baliatuko da:

$$K_{\text{so}} = \{\text{F}^{-}\}^2 \{\text{Ca}^{2+}\} = [\text{F}^{-}]^2 [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{F}^{-}}^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$$

Espezie bakoitzaren aktibitate-koefizientea kalkulatu ahal izateko disoluzioaren indar ionikoa ondoko adierazpenarekin kalkulatu da:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([\text{Ca}^{2+}] \cdot 4 + [\text{F}^{-}])$$

eta kaltzioaren kontzentrazioa ezaguna denez gero, disolbatu den fluoruroaren bikoitza izango da, beraz:

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 10^{-4} \cdot 4 + 4 \cdot 10^{-4}) = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

eta Debye-Hückel-en lege hedatua erabili ondoren:

$$-\log\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,511 \cdot 2^2 \sqrt{6 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{6 \cdot 10^{-4}}} = 4,887 \cdot 10^{-2}$$

$$-\log\gamma_{\text{F}^-} = \frac{0,511 \cdot 1^2 \sqrt{6 \cdot 10^{-4}}}{1 + \sqrt{6 \cdot 10^{-4}}} = 1,221 \cdot 10^{-2}$$

disolbagarritasun-biderkadura termodinamikoa kalkulatu da:

$$\mathbf{K}_{\text{so}} = [\text{F}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{F}^-}^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = (4 \cdot 10^{-4})^2 \cdot (2 \cdot 10^{-4}) \cdot (0,972)^2 \cdot (0,893) = 2,70 \cdot 10^{-11}$$

a) Baldintza horietan disoluzioaren indar ionikoa, dagoen elektrolitoak finkatuko du, gainontzeko espezieen eragina guztiz arbuigarria baita. Beraz:

$$-\log\gamma_{\text{F}^-} = \frac{0,511 \cdot 1^2 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,123$$

$$-\log\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0,511 \cdot 2^2 \sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,491$$

eta disolbagarritasuna

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{F}^-]}{2} = \left( \frac{\mathbf{K}_{\text{so}}}{2^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{F}^-}^2} \right)^{1/3} = \left( \frac{2,7010^{-11}}{4(0,323)(0,753)^2} \right)^{1/3} = 3,3210^{-4} \text{M}$$

Ohar daitekeenez, indar ionikoa handitu ondoren hauspeakinaren disolbagarritasuna ere handiagoa izan da.

b) Bigarren disoluzioan erabiliko den adierazpena ondoko hauxe da:

$$\mathbf{K}_{\text{so}} = [\text{F}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{F}^-}^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = (2S)^2 (0,03 + S) \gamma_{\text{F}^-}^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$$

Lehen bezela, indar ionikoa kaltzio perkloratoak finkaturikoa bada eta gatzaren disolbagarritasuna 0,03 M baino askoz baxuagoa bada, lor daitekeen balioa hauxe da:

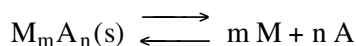
$$I = \frac{1}{2} (0,03 \cdot 4 + 0,032) = 0,09 \text{M}$$

$$-\log\gamma_{\text{F}^-} = 0,118 \text{ eta } -\log\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,472$$

$$S = \left( \frac{2,70 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot (0,03)(0,337)(0,762)^2} \right)^{1/3} = 3,38 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

## 12.2. DISOLBAGARRITASUNAREN KALKULAKETA GRAFIKOA

Azido-base edo konplexuen formazioan aztertu den modura, adierazitako metodo grafikoak aplika daitezke; hala nola, ondoko erreakzio orokorra eredu moduan hartuz gero:



Hautatu behar da aldagai-nagusi modura errepresentatuko den espeziea.

\*  $\log c = f(pA)$  delakoaren errepresentazioa burutu nahi baldin bada,  $pA$  izango da aldagai nagusia.

$$\log [A] = -pA$$

Disoluzioan espezie solidoa baldin badago, disolbagarritasun-biderkadura beteko da:

$$K_{so} = [M]^m [A]^n \rightarrow \log[M] = \frac{n}{m} pA - \frac{1}{m} pK_{so} \quad (12-12)$$

Sistemaren puntua delakoa  $\log [M] = 0$  denean kalkulatu da, beraz:

$$pA = \frac{1}{n} pK_{so} \quad (12-13)$$

(0,  $1/n pK_{so}$ ) izango da sistemaren puntua delakoa.

\*  $\log c = f(pM)$  delakoaren errepresentazioan,  $pM$  izango da aldagai nagusia, beraz:

$$\log[M] = -pM \rightarrow \log[A] = \frac{m}{n} pM - \frac{1}{n} pK_{so} \quad (12-14)$$

eta sistemaren puntua (0,  $1/m pK_{so}$ ).

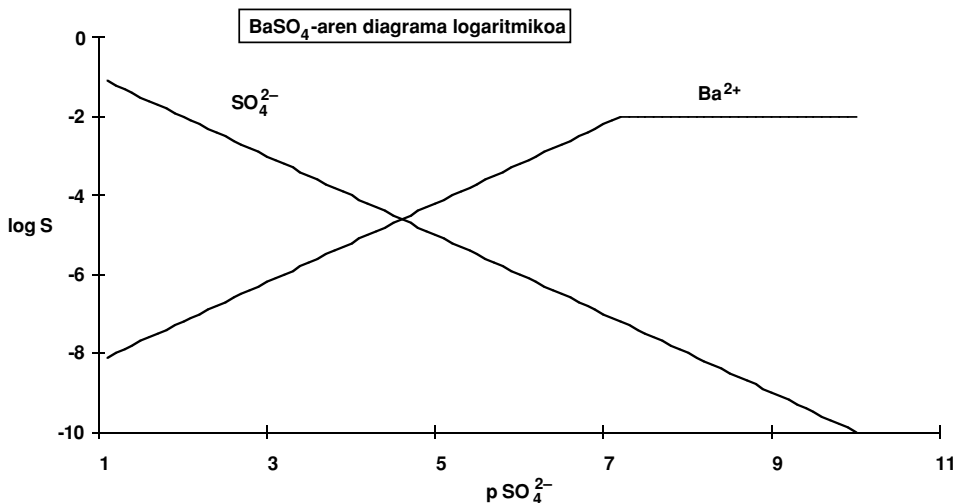
*Adibidea:*  $BaSO_4$ -aren diagrama logaritmikoa ( $pK_{so} = 10,0$ )

Tarte osoan, disolbagarritasun-konstantea betetzen dela suposatuko da, beti solidoa agertuko baita disoluzioan. Solidoen egoera estandarra kontutan hartuz, solidoi dagokion zuzena  $\log [ ] = 0$  puntutik pasatu eta aldagai nagusiaren paraleloa den lerroaz errepresenta daiteke (definizioz, solidoen aktibitatea 1 dela eta).

Grafika horren bidez,  $BaSO_4$ -aren disolbagarritasuna ur-purutan kalkulatu nahi bada:

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S$$

beraz, bi zuzen horiek gurutzatzen diren puntuan agertuko da.

12.1. irudia.  $\text{BaSO}_4(\text{s})$  sistemaren diagrama logaritmikoa.

Sulfatoaren disolbagarritasuna,  $\text{BaCl}_2$ -tan  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  den disoluzioan kalkulatu nahi bada:

$$S = [\text{SO}_4^{2-}] ; S + 10^{-3} = [\text{Ba}^{2+}]$$

S arbuigarria bada  $10^{-3}$ -arekin konparaturik,  $[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  izango da. Grafikoki orduan,  $\text{pBa} = 3$  den puntuan,  $\text{SO}_4^{2-}$ -ren zuzenari dagokion puntuan kalkula daiteke S-aren balioa.

Oraingoan, ioien kontzentrazio askearen aldaketa aztertuko da ioi bietariko baten kontzentrazio osoa ezaguna bada eta bestearena aldakorra denean.

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Lehen kalkulatu diren ekuazioak baliagarriak izango dira hauspeakina dagoenenan beraz,  $\text{SO}_4^{2-}$ -a, zein kontzentraziotan hauspeatzen hasiko den kalkulatu behar da.

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \rightarrow \text{pBa} = 8$$

beraz,  $\text{pBa} > 8$  denean,  $\text{SO}_4^{2-}$ -aren zuzena, ardatz nagusiaren zuzen paraleloa izango da.

Hauspeakinaren estekiometria 1:1 ez bada, kalkulaketa grafikoak konplikatuagoak izan daitezke.

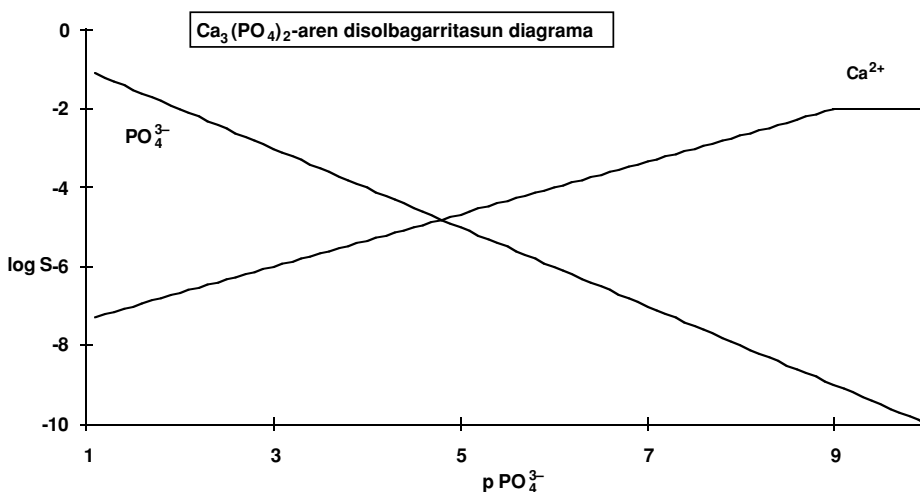
Adibidez,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . ( $\text{pK}_{\text{so}} = 24,0$ )  
 $\log [ ] = \text{pPO}_4^{3-}$  eta sistemaren puntua (0, 12).

$$\log K_{so} = 3 \log Ca^{2+} + 2 \log PO_4^{3-} \rightarrow \log Ca^{2+} = \frac{2}{3} pPO_4^{3-} - \frac{1}{3} pK_{so} \quad (12-15)$$

eta erreakzio paralelorik ez badago:  $S = \frac{[Ca^{2+}]}{3} = \frac{[PO_4^{3-}]}{2}$  beraz:

$$\log S = \log Ca^{2+} - 0,47 = \log PO_4^{3-} - 0,30$$

zuzen horiek errepresentatuz, gurutzatzen diren puntuan  $\log S$  kalkula daiteke.



12.2. irudia. Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sistemaren diagrama logaritmikoa.

Eta gatz horren disolbagarritasuna, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-tan 10<sup>-2</sup> mol.dm<sup>-3</sup> denean kalkulatu nahi bada:  $[PO_4^{3-}] = (10^{-2} + S) \cdot 2 = 10^{-2}$  mol.dm<sup>-3</sup> →  $pPO_4^{3-} = 2$  dagokion puntuari izango da  $\log S$ -aren balioa.

### 12.3. HAUSPEAKETA ZATIKATUA

Edozein disoluziotan dauden bi edo ioi gehiagoren separazioa, osagai hauspeatzaileak erabiliz bete daiteke konposatu disolbalgaitz desberdinak lortu ondoren. Honetaz azalduko dena adibide batekin baliatuko da.

Adibidea: Ag<sup>+</sup>-aren bidezko Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> eta CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anioien separazio kuantitatiboa aztertu nahi da.

Datuak:

$$pK_{soAgCl} = 9,5$$

$$pK_{soAgBr} = 12,0$$

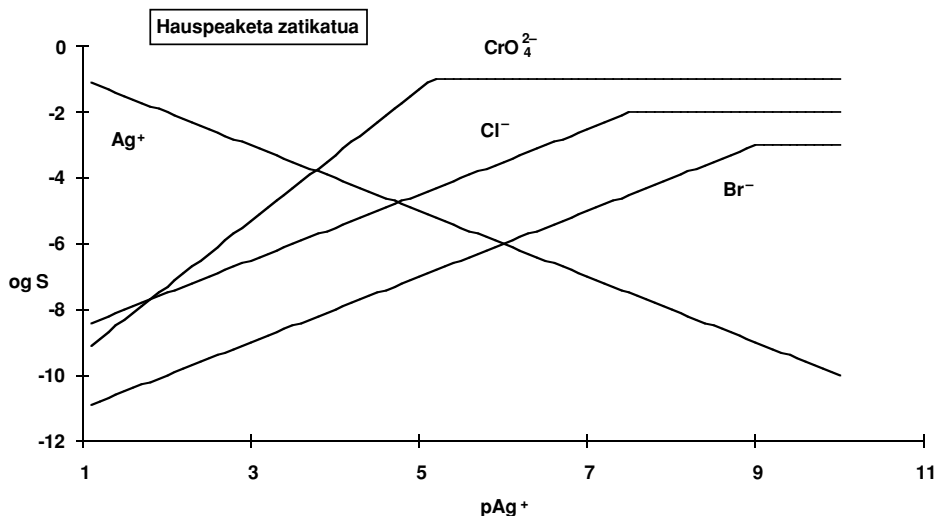
$$pK_{soAg_2CrO_4} = 11,3$$

$$c_{Cl^-} = 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$c_{Br^-} = 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$c_{CrO_4^{2-}} = 10^{-1} \text{ mol.dm}^{-3}$$

Separazio kuantitatiboa lortu ahal izateko, separatu nahi den ioiaren % 99,9-a hauspeatu behar da gainontzeko ioien hauspeketa hasi baino lehen. Jarritako portzentaia guztiz arbitrarioa izan da baina maila egokia izaten da edozein separazio analitiko lortzeko.



12.3. irudia.  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  eta  $\text{Cl}^-$ -aren separazioa  $\text{Ag}^+$ -aren bidez.

Kalkulaketa numerikoak egin baino lehen oso lagungarri izaten da diagrama logaritmikoa eratzea, horrela, behinik behin, zein ordenatan hauspeatzen diren jakin ahal izango da, separazio-mailak kuantitatiboak diren ala ez berehala jabeturik.

Aipaturiko diagrama horiek aurretik azaldu direnetarikoak dira, kontzentrazio osoak kontutan izanik.

Diagrama logaritmikoa ikusirik, ondoko ordena islada daiteke:  $\text{Br}^-$  -  $\text{Cl}^-$  -  $\text{CrO}_4^{2-}$ , beraz separazio-mailak kalkula daitezke:

\*  $\text{Cl}^-$ -a hauspeatzen hasi denerako hauspeatu den  $\text{Br}^-$ -aren kontzentrazioaren portzentaia:

$$\frac{10^{-3} - 10^{-4,5}}{10^{-3}} \cdot 100 = \%96,84 < \%99,9$$

beraz, separazio hori ez da kuantitatiboa (erabakitako irizpidearen arabera).

\*  $\text{CrO}_4^{2-}$ -a hauspeatzen hasi denerako, hauspeatu den  $\text{Br}^-$  eta  $\text{Cl}^-$ -aren kontzentrazioen portzentaia:

$$\text{Cl}^- \quad \frac{10^{-2} - 10^{-4,4}}{10^{-2}} \cdot 100 = \%99,60 < \%99,9$$

$$\text{Br}^- \quad \frac{10^{-3} - 10^{-6,9}}{10^{-3}} \cdot 100 = \%99,99 > \%99,9$$

beraz, proposatutako baldintzetan soilik  $\text{Br}^-$ -a eta  $\text{CrO}_4^{2-}$ -aren arteko separazioa kuantitatiboa da.

#### 12.4. ERREAKZIO PARALELOEN ONDORIOAK

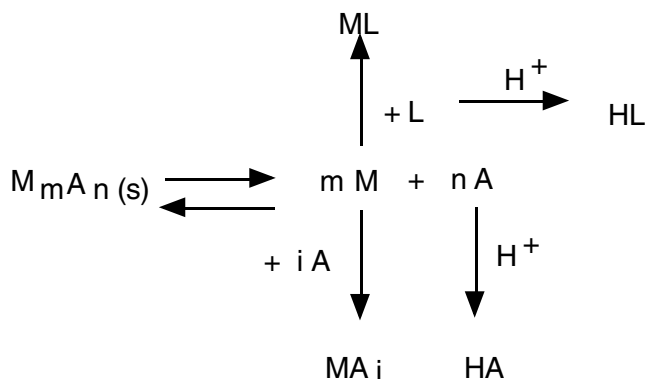
Erreakzio paraleloen efektuak oso adierazgarriak izaten dira hauspeaketa-orekan. Edozein konposatu disolbagaitzen disolbagarritasunak, gerta litezkeen erreakzioen menpekotasuna izaten du eta horren eragina kontutan hartzeko modu egokiena, erreakzio paralelo guztien  $\alpha$ -koefizienteak erabiltzea da; hala nola:

$$K'_{\text{soM}_m\text{A}_n} = [\text{M}']^m [\text{A}']^n = [\text{M}]^m [\text{A}]^n \alpha_{\text{M}}^m \alpha_{\text{A}}^n \quad (12-16)$$

eta era logaritmikoan adierazirik:

$$pK'_{\text{soM}_m\text{A}_n} = pK_{\text{soM}_m\text{A}_n} - m \log \alpha_{\text{M}} - n \log \alpha_{\text{A}} \quad (12-17)$$

Ikus daitekeenez erreakzio paralelo horiek, disolbagarritasun baxua duten konposatuen disolbagarritasuna handitzen dute. Erreakzio horiek era anitzekoak izan daitezke: ioi metalikoen hidroxokonplexuen formazioa, estekatzaile edo hauspeatzailearen protonazioa, A-rekin (hauspeatzailearekin) formatutako konplexuak eta abar. Hori dela eta, orekaren ezaugarriak kalkulatzeko ( $\rightarrow$  espezie guztien kontzentrazioa edo distribuzioa hain zuzen) masa-balantzeen ebazpenean datza, horretarako erabiltzen diren prozedurak, gehien bat iteratiboak izanik.



Beste eratako erreakzioak, erreodoxak dira bai anioiak edo katioiak oxidazio-egoeraz alda daitezkeenean.

Aurreko irudiak isladatzen duen moduan, horrenbeste erreakzio desberdin gertatu ondoren, orekaren kalkulaketak lar konplikatu dira. Horren aurrean ezin da esan prozedura bakarra dagoenik espezie guztien kontzentrazioa kalkulatzeko baina, nolabait esanda, hasierako suposaketak hartzen dira (gehienetan benetakoak

direnak, geroago frogatu behar izan arren) eta horiekin baliatuz espezie guztien kontzentrazioak kalkula daitezke (gehien bat, disolbagarritasuna, pH-a eta abar). Balio berri hauekin hasierako suposaketak frogatzen dira eta betetzen ez baldin badira lortutako emaitzak suposaketa berriaren oinarri bilakatu egiten dira, prozedura errepikaturik. Iterazio bakoitzaren emaitzak aurrekoarekin konparatuz, baliagarritzat izateko puntua emango du. Horretarako bi iterazio jarraien arteko bariazio minimoa (edo hobekuntza) aukeratu behar da (gehienetan bariazioa % 0,1 edo % 1 bitartean gertatzen denean hartu egiten da). Hori gertatu bezain laster iterazio-prozedurari amaiera eman behar zaio, azken emaitzak onargarriak direlarik.

Ondoren gertatzen diren kasurik ohizkoenak tratatuko dira orokorrean:

### 12.4.1. Efektu protolitikoak

Bai ioi metalikoaren hidroxokonplexuak direla eta edo baita anioien protolizazioa gertatzean, pH-a oso aldagai eraginkorra izaten da disolbagarritasunaren kalkulaketan. Kasu batean edo bestean erreazio-paraleloren koefizientea kalkula daiteke:

$$\alpha_{M(OH^-)} = 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_1[OH^-]^2 + \dots + \beta_n[OH^-]^n \quad (12-18)$$

$$\alpha_{A(H^+)} = 1 + \frac{h}{K_{an}} + \frac{h^2}{K_{an}K_{an-1}} + \dots + \frac{h^n}{K_{an}K_{an-1} \dots K_{a1}} \quad (12-19)$$

eta pH-aren balioa ezaguna bada ez legoke arazorik disolbagarritasuna kalkulatu ahal izateko.

$$S = {}^{(m+n)}\sqrt{\frac{K'_{so}}{m^m n^n}} = {}^{(m+n)}\sqrt{\frac{K_{so} \alpha_{M(OH^-)}^m \alpha_{A(H^+)}^m}{m^m n^n}} \quad (12-20)$$

Kasurik konplikatuena, pH-a ezezaguna denean gertatzen da. Kasu horretan hasierako pH-aren balioa eman behar da. Hasierako balio hori aukerak zuhurtasuna behar du. Demagun, adibidez, konposatu solidoa, oso disolbagaitza dena, beraz disoluzioan gerta daitekeen metalaren zein anioiaren kontzentrazio osoa oso baxua izango da, oreka protolitikoetan parte hartzen den kopurua baxuegia delarik. Hori dela eta, disoluzioaren pH-a ez da solidoaren disolbagarritasunaren menpean, beraz disolbatzailearena (urarena) izango da, eta hasierako balio moduan pH = 7 dela har daiteke. Beste suposaketa bat erreazio paraleloak ikusita nabari daiteke zeren eta, erreazio horiek joera baxua baldin badute  $\alpha = 1$  direla har zitezkeen hasierako hurbilketa moduan. Nahiz aukera bata edo bestea hartu, disolbagarritasuna kalkula daiteke, ( $S_1$ ) alegia, lehen iterazioaren balioa baita.



Balio horrekin baliatuz eta masa-balantzeren ekuazioak erabiliz, pH-a edota  $\alpha$ -ren balio egokiagoak birkalkula daitezke, hasierako balioarekin konparaturik. Desberdintasuna nabaria bada  $S_2$  kalkulatu beharko da prozedurak beste iterazio jaso behar duelarik.

*Adibidea.* Kalkulatu  $\text{BaCO}_3(\text{s})$  disolbagarritasuna ur purutan.

Sistema honi dagozkion erreakzio paraleloen formazio-konstanteak hauexek dira:

$$\begin{array}{ll} \text{H}^+/\text{CO}_3^{2-}: pK_{a1} = 6,3 & \log \beta_{\text{Ba(OH)}} = 0,7 \\ & pK_{so} = 7,6 \\ pK_{a2} = 10,1 & \end{array}$$

Ur purutango disolbagarritasuna kalkulatzeko pHa kalkulatu behar da lehendabiziz eta horretarako iterazioak burutu behar dira ezinbestez. Hala ere, sistema honen diagrama logaritmikoa izatea oso komenigarria da.

\* Nonbaitetik hasteko  $\alpha = 1$  dela hartuko da, beraz:

$$K_{so} = S^2 \quad \text{beraz} \quad S = 10^{-3,8} \text{ M} = 1,585 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

eta balio horrekin, masa-balantzeen ekuazioak ebaz daitezke pH-a kalkulatzeko.

$$\begin{array}{l} c_{\text{Ba(II)}} = 10^{-3,8} = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{Ba(OH)}^+] \\ c_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-3,8} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \\ c_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] - [\text{Ba(OH)}^+] = 0 \end{array}$$

Protoi-balantzea berridatziz:

$$[\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] + [\text{Ba(OH)}^+]$$

eta hurbilketak egin ondoren:

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-]$$

beraz, disoluzioaren pH-a karbonatoarena izaten da, baina ezin da grafikoki kalkulatu zeren eta, indeterminazio-tartean baita. Numerikoki ebaztu ondoren lortutako pH-a hauxe da:

$$\text{pH} = 9,96$$

\* Oraingoan  $\alpha$  biak kalkula daitezke:

$$\begin{array}{l} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = 1 + (K_{a2})^{-1} [\text{H}^+] + (K_{a1} \cdot K_{a2})^{-1} [\text{H}^+]^2 = 2,38 \\ \alpha_{\text{Ba(OH)}} = 1 + \beta_1 [\text{OH}^-] = 1 \end{array}$$

eta disolbagarritasun berria birkalkula daiteke:

$$K'_{so} = K_{so} \alpha_{\text{CO}_3^{2-(\text{H}+)}} = 10^{-7,6} 2,38 = S^2$$

$$S = 2,445 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Aurreko emaitzarekin konparatu ondoren, gertaturiko hobakuntza oso adierazgarria dela kontura daiteke, beste iterazio bat beharrezkoa izanik.

$$\frac{2,445 \cdot 10^{-4} - 1,585 \cdot 10^{-4}}{2,445 \cdot 10^{-4}} \cdot 100 = \% 35,17$$

\* Hurrengo iterazioetan lortutako emaitzak honako hauek dira:

$$\text{pH} = 10,09 ; S = 2,254 \cdot 10^{-4} \text{ M} (\% 7,8)$$

$$\text{pH} = 10,06 ; S = 2,294 \cdot 10^{-4} \text{ M} (\% 1,77)$$

$$\text{pH} = 10,07 ; S = 2,280 \cdot 10^{-4} \text{ M} (\% 0,61\% < \% 1)$$

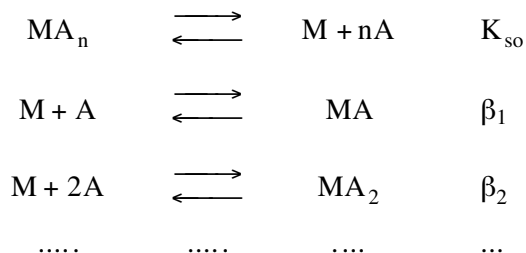
beraz azken iterazioaren emaitza da kalkulatu nahi dena.

#### 12.4.2. Konplexuen formazioaren efektuak

Kasu honetan arazoa bihurriagoa izaten da, batez ere, beste osagaiaren erreakzioak kontutan izan behar baitira. Hala ere, bi kasu desberdin kontsidera daitezke: hauspeatzaileak konplexuak ematen dituenean eta beste edozein estekatzailek konplexuak eratzen dituenean.

a) Hauspeatzailearekin osatutako konplexuak.

Zenbaitetan, hauspeatzailearen kontzentrazioa aldatzerakoan, disolbagarritasunak minimoa erakusten du eta balio hori gainditu ondoren, nahiz eta hauspeatzailearen kontzentrazioa handitu, disolbagarritasuna ere handiagotu egiten da. Horren azalpena konplexuen formazioaren bidez egiten da.



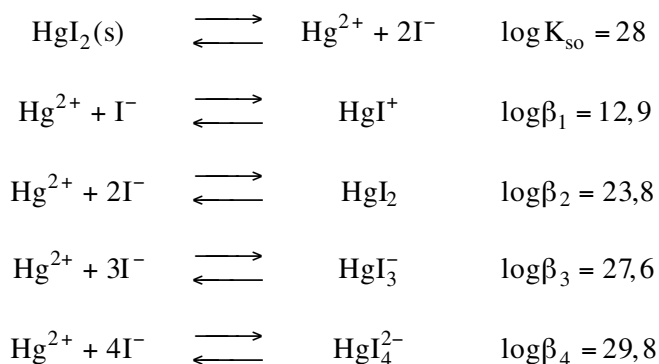
$$K'_{so} = [\text{M}][\text{A}]^n = [\text{M}][\text{A}]^n \alpha_{\text{M(A)}} = K_{so} \alpha_{\text{M(A)}} \quad (12-21)$$

A hauspeatzailearen kontzentrazio askea ezaguna bada, erreakzio paraleloaren koefizientea kalkula daiteke, eta masa-balantzeen ekuazioez baliatuz espezie guztiena ere. Kontzentrazio askea ez bada ezaguna  $c_A$  ordea bai, disolbagarritasuna kalkulatzeko,  $[A] = c_A$  lehen hurbilketa modura planteatu daitekelarik soilik  $c_A \gg S$  denean. Hurbilketa hori frogatzeko disolbagarritasuna kalkulatu behar da:

$$S_1 = \frac{K_{so} \alpha_{M(A)}}{c_A^n} \quad (12-22)$$

eta balio horren arabera kalkulaketak berriz idatz daitezke.

Adibidea. Kalkulatu zenbatekoa izan behar da  $I^-$ -aren kontzentrazio askea  $Hg^{2+}$ -a hauspeatzeko eta zenbatekoa berdisolbatzeko,  $c_{Hg^{2+}} = 0,01$  M dela jakinez.  $Hg^{2+}$ -ak eta  $I^-$ -ak lau konplexu eratzen dituzte  $HgI_2(s)$ -az gain. Beraien formazio-konstanteak hauek dira:



Adibide hau grafikoki buru daiteke hurrengo atalean  $Ag^+/Cl^-$  sistema kimikoa azaldu den bezelaxe, baina oraingoan kalkulaketa guztiz numerikoa burutuko da. Lehenbiziz, fase solidoa ( $HgI_2(s)$ ) sortu aurretik, lehen bi konplexu sortu direla kontutan hartu behar da, gainontzeko biak erabat arbuigarri direlarik. Ioduroaren kontzentrazioa handituz fase solido hori birdisolbatuko da eta baldintza horretan, ordea, konplexu eraginkorrenak azken biak izango dira. Hori dela eta, hauspeaketaren hasiera eta birdisolbaketaren bukaera ondoko adierazpenaren bidez kalkula daiteke:

$$K'_{so} = [Hg^{2+}] = K_{so} \cdot \alpha_{Hg^{2+}(I^-)}$$

baina  $\alpha_{Hg^{2+}(I^-)}$  gaian aurrean aipatu diren bi baldintzak sartu direlarik:

\* Hauspeatze-baldintza:

$$K_{so}' = [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = K_{so} \cdot \alpha_{\text{Hg}^{2+}(\text{I}^-)} = K_{so} (1 + \beta_1 [\text{I}^-] + \beta_2 [\text{I}^-]^2)$$

$$10^{-2} [\text{I}^-]^2 = 10^{-28} (1 + 10^{12,9} [\text{I}^-] + 10^{23,8} [\text{I}^-]^2)$$

$$[\text{I}^-] = 1,48 \cdot 10^{-13} \text{ M} \quad \text{pI} = 12,83$$

\* Birdisolbatze-baldintza:

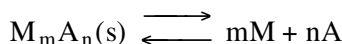
$$K_{so}' = [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = K_{so} \cdot \alpha_{\text{Hg}^{2+}(\text{I}^-)} = K_{so} (1 + \beta_1 [\text{I}^-] + \beta_2 [\text{I}^-]^2 + \beta_3 [\text{I}^-]^3 + \beta_4 [\text{I}^-]^4)$$

$$[\text{I}^-] = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{pI} = 1,90$$

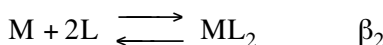
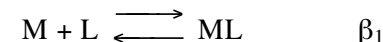
Geroago garatuko den metodo grafikoa aplikatuz erabilitako hurbilketak froga daitezke begi bistan.

b) Hauspeatzailea ez den estekatzaileekin osatutako konplexuak.

Erreakzio orokorrean:



baina ioi metalikoak, ondoko konplexuak ematen baditu L estekatzailearekin:



.....

hauspeakinaren disolbagarritasuna handituko da. Kasu honetan, tratamendu numerikoa aurrekoaren antzekoa da:

$$K_{so}' = [\text{M}'] [\text{A}']^n = [\text{M}]^m [\text{A}]^n \alpha_{\text{M}(\text{L})}^m \quad (12-24)$$

eta bertatik disolbagarritasuna kalkula daiteke:

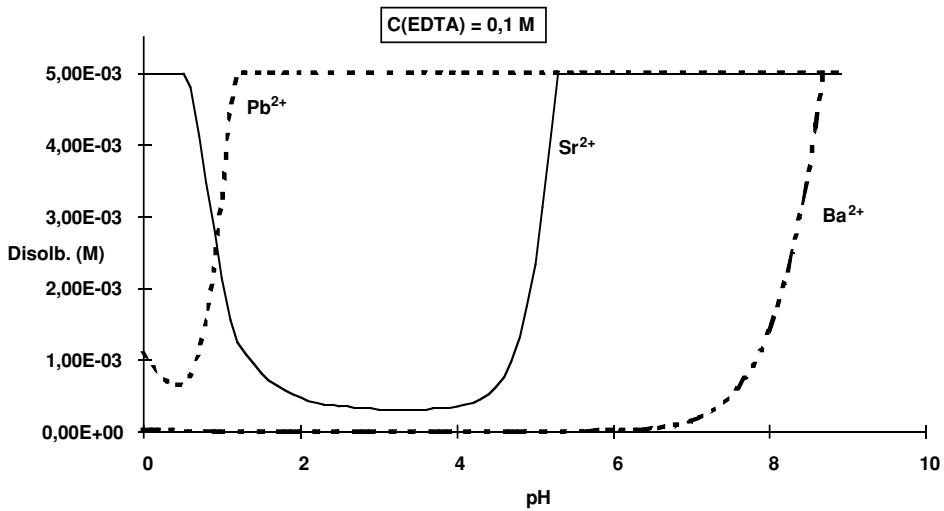
$$S_{(\text{M}_m \text{A}_n)} = {}^{(m+n)} \sqrt{\frac{K_{so}'}{m^m n^n}} = {}^{(m+n)} \sqrt{\frac{K_{so} \alpha_{\text{M}(\text{OH}^-, \text{L})}^m \alpha_{\text{A}(\text{H}^+)}^n}{m^m n^n}} \quad (12-25)$$

pH-aren eragina baztertu ondoren, [L] ezaguna bada,  $\alpha_{\text{M}(\text{L})}$  eta S zuzenean kalkula daitezke baina estekatzailearen kontzentrazio askea ezezaguna bada, soilik  $c_L$  ezaguna izanik, bere masa-balantzea idatzi behar da, L-ak izan ditzakeen erreakzio paralelo guztiak kontutan izanik.

$$c_L = [L] + [ML] + 2 [ML_2] + \dots + n [ML_n] + [HL] + \dots + [H_nL] \quad (12-26)$$

Bertatik lehen konparazioak eta hurbilketak pentsa daitezke, iterazio-prozedura errazteko asmoz.

Konplexuen bidezko hauspeakinen birdisolbaketa askotan erabilitako prozedura izaten da. Adibidez, Pb(II), Sr(II) eta Ba(II) sulfatoak selektiboki birdisolbatzeko EDTA erabiltzen da beraien identifikazioa egin ahal izateko. Sistema kimiko horretan sulfato horien pH-arekiko disolbagarritasunak honako adierazpen grafikoa du:



12.4. irudia.  $PbSO_4(s)$ ,  $SrSO_4(s)$  eta  $BaSO_4(s)$  pH-arekiko disolbagarritasuna,  $c_{EDTA} = 0,1 \text{ M}$  eta  $c_M = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  direlarik

Sistema horri dagokion  $PbSO_4(s)$ -aren disolbagarritasuna (S) kalkulatu nahi bada  $pH = 3$  eta  $c_{EDTA} = 0,1 \text{ M}$  denean, ondoko prozedura segitu beharko litzateke:

Lehendabiziz baldintzazko disolbagarritasunaren adierazpena idatzi

$$K_{so}' = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]' = K_{so} \cdot \alpha_{Pb^{2+}(OH^-, Y)} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}(H^+)} = S^2$$

eta erreazio paraleloen koefiziente bakoitza kalkulatu:

$$\alpha_{SO_4^{2-}(H^+)} = 1 + [H^+] / K_{a1} = 1 + 10^{-3} / 10^{-1,8}$$

$$\alpha_{Pb^{2+}(OH^-, Y)} = 1 + \beta_1^{OH} [OH^-] + \beta_2^{OH} [OH^-]^2 + \beta_3^{OH} [OH^-]^3 + \beta_1^Y [Y] + \beta_1^Y \cdot K_{PbHY}^H [Y][H^+]$$

bigarren ekuazioan  $[OH^-]$  eta  $[H^+]$  ezagunak diren bitartean,  $[Y]$  ez da ezaguna beraz  $Pb^{2+}$  eta EDTA-ren masa-balantzeak idatzi behar dira:

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbY}] + [\text{PbHY}] + [\text{Pb(OH)}_i] \approx [\text{PbY}] + [\text{PbHY}] = S$$

$$c_Y = [Y] + [H_i Y] + [\text{PbY}] + [\text{PbHY}] = [Y] \cdot \alpha_{Y(\text{H}^+)} + S$$

Berunari dagokionez, baldintza horietan (pH=3) hidroxokonplexuak arbuigarri direla suposatu da eta batez ere konplexu moduan dagoela onartu da. EDTA-ren kasuan, bestalde, espezie protolitikoen eta espezie metalikoen arteko bereizketa egin da, lehenengoa ezaguna izanik eta bigarrena kalkulatu nahi den disolbagarritasuna izanik hain zuzen. Horrenbestez, bigarren adierazpenetik [Y] kalkula daiteke:

$$[Y] = \frac{c_Y - S}{\alpha_{Y(\text{H}^+)}}$$

eta adierazpen hori aurreko  $\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{OH}^-, Y)}$  adierazpenera eraman eta guztiak  $K_{\text{so}^-}$ -aren ekuazioan ordezkatzuz:

$$K_{\text{so}^-} \cdot \left( 1 + \beta_i^{\text{OH}} [\text{OH}^-]^i + \beta_1^Y \frac{c_Y - S}{\alpha_{Y(\text{H}^+)}} + \beta_1^Y \cdot K_{\text{PbHY}}^H \frac{c_Y - S}{\alpha_{Y(\text{H}^+)}} [\text{H}^+] \right) \cdot \alpha_{\text{SO}_4^{-2}(\text{H}^+)} = S^2$$

Idatzitako ekuazioan dena ezaguna da S ezik eta hori kalkulatzeko bigarren mailako ekuazioa ebaztu behar da.

$$S = 9,99 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

beraz ia EDTA-ren kopurua beste disolba daiteke.

## 12.5. DISOLBAGARRITASUNAREN DIAGRAMA LOGARITMIKOAK

Honetaz, aurretik oharpen laburra emanik badago ere, oraingoan espezie guztien kontzentrazioa (edo bere logaritmoa),  $-\log[A]$ -rekiko aldaketa aztertuko da grafikoki. Beraz, definizioaren arabera pA aldagai nagusia da.

$$\log [ ] = f(\text{pA})$$

Hau egiteko,  $MA_n$ -aren disoluzioa asetua dagoela suposatu behar da ( $\rightarrow MA_n$ -aren hauspeakina dagoela hain zuzen, bestela konplexu-formazioaren orekan erabil litezkeen diagramak egin beharko lirateke).

$$\log [A] = -pA$$

$$\log [M] = n pA - pK_{so}$$

$$\begin{aligned} \log [MA] &= \log \beta_1 + \log [M] + \log [A] = \log \beta_1 + n pA - pK_{so} - pA = \\ &= \log \beta_1 + (n-1) pA - pK_{so} \end{aligned}$$

$$\log [MA_2] = \log \beta_2 + \log [M] + 2 \log [A] = \log \beta_2 + (n - 2) pA - pK_{so}$$

$$\log [MA_i] = \log \beta_i + \log [M] + i \log [A] = \log \beta_n + (n - i) pA - pK_{so}$$

Ikus daitekeenez, lortutako zuzenak malda desberdinetakoak dira. Orain, zuzen bakoitzak ondoko zuzenarekin, zein puntutan gurutzatzen den kalkulatu ahal da:

$$\log [M] = \log [MA] \rightarrow n pA - pK_{so} = \log \beta_1 + (n - 1) pA - pK_{so}$$

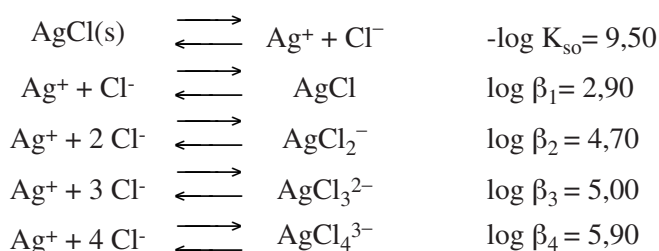
$$pA = \log \beta_1 = \log K_1$$

beraz, puntu horretatik eta (n-1) malda duen zuzena, MA konplexuari dagokion errepresentazioa izango da.

$$\log [MA] = \log [MA_2] \rightarrow pA = \log \beta_1 / \beta_2 = \log K_2$$

bigarren gurutzaketa-puntua izango da, etab...

*Adibidea.* AgCl-aren diagrama logaritmikoa, Cl<sup>-</sup>-aren kontzentrazioa alda daitekeen disoluzioan. Konstanteak eta erreakzioak ondoan bildu dira:



eta baita espezie bakoitzari dagokion ekuazioa eta gurutzaketa-puntuak:

$$\log [Cl^-] = -pCl^- \quad pA = \log K_1 = 2,90$$

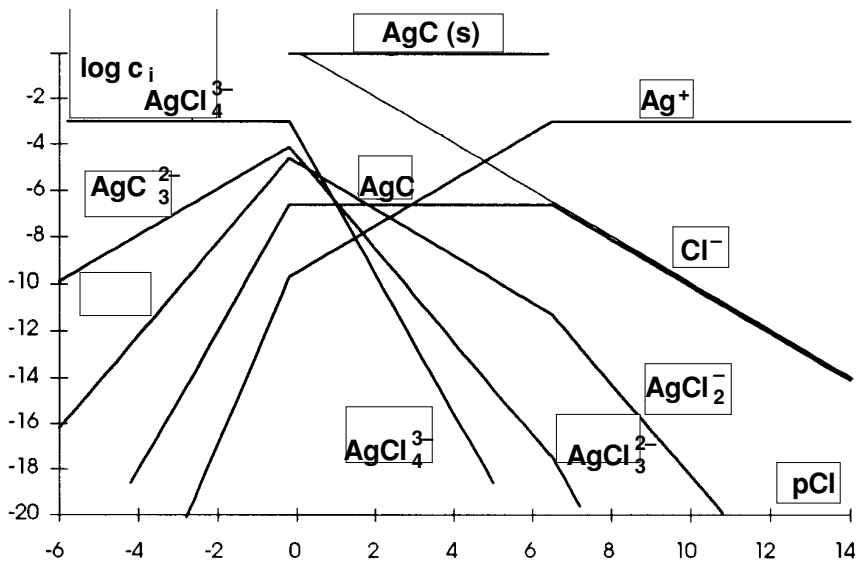
$$\log [Ag^+] = pCl^- - pK_{so} = pCl^- - 9,50 \quad pA = \log K_2 = 1,80$$

$$\log [AgCl] = 2,90 - 9,50 = -6,60 \quad pA = \log K_3 = 0,30$$

$$\log [AgCl_2^-] = 4,70 - 9,50 - pCl^- = -4,80 - pCl^- \quad pA = \log K_4 = 0,90$$

$$\log [\text{AgCl}_3^{2-}] = 5,0 - 9,50 - 2 \text{ pCl}^- = -4,50 - 2 \text{ pCl}^-$$

$$\log [\text{AgCl}_4^{3-}] = 5,9 - 9,50 - 3 \text{ pCl}^- = -3,60 - 3 \text{ pCl}^-$$



12.5. irudia.  $\text{Ag}^+/\text{Cl}^-$  sistemaren diagrama logaritmikoa.

Diagrama honetan, solidoaren adierazpena X-ardatzarekiko zuzen paraleloa izango da zeina solidoaren  $\{ \} = 1$  denez gero  $\log [ ] = 0$  puntutik pasatzen den.

## 12.6. NAGUSITASUN-AZALERAREN DIAGRAMAK

*Adibidea:* Hurrengo sistemari dagokion nagusitasun-azaleraren diagramaren errepresentazioa egin nahi da.  $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ,  $\text{HCN}/\text{CN}^-$ -aren sistemaren kontzentrazio osoaren eta pH-aren arabera.

Datuak:

$$\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^- \quad \log \beta_1 = 4,4 \quad \text{Zn}(\text{OH})_2 \quad \text{pK}_{\text{so}} = 15,3$$

$$\log \beta_3 = 14,4$$

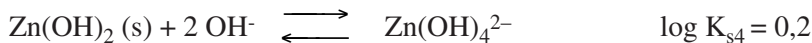
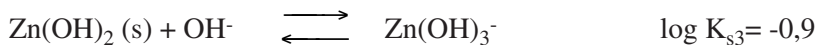
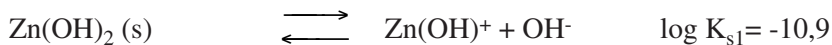
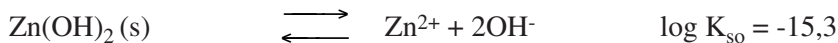
$$\log \beta_4 = 15,5$$

$$\text{Zn}^{2+}/\text{CN}^- \quad \log \beta_4 = 16,7 \quad \text{HCN}/\text{CN}^- \quad \text{pK}_a = 9,2$$

Ziano konplexuaren sisteman, soilik bi espezie hartuko dira kontutan  $\text{Zn}^{2+}$  eta  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  hain zuzen,  $\text{CN}^-$  espeziearen kontzentrazioaren arauera.  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$  sisteman bestalde, bost espezieen konstanteak ditugu baina bostek ez dute nagusitasuna erakutsiko pH-aren tarte osoan. Hori dela eta,  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$  sistemari



dagokion diagrama logaritmikoa egin beharko da.  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  espeziea nagusia denean:



beraz:

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = \log K_{s0} - 2 \log [\text{OH}^-] = \log K_{s0} + 2 \text{p}K_w - 2 \text{pH}$$

$$\log [\text{Zn}^{2+}] = 12,7 - 2 \text{pH}$$

$$\log [\text{Zn(OH)}^+] = \log K_{s1} - \log [\text{OH}^-] = \log K_{s1} + \text{p}K_w - \text{pH}$$

$$\log [\text{Zn(OH)}^+] = 3,1 - \text{pH}$$

$$\log [\text{Zn(OH)}] = \log K_{s3} + \log [\text{OH}^-] = \log K_{s3} - \text{p}K_w + \text{pH}$$

$$\log [\text{Zn(OH)}_3^-] = -14,9 + \text{pH}$$

$$\log [\text{Zn(OH)}] = \log K_{s4} + 2 \log [\text{OH}^-] = \log K_{s4} - 2 \text{p}K_w + 2 \text{pH}$$

$$\log [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] = -27,8 + 2 \text{pH}$$

Diagrama horrek,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  eta  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  nagusitasuna erakusten duten espezieak direla adierazten du. Hori dela eta, espezie bakoitzaren mugak, horrela banatuko dira pH-aren arabera:

$$\text{pH} < 6,85 \rightarrow \text{Zn}^{2+}$$

$$6,85 < \text{pH} < 13,33 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2(\text{s})$$

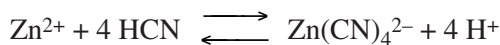
$$13,33 < \text{pH} \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$$

$$\text{pH} < 9,2 \rightarrow \text{HCN}$$

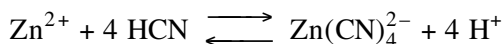
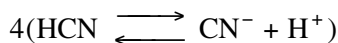
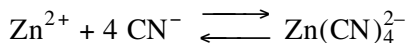
$$\text{pH} > 9,2 \rightarrow \text{CN}^-$$

Ondoren, hidroxokonplexuen arteko mugak, eta hidroxokonplexu bakoitzaren eta zianokonplexuaren arteko mugak definitu behar dira:

1.-  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  beraz,  $\text{pH} < 6,85$ .



ekuazio horren konstantea kalkulatzeko, beste gainontzekoen arteko konbinazio linealak egin beharko dira.



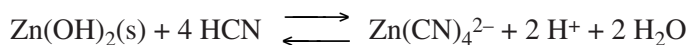
$$K_1 = \beta_4 K_a^4$$

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{HCN}]^4} = 10^{-20,1}$$

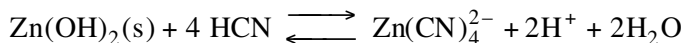
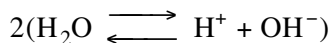
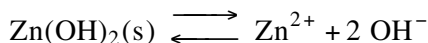
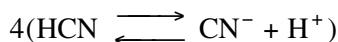
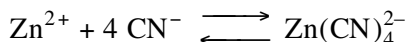
alde batetik,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = [\text{Zn}^{2+}]$  eta  $c_{\text{CN}^-} = [\text{HCN}]$  izan behar direnez.

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]}{c_A^4} \rightarrow \text{pc}_{\text{CN}^-} = \text{pH} - 5,025$$

2.-  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{HCN}$ -a espezie nagusia denean ( $\text{pH} < 9,2$ ).



eta lehen moduan, konbinazio linealak egin behar dira ekuazio hori lortzeko.



$$K_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] [\text{H}^+]^4}{[\text{HCN}]^4} = 10^{-7,4}$$

Solidoen aktibitatea egoera estandarrean 1 dela definitu denez, ez da konstantean sartu. Kasu honetan, hauspeakin baten agerpenaren mugak adierazi behar denez  $[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , beraz:

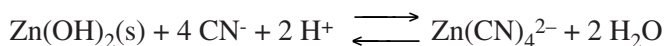
$$K_2 = \frac{K_{\text{so}}\beta_4}{K_w^2} K_a^4 \rightarrow \text{pc}_{\text{CN}^-} = \frac{1}{2} \text{pH} - 1,6$$

eta lortutako bi zuzen horien gurutzaketa puntua:

$$\text{pH} - 5,025 = 1/2 \text{pH} - 1,6 \rightarrow \text{pH} = 6,85$$

lehen lortutako muga-puntua hain zuzen.

3.-  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) / \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ -a espezie nagusia denean ( $\text{pH} > 9,2$ ).



Erreakzio horren konstantea, honako hau da:

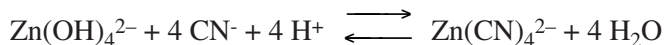
$$K_3 = \frac{K_{\text{so}}\beta_4}{K_w^2} = \frac{[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]^4 [\text{H}^+]^2} = 10^{29,4}$$

eta bete behar diren baldintzak:  $[\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  eta  $[\text{CN}^-] = c_{\text{CN}^-}$ .

$$\text{pc}_{\text{CN}^-} = 7,6 - 1/2 \text{pH}$$

zein,  $\text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$  puntuan, aurreko zuzenarekin gurutzatzen den.

4.-  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} / \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  beraz  $\text{pH} > 13,3$ .



eta bere konstantea:

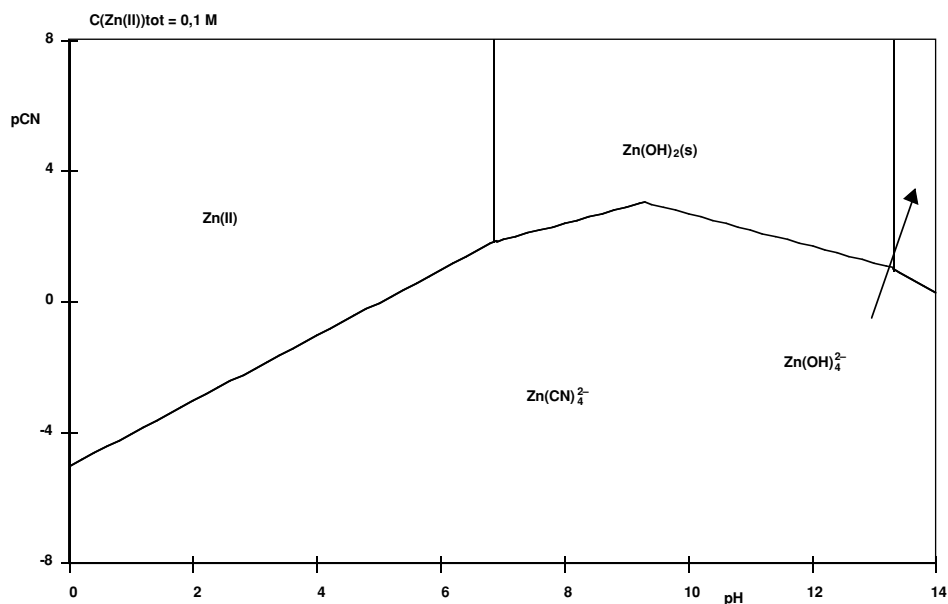
$$K_4 = \frac{\beta_4}{\beta_4^{\text{OH}} K_w^4} = 10^{57,2}$$

eta bi konplexuen kontzentrazioak berdina direnean.

$$\text{pc}_{\text{CN}^-} = 14,3 - \text{pH}$$

zeina,  $\text{pH} = 13,3$  puntuan, aurreko zuzenarekin gurutzatzen den.

Ondoren, lortutako ekuazioak irudikatu ondoren, nahi izan den diagrama ikusi ahal izango da. Bertan, hasieran jarri diren baldintzak frogatu daitezke.



12.6. irudia. Zn(II)/OH<sup>-</sup>/CN<sup>-</sup> sistema kimikoaren nagusitasun diagrama.

## 12.7. KATIOIEN ANALISI KUALITATIBOA: KARBONATOAREN MARTXA ANALITIKOA

Hasierako gaian (9.) ikusitako katioien analisietarako edo identifikazioetarako erabiltzen diren erreaktiboek (espezifiko eta orokorra) eta segitzen den prozedurak martxa analitikoak osatzen dute.

Karbonatoaren martxa analitikoak da egungo martxarik hedatuena eta erabiltzen diren erreaktibo orokorrak hauek dira:



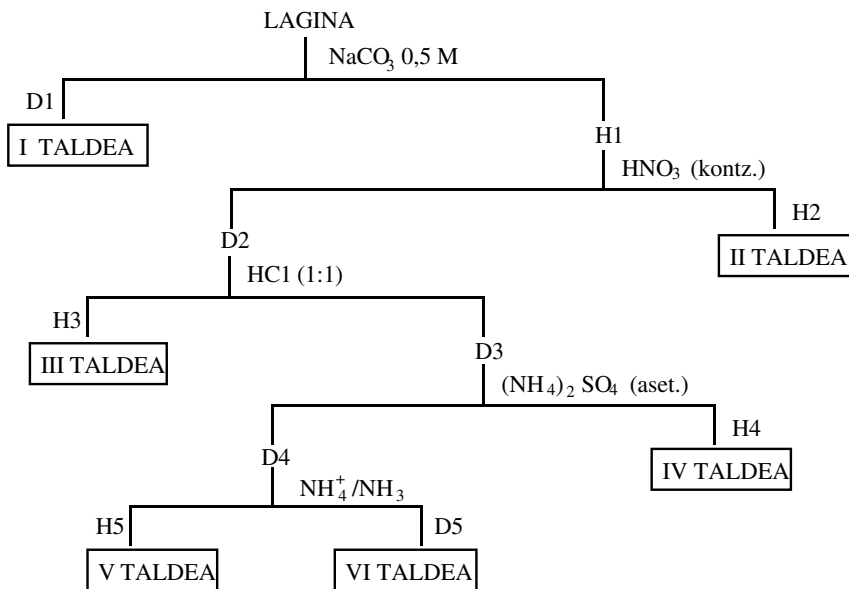
eta segitutako prozedura 12.7. irudian egindako diagramaz adieraz daiteke.

1.- Sodio karbonatoa. 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> den disoluzioa erabiltzen da, disoluzio basikoak lorturik (pH ~ 11). Karbonatoaren bidez, oxido/hidroxido egonkorak zein karbonato egonkorak ematen dituzten katioak hauspeatuko dira, disoluzioan soilik anioi oso azidoak geratzen direlarik. Hauek izango dira lehen taldearen osagai nagusiak: Cr(VI)-a, V(V)-a, Mo(VI)-a, W(VI)-a eta As(III,V)-a anioi moduan eta K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> eta NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-a katioi moduan.

2.- Azido nitrikoa. Erabiltzen den disoluzioa azido nitriko kontzentratua da. Honen bidez, aurretik formatu diren oxido/hidroxido edo karbonatoak, nitrato bihurtu behar dira. Horren ondorioz, Sn(II,IV)-a eta Sb(III,IV)-a izan ezik, gainontzeko ioi guztiak birdisolbatzen dira, soilik aurreko oxidoen hauspeakina lorturik.

3.- Azido klorhidrikoa. Kasu honetan prestatzen den disoluzioa  $2 \text{ mol.dm}^{-3}$  da. Erreaktibo hau jadanik azidoa dagoen disoluzioaren gainean gehitzen da, beraz soilik azido nitrikotan hauspeatzen diren kloruroak banatuko dira,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  eta  $\text{Hg}_2^{2+}$ -a hain zuzen.

4.- Amonio sulfatoa. Kasu honetan ere disoluzio asea erabiltzen da. Amonio gatz moduan erabiltzen da disoluzioei azidotasun gehiago ez gehitzeko eta geroago amonio/amoniako tanpoia hobeto prestatu ahal izateko. Kasu honetan soilik lurralkalinoak banatzen dira, sulfato modura hauspetzen baitira:  $\text{Ca}^{2+}$ -a,  $\text{Pb}^{2+}$ -a,  $\text{Sr}^{2+}$ -a eta  $\text{Ba}^{2+}$ -a.



12.7. irudia. Karbonatoaren martxa analitikoaren eskema orokorra.

5.- Amonio/amoniako tanpoia. Disoluzio honen bidez 10 inguruko pHa lortzen da sor daitezkeen oxido/hidroxidoak hauspeatu ahal direlarik. Hauspeatzen diren artean, Fe(III)-a, Cr(III)-a, Al(III)-a eta Bi(III)-a agertuko dira eta gainontzekoak, amoniako konplexu modura gehien bat, disoluzioan geratuko dira. ( $\text{Mn}^{2+}$ -a,  $\text{Cu}^{2+}$ -a,  $\text{Ni}^{2+}$ -a,  $\text{Cd}^{2+}$ -a,  $\text{Zn}^{2+}$ -a,  $\text{Co}^{2+}$ -a,  $\text{Hg}^{2+}$ -a,  $\text{Ca}^{2+}$ -a eta  $\text{Mg}^{2+}$ -a)

Nahiz eta taldeen arteko separazio-mailak egoki samarrak izan askotan ezpurutasunak edo prozedura arretaz ez segitzeagatik ioiak taldez aldatu egiten dira, zenbaitetan analisi osoa hutsean geratuz.

## 12.8. HAUSPEAKETAREN BIDEZKO BALORAZIOAK

Hauspeakinaren formazioaren bidezko erreakzioek, oso aplikazio mugatuak dituzte bolumetrietan, zeren eta soilik erreakzio gutxi batzuek betetzen baitituzte, balorazio baldintzak.

Eragozpenen aldetik, bi aipa daitezke gainontzekoen gainean: alde batetik, erreakzio gehienak ez dira behar bezain azkarrak izaten eta beste aldetik, gertaturiko hauspeakinek, ez dute konposizio definitua kasu gehienetan, oklusio, adsortzio edo beste eratako prozesuak gerta baitaitezke, errore altu samarrak sortaraziz. Aipatutako lehen eragozpena, tenperatura igoaraziz edo giro ez-urtsuak erabiliz gairiditua izan da zenbait kasutan.

Hala ere, hauspeaketaren balorazioak erabiltzen dira batez ere, anioi batzuen determinaziorako, besteak beste  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  eta  $\text{SCN}^-$ , geroago ikusiko den moduan.

### 12.8.1. Balorazio-kurba

Aurreko kasuen modura,  $c_o$  kontzentrazioa duen M-zko  $B_o$  bolumenetako disoluzioa baloratuko da,  $c_b$  kontzentrazioa duen A-zko hauspeatzailearen  $B_b$  bolumena gehituz. Gehiketa jarraiaren ondorioz, MA(s) konposatu solidoa formatzen da, ondoko ekuazioaren bidez definiturik:



Beti egin den moduan, determinazio-metodoak kuantitatiboak izan behar dira. Hori, oreka honetan adierazteko, aurreko erreakzioa orokortzat hartuko da, beraz % 99,9a hartzen bada irizpide moduan,

$$S = (K_{so})^{1/2} = 0,001 c_o$$

$$pK_{so} \geq \log \frac{10^6}{c_o^2} = 2 \log \frac{10^3}{c_o}$$

bete behar da. Gainontzeko estekiometriek antzeko ebazpena izango luteke.

Balorazio-kurbak osatzeko, "a" aldagai erabiliko da, erreakzioaren garapena adierazteko, eta aldagai nagusiaren a-rekiko errepresentazioa eginez, balorazio-kurba lortuko da.

$$a = \frac{c_A}{c_M} = \frac{c_b B_b}{c_o B_o} \quad (12 - 28)$$

Gehienetan, aldagai nagusia [M] edo pM izaten da beraz:

$$pM = f(a) = f\left(\frac{c_b B_b}{c_o B_o}\right) \quad (12 - 29)$$

Sistema kimikoaren masa-balantzeak eta gerta daitezkeen oreka guztien konstanteak erabiliz, balorazio-kurba teorikoa egin daiteke:

$$c_M = [M] + [A] = \frac{c_o B_o}{B_o + B_b} \quad (12 - 30)$$

$$c_A = [A] + [MA] = \frac{c_b B_b}{B_o + B_b} = a \frac{c_o B_o}{B_o + B_b} \quad (12 - 31)$$

bi ekuazioen kenketa burutzen bada:

$$c_M - c_A = [M] - [A]$$

$$c_M - a c_M = c_M(1 - a) = [M] - \frac{K_{so}}{[M]} \quad (12 - 32)$$

$$\frac{B_o c_o - B_b c_b}{B_o + B_b} = [M] - \frac{K_{so}}{[M]} \quad (12 - 33)$$

erabil daitezkeen adierazpen orokorrak lortu dira, ([12-32] eta [12-33]), balorazio-kurba osotzeko. Lehen moduan, tarte nagusiak aztertuko dira, kurbaren puntu adierazgarriak errazteko asmoz.

a) Hasierako puntua:

$$B_b = a = 0$$

$$[M] = c_M - c_o \Rightarrow pM = -\log c_M \quad (12 - 34)$$

b) Baliokidetasun-puntua baino lehen ( $a < 1$ )

Gehitutako baloratzailaren mol-kopurua (A), kuantitatiboki erreakzionatu du M-arekin, beraz  $[A] \ll [M]$ .

$$[M] = c_M - c_A = c_M(1 - a)$$

$$pM = pc_M - \log(1 - a) \quad (12 - 35)$$

c) Baliokidetasun-puntuo ( $a = 1$  edo  $B_b = B_{BP}$ )

Kasu honetan, baloratua eta baloratzaileren arteko erreakzioa kuantitatiboki eta estekiometrikoki burutu izan da, beraz:

$$[A] = [M] \Rightarrow [M]^2 = K_{so} \Rightarrow pM = 1/2 pK_{so} \quad (12 - 36)$$

d) Baliokidetasun puntua gainditu ondoren ( $a > 1$ ).

Kasu honetan, hauspeatzailea, soberan gehitu da ez baitago ezer erreakzionatzeko, beraz:

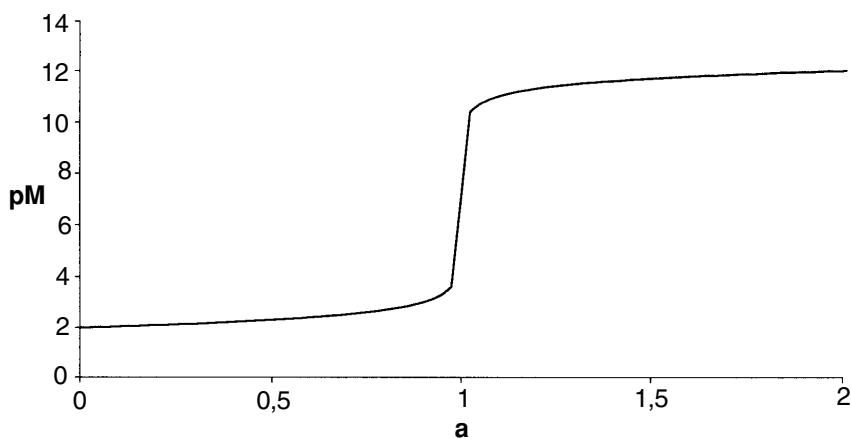
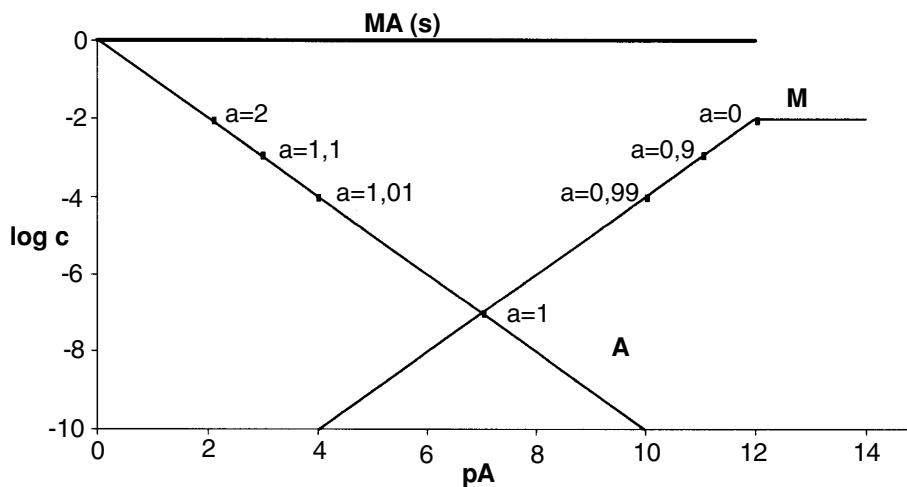
$$[A] = c_A - c_M = ac_M - c_M = c_M(a - 1)$$

$$[A] = \frac{K_{so}}{[M]} \Rightarrow [M] = \frac{K_{so}}{c_M - (a - 1)} \quad (12 - 37)$$

eta logaritmoak hartuz:

$$pM = pK_{so} + \log c_M + \log(a - 1) \quad (12 - 38)$$





12.8. irudia. MA(s)-aren errepresentazio logaritmikoa eta balorazio-kurba ( $pK_{so}=14$ ), A baloratzaila izanik.

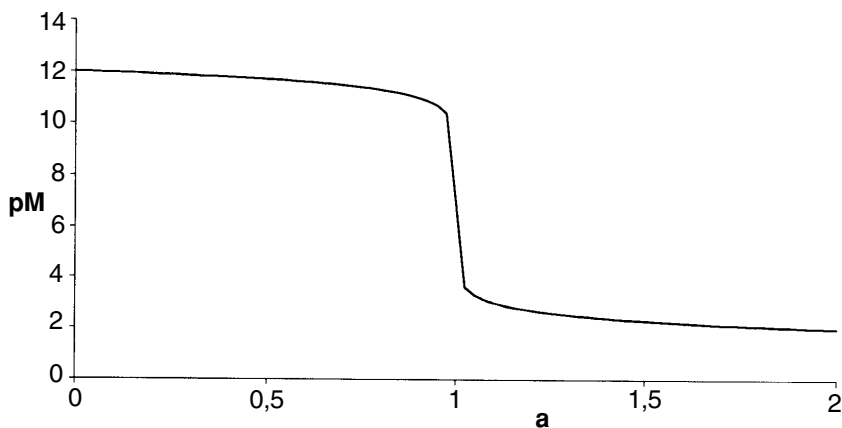
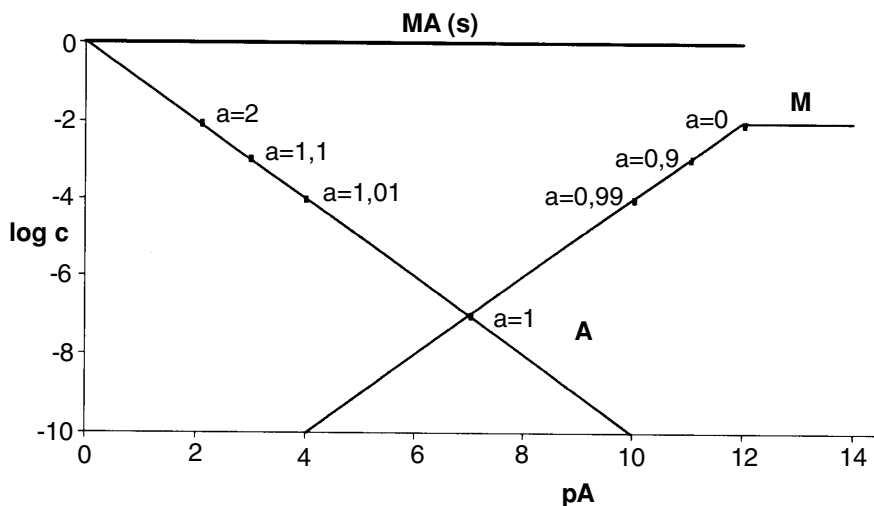
Balorazioa alderantziz egin zitekeen ere. Hori horrela bazen, M, baloratzaila eta A baloratua izango zitezkeen. Lehen moduko baloreak hartzen baldin badira:

$$a = \frac{c_M}{c_A} = \frac{c_b B_b}{c_o B_o} \quad (12 - 39)$$

eta masa-balantzeak, aurrekoak izango dira ere, beraz, lor daitekeen ekuazio orokorra:

$$c_A - c_M = [A] - [M] = c_A(a - 1) = \frac{K_{so}}{[M]} - [M] \quad (12-40)$$

balorazioaren puntu adierazgarriak irudikatu ondoren, ondoko balorazio-kurba lorturik



12.9. irudia. MA(s)-aren errepresentazio logaritmikoa eta balorazio-kurba ( $pK_{so}=14$ ), M baloratzaila izanik.

Kasu orokorrean,  $M_m A_n(s)$  hauspeakina eratzten bada, baliokidetasun-puntuan betetzen den baldintza, hauxe da:

$$nc_M = mc_A \Rightarrow a = \frac{n}{m} = 1 \quad (12-41)$$

eta masa-balantzeak eta konstantea erabiliz:

$$c_M = [M] + m[M_m A_n] \quad c_A = [A] + n[M_m A_n] \quad (12-42)$$

$$nc_M - mc_A = n[M] - m[A] \quad (12-43)$$

$$K_{so} = [M]^m [A]^n \Rightarrow [A] = \left( \frac{K_{so}}{[M]^m} \right)^{1/n} \quad (12-44)$$

eta (12-43)-an ordezkatur:

$$nc_M - mc_A = n[M] - m \left( \frac{K_{so}}{[M]^m} \right)^{1/n} \quad (12-45)$$

balorazio-kurbarako ekuazio orokorra lortu da. Bertatik, puntu adierazgarrienak:

$$a < \frac{n}{m} \quad pM = pc_M - \log \left( 1 - \frac{m}{n} a \right) \quad (12-46)$$

$$a = \frac{n}{m} \quad pM = \frac{1}{n+m} \left( pK_{so} - \log \frac{m^n}{n^n} \right) \quad (12-47)$$

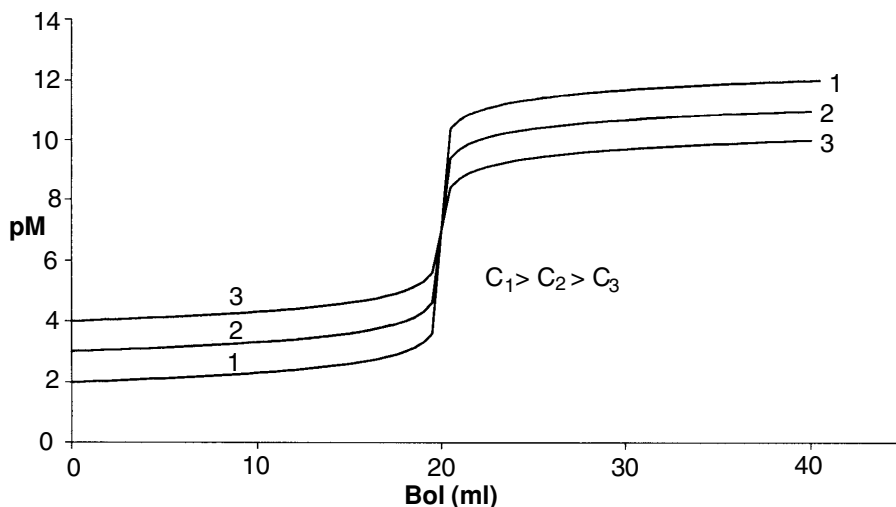
$$a > \frac{n}{m} \quad pM = \frac{n}{m} \log c_M \left( a - \frac{n}{m} \right) + \frac{1}{m} pK_{so} \quad (12-48)$$

### 12.8.1.1 Balorazio-kurbaren gainean eragina duten faktoreak

Azken puntuko saltoaren luzerak eta txukuntasunak mugatzen dute nola determina daitezkeen baliokidetasun-puntuak. Hori dela eta, garrantzitsua da oso, zerk eragin dezakeen balorazio-kurbaren gainean.

a) Baloratzaille eta baloratuaren kontzentrazioak.

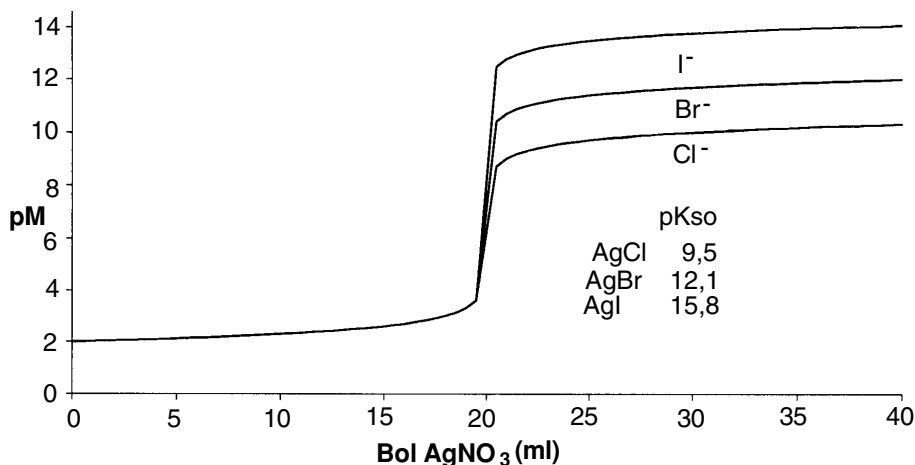
Lortu diren ekuazioak direla eta, baliokidetasun-puntua baino lehen, baloratuaren kontzentrazioa agertzen da eta hori gaintitu eta gero, baloratzaillearen kontzentrazioa da nagusiki agertzen den gaia. Beraz, baloratzaille eta baloratuaren kontzentrazioa gero eta handiagoa bada, baloratzaillearen saltoa handiagoa izango da, ondoko irudian ikus daitekeenez:



12.10. irudia. Baloratzaille eta baloratuaren kontzentrazioaren eragina balorazio-kurbaren gainean.

b) Disolbagarritasun-biderkadura.

Hasieratik aipatu den moduan, kuantitatibitateak baldintza zehatzak ditu, konstantearen balioaren aldetik. Hori dela eta,  $K_{so}$  gero eta txikiagoa bada (eratzten den hauspeakina, gero eta disolbagaitzagoa bada), baliokidetasun-puntuaren inguruan gertatzen den saltoa, luzeagoa izango da, zehazkiago kalkula daitekeelarik. Horren adibide, ondoko grafikari ikus daiteke:



12.11. irudia. Disolbagarritasun-biderkaduraren eragina balorazio-kurbaren gainean.

### 12.8.2. Adierazleak

Kasu honetan ere, baliokidetasun-puntua adierazteko bi motatako adierazleak dira erabilgarri:

- \* Hauspeakin edo konplexu koloreztatuak ematen dituzten errektiboak.
- \* Adsortziozko adierazleak.

Lehen taldeko adierazle erabiliena,  $\text{CrO}_4^{2-}$  da, hauspeakin koloreztatuak ematen baititu,  $\text{Ag}^+$ -aren bidezko haluroen determinaziotan ( $\text{Cl}^-$ -a eta  $\text{Br}^-$ -a, batez ere). Baliokidetasun-puntura heldu baino lehen,  $\text{AgCl}$  eta  $\text{AgBr}$  dira hauspeakin bakarrak, baina, soberan gehitzen den lehen tantak, disoluzioan dagoen  $\text{CrO}_4^{2-}$ -arekin erreakzionatuko du, hauspeakin gorria emanik. Konplexuen aldetik,  $\text{Fe}^{3+}$ -a erabiltzen da  $\text{Ag}^+$  edo  $\text{Hg}^{2+}$ -a  $\text{SCN}^-$ -arekin determinatzen direnean. Kasu honetan, baliokidetasun-puntura heltzerakoan  $\text{AgSCN}$  edo  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -aren hauspeakin zuriak agertuko dira, baina  $\text{SCN}^-$ -aren lehen soberakinak,  $\text{Fe}^{3+}$ -arekin erreakzionatuko du, kolore gorria ikusirik.

Adsortziozko adierazleek, jokabide zeharo desberdina dute. Heuren erabilgarritasunaren oinarria, baliokidetasun-puntuaren inguruan hauspeakinaren gainazaleko karga-aldaketan datza. Karga-aldaketa hori dela eta, konposatu hauek hauspeakinaren gainazalean adsorbatzen dira, kolore-aldaketa sorturik (bi kolorekatakako adierazlea bada) edo fluoreszentsia sorturik (adierazle fluoreszentea bada).

### 12.8.3. Mohr metodoa

Metodo honen erabilpena,  $\text{Ag}^+$ -aren bidez  $\text{Cl}^-$  eta  $\text{Br}^-$ -a determinatzeko da, adierazle gisa kromatoa erabiliz. Anioi horien determinazioa posible izan dadin, metodoa zehaztu behar da, batez ere pH eta  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ -aren aldetik, baliokidetasun puntua eta azken puntua ahalik eta hurbilen egon daitezen.

Disoluzioaren pH-a oso basikoa bada,  $\text{Ag}(\text{OH})$  hauspea daiteke (edo oxidoa zuzenenan) eta bestalde oso azidoa bada, kromatoa, dikromato edo kromato azido moduan egon daiteke,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ -aren hauspeaketa galaraziz. Hori dela eta, balorazio hauek neutralitatearen inguruan egiten dira.

Baliokidetasun puntuko  $\text{Ag}^+$ -aren kontzentrazioa haxe izango da:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{b}} = \left( K_{\text{so}_{\text{AgCl}}} \right)^{1/2} \quad (12 - 49)$$

erreakzio paralelorik ez badago. Bestaldetik, azken puntuko kontzentrazioa, kromatoak emango du:

$$[\text{Ag}^+]_{\text{a}} = \left( \frac{K_{\text{so}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \right)^{1/2} \quad (12 - 50)$$

Bi balore horiek berdinduz, kromatoaren kontzentrazio egokiena kalkula daiteke, balorazioaren errorea zero izanik:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{so Ag}_2\text{CrO}_4}}{K_{\text{so AgCl}}} \quad (12-51)$$

eta orain, kromatoaren kontzentrazio osoa kalkula daiteke:

$$\begin{aligned} c_{\text{CrO}_4^{2-}} &= [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \\ &= [\text{CrO}_4^{2-}] \alpha_{\text{CrO}_4^{2-}} \end{aligned} \quad (12-52)$$

#### 12.8.4. Volhard metodoa

Metodo honen bidez,  $\text{Ag}^+$  edo  $\text{Hg}^{2+}$  determina daitezke  $\text{SCN}^-$ -a baloratzaileria izanik. Lehen aipatu den moduan, erabiltzen den adierazlea  $\text{Fe}^{3+}$  da.

Burdina(III)-a katioi azidoa denez gero, balorazio hau, giro nitrikotan burutzen da  $0,1-1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  kontzentrazio-bitartean. Kolore aldaketak,  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ -a formatu dela adierazten du, burdinaren kontzentrazioa oso altua ez bada.

Aurreko kasuaren kalkulaketa antzera egiteko, kolore gorria ikusteko beharrezkoa den konplexuaren kontzentrazioa ezaguna izan behar da. Gehienetan, balore hori,  $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ -ean finkatu da, azken puntuko bolumenari dagokiolarik.

Beraz, burdinaren kontzentrazio egokiena honela kalkula daiteke:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{\beta_1 [\text{SCN}^-]} \quad (12-53)$$

eta zilarren balorazioan bada, baliokidetasun-puntuko kontzentrazioak:

$$[\text{SCN}^-] = \left( K_{\text{so AgSCN}} \right)^{1/2} = 10^{-5,85} \text{ mol dm}^{-3} \quad (12-54)$$

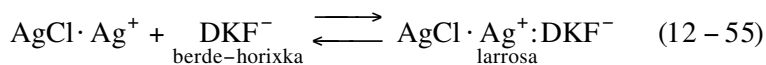
beraz, burdinaren kontzentrazio optimoa,  $0,0227 \text{ mol dm}^{-3}$  izango da.

Nahiz eta metodo honen bidez,  $\text{Ag}^+$ -a determinatu, haluroak ere determina daitezke atzeranzko balorazioaren bidez, zilarrezko disoluziotik, soberan gehitu ondoren.

### 12.8.5. Fajan metodoa

Kasu honetan erabiltzen den adierazlea, elektrostatikoki adsorbatzen da hauspeakin koloidaletan, baliokidetasun-puntuaren ostean, kolorea emanik. Gehien erabiltzen diren adierazleak, diklorofluoreszeina eta tetrabromofluoreszeina (eosina) izaten dira, batez ere, haluroen determinazioetan.

Diklorofluoreszeinak ( $\text{DKF}^-$ ), kolore berde-horixka du disoluzioan eta  $\text{AgCl(s)}$ -aren gainean adsorbatzen denean, larrosa bihurtzen da. Gertatutako erreakzioa adierazteko, zilar haluroen koloideen egitura elektrikoa aztertuko beharko litzateke. Orokorrean, kloruroa soberan dagoenean, karga negatiboa izateko joera hartzen du koloideak, eta zilarra soberan dagoenean, ordea, karga positiboa hartzen du. Baliokidetasun-puntuaren inguruan, koloidearen karga bat-batean aldatzen da, koloidearen geruza bikoitzaren egitura aldaturik, eta zenbait molekula organiko adsorbatu ahal izanik. Erreakzioa, honelaxe adieraz daiteke:



## 13. ERREDOX-OREKA

13.1. OINARRI NAGUSIAK .....	467
13.1.1. Erredox-erreakzioen zenbait adibide .....	468
13.2. ZELULA ELEKTROKIMIKOAK .....	469
13.3. ELEKTRODO-POTENTZIALA ETA ELEKTRODO-POTENTZIAL ESTANDARRA .....	471
13.3.1. Erdi-zelulen erabilpena .....	472
13.3.2. Hidrogenozko elektrodoak .....	473
13.4. NERNST-EN EKUAZIOA .....	474
13.4.1. Kontzentraziozko pilak .....	476
13.4.2. Elektrodo adierazleak.....	477
13.5. ERREDOX-OREKAREN KONSTANTE TERMODINAMIKOA .....	479
13.6. ELEKTRODO-POTENTZIAL FORMALA, KONSTANTE ESTEKIOMETRIKOA ETA OREKA-POTENTZIALA .....	480
13.7. ERREDOX-DIAGRAMA LOGARITMIKOAK .....	483
13.8. BALDINTZAZKO ERREDOX-POTENTZIALAK .....	486
13.8.1. pH-aren eragina .....	487
13.8.2. Konplexuen formazioaren eragina .....	489
13.8.3. Hauspeakinaren formazioaren eragina .....	490
13.8.4. Oxidatzaile eta erreduzitzaileen arteko elkargarritasuna .....	491
13.9. DISMUTAZIOA .....	493
13.10. URAREN ERREDOX-SISTEMAK .....	495
13.11. NAGUSITASUN-AZALERAREN DIAGRAMAK .....	497



---

13.12. OXIDATZAILE ETA ERREDUZITZAILE ERABILIENAK .....	501
13.12.1. Oxidatzaileak .....	502
13.12.2. Erreduzitzaileak .....	503
13.13. ERREDOX-BALORAZIOAK .....	504
13.13.1. Balorazio-kurbak .....	504
13.14. ADIERAZLEAK .....	509
13.14.1. Adierazle ez-espezifikoak .....	509
13.14.2. Adierazle espezifikoak .....	511
13.14.3. Adierazle instrumentalak .....	511
13.15. BALORATZAILEAK .....	512
13.15.1. Oxidatzaileak .....	512
13.15.2. Erreduzitzaileak .....	515
13.15.3. Estandarrak .....	517

Metodo kimikoen artean, neurtuta elektrokimikoetan oinarria dutenak nagusietarikoak direla esan daiteke. Nahiz eta metodo horiek nagusiki instrumentalak izan, alde batetik espezieen erredox-jokabidea eta zelula elektrokimikoen erabilera, oso garrantzitsuak dira gainontzeko metodo elektrokimikoak landu ahal izateko. Hori dela eta, atal honetan erredox-erreakzioen oinarri analitikoak aztertuko dira, aurreko erreakzioen eragina kontutan behar izanik.

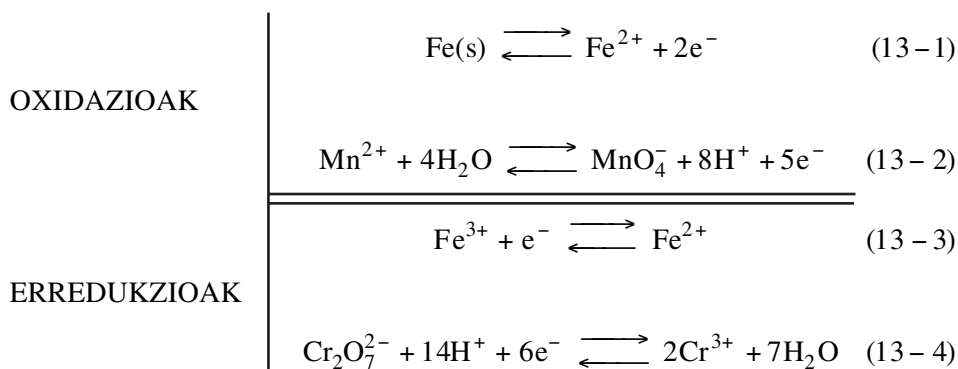
### 13.1. OINARRI NAGUSIAK

Oreka honetan oinarri nagusia elektroien trukaketa da. Trukaketa hori nola eta zein zentzuan den hurrengo erreakzioetan ikus daiteke.

-. Elektroiak askatzen direneko erreakzioetan OXIDAZIOA ematen dela esaten da.

-. Elektroiak hartzen direneko erreakzioetan ERREDUKZIOA ematen dela esaten da.

Adibidez:



Erredox-erreakzioaren bitartez elkarturik dauden espeziei erredox-bikoteak deritze, elektroiak askatzearen edo hartzearen bidez lor daitezkeen espezieek erredox-sistemak osatzen dituztelarik.

Adibidez.

Fe(III) / Fe(II) / Fe<sub>(s)</sub>

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> / SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> / S / S<sup>2-</sup>

Tl<sup>3+</sup> / Tl<sub>(s)</sub>; Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> / Cr<sup>3+</sup>

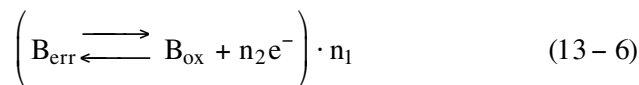
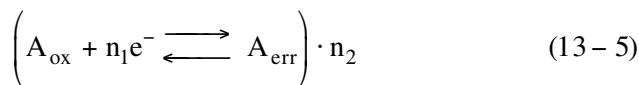
Burdinaren erredox-sistema

Sufrearen erredox-sistema

Zenbait erredox-bikote.

Elektroiak disoluziotan ez daude espezie modura, beste osagaiekin elkarturik baizik. Hori dela eta, edozein espeziei elektroiak askatu baino lehen, elektroiek horiek hartuko dituen beste espezieen bat egon behar da. Beraz, erdi-erreakzioak

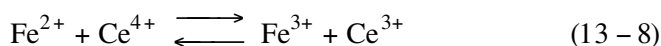
ez dira bakarka ematen, oxidazioak zein erredukzioak beti elkarturik daudelarik. Hala ere, gehienetan, erredox-prozesuak edo erreakzioak, erdi-erreakzioen gehiketaren bidez adierazten dira:



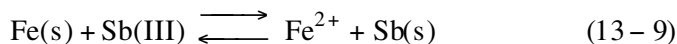
Idatzitako erreakzioan,  $A_{\text{ox}}$  eta  $B_{\text{err}}$  espezie oxidatzailea eta espezie erreduzitzailea dira, bakoitza erreduzitu eta oxidatu direlarik. Erreakzio osoa eskuin aldera desplazaturik dagoenean,  $A_{\text{ox}}$ -ak,  $B_{\text{err}}$ -a oxidatzeko ahalmena duela adierazi nahi du,  $A_{\text{err}}$ -a eta  $B_{\text{ox}}$ -a emanik.

### 13.1.1. Erredox-erreakzioen zenbait adibide

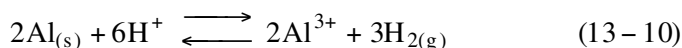
\*  $\text{Ce}^{4+}$ -a oso oxidatzaile sendoa da eta  $\text{Fe}^{2+}$ -a oxidatu egiten du  $\text{Fe}^{3+}$ -ra.



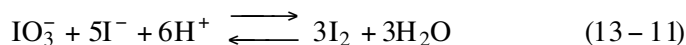
\* Burdina metalikoa gehitzen bada,  $\text{Sb(III)}$ -a duen disoluziora,  $\text{Sb}$  metalikoaren hauspeakina formatzen da eta  $\text{Fe}^{2+}$ -a dagoela frogatu daiteke.



\* Aluminioaren erreakzioa giro azidotan ( $\text{HCl}$ -tan adibidez), erredox-erreakzioa da.

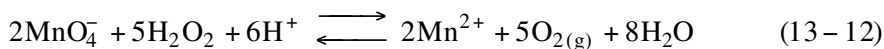


\* Giro azidotan,  $\text{IO}_3^-$ -ak,  $\text{I}^-$ -a oxidatzen du biek  $\text{I}_2$ -a emanik.



Kasu honetan elektroien transferentzia segitza ez da erraza, zeren eta aldi berean, azido-base erreakzioa suertatzen baita.

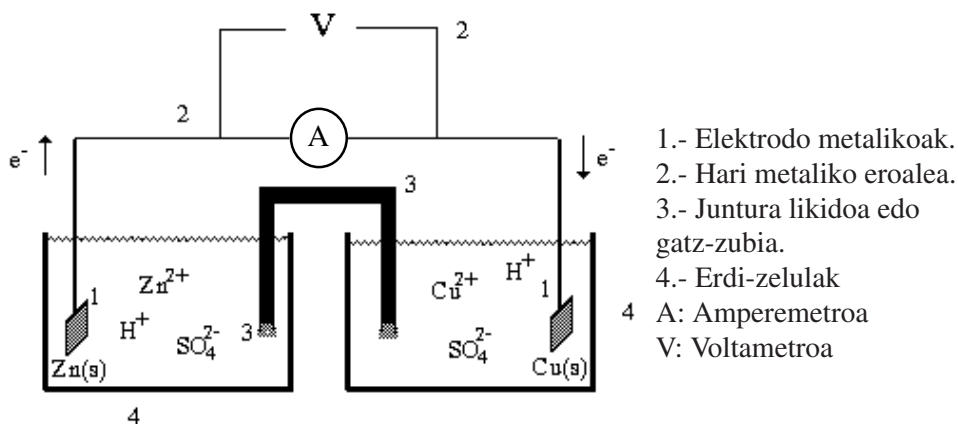
\* Permanganatoaren bidezko hidrogeno peroxidoaren oxidazioa erreakzio konplikatuagoa da giro azidotan.



### 13.2. ZELULA ELEKTROKIMIKOAK

Edozein erredox-erreakzio disoluzio barnean gerta daiteke baina baita  $A_{\text{ox}}$  eta  $B_{\text{err}}$ -az osatutako bi disoluzio desberdinen arteko ukipen elektrikoa duen tresnaren bidez. Tresna horri, orokorrean zelula elektrokimikoa deritzo eta bertan erredox-prozesua espontaneoki gertatzen baldin bada, hots, energia kimikoa energia elektriko bihurtzen bada, zelula horiek pila galvaniarrak deitzen dira. Erredox-erreakzioa kanpotik eragindako energia elektrikoari esker gertatzen denean, bestalde, zelula elektrolitikoak deituko dira.

Eskemarik sinpleena, 13.1. irudian ikus daiteke. Bertan erredox-bikoteak ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$  eta  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$  hain zuzen), bi erdi-zeluletan banaturik daude, elektrodo metalikoaren haria (kasu honetan ez-inertea) beraren ioiez osatutako disoluzioan murgilduta izanik.

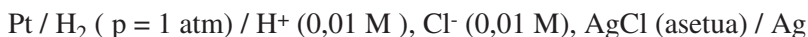


13.1. irudia. Daniell pilaren adierazpena.

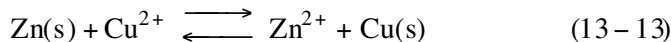
Kobrezko eta zinkezko elektrodoetan eta kanpoko hari eroalean elektrodiak mugi daitezke inolako arazorik gabe, zinkezko elektrodotik kobrezko elektrodora abiaturik. Disoluzioetan gertatzen den elektrizitate-fluxuak, aldi bereko katioi eta anioien migrazioa ekartzen du. Ezkerreko erdi-zelulan, zinkezko ioiak elektrodotik at migratzen diren bitartean, sulfato eta bisulfatozko anioiek alderantzizko joera izaten dute; eskuineko erdi-zelulan, bestaldetik, kobrezko katioiak elektrodorantz

abiatzen diren bitartean, anioiak bertatik urruntzen dira. Anioien migrazioa bideratu ahal izateko, juntura likidoa elkartu behar da bi erdi-zelula horien artean, bertan dauden ioi inerteen migrazioaren bidez fluxu elektrikoaren oreka lorturik (azken batean, disoluzioen elektroneutralitatearen baldintza mantentzeko). Azkenik, elektrodoen gainazalean hirugarren prozesu elektrikoa gertatzen da. Kasu honetan, oxidazio eta erredukzio-erreakzioak aurreko ioien garraioarekin elkartzen dira, elektroien iturria eta isurbidea direlarik.

Adierazitako zelula elektrokimiko gehienek juntura likidoa derrigorrezkoa dute. Orokorrean juntura likidoak oso garrantzitsuak izaten dira neurketa elektrokimikoetan, batez ere horien inguruan junturaren potentzialak sortzen baitira. Potentzial horiek kalkulagarriak izaten dira eta askotan eragina izaten dute neurturiko potentzialaren gainean. Hala ere, zenbaitetan, juntura gabeko zelulak presta daitezke junturak sortutako potentziala eliminatorik. Adibidez:



Irudiaren adibidea kasurik sinpleena izaten da, Daniell-en pila hain zuzen. Bertan, Zn(s)-zko elektrodoa, ZnSO<sub>4</sub>-zko disoluzioan eta Cu(s)-zko elektrodoa CuSO<sub>4</sub>-zko disoluzioan murgildurik daude, disoluzio biak giro azidotan daudelarik. Zirkuitua ixtean, elektrodo bien arteko indar elektroeragilea neur daiteke, hurrengo erreakzioa gertaturik:



- 1) Cu(s)-zko elektrodoan erredukzioa gertatzen da, elektroien isurbidea delarik. Beraz, hau polo positiboa da eta KATODOA deitzen zaio erredukzioa gertatzen baita.
- 2) Zn(s)-zko elektrodoaren gainazalean oxidazioa gertatzen da, elektroien iturria izanik. Orduan, hau polo negatiboa da eta ANODOA deitzen zaio oxidazioa gertatzen baita.

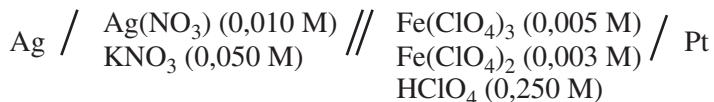
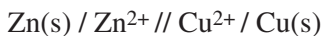
Pilaren erdi-elementuen arteko potentzial kimikoaren diferentziak, neur daitekeen indar elektroeragilea (iee) ematen du zeina, honelaxe kalkula daitekeen:

$$E = E_+ - E_- \quad (13-14)$$

eta sortutako potentzialak orekara itzultzeko joera adierazten du. Erreakzioaren hasieran, potentzialaren balioa maximoa da eta erreakzioa aurrera doan bitartean potentziala hori gero eta txikiago bilakatzen da 0 izan arte.

Edozein pilaren errepresentazio eskematikotan, anodoa eta berarekin elkarturik dagoen disoluzioa ezkerrean jartzen da, katodoa eskuinean jartzen delarik. Faseen arteko mugak, hots elektrodo eta disoluzioaren faseartea marra batez (/) adierazten da, bi elektrolitoen arteko faseartea edo juntura likidoa bi marrez (//) adierazten delarik.

Adibidez:



Prozesu elektrokimikoan ekoiztu den energia kimikoa, sistemaren energia askearen aldaketa,  $-\Delta G$ -a alegia- (p eta T konstante baitira) hau izango da:

$$\Delta G = -W = -n F E \quad (13-15)$$

non:

n = trukutzen den elektroien kopurua

F = Faraday-ren konstantea ( = 96.500 Coulomb)

E = Indar elektroeragilea

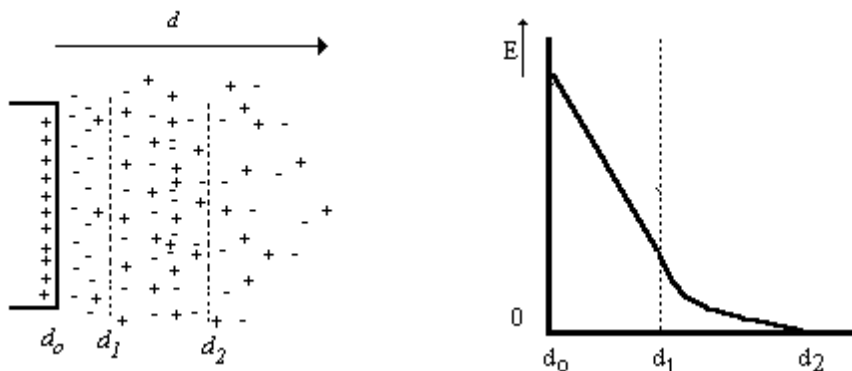
### **13.3. ELEKTRODO-POTENTZIALA ETA ELEKTRODO-POTENTZIAL ESTANDARRA**

Edozein elektrodo metaliko, metal beraren ioiez osatutako disoluzioan murgiltzean hurrengo bi gertaera suertatzen dira aldi berean: (ikus 13.2. irudia).

- 1.- Metalaren kanpoko geruzako ioiek disolbatzeko joera dute, gainazal horretako elektroiak askaturik eta disoluzioan katioak difunditurik.
- 2.- Disoluzioko katioiek elektrodoan hauspeatzeko joera dute, gainazaletik elektroiak hartuz gero.

Gehienetan, bi prozesu horiek hasierako abiadura desberdinak dituzte, espezie bakoitzak bere difusiozko higidura izaten baitu. Prozesu nagusia zein den arabera, elektrodo-disoluzio fase artean, karga positiboekin eta negatiboekin osatutako geruza-bikoitza eratzen da, elektrodoari karga elektroostatikoa ezarriarik. Aipatutako geruzak, elektrodo eta disoluzioaren arteko potentzial-diferentzia ezartzen du, zeini elektrodo-potentziala deritzon.

Erredox-bikotea osatzen duten espezie guztiak, heuren egoera estandarrean ba daude ( { } = 1 disoluzioan dauden espezieetarako edo p = 1 atm espezie gaseosoetarako, eta 25°C-tan), potentzial-diferentzia horri elektrodoaren potentzial estandarra deritzo. Potentzial horri  $E^0$  izendatzen zaio eta bere balioa erredox-bikotearen ezaugarria izaten da, oxidatzeko edo erreduzitzeko joera adierazirik eta ondorengo aplikazio analitikoetarako oinarria izanik.



13.2. irudia. Elektrodoaren gainazalean sortutako geruza bikoitz elektrikoa eta horren ondorioz eragindako potentziala.

Hala ere, elektrodo-potentziala ez da absolutuki neur daitekeen magnitudea zeren eta, soilik potentzial-diferentziak neurgarriak baitira. Hori dela eta, beste erredox-bikoteen bidez zirkuitu elektrikoa ixtera behartzen du, honekiko potentzial-diferentzia neurtu ahal izateko.

Edozein erredox-bikoteren ahalmen oxidatzaile edo erreduzitzailea jakiteko, bikote horrek egoera estandarrean duen elektrodo-potentziala hain zuzen, erreferentziako elektrodoaren potentzialarekin konparatuko da, erreferentziako elektrodoak duen potentziala arbitrario eta konstante delarik.

Adibidez. Erreferentziako elektrodoa, polo negatiboa bada:

$$E = E_+ - E_- = E_+ - E_R$$

$$E_+ = E + E_R \quad (13-16)$$

$E_+$  = Neurtu nahi den erredox-bikotearen elektrodo-potentzial estandarra.

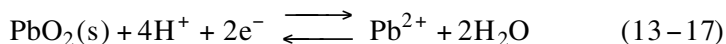
$E_R$  = Erreferentziako elektrodoaren erredox-bikoteak bikote duen elektrodo-potentzial estandarra.

### 13.3.1. Erdi-zelulen erabilpena

Oreak aztertzeko edo analisiak burutzeko zelula galvaniarren erabilpen egokia bermatu behar da, hau da, elektrodo/elektrolito fasearteko potentzialak berehala neurtzea posible egitea eta potentzial erreproduzibleak lortzea. Horretarako ondoko baldintzak bete behar dira:

- Metalezko (haria, xafla, barratxoa..) elektrodoa elektrolitozko disoluzioan murgildu behar da. Metala elektroien iturri bihurtuko da eta gainera kontaktu elektrikoa bideratuko du.

- b) Faseartean soilik erredox-bikote eraginkor bat egon behar da, erredox erdi-erreakzioaren espezie guztiak disoluzioan aurkiturik. Ad.,  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb}^{2+}$  bikotearen erdi-erreakzioa, hau bada:

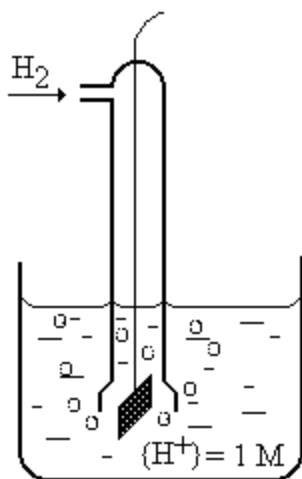


beruna oxidozko elektrodoa  $\text{Pb}^{2+}$  duen disoluzio azidotan murgildurik egon behar da idatzitako erreakzioa berehala orekan egon dadin.

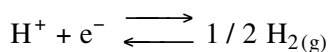
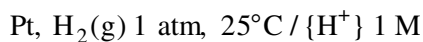
- c) Erredox-bikotearen espezie erreduzitua metal bera denean, elektrodoa aktiboa (edo ez-inertea) dela esaten da. Hori posible ez denean, ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  bikotean, adibidez) platinozkoa izaten da elektrodoa, oso egonkorra izaten baita. Kasu horietan, elektrodoa inertea dela esaten da.
- d) Oreka kimikoa oso aldi laburrean osatu behar da, bestela denborarekiko neurtutako potentzialaren jiteak edo ez-erreproduzibilitateak nabaritutuko baitira.

### 13.3.2. Hidrogenozko elektrodoa

Erreferentzia-elektrodo gisa, hidrogeno-elektrodo estandarra hartu izan da. Elektrodo honetan disoluzioaren  $\{\text{H}^+\} = 1$  da eta bertan, platino-beltzaz inguratutako platinozko xafla murgiltzen da, elektrodoaren alboko sarreratik,  $\text{H}_2(\text{g})$ -a egoera estandarrean ( $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ) burbuiatzen delarik.



Erdi-elektrodoaren adierazpena:



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})}^0 = 0,00\text{V}$$

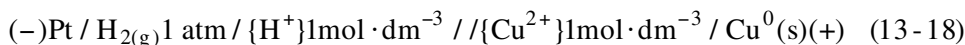
13.3. irudia. Hidrogenozko elektrodoaren egitura.

1953-an IUPAC-ek hartutako erabakiaren arabera, hidrogeno-elektrodo estandarra anodo gisa dagoenean, erredox-sistemaren indar elektroeragilea katodoan dagoen elektrodoaren potentziala da ( $E = E_+$ ).



Orduan, erredox-bikotearen potentzial estandarra kalkulatzeko, zati katodikoak osatzen duen espezieak, heuren egoera estandarrean jarri ondoren, erreferentziako elektrodoarekin konparatuz determina daiteke.

Adibidez.  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0$ -a kalkulatzeko hurrengo pila erabiliko da:



$$\text{zeren eta: } E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 .$$

13.1. taula. Hidrogenozko elektrodoarekiko ur-girotako ohizko espezieen potentzial estandarrak (25°C eta giro azidotan)

Erdi - erreakzioa	$E^\circ$ (V)	Erdi - erreakzioa	$E^\circ$ (V)
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2,71	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l})$	0,85
$\text{Zn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,76	$2\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-0,44	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,10
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,00	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{Sn}(\text{IV}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,15	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	0,34	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0,54	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1,70
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	0,80	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87

### 13.4. NERNST-EN EKUAZIOA

Erredox-bikote desberdinetarako  $E^0$ -aren zeinu eta balioak, disoluzioan dauden espezie erredoxen jarrera adieraziko du kualitatiboki. Ohizkoan erabiltzen diren tauletan erredukzio-potentzialak aurkituko dira eta heuren arabera espezieen jokabideak ezagunak izango dira. Adibidez,  $E^0$ -aren balioa gero eta handiagoa

bada, bikotearen oxidatzailetasuna handiagoa izango da (edo bera dena, erreduzitzeko joera handiagoa izango da).

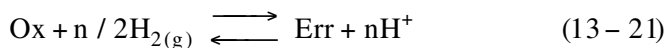
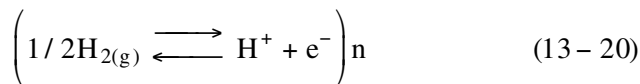
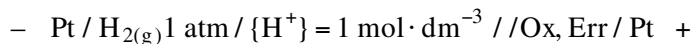
$$\text{Ad.: } E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76\text{V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = 0,34\text{V}$$

Aipatuenez,  $\text{Cu}^{2+}$ -a,  $\text{Zn}^{2+}$ -a baino oxidatzaileagoa izango da eta jakinaenez gertatzen den erreakzioa (13-13) ekuazioan adierazitakoa izaten da.

Edozein erredox-prozesutan gertatzen diren elkarrekzioen azterketa kuantitatiboa egiteko, Nernst-en ekuazioaz baliatzen da. Ekuazio horretan elektrodoaren potentzialak eta erredox-erreakzioan jokatzen diren espezieen aktibitateak elkartzen dira.

Ondorengo pila hartuz:



bere indar elektroeragilea, hauxe izango da:

$$E = E_+ - E_R = E_+$$

eta presio eta temperatura konstantetan, aldiz

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\{\text{H}^+\}^n \{\text{Err}\}}{\{\text{Ox}\} p_{\text{H}_2}^{n/2}}$$

Beraz,  $\Delta G = -nFE_{\text{Ox/Err}}$  eta  $\Delta G^0 = -nFE_{\text{Ox/Err}}^0$  direla kontutan hartuz, Nernst-en ekuazioa lor daiteke:

$$-nFE_{\text{Ox/Err}} = -nFE_{\text{Ox/Err}}^0 - RT \ln \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Err}\}}$$

$$E_{\text{Ox/Err}} = E_{\text{Ox/Err}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Err}\}}$$

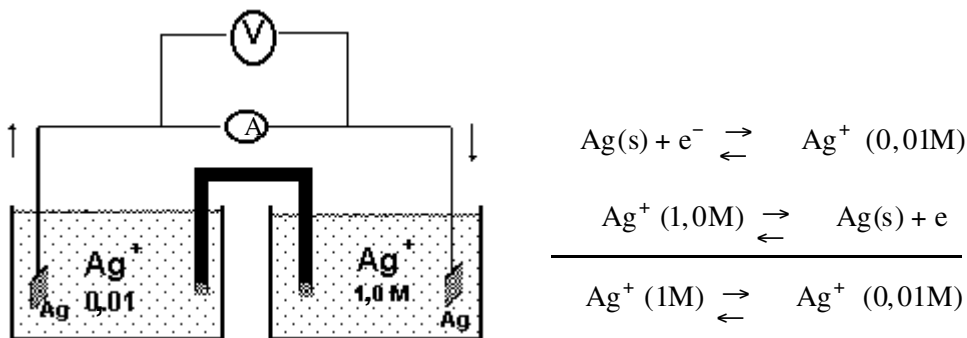
$$E_{\text{Ox/Err}} = E_{\text{Ox/Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\{\text{Ox}\}}{\{\text{Err}\}} \quad (13-22)$$

Bertan adierazi denez, erredox-bikoteak ezarritako potentziala bere  $E^0$ -aren menpean izanez gain, espezie oxidatu eta erreduzituaeren arteko erlazioaren menpean dago. Ekuazio horren bidez, espezieen kontzentrazioa eta erredox-potentzialaren arteko erlazioa ezarri da.

### 13.4.1. Kontzentraziozko pilak

Indar elektroeragilearen neurketa esperimentalak ez du, derrigorrez, erredox-erreakzioa ekarri behar. Kasu horren lekuko kontzentrazio-pilak ikus daitezke, ondoko adibidean erakutsiko den moduan:

Bertan, bi erdi-zelulan zilarrezko bi disoluzio desberdinak daude eta joera naturala segituz erdi-zelula kontzentratuagotik diluituagorako zirkulazioa nabarmentzen da, zilarrezko bi elektrodoen bitartean kokaturiko voltmetroak potentzial elektrikoa neurturik:

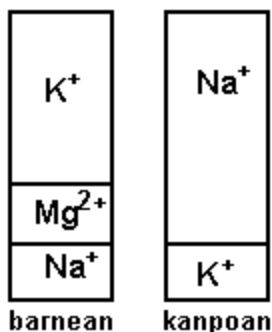


13.4. irudia. Kontzentraziozko elektrodoaren adierazpena.

Nernst-en ekuazioak aplikatzen bada:

$$\begin{aligned} E_{\text{pila}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log 1,0 - (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log 0,01) = \\ &= 0,059 \log \frac{1,0}{0,01} = 0,118\text{V} \end{aligned}$$

Gertaera horren ondorioz, kontzentrazio desberdinak dituzten bi disoluzio banaturik mantenduz gero, lan elektrikoa lor daiteke eta alderantziz, bi disoluzio horien kontzentrazioak mantendu ahal izateko lana egin behar da.

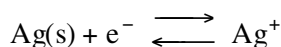


Horrelako adibide argia zelularen mintzetan azter daiteke. Ezaguna denez, katioien kontzentrazioa zelularen mintzaren bi aldetan desberdinak dira, ondoko irudian adierazi den moduan: zelularen barnean K<sup>+</sup>-aren kontzentrazioa altua den bitartean kanpoan oso eskasa da eta sodioarenarekin, ordea, alderantziz gertatzen da.

Zeluletako mintza katioi horiekiko erdiiragazkorra denez, potentzial-diferentzia edo kontzentraziozko pila galvaniarra eratzten dira, batzutan lan elektrikoa lortzeko eta bestetan kontzentrazio-banaketa hori mantentzeko

#### 13.4.2. Elektrodo adierazleak

Era horretako elektrodoak metodo potenziometrikoen oinarria izaten dira. Elektrodo horien baldintza zorrotzena zera izan behar da: espezie oxidatuaren eta erreduzituaren aktibitatearekiko erantzuna Nernst-en ekuazioaren adierazpenetara ahalik eta zehatzen mugatu behar izatea. Horrelako elektrodoa aurrean ikusitako Ag-zko elektrodoa izan daiteke, Ag-zko haria hain zuzen. Bere erredox-erreakzioa hauxe da:



eta neurtutako potentzialak Nernst-en ekuazioa segitzen du:

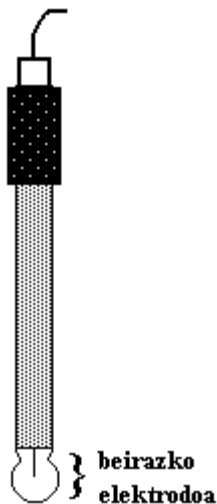
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = 0,800 + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

aktibitatearen ordez kontzentrazioa idatzi ondoren eta Ag solidoaren aktibitatea unitatea dela onartu eta gero.

Adibidez, Ag<sup>+</sup> ioien disoluzioan murgildurik dagoen Ag-zko elektrodoaren potentziala 0,682 V-koa bada H<sub>2</sub>-zko elektrodoarekin konparaturik, kalkula daiteke zein den Ag<sup>+</sup>-zko kontzentrazioa aurreko ekuazioa erabiliz:

$$\log[\text{Ag}^+] = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0}{0,059} = \frac{0,682 - 0,800}{0,059} = -2,00$$

Beraz,  $[Ag^+] = 10^{-2} M$  da.



Zilarrezko elektrodoa ez da elektrodo adierazle bakarra, beste elektrodo anitz aurki daitezke neurketa potentiometrikoetan baina beraien artean erabilienak ioietarako elektrodo selektiboak izaten dira, batez ere  $H^+$ -arekiko elektrodoak. Elektrodo horren selektibitatea beirazko elektrodoak ematen du eta pH-aren neurketarako erabiltzen da gehien bat.

13.5. irudia. Beirazko elektrodoaren ohizko adierazpena.

Beirazko elektrodoak beira mota bereziaz eginda dago eta barneko aldean azido baten (HCl) disoluzio estandarra du  $\{H^+\}$  konstante izateko. Edozein disoluziotan murgiltzean oreka sortzen da barnean dauden  $H^+$ -ak eta kanpoko disoluzioan daudenekin. Kanpoko azidotasuna handiagoa den neurrian protoien iragazkortasuna handiagoa izaten da beirazko kanpoko geruza hidratatua barneko protoiekin batera potentzial elektrikoa sorturik. Potentzial horrek Nernst-en ekuazioa segitzen duela izaten da beirazko elektrodoen ezaugarri nabariena, beraz,

$$E_{be} = E_{be}^0 + 0,059 \log \{H^+\}_{dis} \approx E_{be}^0 + 0,059 \log [H^+]_{dis}$$

Hala ere, bere erabilpena ziurtatzeko kalibrazioa ezinbestekoa izaten da. Horretarako pH ezaguna duten disoluzioak (tanpoiak) erabiltzen dira eta  $E_{be}^0$  kalkula daiteke. Kalibratuaren eginkizuna pH-metroek daramaten mikroprozesatzaileak egiten du ohizko baldintzetan.

pH-aren neurketa potentiometrikoak burutzeko, sistema elektrodikoak beirazko elektrodoak eta erreferentzia-elektrodoak behar ditu. Erreferentzia-elektrodo modura hidrogenozko elektrodo oso erabilgarritasun eskasa ematen du (jiteak eta ez-erreproduzibilitatea) eta horren orde besterik beste eratako elektrodoak erabiltzen dira, batez ere  $Ag(s)/AgCl(s)$   $c_{KCl}$  eta  $Hg(l)/Hg_2Cl_2(s)$   $c_{KCl}$  (kalomelanozkoa) askoz egokiagoak direnak (ikusitako hauspeaketaren bidezko erreakzio paraleloen eragina). Sistema elektrodikoaren adierazpena ondoko hauxe izan daiteke zilar/zilar kloruro elektrodoak erabiltzen bada:

Ag/AgCl(s)/ Ag<sup>+</sup> asea, C<sub>KCl</sub> = 3,0 M // Disoluzio neurgarria [H<sup>+</sup>] = ? //  
Beirazko elektrodoak

Erreferentzia-elektrodoak zuzenean beirazko elektrodoaren barnean egon daitezke, beirako elektrodo konbinatuak izendaturik, edo guztiz elektrodo bakuna izan.

### 13.5. ERREDOX-OREKAREN KONSTANTE TERMODINAMIKOAK

Bi erredox-bikote nahasterakoan erredox-prozesua emateko, ikuspuntu analitikotik erreakzioa zein aldetara ematen den eta zein neurritan ematen den jakin nahi da. Horretarako, orekaren konstante termodinamikoa ezagutzea beharrezkoa da.

Hurrengo erreakzio orokorrean, Nernst-en ekuazioa aplikatuz:



hauxe litzateke pilaren potentziala:

$$E = E_+ - E_- = E_A^0 + \frac{RT}{n_a F} \ln \frac{\{A_{Ox}\}}{\{A_{Err}\}} - \left( E_B^0 + \frac{RT}{n_b F} \ln \frac{\{B_{Ox}\}}{\{B_{Err}\}} \right)$$

Orekan,  $\Delta G = 0$ enez bi erdi-zelulan arteko indar elektroeragilea zero izango da,  $E = 0$ , beraz,

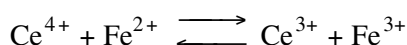
$$E_A^0 + \frac{RT}{n_a F} \ln \frac{\{A_{Ox}\}}{\{A_{Err}\}} = E_B^0 + \frac{RT}{n_b F} \ln \frac{\{B_{Ox}\}}{\{B_{Err}\}} \quad (13-24)$$

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{A_{Err}\}^{n_b} \{B_{Ox}\}^{n_a}}{\{A_{Ox}\}^{n_b} \{B_{Err}\}^{n_a}} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{0,059}{n} \log K \quad (13-25)$$

$$\log K = \frac{E_A^0 - E_B^0}{0,059} \cdot n \quad (13-26)$$

eta  $n = (n_a \cdot n_b)$ , erredox-prozesuan trukutzen den elektroikopurua delarik.

*Adibidez:* Ondoko erreakzioaren oreka-konstantea kalkulatu da giro perklorikotan:



Erdi-erreakzio bakoitzaren ondoko  $E^\circ$ -ak tauletan aurki daitezke giro horretan,  $E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}^0 = 1,70 \text{ V}$  eta  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 = 0,767 \text{ V}$  direlarik. Oreka-konstantea, beraz:

$$\log K = \frac{E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}^0 - E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0}{0,059} = \frac{1,70 - 0,767}{0,059} = 15,81$$

Antzekoa idatz liteke erdi-erreakzioaren konstantea kalkulatu nahi izanez gero, erdi-erreakzio osagarria erreferentziazkoa izanik:



eta erdi-erreakzio horri legokiokoen formazio-konstantean logaritmoak hartu eta gero:

$$K = \frac{[\text{A}_{\text{Err}}]}{[\text{A}_{\text{Ox}}][\text{e}^-]^n}$$

$$-\log[\text{e}^-] = \frac{1}{n} \log K + \frac{1}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{Ox}}]}{[\text{A}_{\text{Err}}]}$$

lortutako ekuazioa Nernst-en ekuazioarekin konpara daiteke:

$$\frac{E}{0,059} = \frac{E^0}{0,059} + \frac{1}{n} \log \frac{[\text{A}_{\text{Ox}}]}{[\text{A}_{\text{Err}}]}$$

ondoko baliokidetasunak idatz daitezkeelarik:

$$pe = -\log[\text{e}^-] = \frac{E}{0,059}$$

$$\log K = \frac{nE^0}{0,059}$$

### **13.6. ELEKTRODO-POTENZIAL FORMALA, KONSTANTE ESTEKIOMETRIKOA ETA OREKA-POTENZIALA**

Edozein erredox-bikoteren elektrodo-potentzialak giroaren menpekotasuna erakusten du, batez ere tenperatura -aztertuko diren sistemak  $25^\circ\text{C}$ -tan izan arren-

eta indar eta giro ionikoari. Gainontzeko eragin kimikoak baldintzazko metodoaren bidez kontsideratuko dira geroago.

Hurrengo bikoteari Nernst-en ekuazioa aplikatuz:



$$E = E_A^0 + \frac{0,059}{n_a} \log \frac{\{A_{Ox}\}}{\{A_{Err}\}} = E_A^0 + \frac{0,059}{n_a} \log \frac{[A_{Ox}] \gamma_{A_{Ox}}}{[A_{Err}] \gamma_{A_{Err}}} \quad (13-28)$$

ondoan adierazi den ekuazioa lor daiteke

$$E = E_A^{0'} + \frac{0,059}{n_a} \log \frac{[A_{Ox}]}{[A_{Err}]} \quad (13-29)$$

non,  $E^{0'}$  bikote erredoxaren elektrodo-potenzial formula baita

$$E_A^{0'} = E_A^0 + \frac{0,059}{n_a} \log \frac{\gamma_{A_{Ox}}}{\gamma_{A_{Err}}} \quad (13-30)$$

zeina emandako giro eta indar ionikorako konstante izango den. Orduan, proposatu den erreakzio orokorrean, egonkortasunaren konstante estekiometrikoa kalkulatu da.

Oreka-potenziala kalkulatzera erraza samar suerta daiteke erredox-sistemak bakunak badira. Erredox-prozesua orekan dagoenean, erdi-erreakzio bien erredukzio-potenzialak berdinak (eta ez zero) izango dira. Hori dela eta (13.7) ekuazioaren erreakzio orokorraren potentzialak erabiliz:

$$E_{oreka} = E_A^{0'} + \frac{0,059}{n_a} \log \frac{[A_{Ox}]}{[A_{Err}]} \quad (13-31)$$

$$E_{oreka} = E_B^{0'} + \frac{0,059}{n_b} \log \frac{[B_{Ox}]}{[B_{Err}]} \quad (13-32)$$

espezie horien kontzentrazio askeak ezagunak badira, zuzenean kalkula daiteke  $E_{oreka}$ -a. Bestela, ekuazio horiek algebrakikoki gehituz:

$$(n_a + n_b) E_{oreka} = n_a E_A^{0'} + n_b E_B^{0'} + 0,059 \log \frac{[A_{Ox}] [A_{Ox}]}{[B_{Err}] [B_{Err}]} \quad (13-33)$$



eta orekan, erreakzionatu duten kontzentrazioek ondorengo erlazioak betetzen dituztela kontutan izanik:

$$\begin{aligned} n_a[A_{Ox}] &= n_b[B_{Err}] \\ n_a[A_{Err}] &= n_b[B_{Ox}] \end{aligned} \quad (13-34)$$

eta (13-33) ekuazioan ordezkatu ondoren, oreka-potentzialaren adierazpen orokorra eman daiteke, nahiz eta kasu guztietan horrela ez izan.

$$E_{oreka} = \frac{n_a E_A^0 + n_b E_B^0}{n_a + n_b} \quad (13-35)$$

Adibidez: Ondorengo ekuazioaren oreka-konstantea eta oreka-potentziala kalkulatu dira:



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14}}$$

eta  $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33\text{V}$ ,  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{V}$  direnez beraz:

$$\log K = \frac{1,33 - 0,77}{0,059} \cdot 6 = 56,95$$

nahiz eta pH-aren menpekotasun nabaria izan. Oreka-potentzialari dagokionez arazotsuago izango da. Hasteko, erdi-erreakzio bakoitzaren Nernst-en ekuazioa trukutzen diren elektroikopuruaz biderkatuko da eta bi ekuazioak batuko dira:

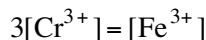
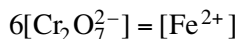
$$6 E_{oreka} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_{oreka} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

---


$$7 E_{oreka} = 6 E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]}$$

eta orekan betetzen diren kontzentrazio-erlazioak



aurreko ekuazioan ordezkatzuz:

$$7 E_{\text{oreka}} = 6 E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{0'} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'} + 0,059 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]^3 [\text{Cr}^{3+}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

$$E_{\text{oreka}} = \frac{6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{0'} + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'}}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]}$$

Ohar daitekeenez, oreka-potentziala kasu berezi honetan pH eta kromoaren kontzentrazioaren menpean dago.

### 13.7. ERREDOX-DIAGRAMA LOGARITMIKOAK

Edozein erredox-sistemaren espezie guztietarako, Nernst-en ekuazioa erabiliz,  $\log c_i = f(E)$  edo  $f(pE)$  funtzioa errepresenta daiteke.

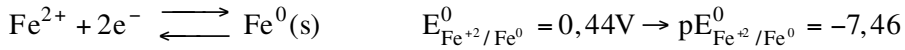
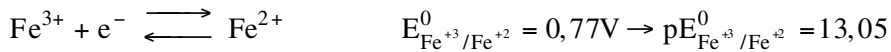
Ur-disoluzioek, protoi zein elektroio askerik ez dituztela ezaguna izan arren, protoi eta elektroioen aktibitate erlatiboak defini litezke. Hori dela eta, pH-ak, protoiak onartzeko edo trukatzeko joera erlatiboa neurtzen badu, era berean, pE-ak, elektroiak onartzeko edo trukatzeko joera erlatiboaren neurketa adieraziko du. Aurretik definiturik daudenez, pE-a eta erredox-potentziala elkarturik daude:

$$pE = -\log\{e^-\} = \frac{E}{0,059} \quad (13-37)$$

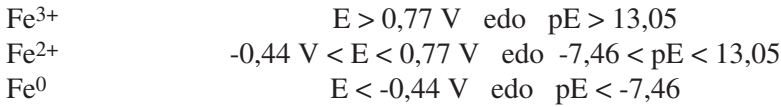
$$pE^0 = \frac{E^0}{0,059} \quad (13-38)$$

Horrez gero, oso disoluzio erreduzitzaileetan elektroioak askatzeko joera, edo elektroioen aktibitatea, oso altua izango da ( $\rightarrow$  pE oso baxua, gehienetan negatiboa) eta oso disoluzio oxidatzaileetan ordea, elektroioak onartzeko oso joera altua dagoenez, elektroioen aktibitatea oso baxua izango da ( $\rightarrow$  pE oso altua).

Ad.,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  erredox-sistema harturik



Espezie bakoitzaren nagusitasun-aldeak hauexek izango dira:



Demagun  $c_{\text{Fe}} = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  dela.

1.-  $\text{Fe}^{3+}$ -ak nagusitasuna duen arloan ( $E > 0,77\text{ V}$  edo  $\text{p}E > 13,05$ )

$$[\text{Fe}^{3+}] = c_{\text{Fe}} = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \rightarrow \log[\text{Fe}^{3+}] = -2 \quad (13-39)$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - E}{0,059} - \log c_{\text{Fe}} \quad (13-40)$$

$$= \text{p}E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \text{p}E - \log c_{\text{Fe}} \quad (13-41)$$

Aukeratutako errepresentazioaren arabera, lortutako zuzena,  $-1/0,059$  maldakoa edo  $-1$  maldakoa da eta ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ ,  $\log c_{\text{Fe}}$ ) edo ( $\text{p}E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ ,  $\log c_{\text{Fe}}$ ) puntutik pasatuko da.

2.-  $\text{Fe}^{2+}$ -ak nagusitasuna duen arloan ( $-0,44 < E < 0,77$ ).

$$[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{Fe}} = 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \rightarrow \log[\text{Fe}^{2+}] = -2$$

$$\log[\text{Fe}^{3+}] = \frac{E - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{0,059} + \log c_{\text{Fe}} \quad (13-42)$$

$$= \text{p}E - \text{p}E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \log c_{\text{Fe}} \quad (13-43)$$

Kasu honetan, zuzena  $1/0,059$  edo  $1$  maldakoak da eta  $(E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0, \log c_{\text{Fe}})$  edo  $(pE_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0, \log c_{\text{Fe}})$  puntutik pasatuko da.

3.-  $\text{Fe}^0$ -ak nagusitasuna duen arloan.

a)  $\text{Fe}^{2+}$ -ari dagokion zuzena:

$$E = E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = \frac{2E - 2E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0}{0,059} = 2pE - 2pE_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0 \quad (13-44)$$

$2/0,059$  edo  $2$  maldako eta  $(E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0, 0)$  edo  $(pE_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0, 0)$  puntuetatik pasatuko diren zuzenak diren.

b)  $\text{Fe}^{3+}$ -ari dagokion zuzena kalkulatzeko  $E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0$  aurretik kalkulatu behar da.

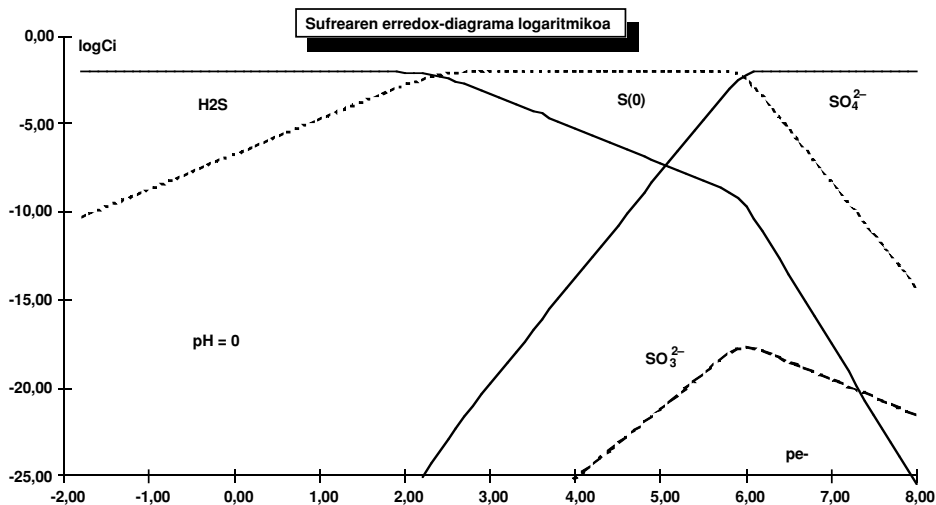
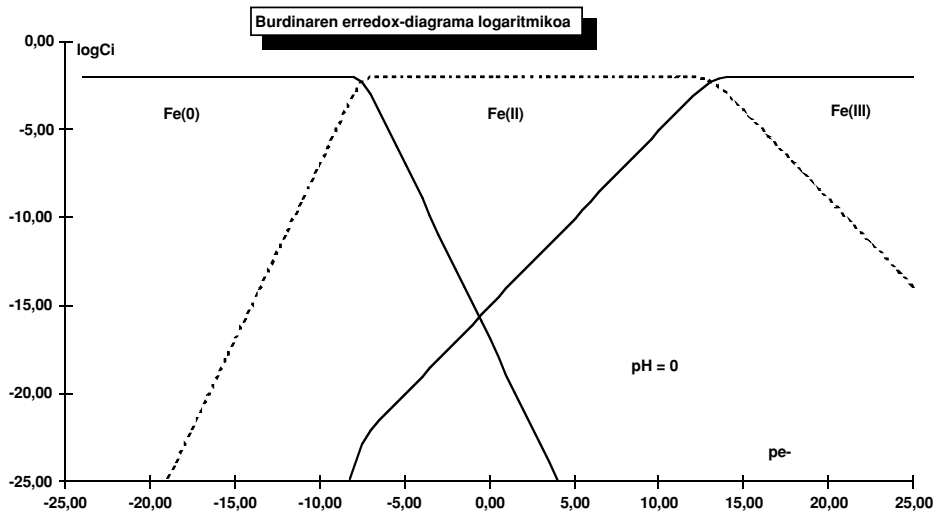
$$3E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0}^0 = E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}}^0 + 2E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0$$

beraz,

$$E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0}^0 = -0,037V \quad \text{edo} \quad pE_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0}^0 = -0,63$$

$$\log[\text{Fe}^{+3}] = \frac{3E - 3E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0}^0}{0,059} = 3pE - 3pE_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0}^0 \quad (13-45)$$

$3/0,059$  edo  $3$  maldako eta  $(E_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0}^0, 0)$  edo  $(pE_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^0}^0, 0)$  puntutik pasatuko diren zuzenak diren.



13.6. irudia. Burdinaren eta sulfurearen erreodox-diagrama logaritmikoak.

### 13.8. BALDINTZAZKO ERREDOX-POTENTZIALAK

Aurreko oreketan gauzatu den era berean, beste edozein erreakzioen eragina erreodox-prozesuaren gainean kontutan ahal izateko baldintzazko disoluzioen metodologia erabiliko da. Aurretik aztertu den indar ionikoaren eragina kontutan izateko ( $E^0$ ) potentzial formala definitu bada, oraingoan antzeko ikurraz baldintzazko potentziala erabiliko da.

Beraz, erredox-bikotearen baldintzazko elektrodo-potentziala definitzeko  $E^0$  gaia erabiliko da. Horrela izanez gero, erreazio paraleloei dagozkien efektuak, baldintzazko elektrodo-potentzian isladatuko dira. Aurretik erabili den prozedura segituz, oreka bakoitzak duen eragina aztertuko da banan banan, orokorrean oreka gehienak aldi berean gerta daitezkeen arren.

### 13.8.1. pH-aren eragina

Eragin hau nolabait bikoitza dela esan daiteke. Alde batetik,  $H^+$ -ek parte hartzen duten erredox-sistemetan eta bestetik, oxidatzaile eta erredukzitzaileek beste zenbait sistema protolitikotan parte hartzen dutenean.

a) Lehen kasuan:

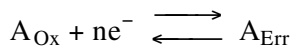
Ondoko ekuazioak adierazten duen moduan



$H^+$ -a erredox-ekuazioaren osagaia da, disoluzioaren pH-a aldagai bihurturik. Hala ere, baldintza horretan  $H^+$ -ak ez du erredox-prozesurik jasotzen.

$$\begin{aligned} E &= E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\{A_{Ox}\} \{H^+\}^{2m}}{\{A_{Err}\}} = \\ &= E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\gamma_{A_{Ox}}}{\gamma_{A_{Err}}} + \frac{0,059}{n} \log \{H^+\}^{2m} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{Ox}]}{[A_{Err}]} \\ E_{A_{Ox}/A_{Err}}^{0'} &= E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\gamma_{A_{Ox}}}{\gamma_{A_{Err}}} + \frac{2m0,059}{n} \text{pH} \end{aligned} \quad (13-47)$$

b) Bigarren kasuan.



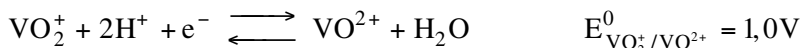
Bikote erredoxaren espezie batek edo biek, zenbait oreka protolitiko izan ditzakete. Hori dela eta,  $A_{Ox}/HA_{Ox}/H_2A_{Ox}$  eta  $A_{Err}/HA_{Err}/H_2A_{Err}$  sistema horren oreka protolitikoak direla suposatuz, baldintzazko potentziala horrela kalkulatu litzateke:

$$E = E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{Ox}]}{[A_{Err}]} = E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\frac{[A_{Ox}']}{\alpha_{A_{Ox}(H^+)}}}{\frac{[A_{Err}']}{\alpha_{A_{Err}(H^+)}}}$$

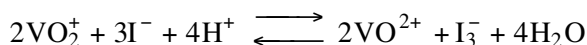
beraz,

$$E^0 = E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\alpha_{A_{Err}(H^+)}}{\alpha_{A_{Ox}(H^+)}} \quad (13-48)$$

*Adibidea.* Hurrengo erreodox-erreakzioa, pH-aren arabera bete daitekeen ala ez aurrean daiteke.



Potentzial estandarrak aztertu ondoren, Vanadio(V)-ak erreduzitzeko joera handiagoa duela erakusten du, ioduroa oxidaturik. Hori dela eta idatz daitekeen erreakzioa hau da:



Lehen bikotearen potentziala hau da:

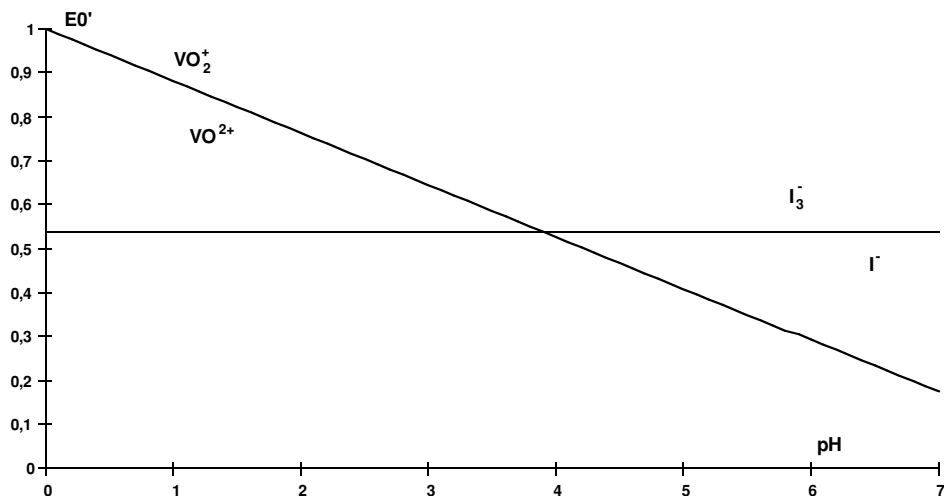
$$\begin{aligned} E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 &= E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[VO_2^+][H^+]^4}{[VO^{2+}]} = \\ &= E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 - 0,118\text{pH} + 0,059 \log \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} \end{aligned}$$

eta bigarren bikoteak ez du pH-aren menpekotasunik beraz, baldintzazko potentzialak berdinduz:

$$E_{VO_2^+/VO^{2+}}^0 = E_{I_3^-/I^-}^0$$

$$1,0 - 0,118\text{pH} = 0,54 \rightarrow \text{pH} = 3,8$$

Orduan,  $\text{pH} < 3,8$  denean,  $VO_2^+$ -ak  $I^-$ -a oxidatuko du eta  $\text{pH} > 3,8$   $I_3^-$ -ak  $VO^{2+}$ -a oxidatuko du.



13.7. irudia. pH-arekiko V(V)/V(IV)-aren eta I-/I<sub>2</sub>-aren baldintzazko potentziala.

### 13.8.2. Konplexuen formazioaren eragina

Aurreko kasuan egin den moduan, bikotearen espezia batek edo biek erreazio paraleloak izan ditzakete giroan egon litezkeen zenbait estekatzaileekin. Demagun  $A_{Ox} / A_{OxL} / A_{OxL_2}$  eta  $A_{Err} / A_{ErrL} / A_{ErrL_2}$  direla sor daitezkeen konplexuak.

$$E = E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{Ox}]}{[A_{Err}]} = E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\frac{[A_{Ox}]}{[A_{Ox(L)}]}}{\frac{[A_{Err}]}{[A_{Err(L)}]}}$$

eta lehen moduan, baldintzazko potentziala kalkulatu da

$$E^{0'} = E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\alpha_{A_{Err}(L)}}{\alpha_{A_{Ox}(H^+)}} \quad (13-49)$$

*Adibidea:* Co(III)/Co(II) bikotearen egonkortasuna, NH<sub>3</sub>-zko giroan azter daiteke.

Horretarako, E<sup>0'</sup>-aren log [NH<sub>3</sub>]-arekiko errepresentazioa egin daiteke.

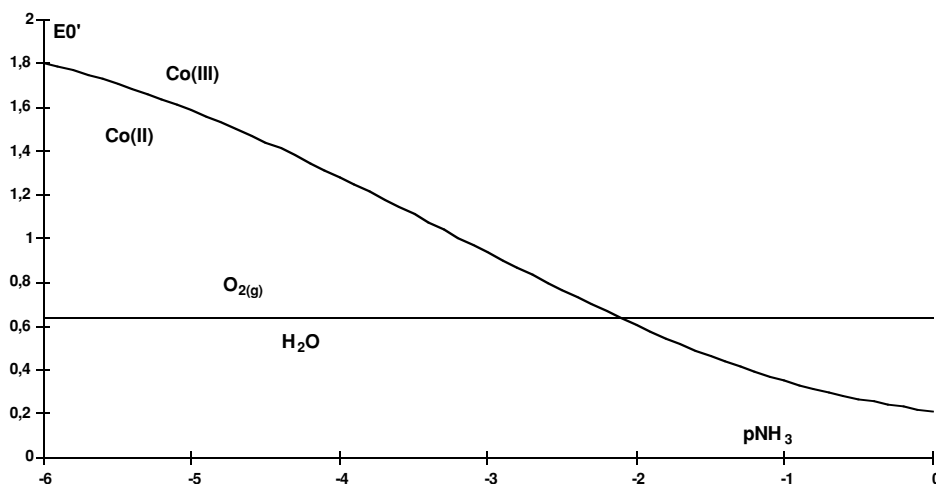


$$E = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} =$$

$$= E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{\alpha_{\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3)}}{\alpha_{\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)}} + 0,059 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

beraz,

$$E^{0'} = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 + 0,059 \log \frac{\alpha_{\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3)}}{\alpha_{\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3)}} \quad (13-50)$$



13.8. irudia. Co(III)/Co(II) bikotearen baldintzazko potentzial estandarra amonikoaren kontzentrazio askearen arabera.

Baldintzazko potentzialaren bidez aminokomplexuen formazioak nolako eragina duen determina daiteke. Ondoko 13.8. irudian adierazi nahi den moduan,  $[\text{NH}_3]$ -arekiko Co(III)/Co(II) bikotearen baldintzazko potentzialaren aldakuntza errepresentatu da, uraren erreodox-potentzialarekin batera (ikus geroago “uraren erreodox-sistemak”). Irudiak erakusten duen moduan, Co(III)-a uretan aurki daiteke hots, egongorra izaten da edo urarekin erreakzionatuko du, amoniakoaren kontzentrazioaren arabera.

### 13.8.3. Hauspeakinaren formazioaren eragina

Erreodox-orekan parte hartzen duen espeziaren batek hauspeakinik ematen badu espezie horren kontzentrazioa gutxituko da elektrodo-potentziala aldatuko

da. Demagun espezie erreduzitua hauspea daitekeela  $A_{\text{Err}}X$  konposatu disolbagaitza emanik.

$$E = E_{A_{\text{Ox}}/A_{\text{Err}}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{\text{Ox}}]}{[A_{\text{Err}}]} = E_{A_{\text{Ox}}/A_{\text{Err}}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{\text{Ox}}]}{K_{\text{so}(A_{\text{Err}}X)} / [X]}$$

beraz,

$$E_{A_{\text{Ox}}/A_{\text{Err}}}^0 = E_{A_{\text{Ox}}/A_{\text{Err}}}^0 + \frac{0,059}{n} pK_{\text{so}} + \frac{0,059}{n} \log[X] \quad (13-51)$$

*Adibidea.* Erreferentzia-elektrodo moduan hidrogenozko delakoa hartu izan bada ez da oso erabilgarria izaten, arazo handiak ematen baititu. Horren ordeaz bigarren mailako elektrodoak erabiltzen dira, heuren potentziala erabakitako baldintzapetan konstante mantentzen baita. Horien arteko erabilienak, kalomelanozkoak eta zilar kloruroarena dira. Kalomelanozko elektrodo desberdinak,  $\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}$ ,  $[\text{Cl}^-] = X$ , erdi-zelularen bidez adieraz daitezke non X, KCl-zko 0,1 M, 1 M edo disoluzio asean izaten den. Zilarrezko elektrodoak, bestalde honako adierazpena izaten du:  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}$ ,  $c_{\text{KCl}} = 3,0$  M. Azken kasu horren potentziala, hidrogenozko elektrodoarekin konparaturik, hauxe litzateke:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log[\text{Ag}^+] = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \log \frac{K_{\text{so}(\text{AgCl})}}{[\text{Cl}^-]} = \\ &= 0,800 + 0,059 \log \frac{10^{-9,74}}{3,0} = 0,196\text{V} \end{aligned}$$

#### 13.8.4. Oxidatzaile eta erreduzitzaileen arteko elkargarritasuna

Azido-base erreakzioetan gertatzen den moduan, izaera desberdinetako osagaien arteko elkargarritasuna mugatua izaten da, erredox-erreakzioak gertatzen baitira. Azido sulfurikoa eta sodio hidroxidoa elkartezinak diren moduan, zenbait baldintzetan oxidatzaile eta erreduzitzaileak ezin dira batera izan.

Giro azidoetan, katioi metaliko oxidatuak oso oxidatzaile sendoak izaten dira, oxoanioi moduan aurkiturik gehien bat. Baldintza horietan, gehienak ezin dira beste erreduzitzaileekin elkartu, erreakzioak oso geldoak ez baldin ba dira. Adibidez,  $\text{Sn}^{2+}$ -a (erreduzitzailea) giro azidotan duen sistemak ezin ditu izan  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ , W(VI), Mo(VI),  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  edo  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Hori dela eta, egotekotan, burdina, soilik  $\text{Fe}^{2+}$  moduan egongo da, artsenikoa, As(III) edo As(0) moduan, banadioa, V(IV) moduan eta abar.

## 13.2. taula Anioi oxidatzaile eta erreduzitzaileen arteko elkartezintasuna.

Anioia	Giro Basikotako Elkartezintasuna	Azido mineraletako elkartezintasuna
Permangan.	Erreduzitzaile guztiak. Zenbait erreakzio geldo izan daitezke	Erreduzitzaile guztiak
Hipokloritoa	Erreduzitzaile guztiak Cl <sup>-</sup> eta Br <sup>-</sup> izan ezik. Baita H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ClO <sup>-</sup> dismutatzen da. Sortutako Cl <sub>2</sub> -a elkartezina da erreduzitzaile guztiekin
Nitritoa	ClO <sup>-</sup> eta MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Artseniato eta arsenito izan ezik oxidatzaile eta erreduzitzaile guztiak
Artseniatoa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , geldoa	S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
Artsenitoa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>
Kromatoa	Nitritoarekin, geldoa	Erreduzitzaile guztiekin
Iodatoa	Erreduzitzaile guztiekin, geldoa	Erreduzitzaile guztiekin
Sulfitoa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , geldoa	Oxidatzaile guztiak
Tiosulfatoa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , geldoa	Oxidatzaile guztiak
Oxalatoa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup>	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sulfuroa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , geldoa H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oxidatzaile guztiak
Zianuroa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , geldoa, MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>
Sulfozianuroa	Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sup>-</sup>	Oxidatzaile guztiak
Ferrizianuroa	Erreduzitzaile guztiak, ferrozianuroa izan ezik, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Erreduzitzaile guztiak, ferrozianuroa izan ezik
Ferrozianuroa	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , geldoa, ClO <sup>-</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Kloruroa	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> giro oso azidotan
Bromuroa	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ioduroa	ClO <sup>-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Oxidatzaile guztiak
Kloratoa	Ez dauka	Erreduzitzaile guztiak. Cl <sup>-</sup> -arekin giro oso azidotan eta berotan
Iodatoa	Geldoa erreduzitzaile guztiekin	Erreduzitzaile guztiak
Bromatoa	Ez dauka	Erreduzitzaile guztiak
Nitratoa	Ez dauka	Giro oso azidotan: Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Perkloratoa	Ez dauka	Giro oso azidotan eta berotan erreduzitzaile guztiak oxidatzen ditu

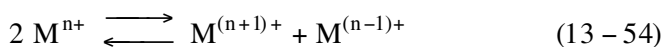
Giro basikotan alderantziz, anioi erreduzitzaileak oso sendoak izaten dira eta oxoanioien erreduzitzaile-ahalmena handiagotu egiten da (estannito, plumbito, hipohalogenitoak eta abar). Kasu honetan ordea, giro neutro eta basikotan, oxidatzaileak hain sendoak ez direnez, elkargarritasunak lehen baino handiagoak izaten dira. Hala ere, nahiz eta giro basikoan izan,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}^-$  eta  $\text{BrO}^-$  anioien oxidatzaile ahalmena handi samarra da,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{SCN}^-$  eta  $\text{AsO}_2^-$  erreduzitzaileak oxidatzeko bestekoa gutxienez.

### 13.9. DISMUTAZIOA

Zenbait erredox-sistemetan, oxidazio-egoera altuen eta baxuen artean dauden espezieek oxidazio zein erredukziozko erreakzioak eman ditzakete. Horien artean, espezie batek aldibereko oxidazioa eta erredukzioa jasotzen badu, dismutatu egin dela esaten da. Hala nola, ondorengo erreakzio orokorrak aztertuz:



Dismutazioaren erreakzioa gertatzeko bete behar den baldintza  $E_{n/n-1}^0 > E_{n+1/n}^0$  da eta gertatuz gero, dismutazioa berez emango delarik:

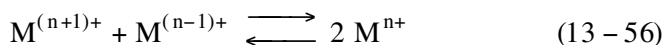


Dismutazio erreakzioaren oreka-konstantea kalkulatzeko bada:

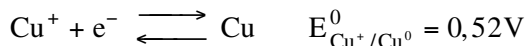
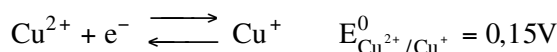
$$\log K = \frac{(E_{n/n-1}^0 - E_{n+1/n}^0)}{0,059} \quad (13-55)$$

lehen aipatutako ondorioa atera ahal da:

- \*  $K > 1 \rightarrow \log K > 0$  beraz, dismutazioa espontanea izango da.
- \*  $K < 1 \rightarrow \log K < 0$  beraz ez da dismutaziorik gertatuko, ondorengo erreakzioa baizik:



*Adibidea.* Kobre(I)-a dismutatzen da baldintza gehienetan.

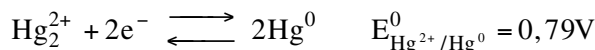
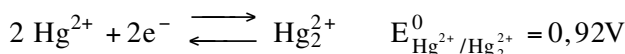


$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 > E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0$  baita. Kalkula daitekeenez, orekan dauden kontzentrazioak oso adierazgarriak dira:

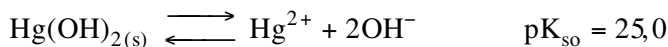
$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = 10^{6,27}$$

Kasu honetan, Cu(I)-en dismutazio joera alda daiteke, oxidazio egoera hori egonkor bihurturik. Horretarako ohizko sistemen artean, I<sup>-</sup>-a edo CN<sup>-</sup>-zko giroak aipa daitezke. Bietan, bai CuI<sub>(s)</sub> edo Cu(CN)<sub>x</sub><sup>(1-x)</sup> konposatuen bidez Cu(I) disoluzioan agertzen da.

Beste ohizko adibidea, merkurioaren erredox-sistema izaten da. Hurrengo potentzialak direla eta:



$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg(I)}}^0 > E_{\text{Hg(I)}/\text{Hg}^0}^0$ enez, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> ez da berez dismutatuko baina pH azidotan Hg<sup>2+</sup>-ak, Hg(OH)<sub>2(s)</sub> hauspeakina ematen du Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-a ez-egonkorrago bihurturik eta dismutazioa posible izanik.



$$E = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_{\text{so}} / [\text{OH}^-]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 = E^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_{\text{so}}}{[\text{OH}^-]^2}$$

eta  $\text{Hg}_2^{2+}$  dismuta dadin, hurrengo baldintza bete behar da:

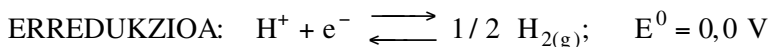
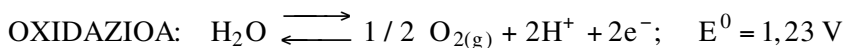
$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^0}^0 \leq 0,79\text{V} \rightarrow \text{pH} \geq 2,60$$

dismutazioa betetzeko. Hori dela eta,  $\text{Hg(I)}$ -zko konposatu gehienak  $\text{pH} \geq 2,60$  dismutatuko dira, kolore beltzezko  $\text{Hg}^0(\text{l})$  espeziea sorturik.

### 13.10. URAREN ERREDOX-SISTEMAK

Uraren erredox jarrera oso garrantzitsua izaten da zeren eta gehien erabiltzen den disolbatzailea baita, eta bertan gertatzen diren erredox-prozesuen partaide garrantzitsua baita. Era honetan, uretan disolbaturik egon daitezkeen espezieen potentzial-mugak eta bide batez, bertan gerta daitezkeen erreakzioak ezartzen dituzte uraren potentzialek.

Ura oxidatu ala erreduzitu egiten da, lehen kasuan oxigenoa eta bigarreanean hidrogenoa emanik. Erreakzio horiek  $\text{pH}$ -arekiko menpekotasuna erakusten dute.

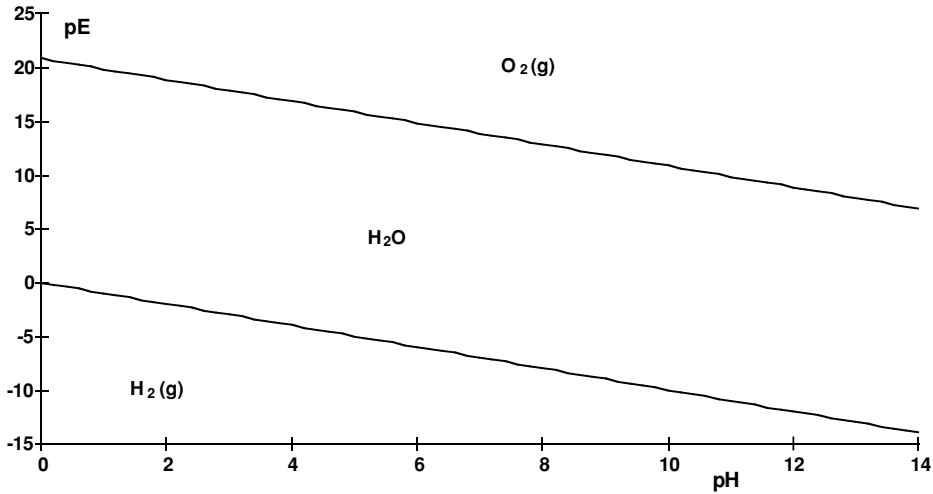


Hala ere, erreakzio bakoitzaren potentziala,  $\text{pH}$ -arekiko erlazioa idatz daiteke:

i) Oxidazioa: (Baldintza idealetan,  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  eta uraren aktibitatea 1)

$$E = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{(p_{\text{O}_2})^{1/2} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

$$\text{pE} = 20,84 - \text{pH} \quad (13 - 57)$$



13.9. irudia. Uraren erreodox-diagrama.

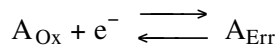
ii) Erredukzioa: Baita baldintza idealetan ere.

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{H}^+]}{(\text{p}_{\text{H}_2})^{1/2}} = -0,059 \text{ pH}$$

$$\text{pE} = -\text{pH} \quad (13-58)$$

Joera oxidatzaile eta erreduzitzaile hauek, disoluzioan ager daitezkeen espezieak mugatzen dituzte, uraren egonkortasun-tartearen kanpoko espezieak urarekin erreakzionatuko dituztelarik, bai ura oxidaturik (O<sub>2</sub> emateko) edo ura erreduziturik (H<sub>2</sub> emateko).

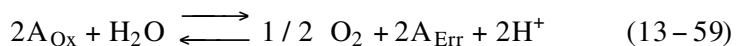
Demagun hurrengo erreodox-bikote orokorra aztertuko dela:



ondoko kasu desberdinak gerta daitezkeelarik:

$$\text{i) } E_{\text{A}_{\text{Ox}}/\text{A}_{\text{Err}}}^0 > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0$$

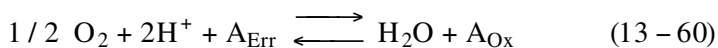
Hurrengo erreakzio gertatuko da uretan:



beraz,  $A_{Ox}$  oso espezie ez-egonkorra izango da uretan. Adibidez:  $Co(III)/Co(II)$  ( $E^0 = 1,81 \text{ V}$ ) edo  $MnO_4^-$  nahiz eta azken kasuan, erreazioaren zinetika oso geldoa izan.

$$ii) E_{O_2/H_2O}^0 > E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 > E_{H_2O/H_2}^0$$

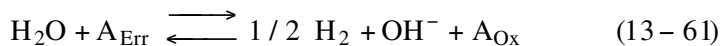
Printzipioz ez litzateke inolako erreazioerik gertatu behar, baina uretan disolbatuak dagoen oxigenoak  $A_{Err}$ -arekin erreazioa dezakeela kontutan izan behar da.



zenbait herdoiltze-prozesu erreazio horren bidez azal daitezkelarik

$$iii) E_{A_{Ox}/A_{Err}}^0 < E_{H_2O/H_2}^0$$

Kasu honetan beraz,  $A_{Err}$ -ak ura erreduzituko du  $H_2$ -a emanik.



eta lehen moduan,  $A_{Err}$  espeziea uretan ez-egonkorra izango delarik. Adibidez,  $Na_{(s)}$ -ak ( $E^0 = -2,71 \text{ V}$ ), metale alkalino guztien moduan, oso bortizki erreazioatzen du urarekin eta zenbaitetan erabiltzen da disolbatziazale organikoak lehertzeko.

Hala ere, orain arte faktore termodinamikoak soilik hartu dira kontutan eta ez zinetikoak. Arrazoi zinetikoak direla eta, zenbait kasutan abiadura baxua erakusten da. Ad.  $MnO_4^-$  ( $E_{Mn(VII)/MnO_2}^0 = 1,69 \text{ V}$ ;  $E_{Mn(VII)/Mn^{2+}}^0 = 1,51 \text{ V}$ ) eta  $Cr_2O_7^{2-}$  ( $E_{Cr(VI)/Cr^{3+}}^0 = 1,33 \text{ V}$ ) uretan egon daitezkeen espezieak dira nahiz eta ura oxida dezaketen.

### 13.11. NAGUSITASUN AZALERAREN DIAGRAMAK

Hauspeaketa-orekan bete den moduan, sistema kimikoaren aldagaiak (pH-a, agente konplexagarrien kontzentrazioa, eta abar) sortutako potentzialaren aldaketak adierazteko erabiltzen dira era honetako diagramak. Hurrengo adibidearekin, nola egin daitezkeen honelako diagramak erakutsiko da:

$$As(V) / As(III) \quad E_{As(V)/As(III)}^0 = 0,56 \text{ V}$$



eta oxidazio-egoera bakoitzak, hurrengo  $pK_a$ -k ditu:

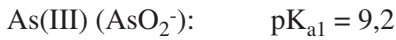
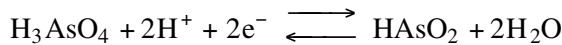


Diagrama honetan,  $E = f(\text{pH})$  edo  $pE = f(pE)$  funtzioak errepresentatuko dira beraz pH-arekiko nagusitasuna erakusten duten espezieak diagraman agertuko dira. Orain, espezie bien arteko zuzena kalkulatzeko, heuren arteko erredox-erreakzio egokia idatzi eta bere oreka-konstantea edo potentziala kalkulatu behar da.

Sistema honi dagokion ekuazio orokorra, hauxe da:



$$E = E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} \quad (13 - 62)$$

1.-  $\text{pH} < 2,4$ . Nagusitasuna duen espezieak  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  eta  $\text{HAsO}_2$  dira, beraz kontzentrazioak berdinak direnean:

$$E = E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log[\text{H}^+]^2 = E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^0 - 0,059\text{pH}$$

$$\text{pE} = 9,49 - \text{pH} \quad (13 - 63)$$

$$\text{pH} = 0,0 \rightarrow E = E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^0 = 0,56\text{V}$$

$$\text{pH} = 2,4 \rightarrow E = 0,42\text{V}$$

2.-  $2,4 < \text{pH} < 7,0$ . Tarte horretan, espezie nagusiak  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  eta  $\text{HAsO}_2$  dira.

$$E = E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} =$$

$$= E_{\text{As(V)}/\text{As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4][\text{H}^+]^3}{[\text{HAsO}_2] K_{a1}}$$

eta bi espezie horien kontzentrazioak berdinak direnean:

$$E = E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a1}} = 0,56 + \frac{0,059}{2} \log pK_{a1} - \frac{0,059}{2} 3\text{pH}$$

$$E = 0,631 - 0,089 \text{ pH}$$

$$\text{pE} = 10,69 - 3 / 2 \text{ pH} \quad (13 - 64)$$

$$\text{pH} = 2,4 \rightarrow E = 0,42 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 7,0 \rightarrow E = 0,02 \text{ V}$$

3.-  $7,0 < \text{pH} < 9,2$ . Tarte horretan, nagusitasuna duen espezieak  $\text{HAsO}_4^{2-}$  eta  $\text{HAsO}_2$  dira.

$$E = E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} =$$

$$= E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{HAsO}][\text{H}^+]^4}{[\text{HAsO}_2]K_{a1}K_{a2}}$$

$$E = 0,837 - 0,118 \text{ pH}$$

$$\text{pE} = 14,19 - 2 \text{ pH} \quad (13 - 65)$$

$$\text{pH} = 7,0 \rightarrow E = 0,02 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 9,2 \rightarrow E = -0,25 \text{ V}$$

4.-  $9,2 < \text{pH} < 11,5$ . Tarte horretan, espezie nagusiak  $\text{HAsO}_4^{2-}$  eta  $\text{AsO}_2^-$  dira.

$$E = E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} =$$

$$= E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{HAsO}][\text{H}^+]^3 K_{a1}}{[\text{AsO}]K_{a1}K_{a2}}$$

$$E = 0,566 - 0,089 \text{ pH}$$

$$\text{pE} = 9,59 - 3 / 2 \text{ pH} \quad (13 - 66)$$

$$\text{pH} = 9,2 \rightarrow E = -0,25 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 11,5 \rightarrow E = -0,46 \text{ V}$$

5.-  $\text{pH} > 11,5$ . Azken tarteko espezie nagusiak  $\text{AsO}_4^{3-}$  eta  $\text{AsO}_2^-$  dira:

$$E = E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{H}^+]^2}{[\text{HAsO}_2]} =$$

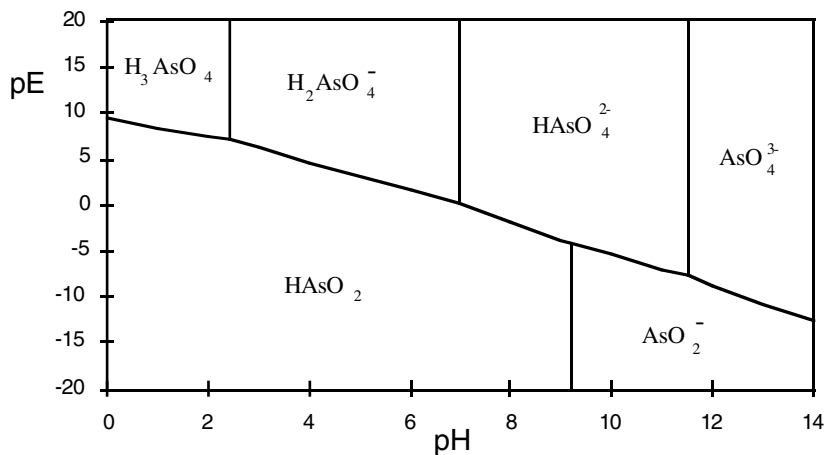
$$= E_{\text{As(V)/As(III)}}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{HAsO}][\text{H}^+]^4 K_{a1}}{[\text{AsO}]K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$E = 0,91 - 0,118 \text{ pH}$$

$$\text{pE} = 15,42 - 2 \text{ pH} \quad (13-67)$$

$$\text{pH} = 11,5 \rightarrow E = -0,46 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14,0 \rightarrow E = -0,76 \text{ V}$$



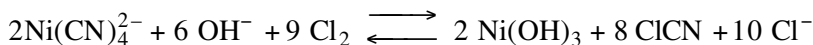
13.10. irudia. As(V)/As(III) erredox-sistemaren nagusitasun azaleraren diagrama.

## 13.12. OXIDATZAILE ETA ERREDUZITZAILE ERABILIAK

### 13.12.1. Oxidatzaileak

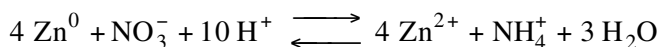
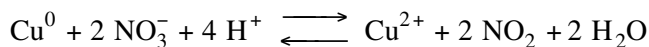
#### a) Halogenoak

Oxidatzaile-ahalmena I-tik F-ra gehituz doa. Azken hau erabilgarria ez denez, soilik I<sub>2</sub>-a Br<sub>2</sub>-a eta Cl<sub>2</sub>-a erabil daitezke. Iodoaren erabilpena ia iodometrietan mugaturik dago eta besteak, ur-disoluziotan erabil daitezke. Giro azidoetan, Fe(II), Sn(II) eta abar oxidatzen dituzte. Giro basikoetan, asko erabiltzen dira adibidez, Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>-a Ni(OH)<sub>3(s)</sub>-ra oxidatzeko:



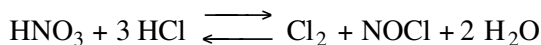
#### b) Azido nitrikoa

Oxidatzaile honen eragina bere kontzentrazio eta espezie oxidatuaren izaeraren menpean dago. Hori dela eta, erreakzioaren ondorioak desberdinak izan daitezke kontzentrazioaren arabera. Heuren artean, NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> eta NH<sub>3</sub> egon daitezke. Ad.



#### c) Aqua regia

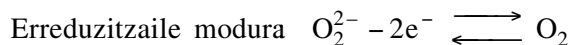
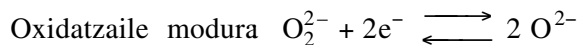
Erreaktibo hau, azido klorhidriko eta azido nitriko kontzentratuen 3:1 erlaziotan osatutako nahastura da. Oxidatzaile oso sendoa da batez ere Cl<sub>2</sub> eta NOCl formatzen baitira:



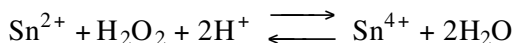
Nitrikoaren eragin oxidatzaileaz gain, kloruroaren eragin konplexagarria gehitzen da, beraz urrea eta platino moduko metale bitxiak disolbatzen dira.

#### d) Hidrogeno peroxidoa

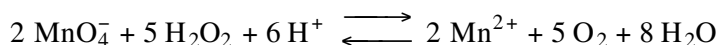
Oxidatzaile edo erreduzitzaile modura har dezake parte. Oxidatzaile sendoa dagoenean, (permanganatoz, dikromatoz, eta abar) erreduzitzaile modura jokatzen du, eta erreduzitzailea dagoenean (burdina(II) gatzetz, artsenitoz, sulfitoz eta abar) oxidatzaile modura jokatzen du. Jokabide hau, -O-O- taldeari dagokio zeren bi elektroi har baititzake O<sup>2-</sup> (→ H<sub>2</sub>O) emateko edo galdu, O<sub>2</sub>-a emateko.



Oxidatzaile moduan, bai giro azidoetan zein basikoetan,  $\text{Fe}^{2+}$ -aren, artsenitoaren, eta  $\text{Sn}^{2+}$ -aren oxidazioa eman dezake. Giro basikoetan, kromitoak kromatora,  $\text{Mn(II)}$  hidroxidoa  $\text{MnO}_2$ -ra eta plunbitoak  $\text{PbO}_2$ -ra oxida ditzake.

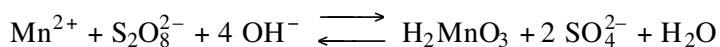


Erreduzitzaile modura permanganatoa dekoloratzen du, dikromatoa  $\text{Cr}^{3+}$ -ra erreduzitzen du eta abar.

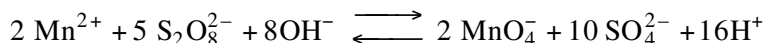


#### e) Peroxidisulfatoak

Giro basikoetan, ur oxigenatuaren antzeko propietateak ditu oxidatzaile modura jokaturik. Hori dela eta,  $\text{Mn(II)}$ -a,  $\text{Co(II)}$ -a,  $\text{Ni(II)}$ -a, eta  $\text{Pb(II)}$ -gatzak oxidatu egiten ditu, hauspeakin beltzak emanik.



Giro azidoetan, oxidatzaile oso sendoak direnez,  $\text{Cr(III)}$  eta  $\text{Mn(II)}$ -aren oxidaziorako erabiltzen da. Oxidazio hau  $\text{Ag(I)}$ -aren kopuru txikiaren aurrean ematen da, seguraski katalizatzaile modura jokatzen duelarik.



#### f) Beste oxidatzaile

Zenbait analisi kimikotan, hurrengo oxidatzaileak erabiltzen dira: sodio bismutatoa eta berun dioxidoa,  $\text{Mn(II)}$ -a permanganatora eta  $\text{Cr(III)}$ -a kromatorako oxidazioan erabil daitezkeelarik. Bromatoak, kloratoak, hipokloritoak, permanganatoak, azido perkloriko kontzentratua eta abar zenbait kasutan ere erabilgarriak dira.

### 13.12.2. Erreduzitzaileak

#### a) Metalak

Metal erreduzitzaileenak alkalinoak dira. Hori dela eta Na eta K-a erredukzio oso bizietan erabiltzen dira baina ez analisi kimiko mineraletan. Kasu horietan, zinka eta aluminioa, bai hauts modura, bai zati txikietan edo puskak modura, erabilgarriak dira agente erreduzitzaile gisa giro azido, neutro zein basikoetan.

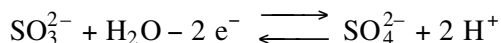
Zinka, giro azidoetan, potentzial oso altua duen ioiak egoera metalikora erreduzitzen ditu: Au, Pt, Ag, Hg, Pd, Sn, Cu, Bi, Se eta Te; artsina, estibina eta fosfinara eramaten ditu As, Sb eta P-zko konposatuak; Fe(III) (horia) Fe<sup>2+</sup>-ra (kolorega); W(VI) (kolorega) W(V)-ra (urdina); V(V)-a (horia) V(IV)-ra (urdina) hasieran, V(III)-ra (berdea) geroago eta azkenik V(II)-ra (urdin morexka); Mo(VI) (kolorega) Mo(V)-ra (urdina); Ti(IV) (kolorega) Ti(III)-ra (morea). Giro sulfurikotan, zilar haluroak zilar metalikora erreduzitzen ditu; edozein giro azidotan, klorato eta bromatoak, kloruro eta bromurota; giro azetikotan, nitratoak nitritora, eta giro basikoetan artseniatoak artsenitora eta nitrito eta nitratoak amoniakora.

Zenbait kasu partikularretan, beste metalak erabiltzen dira. Burdina metalikoa, sulfhidrikoaren martxa analitikoan erabili ohi da antimonioa hauspeatzeko bere disoluzio azidotik; kobrea hauspeatzeko (zementazioa), Sn<sup>4+</sup>-a Sn<sup>2+</sup>-ra erreduzitzeko eta abar.

Devarda delako aleazioa (%50 Cu, %45 Al, %5 Zn) erreduzitzaile oso arrunta da giro basikoetan.

#### b) Azido sulfurosoa

Erreduzitzaile ahula da, giro basikoetan azidoetan baino sendoagoa izanik. Hala ere, gehienetan, giro neutro edo azidoetan erabiltzen da zeren eta giro horietan, eragingarri diren sistemak, oxidatzaileagoak dira. Erredukzioaren ondorioz, sulfitoak ioi sulfatoa ematen du.



Giro neutro edo arinki azidoetan, azido sulfurosoak, Fe<sup>3+</sup>-a Fe<sup>2+</sup>-ra, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-a Mn<sup>2+</sup>-ra eta metal nobleak egoera metalikora erreduzitzen ditu.

Giro oso azidoetan, As(V)-a As(III)-ra; Sb(V)-a Sb(III)-ra; V(V)-a V(IV)-ra eta Cr(VI)-a Cr(III)-ra erreduzitzen ditu.

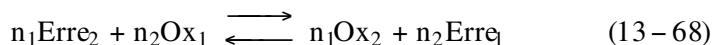
#### c) Beste erreduzitzaile

Eztainu(II) kloruroa erreduzitzaile da giro azidoetan, Fe(III)-a Fe(II)-ra; Hg(II)-a Hg(I)-ra edo Hg-ra, Cr(VI)-a Cr(III)-ra eta permanganatoak Mn<sup>2+</sup>-ra erreduzituz. Azido sulfhidriko eta iodhidrikoa, burdina(II) sulfatoa, hidrazina, hidroxilamina eta beste zenbait substantzia organiko, bentzidina eta azido askorbikoa bezala, zenbait kasutan erreduzitzaile gisa erabiltzen dira.

### 13.13. ERREDOX-BALORAZIOAK

Erredox-balorazioak mota handiko konposatu organiko eta ez-organikoen determinazioetarako aplika daitezke. Behar bada, azido-base eta erredox-balorazioen arteko desberdintasun nabariena, konposatu baloratuen, baloratzailen eta estandar desberdinen aniztasunean datza. Hori dela eta, balorazio hauek oso espezifiktasun handia erakusten dute.

Edozein erredox-determinazio ondorengo erreakzioaren bidez adieraz daiteke:



non ezkerraldeko osagaiak baloratzaila eta baloragaia izan daitezkeen.

Azido-base orekan gertatzen den moduan, oxidatzaile eta erreduzitzaileen sendotasuna mailakatua suertatzen da disolbatzailearen arabera. Uretan, erreduzitzaile sendoak hidrogenoarekin mailakatuta daude eta oxidatzaileak, berriz, oxigenoarekin. Zenbait baldintzetan, ordea, uraren jarrera ez da berdina izaten erreaktibo guztiarekin, zinetika geldoa izaten baita.

#### 13.13.1. Balorazio-kurbak

Erredox-balorazioak aurrera doazen bitartean aldatzen den aldagaia, sistema kimikoaren potentzial elektrikoa izaten da. Gehitutako baloratzailaren bolumena potentzialarekiko errepresentazioa eginez, erredox-balorazioaren kurba esperimentalak lor daiteke. Ezaguna denez, nahiz eta “disoluzioaren potentziala” zein “elektrodo-potentziala” aipatu, adierazten dena disoluzioan murgildutako elektrodoaren potentzial erlatiboa da, gehienetan hidrogenozko elektrodo estandarra erreferentzia izanik.

Geroago aztertuko denez, balorazioaren kurba teorikoa determina daiteke Nernst-en ekuazioaz, bi erredox-bikoteren potentzial estandarraz (askotan baldintzazkoa) eta masa-balantzeaz baliatuz. Horretarako edozein gehiketaren ondorioz, disoluzioak oreka lortzen duela finkatu behar da, bi erdierreakzioen potentzialak berdindurik:

$$E_{(\text{Erre}/\text{Ox})_1} = E_{(\text{Erre}/\text{Ox})_2} \quad (13-69)$$

Disoluzioaren potentziala esperimentalki determina daiteke zelula galvaniarraren potentziala neurtu ondoren. Zelula hori, bi erdi-zelulez osaturik izaten da: erreferentziakoa eta disoluzioarena.

$$\text{Erreferentzia} // \text{Erre}_1, \text{Ox}_1, \text{Erre}_2, \text{Ox}_2 // \text{Pt} \quad (13-70)$$

eta potentziala beraz:

$$\Delta E = E_{\text{dis.}} - E_{\text{erref.}} \quad (13 - 71)$$

Determinazio kuantitatibo guztietan gertatu den modura kuantitatibitatearen baldintza ezinbestekoa da. Hori dela eta, konstanteen balioek baldintza hori ziurtatu behar dute. Ohizkoa den bezela %99,9ko etekina irizpidetzat hartu ondoren,  $K > 10^6/c_b$  ondorioa adieraz daiteke:

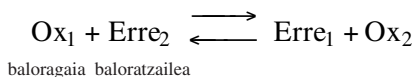
$$\log K = \frac{n\Delta E^0}{0,059} = \log(10^6 c_b)$$

$$\Delta E^0 = 6 \cdot 0,059 = 0,35V \quad (n = c_b = 1)$$

Baldintza hori betez gero baliokidetasun-puntura heldu baino lehen, gehitutako balotzatzailearen edozein kopuruk kuantitatiboki erreakzionatuko du produktuaren kopuru estekiometrikoa emanik. Disoluzioaren potentziala kalkulatzeko erabiliko diren ekuazio espezifikoak disoluzioaren konposaketaren menpekotasuna du. Hori dela eta, erredox-balorazioak hiru tartetan bana daitezke:

- i Baliokidetasun-puntua baino lehen
- ii Baliokidetasun-puntuan
- iii Baliokidetasun-puntua gainditu ondoren

Balorazio-kurba burutzeko ondoko kasu orokorra hartuko da:



non  $\text{Erre}_2$ -aren gehiketaren bitartez  $\text{Ox}_1$ -a baloratu nahi den. Erraztasunak emateko asmoz  $n_1 = n_2 = 1$  direla hartuko da.

Aurreko kasu guztietan burutu den era berean, "a" aldagaia erabiliko da balorazioaren garapena adierazteko:

$$E \text{ (edop } \rho E) = f(a) = f\left(\frac{c_{(\text{Erre}/\text{Ox})_2}}{c_{(\text{Erre}/\text{Ox})_1}}\right) = f\left(\frac{(B_b c_b)_2}{(B_0 c_0)_1}\right) \quad (13 - 72)$$

Lehen aipatu den moduan, masa-balantzeak eta Nernst-en ekuazioak ere idatz daitezke:



$$c_{(\text{Erre/Ox})_1} = [\text{Ox}_1] + [\text{Erre}_1] \quad (13-73)$$

$$c_{(\text{Erre/Ox})_2} = [\text{Ox}_2] + [\text{Erre}_2] \quad (13-74)$$

$$E_1 = E_{(\text{Erre/Ox})_1}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Erre}_1]} \quad (13-75)$$

$$E_2 = E_{(\text{Erre/Ox})_2}^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Erre}_2]} \quad (13-76)$$

\*  $a < 1$  Baliokidetasun-puntua baino lehen

Tarte horretan, Erre<sub>2</sub>-aren gehitutako kantitateak guztiz erreakzionatu du baloratu nahi den Ox<sub>1</sub>-aren kantitate estekiometrikorekin. Oreka lortzerakoan, beraz, Erre<sub>2</sub>-aren kontzentrazioa arbuigarria izango da eta baloragaiaren masa-balantzean bi espezieen kontzentrazioak kalkula daitezke. Baldintza hauetan baloragaiaren erdi-erreakzioari dagokion Nernst-en ekuazioa erabiliko da.

$$c_{(\text{Erre/Ox})_1} = [\text{Ox}_1] + [\text{Erre}_1]$$

$$c_{(\text{Erre/Ox})_2} = [\text{Ox}_2] + [\text{Erre}_2] \approx [\text{Ox}_2]$$

eta erreakzioa kuantitatiboki burutua dagoenez:

$$[\text{Ox}_2] = [\text{Erre}_1] = a c_{(\text{Erre/Ox})_1}$$

$$[\text{Ox}_1] = c_{(\text{Erre/Ox})_1} - [\text{Erre}_1] = c_{(\text{Erre/Ox})_1} \cdot (1 - a)$$

Nernst-en ekuazioa aplikatu ondoren:

$$E = E_{(\text{Erre/Ox})_1}^0 + 0,059 \log \frac{1-a}{a} \quad (13-77)$$

$$pE = pE_1^0 + \log \frac{1-a}{a}$$

- Ekuazio horietan ikus daitekeenez,  $a = 0$  denean potentzialak  $\infty$ -rantz jotzen du. Baldintza hori ez dagokio, zehatz-mehatz, benetazko oreka-baldintzari eta neur daitekeen potentzialari mixtoa deritzo. Aurretik aipatu den moduan, disoluzioaren potentziala disolbatzaileak ere finkatu egiten du eta hori da egoera horren lekuko.
- $a = 0,5$  denean disoluzioaren potentziala  $E_{(\text{Erre/Ox})_1}^0$  izango da.

\* a = 1 Baliokidetasun-puntuo

Baldintza horretan, baloratzaileren kantitate estekiometrikoa gehitu da, beraz:

$$[\text{Erre}_1] = [\text{Ox}_2]$$

Ox<sub>1</sub> eta Erre<sub>2</sub>-en kontzentrazioak ere berdinak izanik.

$$[\text{Ox}_1] = [\text{Erre}_2]$$

Aurrean idatzitako Nernst-en ekuazioak batu eta gero:

$$E_1 + E_2 = 2 E_{\text{dis}} = E_1^0 + E_2^0 + 0,059 \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Erre}_1][\text{Erre}_2]} = E_1^0 + E_2^0$$

$$E_{\text{dis}} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

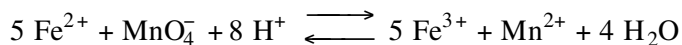
Aurreko emaitzaren adierazpena baldintza orokorretan honako hauxe litzateke:

$$E_{\text{dis}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} \quad (13-78)$$

Lortutako ekuazioa ez da, halere, kasu guztietan aplikagai izaten zeren, erredox-ekuazio guztiak ez baitute (13-68) ekuazioaren adierazpena izaten. Esate baterako, ondoko kasuak aipa daitezke:

- a) Zenbait baldintzetan erredox-prozesuetan agertzen diren zenbait espezieek ez dute elektroien trukaketarik jasotzen.
- b) Erdi-erreakzioen bat ez-simetrikoa izan daiteke, hots, erredox-bikotearen espezie oxidatu eta erreduzituak koefiziente estekiometrikoki desberdinak izan ditzakete.

Adibidez:

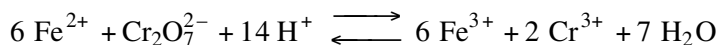


eta baliokidetasun-puntuo ordezkapena egin ondoren lor daitekeen ekuazioa honako hauxe da:

$$E_{\text{dis}} = \frac{E_{\text{Fe}}^0 + 5E_{\text{Mn}}^0}{6} + \frac{0,059 \cdot 8}{6} \log[\text{H}^+]$$

beraz, baliokidetasun-puntuko potentziala disoluzioaren pH-aren menpean dagoela adierazi da.

Dikromatoaren bidezko balorazioa, beste adibide esanguratsua da. Ondoko erreakzioa kontutan izanik



eta baliokidetasun-puntuko ordezkapenak egin ondoren:

$$E_{\text{dis}} = \frac{E_{\text{Fe}}^0 + 6E_{\text{Cr}}^0}{7} + \frac{0,059}{7} \log \frac{[\text{H}^+]^{14}}{2[\text{Cr}^{3+}]}$$

baliokidetasun-puntuko potentzialaren adierazpenean ikus daitekeenez, pH eta  $\text{Cr}^{3+}$ -aren kontzentrazioaren menpekotasuna du.

\*  $a > 1$  Baliokidetasun-puntua gainditu ondoren.

Baldintza horietan  $\text{Ox}_1$ -ak guztiz erreakzionatu du, beraz, geratzen den kontzentrazioa arbuiagarria izango da. Bide batez,  $\text{Erre}_2$ -aren kontzentrazioa ez da arbuiagarria izango, soberan gehitutako kantitateak ez baitu ezerekin erreakzionatuko. Masa-balantzeak aztertuz gero:

$$c_1 = [\text{Ox}_1] + [\text{Erre}_1] \approx [\text{Erre}_1]$$

$$c_2 = [\text{Ox}_2] + [\text{Erre}_2] = ac_1$$

Horrez gain, balorazioa bukatu denez gero:

$$[\text{Ox}_2] = [\text{Erre}_1] = c_1$$

$$[\text{Erre}_2] = ac_1 - c_1 = c_1(a-1)$$

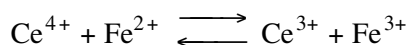
eta  $\text{Erre}_2/\text{Ox}_2$  erdierreakzioari dagokion Nernst-en ekuazioan ordezkatu ondoren:

$$E = E_{(\text{Erre}/\text{Ox})_2}^0 + 0,059 \log \frac{1}{a-1} \quad (13-79)$$

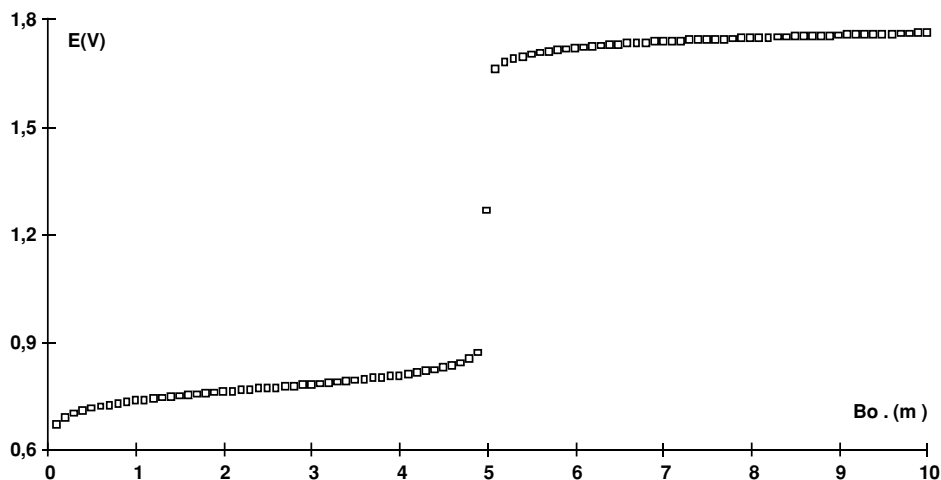
$$pE = pE_2^0 + \log \frac{1}{a-1}$$

$a = 2,0$  denean, disoluzioaren potentziala  $E_2^0$  izango da

Ondoko 13.11. irudian honako balorazioari dagokion balorazio-kurba irudikatu da:



non  $\text{Ce}^{4+}$ -a baloratzailerik den eta  $\text{Fe}^{2+}$  baloragaia.

13.11. irudia. Fe<sup>2+</sup>-aren balorazioa Ce<sup>4+</sup>-ren bitartez.

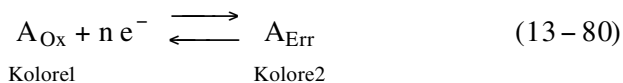
### 13.14. ADIERAZLEAK

Aurreko metodo bolumetrikotik adierazi den modura erredox-adierazleek antzeko jokabidea dute. Hala ere, aurreko adierazleak ez ezik, bi eratako konposatuak aurki daitezkeela esan behar da: adierazle espezifikokoak eta ez-espezifikokoak. Lehenak disoluzioan dauden zenbait konposaturekin erlazionaturik dauden bitartean (kolorea emateko hain zuzen), bigarrenak ematen dituzten koloreak disoluzioaren potentzialaren arabera izaten dira. Azken hauek ohizko adierazleak direla esan daiteke.

#### 13.14.1. Adierazle ez-espezifikokoak

Kasu honetan, adierazlearen espezie oxidatuak eta erreduzituak kolore desberdinak dituzte. Hori dela eta, espezie hauen erredox-jokabidea kontutan izan behar da adierazle gisa erabiltzerakoan.

Adierazi den bezela, kolorearen aldaketa honelaxe adieraz daiteke:



eta erlazioa kuantitatiboki adierazteko, adierazleari dagokion Nernst-en ekuazioa idatz daiteke:

$$E = E_{A_{\text{Ox}}/A_{\text{Err}}}^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A_{\text{Ox}}]}{[A_{\text{Err}}]}$$

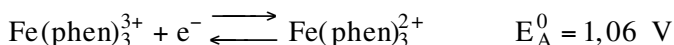
Adierazlearen kontzentrazio osoa oso baxua izaten denez gero ez du inolako eraginik sistemaren potentzialetan. Kolore-aldaketa, bestalde, espezie oxidatuaren eta erreduzituaren arteko erlazioaz bateratzen da, 10/1 eta 1/10 erlazioekin hain zuzen. Hori dela eta:

$$\Delta E_{\text{kolorea}} = E_A^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

13.3. taula. Erredox adierazle ez-espezifikoak.

Izena	Era oxidatuaren kolorea	Era erreduzituaren kolorea	E <sup>0</sup>
Indigo monosulfonatua	Urdina	Kolorgea	0,26 V
Fenosafnanina	Gorria	Kolorgea	0,28 V
Indigo tetrasulfonatua	Urdina	Kolorgea	0,36 V
Metileno urdina	Orlegi-urdina	Kolorgea	0,36 V
Az. 1-naftol-2-sulfoniko indofenola	Gorria	Kolorgea	0,54 V
p-Etoxikrosoidina	Horia	Gorria	0,76 V
Difenilamina	Morea	Kolorgea	0,76 V
Az. difenilamino sulfonikoa	Gorri-morea	Kolorgea	0,84 V
Erioglauzina A	Gorria	Orlegia	0,98 V
Setoglauzina	Gorri ahula	Orlegi horixka	0,98 V
p-nitrodifenilamina	Morea	Kolorgea	1,06 V
Az. fenilentrailikoa	Gorria	Kolorgea	1,08 V
Az.o-m-difenilamino dikarboxilikoa	Urdina-morexka	Kolorgea	1,12 V
Az.O-O'-difenilamino dikarboxilikoa	Urdina-morexka	Kolorgea	1,26 V
Burdina(II)-o-fenantrolina (ferroina)	Urdin argia	Gorria	1,06 V
Burdina(II) nitro-o-fenantrolina	Urdin argia	Gorria	1,25 V
Rutenio tripiridil dikloruroa	Horia	Kolorgea	1,33 V

Adibidez, tris(1,10-fenantrolina)burdina(II) edo ferroina delakoa:



Honako adierazleak erabilgarriak diren ala ez jakiteko kolorearen aldaketa baliokidetasun-potentzialaren inguruan gertatu behar da. Demagun erabiltzen den

adierazleak  $E^0_A$  duela eta kolore-aldaketak baliokidetasun-puntuaren %0,1 barnean gertatu behar dela. Tarte horren balioak kalkulatzeko aurretik idatzi diren ekuazioez baliatuko da, baliokidetasun-puntua baino lehen  $a = 0,999$  eta baliokidetasun puntua igaro ondoren  $a = 1,001$  direlarik.

$$E = E^0_1 + 0,059 \log((1-0,999)/0,999) \approx E^0_1 - 0,059 \cdot 3$$

$$E = E^0_2 + 0,059 \log(1/(1,001-1)) \approx E^0_2 + 0,059 \cdot 3$$

beraz, adierazle egokiak ondoko bitartean izan beharko du bere  $E^0_A$ :

$$E^0_1 - 0,059 \cdot 3 < E^0_A < E^0_2 + 0,059 \cdot 3 \quad (13 - 81)$$

bere errore sistematikoa %0,1 baino baxuagoa izateko.

13.3. taulan zenbait adierazle bildu dira, espezie bakoitzaren koloreekin eta azken puntuko potentzial normalarekin batera.

#### **13.14.2. Adierazle espezifikoak**

Multzo hauetan, adierazlearen jokabidea disoluzioaren potentzialari ez ezik, disoluzioan dauden zenbait analitori adierazpena ematen dio. Izatez, adierazle hauek erabilpen handiagoa izaten dute aurrekoek baino. Hauen arteko erabilgarrienak hauexek dira:

- Almidoia. Konposatu honek oso kolore urdin iluna ematen du  $I_2$ -arekin (eta ez ioduroarekin). Balorazio zuzenetan erabiltzen da iodoa baloratzaileraren denean.
- Permanganatoa. Baloratzaileraren permanganatoa denean bera izaten da adierazlea, autoadierazlea hain zuzen, zeren eta  $MnO_4^-$ -ak kolore morea baitu eta  $Mn^{2+}$ -ak, aldiz, koloregabea baita.

#### **13.14.3. Adierazle instrumentalak**

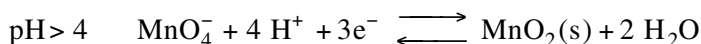
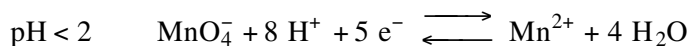
Zalantzarik gabe adierazle erabilienak izaten dira. Alde batetik, ez dute inolako errore sistematikorik emateko iturririk eta edozein balorazio burutzeko gai izaten baitira. Bestetik, erabilpen erraza izaten dute: Pt-zko elektrodo inerteak edozein erreferentziarekiko (Ag/AgCl; beirazko elektrodoak; kalomelezkoa, etab.) potentziala neur dezake. Elektrodo hauen arazo larriena, bestalde, neurketetan datza. Askotan oso ez-egonkorak dira, polarizazio-prozesuak gerta daitezke, elektrodoaren gaineko adsortzioak edo beste eratako prozesuak neurketa egokia galarazirik.

### 13.15. BALORATZAILEAK

#### 13.15.1. Oxidatzaileak

- Potasio permanganatoa

Ziurrenik oxidatzaile erabilienetakoa da. Oso oxidatzaile sendoa da, giro azidoetan  $\text{Mn}^{2+}$ -ra erreduzitzen den bitartean, baldintza neutro eta basikoetan  $\text{MnO}_2(\text{s})$ -ra erreduzitzen da.



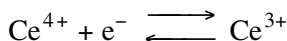
Balorazio gehienak baldintza oso azidoetan burutzen dira.

Permanganaren bidezko aplikazio nabarmenenak 13.4. taulan bildu dira.

Jakina den moduan permanganatoak ura oxida dezake baina erreakzioa katalisatu gabe oso geldoa da.  $\text{MnO}_2(\text{s})$  katalizatzaile gisa aritzen denez gero permanganatozko disoluzioak iragazi behar dira noizbehinka eta bere kontzentrazioa neurtu patroi primarioarekin. Bestela, kontzentrazioaren balioa gutxituko da eta erabilpenaren zehaztasuna galduko da.

- Zerio(IV)-a

Azido perklorikozko girotan oxidatzailerik sendoena da.



Ce(IV)-a oso katioi azidoa denez gero, konplexaturik agertzen ohi da, bere erreodox-bikotearen potentziala desberdina izanik giroaren arabera (Ikusi tauletan).

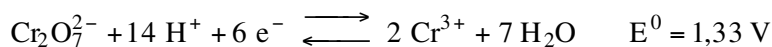
Zeriozko disoluzioak oso egonkorak dira, batez ere giro perkloriko eta nitrikotan. Espezie honen errektiboen artean, amonio hexanitratozeratoa  $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$  da errektibo primario modura jo daitekeen bakarra. Aplikazioaren aldetik, permanganatoaren modukoak izaten ditu batez ere konposatu organikoak determinatzeko (alkoholak, aldehidoak, zetonak eta azido karboxilikoak) atzeranzko balorazioaren bidez.

## 13.4. taula. Permanganatoaren bidezko balorazioaren zenbait aplikazio.

Analitoa	Erdi-erreakzioa	Oharrak
Fe	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	SnCl <sub>2</sub> -aren edo erreduzitzaile metalikoen bidezko aurrerreduzioa. Determinazio zuzena H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> edo HCl-tan
Mo	$2\text{Mo}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HMo}_2\text{O}_6^+ + 11\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	Jones delako erreduzitzailea eta Fe <sup>3+</sup> -aren gainean bildu. Sortutako Fe <sup>2+</sup> baloratu
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	Jones delako erreduzitzailea eta Fe <sup>3+</sup> aren gainean bildu. Sortutako Fe <sup>2+</sup> baloratu
U	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Jones delako erreduzitzailea. Baloratu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M-ean
V	$\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$ Balorazio zuzena.	Bi(s) edo SO <sub>2</sub> -arekin aurrerreduzioa.
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena HCl 1M-etan ICl katalizatzailea
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena HCl 2,5 M-etan
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M-etan
Mg, Ca, Sr, Ba..	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	Hauspeatu metalaren oxalatoa eta bildu. Birdisolbatu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -tan eta baloratu.
HNO <sub>2</sub>	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	KMnO <sub>4</sub> sobera gehitu eta 15 min ondoren atzeranzko balorazioa burutu
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M-etan edo KCl-etan
H <sub>2</sub> S	$\text{S}^{2-} + 8\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^-$	KMnO <sub>4</sub> sobera gehitu eta 5 min ondoren atzeranzko balorazioa burutu
fenol, anilina, metanol, az, salizilikoa, etab.	Bakoitzak bere erreakzioa du	KMnO <sub>4</sub> sobera gehitu ingurune basikotan. 24 ordu ondoren atzeranzko balorazioa burutu

## • Potasio dikromatoa

Oxidatzaile sendoen arteko ahulena eta geldoena dela esan daiteke. Hala ere, egonkorrena da, patroi primario modura erabilirik eta gainera oso konposatu merkea izaten da. Baldintza azidotan, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> moduan dago eta honi dagokion erdi-erreakzioa hauxe da:



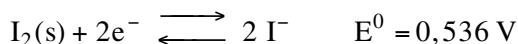


Aplikazioaren artean,  $\text{Fe}^{2+}$ -aren determinazioa da erabiliena. Bestetan, tratatu gabeko urak duen Oxigenoaren Eskakizun Kimikoa (OEK) edo DQO delakoa determinatzeko erabil daiteke atzeranzko balorazioaren bidez.

Isurketa kutsatuetan eta tratatu gabeko uretan dauden konposatu kimiko organikoek eta ez-organikoek eta zenbait mikroorganismoak disolbaturik dagoen oxigenoa agortzen dute, bai erredox-erreakzio zuzenen bidez eta baita gainbizitzeko. Hori dela eta, parametro orokor moduan multzo horren adierazpena emateko OEK delakoa erabiltzen da. Era horretan ur horrek gastatuko lukeen oxigenoa zein den determina daiteke. Neurketa horren oinarria honelaxe da: urezko lagina nahastu behar da posatio dikromatozko kantitate ezagunarekin, azido sulfurikoarekin eta zilar sulfatoarekin batera (edo merkurio kloruroa) katalisatzaile gisa. Nahastura errefluxoan ordu batez irakiten utzi ondoren, hoztu, eta baloratu egiten da erreakzionatu ez duen dikromatoa. Baloratzaileria  $\text{Fe(II)}$ -zko patroi primarioa izaten da.

• Iodoa

Iodoaren erredukzioaren erdi-erreakzioa hau da:

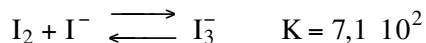


Nahiz eta oxidatzeko ahalmena baxu samarra izan oso erabilia izaten da zeren eta oso erreakzio azkarrak ematen baititu eta adierazle egokia baitu (almidoia hain zuzen).

13.5. taula. Iodoaren bidezko zenbait erredox determinazioaren aplikazioak.

Analitoa	Erredox erdi-erreakzioa	Oharrak
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena pH 7-9 bitartean
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena pH 7-9 bitartean
HCN	$2\text{CN}^- + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{ICN} + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena pH 9-an
$\text{H}_2\text{CO}$	$\text{H}_2\text{CO} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{I}_2$ soberan gehitu NaOH-arekin batera. 5 min ondoren atzeranzko balorazioa burutu
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{I}_2$ soberan gehitu HCl 1M-etan. 5 min ondoren atzeranzko balorazioa burutu
Zn, Cd, Hg..	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Hauspeatu metalen sulfuroak. Disolbatu HCl 3 M-etan eta atzeranzko balorazioaren bidez.
$\text{SO}_2$	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Balorazio zuzena giro azidotan

Iodoa ez da oso disolbagarria uretan baina ioduroa egonez gero bere disolbagarritasuna askoz handiagoa da  $\text{I}_3^-$  formatu ondoren.



Hori dela eta, iodoa nagusiki triioduro moduan dagoela esan daiteke.

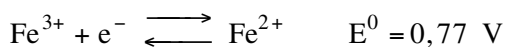
Aplikazioen aldetik aipagarrienak 13.5. taulan bildu dira. Beraien artean azido askorbikoaren (C bitamina) determinazioa eta Karl Fisher metodoa (uraren determinazioa) erabilienak izaten dira.

### 13.15.2. Erreduzitzailak

Hauek azkoz gutxiago erabili izan dira zeren eta beraien egonkortasuna askoz murriztuagoa baita. Hori dela eta gehien erabiltzen diren erreduzitzailak oxigenoarekin apalki erreakzionatzen dute.

- Burdina(II)

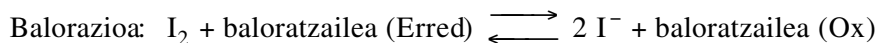
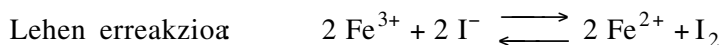
Oxidatzerakoan burdina(III)-ra pasatzen da, ondoko erreakzioaren bidez:



Giro oso azidoetan egonkor samarra da baina giro neutro edo basikoetan hidroxokonplexuak ematen ditu eta oxidatzen da oso erraz. Erreduzitzailen honen prestaketa ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) Möhr gatzaren bidez burutzen da, erreaktibo primarioa baita. Bere aplikazio nagusia oxidatzaileen determinazioan datza atzeranzko balorazioetan.

- Ioduroa

Nahiz eta burdina baino erreduzitzailagoa izan ez du erabilgarritasun handirik izaten. Bere aplikazio nabariena iodometrietan datza. Adibidez: demagun Fe(III) determinatu nahi dela:

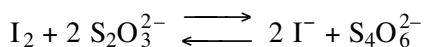


Ez da oso komenigarria izaten  $\text{I}_2$ -aren kolore morearen desagertzea ikustea azken puntuan. Hori baino egokiagoa almidoia gehitzea izaten da eta kolore urdinaren desagertzea ikustea.

## 13.6. taula. Ioduroaren bidezko zenbait errebox determinazioaren aplikazioak.

Analitoa	Errebox erdi-erreakzioa	Oharra
Ce	$2 \text{Ce}^{4+} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$	Aurreoxidazioa Ce(IV). Balorazioa $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M-ean
Mn	$2 \text{MnO}_4^- + 10 \text{I}^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{I}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$	Aurreoxidazioa persulfatoarekin. Balorazioa HCl 0,1 M-ean
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{I}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$	Aurreoxidazioa $\text{HClO}_4$ -arekin. Balorazioa 5 min geroago.
$\text{IO}_3^-$	$\text{IO}_3^- + 6 \text{I}^- + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Balorazio zuzena HCl 0,5 M-ean
Fe	$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$	Balorazio zuzena giro azidoan
Cu	$2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{CuI(s)} + \text{I}_2$	Balorazio zuzena $\text{NH}_4/\text{HF}$ tanpoian pH = 3an
$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2 + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^- + \text{I}_2$	Balorazio zuzena azido diluituan
$\text{Br}_2$	$\text{Br}_2 + 2 \text{I}^- \rightleftharpoons 2 \text{Br}^- + \text{I}_2$	Balorazio zuzena azido diluituan
HOCl	$\text{HOCl} + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Balorazio zuzena $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M-ean
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Balorazio zuzena $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M-ean eta $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ katalisatzaile gisa
$\text{HNO}_2$	$2 \text{HNO}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Eliminatu NO-a $\text{CO}_2$ -a burbuilaturik balorazioa egin baino lehen
$\text{O}_3$	$\text{O}_3 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Pasa erazi $\text{O}_3$ KI-zko disoluzio neutroaren zehar. Azidotu eta baloratu $\text{H}_2\text{SO}_4$ -arekin

Iodoaren baloraziorako gehien erabiltzen den baloratzaila tiosulfatoa izaten da. Tiosulfatoaren bitartez ondoko erreakzioa gertatzen da:



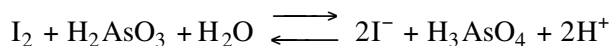
Aplikazioaren aldetik, iodometriaren erabilgarritasuna konposatu organikoen analisisetan datza. Hala ere zenbait aplikazio 13.6. taulan bildu dira.

### 13.15.3. Estandarrak

#### Oxidatzailetarako

- Arseniko(III) oxidoa ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )

$\text{NaOH}$  1,0 M-ean disolbatzen da eta geroago azidotu ondoren oso egonkorra izaten da. Baldintza azidotan oxidatzaile gehien normalizaziorako erabil daiteke iodoaren normalizazioa izan ezik, baldintza neutroa edo arinki basikoa behar baitu:



- Sodio oxalatoa

Zerio eta permanganatoaren normalizazioarako erabiltzen da gehien bat. Erraz disolbatzen da giro azidotan azido oxalikoa emateko. Oxidatzerakoan ura eta  $\text{CO}_2$ -a ematen ditu.

#### Erreduzitzaitarako

- Amonio hexanitrazeratoa  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Burdinazko disoluzioak normalizatzeke erabiltzen da. Erreakzioa oso azkarra izaten da giro azidotan. Eragozpen bakarra oso garestia dela da.

- Potasio dikromatoa

Zalantzarik gabe erreaktibo erabiliena izaten da. Alde batetik erakusten duen egonkortasuna eta bestetik merke samarra baita. Burdina(II)-aren determinazioetarako erabiltzen da nagusiki.

**V. ATALA**  
**KIMIKA ORGANIKOA**



## 14. KIMIKA ORGANIKOAREN OINARRIAK

14.1. KIMIKA ORGANIKOAREN HISTORIA ETA KONTZEPTUA .....	523
14.2. KIMIKA ORGANIKOAREN GARRANTZIA. ZENBAIT MOLEKULA ADIERAZGARRI .....	526
14.3. KIMIKA ORGANIKOAREN BETEBEHARRA: SINTESIA ETA IDENTIFIKAZIOA .....	528
14.4. KONPOSATU ORGANIKOEN SAILKAPENA: TALDE FUNTZIONALAK .....	529
14.5. KONPOSATU ORGANIKOEN NOMENKLATURA: FORMULAZIOA.	532
14.5.1. Alkanoen nomenklatura .....	532
14.6. LOTURAK KONPOSATU ORGANIKOETAN .....	538
14.6.1. Sigma ( $\sigma$ ) eta pi ( $\pi$ ) loturak: etano, eteno eta etinoaren kasuak. Nitrogeno eta oxigeno-atomoen loturak .....	538
14.6.2. Lotura lekutuak: efektu inductiboa .....	549
14.6.3. Lotura deslekutuak: efektu mesomeroa edo erresonantzia-efektua .....	550
14.7. ISOMERIA KONPOSATU ORGANIKOETAN .....	554





### 14.1. KIMIKA ORGANIKOAREN HISTORIA ETA KONTZEPTUA

Konposatu organikoak Jesukristo aurreko garaietan ezagunak ziren jadanik. Egiptiarrek eta erromatarrek koloratzaileak erabiltzen zituzten, hala nola landare batetik ateratako indigoa edo molusku batetik erauzitako “tiro-purpura”. Konposatu organiko batzuen erreakzio kimikoak ere ezagunak ziren, adibidez animalien koipetik abiatuta eta tratamendu basikoaren eraginez xaboiaren prestaketa, edo azukreen hartzidura alkohola lortzeko.

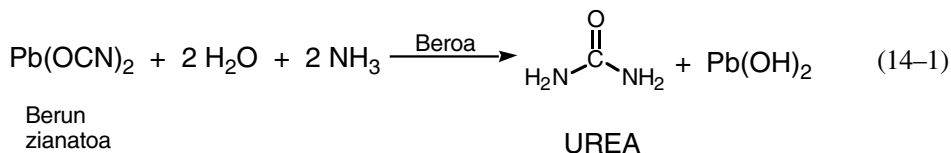
Hala eta guztiz ere, guzti honi ezin diogu Kimika Organikoa deitu. Gaur ezagutzen dugun Kimika Organikoa XVIII. eta XIX. mendeen artean jaio zen, orduan iturri naturaletik konposatu askotako nahasteak diren erauzkinak lortu beharrean **konposatu organiko puruak** hasi baitziren **isolatzen**. Gainera, garai hartako kimikariek konposatu organiko eta ez-organikoen arteko lehenengo bereizketariko bat egin zuten: azukre edo olio bezalako konposatu “organiko” batzuk berotu eta gero erabat deskonposatzen ziren eta berreskuraezinak suertatzen ziren; aldiz, gatz arrunta, konposatu “ez-organikoa”, funditu ondoren posible zen eskuratzea berriro, kristalizazioaren bidez.

1784. urtean konposatu organikoak erre eta gero berauen konposaketa kimikoa jakiteko metodoa asmatu zuen Antoine Laurent Lavoisier-ek (1743-1794) eta horren ondorioz zera jakin zen: konposatu organikoak, hau da, animalia eta landareetatik ateratakoak, elementu-kopuru gutxiren konbinaketak zirela, hots, **karbonoa** (C), **hidrogenoa** (H), **oxigenoa** (O) eta **nitrogenoa** (N) (Garai hartan soilik 40ren bat elementu ezagutzen ziren). Honetan oinarrituta, Jakob Berzelius (1779-1848) kimikari suediarrek konposatu organiko eta ez-organikoen arteko desberdintasunari buruzko teoria plazaratu zuen eta honela konposatu organikoen lehenengo definizioetariko bat sortu zuen:

*“konposatu organikoak izaki bizidunengandik datozenak dira soilik eta oso elementu gutxiz osatuta daude. Bestalde, konposatu ez-organikoak mundu mineraletik datozenak dira eta beren osaketan elementu gehiago sartzen da.”*

Hau “**bizizetasunaren**” edo bitalismoaren teoriaren oinarria dugu: Konposatu organikoak eraikitzeke elementu, kimikoez gain, “bizi-indarraren” beharra dago, izaki bizidunengan soilik dagoen indar “berezia” eta ezezaguna. Honen ondorio zuzena zera da: laborategi batetan substantzia ez-organikoetatik abiatuta ezin dira konposatu organikoak egin.

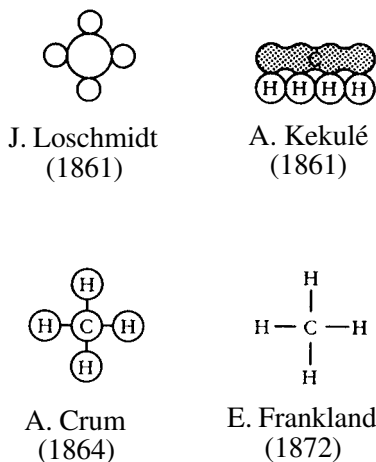
Hala ere, denbora gutxi iraun zuen teoria honek, 1828.ean Friedrich Whöler (1800-1882) kimikari alemaniarrek sintesi “ezinezko” horietako bat burutu baitzuen, beraz bizizetasunaren porrota hasieraziz. Whöler-ek laborategian berun zianato eta amoniako konposatu ez-organikoetatik abiatuta urea konposatu organiko ezaguna lortu zuen.



Gero eta honen moduko **sintesi** gehiago burutu ziren (1845.ean Adolf Kölbe-k azido etanoikoa eta 1835-1859 urteen artean P.M. Berthelot-ek metanola, etanoa eta bentzenoa prestatu zituzten lehengai ez-organikoak erabiliz) eta horrek zientziaren garai berri baten sorrera suposatu zuen, orduetik aurrera argi baitzegoen konposatu organikoak laborategian sintetisagarriak zirela.

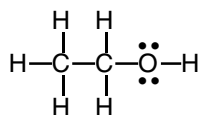
Aldi berean, Berzelius, Jean Baptiste Dumas (1800-1884), Justus Liebig (1803-1873), Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) eta Stanislao Cannizzaroren (1826-1910) lanei esker analisi-metodoak hobetu egin ziren eta posible egin zen konposatu baten osaketa kualitatiboaz gain, elementu desberdinen proportzioa, hots, **formula enpirikoa** kalkulatzeko, baita konposatu organikoaren **pisu molekularrak** ere.

Ondoren, atomoen arteko loturaren teoriak proposatu ziren eta ekarpen garrantzitsuenen artean **karbono-karbono loturak** eratzeko posibilitatea dugu. Horri esker karbono-atomo askoz osaturiko kateak, zuzenak edo adarkatuak, eratu egin daitezke eta atomo mota gutxi batzuk erabiliz milioika konposatu desberdin sortu ere bai. Garai honetakoak ditugu atomoen arteko loturak adierazteko erabiltzen ziren irudi desberdin hauek.

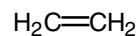
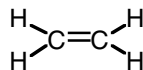


14.1. irudia. Lehenengo egitura-formulak.

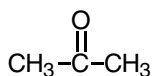
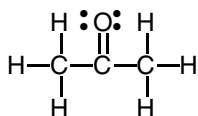
Gaur egun marra sinpleak erabiltzen dira loturak adierazteko eta batzuetan, are errazago egiteko, formula kondentsatuak, non lotura bakunak eta elektroikote bakartiak ez diren agertzen.



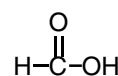
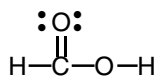
Etanola



Etenoa edo etilenoa



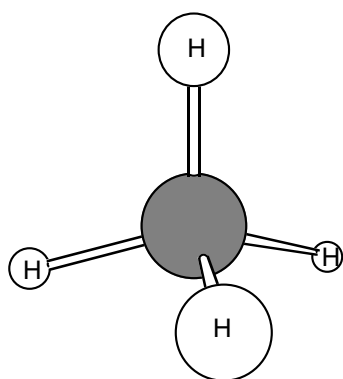
Azetona



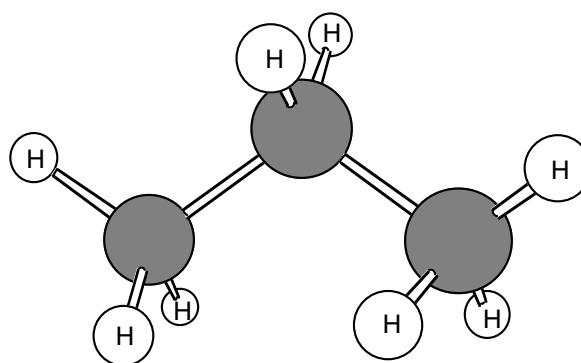
Azido formikoa

14.2. irudia. Lewis egiturak eta egitura kondentsatuak.

Azkenik, 1875. urtean Jacobus Van't Hoff-ek (1852-1911) alde batetik eta Joseph Le Bel-ek (1841-1930) bestetik, metano molekularen egitura hirudimentsionala plazaratu zuten. Beren proposamenean karbonoaren lau loturak ez daude plano berean, baizik-eta **tetrahedro** baten erpinetara zuzenduak eta, ondorioz, molekula organikoek bolumena dute, 14.3. irudian ikusten den legez.



Metanoa



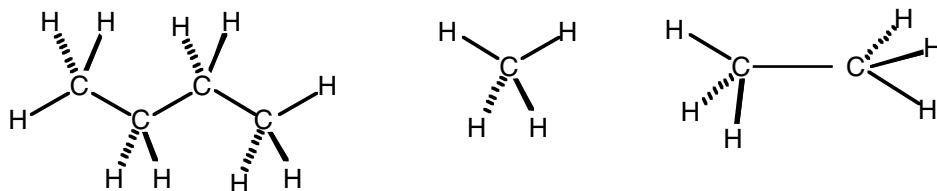
Propanoa

14.3. irudia. Metanoaren eta propanoaren eredu hirudimentsionalak.

Aurkikuntza honek ez zuen harrera ona izan garai hartako kimikarien artean, baina gaur egun kontzeptu hau funtsezkoa da eta Kimika Organikoaren atal garrantzitsu bihurtu da: **Estereokimika** alegia.

14.3 irudian ikus daitezkeen ereduak irudikatzea ez da erraza eta beraz, molekula organikoak hiru dimentsiotan beste modu errazago batez irudikatzen dira: katea baten karbonoak sigi-saga moduan eta marra zuzenez lotuta margotzen dira, eta karbono bakoitzean geratzen diren beste bi loturetatik bat *ebakia* eta bestea *lodiagoa* irudikatzen dira (14.4. irudia). Lotura ebakiak orrialdearen planoaren azpian dagoen lotura adierazten du eta lotura lodiak planoaren goialdean

dagoena. Noski, katea osatzen duten karbono atomo guztiak paperaren planoan egonda ikusi behar ditugu.

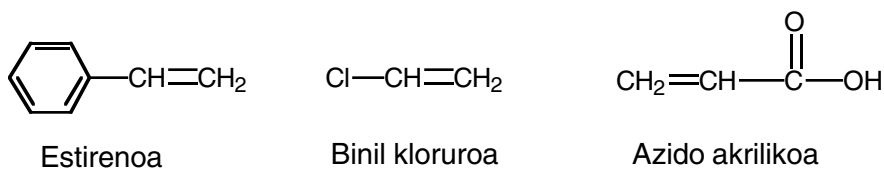


14.4. irudia. Zenbait molekula hirudimentsionalen irudikapena.

Berzelius-en bizizaletasunaren teorian oinarritutako konposatu organikoen definizioa albo batera utzita, 1861. urtean Friedrich Kekulé-k zera esan zuen: konposatu organikoak **karbonoa duten konposatuak** dira, salbuespenak konposatu ez-organiko gisa betidanik ezagunak izan diren  $\text{CO}_2$ -a, karbonatoak eta abar izanik. Definizio on samarra izan arren gaur egun beste hau erabiltzen da ere: konposatu organikoak **karbono-karbono loturak dituztenak** dira. Noski, multzo horri karbono-karbono loturarik ez duten metanoa, azido formikoa edo/eta formaldehidoa gehitu behar dizkiogu. Karbonoaz aparte, hidrogenoa, oxigenoa eta nitrogenoa aurkitzen dira maiz konposatu organikoetan eta, kantitate txikiagoetan, sufrea (S), fosforoa (P) eta halogenoak (F, Cl, Br, I) ere bai. Nahiz eta elementu gutxik parte hartu, konposatu organikoen kopurua konposatu ez-organikoena baino askoz handiagoa da: soilik gizakiak 5 milioi proteina desberdin ditu eta ezagutzen diren konposatu guztien %95-a konposatu organikoak dira. Kimika arloan argitaratzen den guztiaren berri ematen duen Chemical Abstracts aldizkarian, 10 milioi konposatu organiko baino gehiago dago.

## 14.2. KIMIKA ORGANIKOAREN GARRANTZIA. ZENBAIT MOLEKULA ADIERAZGARRI

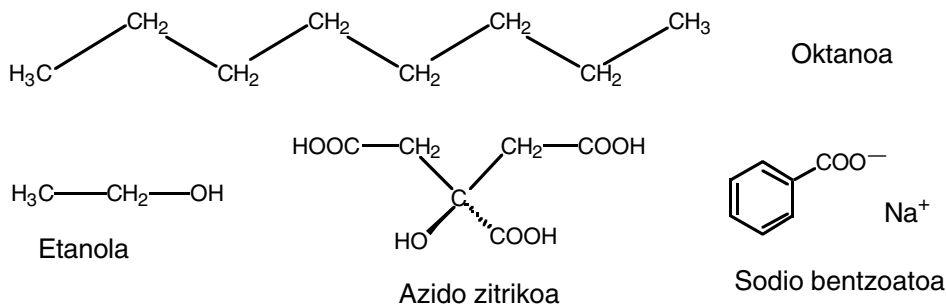
Plastikoaren garaian gaudenik ezin dugu ukatu. Plastiko mota guztiak prestatzeko lehengaiak, hau da, monomeroak, konposatu organikoak dira:



14.5. irudia. Zenbait monomero garrantzitsu.

Edozein gauza margotzeko erabiltzen diren pinturak, bernizak, koloratzaileak edo disolbatzaileak ere organikoak dira; hala nola petrolioaren deribatuak, botikak,

pestizidak, ehunak tindatzeko koloratzaileak, elikagaiei gehitzen zaizkien gehigarriak, jantzen ditugun poliester edo poliamidazko arropak eta abar luzea.

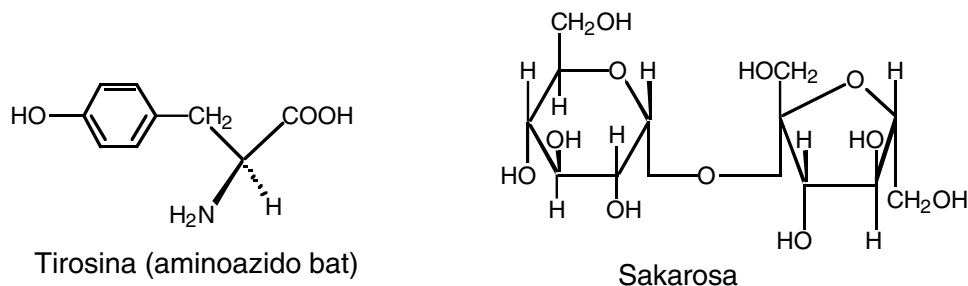


14.6. irudian. Eguneroko bizitzan topatzen ditugun konposatu organikoak.

Kimika Organikoarekin zerikusirik duten konposatuak edonon aurkitzen dira eta egunero ari dira konposatu berriak, natural zein sintetikoak, sortzen. Karbono-atomoak bere buruarekiko loturak eratzeko duen gaitasunari esker, milioika konposatu desberdin eraiki daitezke.

1983. urtean Roundup izeneko belarrilkariaren salmentak biloi bat dolarretakoa izan zen eta urte berean botiken salmentak 10 biloi dolar suposatu zuen soilik Estatu Batuetan.

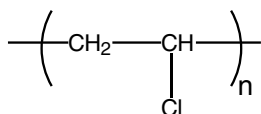
Interes ekonomiko eta industrialak alde batera utzita, aipatu behar da izaki bizidunetan gertatzen diren prozesu biologiko guztietan konposatu organikoek (aminoazidoak, entzimak, azido nukleikoak,..) parte hartzen dutela, eta, ondorioz, Kimika Organikoa oinarritzkoa dugu Biologian eta Medikuntzan.



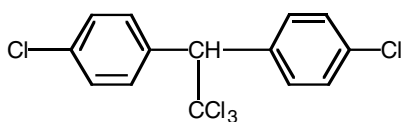
14.7. irudia. Izaki bizidunetan aurkitzen diren konposatu organiko batzuk.

Hala ere, karbono-konposatuek badute zerikusia gaur egungo gizartean ditugun arazo larri batzuekin ere, ingurugiroan sarturiko konposatu organiko batzuk espero ez ziren ondorio txarrak sortu baitituzte. 14.8. irudian ikus daitekeen DDT-a bezalako insektikariek beste izaki bizidunak, gizakia barne, arriskuan jarri dituzte zenbait lekutan; poliklorobifeniloek (PCB) ibai eta itsasoko uretan sortutako

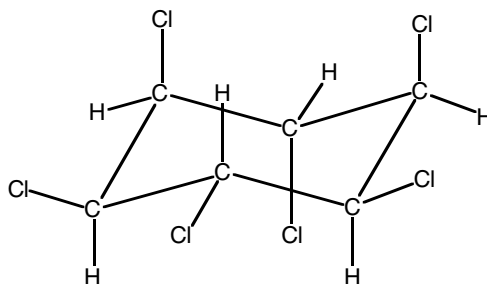
kutsadura desagertarazteko urte asko beharko dira; aerosoletan erabilitako klorofluorokarbonatoak (CFC) eguratsean ozono-geruza suntsitzen ari dira,...



PVC-a



DDT-a



Lindano

14.8. irudia. Osasuna eta ingurugirorako kaltegarriak diren konposatu organiko batzuk.

### 14.3. KIMIKA ORGANIKOAREN BETEBEHARRAK: SINTESIA ETA IDENTIFIKAZIOA

Kimika Organikoaren zeregin nagusia molekulak eraikitzea da, hau da, **sintesia** egitea. Whöler-ek 1828.ean urea sintetizatu zuenetik 6 milioi konposatu organiko baino gehiago “fabrikatu” dira laborategian konposatu sinpleagoetatik abiatuta. Horietako batzuk aurreko atalean aipatu dira. Molekula bat beste bat bihurtu ahal izateko, kimikari organikoak erreakzio organikoak ezagutu behar ditu, hau da, aldaketak nola burutu, disolbatzaileen eraginak, tenperatura egokiak, edota molekulen egitura, besteak beste.

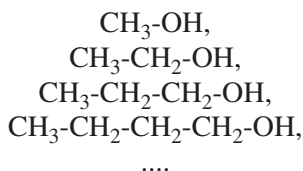
Hala ere, sintesi bat egiten denean, inoiz ez da konposatu bakarra eta purua zuzenean lortzen, disoluzioan eta beste konposatu organiko eta ez-organikoekin nahastuta baizik. Beraz, edozein konposatu identifikatu baino lehen ezinbestekoa da produktuak **isolatzea eta purifikatzea**. Horretarako metodo esperimental asko dago: solidoen kasuan kristalizazioa edo sublimazioa, likidoen kasuan distilazioa, eta bai likidoak eta bai solidoak ere erauzketa eta kromatografia-mota desberdinen bidez bereiztu eta purifika daitezke.

Behin konposatua purifikatu eta gero, **identifikatu** egin behar da eta hau egiteko konposatuari buruz ahalik eta informazio gehien bildu behar da: fusio- edota irakite-puntua, azidotetasuna/basikotasuna, errefrakzio-indizea, errotazio espezifikoa, momentu dipolarra, analisi elementala, edo ezaugarri espektroskopikoak (Infragorria-IR, Ultramoreia-UV, Erresonantzia Magnetiko Nuklearra-NMR, Masa-Espektrometria-MS,...). Datu guzti horiekin eta gaur egun batez ere datu espektroskopikoekin, kimikariak egitura zehatza proposatzeko gauza izan behar du, eta ondoren, erreakzio kimiko eta konposatu ezagunak erabiliz edo, are hobeto, X izpien difrakzioaren bidez, proposamen hori frogatzeko ere.

Kimikari organikoaren zeregina, beraz, konposatuak sintetizatzea, purifikatzea eta identifikatzea da. Guzti hau burutu ahal izateko kimikariak alde aurretik oso ondo ezagutu behar ditu konposatu organikoen ezaugarriak eta erreakzioak, eta hau da, hain zuzen ere, Kimika Organikoaren helburua, *konposatu organikoen ezaugarriak eta erreaktibitatea aztertzen dituen zientzia baita*.

#### 14.4. KONPOSATU ORGANIKOEN SAILKAPENA: TALDE FUNTZIONALAK

Konposatu organiko asko dagoenez gero, ezinezkoa da banan-banan aztertzea eta taldeka bildu behar ditugu. Horretarako irizpide desberdinak erabil daitezke, hala nola, tamainua (handiak, ertainak, txikiak) edo agregazio-egoera (solidoak, likidoak, gasak), baina erabiliena funtzio-taldearena edo talde funtzionalenarena da, hots, molekula organikoak talde funtzionalen arabera sailkatzea. **Funtzio-taldea** (edo talde funtzionala) *molekulari ezaugarri kimiko jakin batzuk ematen dizkion atomo-bilkura da*. Adibidez, alkenoen funtzio-taldea karbono-karbono lotura bikoitza da, C=C, eta atomo-bilkura hau duten konposatu guztiek, alkenoek hain zuzen, antzeko portaera erakusten dute; beste aldetik, alkoholoen funtzio-taldea OH atomo-bilkura da eta horri esker alkohol guztiek dauzkate antzeko ezaugarriak eta erreaktibitatea.



14.9. irudia. Alkoholoen serie homologoa.

Alkohol hauen arteko diferentzia  $\text{-CH}_2\text{-}$  unitateen kopurua denez, **serie homologoa** osatzen dutela esaten da, eta beraietako baten propietateak ezagututa, besteen ezaugarri orokorrak auresan ditzakegu, oso antzekoak baitira.

Funtzio-taldeak, beraz, baldintzatu egiten ditu konposatuaren ezaugarri fisikoak (polaritatea, disolbagarritasuna,...) eta erreaktibitatea. Konposatu organikoak funtzio-taldearen arabera elkartu egiten dira aztertuak izan ahal izateko.

14.1. taula. Funtzio-talde organiko nagusiak.

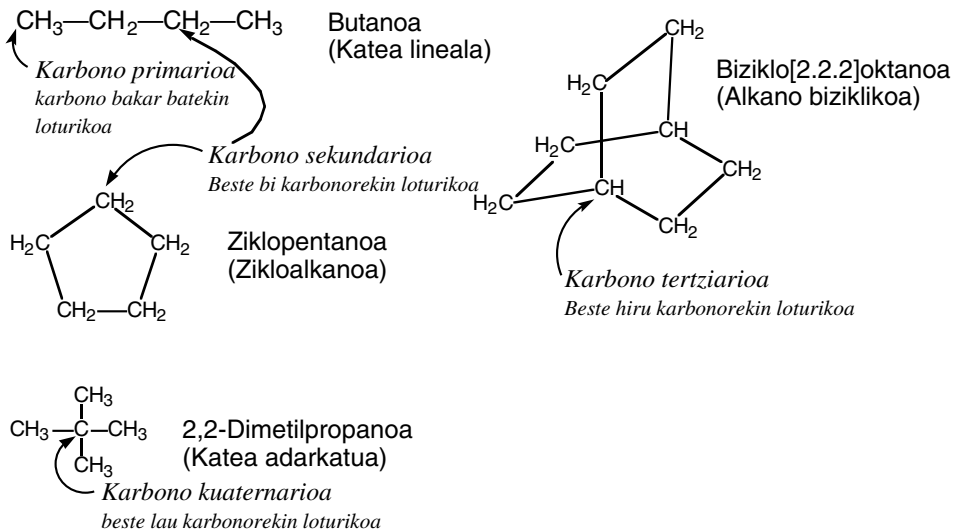
Konposatu-mota	Egitura orokorra	Funtzio-taldea	Adibidea
Alkanoak	$R-H$	Bat ere ez	$CH_3-CH_2-CH_3$ Propanoa
Alkenoak edo olefinak	$\begin{array}{c} (H)R \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ (H)R \end{array} \begin{array}{c} R(H) \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ R(H) \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ C=C \\ \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$ 2-Metilpropenoa
Alkinoak	$(H)R-C \equiv C-R(H)$	$-C \equiv C-$	$CH_3-C \equiv C-CH_3$ 2-Butinoa
Konposatu aromatikoak	$\begin{array}{c} R(H) \\   \\ (H)R-C=C-C-R(H) \\   \quad   \\ (H)R-C=C-C-R(H) \\   \\ R(H) \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ C=C \\   \\ C=C \\   \\ C=C \\   \\ C=C \\   \\ C=C \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ HC=C \\   \quad   \\ HC=C \\   \\ H \end{array}$ Metilbentzenoa (Toluenoa)
Haloalkanoak edo alkil haluroak	$R-X$ (X=F, Cl, Br, I)	$-X$	$CH_3CH_2-Br$ Bromoetanoa (Etil bromuroa)
Alkoholak	$R-OH$	$-OH$	$CH_3CH_2-OH$ Etanola
Eterrak	$R-O-R'$	$-O-$	$CH_3CH_2-O-CH_3$ Etil metil eterra
Tiolak	$R-SH$	$-SH$	$CH_3CH_2-SH$ Etanotiola
Aldehidoak	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-H \end{array}$	$CH_3CH_2-\begin{array}{c} O \\    \\ C-H \end{array}$ Propanala
Zetonak	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C- \end{array}$	$CH_3CH_2-\begin{array}{c} O \\    \\ C-CH_3 \end{array}$ 2-Butanona
Azido karboxilikoak	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-OH \end{array}$	$CH_3CH_2-\begin{array}{c} O \\    \\ C-OH \end{array}$ Azido propanoikoa
Anhidridoak	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ R-C-O-C-R'(H) \end{array}$	$\begin{array}{c} O \quad O \\    \quad    \\ -C-O-C- \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3CH_2-C \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad O \\    \quad    \\ CH_3CH_2-C \end{array}$ Anhidrido propanoikoa



14.1. taula. Jarraipena.

Konposatu-mota	Egitura orokorra	Funtzio-taldea	Adibidea
Esterrak	$(\text{H})\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ Metil etanoatoa
Amidak	$(\text{H})\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{R}'(\text{H})$ $\text{R}''(\text{H})$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ Propanamida
Nitriloak	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ Etanonitriloa (Azetonitriloa)
Aminak	$\text{R}-\text{N}-\text{R}'$ $\text{R}''$	$-\text{N}<$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ N,N-Dimetilmetanamina (Trimetilamina)

Lehenengo lau taldeetako konposatuak C eta H besterik ez duten konposatuak dira, eta **hidrokarburoak** deitzen dira. Lotura anizkoitzak, bikoitzak edo hirukoitzak, dituzten hidrokarburoak **asegabeak** direla esaten da eta lotura sinpleak besterik ez dituztenak, alkanoak, **aseak** dira. Alkanoak katea linealekoak, adarkatuak, ziklikoak, biziklikoak,... izan daitezke, 14.10. irudian ikusten den bezala.



14.10. irudia. Zenbait hidrokarburo ase.

Gainontzeko taldeetako konposatuak, C eta H-az aparte, **heteroatomoren** bat dute, O, N, X (halogenoa, F, Cl, Br, I) edo S, hain zuzen ere. Elementu gutxi batzuk modu desberdinez elkartuz konposatu desberdin asko sor ditzakete.

## 14.5. KONPOSATU ORGANIKOEN NOMENKLATURA: FORMULAZIOA.

XIX. mendean, ezaguturiko konposatu organikoen kopurua oraindik txikia zenean, konposatu berrien izenak aurkitzaileak berak jarritakoak ziren, ez baitzegoen inolako araurik. Honela, “urea” gernutik (ingeleseko “urine”-tik) isolaturiko konposatua da; “morfina” Morpheus Jaungoiko grekoaren omenez deituriko analgesikoa dugu; “kubanoa” kubo itxura duen hidrokarburua da; “azido formikoa” inurrietatik (latineraz “formica”) erauzitako konposatua da eta “bainilina” bainilatik ateratako konposatu usainduna. Izen hauek esangura historikoa dute baina horietako asko erabiltzen dira oraindik, “izen arruntak” deiturikoak hain zuzen.

Hala ere, kasu gehienetan, eta liburu honetan ere, IUPAC-ek (International Union of Pure and Applied Chemistry) proposaturiko sistema aplikatzen da. Nomenklatura sistematiko hau 1892. urtean sortu zen eta hainbat aldiz berrikusia eta egokitua izan da. IUPAC nomenklaturaren oinarria zera da, konposatu desberdin bakoitzak izen desberdina izan behar du (edo konposatu desberdinek izen desberdinak izan behar dituzte). Irizpide hau gogoan, funtzio-talde guztientzat prestatu dira IUPAC arauak eta, berauek erabiliz, egitura konplexuenei ere zalantzarik gabeko izen sistematikoak ematen zaizkie.

IUPAC sistemaren arabera konposatu organiko baten izena hiru zatitan banatzen da: aurrizkia, erroa edo oinarritzko zatia eta atzizkia. Erroak katea nagusiko karbono-atomoen kopurua adierazten du; atzizkiak molekulan dagoen funtzio-talde nagusia eta aurrizkiak bigarren mailako funtzio-taldeak edota beste taldeak katea nagusian non dauden adierazten du.

17. ikasgaien funtzio-taldeak ikasterakoan kasuan kasuko IUPAC arau egokiak azalduko dira bertan. Bitartean alkanoak izendatzeko sistema sinplea denez eta bere oinarriak beste konposatu-motak izendatzeko erabilgarriak direnez, alkanoen nomenklaturarekin hasi ohi da IUPAC sistemaren azalpena.

### 14.5.1. Alkanoen nomenklatura.

Lehenengo katea zuzeneko edo linealeko hamar alkanoen izenak ondoren ematen dira:

14.2. taula. Lehenengo hamar alkanoen izen sistematikoak.

Formula	Karbono-kopurua	Izena
CH <sub>4</sub>	1	METANOA
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	2	ETANOA
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	3	PROPANOA
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	4	BUTANOA
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	5	PENTANOA
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	6	HEXANOA
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	7	HEPTANOA
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>	8	OKTANOA
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CH <sub>3</sub>	9	NONANOA
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -CH <sub>3</sub>	10	DEKANOA

Izen hauek gehienbat jatorri latino edo grekoa duten hizkiez baliatzen dira kateako karbono-kopurua adierazteko. Lehenengo lau alkanoei IUPAC sisteman onartuta dauden izen bereziak dituzte baina beste alkanoei guztiak bezala *-anoa* bukaera berbera dute.

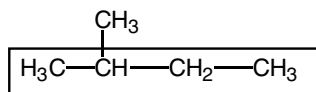
Alkano ez-osoak, hots, alkano zatiak, izendatzeko *-ano* atzizkia *-il* atzizkiarekin ordezkatzen da. Alkil hauen izenak taulan ematen dira, bertan izen arrunt batzuk, alkano adarkatuaren deribatuak batez ere, sartzen direlarik.

14.3. taula. Erradikal arrunt batzuen izenak.

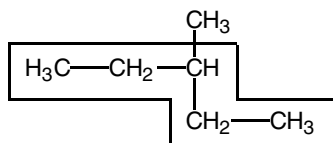
Egitura	Izen arrunta	Izen sistematikoa	Nondik sortua?
$\text{CH}_3\text{—}$	METIL	—	Metanoa
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$	ETIL	—	Etanoa
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	PROPIL	—	Popanoa
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	BUTIL, n-BUTIL	—	Butanoa
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C—CH—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1-METILETIL	ISOPROPIL	Propanoa
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C—CH—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-METILPROPIL	ISOBUTIL	2-Metilpropanoa edo isobutanoa
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C—CH—} \\   \\ \text{H}_3\text{C—CH}_2 \end{array}$	1-METILPROPIL	sec-BUTIL	Butanoa
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C—C—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,1-DIMETILETIL	tert-BUTIL	2-Metilpropanoa edo isobutanoa
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C—C—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-DIMETILPROPIL	NEOPENTIL	2,2-Dimetilpropanoa edo neopentanoa

Alkano adarkatuak —linealak ez direnak— izendatzea erraz samar suertatzen da IUPAC-ek proposaturiko arau-sorta ordenan erabiliz gero.

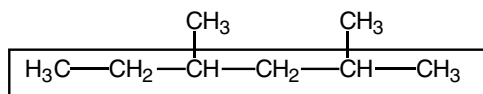
*1.Araua.* Molekulan dagoen katearik luzeena aurkitu eta izendatu behar da, katea luzeenaren izena molekularen oinarritzko izena delarik. Adibideak:



Metil ordezkaturiko BUTANOA

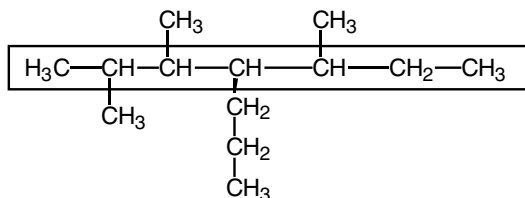


Metil ordezkaturiko PENTANOA

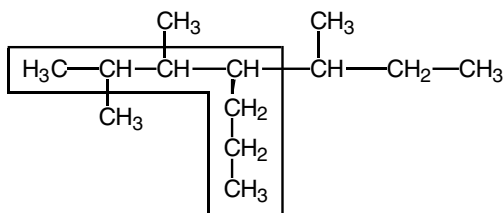


Bi aldiz metil ordezkaturiko HEXANOA

Molekula batek luzera berdineko bi edo katea gehiago baditu, katea nagusia ordezkatzailerik gehien duen katea da. Adibidez, bi kasu hauetan katea luzeena zazpi karbonotakoa da, baina lehenengoak lau ordezkatzailerik dituen bitartean bigarrenak hiru besterik ez ditu.

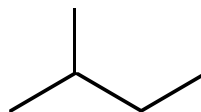
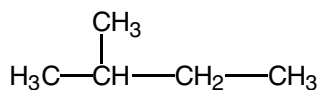


Aukera ona:  
- heptano  
- *lau* ordezkatzailerik

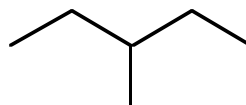
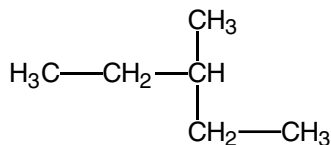


Aukera txarra:  
- heptano  
- *hiru* ordezkatzailerik

Hurrengo araua aztertu aurretik, 14.11. irudian alkano ordezkaturak irudikatzen diren modu sinplifikatua ikus dezagun. Alkanoak sigi-saga moduko marra zuzenak erabiliz irudika daitezke, marra bakoitzeko bukaerak karbono atomoa adierazten duen bitartean; hidrogeno-atomoak ez dira erakusten eta normalean katearik luzeena horizontalean irudikatzen da.



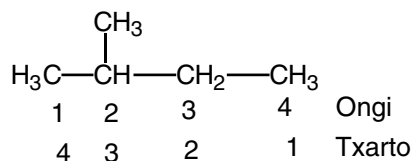
Metil ordezkaturiko BUTANOA



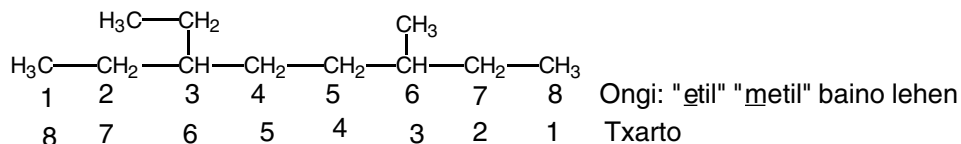
Metil ordezkaturiko PENTANOA

14.11. irudia. Alkano adarkatuen irudikapen sinplifikatua.

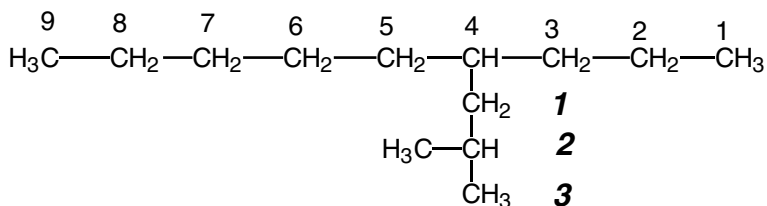
2. *Araua.* Katea luzeenari loturiko talde guztiak alkil ordezkatzailerik bezala izendatu behar dira. Katea linealeko ordezkatzailerik badira 14.2. taulako izenak oinarritzat hartuz "alkil" izenak lor daitezke: metil, etil, propil, eta abar. Aldiz, ordezkatzailerik adarkatuak badaude, lehenengoz ordezkatzailerik katea luzeena aurkitu behar da, ondoren katea horri loturiko ordezkatzailerik izendatu eta, azkenik, 3. araua aplikatu behar da.
3. *Araua.* Katea luzeko karbonoak zenbakitu, ordezkatzailerik hurbilen dagoen muturretik hasita.



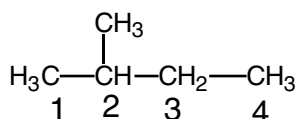
Kateako bi muturretatik bi ordezkatzailerik distantzia berdinean badaude, ordena alfabetikoa erabiltzen da zenbakiketa zuzena aukeratzeko: ordena alfabetikoaren arabera lehentasuna duen ordezkatzailerik zenbaki baxuagoa duen karbonoari dagokio.



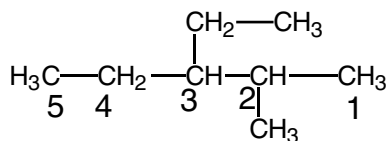
Ordezkatzailerik, hau da, bigarren mailako katean, katea nagusiari loturiko karbonoak 1 zenbakia darama beti.



4. *Araua.* Alkanoaren izena honela idatzi behar da: Lehenengoz, ordena alfabetikoan ordezkatzaille guztiak jar itzazu, bakoitzaren aurrean berari loturiko karbonoaren zenbakia eta marratxoa ipiniz; ondoren, hutsunea utzi gabe, katea luzeenaren izena gehitu, ondorengo adibideetan egin den bezalaxe.

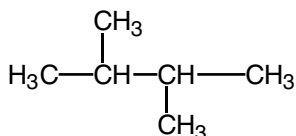


2-Metilbutanoa

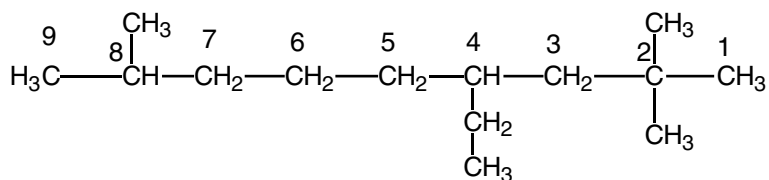


3-Etil-2-metilpentanoa

Molekulan ordezkatzaille bera bitan, hirutan, lautan,... agertuz gero, alkil izenaren aurrean *di*, *tri*, *tetra*,... eta abarreko aurrizkiak jartzen dira, katea nagusian posizioak izenaren aurretik eta danak batera idazten direlarik:



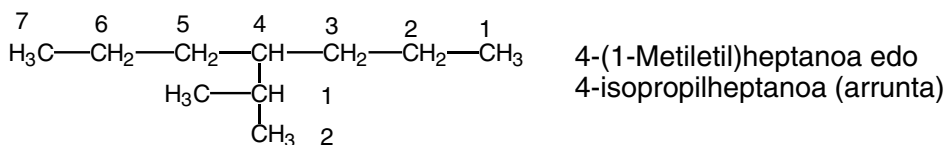
2,3-Dimetilbutanoa



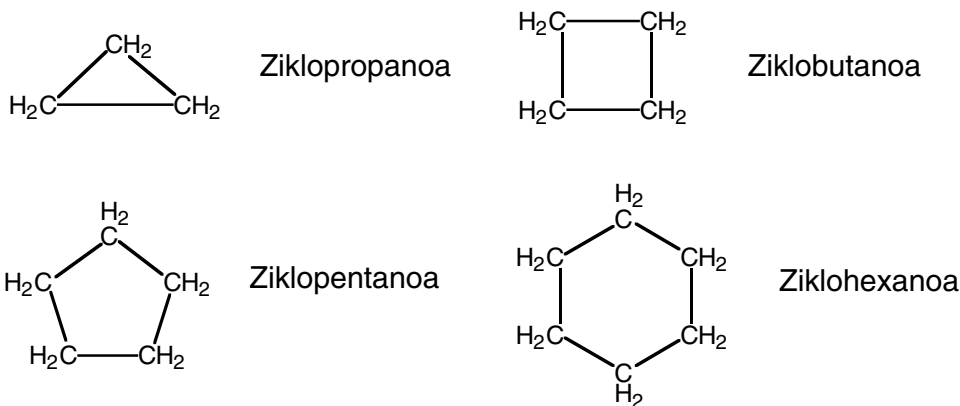
4-Etil-2,2,8-trimetiloktanoa

*Di, tri, tetra, penta,...* eta *sec-* eta *tert-* aurrizkiak ez dira kontutan hartzen ordena alfabetikoa aplikatzerakoan, ordezkatzaile konplexuen izenaren parte direnean ezik.

Ordezkatzaile konplexuak parentesi artean idazten dira normalean, zalantzak ekiditeko asmoz. Behin baino gehiagotan agertzen baldin badira, *bis, tris, tetrakis, pentakis,* eta abarreko aurrizkiak idazten dira izenaren aurrean.

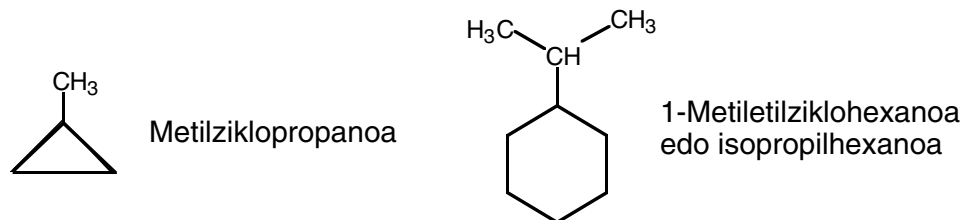


Alkano ziklikoak izendatzeko, katea nagusiaren karbono-kopuruaren araberako izen egokiaren aurrean *ziklo-* aurrizkia idatzi egiten da:



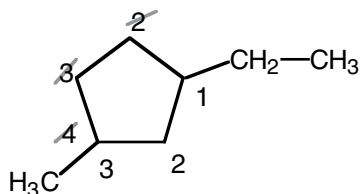
14.12. irudia. Zikloalkano simple batzuen izendapena.

Ordezkatzaile bat dagoenean, aurretik idazten da alkil izena, alkano aziklikoen kasuan bezala.

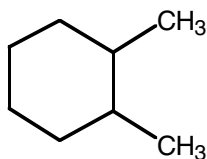


14.13. irudia. Zikloalkano monoordezkatu batzuen izendapena.

Ordezkatzaile bat baino gehiago dagoenean beharrezkoa da zenbakitzea: ordena alfabetikoaren arabera lehen alkil ordezkatzaileari 1 zenbakia egokitzen zaio, ondoren beste ordezkatzaileei ahalik eta zenbaki txikiak egokituz norabide egokia aukeratzen da zenbaketa jarraitzeko,



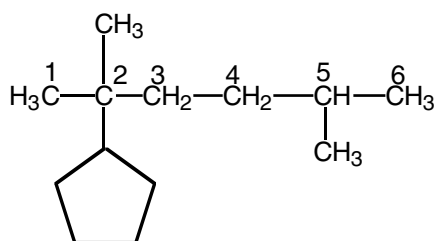
1-Etil-3-metilziklopentanoa  
(baina ez 1-etil-4-metilziklopentanoa)



1,2-Dimetilziklohexanoa

14.14. irudia. Zikloalkano diordezkatu batzuen izendapena.

Batzutan, albo-katea irekiak zikloak baino atomo gehiago dituen batez ere, zikloalkanoak kate irekiaren ordezkatzailetzat hartzen dira, eta “zikloalkil” moduan izendatzen dira:



2,5-Dimetil-2-ziklopentilhexanoa

14.15. irudia. Zikloalkano erradikalaren izendapena.

Nomenklaturari buruzko arau gehiago 17. gaian, hau da konposatu-mota berriak azaltzerakoan, aurkezten dira.

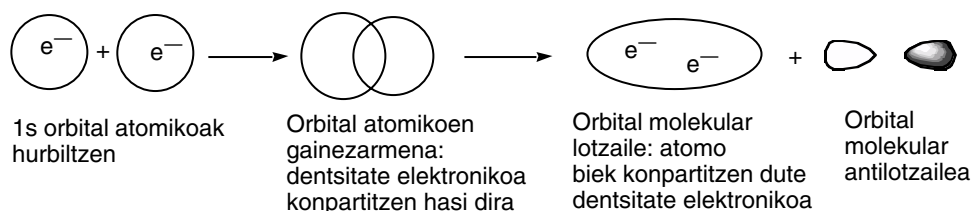
## 14.6. LOTURAK KONPOSATU ORGANIKOETAN.

### 14.6.1. Sigma ( $\sigma$ ) eta pi ( $\pi$ ) loturak: etano, eteno eta etinoaren kasuak. Nitrogeno eta oxigeno-atomoen loturak.

Teoria kuantikoaren arabera bi atomoen arteko lotura kobalentea orbital atomikoen gainezarmena da, honela **orbital molekularrak** sortzen direlarik. Bi

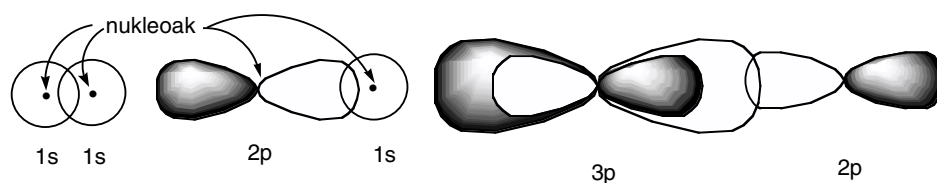


orbital atomikoen gainezarmenaren ondorioz bi orbital molekular sortzen dira, bat hasierako orbital atomikoak baino energia txikiagokoa, orbital molekular **lotzailea** izenekoa eta konpartitutako elektroien biak bertan kokatzen direnez, loturaren erantzule dena, eta bestea energia handiagokoa, orbital molekular **antilotzailea**, loturaren eraketan parte hartzen ez duena eta hemendik aurrera liburu honetan kontutan hartuko ez duguna. Orduan, lotura eratu eta gero orbital atomikoek emandako elektroiak (edo dentsitate elektronikoa) orbital berri batetan daude, hots, orbital atomikoetatik eraturiko orbital molekularrean. Izenak berak adierazten duenez, orbital molekularra molekulari, hots, atomoen multzoari dagokio, eta ez atomo jakin bati, eta beraz, atomoen artean konpartitzen den orbitala da.



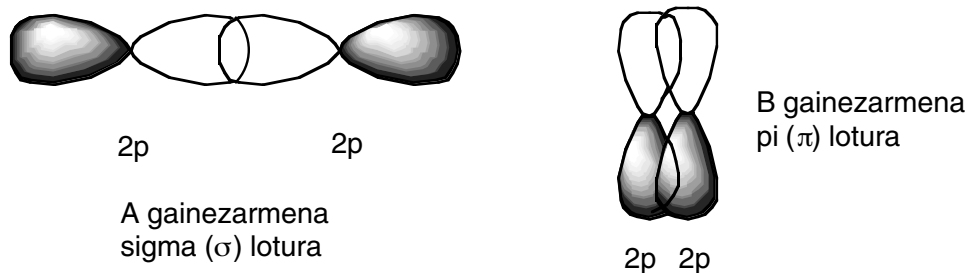
14.16. irudia. Lotura kobalentearen eraketa, orbital molekularren teoriaren arabera.

Orbital atomikoen gainezarmena zenbat eta eragingarriagoa izan, lotura hainbat eta sendoagoa da. Eta gainezarmena eragingarriagoa da tamainua eta energia antzekoa duten orbital atomikoen artean.



14.17. irudia. Orbital atomiko desberdinen gainezarmena.

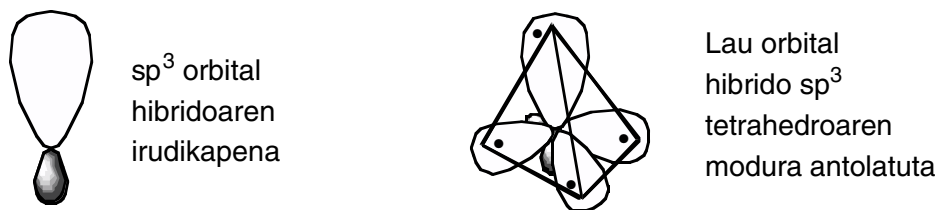
Baina geometriak ere badu eragina, espazioan orbital atomikoek norabide jakin bat dutenean, p orbitalen kasuan bezala. Bi lotura mota sortzen dira honela: batean orbitalak nukleoaren arteko ardatzaren arabera gainezartzen direnean, A kasuan bezala, eta bestean orbitalak ardatz horrekiko perpendikularrak direnean, B kasuan bezala. Lehenengo gainezarmenaren ondorioz lortutako lotura **sigma** ( $\sigma$ ) deitzen da eta bigarrenaren ondorioz lorturikoa **pi** ( $\pi$ ) lotura. Nukleoaren arteko ardatzaren arabera gertatzen den gainezarmena eraginkorragoa denez gero,  $\sigma$  lotura  $\pi$  lotura baino sendoagoa da.

14.18. irudia. Sigma ( $\sigma$ ) eta pi ( $\pi$ ) loturak.

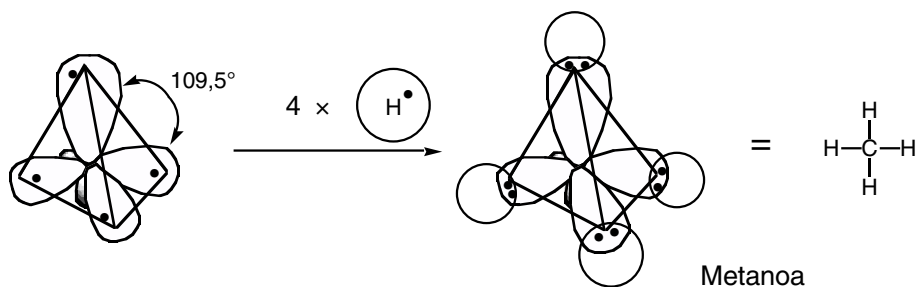
Karbono-atomoak 6 elektroi ditu orbital atomikoetan ( $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ ) banatuta, teoria kuantikoaren arabera. Konposatu organikoetan parte hartzen duenean karbonoaren orbital horietako batzuk ez dira orbital puruak, **hibridoak** baizik.

### *Metano eta etanoaren egitura elektronikoa.*

Alkanoetan karbonoak  $sp^3$  izeneko hibridazioa duela esaten da: 2s orbitala eta hiru orbital p berrantolatu egin dira lau orbital hibrido  $sp^3$  sortzeko. Orbital atomiko "berri" horiek elektroi bana egokitzen dute eta tetrahedro baten erpinetara zuzenduta daude, modu honetan elektroiaren arteko aldarapen indarrak ahalik eta txikienak direlarik.

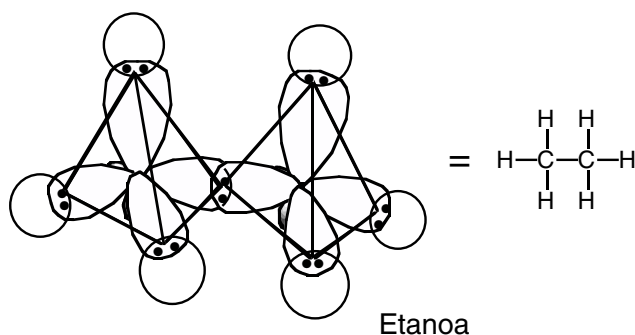
14.19. irudia. Karbonoaren  $sp^3$  hibridazioaren egitura.

Karbonoaren lau orbital atomiko hibrido horiek beste atomoaren orbital atomikoekin gainezartzen badira, orbital bakoitzak elektroi bakarra emanez, lau sigma ( $\sigma$ ) lotura lortzen dira. Adibidez, lau hidrogenoen 1s orbitalekin gainezarriz gero metanoa sortzen da, non lau C-H lotura berri horiek berdinak diren eta lotura-angeluak  $109,5^\circ$ -takoak diren, hain zuzen  $sp^3$  hibridazio tetrahedrikoari dagozkionak.



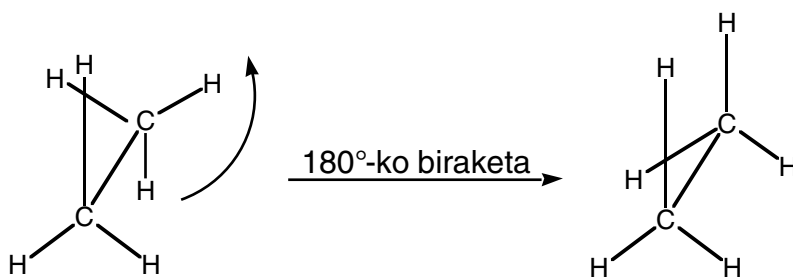
14.20. irudia. Metanoaren egitura.

Karbonoaren orbital atomiko horietako bat beste karbono baten orbital batekin gainezartzen bada, C-C sigma ( $\sigma$ ) lotura eratzen da, etanoaren kasuan gertatzen den moduan. Etanoaren karbono bakoitzaren lau orbital hibridoetatik hiru hidrogenoaren 1s orbitalekiko gainezarmena emateko erabiltzen dira, horrela sei sigma ( $\sigma$ ) lotura berri eratan direlarik, eta laugarren  $sp^3$  orbitala beste karbonoaren  $sp^3$  orbitalarekin gainezartzen da, C-C lotura sortuz.



14.21. irudia. Etanoaren egitura.

C-C sigma lotura berriaren inguruko biraketa askea da, atomo biek biratu egin baitezakete ardatzaren inguruan konposatu berberaren itxura edo konformazio desberdinak sortuz. (Ikus 15. atala)

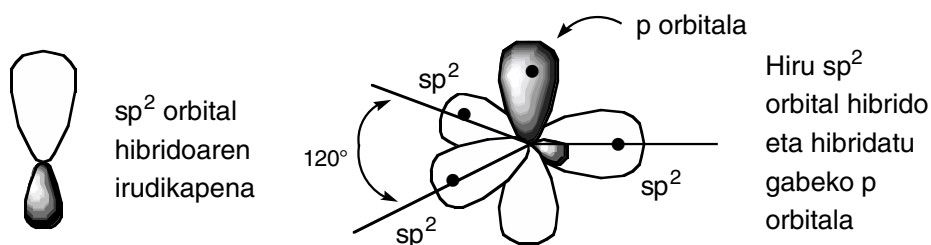


14.22. irudia. Etanoaren C—C loturaren inguruko biraketa baimendua.

Teoria honen ondorio garrantzitsuena molekula organikoen **hirudimentsional-tasuna** da,  $sp^3$  hibridazioa dela-eta karbonoak berak erakusten duen hirudimentsionaltasunari esker.

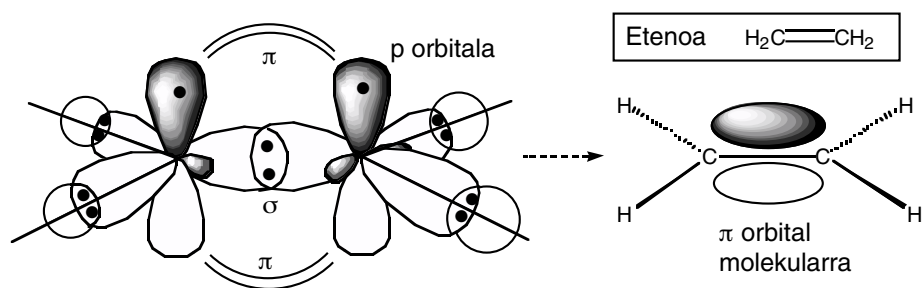
### Etenoaren egitura elektronikoa

Alkenoetan karbonoak  $sp^2$  izeneko hibridazioa duela esaten da: 2s orbitala eta bi p orbital berrantolatu egin dira hiru  $sp^2$  orbital hibrido sortzeko. Orbital atomiko horiek elektroia bana egokitzen dute eta planu berean triangulu baten erpinetara zuzenduta daude, hots, bere arteko angelua  $120^\circ$ -takoa izanda, horrela elektroien arteko aldarapen indarrak ahalik eta txikiak baitira. Gainera,  $sp^2$  orbital hibridoek osaturiko planoari perpendikularra den hibridatu gabeko p orbitalean elektroia bat geratzen da.



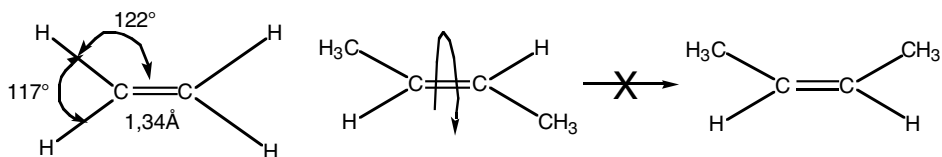
14.23. irudia. Karbonoaren  $sp^2$  hibridazioaren egitura.

Hau kontutan harturik eteno edo etilenoaren egitura ondorengo moduan azal daiteke. Karbono bakoitzaren bi orbital hibrido hidrogenoaren 1s orbitalekin  $\sigma$  loturak eratzeko erabiltzen dira eta hirugarren  $sp^2$  orbitala karbonoen arteko  $\sigma$  lotura eratzeko erabiltzen da, etanoaren kasuan bezalaxe. Honela lau C-H lotura eta C-C lotura bat sortu dira, danak sigma motatakoak. Gainera, karbonoen gainean dauden hibridatu gabeko p orbitalak gainezari egiten dira nukleoaren arteko ardatzarekiko modu perpendikularrean, hots, C-C pi ( $\pi$ ) lotura eratuz. Beraz, karbonoen artean bi lotura dago, bat  $\sigma$  motatakoa eta bestea  $\pi$  motatakoa, biak desberdinak, nahiz eta kimikarien idazkeran lotura bikoitz hori C=C bi marra berdinez adierazi.



14.24. irudia. Etenoaren egitura.

Lotura “bikoitz” hau etanoaren C-C lotura simplea baino laburragoa (1,54 vs 1,34 Å) eta sendoagoa (79 vs 143 kcal/mol) da. Etanoan neurtutako benetako loturen angeluak 117° eta 122°-takoak dira, izan ere  $sp^2$  hibridazioari dagokion 120°-tako angelutik hurbil eta, beraz, baieztatu da hibridazio hori izan badagoela. Beste aldetik, molekula *launa* dugu eta pi ( $\pi$ ) lotura dela-eta karbonoen arteko ardatzaren inguruko biraketa ez da orain alkanoen kasuan bezain erraza, biraketarako  $\pi$  lotura desegin behar baita eta horretarako energia dexente behar baita.

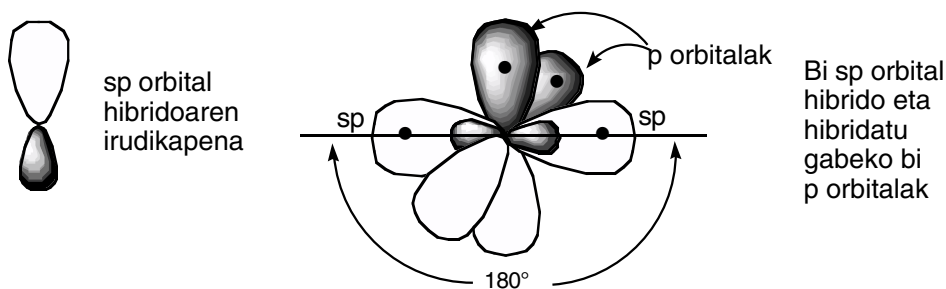


14.25. irudia. Etanoaren C—C loturaren inguruko biraketa debekatua.

Bi egitura hauek ez dira konposatu berberaren bi konformazio, baizik eta bi konposatu desberdin, propietate fisiko eta kimiko desberdinekin: konfigurazio desberdinak dituzten isomeroak (diastereoisomeroak) dira. (Ikus 15. gaia).

### Etinoaren egitura elektronikoa.

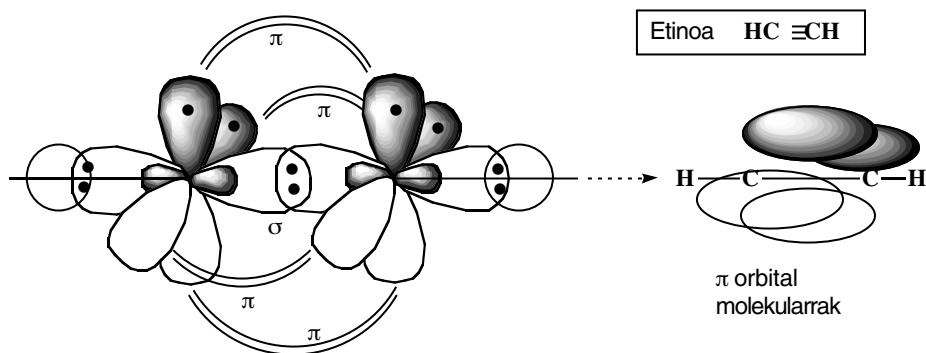
Alkinoetan karbonoak  $sp$  izeneko hibridazioa duela esaten da: 2s orbitala eta p orbital bat berrantolatu egin dira bi  $sp$  orbital hibrido sortzeko. Orbital atomiko horiek elektroia bana egokitzen dute, marra zuzen baten gainean daudelarik, hots, bere arteko angelua 180°-takoia izanda, horrela elektroien arteko aldarapen-ındarrak ahalik eta txikiak baitira. Gainera,  $sp$  orbital hibridoaren marra horrekiko perpendikularrak diren hibridatu gabeko p orbital bietan elektroia bana geratzen da.



14.26. irudia. Karbonoaren  $sp$  hibridazioaren egitura.

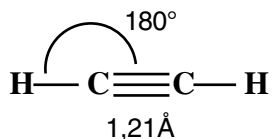
Etino edo azetilenon ( $HC\equiv CH$ ) karbonoek  $sp$  hibridazioa dute: karbono bakoitzaren bi orbital hibridoetatik bat hidrogenoaren 1s orbitalekin  $\sigma$  loturak eratzeko erabiltzen dira eta bestea karbonoen arteko  $\sigma$  lotura eratzeko erabiltzen

da. Honela bi C-H lotura eta C-C lotura bat sortu dira, danak sigma motatakoak. Gainera, karbonoen gainean dauden hibridatu gabeko p orbitalak gainezari egiten dira nukleoen arteko ardatzari modu perpendikularrean, hots, C-C pi ( $\pi$ ) lotura bi eratuz. Beraz, karbonoen artean hiru lotura daude, bat  $\sigma$  motatakoa eta beste biak  $\pi$  motatakoak, nahiz eta kimikarien idazkeran lotura hirukoitz hori  $C\equiv C$  hiru marra berdinez adierazi.



14.27. irudia. Etinoaren egitura.

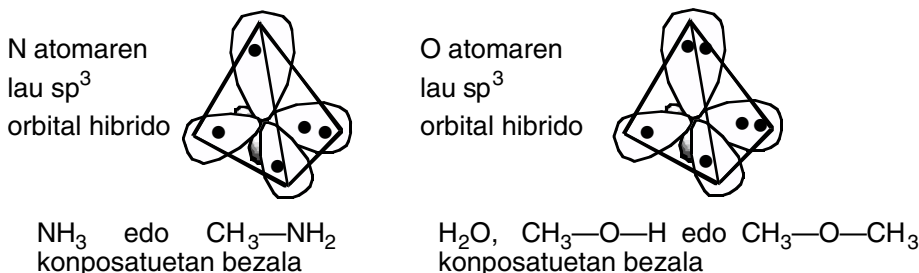
Molekula lineala da eta perpendikularrak diren  $\pi$  lotura biek C-C ardatzaren inguruan itxura zilindrikoa duen hodei elektronikoa sortzen dute. Lotura hirukoitz hau bikoitza baino laburragoa (1,21 Å) eta sendoagoa (194 kcal/mol) da.



14.28. irudia. Etinoaren loturen arteko angelua eta luzera.

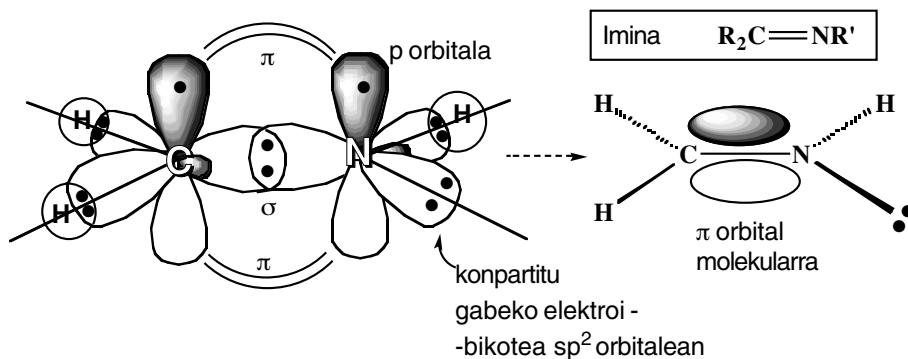
### *Nitrogeno eta oxigeno-atomoen loturak*

Orbital hibridoen teoria ez da bakarrik karbonoaren kasuan aplikagarria baizik eta beste atomoetan ere, konposatu organikoetan maiz agertzen diren nitrogeno eta oxigenoaren kasuetan adibidez. Teoria berbera izanda, diferentzia elektroien kopuruan datza: N atomoak C-ak baino elektroio bat gehiago dauka eta O-ak bi elektroio gehiago. Ondorioz, orbital atomiko batzuk bi elektroiez beteta daude eta orduan loturak emateko eskuragarri geratzen diren elektroio bakar batez beteriko orbital atomikoen kopurua txikiagoa da.

14.29. irudia. Nitrogeno eta oxigenoaren  $sp^3$  hibridazioen egiturak.

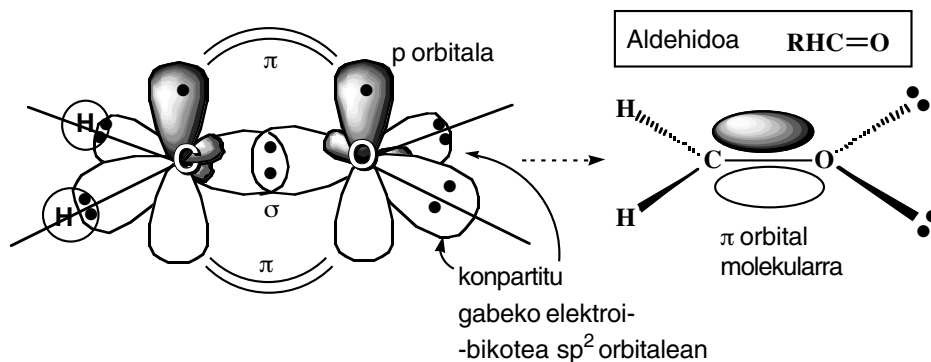
Nitrogenoak  $sp^3$  hibridazioa duenean hiru elektroi desparekatuak ditu eta ondorioz tribalentea da, egitura piramidala duten konposatuak sortzen dituelarik ( $NH_3$  amoniakoaren egitura birpasatu). Gainera, konpartitu gabeko elektroi-bikotea dauka  $sp^3$  orbital batetan. Oxigenoan bi elektroi desparekatu daude  $sp^3$  orbitaletan loturak emateko moduan, eta gainontzeko bi  $sp^3$  orbitaletan konpartitu gabeko elektroi-bikote bi. Horregatik oxigenoa dibalentea da eta beren konposatuak angeluarrak (gogoratu  $H_2O$  uraren egitura).

Nitrogenoak batzutan lotura bikoitzak eratzen ditu, imina izeneko konposatuetan adibidez. Kasu hauetan nitrogenoak  $sp^2$  hibridazioa hartzen du: hiru  $sp^2$  orbital hibridoetatik bat elektroi-bikotez beteta dago eta ez du loturarik eratzen; aldiz, beste biak elektroi desparekatuak dutenez gero  $\sigma$  loturak eratzeko erabiltzen dira. Azkenik, hibridatu gabeko p orbitalean elektroi bakarra dagoenez  $\pi$  lotura ematen du karbonoaren hibridatu gabeko p orbitalarekin (karbonoa ere  $sp^2$  baita).



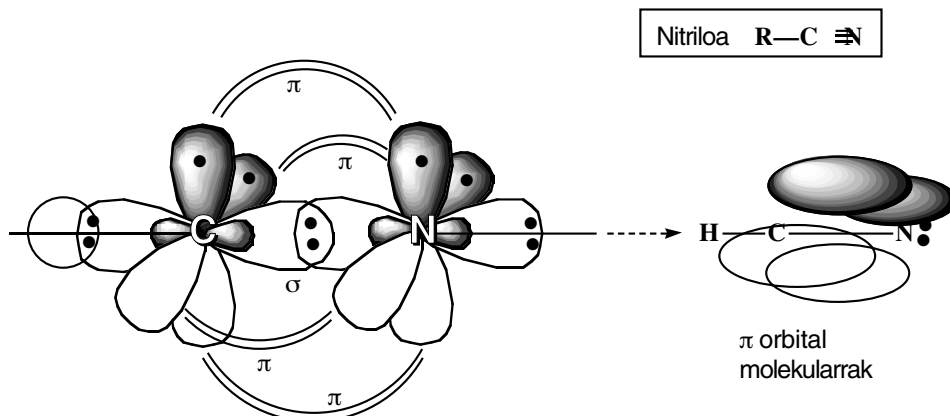
14.30. irudia. Imina-taldearen egitura.

Oxigenoak ere lotura bikoitzak ematen ditu karbonoarekin aldehido, zetona, eta azido karboxiliko eta deribatuen kasuan. Hauetan oxigenoak  $sp^2$  hibridazioa dauka, eta orbital hibrido hauetatik bi elektroi-bikotez beteta daudenez gero, geratzen den  $sp^2$  orbitalarekin  $\sigma$  lotura ematen du karbonoarekin. Gainera, hibridatu gabeko orbitala erabiliz  $\pi$  lotura ematen du karbonoaren p orbitalarekin.



14.31. irudia. Aldehido taldearen egitura.

Azkenik, nitrogenoak karbonoarekin batzutan  $\text{C}\equiv\text{N}$  lotura hirukoitzak eratzen ditu, nitriloak sortuz. Kasu hauetan bai nitrogenoak, bai karbonoak  $\text{sp}$  hibridazioa daukate. Nitrogenoaren kasuan, orbital hibrido bietatik bat guztiz beteta dago elektroi bikote batez eta bestea karbonoaren orbital batekin  $\sigma$  lotura eratzeko erabiltzen da. Hibridatu gabeko  $p$  orbital biak karbonoaren  $p$  orbitalekin gainezartzen dira bi  $\pi$  lotura emanez.



14.32. irudia. Nitrilo-taldearen egitura.




## 14.4. taula. Loturen luzerak eta energiak.

Lotura mota	Luzera batezbesteko balioa, Å	Energia		Non kalkulatu?
		Batezbesteko balioa 25°C-tan, kcal/mol	Balio zehatza kcal/mol	
C—C		83-85	79,1	Etanoa
sp <sup>3</sup> —sp <sup>3</sup>	1,54			Etanoa
sp <sup>3</sup> —sp <sup>2</sup>	1,50			CH <sub>3</sub> —CH=O
sp <sup>3</sup> —sp	1,46			CH <sub>3</sub> —C≡CH
sp <sup>2</sup> —sp <sup>2</sup>	1,48			H <sub>2</sub> C=CH—CH=CH <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup> —sp	1,43			H <sub>2</sub> C=CH—C≡CH
sp—sp	1,38			HC≡C—C≡CH
C=C		146-151	141,3	Etenoa
sp <sup>2</sup> —sp <sup>2</sup>	1,34			Etenoa
sp <sup>2</sup> —sp	1,31			Alenoak
sp—sp	1,28			
C≡C		199-200	194,4	Etinoa
sp—sp	1,20			Etinoa
C—H		96-99	99,5	Metanoa
sp <sup>3</sup> —H	1,11			Metanoa
sp <sup>2</sup> —H	1,10			Etenoa
sp—H	1,08			Etinoa
C—O		85-91	84,2	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-H
sp <sup>3</sup> —O	1,41			CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-H
sp <sup>2</sup> —O	1,34			Azido formikoa
C=O		173-181	164	H <sub>2</sub> C=O
			192	CO <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup> —O	1,20			H <sub>2</sub> C=O
sp—O	1,16			CO <sub>2</sub>
C—N		69-75	66,5	CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>
sp <sup>3</sup> —N	1,47			CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>
sp <sup>2</sup> —N	1,36			H <sub>2</sub> N—CH=O
C=N		143		
sp <sup>2</sup> —N	1,28			R <sub>2</sub> C=N—R'


## 14.4. taula. Jarraipena.

Lotura mota	Luzera batezbesteko balioa, Å	Energia		Non kalkulatua?
		Batezbesteko balioa 25°C-tan, kcal/mol	Balio zehatza kcal/mol	
C≡N		204	206,1	HC≡N
sp—N	1,16			HC≡N
C—S		66	64	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -S-H
sp <sup>3</sup> —S	1,81			CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>3</sub>
sp <sup>2</sup> —S	1,75			Ph-S-Ph*
C—F			116	CF <sub>4</sub>
sp <sup>3</sup> —F	1,38			
sp <sup>2</sup> —F	1,35			
sp—F	1,27			
C—Cl		79	78,3	CCl <sub>4</sub>
sp <sup>3</sup> —Cl	1,78			
sp <sup>2</sup> —Cl	1,73			
sp—Cl	1,63			
C—Br		66	69	CBr <sub>4</sub>
sp <sup>3</sup> —Br	1,94			
sp <sup>2</sup> —Br	1,85			
sp—Br	1,79			
C—I		52	50,1	CH <sub>3</sub> I
sp <sup>3</sup> —I	2,14			
sp <sup>2</sup> —I	2,03			
sp—I	1,99			
O—H	0,96	110-111	110,6	H <sub>2</sub> O
N—H	1,01	93	93,4	NH <sub>3</sub>

\* Ph = Fenil, 

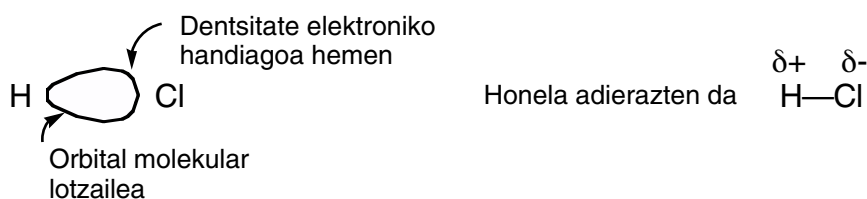
## 14.5. taula. Loturen angeluak.

Angelua	Balioa	Non kalkulatu?
H—O—H	104°27'	H <sub>2</sub> O
C—O—H	107-109°	CH <sub>3</sub> —OH
C—O—C	111°43'	CH <sub>3</sub> —O—CH <sub>3</sub>
C—O—C	124±5°	Ph—O—Ph*
H—S—H	92°6'	H <sub>2</sub> S
C—S—H	99°24'	CH <sub>3</sub> —S—H
C—S—C	92°6'	CH <sub>3</sub> —S—CH <sub>3</sub>
H—N—H	106°46'	NH <sub>3</sub>
H—N—H	106°	CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>
C—N—H	112°	CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>
C—N—C	108°7'	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N

\* Ph = Fenil, 

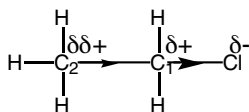
## 14.6.2. Lotura lekutuak: efektu induktiboa

Orain arte deskribaturiko  $\sigma$  eta  $\pi$  loturak **lekutuak** direla esaten da, elektroiak edo dentsitate elektronikoa bi eta bakarrik bi atomoren artean konpartitzen baita. Bi atomo desberdinen arteko lotura kobalentea dagoenean elektroien dentsitatea ez da berdin elkarbanatzen bi atomoen artean. Elektroiek denbora gehiago ematen dute atomorik elektronegatiboaren inguruan, hots, atomo elektronegatiboak dentsitate elektronikoa handiena dauka eta ondorioz loturaren mutur bat negatiboagoa da eta bestea positiboagoa da. Honi lotura kobalente **polarra** deitzen zaio. Hidrogeno kloruroan lotura polarra dago, kloroa hidrogenoa baino elektronegatiboagoa delako:



14.33. irudia. H—Cl lotura polarra.

Beraz, elektronegatibitate desberdineko bi atomo lotura kobalentearen bidez lotzen direnean lotura hori polarra da, eta polarizazio hori zabaldu egin daiteke molekulan zehar. Kloroetanoan adibidez, kloroak, elektronegatibitate handiko atomoak 1. karbonoari dentsitate elektronikoa zati bat kentzen dio, eta karbono horretan utzitako hutsune hori partzialki betetzeko asmoz 1. karbonoak C1—C2 loturaren elektroiak erakarri egiten ditu, lotura horren polarizazioa eraginez.



Kloroaren eraginez karga zabaltzen da loturetan zehar. Polarizazio hori **efektu inдукtibo**a da.

#### 14.34. irudia. Efektu inдукtibo.

Beraz, halogenoak kateako  $\sigma$  loturetan zehar zabaltzen du eragina, normalean bigarren karbonoraino baino urrutiago ez. Kloro edo halogenoaz aparte beste atomoek edo atomo-multzoek efektu inдукtibo sortzen dute ere, eta berauek sortutako eraginaren arabera sailkatu egiten dira:

-Hidrogenoarekiko talde **elektroi-erakarleak**, **-I** izenekoak:  $+NR_3$ ,  $+SR_2$ ,  $+NH_3$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2R$ ,  $C\equiv N$ ,  $SO_2Ar$  (Ar=aromatikoa),  $COOH$ , F, Cl, Br, I, OAr,  $COOR$ , OR, COR, SH, SR, OH,  $C\equiv CR$ , Ar,  $CH=CR_2$ . Atomo edo talde hauek, hidrogenoarekin konparatuz gero, loturaren elektroiak partzialki erakartzeko eta, ondorioz, negatiboki kargatzeko joera dute.

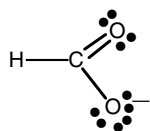
-Hidrogenoarekiko talde **elektroi-emaileak**, **+I** izenekoak: O<sup>-</sup>,  $COO^-$ ,  $CR_3$ ,  $CHR_2$ ,  $CH_2R$ ,  $CH_3$ , D. Talde hauek, hidrogenoarekin konparatuta, loturaren elektroien parte bat emateko eta positiboki kargatzeko joera erakusten dute.

Efektu honek, molekulen polarizazio iraunkorra suposatzen du eta, ondorioz, alde batetik propietate fisikoak (fusio- edota irakite-puntuak) baldintzatu egiten ditu, eta bestetik konposatu organikoen errektibitatean eragin garrantzitsua dauka, efektu inдукtiboari esker molekulan zehar partzialki kargaturiko guneak sortzen baitira (ikus 16. gaia).

#### 14.6.3. Lotura deslektuak: efektu mesomeroa edo erresonantzia-efektua.

Ikusi dugunez, lotura lektuen kasuan loturaren elektroiak bi atomori baino ez dagozkie. **Lotura deslektuen** kasuan, aldiz, loturaren elektroiak hiru edo atomo gehiagoren artean daude sakabanatuta, eta ezin dira bi atomo konkreturen artean lekutu, deslektuak daude. Orduan **erresonantzia** dagoela esaten da. Deslektuz diren elektroiak  $\pi$  eta konpartitu gabeko elektroiak dira, eta, beraz, erresonantzia  $\pi$  eta konpartitu gabeko elektroiak dituzten konposatuetan gertatzen da soilik.

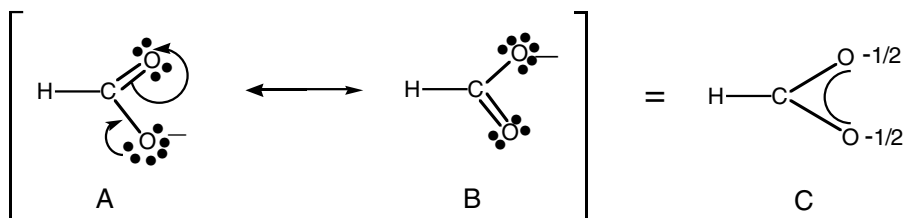
Eta zergatik da interesgarria erresonantzia edo elektroien deslektzea? Adibidez konposatu batzuen benetako egitura adierazteko orduan. Formiatio  $HCO_2^-$  ioiaren kasua azter dezagun.



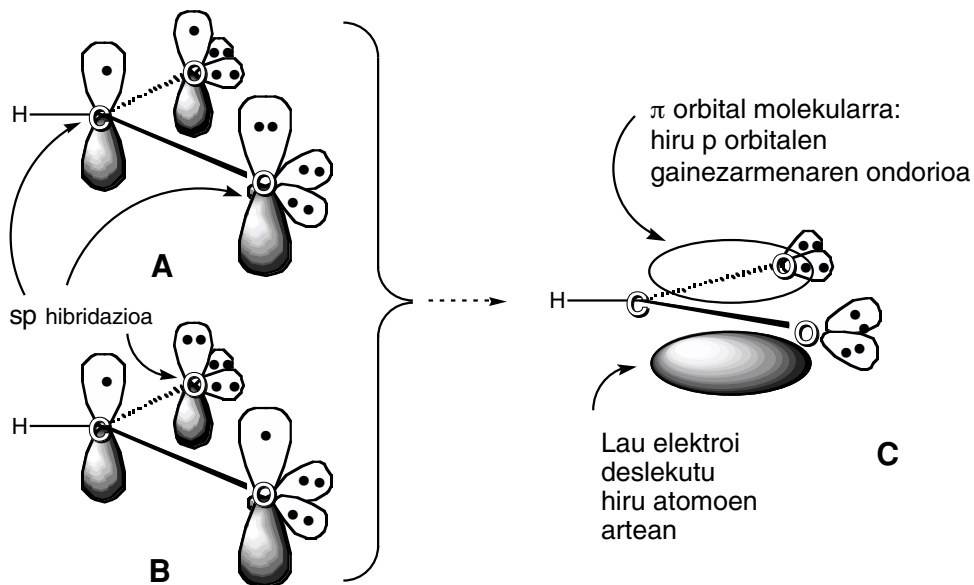
Irudi honetan C-O lotura bikoitz bat eta beste simple bat daude baina frogatu egin da bi C-O loturen luzerak berdin berdinak direla. Beraz, hau ez da idazkera zuzena.

14.35. irudia. Formiato ioiaren irudikapen arrunta.

Irudi honek formiato ioiaren benetako egitura adierazten ez duenez gero, formiato ioia ondo deskribatu ahal izateko beste zerbait behar dugu, forma kanonikoak edo **erresonantzia-egiturak** hain zuzen. Honela formiatoa bi erresonantzia-egitura hauen bitartez deskribatu egiten da:



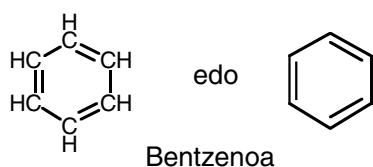
14.36. irudia. Formiato ioiaren erresonantzia.



14.37. irudia. Formiato ioiaren egitura.

Forma horien arteko desberdintasun bakarria  $\pi$  edo konpartitu gabeko elektroien posizioa da, eta geziak erabiliz egitura bat beste bat bihurtzeko elektroibikoteen mugimendua adierazten da. A eta B formak benetan existitzen ez diren egiturak direnez, ez bata ez besteak ez dituzte molekularen ezaugarriak azaltzen. Benetako formiatio molekula bi forma horien **hibrido**a da, C irudian adierazi dena hain zuzen. Formiatioaren egitura elektronikoa aztertzen badugu (14.37. irudia)  $\pi$  elektroien deslektutzea zertan datzan argiago ikusten da.

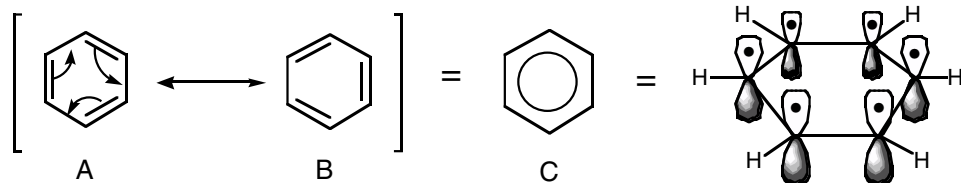
Erresonantzia gertatzen den konposatu tipikoa bentzenoa da. Bentzenoa  $C_6H_6$  formulako hidrokarburo ziklikoa da. Normalean hiru lotura bikoitz txandakatuak dituen sei kidetako eraztun gisa irudikatzen bada ere, jakin badakigu hori ez dela azalpen egokia.



Irudikapen honen arabera lotura batzuk bikoitzak dira eta beste batzuk sinpleak. Baina frogatu da karbonoen arteko lotura guztiak berdinak direla, beraz, adierazpen hau ez da zuzena.

14.38. irudia. Bentzenoaren irudikapen arruntak.

Adierazpen zehatzagoa egin ahal izateko erresonantziaren kontzeptua erabiltzen da eta bentzenoa bi erresonantzia-egitura hauen bidez deskribatu egiten da.

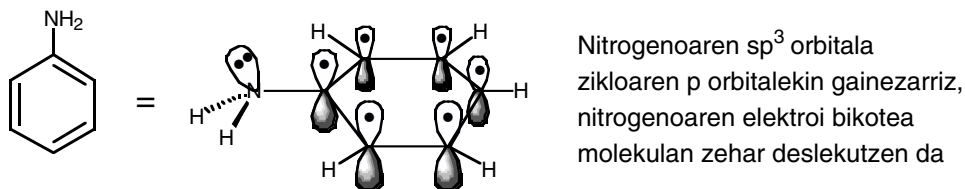


14.39. irudia. Bentzenoaren erresonantzia eta egitura.

Bentzenoaren benetako egitura A eta B forma erresonanteen hibrido

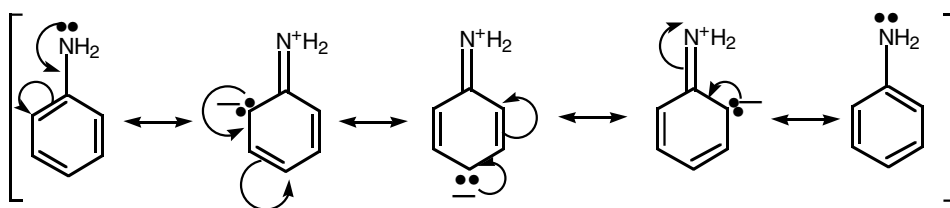
a da, C hain zuzen. Egitura elektronikoa aztertzen badugu (karbonoek  $sp^2$  hibridazioa dute) argi ikusten da ez dagoela arrazoirik lotura bikoitz horiek (edo  $\pi$  loturak) bi karbono konkreturen artean lektutzeko, p orbital bat aldameneko edozein orbitalekin gainezarri baitaiteke modu berdinez. Ondorioz, p orbitaletako sei elektroiak dituen hodei elektronikoa erazten da eta sei C atomoen artean zabaltzen da, hots, sei elektroiak sei C atomoen artean deslektututa daude. Deslektutze hori A eta B erresonantzia-egituren bitartez adierazten da.

**Erresonantzia-efektua**,  $\pi$  edo konpartitu gabeko elektroien deslektutzearen ondorioz sortzen den polarizazio iraunkorra da. Anilinarene adibidea azter dezagun.



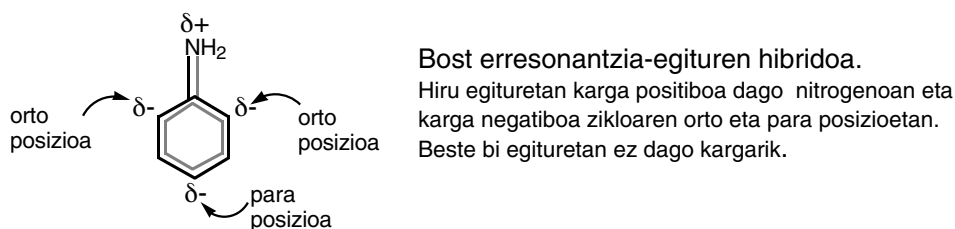
14.40. irudia. Anilinarene irudikapen arrunta eta egitura.

Deslektute hori, hots, erresonantzia hori, erresonantzia-egitura hauen bidez deskriba daitezke:



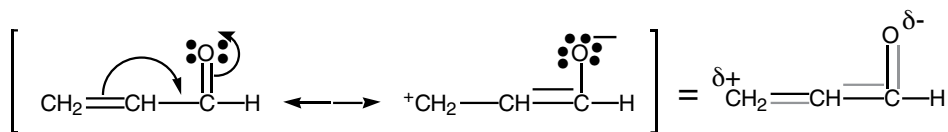
14.41. irudia. Anilinarene erresonantzia.

Egitura guzti horien hibridoa eta, beraz, anilinarene irudikapen zehatzagoa ondorengo dugu, non erresonantziaren ondorioz molekulan polarizazioa sortu den. Polarizazio honek eragin handia du konposatu organikoene erreaktibotzea azaltzeko orduan (ikus 16. gaia).



14.42. irudia. Anilinarako hibridoaren irudikapena.

Kasu honetan  $NH_2$  taldearen dentsitate elektronikoa normalean dagokiona baino txikiagoa da (karga positibo partziala du) eta zikloarena handiagoa da (karga negatibo partziala du). Horregatik,  $NH_2$  taldea erresonantziak **elektroi-emailea** (+R edo +M) dela esaten da. Beste talde batzuk, C=O kasu, alderantzizko polarizazioa sortzen dute, hots, erresonantziaren ondorioz beraien dentsitate elektronikoa handiagoa egiten da eta molekularen beste zatiarena txikiagoa: talde horiek **elektroi-erakarleak** (-R edo -M) direla esaten da.



14.43. irudia. Propenalaren erresonantzia-egiturak eta hibridoaren irudikapena.

Beraz, erresonantzia-efektuaren arabera, atomoak eta atomo-multzoak bi ataletan sailkatzen dira;

-Talde **elektroi-emaileak**, **+R** edo **+M**:  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $NR_2$ ,  $NHR$ ,  $NH_2$ ,  $NHCOR$ ,  $OR$ ,  $OH$ ,  $OCOR$ ,  $SR$ ,  $SH$ ,  $BR$ ,  $I$ ,  $Cl$ ,  $F$ ,  $R$ ,  $Ar$ .

-Talde **elektroi-erakarleak**, **-R** edo **-M**:  $NO_2$ ,  $C\equiv N$ ,  $COOH$ ,  $COOR$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR$ ,  $CONR_2$ ,  $CHO$ ,  $COR$ ,  $SO_2R$ ,  $SO_2OR$ ,  $NO$ ,  $Ar$ .

### *Efektu inductiboa eta erresonantzia-efektua. Gonbaraketa.*

Efektu bi hauek molekuletan polarizazio iraunkorra sortzen dute, baina efektu **induktiboa  $\sigma$**  loturen elektroiez baliatzen den bitartean, **erresonantzia-efektua  $\pi$**  edo **konpartitu gabeko** elektroien bidez hedatzen da. Honen ondorioz, efektu **induktiboa distantzia motzetan** da eraginkorra, katea asetan (lotura bikoitz edo hirukoitz gabekoetan) normalean bi lotura baino urrutiagoa ez da eragina nabaritzen. Erresonantzia-efektua, aldiz, **distantzia luzeagoetan** zabaltzen da,  $\pi$  elektroio txandakatuak (konjokatuak) baldin badaude.

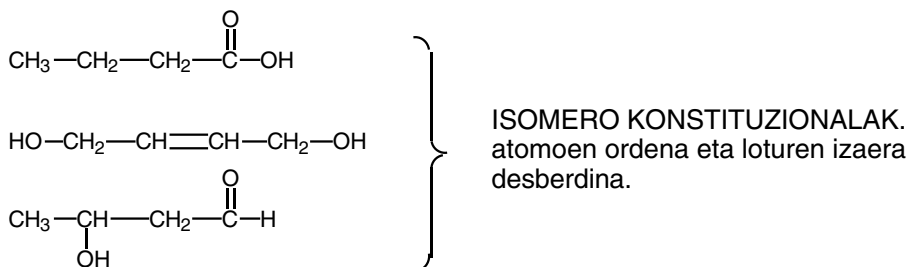
## **14.7. ISOMERIA KONPOSATU ORGANIKOETAN**

**Isomeroak** formula molekularra bera baina egitura desberdina duten konposatuak dira. Egitura hori zehazteko orduan, bai **konstituzioa**, hau da, atomoak zein ordenatan kokatzen diren eta ze lotura-motak dauden adierazten duena, eta bai **estereokimika**, atomoen antolakera hirudimentsionala adierazten duena (Gogoan izan, 14.3 atalean ikusi dugunez, karbonoa tetrahedrikoa dela eta karbonoa duten konposatuek bolumena dutela), hartu behar dira kontutan.

Honela, **isomero konstituzionalak** edo erregioisomeroak atomoen arteko loturen ordena eta izaera desberdina dituzten konposatuak dira. Adibidez:

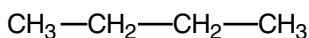
$C_4H_8O_2$  formula molekularra duten hiru konposatu desberdin:



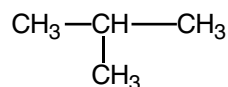


Isomero konstituzionalak hiru ataletan sailkatzen dira:

- **Katea-isomeroak**: katea hidrokarbonatatu desberdina duten isomero konstituzionalak,

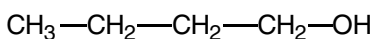


n-butanoa

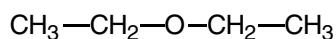


2-metil propano

- **Funtzio-isomeroak**: funtzio-taldean desberdintzen diren isomeroak,

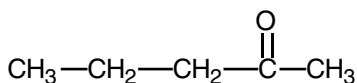


n-butanola

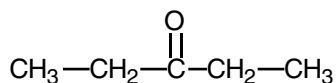


dietil eterra

- **Leku-isomeroak**: funtzio-taldearen kokapenean bereizten diren isomeroak,



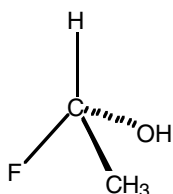
2-pentanona



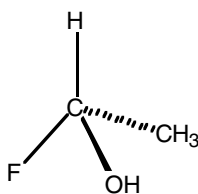
3-pentanona

Isomero konstituzionalak propietate fisiko eta kimiko desberdinak dituzte.

**Estereoisomeroak** konstituzio (loturen ordena eta izaera) berdina izanik, atomoen kokaera hirudimentsional desberdina duten isomeroak dira eta 15. ataletan aztertuko ditugu zehatzago.



eta



**ESTEREOISOMEROAK**  
 karbonoaren inguruko  
 atomo eta taldeen antolaketa  
 espaziala desberdina

## 15. ESTEREOISOMERIA

15.1. KONTZEPTUA .....	559
15.2. HIRU DIMENTSIOTAKO MOLEKULEN IRUDIKAPENA. PROIEKZIOAK. EREDUAK .....	562
15.3. ISOMERO KONFIGURAZIONALAK .....	564
15.3.1. Kiralitatea, aktibitate optikoa eta simetria. Enantiomeroak. Nahaste errazemikoak .....	564
15.3.2. Elementu kiralak. Konfigurazioa adierazteko nomenklaturak: D-L eta R-S arauak .....	570
15.3.3. Diastereoisomeroak. Meso formak. Cis-trans diastereoisomeroak .....	575
15.4. ISOMERO KONFORMAZIONALAK .....	579
15.4.1. Etanoa eta butanoaren analisi konformazionala .....	579
15.4.2. Ziklohexanoaren analisi konformazionala .....	582
15.4.3. Ziklohexano ordezkatuak: konformazioa eta konfigurazioa ...	587

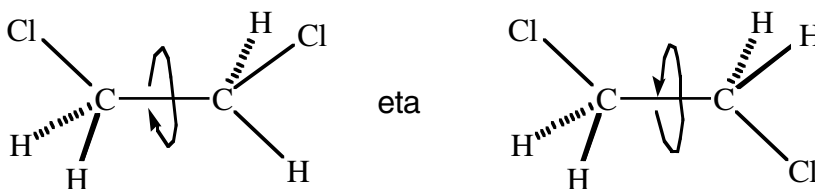


### 15.1. KONTZEPTUA

Isomeroak formula molekularra bera baina egitura desberdina duten konposatuak dira. Isomero konstituzionalak edo erregioisomeroak atomen arteko loturen ordena eta izaera, hau da, konstituzio, desberdina dituzten konposatuak dira eta hiru ataletan sailkatzen dira: katea-isomeroak; funtzio-isomeroak eta leku-isomeroak. (Begira 14.7 atala).

*Estereoisomeroak* konstituzio (loturen ordena eta izaera) berdina izanik, atomoen kokaera hirudimentsional desberdina duten isomeroak dira. Gogoan izan, 14.3 atalean ikusi dugunez, karbonoa tetrahedrikoa dela eta karbonoa duten konposatuek bolumena dutela, hirudimentsionalak direla. Bi estereoisomero-mota bereizten dira:

- Isomero *konformazionalak*: antolakera hirudimentsional desberdina lotura bakunen inguruko biraketaren ondorioa da,

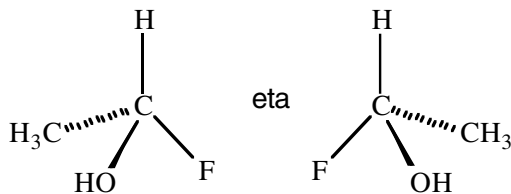


15.1. irudia. Isomero konformazionalak.

Isomero konformazionalak ezin dira bereiztu giro-tenperaturan, etengabe biratzen ari direnez, guztiz elkarbihurgarriak baitira.

- Isomero *konfigurazionalak*: lotura bakunen inguruko biraketaren ondorio ez diren estereoisomeroak. Loturen inguruko biraketaren ondorioz ezin dute elkar bihurtu, bien arteko elkarbihurketa lortzeko loturaren bat apurtu beharko litzateke. Bi mota bereizten dira:

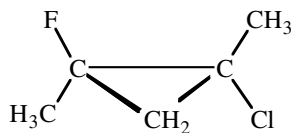
- a) Enantiomeroak: ispilu-imagina gainezartezinak diren konposatuak,



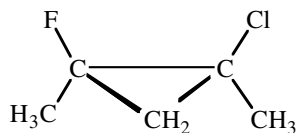
**ENANTIOMEROAK.**  
Bata bestearen ispilu-imagina da eta ezin da bestearen gainean atomoz atomo eta loturaz lotura egokitu.

15.2. irudia. Enantiomeroak.

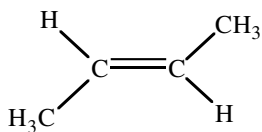
b) Diastereoisomeroak: ispilu-imagina gainezartezinak ez diren isomero konfigurazionalak,



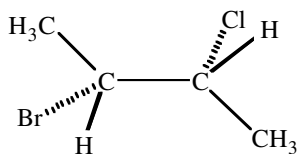
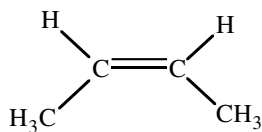
eta



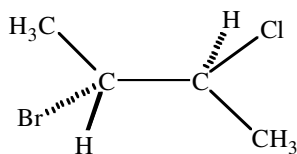
DIASTEREO-ISOMEROAK. Atomoen antolaketa hirudimentsional desberdina, baina ez lotura bakuneninguruko biraketaren ondorioz; ez dira ere ispilu-imaginak.



eta

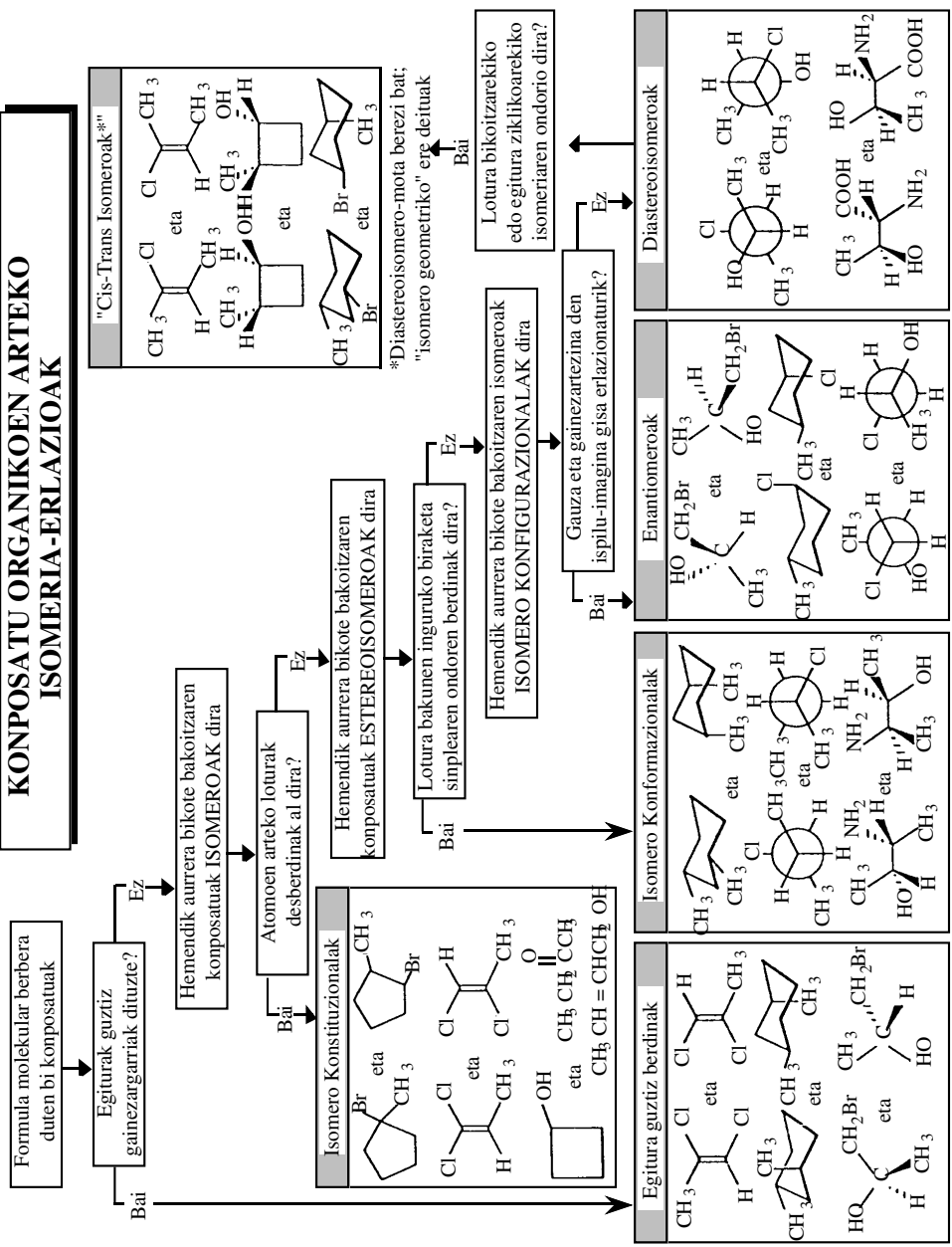


eta



15.3. irudia. Diastereoisomeroak.

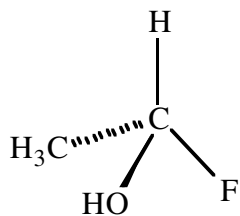
# KONPOSATU ORGANIKOEN ARTEKO ISOMERIA-ERLAZIOAK



15.4. irudia. Konposatu organikoaren arteko isomeria-erlazioak ezagutzeko diagrama.

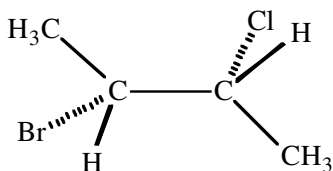
## 15.2. HIRU DIMENTSIOTAKO MOLEKULEN IRUDIKAPENA. PROIEKZIOAK ETA EREDUAK

Karbonoaren egitura tetrahedrikoa dela eta molekula organikoak hirudimentsionalak dira, bolumena dute. Hirudimentsionaltasun hori paperean, hau da, bi dimentsiotan, azaltzeko zenbait irudikapen mota dago.



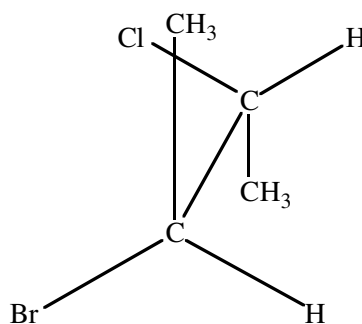
Horietako bat jadanik ikusi dugu aurreko atalean: *marra ebaki eta lodien bitartez* irudikatutako egiturak, non lotura jarraiek planoan dauden loturak, lotura ebakiek planoaren atzekalderantz doazen loturak eta lotura lodiagoek planoaren aurrekalderantz zuzenduriko loturak adierazten dituzten hurrenez hurren.

Zalditxo izeneko *perspektiba* oso erabilgarria da ere kasu batzuetan:



Marra lodien eta ebakien bitartezko egitura

edo

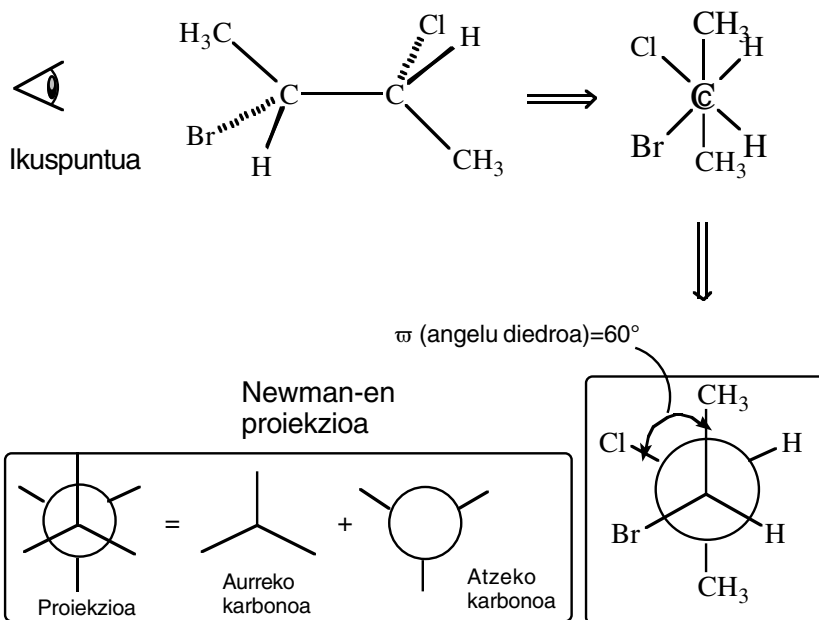


Zalditxo perspektiba

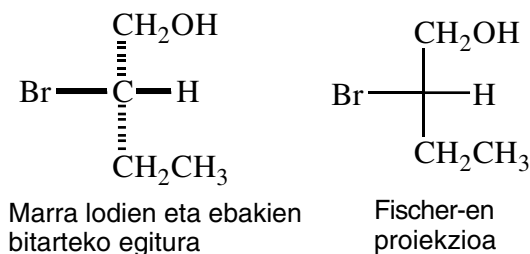
15.5. irudia. Konposatu organiko baten irudikapen bi.

Perspektiba bi hauetaz aparte, bi proiektzio mota erabil daitezke molekula hirudimentsionalak irudikatuzko: *Newman-en proiektzioa* eta *Fischer-en proiektzioa*.

*Newman-en proiektzioaren* kasuan, molekula C-C ardatz baten arabera begiratu behar da: aurrean geratzen den karbonoak atzean geratzen dena estali egiten du, baina bi karbonoetatik ateratzen diren loturak argi ikusten dira. Proiektzioan aurreko karbonoa berarekin loturiko hiru loturen elkargunea da eta atzekoa, aldiz, zirkulu bat.



15.6 irudia. Newman-en proiektzioak.

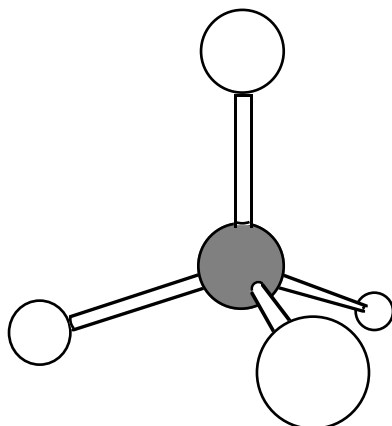


Bestalde, *Fischer-en* (1852-1919) proiektzioa karbono tetrahedrikoak irudikatzeko erabiltzen da batez ere. Metodo honekin molekula gurutze moduan irudikatzen da, karbono tetrahedrikoa erdiko gunean dagoelarik. Marra horizontalek begiralearengana zuzenduriko

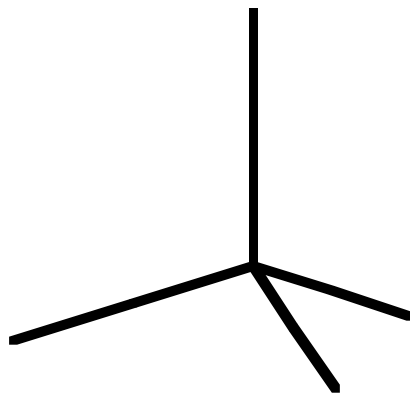
loturak adierazten dituzte eta marra bertikalek begiralearengandik urrunera zuzendurikoak. Kate karbonatua bertikalean kokatzen da, karbono oxidatua goiko partean jarritz.

Molekula hirudimentsionalak bi dimentsiotan irudikatzeko hainbat metodo eduki arren, gogoan izan behar dugu beti dimentsio bat galtzen ari garela, eta beraz, informazio osoa ez dugula. Horregatik, eskalan egindako molekulen ereduak erabiltzen dira, berauek hirudimentsiotan eraiki eta beren itxura zehatzagoa aztertu ahal izateko. Eredu erabilgarrienen artean 15.7. irudian metano ( $\text{CH}_4$ ) molekulari aplikatuak agertzen direnak aipa daitezke.

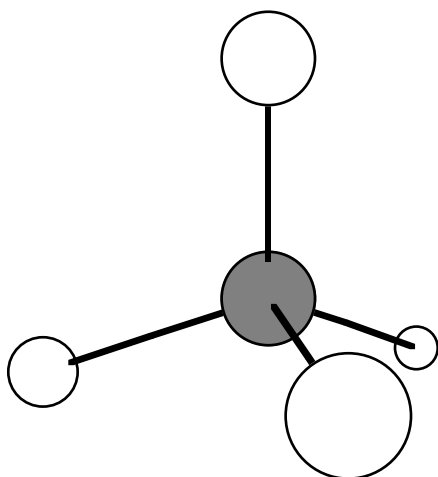




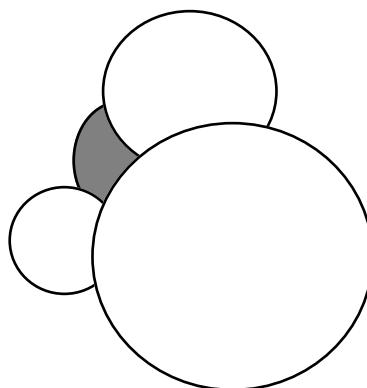
Lotura zilindrikoak



Eskeleto molekularra



Esfera eta makilak



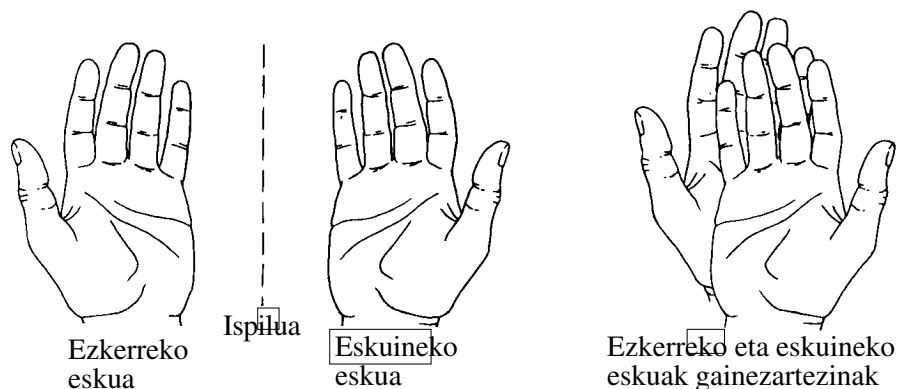
Espazioa betetzekoa

15.7. irudia. Eredu molekular erabilienak.

### 15.3. ISOMERO KONFIGURAZIONALAK

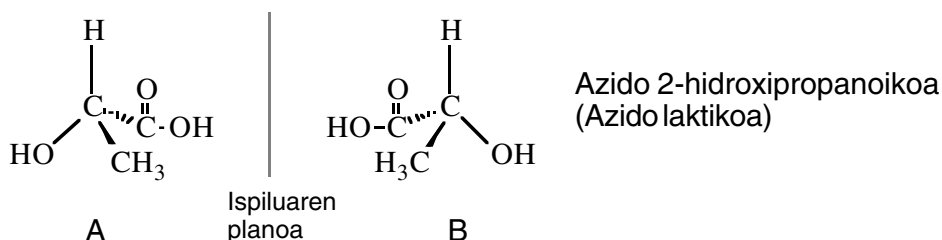
#### 15.3.1. Kiralitatea, aktibitate optikoa eta simetria. Enantiomeroak. Nahaste errazemikoak

Gure bi eskuak ezin dira gainezarri: bata bestearen gainean jartzerakoan, hatzamar lodiak alde desberdinetan geratzen dira, beraz, ez dira egokitzen, beste hatzamar guztiak egokitzen ez diren bezala. Eskuak ispilu-imaginak dira eta ezin dira gainezarri, horregatik *kiralak* direla esaten da.



15.8. irudia. Eskuen kiralitatea.

Edozein gai eta bere ispilu-imagina gainezartezinak badira, gai hori kirala da. Berdin esan daiteke konposatu organikoei buruz. Adibidez, lau atomo edo talde desberdinekin loturiko karbonoa duen konposatua kirala da:



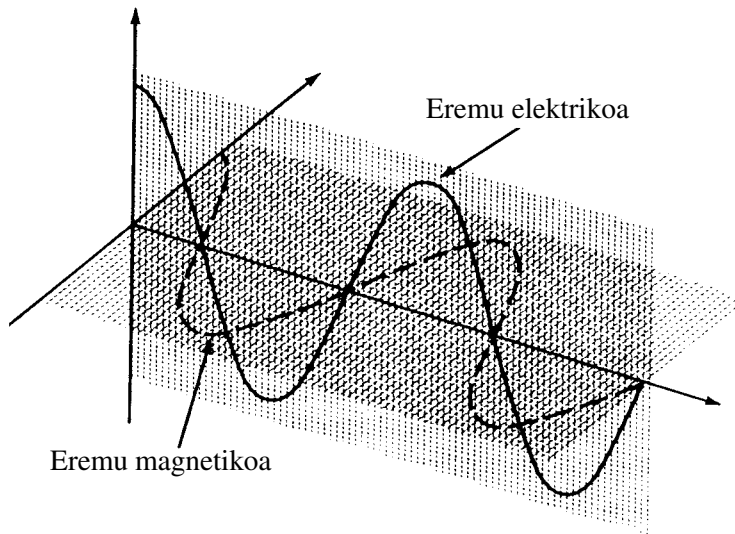
15.9. irudia. Azido laktikoaren kiralitatea.

A egituraren ispilu-imagina B dugu, eta bata bestearen gainera eramanda ezinezkoa da karbonoari lotutako atomo eta talde guztiak egokitzea. Horregatik A konposatua kirala dela esaten da eta B konposatua berdin. Konposatu bi horiek ez dira berdinak, erdiko karbonoaren inguruko talde eta atomoen antolakera espaziala desberdina baita, eta ondorioz isomero konfiguzionalak dira. Are gehiago, ispilu-imagina gainezartezinak direnez *enantiomeroak* direla esaten da.

Enantiomeroen ezaugarri fisiko gehienak (irakite- eta fusio-puntua, dentsitatea, disolbagarritasuna, polaritatea, etabar.) berdin berdinak direnez, oso zaila da bi enantiomero bereiztea. Hala ere, argi-mota berezi batekiko elkarrekintza salbuespena da. Demagun A eta B, azido laktikoaren enantiomeroak bananduta ditugula, bakoitza bere aldetik. Beren ezaugarri fisikoak, fusio- edo irakite-puntua, dentsitatea edo errefrakzio-indizea konparatuz berdinak direla ondorioztatu behar dugu. Baina enantiomero batetan zehar plano bakar batetan polarizatutako argia pasazten badugu, argiaren plano biratu egiten da norabide batetara (ezkerrera edo eskuinera) magnitude jakin batez. Enantiomero honen ispilu-imagina den

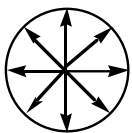
beste konposatuarekin saiakera berbera burutzerakoan, argiaren polarizazio-planoa magnitude berdinean baina kontrako norabidean biratzen da. Propietate hau *aktibitate optikoa* deitzen da eta enantiomeroei *isomero optikoak* ere deitzen zaizkie, *optikoki aktiboak* baitira. Argi polarizatuaren plano ezkerrera (argi-izpia aurrez aurre begiratuta, erloju-orratzen kontrako norabidea) biratzen duen enantiomeroa *lebogiroa* deitzen da eta (-) edo “l” ikurrez adierazten da; aldiz, eskuinera (erloju-orratzen modukoa) desbideratzen duena *destrogiroa* dela esaten da eta (+) edo “d” ikurrez adierazten da.

Baina, zer da argi polarizatu eta nola neurtzen da aktibitate optikoa? Argia erradiazio elektromagnetikoa da eta argi-izpiaren propagazio-norabidearekiko plano perpendikularretan oszilatzen ari diren eremu magnetikoz eta eremu elektriko osatuta dago.

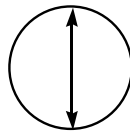


15.10. irudia. Erradiazio elektromagnetikoa.

Oszilazio horiek propagazio norabideari plano perpendikular posible guztietan ematen dira argi arruntaren kasuan, baina argi polarizatuaren kasuan oszilazioak plano bakar batetan gertatzen dira. Argi-izpi bat mutur batetik, hau da, propagazio-norabidearen arabera begiratuz gero, honela ikusiko genuke:

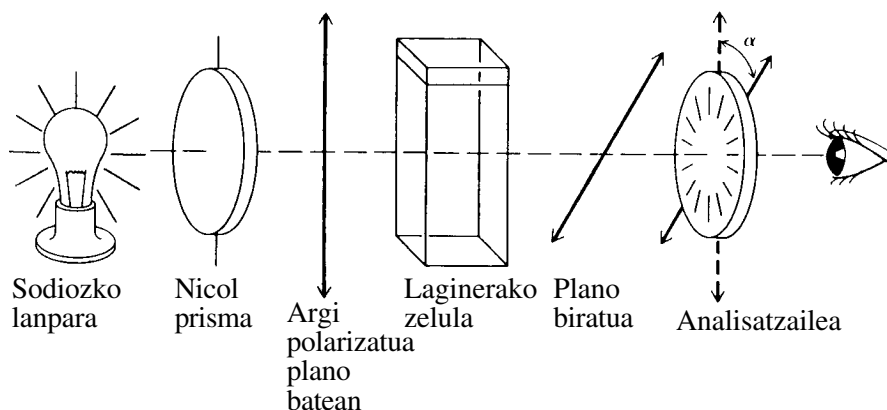


**ARGI ARRUNTA**  
Eremuelektrikoaren  
oszilazioak  
plano guztietan



**ARGI POLARIZATUA**  
Eremuelektrikoaren  
oszilazioak plano  
bakar batetan

Argi polarizatua erraz lor daiteke, argi arrunta Nicol izeneko prisma baten zehar pasaraziz. Hauxe da konposatuaren aktibitate optikoa neurtzeko erabiltzen den polarimetro deituriko tresnaren oinarria.



15.11. irudia. Polarimetroaren eskema.

Irudian ikusten denez, plano batetan polarizatutako argia disolbatutako laginean zehar pasarazten da, eta honek eragindako planoaren biraketa analisatzaile izeneko beste prisma batekin irakur daiteke. Honela neurturiko  $\alpha$  angelua faktore desberdinen arabera (laginaren kontzentrazioa, argiaren uhin-luzera, disolbatzailea, tenperatura edo lagin-hodiaren luzera) aldakorra denez, *errotazio espezifiko*a,  $[\alpha]$ , definitzen da, zalantzak ebitatzeko asmoz:

$$[\alpha]_D^{t^\circ\text{C}} = \alpha / (l \times c) \quad (15-1)$$

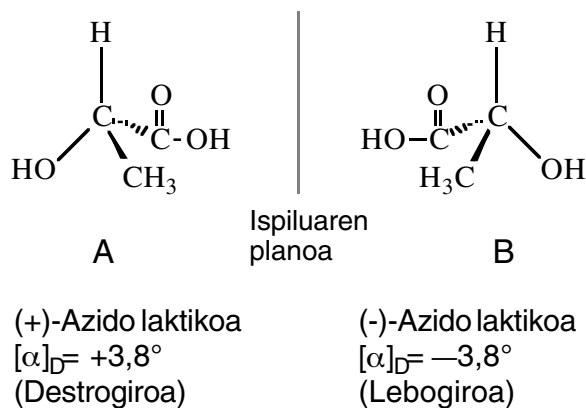
$t^\circ\text{C}$  = tenperatura,  $^\circ\text{C}$ -tan

$\lambda$  = argiaren uhin-luzera; sodiozko lanpara erabiltzen denean D adierazten da,  $\alpha$  = polarimetroan neurtutako biraketa, gradutan,

$l$  = lagin-hodiaren luzera, dm-tan,

$c$  = laginaren disoluzioaren kontzentrazioa, g/ml-tan.

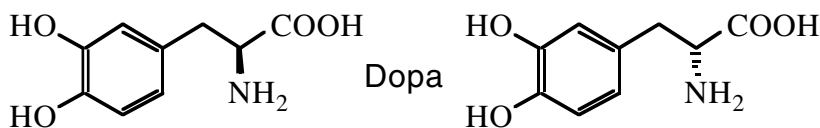
Errotazio espezifiko disolbatzailearen menpe dago eta edozein molekula kiralaren konstante fisiko karakteristikoa da, fusio- edo irakite-puntua bezala. Azido laktikoaren kasuan,  $25^\circ\text{C}$ -tan eta ur-disoluzioan neurtuta, A eta B egituren errotazio espezifikoak aurkezten da hemen.



15.12. irudia. Azido laktikoaren enantiomeroen aktibitate optikoa.

Bi enantiomeroen kantitate berdinarekin egindako nahasteak ez du argi polarizatuaren plano desbideratzen eta, nahiz eta banakako estereoisomeroak optikoki aktiboak izan, nahastea optikoki geldoa da. Arrazoa enantiomero bien eraginek elkar indargabetzen dutela da. Mota honetako nahasteak *nahaste errazemikoak* deitzen dira. Oso zaila da nahaste errazemikoaren enantiomeroak banatzea, ezaugarri fisiko gehienak berdinak direnez, distilazio edo kromatografia bezalako ohizko teknikak baliogabekoak direlako. Hala ere, naturan batzutan enantiomero bakarra aurkitzen da: fruitu eta landare batzuetan aurkitzen den azido laktikoa nahaste errazemiko moduan dagoen bitartean, odolean edo giharretan dagoen azido laktikoa enantiomero bakarra da.

Bestaldetik, nahiz eta ezaugarri fisiko gehienak berdinak izan, sistema biologikoetan enantiomeroek oso eragin desberdinak izaten dituzte; adibidez, Dopa izeneko konposatuaren enantiomero destrogiroak (+) aktibitate fisiologikorik erakusten ez duen bitartean, bere enantiomero lebogiropa (-) oso aktiboa da Parkinson gaitzaren aurka.

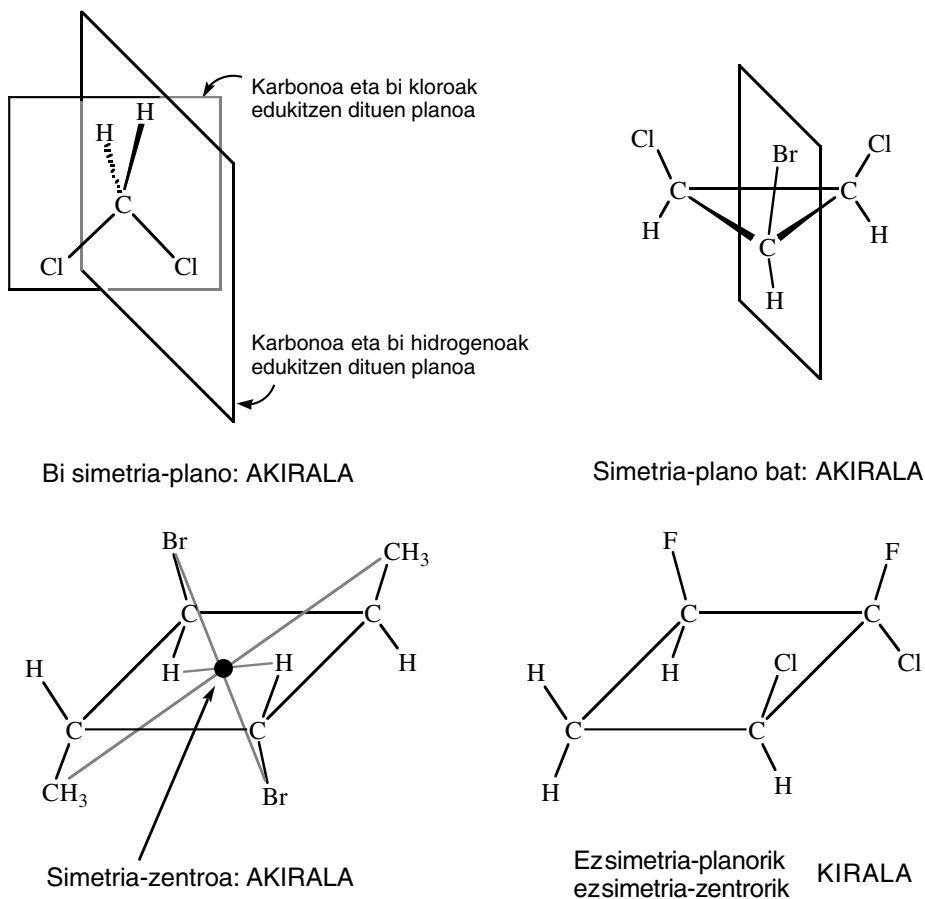


15.13. irudia. Doparen enantiomeroak.

Espezifitate honen arrazoa izaki bizidunengan dauden errezeptoreak kiralak izatea da eta, beraz, enantiomero bakar batekin, eta ez bestearekin, egokitzeko eta elkarrekiteko gai dira errezeptore hauek.

Ikusi dugunez, kirala den edozein konposatuk argi polarizatuaren plano desbideratzen du, hau da, optikoki aktiboa da, eta alderantziz, optikoki aktiboa den konposatu bat ezin da bere ispilu-imaginean gainezarri, kirala da.

Konposatu bat kirala den ala ez jakiteko irizpidea ispilu-imaginean gainezartezintasuna da, baina batzutan ez da erraza esatea molekula bat kirala den ala ez. Eredu molekularrak eraiki eta gainezargarritasuna bilatzea da biderik egokiena, baina horrek denbora eskatzen du, batez ere molekulak konplexuak direnean, eta horren ordez beste erizpide bat erabil daiteke, simetriarena hain zuzen. Bai ispilu-imaginen gainezartezintasuna, bai aktibitate optikoa, molekulen simetria ezaren ondorio dira. Hau dela eta honela defini daitezke konposatu kiralak: *kirala den edozein molekula ezin du eduki ez simetria-planorik ez eta simetria-zentrorik* ere, eta alderantziz, simetria-planorik edo simetria-zentrorik duen molekula akirala da, hots, ispilu-imaginean gainezargaria.



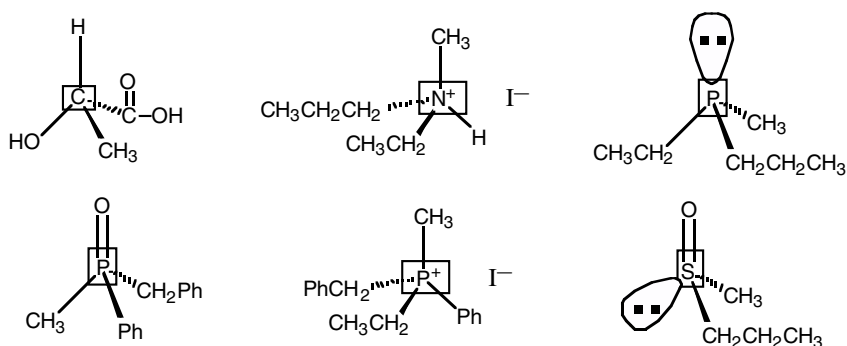
15.14. irudia. Zenbait konposaturen simetria-ezaugarriak eta kiralitatea.

*Simetria-planoa* molekula ispilu-imaginak diren bi zatitan moztan duen plano da eta bat baino gehiago egon daitezke; *simetria-zentroa*, aldiz, bakarra izaten da: molekula baten edozein atomo edo taldetik abiatuz puntu batetik pasatzen den lerro zuzena marrazterakoan, puntu horretatik distantziakide den

atomo edo talde berdina aurkitzen bada beti, puntu hori molekularen simetria-zentroa da. Beraz, molekular simetria-elementu hauek ez baditugu aurkitzen molekula kirala izango da, hau da, ispilu-imaginan gainezartezina eta optikoki aktiboa; aldiz, simetria-plano edo zentronen bat topatuz gero, molekula ez da kirala izango, ispilu-imaginan guztiz gainezargarria eta optikoki ez-aktiboa.

### 15.3.2. Elementu kiralak. Konfigurazioa adierazteko nomenklaturak: D-L eta R-S arauak

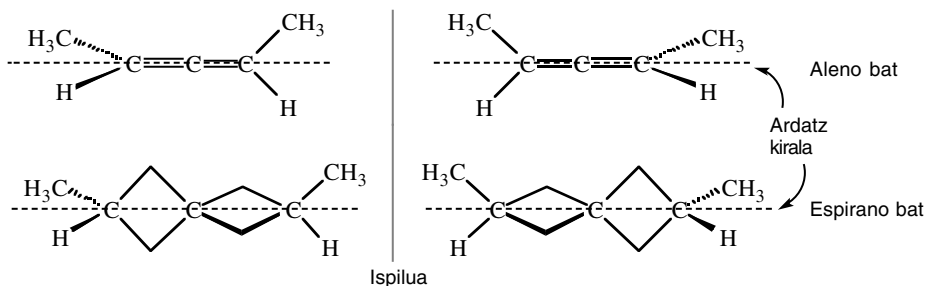
Konposatu kiral gehienek zentro kiral bat edo gehiago dute. *Zentro kirala*, zentro asimetrikoa edo estereozentroa, lau talde desberdinekin loturiko atomo tetrahedrikoa da. Atomo tetrahedriko hori karbonoa da gehienetan, baina nitrogenoa, fosforoa, silizioa edo sufrea, besteak beste, ere izan daitezke.



Konposatu hauetan karbonoa, nitrogenoa, fosforoa eta sufrea zentro kiralak dira

15.15. irudia. Zentro kirala duten konposatu batzuk.

Zentro kiral bakarra duten konposatu guztiak kiralak dira. Hala ere, zentro kirala bat baino gehiago dituzten konposatu guztiak ez dira kiralak, aurrerago ikusiko dugunez, salbuespenak baitaude. Eta, beste aldetik, zentro kiralik gabeko konposatu kiralak ba daude, aleno edo espirano batzuk adibidez.



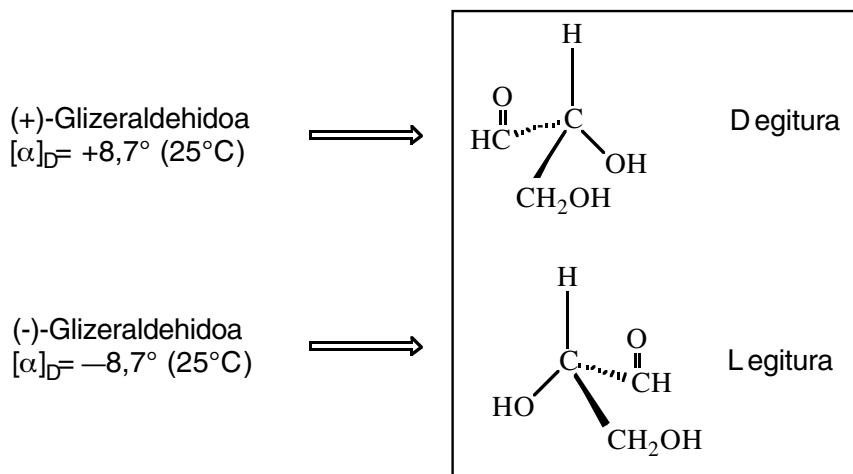
15.16. irudia. Zentro kiralik gabeko konposatu kiralak.

Konposatu hauek ez dute zentro kiralik baina kiralak dira, ispilu-imaginak gainezartezinak baitira. Konposatu hauek zentro kiralaren ordeztuten elementu kirala *ardatz kirala* da. Zentro kirala eta ardatz kirala gain hirugarren elementu kirala dago, *plano kirala* hain zuzen, nahiz eta oso konposatu gutxi edukitu.

Dena den, konposatu kirala gehienek duten elementu kirala zentro kirala da eta horregatik, liburu honetan hemendik aurrera zentro kirala bat edo gehiago duten konposatu kiralak besterik ez ditugu aztertuko.

Bi enantiomero ditugunean, azido laktikoaren kasu, badakigu, ispilu-imagina gainezartezinak direnez, atomo edo taldeen antolaketa espaziala desberdinak, hots, konfigurazio desberdinak dutela. Konposatu baten konfigurazioa besteren kontrako izango denez, *konfigurazio erlatiboa* ezaguna dela esaten da. Beste aldetik, enantiomero bakoitzaren aktibitate optikoa neurtzen badugu, biraketaren zeinua jakin dezakegu. Baina, zoritxarrez, biraketaren zeinuaren eta konposatuaren antolaketa espazialaren artean ez dago erlaziorik eta, beraz, zeinuak ez digu argitzen konposatuaren benetako konfigurazio espaziala, hau da *konfigurazio absolutua*.

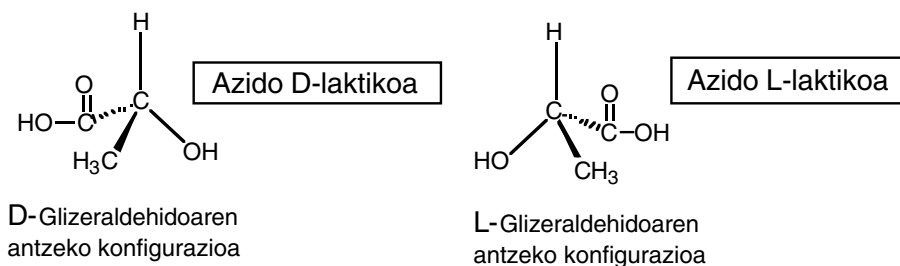
Beharrezkoa da, beraz, enantiomero bakoitzaren izen sistematikoa eta biraketaren zeinuarekin batera konfigurazioa absolutua adieraztea. Konfigurazioa izendatzeko bi modu daude, Fischer-en komenioa eta Cahn-Ingold eta Prelog-en komenioa. Fisher-ek glizeraldehidoa, 2,3-dihidroxiopropanala alegia, hartu zuen patritzat: glizeraldehidoak bi enantiomero ditu, batek argi polarizatua eskuinera desbideratzen duen bitartean (destrogiroa (+)) besteak ezkerrera (lebogiroa (-)) egiten du. Fisher-ek glizeraldehidoa destrogiroari D egitura egokitu zion eta lebogiroari L egitura. (D eta L ikurrek konfigurazioa, hau da, atomo edo taldeen antolaketa espaziala adierazten dute eta ez dute zerikusirik biraketaren zeinua adierazten duten “d” eta “l” ikurrekin).



15.17. irudia. Fischer-en komenioa.



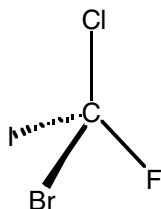
Fisher-en garaian X-izpiak ez ziren erabiltzen konfigurazioak ezagutzeko eta beraz asignazio hau azarean egin zuen Fischer-ek. Hala ere, geroago frogatu zen bezala Fischerrek asmatu zuen egokipen honekin, azken finean asmatzeko aukera %50ekoa zen eta. Estandar hau ezarrita, edozein konposatu kiral hartu eta D- eta L-glizeraldehidoen konfigurazioekin konparatu besterik ez da egin behar: D egituraren antza badu D ikurra egokitzen zaio konposatu horri eta L egitura bezalakoa bada, L ikurrez adierazten da. Adibidez, azido laktikoaren kasuan:



15.18. irudia. Azido L- eta D-laktikoak Fischer-en komenioaren arabera.

Nomenklatura hau eta aktibitate optikoa kontutan harturik azido laktikoen izen sistematiko osoak azido D-(-)-2-hidroxiopropanoikoa eta azido L-(+)-2-hidroxiopropanoikoa dira.

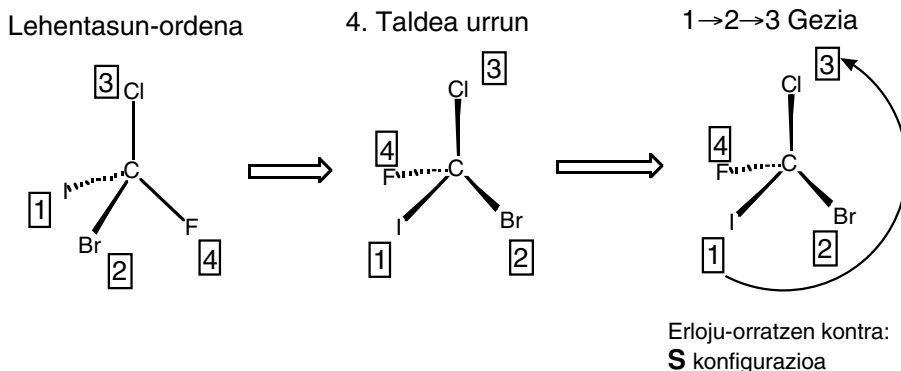
D-L sistema, azukre eta aminoazidoen konfigurazioak adierazteko erabiltzen da batez ere, baina beste kasu batzuetan glizeraldehidoaren eta konposatu baten egiturak erlazionatzea zaila suertatzen da, konposatu tetrahalogenatu honen kasuan adibidez.



Zein da konposatu kiral honen konfigurazioa, D ala L?. Zalantza hau, eta beste, gainditzeko beste sistema baten beharra zegoen, eta honela sortu zen gaur egun onartuta dagoen eta gehien erabiltzen den komenioa, Cahn (1899-1981), Ingold (1893-1970) eta Prelog (1906-)-ena hain zuzen.

Cahn, Ingold eta Prelog-en (CIP) arauak zentro kiralak dituzten molekulen konfigurazioa adierazteko hemen aurkezten dira:

1. Zentro kiralen lau atomo edo taldeak zenbaki atomikoen arabera sailkatzen dira: zenbaki atomiko handieneko atomoak lehentasuna du eta gero beste hirurak, zenbaki atomikoaren arabera ere.
2. Orduan, lehentasun txikieneko atomoa edo taldea ikuslearengandik ahalik eta urrunen egoteko moduan begiratzen da molekula. Adibidez:



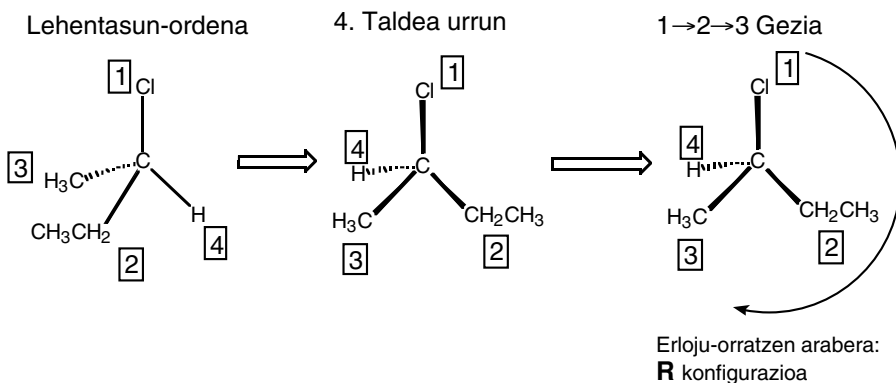
15.19. irudia. R-S konfigurazioaren asignazioa.

Ondoren, 1. taldetik abiatuta 2. eta 3. taldeetatik pasatzen den gezi zirkularra marrazten da: erloju-orratzen norabide berean baldin badoa, egiturari R letra asignatzen zaio; erloju-orratzen kontrako norabidean baldin badoa, egiturari S letra egokitzen zaio.

Lehentasuna finkatzeko arauak:

**a.** Lehenengoz, zentro kiralari zuzenean loturiko atomoak hartzen dira kontutan. Zenbaki atomiko berdinak badituzte baina pisu atomiko desberdinak (isotopoak izanik), pisu atomiko handienekoak lehentasuna du: D (deuterioa) > H.

**b.** Bi atomo berdin-berdinak baldin badira, katean ondoren atomo horiekin loturiko atomoak hartzen dira kontutan, desberdintasunaren gunea topatu arte: -CH<sub>3</sub> eta -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> taldeen lehenengo atomoa berbera da, karbonoa; katean aurrera jarraituz, lehenengo kasuan hiru hidrogeno (zenbaki atomikoa 1) topatzen ditugun bitartean, bigarrenetan bi hidrogeno eta karbonoa (zenbaki atomikoa 6), beraz, bigarrena irabazle: -CH<sub>3</sub> < -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Behin desberdintasunaren gunea aurkituta gainerako katearen konstituzioak ez du axola, honela, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH < -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eta -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub> < -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



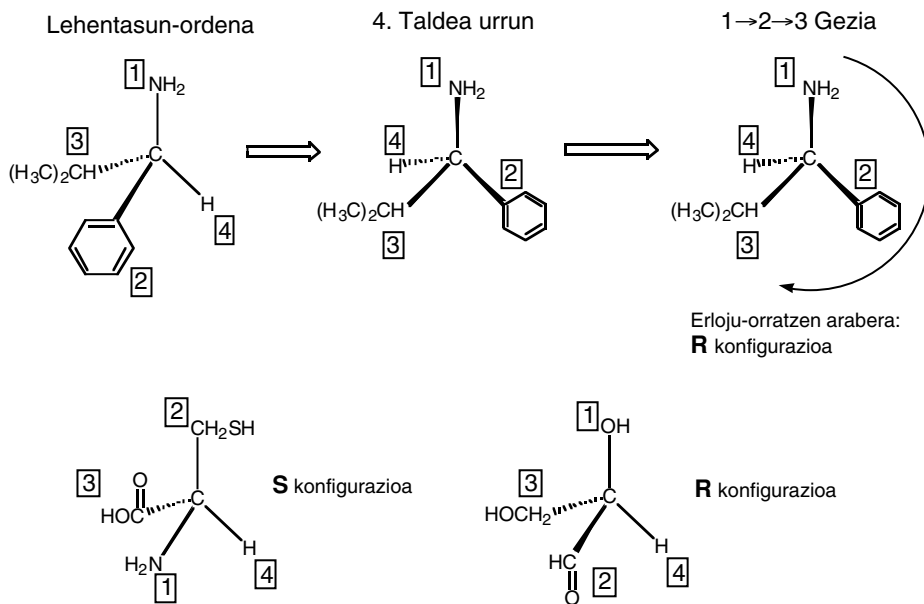
15.20. irudia. R-S konfigurazioaren asignazioa.

c. Lotura bikoitz eta hirukoitzak, lotura aseak balira bezala kontsideratzen dira, honela:

15.1. taula. CIP-en arau aplikatzerakoan zenbait baliokidetasun.

Hau	hau bihurtzen da

Adibidez:

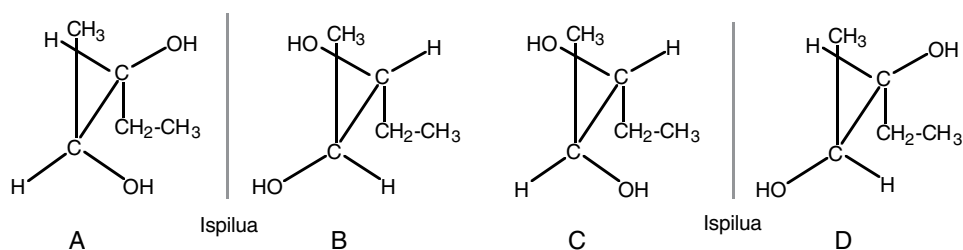


15.21. irudia. R-S konfigurazioaren asignazioa.

### 15.3.3. Diastereoisomeroak. Meso formak. Cis-trans diastereoisomeroak

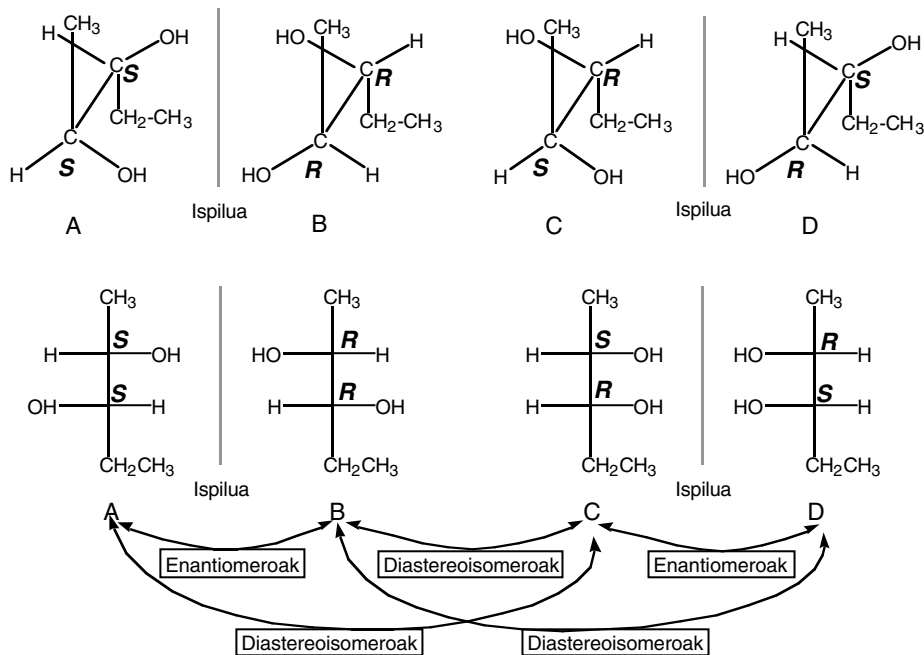
Orain arte zentro kiral bakarra duten konposatuak aztertu ditugu, baina zer gertatzen da molekula batean bi zentro kiral daudenean? Zenbat antolaketa espazial desberdin, hots, zenbat isomero konfigurazional dago?. Kontutan harturik zentro kiral bakoitzaren konfigurazioa R ala S izan daitekeela, bi zentro kiralen konbinaketa posible guztiak hauek dira: RR, RS, SR eta SS. Beraz, lau estereoisomero posible daude.

2,3-Pentanodiolak bi zentro kiral ditu,  $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H}(\text{OH})\text{-C}^*\text{H}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , \* ikurraz markaturikoak hain zuzen. Ondorioz, lau konfigurazio posibleak irudikatzen saiatuko gara.



15.22. irudia. 2,3-Pentanodiolaren isomero konfigurazionalak.

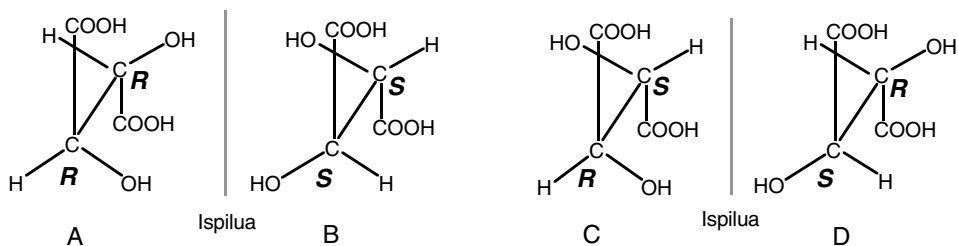
Horretarako, lehenengo egitura bat azarean irudikatzen da, A adibidez, marra lodien eta ebakien bitarteko perspektiban edo zalditxo izenekoan. Ondoren, egitura horren ispilu-imagina marrazten da, B. Biak gainezartezinak direnez enantiomeroak ditugu. Hirugarren egitura irudikatzeko A isomeroan oinarritzen gara: aurreko karbonoaren konfigurazioa aldatu gabe utzi eta atzeko karbonoaren bi talde lekuz elkar trukutzen ditugu, adibidez. Honela eraikitako hirugarren egitura hau, C, alegia, A eta B egiturekiko desberdina da, beste isomero konfigurazionala da. Azkenik, C isomeroaren ispilu-imagina irudikatuz laugarren egitura desberdina, D, lortzen da, C horren enantiomeroa hain zuzen. Lau isomero horietatik bi enantiomero-bikote ditugu, A-B eta C-D. A eta C edo B eta D egitura gainezartezinak dira, antolaketa espazial desberdina dute, baina ez dira ispilu-imaginak, eta *diastereoisomeroak* deitzen dira. Zentro kiral bakoitzari, Cahn-Ingold-Prelog araua erabiliz R ala S konfigurazioa asignatzen badiogu, enantiomeroek kontrako konfigurazioa duten bitartean, diastereoisomeroak karbono baten konfigurazioan besterik ez direla bereizten ohartzen gara.



15.23. irudia. 2,3-Pentanodiolaren zentro kiralen R-S konfigurazioak (zalditxo perspektiban eta Fischer-en proiektzioan).

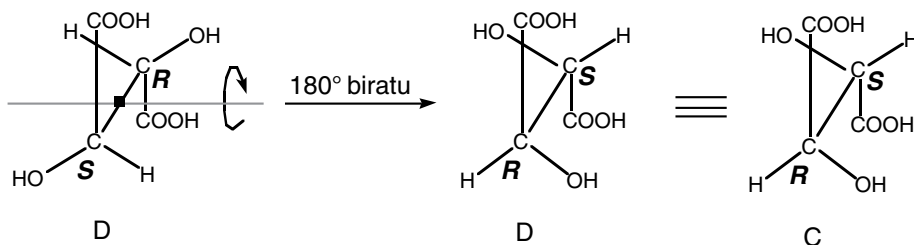
Enantiomeroek propietate fisiko berdinak dituzten bitartean, diastereoisomeroek ezaugarri fisiko desberdinak dituzte: distilazioz, kromatografiaz edo kristalizazioz banan daitezke, eta isomero konstituzionalek bezala dentsitate edota fusio- eta irakite-puntuak desberdinak dituzte. Gainera diastereoisomeroek errotazio espezifiko desberdinak dituzte, hau da, argi polarizatuaren planoaren magnitude desberdinean biratzen dute.

Bi zentro kiraleko taldeak berdinak baldin badira, egoera bereziaren aurrean gaude: lau isomero konfigurazionalen ordez hiru besterik ez baitago. Azido 2,3-dihydroxibutanodioikoak (azido tartarikoak) bi zentro kirale dituzte eta bietan talde berdinak, hau da, -H, -OH eta -COOH, daude. Goiko kasuan bezala isomeroak eraiki daitezke, R eta S konbinaketa guztiak kontutan harturik:



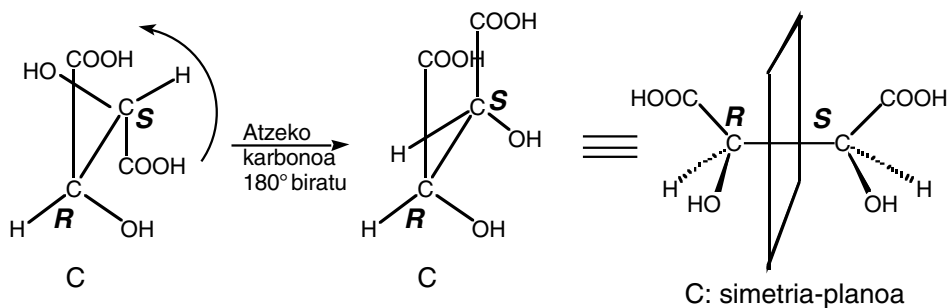
15.24. irudia. Azido 2,3-dihidroxiбутanodioikoaren isomero konfigurazionalak.

A eta B badira enantiomeroak, baina C eta D zehatz-mehatz aztertuz gero, egiturak guztiz gainezargarriak, berdinak, direla frogatzen da. D egitura irudian ikusten den ardatzaren arabera  $180^\circ$  biratzen bada, lortzen den egitura eta C isomeroarena berdin-berdinak dira.



15.25. irudia. Azido 2,3-dihidroxiбутanodioikoaren *meso* forma.

Beraz, C eta D isomero bakarraren bi ikuspuntu dira eta nahiz eta bi zentro kiral eduki, konposatua ez da kirala, ikusi dugunez egitura eta bere ispilu-imagina gainezargarriak baitira. Konposatu hauek, bi zentro kiral izan arren ispilu-imaginean gainezargarriak direnak, *meso* konposatuak deitzen dira eta akiralak direnez ez dira optikoki aktiboak, hots, ez dute argi polarizatuaren plano biratzen. Meso konposatuek simetria-planoa dute eta horrek, gogoratu, kiralitate eza adierazten du:



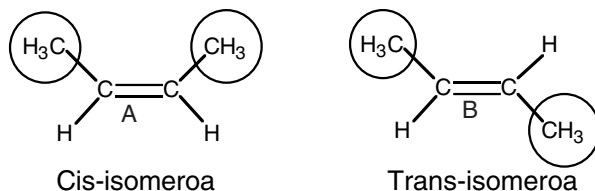
15.26. irudia. Azido 2,3-dihidroxiбутanodioikoaren meso formaren simetria-planoa.

Laburtuz, bi zentro kiral duten konposatuek lau isomero konfigurazional dituzte, bi enantiomeroen bikoteak hain zuzen. Aldiz, bi zentro kiraleko taldeak berdinak direnean hiru isomero besterik ez daude, enantiomeroen bikotea eta meso forma.

Konposatu batek zenbat eta zentro kiral gehiago eduki, gero eta antolaketa espazial desberdin gehiago dago. Adibidez, hiru zentro kiral dituen konposatu baten isomero konfigurazionalen kopurua zortzi da, zentro kiralen konfigurazioen

konbinaketa posible guztiak kontutan harturik: RRR, SSS, RRS, SSR, RSS, SRR, SRS eta RSR. Denetara zortzi isomero, lau enantiomeroen bikotetan bananduta. Noski, meso formak baldin badaude estereoisomeroen kopurua txikiagoa da. Orokorrean,  $n$  zentro kiral dituen konposatu baten isomero konfigurazionalen gehieneko kopurua  $2^n$  da. Beraz, hiru zentro kiral dituen konposatu batek zortzi isomero ditu, askoz jota; lau zentro kiral dituenak, hamasei; bost dituenak, hogeita hamabi; eta abar.

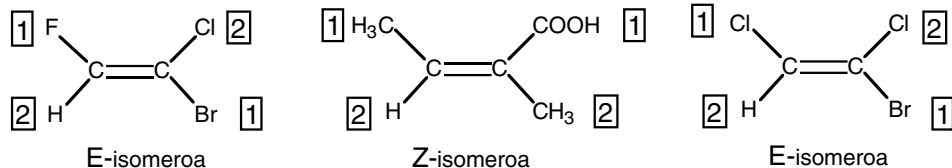
Diastereoisomeria-mota berezia da alkenoen cis-trans isomeria. 2-Butenoaren kasuan bi antolaketa desberdin daude: batean, (A)  $\text{CH}_3$ - talde biak lotura bikoitzaren alde berean daude (cis izeneko egitura), eta bestean, (B) bi talde horiek lotura bikoitzaren alde desberdinetan aurkitzen dira (trans egitura),



15.27. irudia. Cis- eta trans-butenoak.

Egitura bi horiek ez dira kiralak, simetria-planoa dutelako (molekula launa da), edota bakoitza bere ispilu-imaganean gainezargarrria delako. Baina  $\text{CH}_3$  taldeen kokaera espaziala desberdina dute, beraz, estereoisomeroak dira eta, ispilu-imaginak ez direnez diastereoisomeroak deitzen dira. Batzutan, cis-trans nomenklatura ez da egokia estereokimika adierazteko, lotura bikoitzari loturiko talde guztiak desberdinak direnean adibidez:

Arazo hau gainditzeko beste nomenklatura orokorragoa eta zalantza baztertzen duena erabiltzen da: Z-E komenioa. Alkeno bati Z edo E egitura emateko R-S konfigurazioak asignatzeko erabiltzen den lehentasun-araua erabiltzen da. Orduan, lotura bikoitzeko karbono bakoitzean dauden taldeei lehentasuna ematen zaie, zenbaki atomikoen arabera: lehentasun berdineko taldeak lotura bikoitzarekiko alde berean badaude, isomeroa Z (alemanez “zusammen”= elkarrekin) deitzen da, eta alde desberdinetan badaude, isomeroa E (alemanez “entgegen”= kontrakoak) deitzen da.



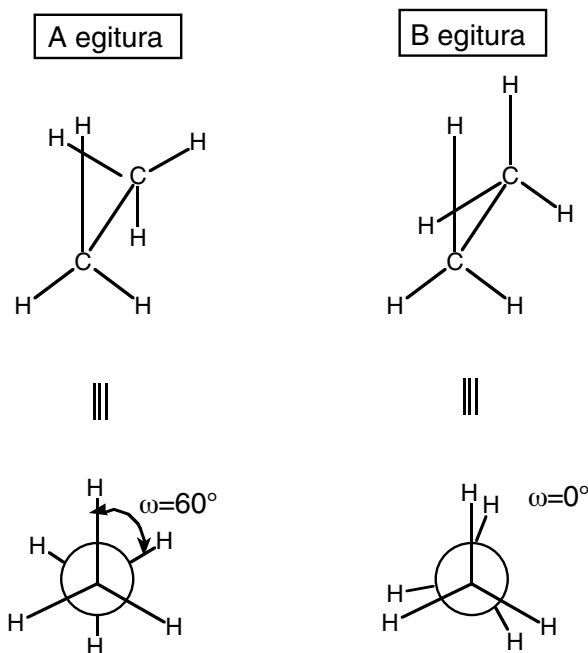
15.28. irudia. Z-E nomenklaturaren zenbait adibide.

### 15.4. ISOMERO KONFORMAZIONALAK

Aurreko atalean (15.3) isomero konfiguzionalak aztertu dira, enantiomeroak eta diastereoisomeroak barne daudelarik. Enantiomero bat beste bihurtzeko edo diastereoisomero batetik bestera pasatzeko, halaberrez loturaren bat apurtu behar da, hau da, loturak apurtu gabe isomero konfiguzionalen arteko elkarbihurketa ezinezkoa da. Aldiz, ondoren ikusiko dugunez, isomero konformazional batetik bestera pasatzeko lotura bakunen inguruko biraketa besterik ez da egin behar. Hau da isomero konfiguzional eta konformazionalen artean desberdinketa egiteko erizpidea, eta hemendik aurrera bereziki kontutan hartzekoa.

#### 15.4.1. Etanoa eta butanoaren analisi konformazionala

Etanoa  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  molekula hirudimentsionala (Ikusi 14.6.1 atala) da eta bere atomoak modu desberdin askotan antola daitezke espazioan. Hona hemen egitura horietako bi, zalditxo izeneko perspektiban eta Newman-en proiektzioaren arabera:

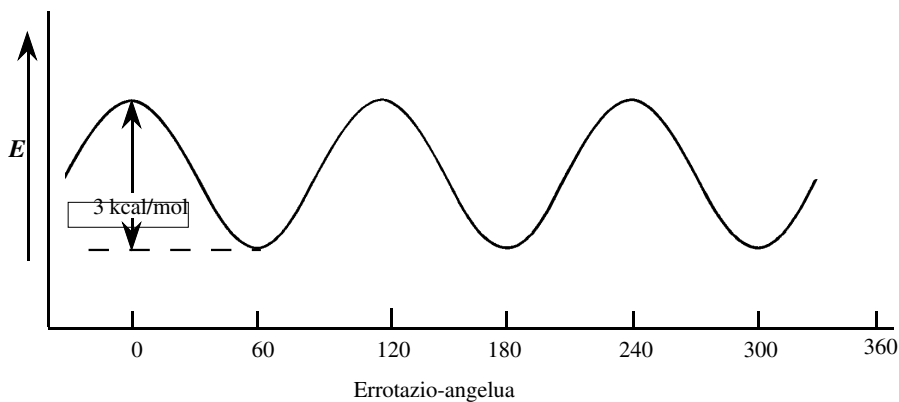


15.29. irudia. Etanoaren isomero konformazional bi.

Hauek muga-egiturak dira, tarteko angelu diedro desberdinentzat ( $0^\circ < \omega < 60^\circ$ ) egitura posibleen kopurua infinitua baita. Bi egitura hauetan, eta  $\omega$  angelua aldatuz lortzen diren guztietan, loturen luzerak eta lotura-angeluak berdinak dira, baina C-



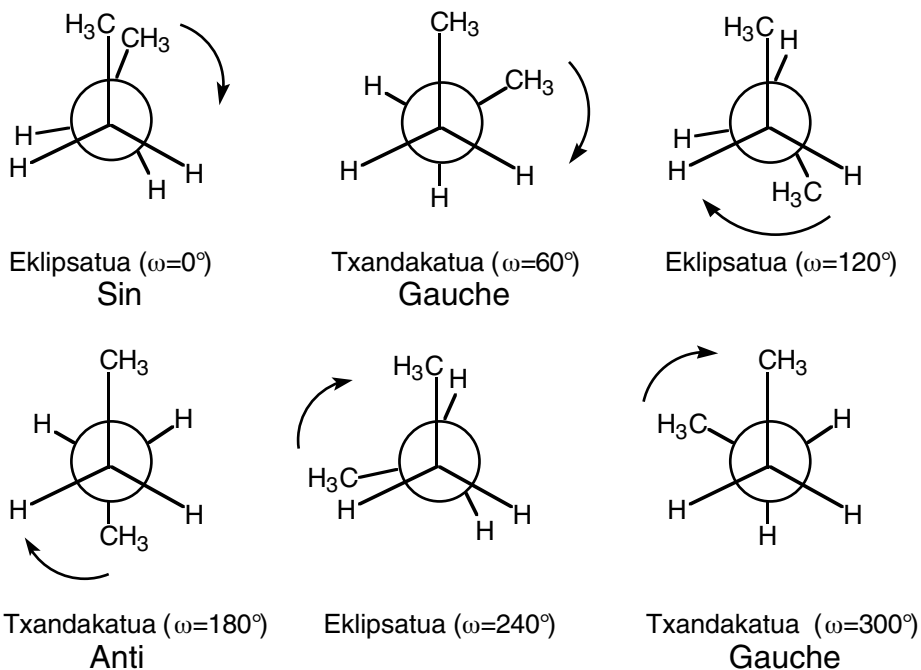
C lotura bakunaren inguruko errotazioz lorturiko posizioa desberdina da, hots, egitura horiek konformazio desberdina dute eta *isomero konformazionalak*, *konformeroak* edo *errotameroak* deitzen dira. Bere portaeraren azterketari *analisi konformazionala* deitzen zaio. A konformazioari *txandakaturia* (edo alternaturia) esaten zaio, bi karbonoetako hidrogenoak ahalik eta urrunen baitaude, eta B konformazioa *eklipsaturia* da, bertan hidrogenoak ahalik eta hurbilen daudelako. Tartean dauden gainerako konformazio guztiak *zeharkakoak* dira. B Egitura eklipsatuaren Newman-en proiektzioan, atzeko hidrogenoak posizio eklipsatutik pixkak biratuta azaltzen dira, hobeto ikusi ahal izateko. Bi egitura horiek, A eta B-k, ez dute energia bera eta, ondorioz, ezta egonkortasun bera: konformazio eklipsatuan C-H loturaren elektroiak konformazio txandakaturian baino hurbilago daude eta aldarapen-indarrak handiagoak dira. Horri bihurtura-tentsioa esaten zaio eta hori ebitatzeko asmoz, etano-molekulak konformazio eklipsaturia baino konformazio txandakaturia nahiago du. Konformazio bi horien arteko energia-diferentzia 3 kcal/mol-ekoa da, gutxi gorabehera, energia txikienekoa konformazio txandakaturia izanik. Irudian etanoaren isomero errotazionalentzat energia-diagrama erakusten da, atzeko karbonoan  $60^\circ$ -ko biraketak eraginda:



15.30. irudia. Etanoaren konformazioen energiaren diagrama.

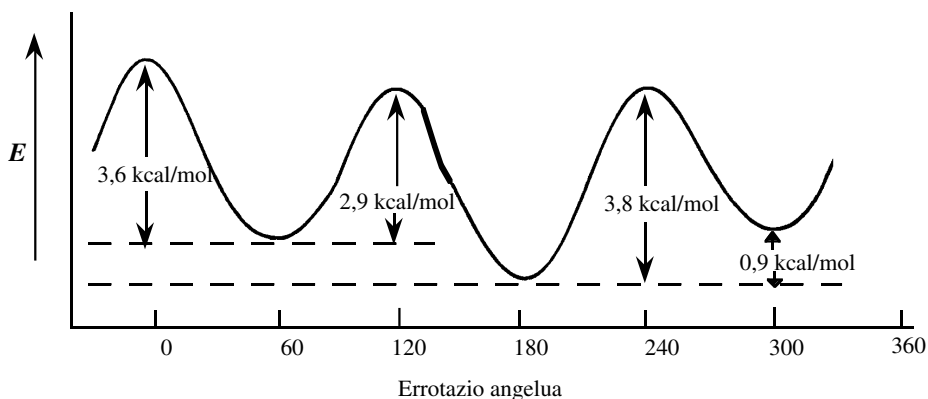
Kontutan hartzen badugu lotura kobalentearen energia 50-100 kcal/mol-ekoa edo hidrogeno-loturarena 5 kcal/mol-ekoa direla, etanoaren bi konformazioen arteko diferentzia txikia da eta tenperatura normalean jarraikero ari dira elkarbihurtzen. Hori dela eta, ezinezkoa da konformazio horietako bat isolatzea. Hala ere, salbuespen moduan, beste konposatu batzuen kasuan eta oso tenperatura baxuetan, isomero konformazionalen bereizketa lortu da.

Butanoaren kasuan,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , erdiko C-C loturaren inguruko  $60^\circ$ -ko biraketaren ondorioz hiru konformazio txandakatu eta hiru eklipsatu lortzen dira:



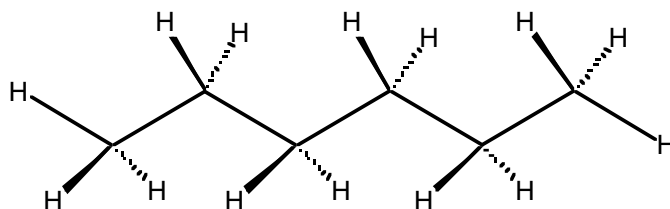
15.31. irudia. Butanoaren muga-konformazioak.

Etanoaren kasuan aipaturiko bihurtura-tentsioa dela eta, hemen ere konformazio txandakatuak konformazio eklipsatuak baino egonkorragoak dira, beraz, energia txikienerako antolaketak eta faboratuenak. Baina hiru konformazio txandakatu desberdin daude: horietako bat *anti* izenekoak,  $\text{CH}_3$  talde handi biak ahalik eta urrunen dituenak, eta beste bi *gauche* izenekoak,  $\text{CH}_3$  talde bien artean  $60^\circ$ -tako angelua erakusten dutenak. *Gauche* konformazioan  $\text{CH}_3$  taldeak *anti* konformazioan baino hurbilago daudenez, gehiago oztopatzen dute elkar eta  $0,9$  kcal/mol ez-egonkorragoa da *gauche*. *Anti* konformazioa  $\text{CH}_3$  eta H hurbil dituzten konformazio eklipsatuak ( $\omega=240^\circ$ ) baino  $3,8$  kcal/mol egonkorragoa da, eta bi  $\text{CH}_3$  taldeak gainezarritu dituen konformazio eklipsatua (*sin*,  $\omega=0^\circ$ ) baino  $4,5$  kcal/mol. *Sin* konformazioan bihurtura-tentsioaz gainera (eklipsatuta dauden lotura-elektroien arteko aldarapenak sortuta),  $\text{CH}_3$  taldeetako hidrogenoen arteko oztopo “fisikoa” gertatzen da, Van der Waals-en izeneko aldarapena edo tentsioa alegia, eta horregatik oso egitura ez-egonkorra da.



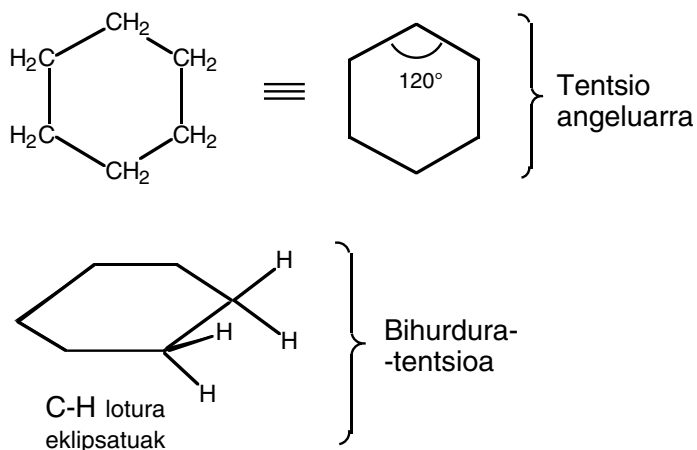
15.32. irudia. Butanoaren konformazioen energiaren diagrama.

Energi diferentziak txikiak direnez, etanoaren kasuan bezala hemen ere konformazio guztien arteko biraketa azkarra gertatzen da giro-temperaturan eta ezin dira isolatu. Hala ere, molekula gehienak *anti* moduan aurkitzen dira.



15.33. irudia. Hexanoaren konformazio txandakatua.

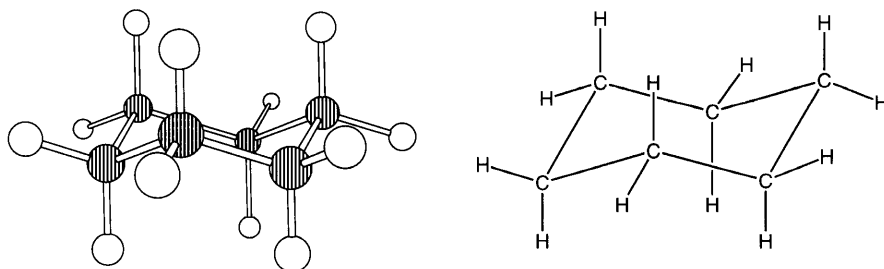
#### 15.4.2. Ziklohexanoaren analisi konformazionala



15.34. irudia. Ziklohexano launaren tentsioak.

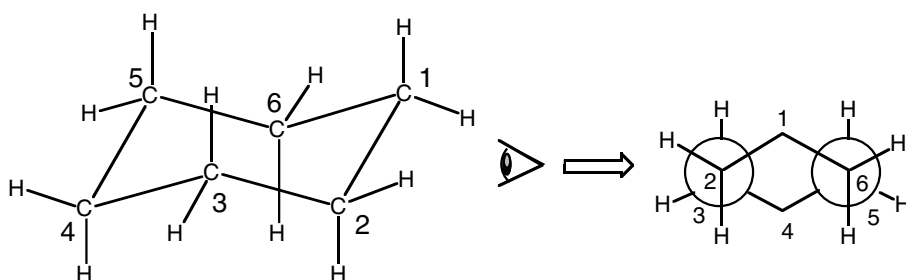
Ziklohexanoa modu launean irudikatzen bada, lotura angeluak  $120^\circ$ -takoak dira, baina karbonoen  $sp^3$  hibridazioari, hots, egitura tetrahedrikoari dagokion angelua  $109,5^\circ$ -tako da, hau da,  $10,5^\circ$  txikiagoa. Hori dela eta, molekulak tentsio angeluar dexente ( $10,5^\circ$ -tako hain zuzen) jasaten ari da. Hortaz gainera, ziklohexano laun honetan C-H lotura guztiak eklipsatuta daude eta honen ondorioz bihurtura-tentsioa (lotura-elektroien arteko aldarapenak sortuta) ere badago.

Tentsio guzti hauek ebitatu nahian ziklohexano ez da launa, baizik eta tolestu egiten da *aulkia* izeneko konformazioa hartuz:

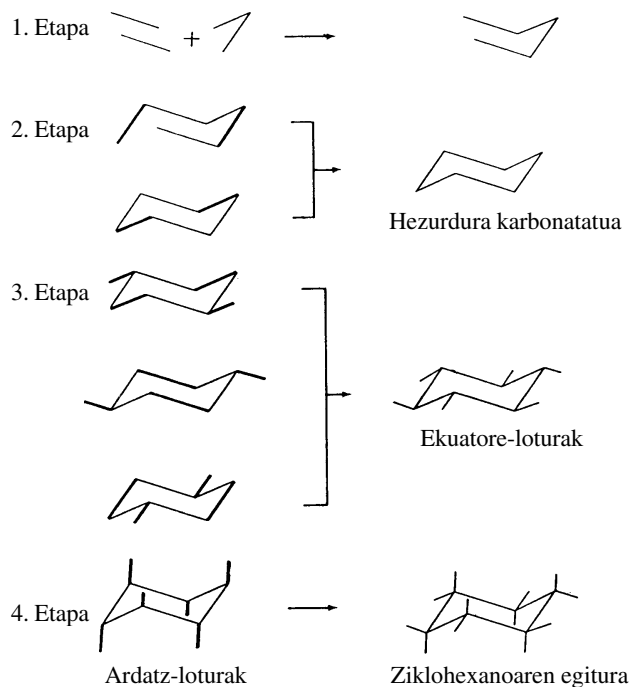


15.35. irudia. Ziklohexanoaren aulki-konformazioa.

Newman-en proiektzioaren laguntzarekin ikusten denez edo, are hobeto, eredu molekular bat erabiliz, aulki-konformazioan angeluak  $109,5^\circ$ -takoak dira, karbono tetrahedrikoari dagozkionak hain zuzen, beraz, ez dago tentsio angeluarrik. Gainera, C-H lotura guztiak txandakatuta daude eta bihurtura-tentsioak ere ebitatu egin dira. Ondorioz konformazio hau oso egonkorra da eta edozein aldaketak tentsioak sortuko lituzke. Horregatik aulki-konformazioa zurruna dela esaten da.



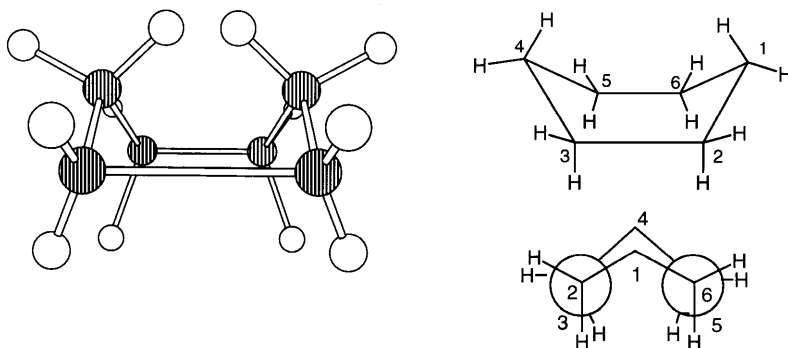
15.37. irudia. Aulki-konformazioaren Newman-en proiektzio bat.



Lehenengoz angelu zorrotz bat eta bi marra paralelo marrazten dira. Bigarrenean, beste bi marra gehiago marraztuz hezurdura karbonatua osatzen da; marra horietako bat angelu zorrotzaren marra batekiko paraleloa da eta bestea angeluaren beste marreakiko paraleloa ere. Hirugarren etapan ekuatore-loturak adierazten dituzten marrak irudikatzen dira; hauetako bakoitza hezurdura karbonatatuaren marra batekiko paraleloa izanik. Azkenik, laugarren etapan sei ardatz-loturei dagozkien marrak, eraztunaren gainetik hiru eta behetik beste hirurak, egiten dira, denak paraleloak izanik.

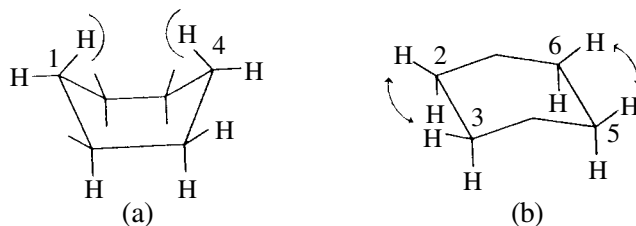
15.36. irudia. Aulki-konformazioa irudikatzeko prozedura.

Aulki-konformazioaz aparte, ziklohexanoa beste konformazio batean aurki daiteke, *txalupa* izenekoa.



15.38. irudia. Ziklohexanoaren txalupa-konformazioa.

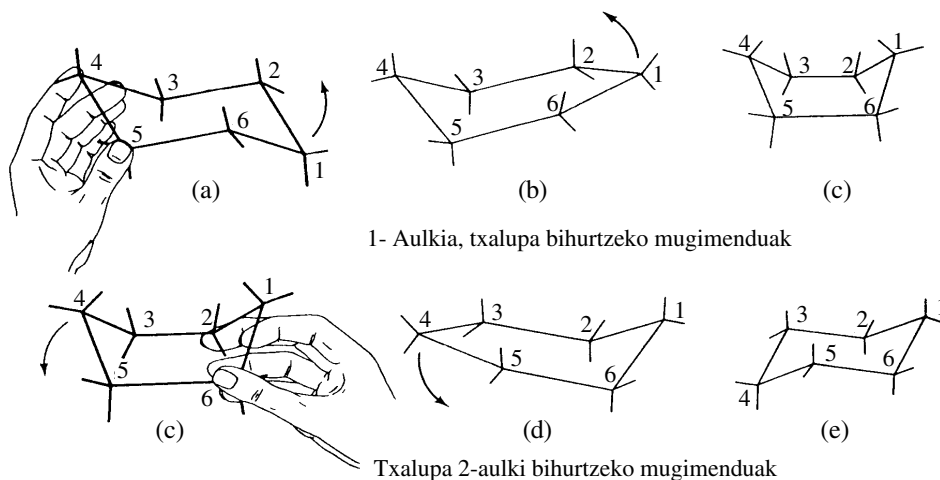
Txalupa-konformazioan ez dago tentsio angeluarrik, lotura-angelu guztiak  $109,5^\circ$ -takoak baitira, baina ondorengo irudian ikus daitekeenez Van der Waals-en eta bihurdura-tentsioak sortzen dira.



**a) Van der Waals-en tentsioa eta b) bihurdura-tentsioa txalupa-konformazioan.** 1,4 Elkarrekintzak (1 eta 4 barneko hidrogenoen artekoak) van der Waals-en izeneko tentsioa sorteraizten du; 2,3 eta 5,6 posiziozko lotura eklipsatuek bihurdura-tentsioa eragiten dute.

15.39. irudia. Txalupa-konformazioaren tentsioak.

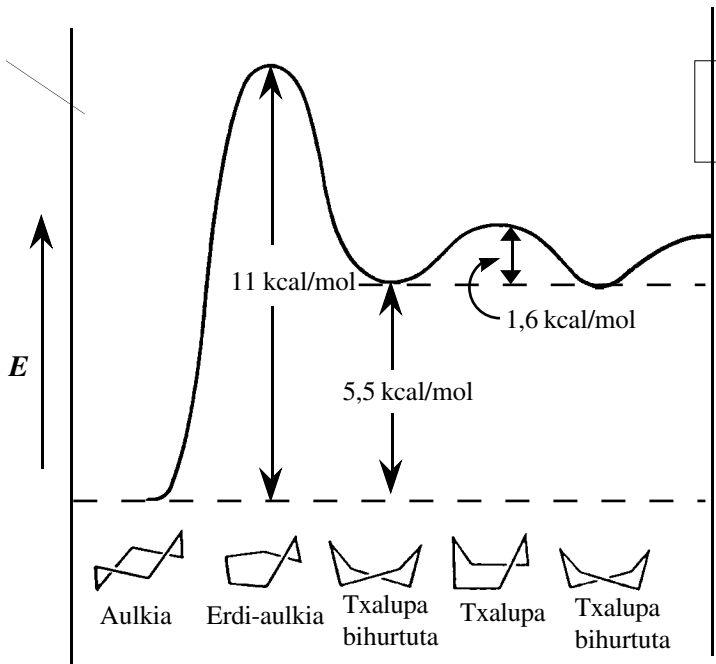
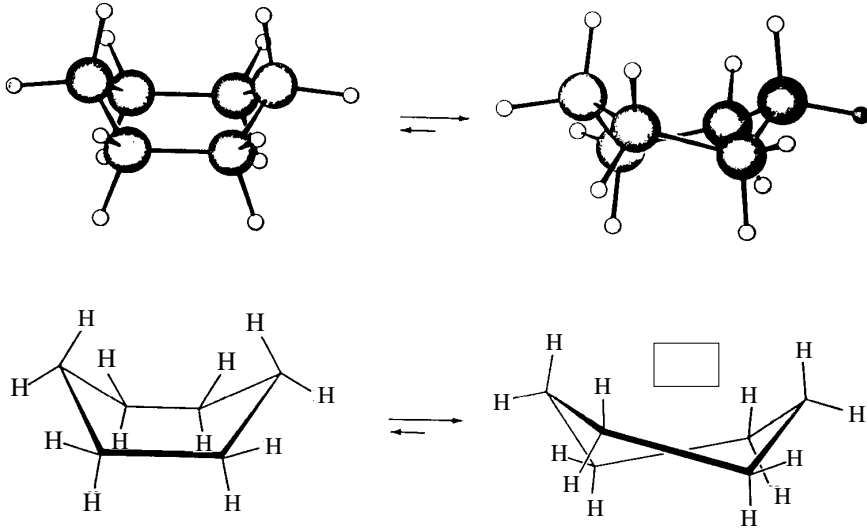
Horregatik txalupa-konformazioa aulkia baino  $7,1$  kcal/mol ez-egonkorragoa da. Hala ere, energia-diferentzia txikia denez, bien arteko elkarbihurketa oso azkar gertatzen da eta ezin dira isolatu.



Ezkerreko eskuaz eusten da aulkia, a) irudian erakusten den moduan. Beste eskua erabiliz 1 karbonoa gora mugitzen da eta eraztunaren planoan zehar pasatzen da, gainerako atomo guztiak finko mantentzen diren bitartean. Mugimendu jarraiak 1-aulkia txalupa bihurtzen du: a)→b)→c). Orduan, eskuineko eskuaz 1, 2 eta 6 karbonoak zurrun eusten diren bitartean, 4 atomoa behera mugitzen da eraztunaren planoan zehar. Horrela, c)→d)→e), 2-aulki-konformazioa lortzen da.

15.40. irudia. Aulki- eta txalupa-konformazioen arteko elkarbihurketa eredu baten bidez.

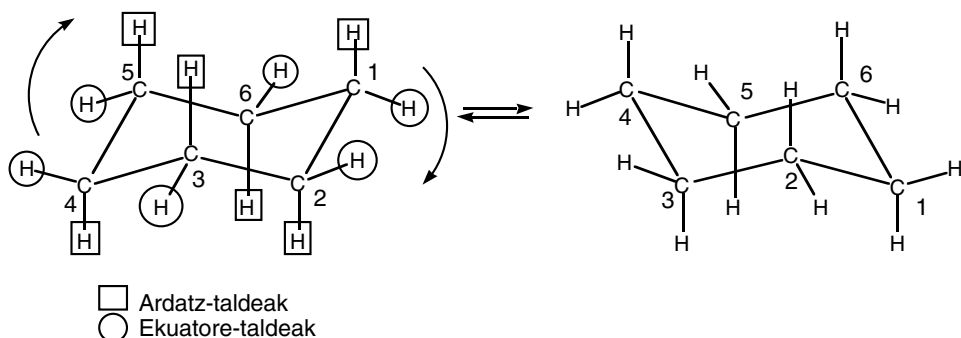
Aulki- eta txalupa-konformazioen artean beste konformazio asko dago, batzuk, txalupa bihurtuta kasu, txalupa arrunta baino egonkorragoak izanik (Bihurtzerakoan Van der Waals eta bihurtura tentsioak leuntzen direlako).



15.41. irudia. Ziklohexanoaren konformazioen energiaren diagrama.

Aulki batetik bestera pasatzeko tarteko konformazio guztietatik pasatu behar da, baina energia-diferentzia oso handiak ez direnez, elkarbihurketa hori oso azkar gertatzen da giro-tenperaturan eta aulki horiek ezin dira isolatu. Dena den, nahiz eta konformazio guztiak bertan egon, 25°C-tan 100.000 molekuletatik gehienak aulki-konformazioan daude, soilik 9 txalupa-konformazioan egonik. Horregatik, hemendik aurrera ziklohexanoa aztertzeke orduan aulki-konformazioa erabiliko dugu.

Ziklohexano ordezkatuak ikasi aurretik ziklohexanoaren aulkian C-H loturak nola dauden ikus dezagun. Hamabi C-H loturetatik sei, molekularen batezbesteko planoan aurkitzen dira, *ekuatore*-loturak, eta beste seiak plano horretatik gorantz eta beherantz zuzenduta, *ardatz*-loturak hain zuzen.



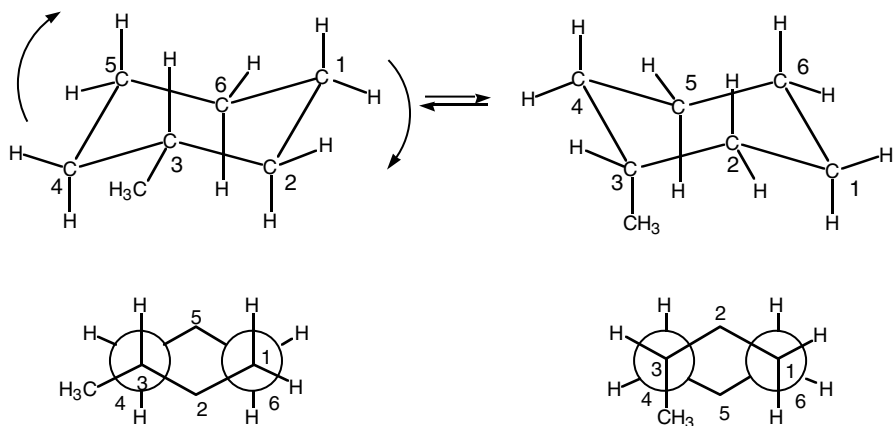
15.42. irudia. Ardatz- eta ekuatore-loturak ziklohexanoan.

Ardatz-loturak paraleloak dira eta molekularen planoarekiko perpendikularrak. Karbono bakoitzak ekuatore-lotura bat eta ardatz-lotura bat ditu, eta hauek txandakatuz doaz, hau da, karbono bateko ardatz-lotura gorantz badago, hurrengo karbonoaren ardatz-lotura beherantz zuzentzen da. Kontutan hartu behar da, azkenik, aulki batetik bestera pasatzerakoan, ardatz-loturak ekuatore-lotura bihurtzen direla eta, noski, ekuatore-loturak ardatz bihurtzen direla.

### 15.4.3. Ziklohexano ordezkatuak: konformazioa eta konfigurazioa

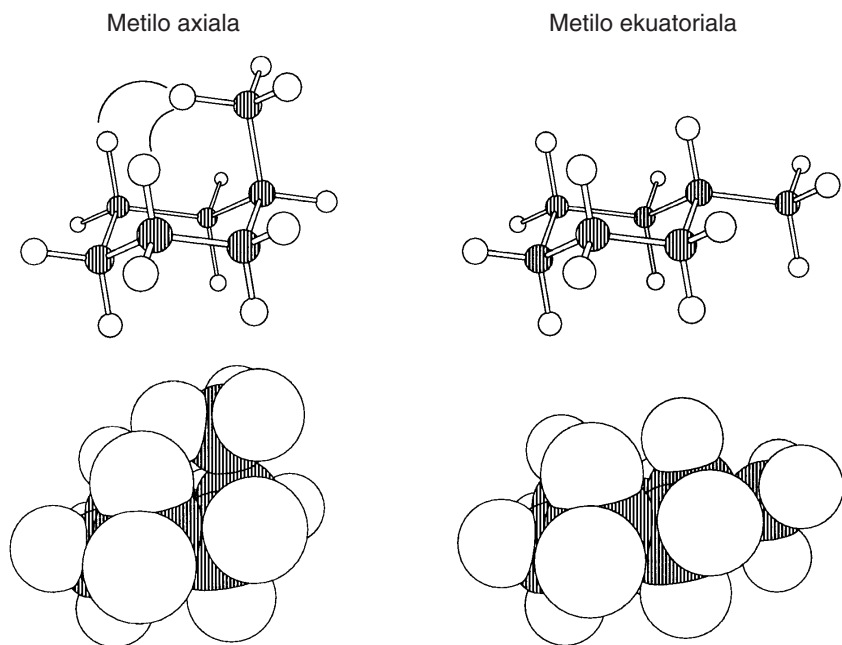
Ziklohexanoaren hidrogeno bat CH<sub>3</sub> metilo taldeaz ordezkatzeko bada, bi aulki-konformazioak daude orekan. Horietako batetan metilo taldea posizio axialean dago eta bestean ekuatorialean:





15.43. irudia. Metilziklohexanoaren aulki-konformazioak.

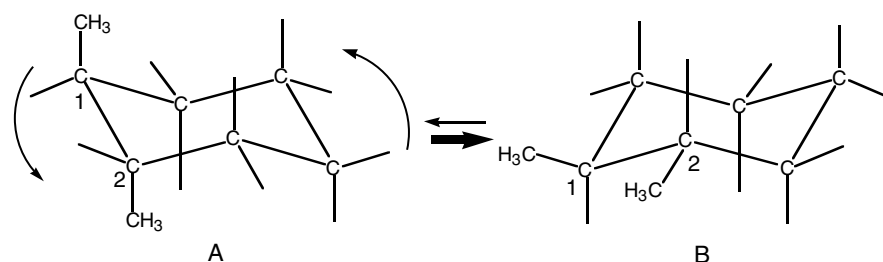
Ordezkatu gabeko ziklohexanoaren kasuan ez bezala, metilziklohexanoaren bi aulki hauek ez dira baliokideak, egonkortasun desberdina dutela baizik. Metiloa axiala denean 3. posizio erlatiboan dauden hidrogeno axialeekiko hurbilegi dago eta elkarrekintza desfaboragarria gertatzen da, 1,3-diaxial izenekoa. Metiloa ekuatoriala denean, aldiz, inguruko hidrogenoekiko distantzia handiagoa da eta, beraz, egitura egonkorragoa da eta oreka ezkererantz desplazatuta. Eredu hauetan ikus daitekeenez, metilo taldea posizio axialean dagoenean atomoen pilaketa handiagoa da.



15.44. irudia. Metilziklohexano axial eta ekuatorialaren ereduak.

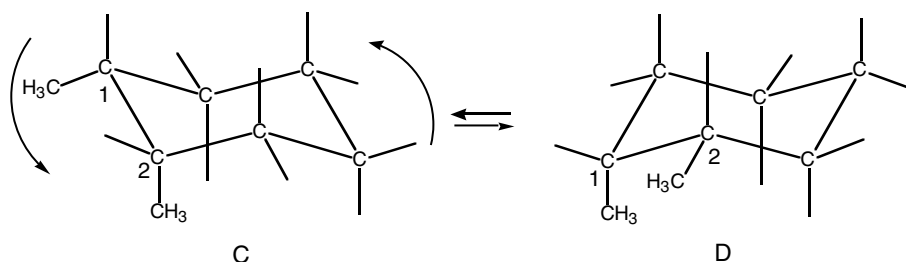
Orokorrean, beraz, edozein atomok edo atomo-bilkurak leku gehiago du aulki baten posizio ekuatorialean axialean baino.

Ziklohexano 1,2-diordezkatuen kasuan lau aukera daude: A, talde biak axialak; B, talde biak ekuatorialak; C, lehenengo taldea ekuatoriala eta bestea axiala eta D, alderantziz, hots, lehenengo taldea axiala eta bestea ekuatoriala. Hona hemen 1,2-dimetilziklohexanoaren lau egiturak (hidrogenoak ez dira erakusten irudiak argiago egitearren):



15.45. irudia. 1,2-Dimetilziklohexanoaren konformazio axial-axiala eta ekuatorial-ekuatoriala.

A eta B egiturak elkarbihurgarriak dira, isomero konformazionalak. Metilo talde biak axialak dituen A egitura elkarrekintza desfaboragarriak daudenez, metiloak ekuatorialak dituen B egitura egonkorrena dugu eta, beraz, oreka eskuinerantz desplazatuta dago.



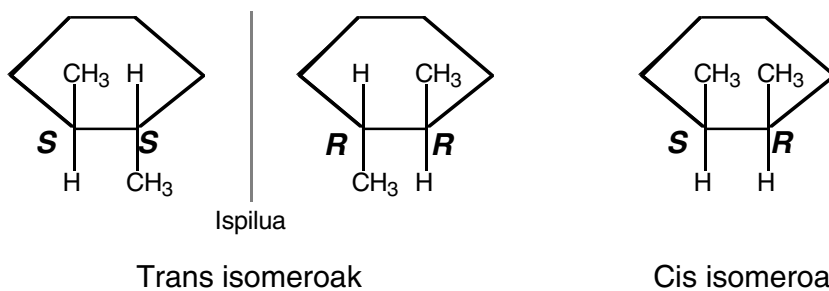
15.46. irudia. 1,2-Dimetilziklohexanoaren konformazio ekuatorial-axiala eta axial-ekuatoriala.

C eta D egiturak ere konformeroak dira, guztiz elkarbihurgarriak. Egitura bietan metilo bat posizio axialean eta bestea ekuatorialean daudenez, konformazio baliokideak dira, egonkortasun berdinekoak.

A edo B egiturak C edo D bihurtzeko bide bakarra loturak apurtzea da, loturen inguruko biraketak eginez ezinezkoa baita elkarbihurtzea. Beraz, A eta C edo A eta D edo B eta C isomero konfigurazionalak dira. A eta B isomero konfigurazional berberari dagozkion bi konformazioak dira, eta C eta D beste isomero konfigurazionalari dagozkion bi konformazioak. A eta B isomero konformazionalak osatzen duten konfigurazioa *trans* deitzen da, metiloak

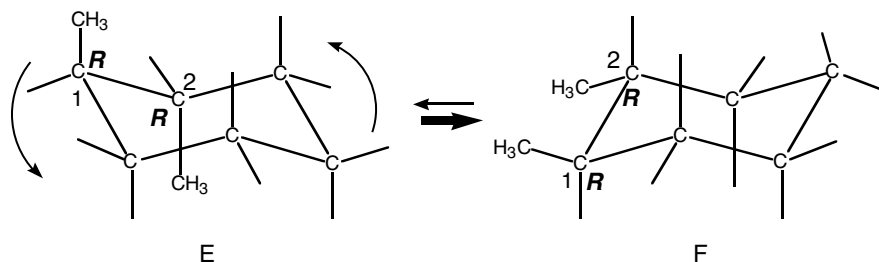
molekularen planoaren alde desberdinetara, norabide desberdinetara, bat gora eta bestea behera, alegia, zuzenduta baitaude. Aldiz, C eta D isomero konformazionalak osatzen duten konfigurazioa *cis* deitzen da, metilo biak molekularen planoaren alde berera zuzenduta daudelako. Beraz, *trans* isomero konfiguzionala A eta B aulki-konformazioetan egon daiteke eta *cis* isomero konfiguzionala C eta D konformazioetan.

*Trans* eta *cis* bi horiek isomero konfiguzional bakarrak al dira?. Zenbat konfigurazio edo isomero konfiguzional du 1,2-dimetilziklohexanoak?. Hau egiteko, hau da, ziklo ordezkatuaren isomeria konfiguzionala aztertu ahal izateko aulki-konformazioak baztertzea eta egitura launak erabiltzea gomendatzen da. Irudian ikusten denez, 1,2-dimetilziklohexanoak hiru isomero konfiguzional ditu: enantiomeroen bikotea eta meso forma.



15.47. irudia. 1,2-Dimetilziklohexanoaren isomero konfiguzionalak.

Bi isomero *trans* desberdin daude, enantiomeroak, eta *cis* isomero bakarra, *trans* isomeroen diastereoisomeroa hain zuzen ere. Enantiomeroak optikoki aktiboak dira baina *cis* isomeroak simetria-planoa duenez (meso forma) akirala eta optikoki geldoa edo ez-aktiboa dugu. Hiru isomero konfiguzional horietako bakoitzak bi aulki-konformazio ditu, hots, denetara sei konformazio: lau jadanik irudikatu ditugu (A-B eta C-D) eta beste biak hemen ditugu (A eta B konformazioen ispilu-imaginak).



15.48. irudia. 1,2-Dimetilziklohexanoaren konformazio axial-axiala eta ekuatorial-ekuatoriala.

Karbonoen konfigurazioak berdinak direnez (R,R), E eta F isomero konfigurazional berberaren bi forma besterik ez dira. Berdin gertatzen da beste isomero konformazionalekin: A eta B konformeroen konfigurazioa S,S eta C eta D konformeroena R,S baitugu. Beraz, hiru isomero konfigurazional. Izan ere, forma launak zein aulki-konformazioak erabiliz ondorio berberetara iristen da.

Hala ere, nahiz eta isomeria konfigurazionala modu errazago batez ikasi ahal izateko forma launak erabili, gogoan eduki behar da beti ziklohexanoaren benetako itxura aulkia (edo txalupa bihurtuta) dela.

## 16. ERREAKZIO ORGANIKOAK

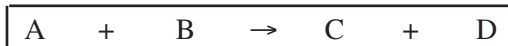
16.1. ERREAKZIO ORGANIKOEN MOTAK .....	595
16.2. ERREAKZIOEN MEKANISMOAK: ERREAKZIO ERRADIKALARIOAK, POLARRAK ETA PERIZIKLIKOAK .....	596
16.3. ERREAKZIO ERRADIKALARIOAK .....	597
16.3.1. Metanoaren klorazioa .....	598
16.3.2. Polimerizazioa .....	599
16.4. ERREAKZIO POLARRAK .....	600
16.4.1. Polaritatea eta erreaktibilitatea: elektroizaleak eta nukleozaleak .....	600
16.4.2. Erreakzioen bitarteko ionikoak: karbokatioiak eta karbanioiak .....	601
16.4.3. Etenoaren gaineko HBr-aren adizioa .....	603
16.4.4. Iodoetanoan ordezkapen nukleozalea ( $S_N$ ) .....	605
16.5. ERREAKZIO PERIZIKLIKOAK .....	606



Orain arte ikasitakoaren arabera, Kimika Organikoak milioika konposatu, dozenaka funtzio-talde eta isomero askoz osaturiko Zientzia korapilatsua dirudi. Batek baino gehiagok pentsa dezake, beraz, substantzia organikoen erreakzio kimikoak aztertzea eta ulertzea ezinezkoa dela. Hala ere, ondorengo lerroetan frogatzen saiatuko garenez, soilik oinarrizko kontzeptu gutxi batzuek baliatuz erraz uler daiteke erreakzio organikoen logika. Hasteko, erreakzio organikoen sailkapena ikus dezagun.

### 16.1. ERREAKZIO ORGANIKOEN MOTAK

Ezer baino lehen erreakzioak adierazteko erabiltzen den metodoa gogoratzeko ordua da orain: ezkerrean erreakzioan sartzen diren konposatuak, hots, *hasierako konposatuak* edo *erreakzionatzaileak*, idatzen dira; ondoren eskuinerantz zuzenduriko gezia, zeinak erreakzioaren bilakaera adierazten baitu, eta, azkenik, eskuinaldean, gezia eta gero, erreakzioaren *produktuak* edo *emaitzak* idatzi egiten dira:

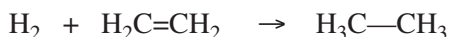


Lau erreakzio organiko mota nagusi daude: adizioa, eliminazioa, ordezkapena eta transposizioa edo berrantolaketa.

Adizio-erreakzioa: bi konposatu elkartzen dira, produktu berri bat emateko, soberakinik utzi gabe.



Adibidea: hidrogenoa alkenoen gainean adizionatzen da alkanoak emateko:



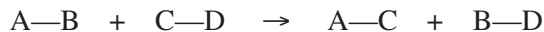
Eliminazio-erreakzioa: konposatu bat bitan erdibitzen da; adizioaren kontrako prozesua dugu.



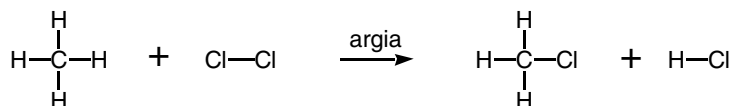
Adibidea: Alkoholek, eliminazioz, ura eta alkenoak ematen dituzte:



Ordezkapen-erreakzioa: bi errektibok zati batzuk elkar aldatzen dituzte, produktu berriak emanez.



Adibidea: alkano eta kloroaren arteko erreakzioa:



Transposizio- edo berrantolaketa-erreakzioa: konposatu bakar baten barnean atomoak eta loturak berrantolatzen dira hasierako konposatuaren isomeroa emateko.

Adibidea: alil fenil eterrek fenolak ematen dituzte:



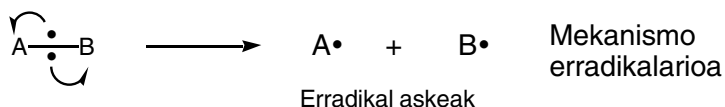
Beste erreakzio-motak, hala nola kondentsazioak, oxidazioak, ziklazioak,... goian azaldutako erreakzioen konbinazioaren ondorio dira (kondentsazioa = adizioa + eliminazioa) edota aipaturiko talde baten barnean koka daitezke zuzenean (oxidazioa, adibidez, oxigenoaren adiziotzat har daiteke).

## 16.2. ERREAKZIOEN MEKANISMOAK: ERREAKZIO ERRADIKALARIOAK, POLARRAK ETA PERIZIKLIKOAK

Aurreko atalean egindako erreakzioen sailkapenean, hasierako produktuak eta emaitzak besterik ez dira adierazten, beraz, tartean gertatzen diren prozesuez ez dakigu ezer. Baina, erreakzio organikoak ez dira bat-batean gertatzen, hots, ez da hasierako produktuetatik emaitzetara zuzenean pasatzen. Informazio gehiago lortzeko erreakzioaren mekanismoa ezagutu behar da. Erreakzioaren *mekanismoa* erreakzioa gertatzen deneko prozesuaren deskribapen zehatza da: ze nolako loturak apurtzen diren, ze nolako loturak eratzen diren, zein ordenatan, zenbat etapa dagoen erreakzioan, zein den etapa bakoitzaren abiadura erlatiboa, ze nolako tarteko produktuak eratzen diren, eta abar.

Edozein erreakzio organiko, loturen apurketan eta eraketan datza, hasierako produktuetan lotura batzuk apurtzen baitira eta emaitzetan beste batzuk eratzen baitira. Ikuspuntu elektronikotik, lotura kobalente bat apurtzeko bi modu besterik ez daude, modu simetrikoa, zati bietan loturaren bi elektroietatik bana geratzen delarik, ala modu asimetrikoan, loturaren bi elektroiak zati berean geratzen direlarik.

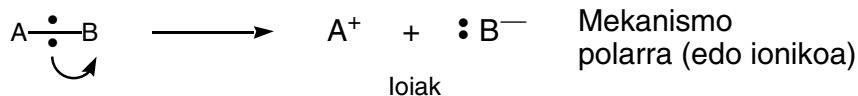
Apurketa simetrikoa prozesu *homolitikoa* deitzen da eta *erradikal askeak*, hau da, elektroï desparekatuak dituzten konposatuak sortzen dira tartean:



Apurketa asimetrikoa prozesu *heterolitikoa* deitzen da eta elektroï-bikotea



zati berean geratzen denez, bestean orbital huts bat geratzen da, beraz, *ioiak* –katioiak eta anioiak– sortzen dira:



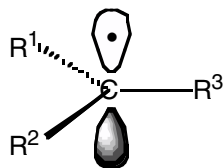
(Oharra: elektroï bakar baten mugimendua adierazteko gezi-erdi bat erabiltzen den bitartean, elektroï-bikotearen mugimendua adierazteko gezi osoa erabiltzen da.)

Kimika Organikoan erreakzio polarrak dira nagusi eta berauek aztertuko ditugu gehien bat liburu honetan.

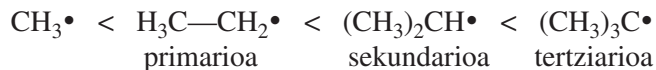
Erreakzio polarrak eta erradikalarioak aparte, beste erreakzio-mota bat dago: erreakzio periziklikoa. Gutxitan ematen diren erreakzio hauetan ez daude ez erradikal askerik ez eta ioirik; lotura bat apurtzen den aldi berean beste lotura berri bat eratzen da, eta horregatik mekanismo *kontzertatua* dugula esaten da.

### 16.3. ERREAKZIO ERRADIKALARIOAK

Erreakzio polarrak maizago gertatzen diren arren, erradikalen bidezko erreakzioak gero eta garrantzitsuagoak dira Kimika Organikoan.



Erradikalek elektroï desparekatu bat dute,  $sp^2$  hibridazio launa duen karbonaren p orbitalean kokatuta dagoelarik. Erradikalen egonkortasun erlatiboa hau da:



Beraz, elektroïa duen karbonoa zenbat eta ordezkatuago izan, erradikal askea hainbat eta egonkorragoa da. Hala ere, erradikal askeak oso espezie ezegonkorak dira, oso erreakzionakorrak direlako, eta beren arteko dimerizazioak eta disproporzioak direla eta, normalean isolatu ezinak dira:

Dimerizazioa



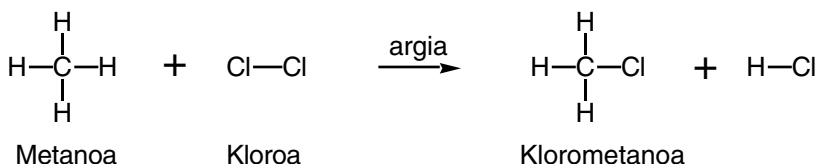
Disproporzioa



Erradikalen erreakzioak oso azkarrak, bat-batekoak eta itzulezinak dira. Ondoren adibide bi azaltzen dira, metanoaren klorazioa eta etenoaren polimerizazioa.

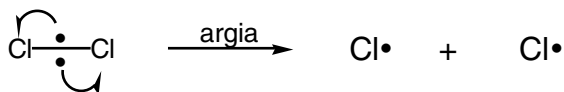
### 16.3.1. Metanoaren klorazioa

Metanoaren klorazioa erradikaleen bidezko *ordezkapen*-erreakzio tipikoa da: hidrogeno atomo bat kloro atomo batez ordezkatzen da.

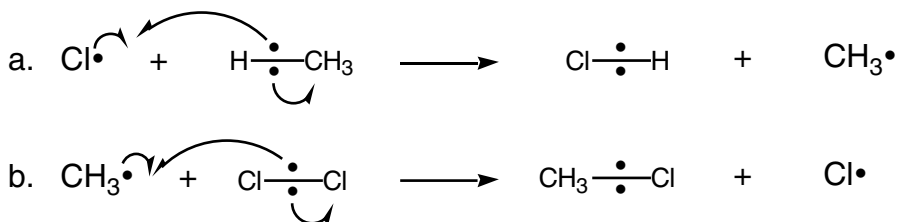


Alkanoek kloroarekin erreakzionatzen dute, argiaren laguntzaz alkano kloratuak emateko. Erreakzioa pausoka gertatzen da, ondorengo mekanismo honen bitartez:

1. *Hasier-pausoa*. Pauso honetan erradikalak sortzen dira. Argi ultramorearen eraginez Cl—Cl lotura kobalentea homolitikoki apurtzen da, honela bi kloro-erradikal ekoiztuz.

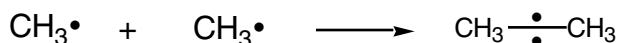
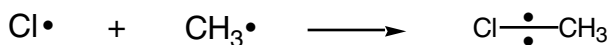
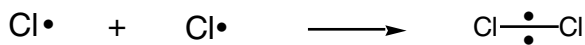


2. *Propagazio-pausoa*. Kloro-erradikal batek metano-molekularekin talka egiten duenean, hidrogeno-atomoa kentzen dio metanoari, H—Cl eta metil erradikala (CH<sub>3</sub>•) emanez. Hurrengo etapa batean, metil erradikalak beste Cl<sub>2</sub> molekula batekin erreakzionatzen du, emaitza gisa klorometano eta kloro-erradikala ekoiztuz. Sortutako kloro horrek beste metano molekula batekin erreakzionatzen du, zikloari berriro hasiera emateko.



Prozesua behin eta berriro gertatzen denez, katen erreakzioa deitzen da hau. Propagazio-pauso honetan ematen da hasierako produktuetatik emaitzetara daraman ordezkapen-erreakzioa.

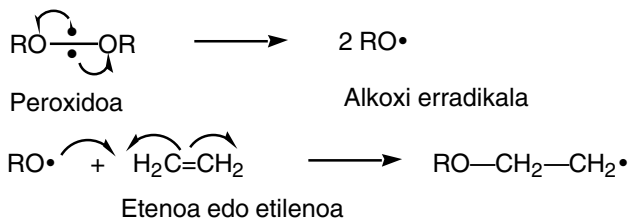
3. *Bukaera pausoa*. Erradikal bi, produktu egonkor bat emateko elkartzen direnean, 2. pausoko prozesu ziklikoa eten egiten da, eta katen erreakzioa bukatzen da.



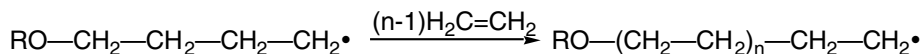
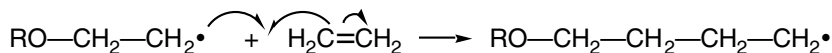
### 16.3.2. Polimerizazioa

Polimeroen sintesia industria kimikoaren zeregin nagusietakoa da. Polietileno, polipropileno, poliestireno, polibinilkloruro (PVC), poliester, erretxinak,... eta abarreko polimeroek erabilpen itzela dute gaurregungo bizitzan. Polimeroak monomero izeneko unitate txikiez osaturiko molekula handiak dira. Polimeroak sintetizatzeko metodo garrantzitsuenetakoa katen erreakzioen bidez baliatzen dena da. Metodo honetan, hasterazle bat karbono-karbono lotura bikoitz baten gainean adizionatzen da, bitarteko erreakzionakorra emateko. Bitarteko honek beste monomero-molekula batekin elkartuz gero, bitarteko berri bat sortzen du, prozesua behin eta berriro errepikatzen delarik. Hasterazlea anioia, katioia edo erradikal askea izan daiteke. Polietilenoaren kasuan hasterazlea erradikal bat da, peroxido organiko batetik deribatua:

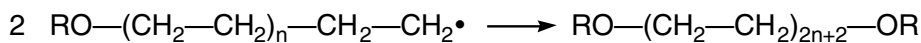
#### 1. Hasiera



#### 2. Propagazioa



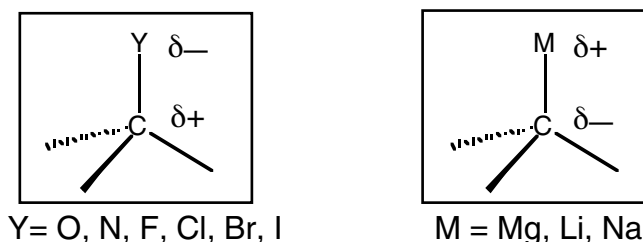
## 3. Bukaera



## 16.4. ERREAKZIO POLARRAK

## 16.4.1. Polaritatea eta errektibitatea. Elektroizaleak eta nukleozaleak

Nahiz eta molekula organiko gehienak elektronikoki neutroak izan, atomoen elektronegativitate desberdinaren ondorioz loturak polarrak izan daitezke. Oxigenoa, nitrogenoa, fluoroa, kloroa, bromoa eta iodoa bezalako atomoak, karbonoa baino elektronegatioagoak direnez, beraiei loturiko karbonoak karga-hutsune edo karga partzial positiboa,  $\delta+$ , erakusten du, beste atomoek (O, N, F, Cl,...) karga partzial negatiboa ( $\delta-$ ) duten bitartean.

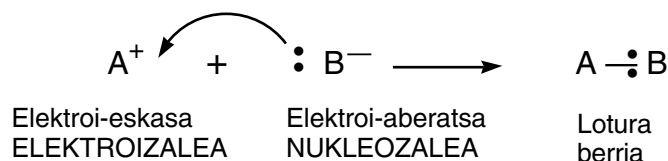


16.1. irudia. Loturen polarizazio desberdinak.

Aldiz, elementu metalikoen elektronegativitatea karbonoarena baino txikiagoa denez, metalari loturiko karbonoak karga partzial negatiboa ( $\delta-$ ) eta metalak karga partzial positiboa ( $\delta+$ ) erakusten dute, eta neurri batean loturak ezaugarri ionikoa duela esaten da.

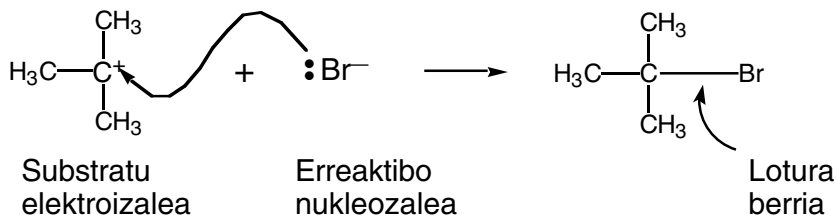
Beraz, loturen polaritatearen ondorioz eta baita ere efektu mesomeroaren (14.6 atala) ondorioz, molekulan gune positiboak eta gune negatiboak sortzen dira, eta, segidan ikusiko dugunez, kargaturiko gune horiek konposatuaren errektibitatea baldintzatzen dute.

Aurkako zeinuko kargek elkar erakartzen dutela kontutan harturik, erreakzio polar guztien ezaugarri nagusia zera da: *molekula baten elektro-dentsitate handiko guneek ( $\delta-$ ) beste molekula baten elektro-dentsitate txikiko ( $\delta+$ ) guneekin erreakzionatzen dute*, erakarpen elektrostatikoen ondorioz. Beraz, elektro-iberatsa den konposatuak elektro-bikotea ematen dio elektro-eskasa den beste bati, horrela lotura berria eratuz:



Elektroiak ematen dituzten errektiboak *nukleozaleak* dira eta elektroiak onartzen dituztenak *elektroizaleak*.

Adibidez,



16.2. irudia. Errektibo elektroizale eta nukleozaleen arteko erreakzioa.

Taula honetan errektibo elektroizale eta nukleozale nagusiak biltzen dira. Ohar zaitetz ez direla halabeharrez kargatuta egon behar, neutroak ere izan daitezkeela baizik.

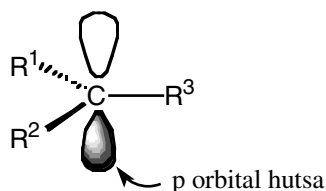
16.1. taula. Errektibo elektroizale eta nukleozale nagusiak.

ERREAKTIBO ELEKTROIZALEAK	ERREAKTIBO NUKLEOZALEAK
$H^+$ , $H_3O^+$ , $HNO_3$ , $H_2SO_4$ , $HNO_2$ , eta abar (azido protikoak), $BF_3$ , $AlCl_3$ , $ZnCl_2$ , $FeCl_3$ (Lewis azidoak), $Br_2$ , $I^*-Cl$ , $Cl^*-NO$ , $Cl^*-CN$ , $H_2O_2$ , $O_3$ , $R_3C^+$ , $CO_2$ , 	$H^-$ , $H_2N^-$ , $HO^-$ , $RO^-$ , $RS^-$ , $RCO_2^-$ $X^-$ , $HSO_3^-$ , $^-CN$ , $R-C\equiv C^-$ , $^-CH(CO_2Et)_2$ , $R^*-MgBr$ , $R^*-Li$ , $LiAlH^*_4$ , 

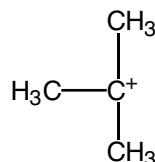
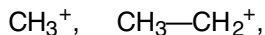
#### 16.4.2. Erreakzioen bitarteko ionikoak: karbokatioiak eta karbanioiak

Erreakzio polar askotan ioiak dira bitartekari. Esan bezala, ioi organikoak lotura kobalentearen apurketa heterolitikoaren ondorio dira. Karbonoak karga positiboa duenean *karbokatioia* dugu eta karga negatiboa duenean *karbanioia*. Bitarteko hauek molekula neutroak baino ezegonkorragoak dira eta bizitza laburra dute. Hala ere, nahiz eta oso iragankorrak izan, batzutan posible izan da isolatzea eta aztertzea.

*Karbokatioia* egitura launa duen espeziea da, karbonoak  $sp^2$  hibridazioa du eta hibridatu gabeko p orbitala hutsik dago.

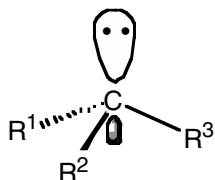


Adibideak:

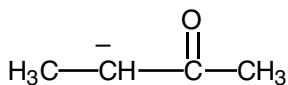


16.3. irudia. Karbokatioaren egitura eta adibideak.

*Karbanioiaren* egitura piramidala da, erresonantziarako aukera dagoenean izan ezik. Karbonoak, beraz,  $\text{sp}^3$  hibridazioa du eta lau  $\text{sp}^3$  orbital hibridoetatik batean elektroikotea dago.

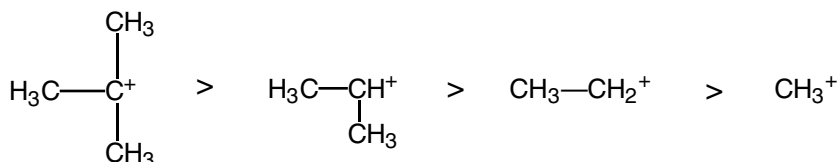


Adibideak:



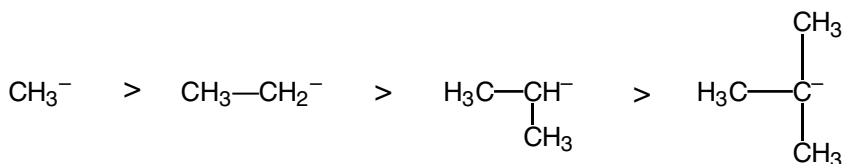
16.4. irudia. Karbanioaren egitura eta adibideak.

Bai karbokatioi bai karbanioien egonkortasuna karbonoari loturiko R taldeek baldintzatzen dute: talde horien efektu inductiboz (ikus 14.6 atala) kargaren neutralizazio partziala edo erresonantziak (ikus 14.6 atala) kargaren desleketzea ahalbideratzen duten heinean, bitartekoen egonkortasuna handiagoa izango da. Adibidez, karbokatioien kasuan, alkil taldeak efektu inductiboz elektroikotea direnez, katioiaren hutsune elektronikoa konpentsatzen laguntzen dute eta, beraz, zenbat eta alkil talde gehiago, karbokatioia hainbat eta egonkorragoa izango da.



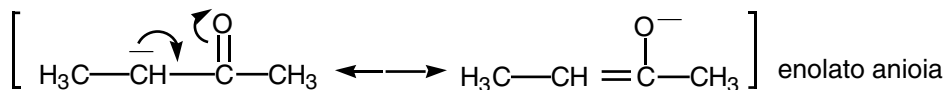
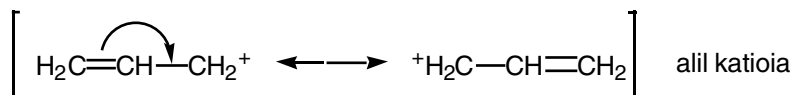
16.5. irudia. Alkil karbokatioien egonkortasun erlatiboak.

Karbanioien kasuan, aldiz, talde elektroikoteak jadanik negatiboa den guneari karga gehiago emanez, karbanioia desegonkortzen dute eta egonkortasun-ordena alderantzizkoa da:



16.6. irudia. Alkil karbanioien egonkortasun erlatiboak.

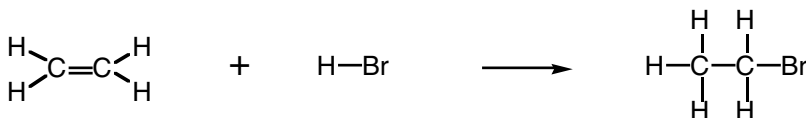
Erresonantzia-efektuak bereziki egonkortzen ditu karbokatioiak edo karbanioiak:



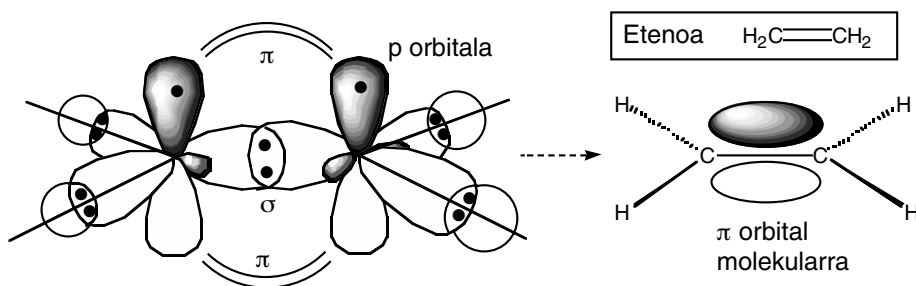
16.7. irudia. Erresonantziaz egonkortzen diren zenbait karbokatioi eta karbanioi.

### 16.4.3. Etenoaren gaineko HBr-aren adizioa

Etenoa (edo etilenoa) 0-20°C-tan HBr-arekin tratatzen denean bromoetanoa eratzen da:



Etenoan lotura bikoitza dugu karbonoen artean. Dakigunez, lotura bi horiek desberdinak dira: bata bi  $sp^2$  orbital hibridoen gainezarmenaren ondorioa — $\sigma$  izenekoa—, eta bestea bi  $p$  orbitalen gainezarmenaren ondorioa — $\pi$  izenekoa.

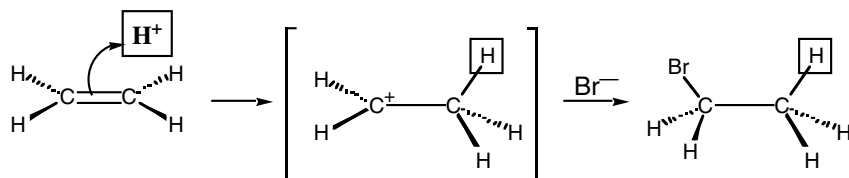


16.8. irudia. Etenoaren egitura.

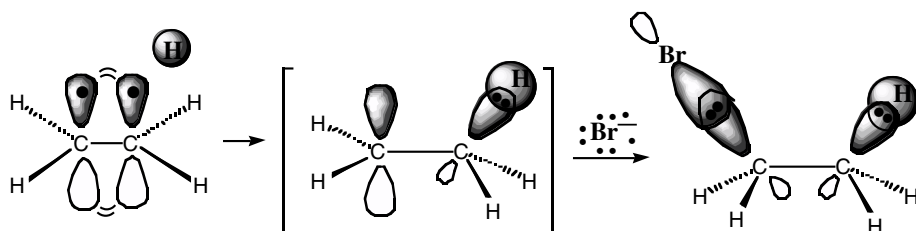
Beraz, alde batetik, hau bezalako alkeno batean karbonoen arteko dentsitate elektronikoa lotura sinpleena baino handiagoa da. Bestetik,  $\pi$  elektroiak molekularren planoaren gainetik eta behetik aurkitzen dira eta kanpotik etorritako errektiboaren aurrean eskuragarriagoak dira. Hau dela eta, karbono-karbono lotura nukleozaleztat har daiteke eta alkenoek elektroieskasak diren errektiboekin erreakzionatzeko joera dute.

Horrelako erreaktibo elektroizalea HBr da. Izan ere, HBr azido sendoa denez, protoi-emailea da eta protoiak ( $H^+$ ) karga-hutsunea duenez, elektroieskasa eta, beraz, elektroizale ona da. Orduan, eteno eta HBr-aren arteko erreakzioa nukleozale/elektroizaleen arteko elkarrekintzaren ondorioa da: erreakzioaren lehenengo etapan alkenoak lotura bikoitzeko  $\pi$  elektroibikote bat protoiari ematen dio, C—H lotura simple berri bat eratzen.

A)

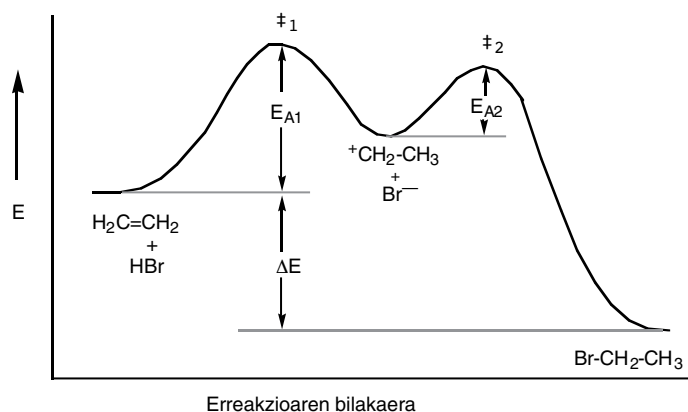


B)



16.9. irudia. Etenoaren gaineko HBr-aren adizioaren mekanismoa: (A) adierazpen normala, (B) orbitalen ikuspuntutik.

Beste karbonoan hutsunea geratu denez, karga positiboa dago. Espezie hori karbokatioia da eta bromuroaren elektroibikote bat onartuz gero, C—Br lotura sortu eta bromoetano konposatu neutroa eratzen da. Erreakzioa bi etapatan gertatzen da eta hala ikus daiteke energia-diagraman:



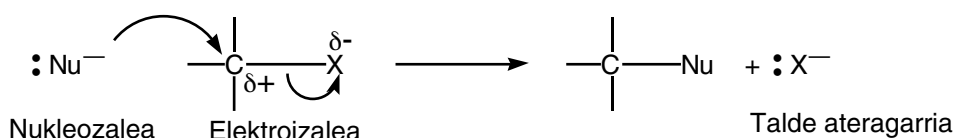
16.10. irudia. Etenoaren gaineko HBr-aren adizioaren energia-diagrama.



Lehenengo etapan hasierako konposatu neutroak baino ezegonkorragoa den karbokatioia eratzen da,  $E_{A1}$  aktibazio-energia gainditu eta gero. Bigarren etapa, karbokatioitik bromoetanora doana, azkarragoa da,  $E_{A2}$  aktibazio-energia txikiagoa delako.  $\ddagger_1$  eta  $\ddagger_2$ , erreakzioaren *trantsizio-egoerak* dira eta bertan oso ezegonkorrak eta isola ezinak diren egiturak daude, *konplexu aktibatuak* izenekoak, hain zuzen. Erreakzio osoaren  $\Delta E$ , energiaren aldaketa, negatiboa da, hots, erreakzioa gertatzerakoan energia kanporatu egiten da.

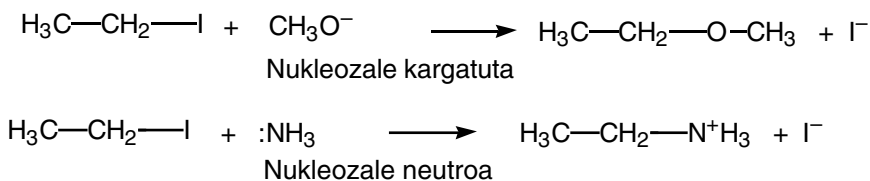
#### 16.4.4. Iodoetanoaren ordezkapen nukleozalea ( $S_N$ )

16.4.1 atalean azalduenez, iodoetana bezalako haloalkanoetako C—halogeno lotura polarizatuta dago, karbonoan karga-dentsitate positiboa ( $\delta+$ ) eta halogenoan karga-dentsitate negatiboa ( $\delta-$ ) izanik. Ezaugarri honek, hots, loturaren polaritateak, haloalkanoen errektibitatea baldintzatu egiten du. Izan ere, anioiak eta elektroi-aberats diren espezieek positiboki kargatutako karbonoa erasotzeko joera dute:



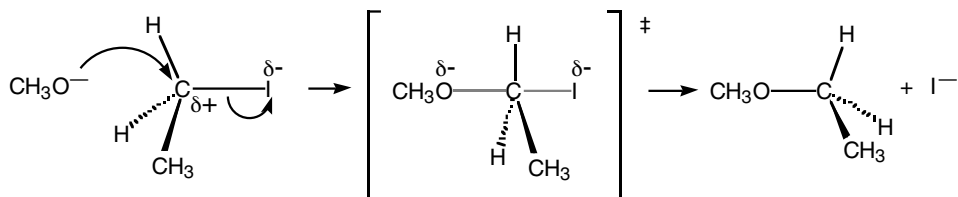
16.11. irudia. Ordezkapen nukleozalearen ( $S_N$ ) eskema.

Horrela, Nu nukleozaleak (normalean  $\text{I}^-$  bezalako anioia, edo  $\text{:NH}_3$  bezalako espezie neutroa) haluroa ordezkutzen du. Haluroak molekulatik alde egiten du, bere gainean C—X loturaren elektroi-bikotea eramanda, eta horregatik *talde ateragarria* deitzen da. Adibideak:



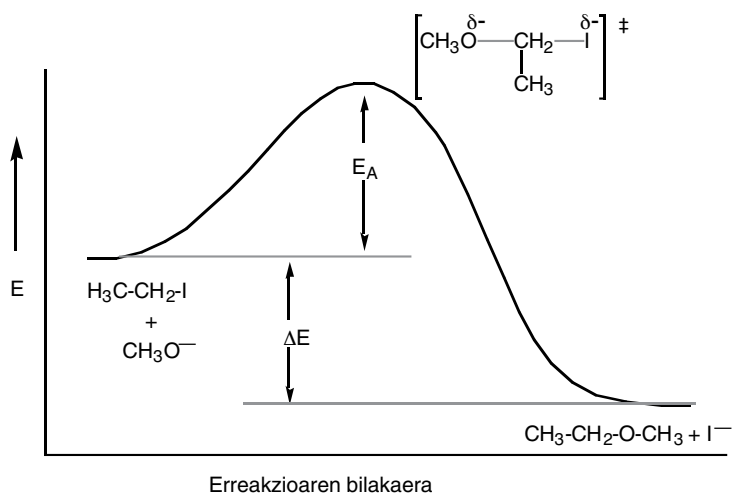
16.12. irudia. Iodoetanoan ordezkapen nukleozale bi.

Erreakzio polar hauetan C—I loturaren apurketa eta C—O edo C—N lotura berrien eraketa,aldi berean ematen diren prozesuak dira. Nukleozalearen hurbilketa iodoa dagoen aldetik ez, bestetik baizik gertatzen da:



16.13. irudia. Iodoetanoan ordezkapen nukleozalearen mekanismoa.

Trantsizio-egoeran ( $\ddagger$ ) apurtzen eta eratzten ari diren loturak marra ebakien bitartez (---) adierazten dira. Bertan metoxidoaren ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) elektroibikotea erabiltzen da  $\text{O}-\text{C}$  lotura berria eratzeko, eta  $\text{C}-\text{I}$  loturaren elektroibikoteak iodoarekin batera alde egiten du. Etapa bakar batean ematen den erreakzio honen energia-diagrama ondorengo irudian dugu: etapa bakarra denez, trantsizio-egoera eta aktibazio-energia bakar bat dago diagraman.



16.14. irudia. Iodoetanoan ordezkapen nukleozalearen energia-diagrama.

Bi erreakzio polar hauek, alkeno baten gaineko  $\text{HBr}$ -aren adizioa eta iodoetanoan ordezkapen nukleozalea aztertuz gero, eta atal honi bukaera eman aurretik, gogora dezagun erreakzio polar guztiak elektroiberatsa eta elektroieskasa diren guneen artean gertatzen direla, eta bertan nukleozaleak elektroizaleari elektroibikotea ematen diola.

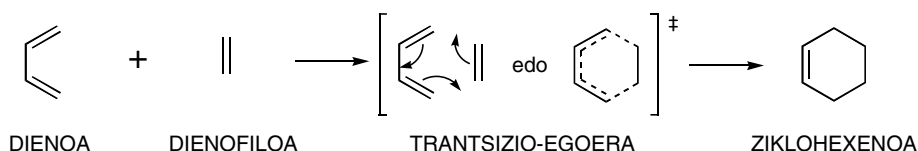
## 16.5. ERREAKZIO PERIZIKLIKOAK

Erreakzio organiko gehienak mekanismo polarren bitartez, hots, nukleozale eta elektroizaleak parte hartuz, gertatzen dira. Beste erreakzio asko mekanismo erradikalarioz ematen dira. Bai erreakzio polarrak, bai erradikalarioak urte askotan

aztertu dira eta oraindik ikasteko asko geratzen den arren, nahiko ondo ezagunak eta ulertuak dira.

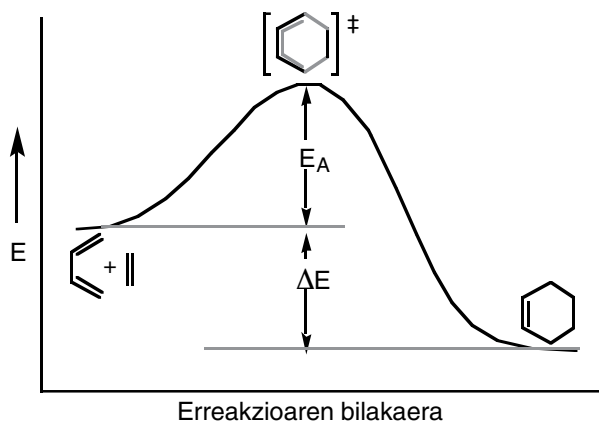
Aldiz, erreakzio periziklikoak, hirugarren mekanismo-mota nagusia, orain gutxi arte ez dira ongi ulertuak izan. Erreakzio periziklikoa trantsizio-egoera ziklikoaren bidez gertatzen den prozesu kontzertatua da. Kontzertatu izateak, loturen aldaketa guztiak aldi berean eta pauso bakarrean gertatzen direla, hau da, bitartekorik ez dagoela, esan nahi du. Adibide ezagunenetakoa Diels-Alder erreakzioa da.

Diels-Alder erreakzioa dieno eta dienofiloaren arteko erreakzio periziklikoa da, ziklohexeno bat emateko. Hiru lotura —bi sigma ( $\sigma$ ) eta bat pi ( $\pi$ )— eratzen diren aldi berean, beste hiru —dienoaren bi  $\pi$  eta alkenoaren beste  $\pi$  bat— apurtzen dira, trantsizio-egoera zikliko baten bitartez.



16.15. irudia. 1.3-Butadieno eta etenoaren arteko Diels-Alder erreakzioaren mekanismoa.

Erreakzio honetarako energia-diagrama tartekorik gabeko, hots, pauso bakar bateko erreakzioari dagokion diagrama da:



16.16. irudia. Diels-Alder erreakzioaren energia-diagrama.

Eta azkenik, gai honekin bukatu aurretik, erreakzio organikoen sailkapenaren laburpena berrius dezagun.

Alde batetik, lau erreakzio-mota nagusi daude: adizio-erreakzioak, eliminazio-erreakzioak, ordezkapen-erreakzioak eta berrantolaketak edo transposizio-erreakzioak. Bestetik, hiru mekanismo-mota bereizten da: polarra,

erradikalarioa eta periziklikoa. Erreakzio-mota bakoitza mekanismo desberdinen bidez gerta daiteke, honela, adizio polarrak —elektroizaleak zein nukleozaleak—, adizio erradikalarioak eta adizio periziklikoak daude, edota ordezkapen nukleozaleak eta elektroizaleak eta baita ordezkapen erradikalarioak ere. Adibide batzuk lehen aztertu dira jadanik, eta beste batzuk, aldiz, hurrengo gaian aurkeztu egingo dira.

## 17. KONPOSATU ORGANIKOEN PROPIETATEAK ETA ERREAKTIBITATEA

17.1. ALKANO ETA ZIKLOALKANOAK .....	611
17.1.1. Alkano eta zikloalkanoen propietateak .....	611
17.1.2. Alkanoen erreakzioak .....	615
17.1.3. Alkanoen lorbideak .....	616
17.2. HALOALKANOAK .....	618
17.2.1. Nomenklatura eta propietate fisikoak .....	618
17.2.2. Haloalkanoen erreakzioak .....	620
17.2.2.1. Ordezkapen nukleozalezko erreakzioak ( $S_N$ ) .....	620
17.2.2.2. Eliminazio-erreakzioak (E) .....	623
17.2.2.3. Konposatu organometalikoaren prestakuntza .....	624
17.2.3. Haloalkanoen lorbideak .....	626
17.3. ALKENOAK ETA ALKINOAK .....	627
17.3.1. Nomenklatura eta propietate fisikoak .....	627
17.3.2. Alkeno eta alkinoen erreakzioak .....	628
17.3.2.1. Adizio-erreakzioak .....	629
17.3.2.2. Polimerizazio-erreakzioak .....	632
17.3.3. Alkeno eta alkinoen lorbideak .....	633
17.4. KONPOSATU AROMATIKOAK .....	635
17.4.1. Bentzenoaren egitura eta aromatikotasuna .....	635
17.4.2. Bentzeno-deribatuen nomenklatura eta garrantzia .....	637
17.4.3. Bentzenoaren erreakzioak .....	638
17.4.4. Konposatu aromatikoen lorbideak .....	641
17.5. ALKOHOLAK ETA ETERRAK .....	641
17.5.1. Alkoholen nomenklatura eta propietate fisikoak .....	641
17.5.2. Alkoholen erreakzioak .....	643
17.5.2.1. Alkoholak azido bezala .....	644
17.5.2.2. Alkoholak base/nukleozale bezala .....	644
17.5.2.3. Alkoholen oxidazioa .....	648
17.5.3. Alkoholen lorbideak .....	649
17.5.4. Eterren nomenklatura eta propietate fisikoak .....	651

17.5.5. Eterren erreakzioak .....	652
17.5.6. Eterren lorbideak .....	654
17.6. AMINAK .....	655
17.6.1. Nomenklatura eta propietate fisikoak .....	655
17.6.2. Aminen erreakzioak .....	657
17.6.3. Aminen lorbideak .....	660
17.7. ALDEHIDOAK ETA ZETONAK .....	661
17.7.1. Nomenklatura, propietate fisikoak eta garrantzia .....	661
17.7.2. Erreakzioak .....	664
17.7.2.1. Karboniloari adizio nukleozaleak .....	665
17.7.2.2. $\alpha$ -Karbonoaren bidezko erreakzioak .....	668
17.7.2.3. Oxidazio-erredukzio erreakzioak .....	670
17.7.3. Lorbideak .....	671
17.8. AZIDO KARBOXILIKOAK ETA DERIBATUAK .....	672
17.8.1. Azido karboxilikoaren nomenklatura eta propietate fisikoak ....	673
17.8.2. Azido karboxilikoaren deribatuen nomenklatura eta propietate fisikoak .....	674
17.8.3. Azido karboxiliko eta deribatuen erreakzioak .....	678
17.8.3.1. Azido karboxilikoaren erreakzioak .....	679
17.8.3.1.1. Azidotasuna .....	680
17.8.3.1.2. Adizio nukleozale-eliminazioa: azidoen esterifikazioa .....	682
17.8.3.1.3. Beste erreakzio batzuk .....	682
17.8.3.2. Alkanoil (azil) haluroen erreakzioak .....	683
17.8.3.3. Anhidridoaren erreakzioak .....	683
17.8.3.4. Esterren erreakzioak .....	684
17.8.3.5. Amidaren erreakzioak .....	685
17.8.3.6. Nitriloaren erreakzioak .....	686
17.8.4. Azido karboxiliko eta deribatuen lorbideak .....	687
17.8.4.1. Azido karboxilikoaren lorbideak .....	687
17.8.4.2. Azil haluroen lorbideak .....	688
17.8.4.3. Anhidridoaren lorbideak .....	688
17.8.4.4. Esterren lorbideak .....	689
17.8.4.5. Amidaren lorbideak .....	689
17.8.4.6. Nitriloaren lorbideak .....	690

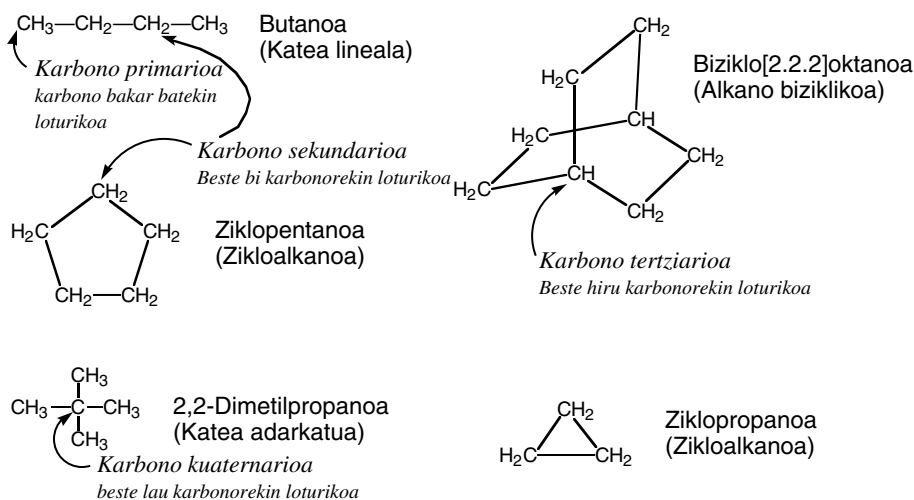
Karbonoa eta hidrogenoa besterik ez duten konposatu organiko gutxi dago, gehienek beste elementu batzuk ere baitituzte. Hala ere, konposatu organikoak antolatzeke orduan komenigarritzat hartu da konposatu guztiak hidrokarburoen deribatu gisa ikustea, eta horren arabera, jatorrizko hidrokarburoaren hidrogeno bat edo gehiago beste atomoz edo atomo-multzoz ordezkatzuz “eratzten” edo “eraikitzen” dira beste konpostu organiko guztiak. Aipatu atomo edo atomo-multzo horiek molekularen propietate karakteristikoek erantzule dira eta funtzio-taldeak dira (ikus 14.4 atalean funtzio-talde nagusien zerrenda eta zenbait adibide). Molekularen gainerakoa R ikurrarekin adierazten da askotan. Izan ere, molekula organikoen propietate fisiko eta kimikoak bertan dauden funtzio-taldeen menpe egoten direnez, R talde hidrokarbonatatu horrek eragin txikia du propietateetan. Ondorioz, Kimika Organikoa ikasteko bide egokia funtzio-taldeen propietateak aztertzea da. Hau da, hain zuzen, gai honetan egingo duguna.

## 17.1. ALKANO ETA ZIKLOALKANOAK

### 17.1.1. Alkano eta zikloalkanoen propietateak

Alkanoak karbonoa eta hidrogenoa besterik ez duten hidrokarburoak dira. Beren ezaugarri esanguratsuen, lotura kobalente bakunak besterik ez edukitzea da. Horregatik, lotura aseak direla esaten da eta alkanoak hidrokarburo aseak deitzen dira.

Metanoa (CH<sub>4</sub>) alkano sinpleenetatik hasita eta petrolioan dauden 50 karbono-atomo baino gehiago dituzten alkanoetara, egitura desberdin asko dago, gero eta konplexuagoak. Alkano batzuk katea linealekoak dira, beste batzuk adarkatuak edo ziklikoak, biziklikoak, etabar.



17.1. irudia. Alkanoen egitura desberdin batzuk.

Alkanoen nomenklatura 14.5 atalean aurkeztu izan da. Beste konposatu organikoek bezala, alkanoek metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) unitatean ezberdintzen diren *serie homologoak* osatzen dituzte. Serie horietako konposatuek oso propietate fisiko eta kimiko antzeakoak dituzte, 17.1. taulan irakite-puntuaren kasurako ikus daitekeen bezala.

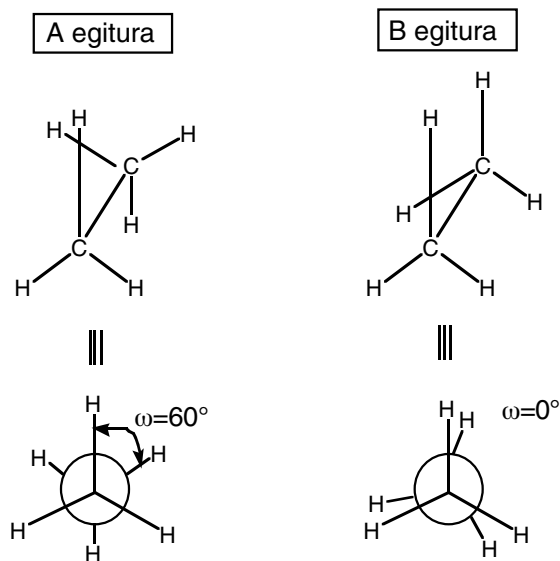
17.1. taula. Zenbait alkanoren irakite-puntuak.

Formula molekularra	Alkanaoa	Irakite-puntua, °C-tan
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	Butanoa	— 0,5
	Isobutanoa	— 11,7
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Pentanoa	36,1
	Isopentanoa	27,9
	Neopentanoa	9,5
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	Hexanoa	68,7
	3-Metilpentanoa	63,3

Pisu molekularra handitzen den neurrian, irakite-puntua handitzen da ere. Joera hau, 5. gaien aztertutako molekulen arteko Van der Waals izeneko indarrean oinarritzen da, hots, Van der Waals-en erakarpen-indarrak sendoagoak dira pisu molekularra handitu ahala. Baina, bestaldetik, zenbat eta egitua trinkoagoa den, gero eta zailago polariza daiteke molekula, gero eta ahulagoak Van der Waals-en indarrak, eta gero eta irakite-puntua baxuagoa, 17.1. taulako formula bereko konposatuen artean gertatzen den bezala. Izan ere, nahiz eta pisu molekular berbereko konposatuak izan, isobutanoa butanoa baino trinkoagoa da, hots, ez-lineala, edo neopentanoa pentanoa baino trinkoagoa ere, eta ondorioz, irakite-puntuak konposatu linealeen kasuan baino baxuagoak dira.

Alkanoen propietate garrantzitsua hirudimentsionaltasuna da, 14.1 atalean aurkeztutako karbonoaren geometria tetrahedrikoaren ondorioa dena. Hori dela eta, lotura bakunen inguruko biraketa askearen ondorioz, alkenoak konformazio ezberdinetan egon daitezke. Adibidez, etanoak bi konformazio har ditzake, konformazio eklipsatua eta konformazio txandakatua, azken hau egonkorragoa izanik.

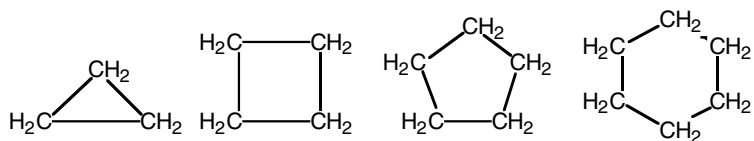




17.2. irudia. Etanoaren isomero konformazional bi.

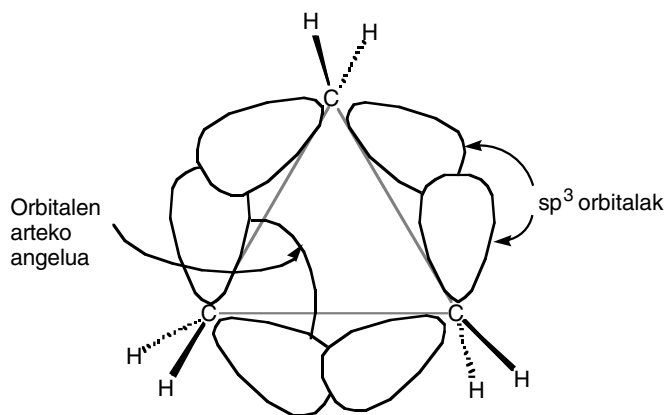
Zenbat eta alkanoa konplexuagoa den, gero eta konformazio gehiago sortzen dira.

Hiru edo karbono gehiago duten alkanoen atomoak eraztun edo ziklo moduan egitura daitezke, *zikloalkano* izeneko egitura ziklikoak ekoiztuz. Hona hemen adibide batzuk:



17.3. irudia. Zikloalkano simple batzuk.

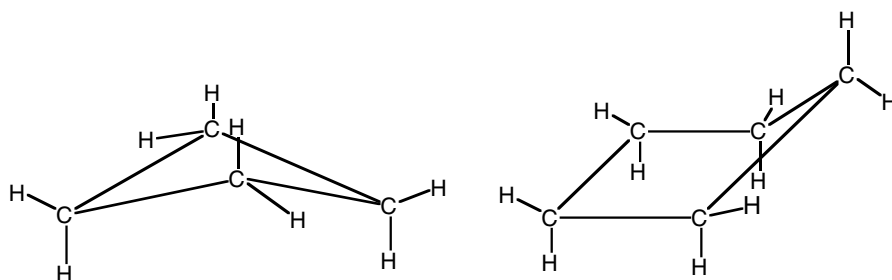
Ziklopropanoan loturaren angelua  $60^\circ$ -koa da, hots, alkano aziklikoetan dagoen  $109^\circ$ -ko angelu tetrahedrikoa baino askoz txikiagoa. Angelu txiki hori dela eta, loturaren eraketarako orbitalen gainezarmena eskasa da, orbitalak ez baitira aurrez aurre elkar zuzentzen.



17.4. irudia. Ziklopropanoaren egitura tentsioduna

Honen ondorioz, loturak ahulak dira eta egitura tentsionatuta dagoela esaten da. Hori dela eta, egitura zikliko hau barnean duten molekula oso erreakzionakorrek dira. Izan ere, ziklopropanoa bera oso nahaste sukoiak sortzen ditu airearekin, eta bere isomeroa den propano lineala, aldiz, askoz geldoagoa da.

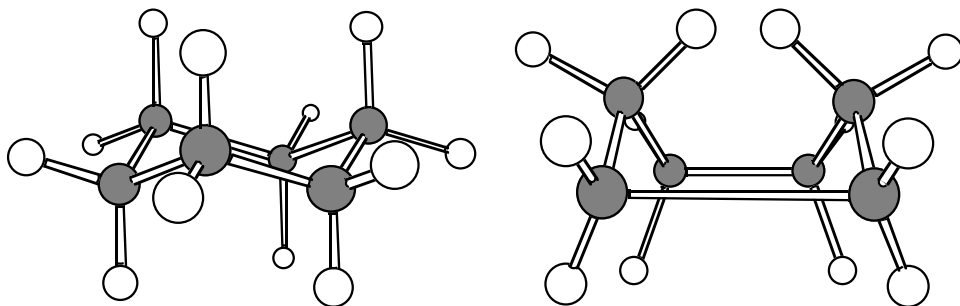
Ziklobutanoaren lau karbonoak plano berean egongo balira, lotura-angeluak  $90^\circ$ -koak litzateke, baina honela hidrogeno atomoen posizio eklipsatuak sortzen duen tentsioa leuntzeko, molekula tolestu egiten da pixkat,  $88,5^\circ$ -ko lotura-angeluak eratuz.



17.5. irudia. Ziklobutano eta ziklopentanoaren konformazio egonkorrenak.

Ziklopentanoa launa balitz, hau da, pentagono perfektua balitz, lotura-angeluak  $108^\circ$ -koak lirateke, hots, hibridazio tetrahedrikoari dagozkion  $109,5^\circ$ -tik oso hurbilekoak. Hala ere, egitura laun horretan hidrogeno-atomo guztiak eklipsatuta egongo lirateke eta, konformazio txandakatuagoa lortzearen, ziklopentanoaren molekula tolestu egiten da. Horrela, lotura-angelua  $104^\circ$ -koa da.

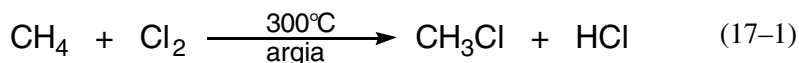
15.4.2 atalean ikusi dugun bezala, ziklohexanoa ere tolestu egiten da, aulkia eta txalupa izeneko konformazioak hartuz. Konformazio horietan lotura-angelua  $109,9^\circ$ -koa da eta, beraz, ez dago tentsio angeluarrarik. Aulkia konformazioa faboratuagoa da, bere barnean hidrogeno-atomo guztiak txandakatuta daudelako, txalupan ez bezala, eta tentsiorik gabeko egituratzat hartzen da.



17.6. irudia. Ziklohexanoaren aulki- eta txalupa-konformazioak.

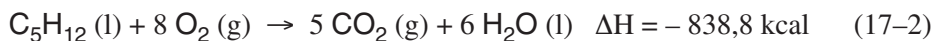
### 17.1.2. Alkanoen erreakzioak

Alkanoeak erreaktibo kimiko gehienekin erreakzionatzeko joera txikia dute. Uretan disolbatzaileak dira eta ez dute azido, base edota oxidatzaileekin erreakziorik sortzen. Argiaren presentzian eta tenperatura altuetan, halogenoek alkanoeekin erreakzionatzen dute, hidrogeno-atomo bat halogeno batez ordezkaturik.

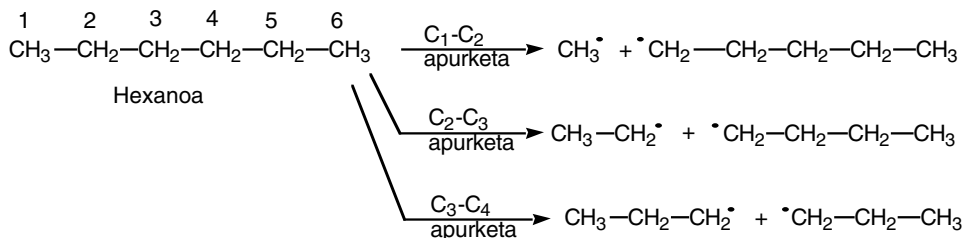
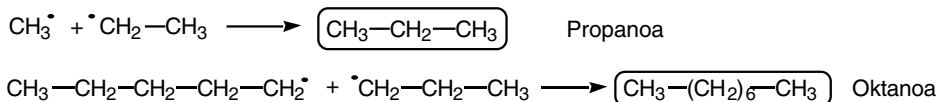
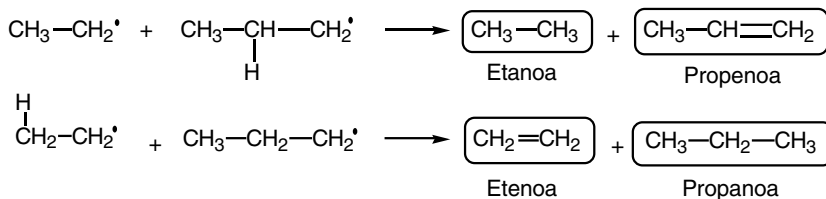


*Halogenazio* honen mekanismoa erradikalen bidezko katen erreakzioa da eta 16.3.1. atalean zehazki deskribatu da jadanik. Monohalogenazioaz aparte, polihalogenazioa ere gerta daiteke,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , diklorometanoa (disolbatzailea),  $\text{CHCl}_3$ , triklorometanoa (edo kloroformoa, anestesikoa eta disolbatzailea) eta  $\text{CCl}_4$ , tetraklorometanoa (edo karbono tetrakloruroa, disolbatzailea) deribatuak sortuz.

*Oxidazioa* edo *errekuntza* da, dudarik gabe, alkanoen erreakzio arruntena eta gehien gertatzen dena, alkanoeak erregai bezala aurkitu duten erabilpen zabalean oinarrituta.



Alkanoen beste erreakzio garrantzitsu bat *pirolisia* da. Pirolesia beroaren bidezko alkanoen C-C eta C-H loturen apurketa da. Prozesu honetan sortzen diren erradikal askeek elkar konbina dezakete alkanoe berriak ekoizteko, edo beste erradikal batetik hidrogeno atomo bat kendu alkenoak sortzeko. Edozein kasutan, oso nahaste konplexuak lortzen dira pirolisiaren ondorioz.

*Apurketa**Erradikalen elkar konbinaketa**Hidrogenoaren kenketa***17.1.3. Alkanoen lorbideak.**

Alkanoen iturri nagusia petrolio da. Petrolio gordina, ustez orain ehundaka milioi urte izandako materia organikoaren degradazio-produktua, ehundaka hidrokarburo desberdinez, gehienak kate linealekoak, eta konposatu aromatiko osatutako nahastea da. Petrolio zenbait frakziotan bereizten da errefinategietan burutzen den errefinatze-prozesuaren bidez. Prozesu hori, funtsean, distilazio zatikatuen serie bat da, eta bertan irakite-puntu baxueneko osagaiak aterako dira lehenengoz.

Frakzio batzuk beste batzuk baino erabilgarriagoak direnez gero, petrolioaren tratamendua ez da distilazioarekin bukatzen, beste prozesu batzuk egiten direla baizik. Gasolinaren frakzioa handiago egiteko, irakite-puntu altuko frakzioak pirolisatu egiten dira. Prozesu hau *krakeo* edo *krakina* deitzen da eta honen bidez alkano luzeak zati txikiagotan apurtzen dira. Adibidez, petrolio gordinetik lortutako 20 karbono baino gehiagoko hidrokarburoak krakin-baldintzapean jarritz, %30a gasa (hidrokarburo txikiak), %50a gasolina eta %20a pisu molekular handiagoko olioak lortzen dira.

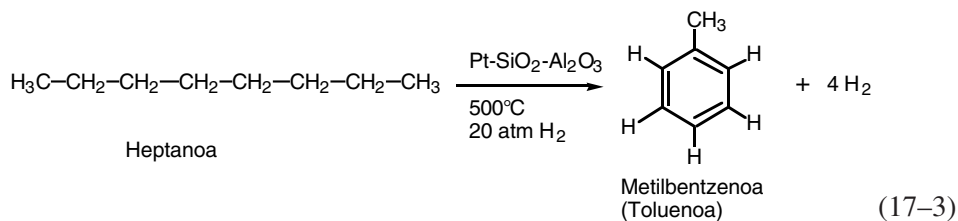
17.2. taula. Petrolio gordinaren distilazioaren produktuen banaketa.

Produktuak	C atomo kopurua	Irakite-puntua, °C-an	Kantitatea (Bolumenaren osoaren %a)
Gas arinak: metanoa, butanoa, propanoa	1—4	< 30	1—2
Petrolio-eterra, gasolina	5—7	30-70	10—15
	7—12	60-200	10—15
Keroseno	12—18	200-300	5—20
Gasolioa	16—20	300-400	10—40
Olio lubrikatzaile, parafina, asfaltoa	> 20	>400	10—70

Krakin prozesu honetatik lortutako hidrokarburo txikiak, hala nola, etanoa, propanoa, propenoa, butenoa,..., elkar konbinatuz, gasolina prestatu egiten da ere. Gasolina hau polimerizazio-gasolina deitzen da.

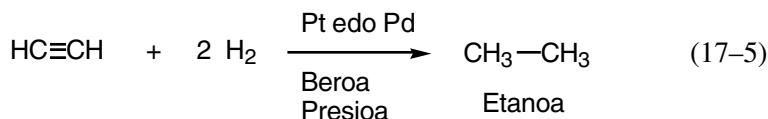
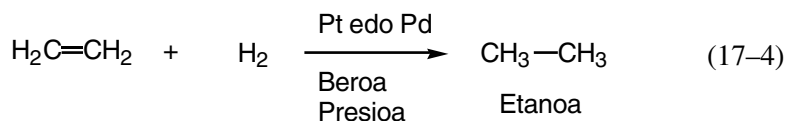
Beste prozesu interesgarria *isomerizazioa* da, non katea linealeko alkanoak alkano adarkatu bihurtzen diren. Alkano adarkatu hauek gasolinari gehitzen zaizkio, errekuntz motoretan detonatze-ahalmena txikiago egiteko eta, horrela, eraginkortasuna galdu gabe motorraren bizitza luzatzeko.

Azkenik, *erreformatze katalitiko*a aipatu behar da. Prozesu honek alkanoak hidrokarburo aromatiko bihurtzen ditu. Modu horretan prestatzen da toluenoa adibidez, karbono kopuru berbera duen hidrokarburo irekia den heptanotik abiatuta.



Petroliotik gasolina eta beste erregaiez aparte, beste konposatu asko lortzen dira ere. Lehengai horietatik abiatuta, industria kimiko askok polimeroak, detergenteak, botikak, koloratzaileak eta abar egiten dituzte.

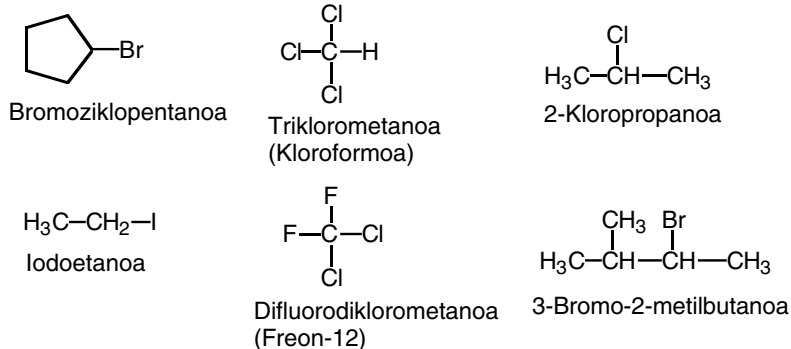
Petrolioalkanoen iturburu nagusia bada ere, laborategi-mailan beste metodo batzuk erabil daitezke berauek lortzeko. Adibidez, hidrokarburo asegabeak, hidrokarburo ase bihurtzeko hidrogenazioaren bidez.



## 17.2. HALOALKANOAK

### 17.2.1. Nomenklatura eta propietate fisikoak.

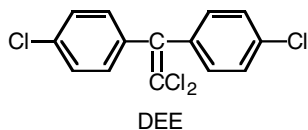
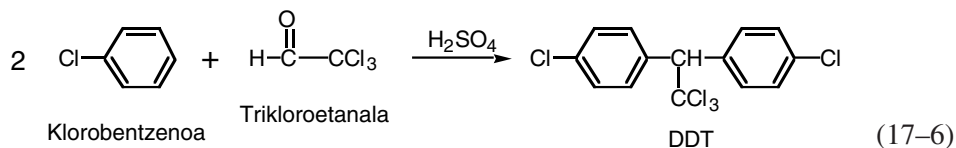
Haloalkanoak edo alkil haluroak, izenak adierazten duen bezala, hidrogeno bat edo gehiagoren ordezkari halogenoak duten alkanoak dira. Nomenklaturari dagokionez, alkanoak bezala izendatzen dira haloalkanoak, baina aurrizki moduan halogeno-mota eta posizioa adierazita.



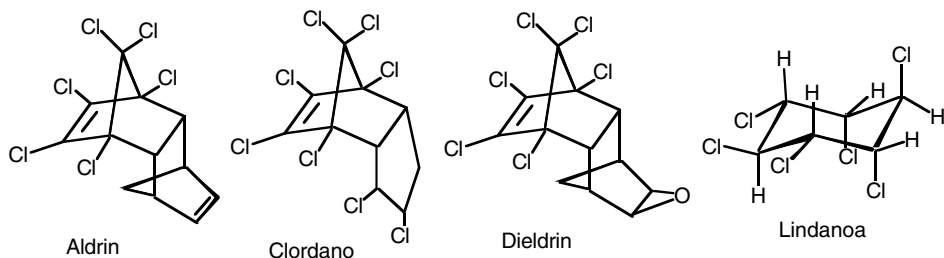
17.7. irudia. Haloalkano batzuk.

Hidrokarbuero halogenatu batzuk erabilpen zabala dute bai industrian bai etxeetan ere. Freonak, adibidez, hozkailuetan eta aerosoletan erabiltzen dira oraindik, nahiz eta atmosferaren ozono-geruzan duten eragin txarra dela eta, beste produktuez ordezkatzeko hasiak diren. Tetraklorometanoa ( $\text{CCl}_4$ ) urte askotan garbikari bezala erabili da, baina bere toxikotasun handiagatik ez da gehiagorik erabiltzen.

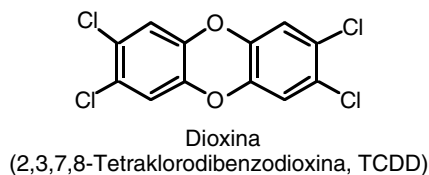
Bestaldek, intsektikari gehienek halogenodun konposatuak dituzte. DDT-a oso lehengai merkeetatik prestatzen da katalisi azidoaren laguntzaz.



Behin erabiliz gero, DDT-aren deskonposaketaren produktu nagusia DEE izenekoa da, eta gaur egun mundu osoan barreiatuak 500 milioi kilogramo DEE dagoela uste da. DEE-ak hegazti askoren arraultzen azalean duen eragin negatiboaren ondorioz, azalak goizegi apurtzen dira eta hegazti-umeak hil egiten dira. Gizakien ehun koipetsuan (adiposoa) aurkitu da ere, bere eragina oraindik ezezaguna izan arren. Kloroa duten beste intsektikari “gogorak”, Aldrin, Dieldrin eta Clordanoa dira. Beren erabilera debekatuta dago orain dela 20 urte Estatu Batuetan, gizakien osasunerako arriskutsuak direlako. Lindanoa, gure artean oso ezaguna den intsektikaria, debekatuta dago ere.

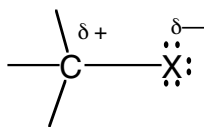


17.8. irudia. Intsektikari kloratu batzuk.



Azkenik, dioxina ospetsua aipatu beharra dago. Konposatu organiko kloratuen errekontzaren produktua den hau zianuroa edo estriknina baino toxikoa da. Umekian efektu teratogenikoak ditu gainera, elikadura-katean igotzeko gai da eta oso egonkorra denez, denbora luzez irauten du ingurugiroan.

Halogenoen elektronegativitatea karbonoarena baino handiagoa denez gero, haloalkanoetan karbono eta halogenoaren arteko lotura polar xamarra da.



17.9. irudia. Karbono-halogeno loturaren polaritatea.

Horregatik, haloalkanoak alkanoak baino askoz polarragoak dira, eta dipolo-dipolo erakarpen-indarrak direla eta, beren irakite-puntuak karbono-kopuru berdineko alkanoenak baino altuagoak dira, 17.3. taulan ikus daitekeen bezala.

17.3. taula. Haloalkano eta alkano batzuen irakite-puntuak.

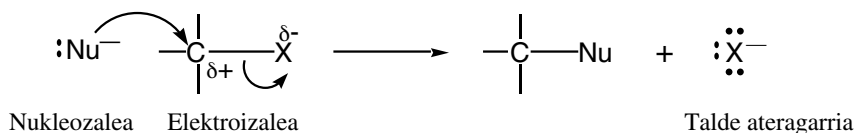
Konposatua	Irakite-puntua, °C-an
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	- 42
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	+ 47
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	- 0,5
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	+ 78
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	+ 36,1
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	+ 107,8
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	+ 129,6
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -I	+ 157

Karbono-halogeno lotura polarrak, propietate fisikoez gain, erreaktibitatea ere baldintzatzen du. Adibidez, anioiek eta elektroiz aberatsak diren konposatuek, hau da, nukleozaleek, haloalkanoetan positiboki kargatutako karbonoa erasotzeko gai dira. Eraso horren ondorioz, halogenoa ordezkatu egiten da eta, hortik, erreakzio hau ordezkapen nukleozalea deitzen da, S<sub>N</sub> laburduraz adierazita.

### 17.2.2. Haloalkanoen erreakzioak.

#### 17.2.2.1. Ordezkapen nukleozalezko erreakzioak (S<sub>N</sub>).

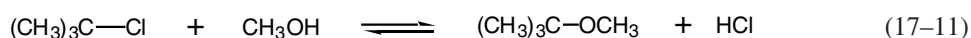
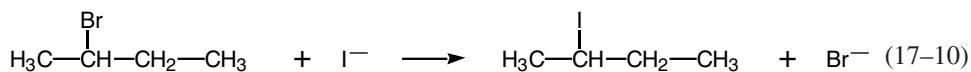
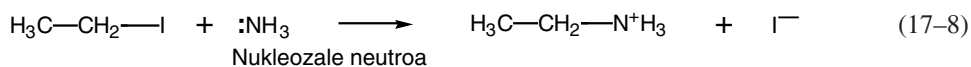
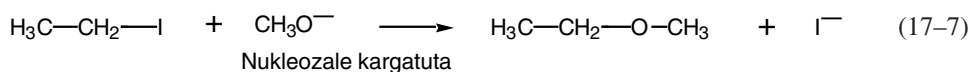
16.4.4. Atalean ikusienez, ordezkapen nukleozale izeneko erreakzio batean kargatutako edo kargarik gabeko nukleozale batek haloalkanoan haluroa ordezkatzeko du.



17.10. irudia. Haloalkanoen ordezkapen nukleozalearen eskema.



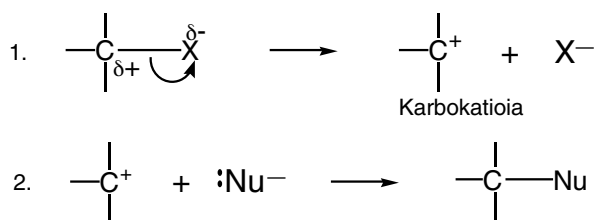
Adibideak:



Bistan denez, ordezkapen nukleozaleen erreakzioak metodo onak dira haloalkanoetatik alkoholak, eterrak, aminak eta beste haloalkanoak, besteak beste, prestatzeko, hau da, orokorrean, molekuletan funtzio-talde desberdinak kokatu ahal izateko.

Bi mekanismo nagusi proposatzen dira erreakzio honen garapena pausoz pauso azaltzeko:

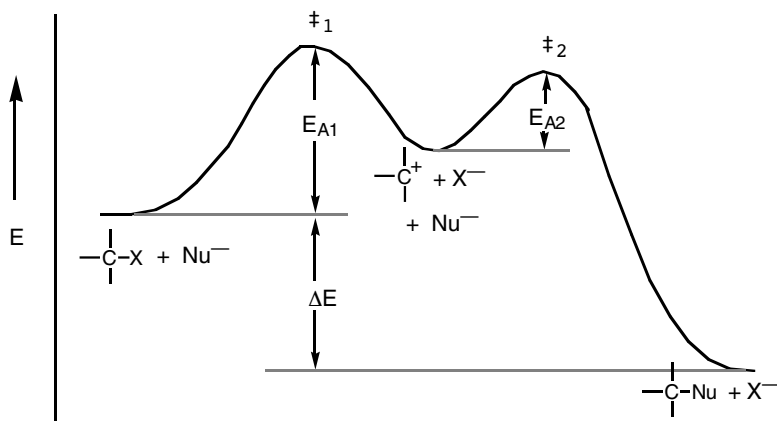
- Lehenengoan, karbono eta halogenoaren arteko loturaren apurketa heterolitikoa gertatzen da lehenengoz eta, ondoren, nukleozalearen erasoa.



17.11. irudia. Ordezkapen nukleozalerako bi etapako mekanismoa.

Mekanismo honetan lehenengo etapa da zailena eta motelena eta, beraz, berari dagokio aktibazio-energiarik altuena. Bigarren etapa, aldiz, azkarragoa da. Erreakzio osoaren abiadura pauso motelak kontrolatzen du, eta etapa hori abiaduraren mugatzailea dela esaten da; etapa azkarrak, aldiz, ez du abiadura osoa baldintzatzen. Ideia hau ulertu ahal izateko pentsa dezagun bi lagunek lasterketa batean parte hartzen dutela hankak bata besteari elkar lotuta izanik: korrika hasten direnean, biok osatzen duten multzoaren abiadura korrika gutxien egiten duenarena izango da eta ez azkarrarena. Gauza bera gertatzen da, bada, etapa bat baino gehiagotan ematen diren erreakzioetan.

Mekanismo honen garapena erakusten duen energia-diagrama 17.12. irudian agertzen da.



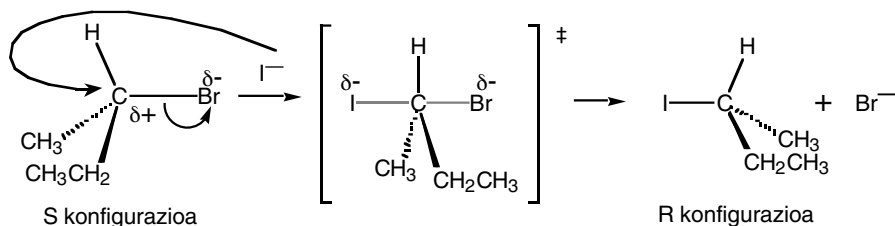
17.12. irudia. Ordezkapen nukleozale baten energia-diagrama.

Lehenengo etapa abiaturaren mugatzailea da, aktibazio-energia,  $E_{A1}$ , bigarren etaparena ( $E_{A2}$ ) baino handiagoa baita. Lehenengo etapan haloalkanoak soilik parte hartzen duenez, erreakzioaren abiadura soilik haloalkanoaren kontzentrazioaren menpe egongo da, eta ez nukleozalearen kontzentrazioaren menpe.

$$v = k [R-X] \quad (17-12)$$

Beraz, lehenengo ordenako erreakzioa da eta horregatik monomolekularra dela esaten da,  $S_N1$  laburduraz adierazita.

- Ordezkapen nukleozalerako bigarren mekanismoa desplazamendu zuzenaren bidez gertatzen da. Kasu honetan, karbono eta halogenoaren arteko loturaren apurketa, eta nukleozale eta karbonoaren arteko lotura berriaren eraketa aldi berean gertatzen dira. Prozesu kontzertatu honetan, nukleozalea halogenoa dagoen aldetik ez, atzekaldetik baizik, hurbiltzen da. Adibidez:



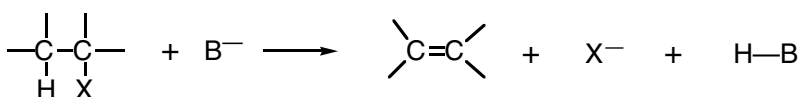
17.13. irudia. (S)-2-Bromobutanoan ordezkapen nukleozalea.

Hau bezalako haloalkano kiralak ordezkapen-mota hau pairatzen duenean, halogenoarekiko atzekaldeko erasoaren ondorioz, estereokimikaren aldearantz gertatzen da, hots, karbono kiralaren konfigurazioa inbertitu egiten da.

Erreakzio honi dagokion energia-diagraman etapa bakar bat adierazten da, bere trantsizio-egoeran bai substratuak bai nukleozalea parte hartuz (ikusi 16.3. irudia). Hori dela eta, erreakzioa bigarren ordenakoa da,  $v = k [R-X] [Nu]$ , eta ordezkapen bimolekularra,  $S_N2$ , dela esaten da.

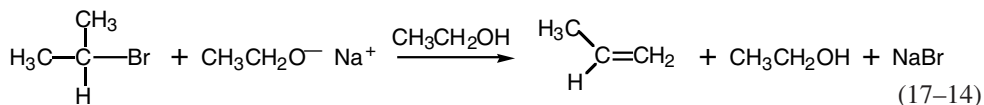
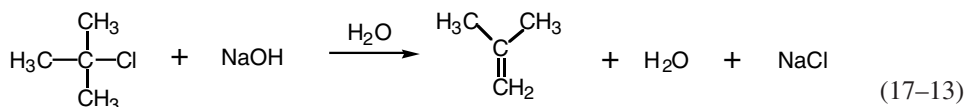
### 17.2.2.2. Eliminazio-erreakzioak (E)

Base baten laguntzarekin, haloalkanoek eliminazio-erreakzioak jasaten dituzte alkenoak emateko.



17.14. irudia. Haloalkanoen eliminazioaren eskema

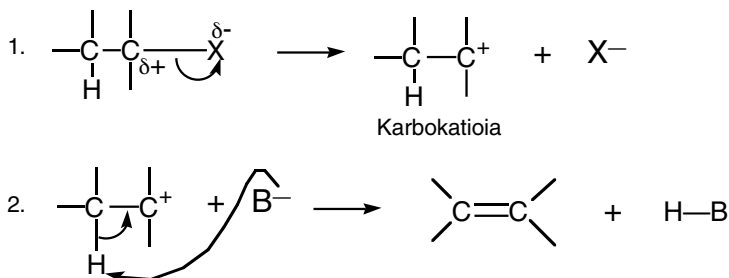
Adibideak:



Haloalkanoen eliminazio-erreakzioak, alkenoak prestatzeko bide baliagarriak dira.

Ordezkapen antzera, eliminazioa bi mekanismo desberdinen bidez gerta daiteke:

- Horietako batean, karbono-halogeno loturaren disoziazio heterolitikoa gertatuz gero, bitarteko karbokatioia eratzen da eta, ondoren, inguran dagoen base batek alboko karbonotik hidrogeno bat kentzen du protoi gisa.

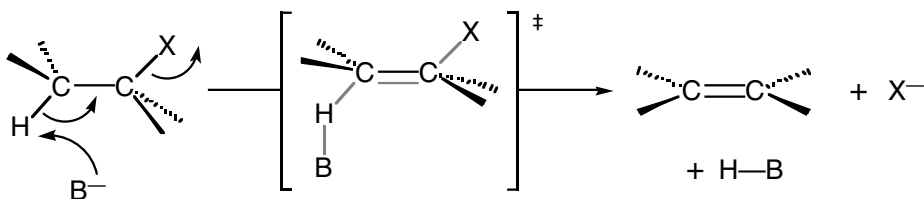


17.15. irudia. Eliminaziorako bi etapako mekanismoa.

Lehenengo etapa motelena izanik, beratu da abiadura mugatzailea. Horren ondorioz, erreakzio osoaren abiadura haloalkanoaren kontzentrazioaren menpe dago soilik, hau da, lehenengo ordenakoa da eta E1 laburduraz adierazten da.

Esan beharra dago, lehenengo etapa amankomuna izanik, E1 eliminazio monomolekularra eta  $S_N1$  ordezkapen nukleozale monomolekularra lehian egoten direla askotan, eliminazio- eta ordezkapen-produktuen nahasteak produktuz. Hala ere, substratu, base edo nukleozale, eta disolbatzaile egokiak aukeratu, produktu bakarra lortzea, ordezkapenarena ala eliminazioarena, posible da.

- Eliminazio-erreakziorako beste aukera bat prozesu kontzertatua izatea da, hots, protoiaren kenketa eta haluroaren irteera aldi berean gertatzea. Etapa bakarreko mekanismo honetan ez da artekaririk eraten eta, frogatu denez, eliminazioa gertatu ahal izateko eliminatzen diren protoiak eta halogenoak plano beran eta kontrako norabideetara zuzenduak, hau da, antiperiplanar izeneko posizioan, egon behar dute.



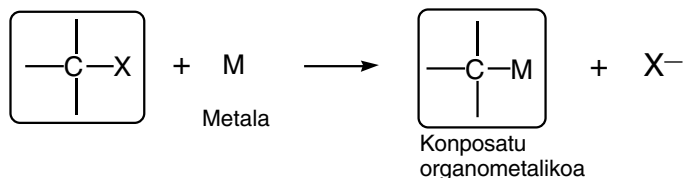
17.16. irudia. Eliminaziorako mekanismo kontzertatua.

Etapa bakarreko erreakzio honetan, abiadura, base eta haloalkanoaren kontzentrazioaren menpe dago eta, beraz, bigarren ordenako erreakzioa dugu, E2 laburduraz adierazita.

E2 Eliminazio bimolekular honekin batera  $S_N2$  ordezkapen bimolekularra ere gerta daiteke, substratu mota eta basearen arabera produktuen nahasteak sortuz. Adibidez,  $(CH_3)_3C-Br$  bezalako bolumen handiko haloalkanoak base sendo batekin tratatuz gero, eliminazio-produktua besterik ez da lortzen, baina  $CH_3-CH_2-I$  bezalako haloalkano primarioek ordezkapen-produktua ematen dute nagusiki.

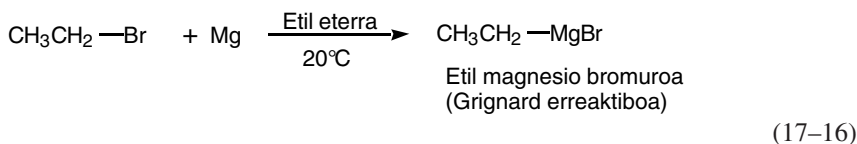
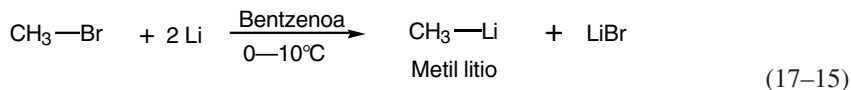
### 17.2.2.3. Konposatu organometalikoaren prestakuntza.

Haloalkano bat eta metal bat elkartzen direnean konposatu organometalikoak eraten dira, hauek karbono-metal lotura duten konposatuak izanik.

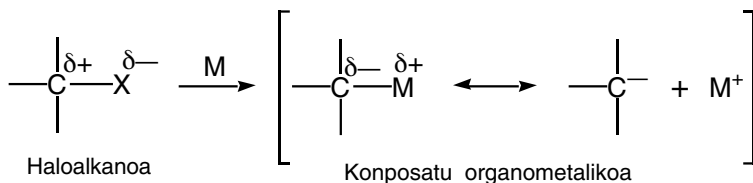


17.17. irudia. Konposatu organometalikoaren prestakuntzarako eskema.

Gehien erabiltzen diren metalak litioa eta magnesioa dira. Adibidez:

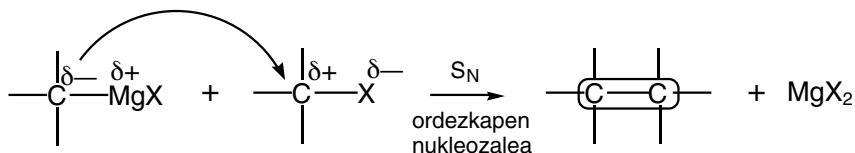


Metal hauen elektronegativitatea karbonoarena baino askoz txikiagoa denez, konposatu organometalikoaren karbono-metal loturaren polarizazioa handia da, eta haloalkanoaren karbono-halogenoaren alderantzizkoa gainera.



17.18. irudia. Haloalkanoen eta konposatu organometalikoaren polarizazioa.

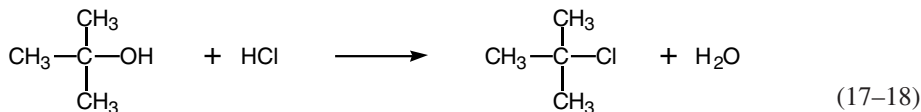
Izan ere, karbonoa haloalkanoan elektroizale izatetik organometalikoan nukleozale izatera pasatu da, karga-dentsitate positiboa baitu. Beraz, metalazioak karbono elektroizalea nukleozale bihurtzen du, karbanioi bezala jokatuz eta karbono-karbono lotura berriak eratzeko oso baliagarria izanik (Ikus 17.7.2.1 eta 17.8.3 atalak, adibidez).



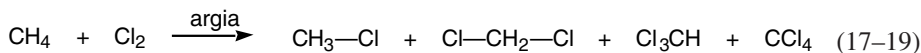
17.19. irudia. Konposatu organometalikoaren bidezko karbono-karbono lotura berrien eraketa.

### 17.2.3 Haloalkanoen lorbidak

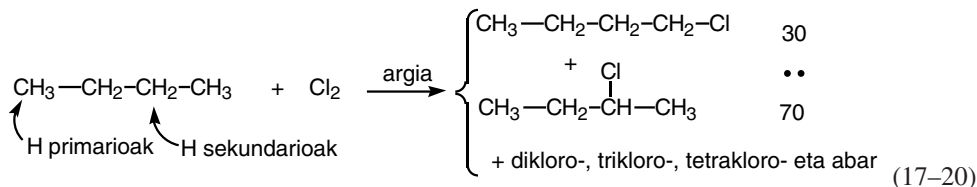
Haloalkanoak prestatzeko biderik nagusia alkoholetatik abiatzen dena da. Erreakzio honetan haluro ioiak alkoholaren OH taldea ordezkatzen du.



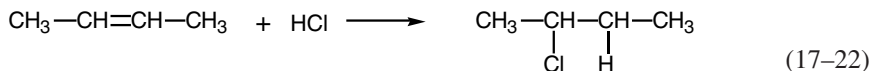
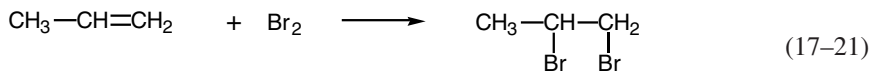
Beste metodo interesgarria alkanoen halogenazio erradikalariora da, hain zuzen 17.1.2 eta 16.3.1 ataletan deskribaturikoa. Horrela prestatzen dira triklorometanoa (kloroformoa), diklorometanoa, klorometanoa eta tetraklorokarbonoa, besteak beste.



Hala ere, polihalogenazioa gertatzen denez gero, konposatu mono-, di-, tri-, polihalogenatuen nahasteak lortzen dira eta, horregatik, alkanoen halogenazioa ez da haloalkanoak prestatzeko metodo ona. Are metodo ezegokiagoa da, hidrogeno-mota bat baino gehiago duten alkanoen kasuan, produktu di-, tri-, tetrahalogenatuak aparte, produktu monohalogenatu desberdinak lortzen baitira.



Azkenik, haloalkanoak alkenoen gaineko halogeno edo hidrogeno haluroen adizioaren bidez presta daitezke ere.



### 17.3. ALKENOAK ETA ALKINOAK.

#### 17.3.1. Nomenklatura eta propietate fisikoak.

Karbonoen arteko lotura anizkoitzak (bikoitzak edo hirukoitzak) dituzten hidrokarburoak asegabeak direla esaten da. Lotura bikoitzaren bat badute, *alkenoak* edo *olefinak* deitzen dira, eta lotura hirukoitza edukiz gero, *alkinoak* edo *azetilenok* dira.

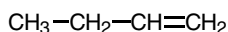
Nomenklaturari dagokionez, 14.5 atalean aurkeztutako arauari ondoren aipatzen diren aldaketak aplikatu behar zaizkie:

- Katea nagusia lotura anizkoitza duen katea luzeena da.
- Lotura anizkoitzari ahalik eta zenbakirik baxuena egokitzeko moduan egin behar da karbono-atomoen zenbakiketa. Zenbaki hori lotura anizkoitzaren posizioa adierazteko erabiltzen da.
- Alkenoen kasuan “-eno” hitz-bukaera eta alkinoen kasuan “-ino” hitz-bukaera erabili behar da.

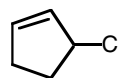
Adibideak:



Etenoa  
(Etilenoa)



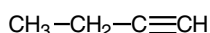
1-Butenoa



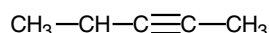
3-Kloroziklopentenoa



Etinoa  
(Azetilenoa)



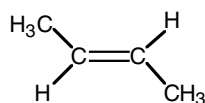
1-Butinoa



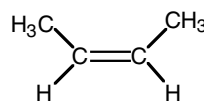
4-Metil-2-pentinoa

17.20. irudia. Alkeno eta alkino batzuk.

14.6.1 atalean deskribaturiko egituraren ondorioz, alkenoek isomeria geometrikoa aurkezten dute. Izan ere,  $\pi$  lotura dela eta, karbono-karbono lotura bikoitzaren inguruko biraketa energetikoki debekatuta dago eta, 15.3.3 atalean ikusi denez, 2-butenorako adibidez bi antolaketa desberdin hauek daude:



Trans- edo  
E-Butenoa



cis- edo  
Z-butenoa

17.21. irudia. 2-Butenoaren Z eta E isomeroak.

E eta Z isomeroak konposatu desberdinak dira, propietate fisiko desberdinak izanik. Hau isomeria geometrikoa deitzen da eta diastereoisomeria-mota bat dugu (ikus 15.3 atala).

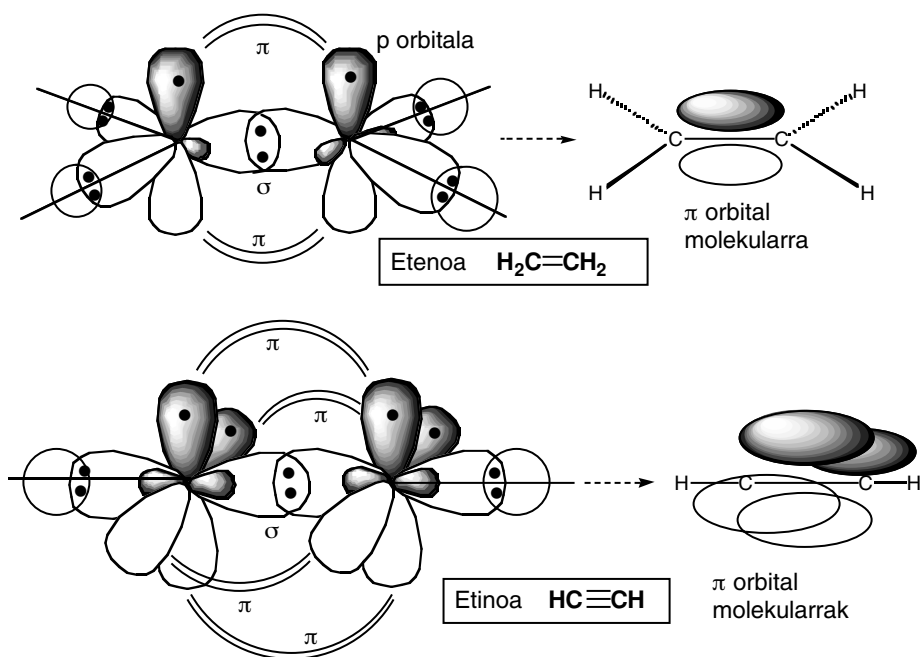
Alkeno eta alkinoen propietate fisikoak oso antzekoak dira. Giro-temperaturan bitik lau karbono-atomora dituzten alkeno eta alkinoak gasak dira; bost eta hamazortzi karbono-atomoen artean dituztenak likidoak, eta hamazortzi baino gehiago dituztenak solidoak dira. Generalean alkinoen irakite-puntuak antzeko egitura karbonatua duten alkano eta alkenoenak baino altuagoak dira, 17.4. taulan ikus daitekeen bezala.

17.4. taula. Alkano, alkeno eta alkino batzuen irakite-puntuak.

Konposatua	Irakite-p., °C-an	Konposatua	Irakite-p., °C-an	Konposatua	Irakite-p., °C-an
$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	-89	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-42	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	-0,5
$\text{CH}_2\text{=CH}_2$	-102	$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$	-48	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	-5
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-83	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$	-23	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$	+9

### 17.3.2. Alkeno eta alkinoen erreakzioak.

14.6 Atalean ikusi ahal izan dugu alkeno eta alkinoen egitura.



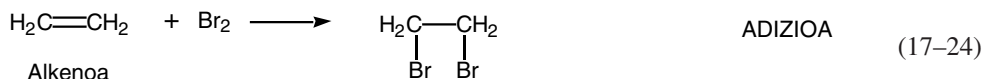
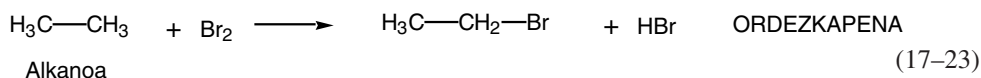
17.22. irudia. Alkeno eta alkinoen egiturak.



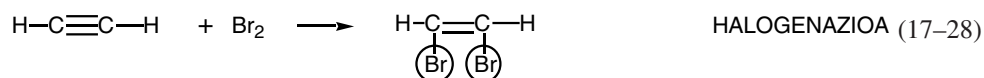
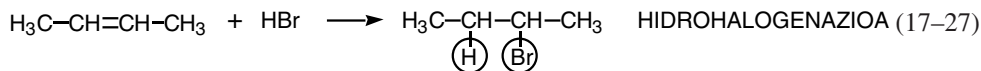
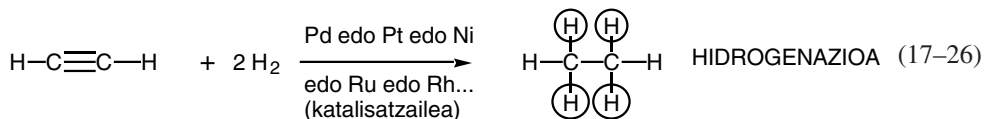
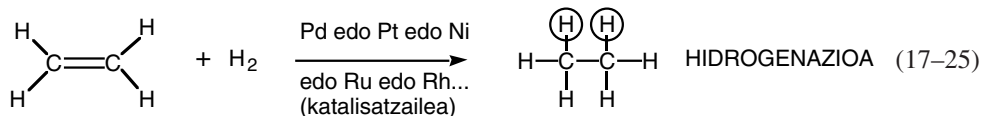
Lotura bikoitz batetan dauden bi loturetatik bat  $\sigma$  eta bestea  $\pi$  motatakoak dira. Lotura hirukoitzaren kasuan  $\sigma$  lotura bat eta bi  $\pi$  lotura daude. Orbital atomikoen gainezarmenaren izaeragatik,  $\pi$  lotura ahulagoa da eta bertako elektroiak  $\sigma$  loturetan parte hartzen dutenak baino eskuragarriagoak dira, kanpoko edozein erreaktibo elektroizalerentzat. Horregatik, bai alkenoek bai alkinoek adizio-erreakzioak emateko joera handia dute; izan ere, adizioaren ondorioz,  $\pi$  lotura apurtzean bi  $\sigma$  lotura berri eratzen dira, prozesua oso exotermikoa eta, beraz, energia aldetik faboratua izanik. Hau da, beraz, alkeno eta alkinoen erreakzio-mota nagusia.

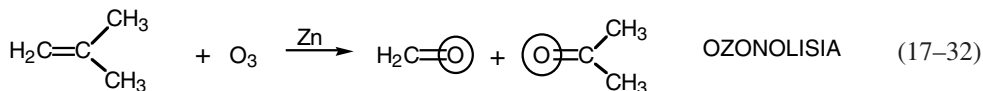
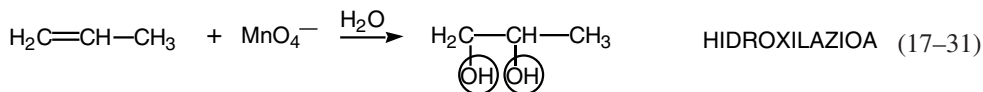
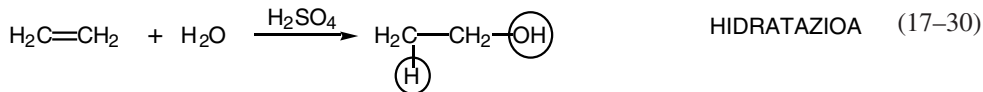
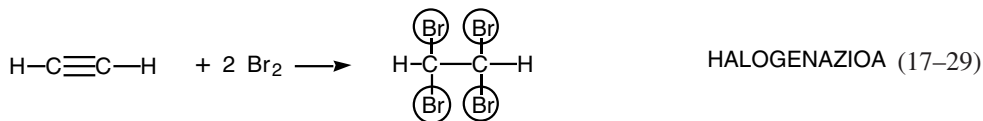
### 17.3.2.1. Adizio-erreakzioak.

Erreaktibitateari dagokionez, alkanok eta alkenoen (edo alkinoen) arteko desberdintasun garrantzitsuen zera da, alkanok ordezkapen-erreakzioak jasaten dituzten bitartean, alkenok (eta alkinoek) adizio-erreakzioak pairatzen dituzte.

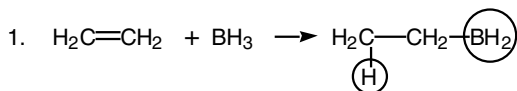


Goian aipatu den bezala, alkeno eta alkinoek adizio-erreakzioak emateko duten joera,  $\pi$  loturen elektroien eskuragarritasunean datza. Erreakzio hauetan, adizioetan alegia, erreakzionatzaile baten osagaiek alkeno edo alkinoarekin bat egiten dute, eta  $\pi$  lotura bakoitzetik bi  $\sigma$  lotura eratzen dira. Adizionatzen diren konposatuak ugariak izan daitezke: hidrogenoa, hidrogeno haluroak, halogenoak, azido zianhidrikoa, ura, permanganatoa, etabar, ondoko adibideetan ikus daitezkeen bezala.

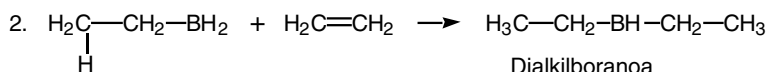




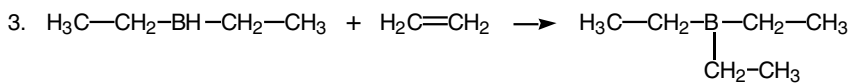
Boranoaren ( $\text{BH}_3$ ) adizioa alkeno baten gainean hiru etapatan gertatzen da: lehenengoz monoalkilboranoa eratzten da, gero dialkilboranoa eta, azkenik, trialkilboranoa. Erreakzio hau *hidroborazioa* deitzen da.



Monoalkilboranoa



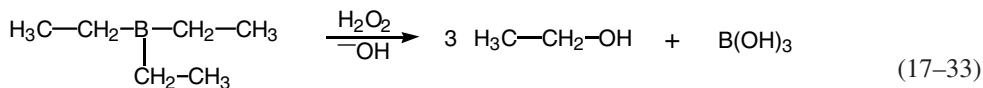
Dialkilboranoa



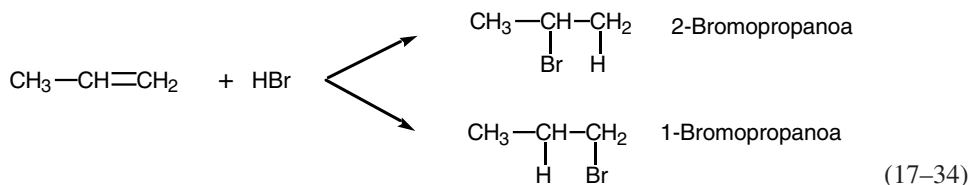
Trialkilboranoa

### 17.23. irudia. Alkeno baten hidroborazioa.

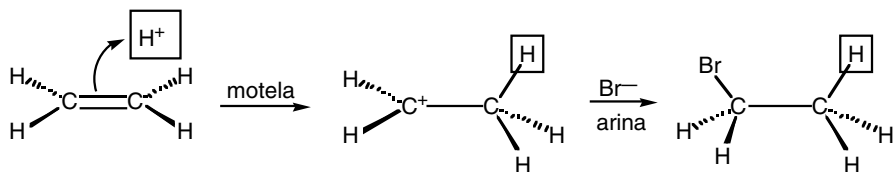
Lortutako alkilboranoak hidrogeno peroxidoz tratatzerakoan alkohol bihurtzen dira, OH taldeak boro elementua ordezkatu eta gero.



HBr bezalako konposatua alkeno asimetriko baten gainean adizionatzerakoan, bi emaitza posible daude:

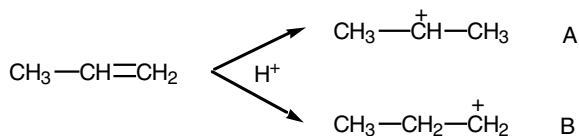


Erreakzioa ionikoa da eta mekanismo zehatza 16.4.3 atalean deskribatu da.



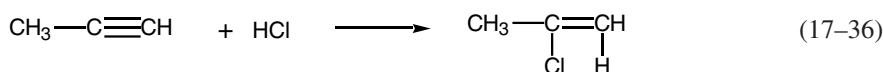
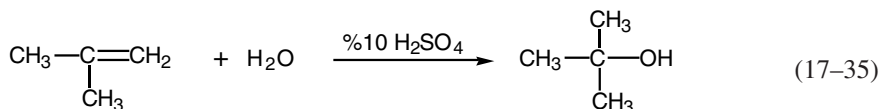
17.24. irudia. Etenoaren gaineko HBr-aren adizioaren mekanismoa.

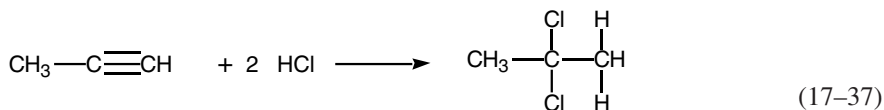
Lehenengo etapan, protoia (H<sup>+</sup>) adizionatzen da, lotura bikoitzeko karbono batean karbokatioia sortuz. Alkenoa asimetrikoa bada, bi karbokatioi posible daude.



17.25. irudia. Propenoaren gaineko protoiaren adizioz lor daitezkeen bi karbokatioiak.

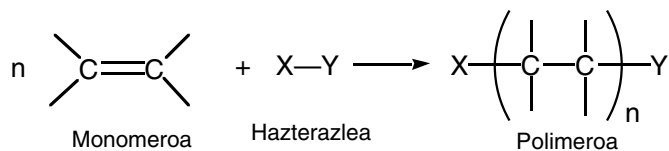
Bi karbokatioien artean ordezkatuena da egonkorrena (ikus 16.4.2 atala), A katioia alegia, eta horren gainean gertatuko da erreakzioaren bigarren etapa, hau da, bromuroaren adizioa. Honen ondorioz, 1-bromopropanoa ez da eratzten, emaitzaren %90a 2-bromopropanoa izanik, hots, A karbokatioiari dagokion halogenazio-produktua. Honi Markonikov araua deitzen zaio: “HX, HOH, HCN,... bezalako konposatu bat alkeno edo alkino asimetriko baten gainean adizionatzerakoan, zatirik positiboena (hidrogenoa, normalean) alkeno edo alkinoaren hidrogeno atomo gehien duen karbono atomoarekin lotzen da”. Adibideak:





### 17.3.2.2. Polimerizazio-erreakzioak.

Polimeroak erabilpen zabala duten molekula erraldoiak dira. Monomero izeneko egitura txikietatik abiatuta, tonaka prestatzen dira industria-mailan. Monomero gehienak alkenoak izaten direnez, alkenoen erreakzioen artean oso erreakzio garrantzitsuak ditugu polimerizazio-erreakzioak.



17.26. irudia. Alkenoen polimerizazioaren eskema.

Alkenoen polimerizazioak katen erreakzioak dira, alegia, hasiera, propagazioa eta bukaera pausoz osatuta, eta hiru mekanismo-moten bidez gerta daitezke, erradikalariora (nagusia), kationikoa eta anionikoa.

### 17.5. taula. Alkenoetatik sortutako zenbait polimero eta erabilpen.

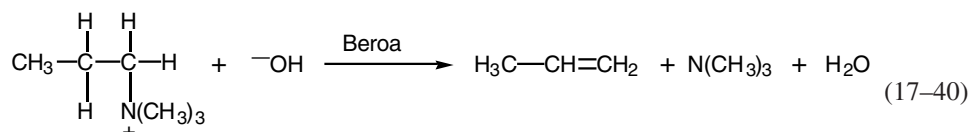
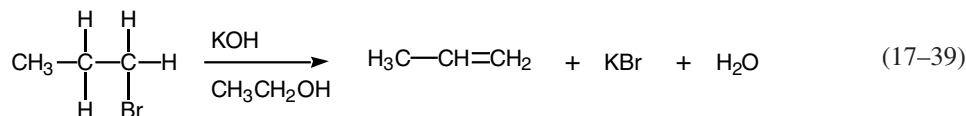
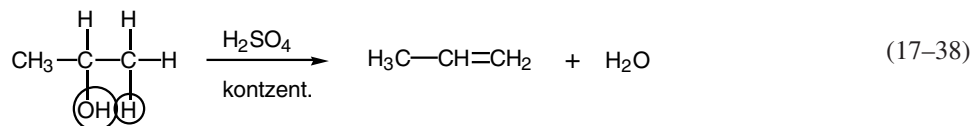
Alkenoa	Polimeroa	Erabilpen(ak)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Etenoa edo etilenoa	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ Polietilenoa (PE)	Ur mineralaren botilak
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ Kloroetenoa edo binil kloruroa	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})_n-$ Polibinil kloruroa (PVC)	Hodieriak, leihoak, ur mineralaren botilak
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ Isobutilenoa	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}})_n-$ Poliisobutilenoa	
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Isoprenoa	$\left( \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ Poliisoprenoa (Kautxu sintetikoa)	Gurpilak, zapatak

## 17.5. taula. Jarraipena.

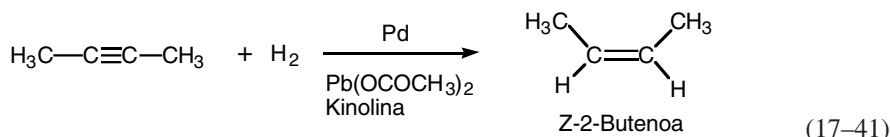
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-Kloro-1,3-butadienoa	$\left( \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\   \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ Neoprenoa	Igeri egiteko jantziak
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Estirenoa	$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$ Poliestirenoa	
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ Tetrafluoroetenoa	$\left( \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_n$ Teflon	Isolamenduak, engranaiaik
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ Propenonitriloa (Akrilonitriloa)	$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$ Orlon	Ehunak
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ Metil 2-metilpropenoatoa (Metil metakrilatoa)	$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ Plexiglas	Altzairuak, akzesorioak

## 17.3.3. Alkeno eta alkinoen lorbideak.

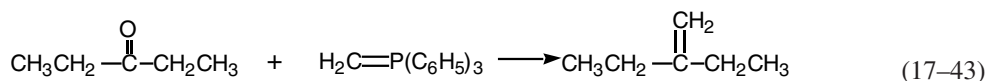
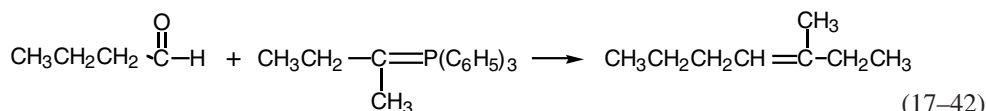
Alkenoak lortzeko bide erabilienak alkohol, haloalkano edo amonio gatzaren eliminazio-erreakzioak dira. Prozesu horietan alboan dauden bi karbonoetatik atomoak edo taldeak kendu egiten dira, molekula txiki bat kanporatuz eta karbonoen artean lotura berri bat eratuz.



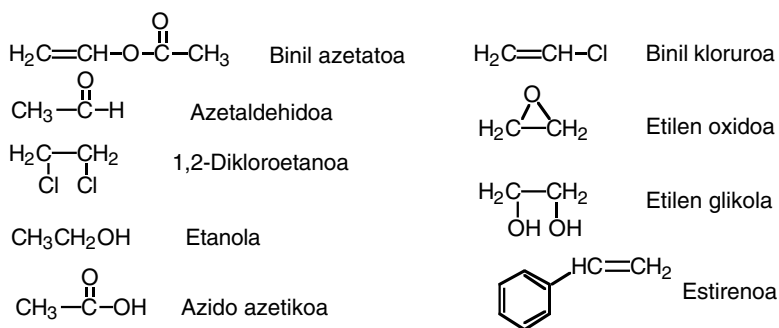
Alkinoen hidrogenazioak alkenoak ekoizten ditu ere.



Batzutan, eliminazioaren aurrean, Wittig izeneko erreakzioak alkenoak eratzeko abantailak ditu. Izan ere, erreakzio honetan fosforoaren iluroa eta aldehido (edo zetona) bat kondentsatu egiten dira, alkenoa emanez.

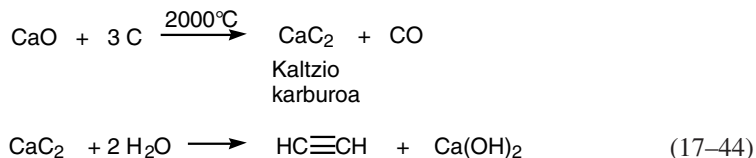


Azkenik, etenoaren prestakuntzak arreta berezia merezi du, etanotik abiatuta Estatu Batuetan soilik 3 bilioi kilogramo polietileno fabrikatzen baitira urtero. Etenoaren iturri nagusia petrolioaren edo gas naturalaren hidrokarburoen pirolesia (ikus 17.1.2 atala) da, bere produkzioa konposatu organiko guztien produkzio osoaren %10a izanik. Polietilenoa prestatzeko erabilia izateaz gain, etenoa lehengai da beste konposatu organiko interesgarri asko prestatzeko, monomero baliagarri batzuk barne. Adibidez, ondoko irudian etenotik prestatzen diren zenbait konposatu ikusten dira.



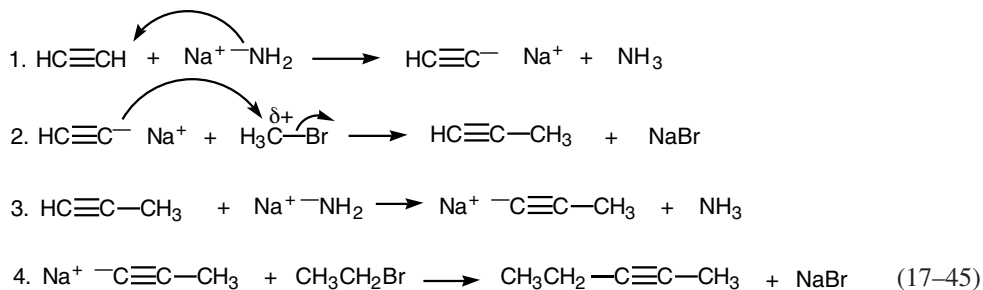
17.27. irudia. Etenotik prestatzen diren konposatu interesgarri batzuk.

Industrian gehien erabiltzen den alkinoa etinoa edo azetilenoa da. Azetilenoa prestatzeko bide klasikoa kaltzio(II) oxidoz baliatzen da:

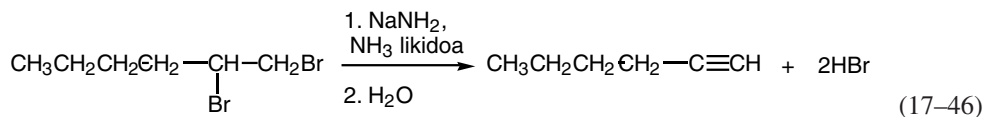


Hau da, hain zuzen ere, orain dela gutxi arte Euskal Herriko etxeetan argia izateko erabiltzen zen erregaia, eta bera lortzeko metodoa ere. Geroago, kobazuloetan ibiltzeko erabilia izan da “karburaren” metodo hau. Gaur egun, hala ere, azetilenoa petroliotik lortzen da gehien bat, eta soldagailuetarako erabilia izateaz aparte, konposatu organiko desberdinak eta polimeroak sintetizatzen lehengai garrantzitsu bilakatu da.

Beste alkino gehienak etinotik (azetilenotik) presta daitezke, beronek erakusten duen azidotasanaz baliatuz. Izan ere, base oso sendo baten presentzian, azetilenoa protoi bat ematen du, azetiluro gatza sortuz. Orduan, azetiluro honek haloalkano batekin erreakziona dezake,  $S_N$  ordezkapen nukleozalearen bidez. Erreakzio hau haloalkano egokiarekin errepikatuz, lotura hirukoitza katean nahi dugun lekuan koka dezakegu, adibidean ikusten den bezala.



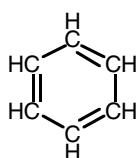
Amaitzeko, alkinoak, alkenoak bezala, eliminazioz ere presta daitezke, haloalkano egokitik abiatuta eta oso base sendoak erabiliz:



## 17.4. KONPOSATU AROMATIKOAK

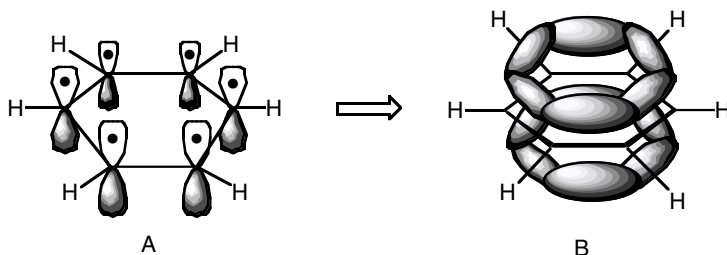
### 17.4.1. Bentzenoaren egitura eta aromatikotasuna

Bentzenoa,  $\text{C}_6\text{H}_6$  formula duen hidrokarburo ziklikoa, konposatu aromatiko tipikoa da. Bere egitura adierazteko 1,3,5-ziklohexatrienoaren irudikapena erabili bada ere, datu fisiko eta kimikoek irudikapen hori ezegokia dela adierazi dute.



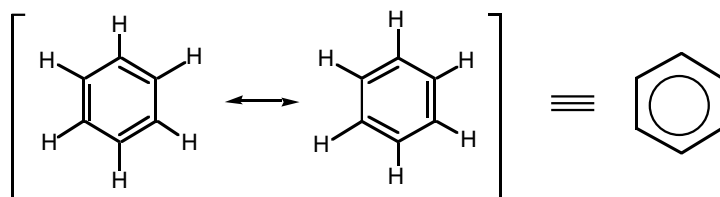
Adibidez, lotura bakunak eta bikoitzak txandakatuko balira, lotura batzuen luzerak, karbono-karbono lotura bikoitzarenak alegia, beste batzuenak baino laburragoak lirateke, baina esperimentalki frogatu da karbono-karbono lotura guztien luzerak berdintsuak direla. Bestaldetik, bentzenoak ez ditu lotura bikoitzdun molekulen erreakzio tipikoak pairatzen, aldiz, geroago ikusiko dugunez, adizio-erreakzioak baino ordezkapenak jasaten baititu bentzenoak.

Bentzenoaren benetako egitura azaltzeko, orbital molekularren teoria erabil daiteke. Horren arabera, karbonoen arteko  $120^\circ$ -ko angelua dela eta, karbono atomoek  $sp^2$  hibridazioa erakutsi behar dute eraztunaren  $\sigma$  loturen sistema osatzeko, beraz, karbono bakoitzean hiru elektroi,  $sp^2$  orbital hibrido banatan eta laugarren bat p hibridatu gabeko orbitalean daude. Orbital hibridoak karbono-karbono eta karbono-hidrogeno loturak eratzeko erabiltzen dira, hots, hezurdura karbonatua osatzen duten  $\sigma$  loturak, 17.28.A irudian marra jarraien bitartez adierazten direnak, hibridatu gabeko p orbitalekin batera.



17.28. irudia. Bentzenoaren egitura orbital molekularren teoriaren arabera.

Hibridatu gabeko sei p orbitalak gainezartzen dira, molekula osoan zehar hedatzen diren orbital molekularren multzoa osatzeko. 17.28.B irudian  $\sigma$  loturak marren bidez adierazteaz aparte, p orbitaletan zeuden  $\pi$  elektroiek osatutako hodei elektronikoa irudikatu da, eraztun karbonatua gainera eta behetik zabaltzen den dentsitate elektronikoa erakutsiz. Hodei elektronikoa hori osatzen duten elektroiek *deslektuta* daudela esaten da, eta deslektute hori forma erresonante hauen bidez adierazten da.

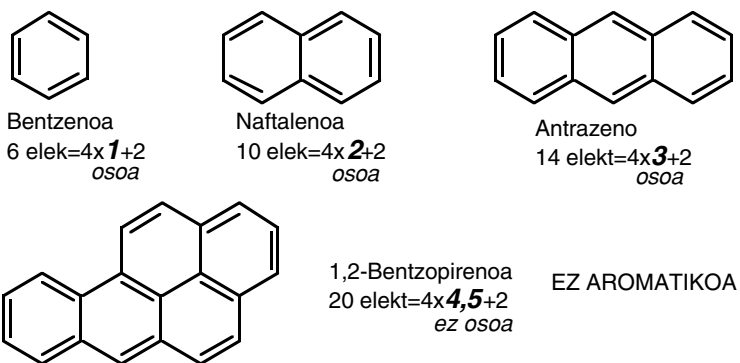


17.29. irudia. Bentzenoaren egitura deskribatzeko forma erresonanteak eta erresonantzia-hibridoak.



Elektroien deslektzearen ondorioz, oso konposatu egonkorra da bentzenoa, izan ere, 1,3,5-ziklohexatrieno teorikoa baino 36 kcal/mol (150 kJ/mol) egonkorragoa. Egonkortasun berezi horri erresonantzia-energia edo deslektze-energia deitzen zaio. Deslektze horrek emandako egonkortasunaren ondorioa da bentzenoaren erreaktibitate berezia, hots, adizio-erreakzioak jasan beharrean, ordezkapen-erreakzioak pairatzea, aurrerago ikusiko dugunez.

Konposatu aromatikoak bentzenoa eta bentzenotik deribatutako konposatuak dira, eta beraiek identifikatzeko irizpidea Hückel-ek emandakoa da: “konposatu bat aromatikoa da, sistema konjokatu zikliko eta launean parte hartzen duten  $\pi$  elektroien kopurua  $4n + 2$  baldin bada,  $n$  zenbaki osoa izanik.” Adibideak:



17.30. irudia. Hückel-en aromatikotasunaren definizioaren aplikazioa.

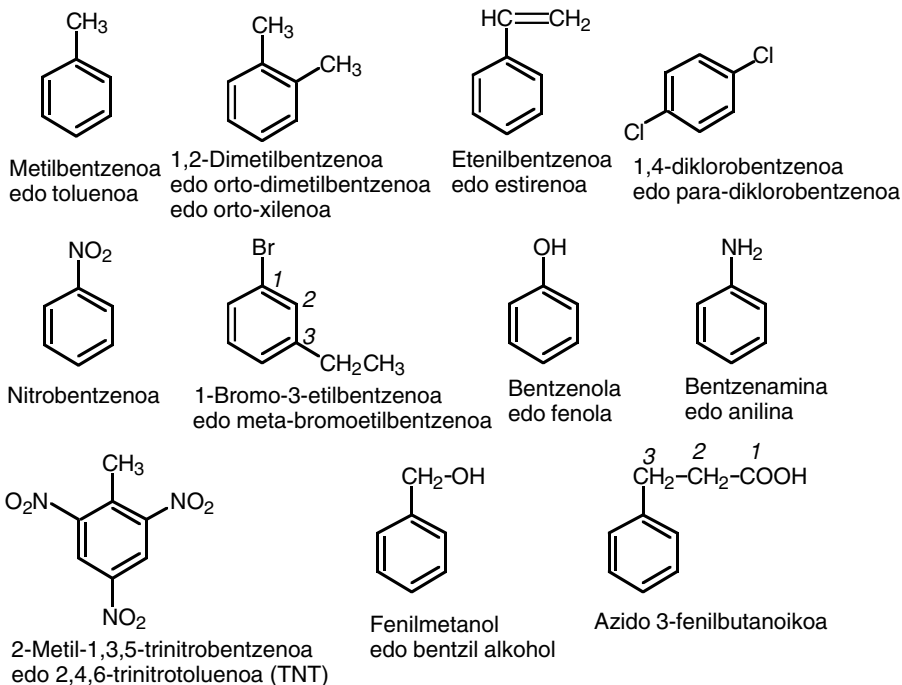
#### 17.4.2 Bentzeno-deribatuen nomenklatura eta propietateak.

Bentzeno ordezkatuak izendatzerakoan, “bentzeno” hitzari aurrizkiak edo atzizkiak gehitzen zaizkio. Sistema diordezkatuetan ordezkatzailen posizioak 1,2-, 1,3- eta 1,4- edo *orto*-, *meta*- eta *para*- aurrizkiak erabiliz adierazten dira. Hala ere, bentzenoaren deribatu askok izen arruntak dituzte, 17.31. irudian ikusten den bezala.

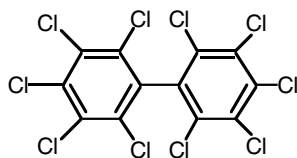
Naftaleno, antrazeno edo bentzopireno bezalako konposatuak (17.30. irudia) eraztun kondentsatuak deitzen dira. Azken hau, bentzopirenoa alegia, zigarroen alkaterran, gasolinazko motoreen kean eta ikatzaren gainean erretako okelean aurkitzen da, eta ezagutzen den minbizi-sortzaile sendoenetariko bat da.

Bentzenoa egonkorra denez gero, disolbatzaile gisa erabili da laborategian eta industrian, nahiz eta toxikoa izan. Toluenoaren toxikotasuna txikiagoa dela eta, bentzenoaren ordezeko bezala hasi da erabiltzen.

Disolbatzaile izateaz aparte, polimeroetan ere agertzen dira konposatu aromatikoak, estirenoa kasu, poliestireno polimero ezaguna prestatzeko erabiltzen baita. Oso ospetsua eta erabilia ere 2,4,6-trinitrotolueno leherkaria, TNT alegia, konposatu aromatikoa dugu.



17.31. irudia. Bentzenoaren deribatu batzuen izenak.

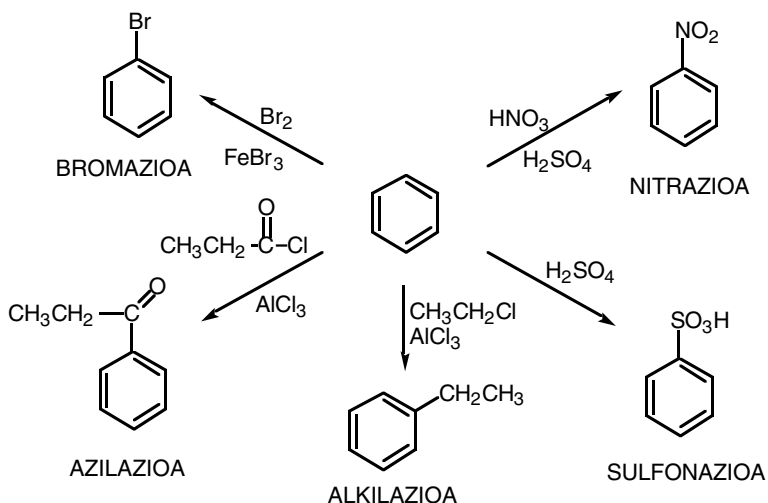


PCB-ak, hots, poliklorobifeniloak ere aromatikoak dira. Berauek, propietate fisiko eta kimiko interesgarriak dituztela eta, oso erabiliak dira suaren atzeratzaile moduan, hozkailuetako, aire-egokitzzaileetako eta arropa-garbigailuetarako motore elektrikoetan eta kalean dauden transformadore elektrikoetan ere. Erabilpen zabalaren ondorioz, PCB hauen kantitate handiak ingurugiroan hedatu egin dira azken urteotan eta arrisku handia bilakatu dira, animaliekin eginiko ikerketen arabera PCB-ek minbizia eta heriotza sortu baitituzte.

### 17.4.3. Bentzenoaren erreakzioak.

Alkeno eta alkino arruntetan lotura anizkoitzak, bikoitzak zein hirukoitzak, karbono espezifikoen artean lekutuak daude. Aldiz, bentzeno eta beste konposatu aromatikoek kasuan,  $\pi$  elektroiek karbono askoren gainean deslektututa daude. Horregatik, alkeno eta alkinoetan gertatzen diren lotura anizkoitzen gaineko adizio-erreakzioen ordez, konposatu aromatikoek beste erreaktibitate desberdina erakusten dute, ordezkapen-erreakzioak pairatzen baitituzte.

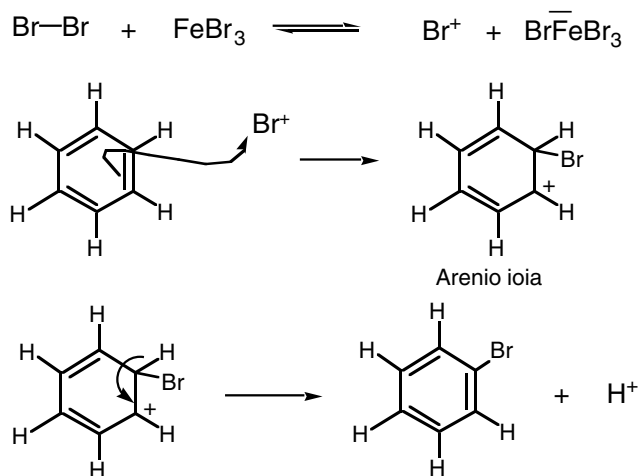
Ordezkapen-erreakzioetan hidrogeno-atomo bat beste talde batez ordezkutzen da,  $\pi$  elektroiek osatzen duten sistema konjokatua aldatu gabe geratuz. Adibideak:



17.32. irudia. Bentzenoaren ordezkapen-erreakzio batzuk.

Ordezkapen elektroizalea ( $S_{\text{E}}\text{Ar}$ ) den erreakzio honen mekanismoa bi pausotan gertatzen da, lehenengoan errektibo elektroizalearen adizioa, eta bigarrenean protoi baten galera, sistemaren deslektute jarraia berreskuratuz.

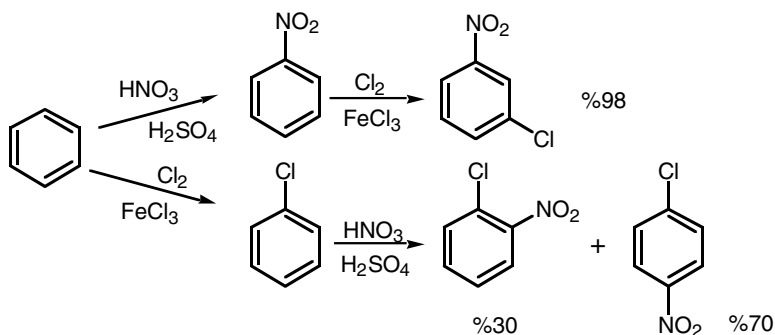
Bromazioaren kasua azter dezagun. Bromoa eta burdina(III) tribromuroa elkar konbinatuz,  $\text{Br}^+$  bromonio espezie elektroizalea sortzen da. Bromonioa dentsitate elektroniko handiko konposatu aromatikora hurbiltzen da eta,  $\pi$  elektroibikote bat erabiliz, karbono-bromo lotura berria eratzen da.



17.33. irudia. Bentzenoaren ordezkapen elektroizalearen mekanismoa.

Adizioaren ondorioz eratutako “arenio” izeneko tartekoa oso ezegonkorra da, hain zuzen deslektute jarraia, hots, aromatikotasuna, apurtu delako. Deslektute hori berreskuratuzeko bigarren etapan protoi bat galdu egiten da.

Bentzenoaren sei hidrogenoak baliokideak dira ordezkapena emateko, alegia erreakzioa edozein posizioan gerta daiteke. Baina bentzenoa posizio batean jadanik ordezkaturata baldin badago, ordezkapen berria burutzean geratzen diren bost posizio horietako, zeinean gertatuko da ordezkapena?. Emaiza esperimentalak aztertuz gero, zera ondorioztatu da, ordezkapena ez da azarean gertatzen, eta alde aurretik dagoen taldeak talde berriaren sarrera posizio zehatz batera bideratzen du. Hurrengo eskeman alde batetik, bentzenoaren nitrazioa eta gero klorazioaren produktua eta, bestetik, bentzenoaren klorazioa eta gero nitrazioaren produktuak agertzen dira.



17.34. irudia. Bentzeno diordezkatuen sintesia.

Emaitzak aztertuta, argi dago nitro ( $\text{NO}_2$ ) taldeak kloroa *meta* posiziora bideratzen duela, *orto* edo *para* isomeroak ez baitira eratzen. Bestaldetik, kloroa *orto-para* zuzentzailea dugu, klorobentzenoaren nitrazioan ez baita *meta* isomerorik eratu. Talde bat *orto*, *para* edo *meta* zuzentzailea da, talde horrek, erresonantziaz edota efektu inductiboaz (ikus 14.6.2 eta 14.6.3), bentzenoaren  $\pi$  elektroien banaketan duen eraginaren arabera. Izan ere, talde elektro-emaileek bentzenoaren dentsitate elektronikoa handiagoa egiten dute eta, orduan, erreaktibo elektroizaleen aurrean bentzenoaren erreaktibitatea handiagoa izango da; gainera, dentsitate elektronikoa *metan* baino *orto* eta *para* posizioetan handiagoa denez, posizio horiek ordezkapenerako fabortuta daude. Talde elektro-erakarleek, aldiz, bentzenoaren dentsitate elektronikoa txikiago egiten dutenez gero, ordezkapen-erreakziorako desaktibatazaileak dira; talde hauek batez ere *orto* eta *para* posizioak desaktibatzen dituzte eta, ondorioz, ordezkapena *meta* posizioan laboratuago dago. Erreakzio desberdin asko aztertuz gero, ondoren ikus daitekeen talde batzuen sailkapena garatu da.

17.6. taula. Funtzio-taldeen sailkapena ordezkapen elektroizale aromatikoan ( $S_EAr$ ).

Talde <i>orto</i> , <i>para</i> zuzentzaileak	Talde <i>meta</i> zuzentzaileak
—NR <sub>2</sub> , —NH <sub>2</sub> , —OH, —OR, —O-CO-R, —R, —F, —Cl, —Br, —I	—CF <sub>3</sub> , —N <sup>+</sup> R <sub>3</sub> , —NO <sub>2</sub> , —CN, —SO <sub>3</sub> H, —CO-H, —CO-R, —CO-OH —CO-OR, —CO-NH <sub>2</sub>

**17.4.4. Konposatu aromatikoaren lorbideak.**

Konposatu aromatikoaren iturri nagusiak ikatza eta petrolioa dira. Ikatza, elkar lotuta dauden bentzeno bezalako eraztunen elkarketa handiez osatuta dago, gehien bat, eta aiererik gabe 1000°C-an berotzerakoan, ikatzaren molekulak apurtu eta produktu hegazkorren nahastea, ikatz-mundruna alegia, distilatzen da. Gero, mundrun horren distilazio zatikatuak bentzenoa, toluenoa, xilenoa, naftalenoa eta beste konposatu aromatikoak ematen ditu.

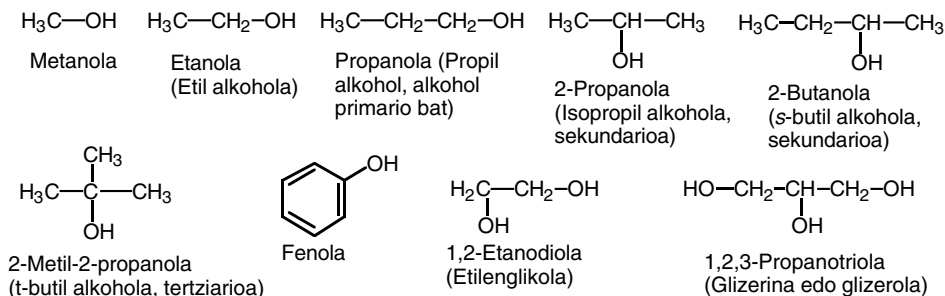
Petrolioa, ikatza ez bezala, alkanoez osatuta dago batez ere, eta oso konposatu aromatiko gutxi ditu. Hala ere, erreformatze katalitikoaren bidez konposatu aromatikoak lortzen dira, toluenoa kasu (ikus 17.1.3 atala).

**17.5. ALKOHOLAK ETA ETERRAK****17.5.1. Alkoholaren nomenklatura eta propietate fisikoak**

Alkoholaren ezaugarria O—H hidroxi funtzio-taldea da. Hidroxi taldearekin loturiko karbono atomoa karbono bakar batekin lotuta badago, alkohola *primarioa* dela esaten da, bi karbonorekin lotuta egonez gero, *sekundarioa* eta hiru karbonorekin lotuta badago, alkohol *terziarioa* dela esaten da.

Alkoholak uraren deribatutzat har daitezke, uraren hidrogeno bat talde hidrokarbonatatu batez ordezkatu eta gero. Beraz, alkoholaren eta uraren egitura oso antzekoa da: alkoholetan oxigenoaren hibridazioa  $sp^3$  eta R—O—H loturaren angelua egitura tetrahedrikoari dagokiona da, 109°koa alegia.

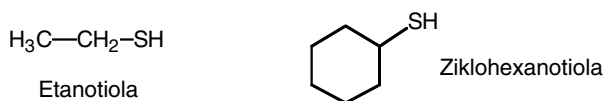
Alkohol bat izendatzeko, berari dagokion hidrokarburoaren izenari “-ol” bukaera gehitu egiten zaio. Behar izanez gero, katean funtzioaren posizioa zenbaki baten bidez adierazten da. IUPACen izenez aparte oso erabiliak dira izen arrunt batzuk, ondorengo irudian parentesi artean agertzen direnak, hain zuzen.



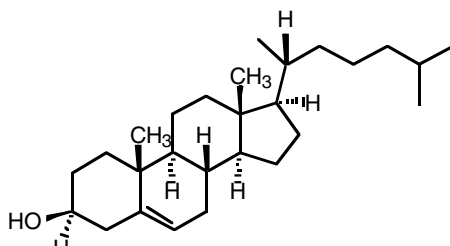
17.35. irudia. Alkohol batzuen izenak.

Fenolak, hidroxi-taldea eraztun aromatiko batekin lotuta duten konposatuak, alkohol-mota garrantzitsuak dira.

Tiolak alkoholen egitura berbera duten sufrezko konposatuak dira. Alkoholak bezala izendatzen dira, bukaeran “-ol” atzizkiaren ordez “-tiol” jarrita.



Alkoholak oso hedatuak daude naturan, industrian zein medikuntzan. Etanola adibidez, disolbatzaile eta, erregaien gehigarri bezala erabiltzen da eta edari alkoholdunetan agertzen da. Metanola, etanola baino askoz toxikoagoa den alkohola, gasolinari gehitzen zaio bertan egon zitekeen ura disolbatu eta motorrean kalteak sor ez ditzan; etorkizun hurbilean metanola ibilgailuentzako erregai berria izan daiteke. Etilenglikola eta glizerola urarekin nahaskorrak direnez eta irakite-puntu altua dutenez, ibilgailuen erradiadoreetan antiizoztaile bezala, hots, uraren izozketa ebitatzeko, erabiltzen dira. Glizerola edo glizerina kosmetikan erabiltzen da eta bai nitroglizerina leherkaria prestatzeko ere. Azkenik, kolesterola bihotzeko gaixotasunak sortzen dituen alkohol konplexua dugu.



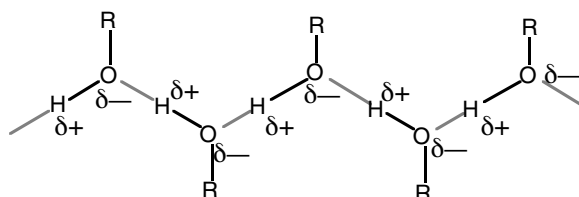
17.36. irudia. Kolesterola.

Alkoholaren irakite-puntuak pisu molekular antzeko alkano, alkeno eta haloalkanoenak baino altuagoak dira.

17.7. taula. Alkohol eta haloalkano batzuen irakite puntuak (°C).

Alkoholak		Haloalkanoak	
CH <sub>3</sub> —OH	64,5	CH <sub>3</sub> —Cl	-24
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —OH	78,3	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —Cl	12,5
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —OH	97	CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —Cl	47

Nahiz eta haloalkanoen C—halogeno lotura polarra izan eta, ondorioz, molekulen arteko dipolo-dipolo erakarpen indarrak sendo samarak izan, alkoholaren kasuan irakite-puntuak altuagoak dira, alkoholaren molekulak hidrogeno-loturaren bidez elkartuta baitaude. Izan ere, oxigenoaren elektronegativitatea hidrogenoarena baino handiagoa denez, hidroxiko (O—H) taldeko hidrogeno atomoan, karga partzial positiboa dago eta, beste molekula baten karga negatibo partziala duen oxigeno-atomo batekin lotura ahula eratzen da, hidrogeno-lotura edo hidrogeno-zubia izenekoa, alegia.

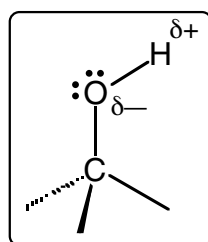


17.37. irudia. Hidrogeno-lotura alkoholetan.

Hidrogeno loturaren energia 5 kcal/mol-ekoa da, hots, lotura kobalente arruntaren 100 kcal/mol-ekoa baino askoz txikiagoa, baina haloalkanoen kasuan dauden dipolo-dipolo erakarpen-indarrak baino altuagoa. Irakitea eragiteko hidrogeno-lotura asko desegin edo apurtu behar direnez, alkoholaren irakite-puntua altua izaten da.

Hidrogeno-lotura dela eta, pisu molekular baxuko alkoholak uretan disolbagarriak dira. Katea luzatuz doan neurrian, hidroxiko-talde polarraren eragina gero eta txikiagoa da eta molekulak uraren antza baino hidrokarburoarena du, beraz disolbagarritasun txikiagoa eginez.

### 17.5.2. Alkoholaren erreakzioak.



17.38. irudia. Alkoholaren erreaktivitate gunea.

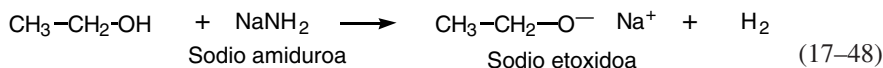
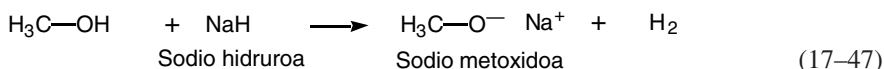
Alkoholen erreaktibitatea bi ezaugarri hauetan oinarritzen da:

a) O—H loturaren polaritatea dela eta, alkoholak Brønsted azidoak dira, protoi-emaile gisa jokatuz;

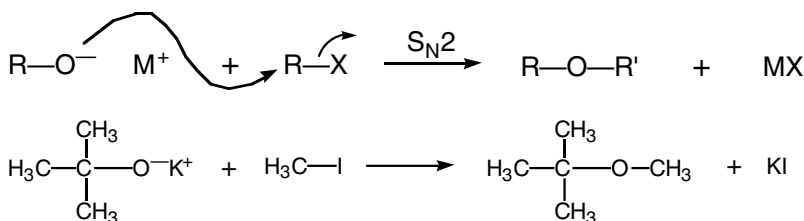
b) oxigeno-atomoaren gainean dauden konpartitu gabeko elektroi-bikoteak direla eta, alkoholak Lewis baseak eta nukleozaleak dira eta, beraz, elektroi horietaz baliatuz azidoekin azido-base erreakzioak edota elektroizaleen gainean adizioak eman ditzakete.

### 17.5.2.1. Alkoholak azido bezala.

Alkoholak azido ahulak dira, pKa 15 ingurukoa izanik. Hidruroak edo amiduroak base moduan erabiliz, protoia galtzen dute alkoxidoak emanez.



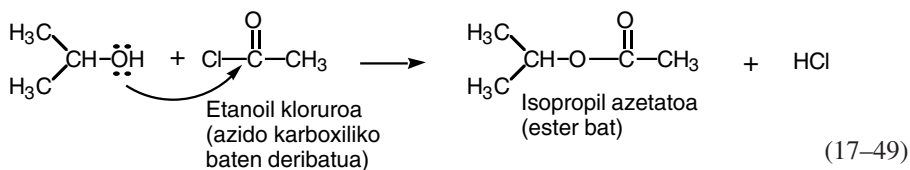
Alkoxidoak base eta nukleozale onak dira, eta horregatik oso erabilgarriak dira sintesi organikoan. Adibidez, Williamson izeneko sintesian haloalkanoekin S<sub>N</sub>2 erreakzioa ematen dute eterrak sortuz.



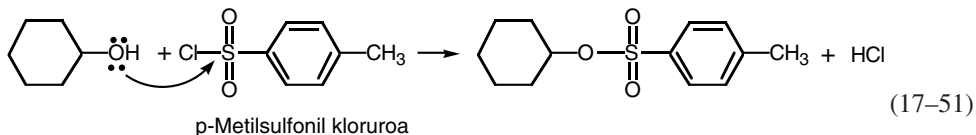
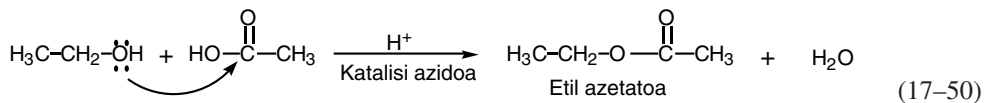
17.39. irudia. Alkoxidoak Williamson sintesian.

### 17.5.2.2. Alkoholak base/nukleozale bezala

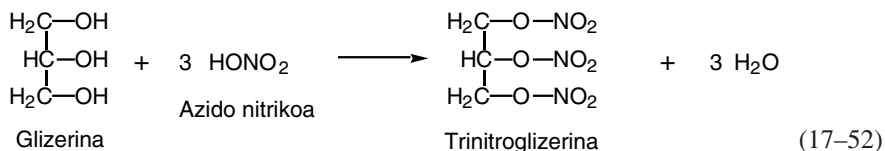
Alkoholen erreakzio garrantzitsuenetakoa *esterren eraketa* da. Bertan, alkoholak, nukleozale bezala jokatuz, azido karboxiliko bat edo beronen deribatua erasotzen du.



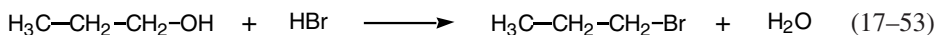




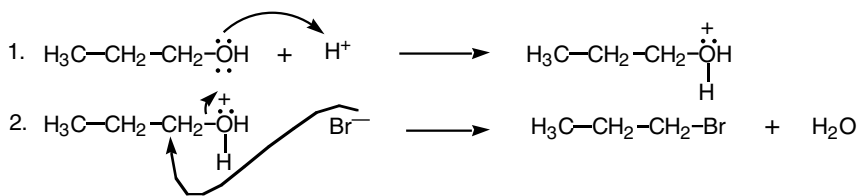
Azido ezorganikoekin ere eratzen dira esterrak, glizeril trinitratoa edo nitroglizerina kasu.



Alkoholien beste erreakzio interesgarria *haloalkanoen prestaketa* da,  $\text{R}-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{X}$ , 17.2.3 atalean aurkeztutako aldaketa hain zuzen. Gogoan izan alderantzizko erreakzioa ere, hots,  $\text{R}-\text{X} \rightarrow \text{R}-\text{OH}$ , haloalkanoetatik alkoholien prestaketa, jadanik aztertu dugula 17.2.2.1 atalean. Haloalkanoak prestatzeko alkoholien izaera basikoaz baliatzen gara eta azidoa erabiliz burutzen da erreakzioa.

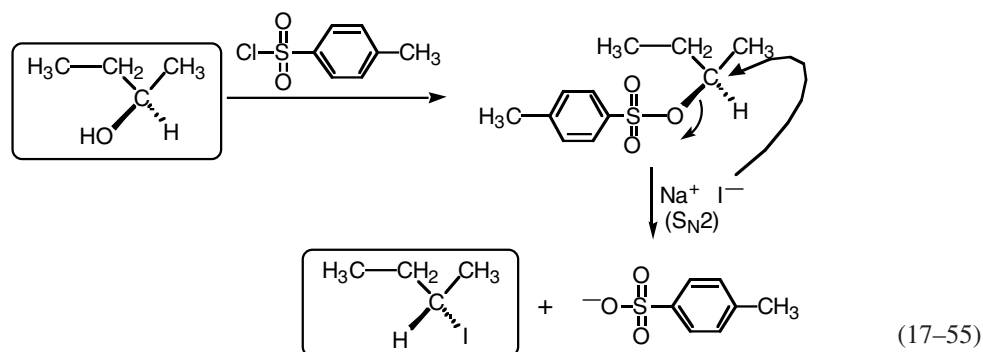
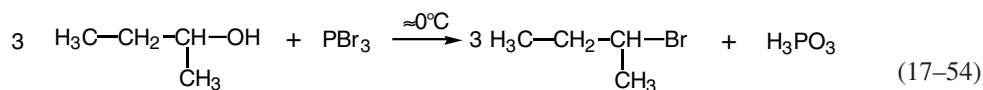


Ordezkapen-erreakzio bat da hau, hidroxitaldea halogeno batez ordezkatzen baita. Hala ere, ez da ordezkapen zuzena, hidroxitaldeak molekulatik alde egiteko ahalmen txikia duelako. Ingurune azidoan, ordea, hidroxitaldeko oxigenoaren izaera basikoa dela eta, inguruko azido baten protoi batekin elkartzen da, talde ateragarria hobe den  $-\text{OH}_2^+$  bihurtuz. Orduan, bigarren etapa batean, ordezkapen nukleozalea errazago gertatzen da.

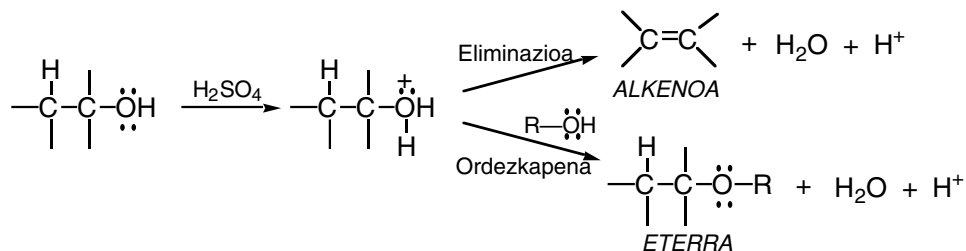


17.40. irudia. Alkoholak haloalkano bihurtzeko erreakzioaren mekanismoa

Aldaketa bera burutu daiteke fosforo haluro ( $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ) edo sulfonyl kloruroen bidez, beheko adibide hauetan ikusten den legez.

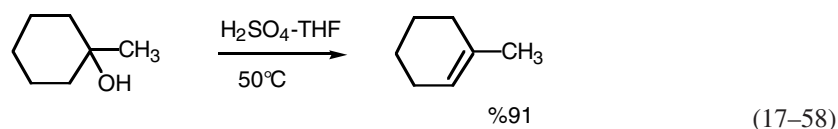
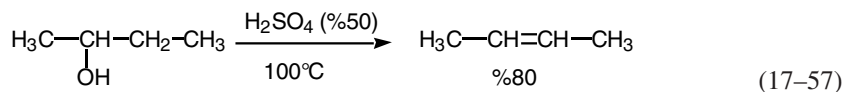
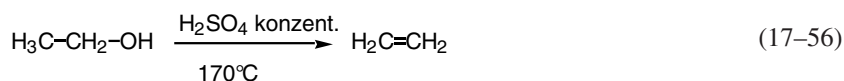


Aztertuko dugun alkoholen hirugarren erreazio adierazgarria *deshidratazioa* da. Alkohol bat azido sulfurikoz tratatzerakoan, lehenengo etapa batean protonatu egiten da, eta, ondoren, tenperaturaren arabera, alkenoak zein eterrak emateko *deshidratazioa* jasaten du.



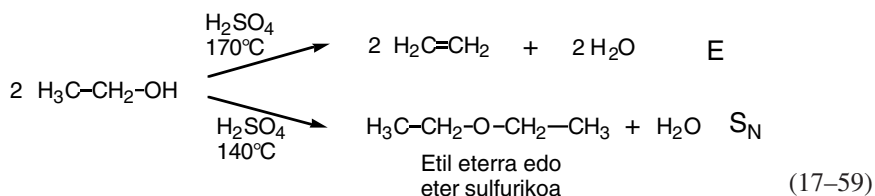
17.41. irudia. Alkoholen *deshidratazio*-erreakzioak.

Tenperatura altuak erabiltzen direnean eliminazioa, E, da erreakzio nagusia eta alkenoak eratzen dira.

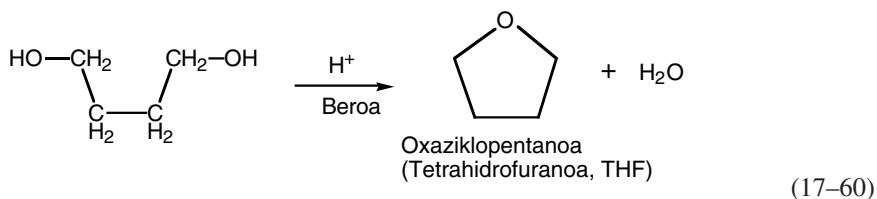


Ikusten denez, alkohol tertziarioek erreaktiboan dira, temperatura eta azidoaren kontzentrazio baxuagoak behar baitira. Alkohol primarioak alkenotara deshidratatzeko, aldiz, oso baldintza gogorak aplikatu behar dira. Erreaktibilitate honen arrazoiatariko bat, alkenoen egonkortasun erlatiboa da. Zenbat eta alkeno bat ordezkatuago izan, hau da, zenbat eta hidrogeno ez den talde gehiago egon lotura bikoitzeko karbonoetan, orduan gero eta egonkorragoa da alkeno hori. Eta, alkohol primario batetik alkeno monoordezkatua (edo ordezkatu gabekoa) lortzen den bitartean, alkohol tertziario batetik tri- edo tetraordezkatatuko alkenoa lor daitekeenez, azken prozesu hau lehengoa baino faboratuago dago eta alkohol tertziarioen deshidratazioa errazago gertatzen da.

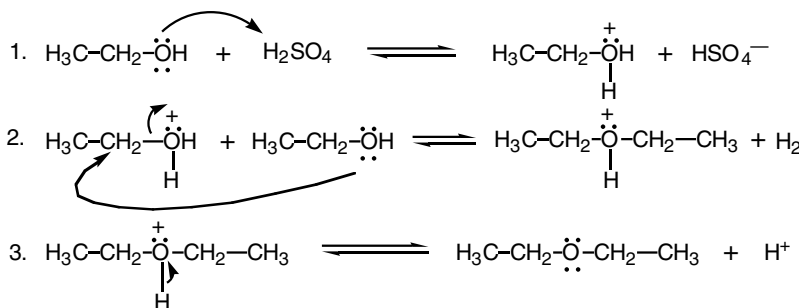
Alkoholaren demasia azido sulfurikoz tratatzen baldin bada, aurreko deshidrataziorako behar den temperatura baino temperatura baxuagoan, molekularterko deshidratazioa gertatzen da, eterrak emanez.



Beraz, eliminazioa gertatu beharrean, ordezkapen nukleozalea suertatzen da eta erreakzioa kondentsazio moduan ikus daiteke, bi alkohol molekula elkartzerakoan ur-molekula bat galtzen baita. Diol egokiak deshidratatzerakoan tetrahidrofurano bezalako eter ziklikoak eratzen dira.



Hona hemen deshidratazio honen mekanismoa.

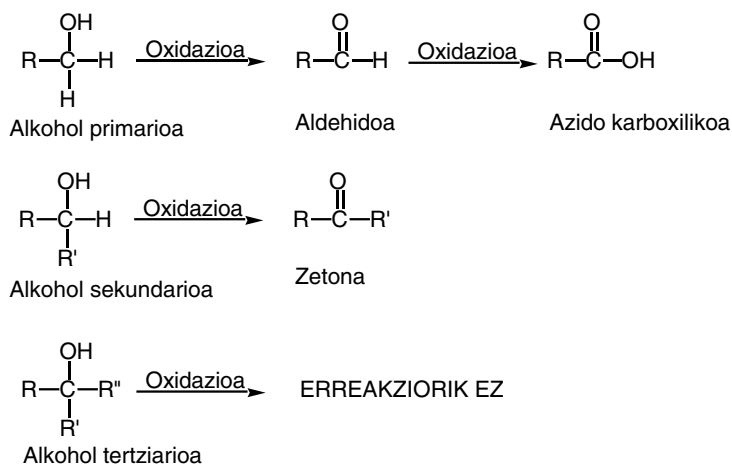


17.42. irudia. Alkoholaren molekularterko deshidratazioaren mekanismoa.

### 17.5.2.3. Alkoholen oxidazioa

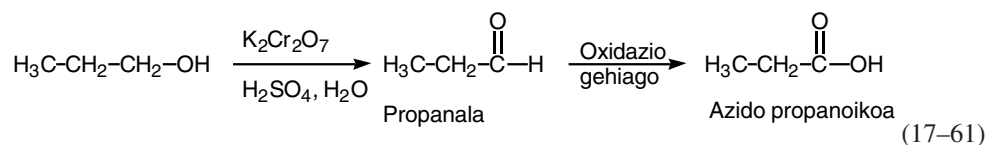
Kimika Ezorganikoan erredukzioa elektroiak bereganatzen direneko prozesua da eta oxidazioa elektroiak galtzen direneko prozesua. Kimika Organikoan, ordea, zaila izaten da atomo batek elektroiak irabazi ala galdu dituen jakitea. Horregatik, erredukzio organikoaren definizioa oxigenoaren edukiera txikiagoa edo hidrogenoaren edukiera handiagoa egiten deneko erreakzioa da, eta oxidazioa, aldiz, oxigenoaren edukiera handiagoa eta hidrogenoarena txikiagoa gertatzen deneko prozesua da.

Alkoholen oxidazioak konposatu karbonilikoak sortzen ditu. Alkohol primarioek aldehidoak edo azido karboxilikoak ematen dituzte, alkohol sekundarioek zetonak eta alkohol tertziarioek ez dute oxidatzaile gehienekin erreakziorik ematen.

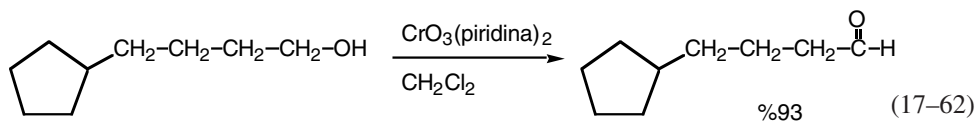


17.43. irudia. Alkohol desberdinen oxidazio-produktuak.

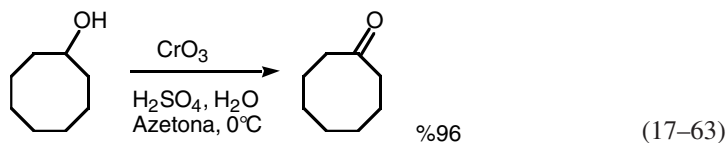
Oxidatzaile erabilienak Mn(VII) eta Cr(VI) duten konposatuak dira, hau da,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  eta  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , besteak beste.



Erreakzio honen baldintzen menpean, oxidatzaileak aldehidoa gehiago oxidatzen du, azidoa eman arte. Bigarren oxidazio hau ekidin nahi izanez gero, urik gabeko erreaktiboak erabil daitezke, piridinio klorokromatoa (PCC) edo  $\text{CrO}_3$  eta piridinaren arteko konplexua diklorometanotan, adibidez.

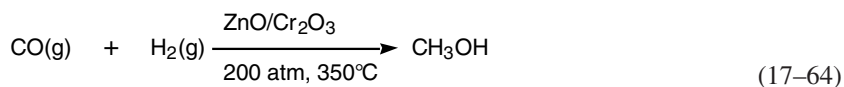


Azido sulfuriko urtsuan egindako kromo trioxidoaren ( $\text{CrO}_3$ ) disoluzioari Jones erreaktiboa deitzen zaio.

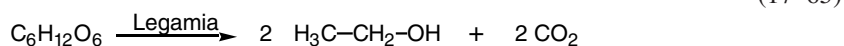


### 17.5.3. Alkoholentzako lortzeko bideak

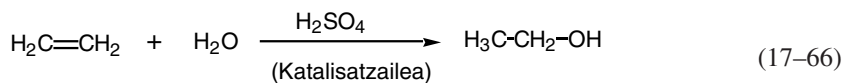
Metanola ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) egurraren distilazioaren bitartez lor daitekeen arren, kopuru gehiena karbono monoxido ( $\text{CO}$ ) eta hidrogenoaren arteko erreakzioz prestatzen da.



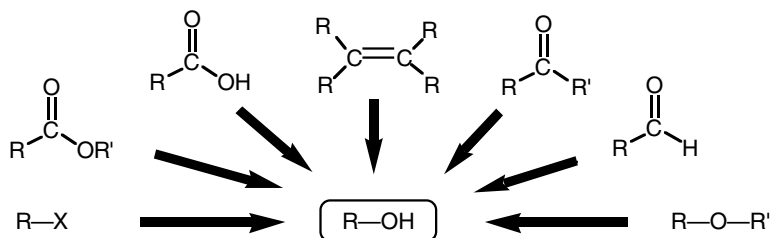
Etanola ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) lortzeko bide zaharrena fruituen azukreen fermentazioa da.



Hala ere, gaur egun etanol gehiena petroliotik ateratako etenoaren hidratazioz lortzen da.

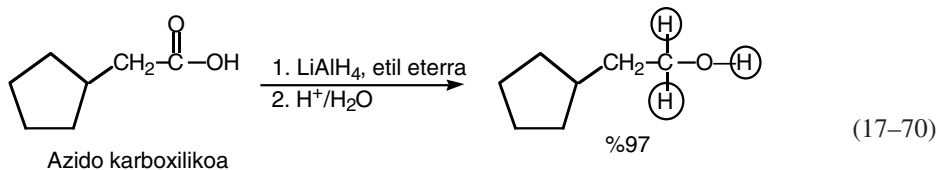
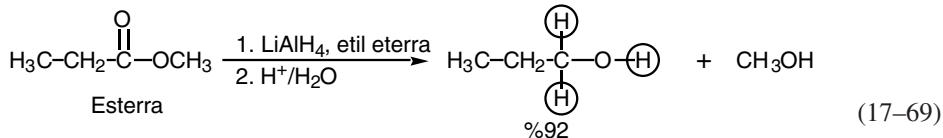
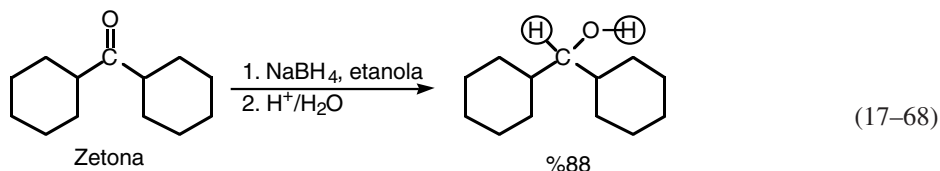
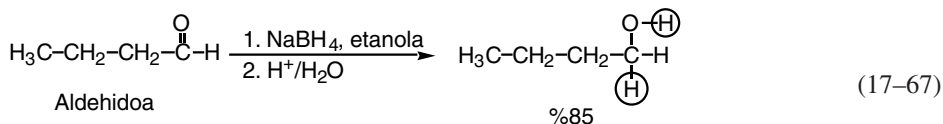


Azken metodo hau,  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$  *alkenoen hidratazioa* (zuzena ala hidroborazioaren bidezkoa) alegia, alkoholak prestatzeko erabilienetariko bat da (17.3.2.1 atala). Bai eta *alkenoen hidroxilazioa* (17.3.2.1 atala) eta  $\text{R}-\text{X}$  *haloalkanoen ordezkapen* nukleozalea ere (17.2.2.1 atala). Dena den, alkoholentzako garrantzia Kimika Organikoan hain handia izanik, konposatu-mota desberdin askotatik prestatu daitezke.

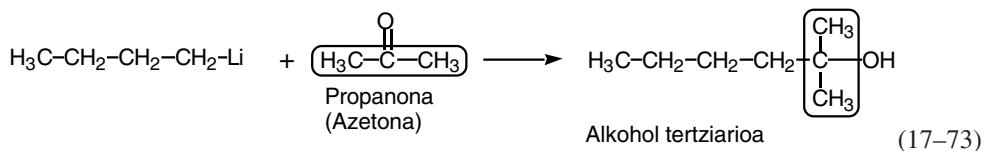
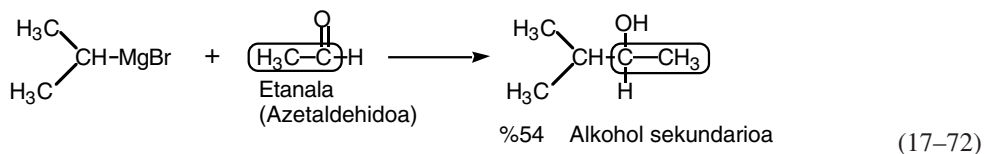
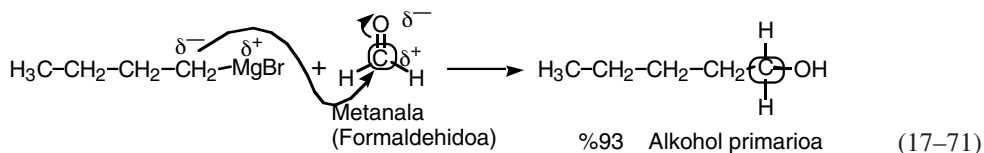


17.44. irudia. Alkoholoren prestabideak.

*Konposatu karbonilikoaren erredukzioa* alkoholoren lorbidetara garrantzitsua da laborategi-mailan. Aldehido, zetona, ester edo azido karboxiliko bezalako konposatu karbonilikoak erreduzitzeko gehien erabiltzen diren errektiboak sodio borohidruoa ( $\text{NaBH}_4$ ) eta litio eta aluminio hidruoa ( $\text{LiAlH}_4$ ) dira, biak hidruo nukleozalearen ( $\text{H}^-$ ) emaileak. Jatorrizko konposatu karbonilikoaren egituraren arabera, alkohol primarioak ala sekundarioak lortzen dira.



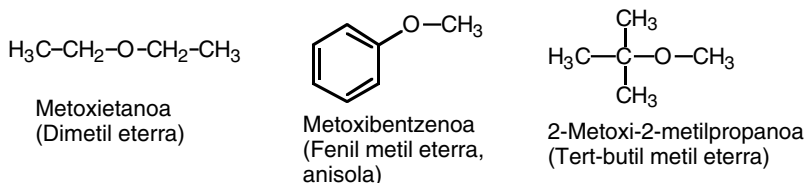
Hidruoak erabili beharrean karbono nukleozalea duten konposatu organometalikoak (17.2.3 atala) erabiliz ere, alkoholak lortzen dira konposatu karbonilikoetatik.



### 17.5.4. Eterren nomenklatura eta propietate fisikoak

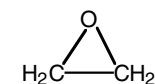
Eterrak R—O—R' egitura orokorra duten konposatuak dira, R (edo R') talde organikoa alkil, aril (aromatikoa) edo binil izan daitekeelarik. Eterrek uraren geometriaren antzekoa dute, R—O—R' loturaren angelua tetrahedroari dagokiona izanik (CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>3</sub> eterrean 112°).

IUPACen arautegiaren arabera, eterrek *alkoxi*alkano bezala izendatzen dira. Odezkatzaile txikiena alkoxi taldearen parte da, eta handienak izenaren erroa erabakitzen du. Hala ere, oso erabiliak diren izen arruntak osatzeko, zati organiko biak “-il” atzizkia dutela eta ordena alfabetikoan jartzen dira, eta gero “eter” hitza gehitzen da.



17.45. irudia. Eter batzuen egiturak eta izenak.

Eter ziklikoak zikloalkano-mota bat dira, non karbono bat edo gehiago heteroatomo batez, oxigenoaz kasu honetan, ordezkaturik izan den. Gisa honetako konposatu ziklikoak heterozikloak deitzen dira. Eter ziklikoak oxazikloalkano moduan izendatzen dira, “oxa-” aurrizkiak zikloan karbono baten ordez oxigeno baten presentzia adierazten duelarik.



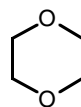
Oxaziklopropanoa  
(Oxiranoa, etilen oxidoa)



Oxaziklobutanoa



Oxaziklopentanoa  
(Tetrahidrofuranoa, THF)



1,4-Dioxaziklohexanoa  
(1,4-Dioxanoa)

17.46. irudia. Eter zikliko batzuen egiturak eta izenak.

Eterren garrantziari dagokionez, etoxietanoa anestesiko gisa oso erabilia izan dela esan daiteke. Gaur egun, ordea, bere toxikotasuna dela eta, beste eter bat, 1-metoxipropanoa, erabiltzen da ordezeko moduan. Metil eterra giro-temperaturaren gasa izanik, aerosoletan bultzatzaile bezala erabili da. Dena den, eterren erabilpen nagusia erreakzio organikoetarako disolbatzaile izatea da, kimikoki geldo samar direlako.

Eterren egituran oxigeno-atomo elektronegatibo egoteak eta R-O-R' lotura angelua  $109^\circ$  inguru izateak, polaritatea ematen diete molekula hauetara. Horregatik, eterren irakite-puntuak antzeko alkanoenak baino pixka bat altuagoak dira. Hala ere, bere buruarekiko hidrogeno loturen eraketa ezinezkoa denez gero, irakite-puntuak alkohol isomeroenak baino baxuagoak dira.

17.8. taula. Eter, alkohol eta alkano batzuen irakite puntuak ( $^\circ\text{C}$ ).

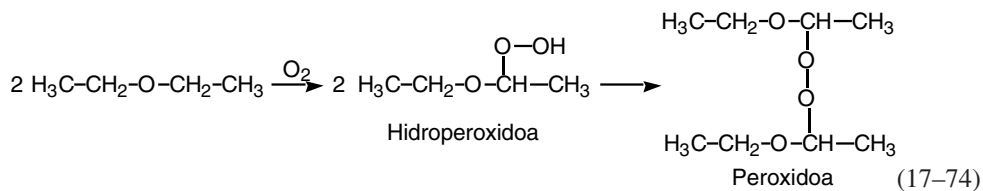
Eterrak		Alkoholak		Alkanoak	
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	-25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78,3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$	11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	97	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-0,5
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	34,5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	117	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36

Eter txikiak uretan disolbagarriak dira baina hidrokarburo-zatia handia egiten den neurrian, eterren disolbagarritasuna txikia egiten da, eta metoximetanoa erabat disolbatzen den bitartean, etoxietanoaren %10a besterik ez da disolbatzen.

### 17.5.5. Eterren erreakzioak.

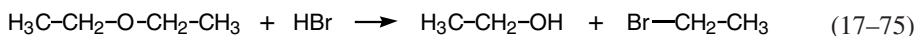
Eterrak, eter zikliko tentsiodunak salbu, oso geldoak dira erreaktibo kimiko gehienetan. Horregatik, hain zuzen, erreakzioak burutzeko disolbatzaile gisa erabiltzen dira. Eterrek ez dute aldaketarik pairatzen halogeno, azido ez oso sendo, base edo nukleozaleen aurrean jarrita. Hala ere, bi erreakzio aipatu behar dira. Alde batetik, airean dagoen oxigenoarekin erreakzio erradikalario bat ematen dute, oso leherkorrak diren hidroperoxidoak eta peroxidoak sortzeko.



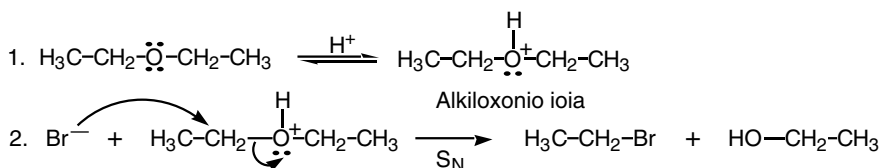


Hori dela eta, airean egondako eterren laginak kontu handiz maneiatu behar dira.

Beste aldetik, eterren erreakzio erabilgarri bat azido sendoek eragiten duten apurketa da.

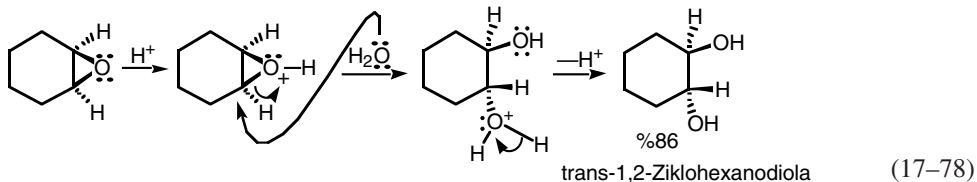
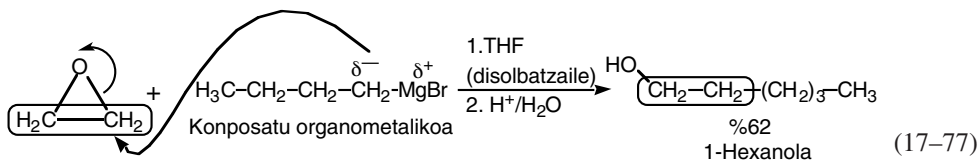
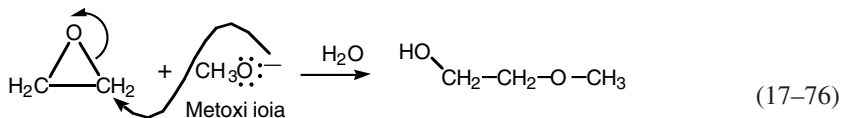


Erreakzio honen mekanismoaren lehenengo etapan, eterraren oxigenoa protonatu egiten da, alkiloxonio izeneko ioia sortuz. Ondoren, haluroaren eraso nukleozalea gertatzen da.



17.47. irudia. Eter eta hidrogeno haluroen arteko erreakzioaren mekanismoa.

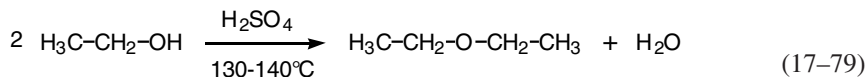
Eter zikliko gehienen portaera kimikoa eta eter azikliko edo irekiena berbera da, hots, geldotasuna nagusi da. Hala ere, oxaziklopropanoek edo epoxidoek nukleozaleen aurrean jarrita, eraztunaren irekiera suposatzen duten erreakzio sorta bat pairatzen dute. Nukleozaleak ahulak direnean, ura kasu, azidoek katalisatzen dute irekiera hau.



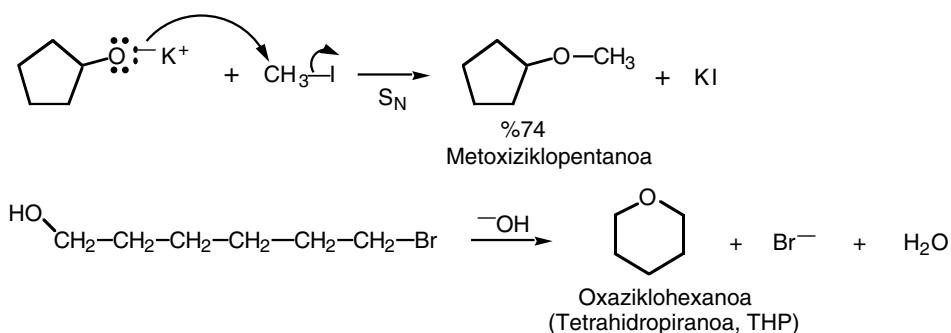
Erreaktibilitate berezi honen arrazoia, hiru kidetako eraztunean dagoen tentsioa da, oxigenoa eta karbonoen  $sp^3$  hibridazioei dagozkien  $109^\circ$ ko lotura-angeluen orde, askoz txikiagoak diren  $60^\circ$ ko angeluak baitaude, 17.1.1. atalean ikusitako ziklopropanoaren antzera.

### 17.5.6. Eterren lorbidet

Industria-mailan etoxietanoa edo dietil eterra etanolaren deshidratazioz prestatzen da, azido sulfurikoak katalisatuta (17.5.2.2 atala).

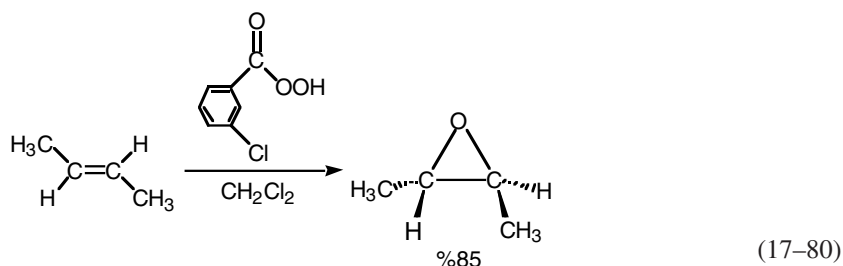


Metodo hau egokia da batez ere ester simetrikoak prestatzeko, baina laborategian eter konplexuagoak egiteko Williamson izeneko sintesia erabiltzen da (17.5.2.1). Alkoxido eta haloalkano batek,  $S_N2$  motatako erreakzioaren bidez, eterra sortzen dute. Sintesi hau eter ziklikoak prestatzeko ere erabilgarria da, haloalkohol egokia base batez tratatuz, molekula barneko ziklazioa gertatzen baita.



17.48. irudia. Eterren Williamson sintesia.

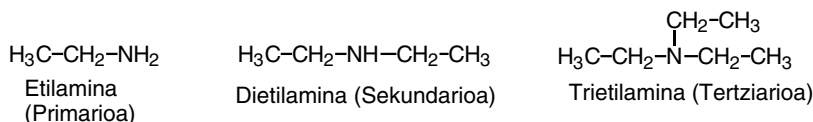
Oxaziklopropanoak prestatzeko bide garrantzitsuena alkenoen oxidazioa da. Horretarako, azido m-kloroperbentzoiko bezalako azido perazidoak erabiltzen dira.



## 17.6. AMINAK

### 17.6.1. Aminen nomenklatura eta propietate fisikoak

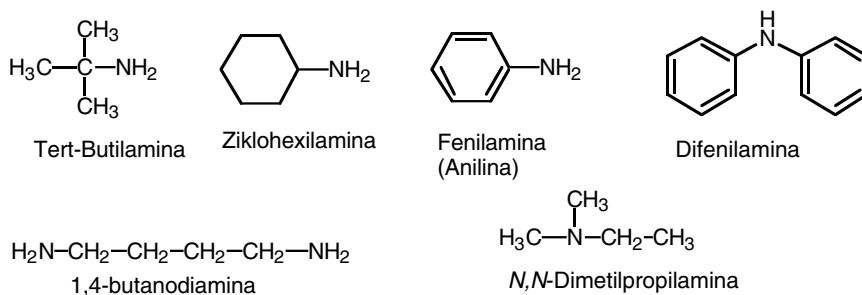
Aminak ( $R_3N$ ) amoniakoaren deribatu organikoak dira eta amina primario, sekundario eta tertziario bezala sailkatzen dira, nitrogenoarekin loturiko talde organikoen kopuruaren arabera. Kontuan izan “primario”, “sekundario” eta “tertziario” hitz-mugen erabilpena hemen eta alkohol edo haloalkanoen kasuan desberdina dela: alkohol edo haloalkanoetan alkil taldeko lehenengo karbonoaren ordezkapena adierazten den bitartean, aminen kasuan nitrogenoaren ordezkapen-graduaz ari gara.



17.49. irudia. Amina primario, sekundario eta tertziarioa.

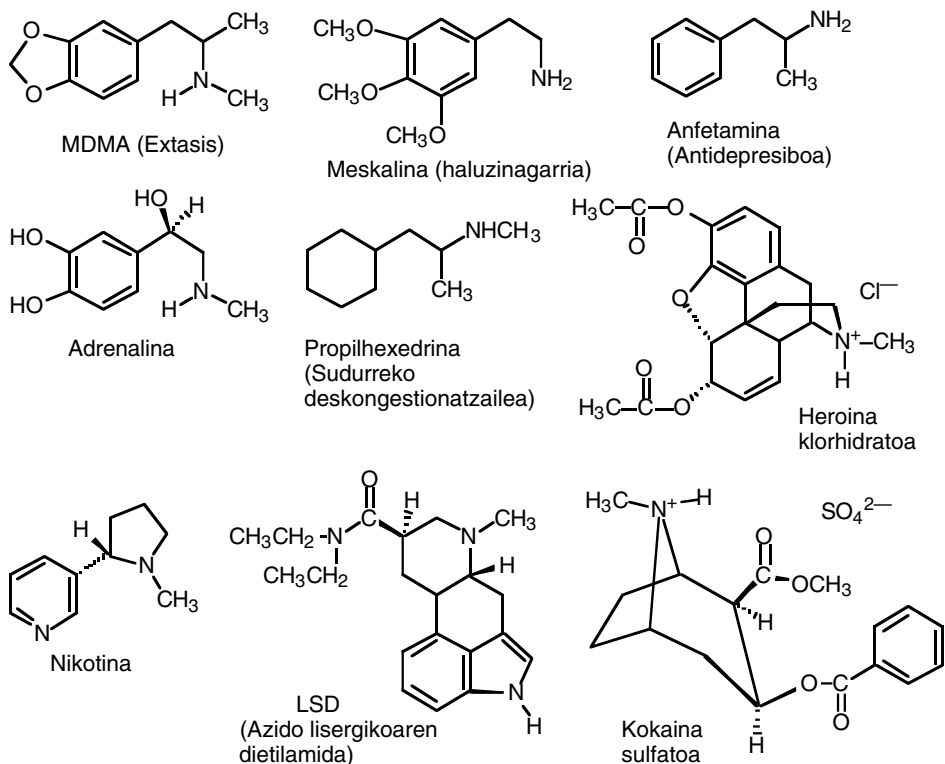
Amoniakoaren antzera, aminen egitura tetrahedrikoa da, nitrogenoa erdian, hiru erpinetan ordezkatzailak eta laugarrenean konpartitu gabeko elektro-bikotea izanik. Elektro-bikote hori kontutan hartzen ez badugu, aminen geometria piramidala dugu. Edozein kasuan,  $sp^3$  hibridazioari dagozkion lotura-angeluak aurkitzen dira aminetan.

IUPACen arabera, alkil edo aril taldearen izenari “-amina” atzizkia gehituz izendatzen dira aminak. Amina sekundario edo tertziarioek ordezkatzailak berdinak badituzte, di- edo tri- aurrizkiak erabiltzen dira. Aldiz, ordezkatzailak desberdinak dituztenean, amina primario baten deribatu bezala izendatzen dira, alkil talde handiena oinarritzat hartuta.



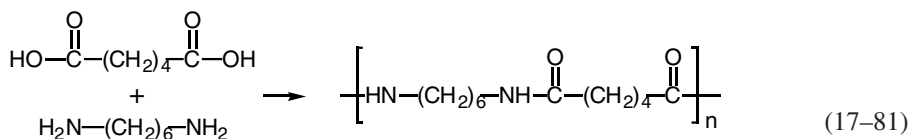
17.50. irudia. Amina batzuen egiturak eta izenak.

Amina ( $R-NH_2$ ,  $R-NH-R'$  edo  $R_3N$ ) funtzio-taldea duten konposatuak oso hedatuak daude naturan, azido nukleiko, aminoazido, peptido, proteina edo alkaloide bezalako funtsezko konposatuetan aurkitzen baitira. Amina askok, natural zein sintetiko, aktibitate fisiologiko sendoa dute, sistema nerbiooso zentrolean, batez ere.



17.51. irudia. Amina interesgarri batzuk.

Medikuntzan edo biokimikan duten interesa aparte, aminek industrian ere erabilpen ugari aurkitu dute. 1,6-Hexanodiamina, adibidez, Nylon izeneko poliamida prestatzeko osagai bat da. Amina hau azido hexanodioikoarekin batera kopolimerizatuz gero, Nylon ehuna egiteko zuntza lortzen da.



Honetaz gainera, antioxidatzaile, karruskapenaren aurkako gaiak edota intsektikariak, belarrilkariak, botikak, xaboiak, koloratzaileak, kosmetikako produktuak eta argazkilaritzako errebelatzaileak prestatzeko lehengaiak dira aminak.

Amina primario eta sekundarioek hidrogeno-loturak eratzen dituztenez, alkanoez baino irakite-puntu altuagoak dituzte, baina alkoholenak baino pixka bat baxuagoak, aminek sortzen dituzten hidrogeno-loturak ahulagoak baitira. Amina tertziarioek, berriz ezin dute hidrogeno-loturarik sortu, nitrogenoan hidrogenorik

ez dagoelako. Horregatik, amina tertziarioen irakite-puntuak pisu molekular antzeko amina primario edo sekundarioenak baino baxuagoak dira.

17.9. taula. Amina eta alkohol batzuen irakite puntuak (°C).

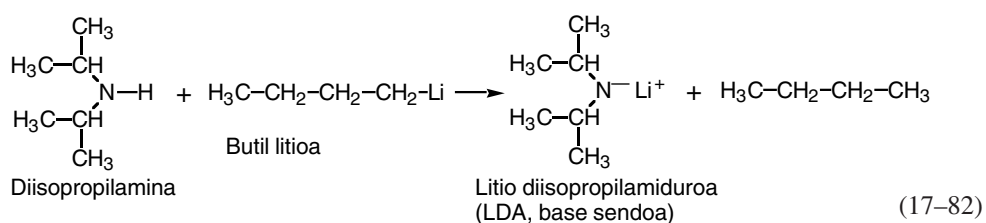
Aminak		Alkoholak	
NH <sub>3</sub>	-33,4	H <sub>2</sub> O	100
CH <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>	-6,3	CH <sub>3</sub> —OH	65
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	16,6	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> —OH	78,3
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	47,8	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> —OH	97
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	7,5		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	2,9		

Amina txikiak, bost karbono baino gutxiago dituztenak, uretan disolagarriak dira baina tamainua handitzerakoan disolbaezin bihurtzen dira. Azkenik, propietate fisikoen artean aipagarria da pisu molekular txikiko aminen usain ezatsegina. Izan ere, hala adierazten dute izen arrunt batzuk, 1,4-butanodiamina adibidez, putreszina ere deitzen baita.

### 17.6.2. Aminen erreakzioak

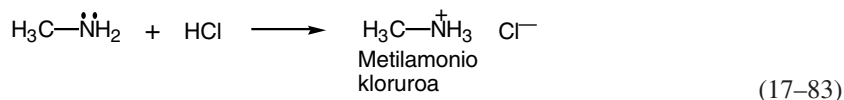
Neurri handi batean aminen kimika alkoholena bezalakoa da. Adibidez, aminak, nitrogenoaren gainean dagoen elektro-bikotea dela eta, basikoak dira eta ordezkapen-erreakzioetan nukleozale bezala joka dezakete. Bestaldetik, amina primarioek eta sekundarioek azido gisako portaera erakuts dezakete, nitrogenoarekin loturiko hidrogenoak azido samar direlako, hidroxiki taldekoaren antzera. Hala ere, badaude alkoholekiko desberdintasun batzuk: amina primarioak eta sekundarioak ez dira alkoholak bezain azido sendoak eta, aldiz, basikoagoak eta nukleozale sendoagoak dira.

Aminen *azidotasuna*, antzeko alkoholena baino 20 aldiz txikiagoa da, eta ondorioz, alkil litio bezalako base sendoak behar dira desprotonazioa lortu ahal izateko.



Bestalde, aminak alkoholak baino basikoagoak dira, alkoxidoak (RO<sup>-</sup>) baino ahulagoak izan arren. Amina aromatikoak, anilina kasu, nitrogenoaren gaineko

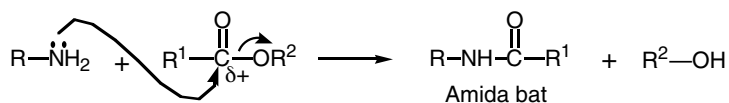
elektroi-bikotea eraztun aromatikoan zehar deslektuzen denez gero, amoniakoa baino base ahulagoak dira. Alkil aminak, ordea, amoniakoa baino base pixka bat sendoagoak dira. Edonola ere, aminen basikotasuna dela eta, azidoekin erreakzioa ematen dute amonio gatzak sortuz.



Basikoak izateaz aparte, aminak *nukleozaleak* dira. Honela, elektroizale diren konposatu desberdinekin erreakzionatzen dute:

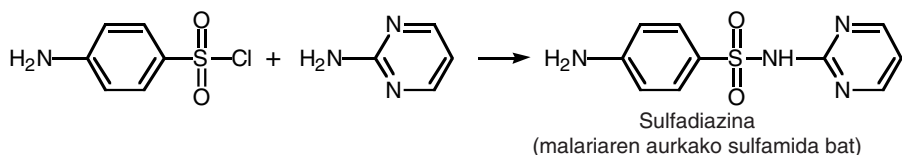
- a) azidoen deribatuekin, azilazio izeneko erreakzioaren bidez,
- b) aldehido eta zetonekin,
- c) haloalkanoekin.

a) Azido deribatuekin erreakzionatzerakoan amidak sortzen dituzte.



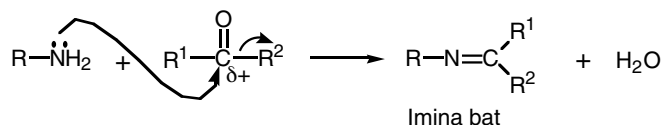
17.52. irudia. Amina eta azido karboxilikoaren arteko erreakzioa.

Azido sulfoniko baten deribatu batetik abiatzerakoan eragin antibakterianoa duten sulfonamidak edo sulfamidak lortzen dira.



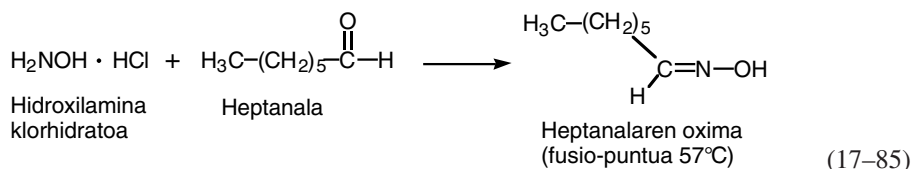
(17-84)

b) Konposatu karbonilikoekin, iminak eratzen dira.



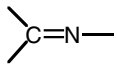
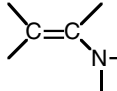
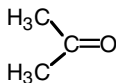
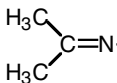
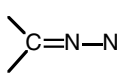
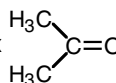
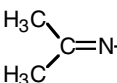
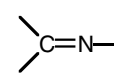
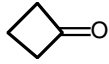
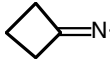
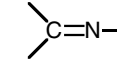
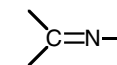
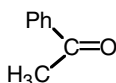
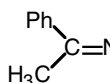
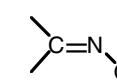
17.53. irudia. Amina eta konposatu karbonilikoaren arteko erreakzioa.

Erreakzio mota hau kondentsazioa da, bi molekula elkartzerakoan ura galdu egiten baita. Amina-deribatu batzuk aldehido eta zetonekin kondentsatuz, fusio-puntu zehatza duten iminak ematen dituzte. Hidroxilamina ( $\text{H}_2\text{NOH}$ ) adibidez, aldehidoekin kondentsatzen da oximak izeneko konposatuak emateko.

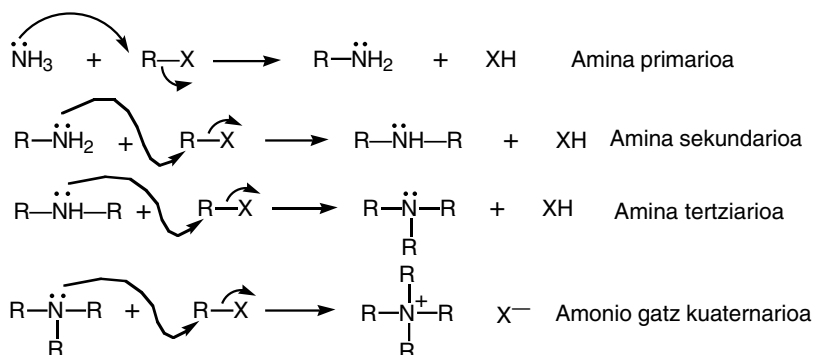


Antzeko deribatuak sortzeko beste amina-deribatu batzuk, hidrazina, fenilhidrazina eta semikarbazida dira eta ondorengo taulan agertzen diren produktuak ematen dituzte.

17.10. taula. Konposatu karbonilikoaren eta amina edo amina-deribatuen arteko erreakzioak.

Konposatu karbonilikoa	Amina edo deribatua	Emaitza	Produktu-mota
$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{RNH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}-\text{R}$	 IMINA
$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{R}_2\text{NH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NR}_2$	 ENAMINA
	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ Hidrazina		 HIDRAZONA
$2 \times$ 	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$		 AZINA
	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{Ph}$ Fenilhidrazina		 FENILHIDRAZONA
$\text{PhCHO}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CONH}_2$ Semikarbazida	$\text{PhCH}=\text{N}-\text{NHCONH}_2$	 FENILHIDRAZONA
	$\text{NH}_2\text{OH}$ Hidroxilamina	 (Anti)	 OXIMA

c) Aminek haloalkanoekin erreakzionatzen dutenean alkilamonio gatzak eratzen dira.



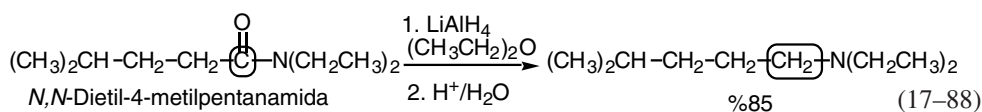
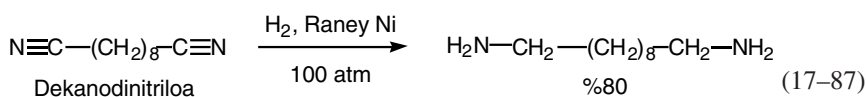
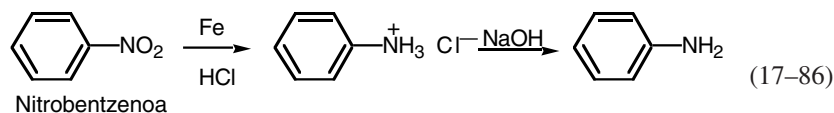
17.54. irudia. Amina eta haloalkanoen arteko erreakzioa.

Alkilazio-erreakzio hau behin eta berriro errepikatzen da, beti ere tetraalkilamonio gatzeta edo amonio gatz kuarternarioa emateko.

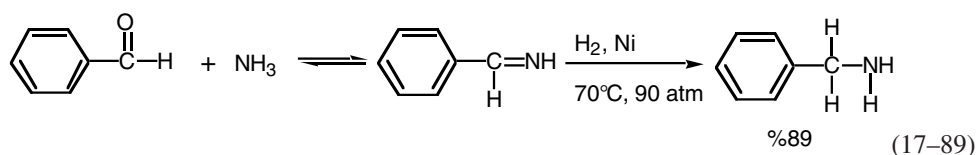
### 17.6.3. Aminen lorbideak

Goian aipaturiko *alkilazio* erreakzioa ez da egokia, amina primarioak, sekundarioak edo tertziarioak lortzeko, erreakzioa aurrerago, hots, tetraalkilamonio gatzeta emateko, joaten delako. Horregatik, aminak prestatzeko beste metodo batzuk erabiltzen dira.

Alde batetik, nitrogenoa duten nitro ( $-\text{NO}_2$ ), nitrilo ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) edo amida ( $-\text{CO}-\text{NR}_2$ ) bezalako taldeen *erredukzioz* lor daitezke aminak.

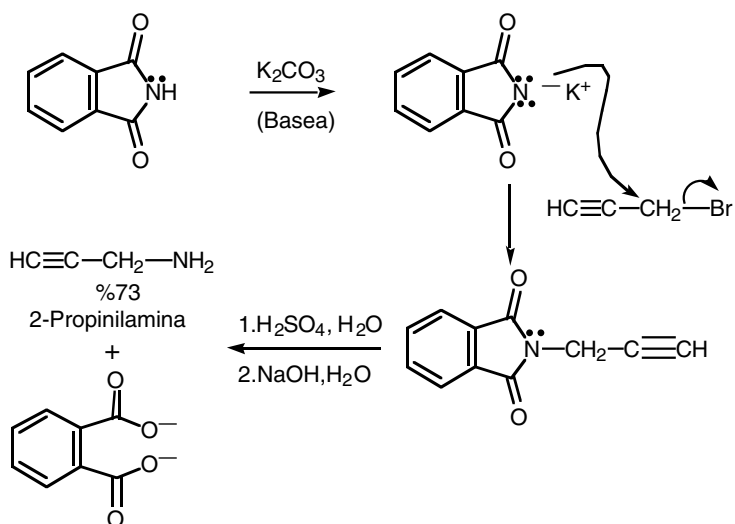


*Aminazio erreduktiboaz* aminak lortzen dira ere. Metodo honetan, lehenengoz aldehido edo zetona batekin kondentsazioa, eta gero lortutako iminaren erredukzioa burutzen dira.





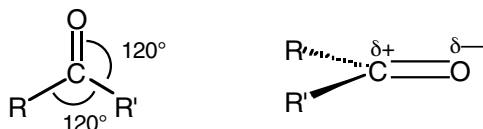
Aminen prestakuntzarako erredukzioaz baliatzen ez den bide eraginkorra *Gabriel* izeneko sintesia da. Prozedura honetan, azido 1,2-benzenodikarboxilikoaren imida base batekin desprotonatu eta gero, haloalkano egokiarekin alkilatzen da. Horrela lortutako deribatua, hidrazina edo azidoaren laguntzaz amina primario bihurtzen da.



## 17.7. ALDEHIDOAK ETA ZETONAK

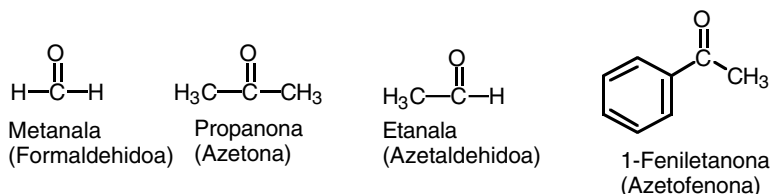
### 17.7.1. Nomenklatura, propietate fisikoak eta garrantzia

Aldehidoek eta zetonek C=O karbonilo-taldea duten konposatu batzuk dira. Funtzio-talde hori beste konposatu organikoetan (azido karboxilikoak, esterrak, amidak, eta abar) agertzen bada ere, atal honetan aldehido eta zetona konposatu karbonilikoak besterik ez ditugu aztertuko. Gainerako guztiak 17.8 atalean landuko dira. Karbonilo funtzio-taldea lotura bikoitzaren bidez elkarturiko karbono eta oxigeno-atomo multzoa da. 14.6.1 Atalean erakutsi den bezala, bi atomoen hibridazioa  $sp^2$  da eta lotura bikoitzeko bat  $\sigma$  eta besta  $\pi$  dira. Horren ondorioz, karboniloaren karbonoarekin loturiko atomoak plano berean daude, hots, egitura launak dira eta lotura-angeluak  $120^\circ$  ingurukoak. Gainera, oxigenoaren elektronegativitatea karbonoarena baino altuagoa denez, lotura bikoitz hori polarizatuta dago, karbonoan karga partzial positiboa eta, aldiz, oxigenoan karga partzial negatiboa egonik.



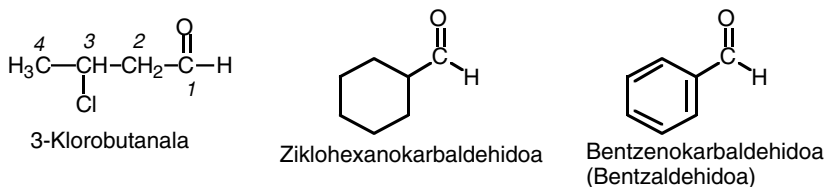
17.55. irudia. Karbonilo funtzio-taldearen egitura eta polarizazioa.

Karbonilo taldearekin loturiko gainerako bi taldeak katea karbonodunak badira, konposatua zetona dela esaten da, ordea, bi taldeetako bat hidrogenoa eta bestea katea karbonoduna bada, konposatu hori aldehido bat da.



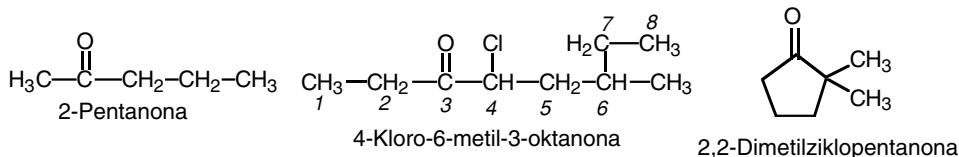
17.56. irudia. Aldehido eta zetona batzuk.

IUPACen nomenklaturaren arabera, aldehidoak alkanal dira, hots, alkanoen “-o” bukaera “-al” bilakatzen da. Alkanal moduan izendatzea ezinezkoa denean, “-karbaldehido” atzikia erabiltzen da. Ordezkatzaileen posizioa adierazteko, katea karboniloaren karbonotik hasten da zenbakitzen.



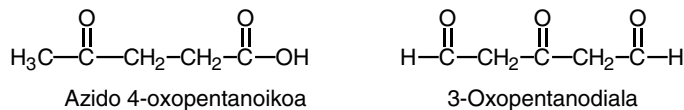
17.57. irudia. Aldehido batzuen izenak.

Zetonak alkanonak dira, IUPACen arabera, alkanoen “-o” bukaera “-ona” bihurturik. Behar denean, karboniloaren posizioa katean zenbaki baten bidez adierazten da. Zenbaketa karbono karbonilikotik hurbilen dagoen kateko muturretik hasten da eta katea nagusia karboniloa duen katearik luzeena da. Aldehidoek ez bezala, zetonek eraztun baten parte har dezakete zikloalkanonak sortuz. Kasu honetan, 17.58. irudian ikusten den bezala, karboniloaren karbonoari 1 zenbakia egokitzen zaio.



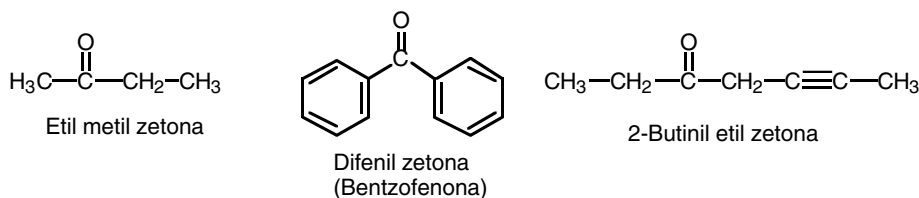
17.58. irudia. Zetona batzuen izenak.

Beste funtzio-talde batekin batera dagoenean, zetonaen karboniloa "-oxo" aurrizkia erabiliz adierazten da.



17.59. irudia. Zetona polifuntzional batzuen izendapena.

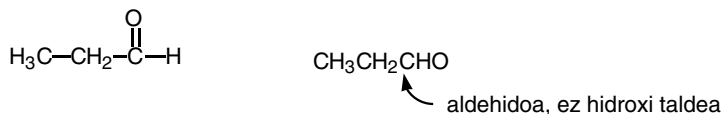
Zetona izendatzeko metodo erradikofuntzionala ere onartuta dago. Horren arabera, karboniloan dauden taldeen izenak eta gero "zetona" hitza erabiltzen dira, eterren antzera.



17.60. irudia. Zetona batzuen nomenklatura erradikofuntzionala.

Aldehido eta zetona simple batzuk, ordea, IUPACek onartutako izen arruntak (formaldehidoa, azetaldehidoak, benzofenona, eta abar) badituzte, goiko irudietan parentesi tartean adierazitakoak, hain zuzen.

Ohartu aldehidoen formula kondentsatua R—CHO dela eta ez R—COH, alkoholen hidroxiki taldearekin ez nahastearren.



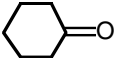
17.61. irudia. Propanalaren formula garatua eta kondentsatua.

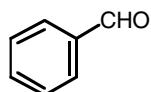
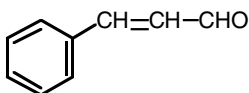
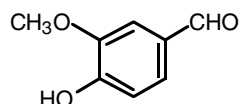
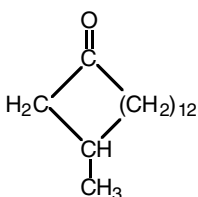
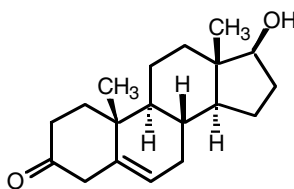
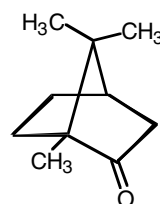
Lehen aipaturiko karbonilo-taldearen polarizazioa dela eta, aldehido eta zetona irakite puntuak antzeko alkanoenak baino altuagoak dira, 17.11. taulan ikus daitekeen bezala.

Arrazoi berberetatik, tamainu txikiko konposatu karbonilikoak uretan erabat disolbatzen dira. Katea hidrokarbonoduna, hidrofoboa, handia egiten den neurrian, disolbagarritasuna uretan txikiagoa egiten da, alkohol edo eterren kasuan gertatzen den bezala.

Zetona eta aldehidoak oso garrantzitsuak dira naturan zein industrian. Naturan dauden aldehido eta zetona asko jangaiari usain eta lurrinen erantzule dira, 17.62. irudian agertzen diren hauetako batzuk kasu.

## 17.11. taula. Aldehido eta zetona batzuen irakite puntuak (°C).

Aldehidoak		Zetonak	
H-CHO	- 21	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	56
CH <sub>3</sub> -CHO	21	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	80
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	49	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	102
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	76	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	102
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	102		156

Bentzaldehidoa  
(Almendra)Zinamaldehidoa  
(Cinnamon, kanela)Bainilina  
(Bainila)Muskone edo musketa  
(Perfumegintzan erabilia;  
guruin musketadunetik lortua)Testosterona  
(Gizonezkoen  
hormona sexuala)Kanforra  
(Kanfor izeneko  
zuhaitzetatik lortua)

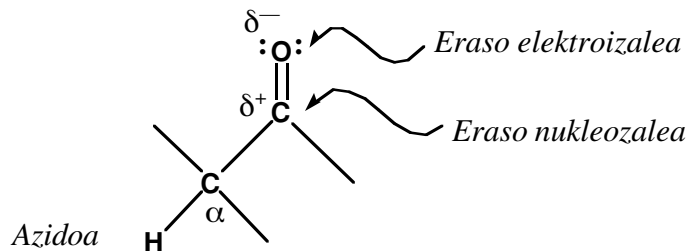
## 17.62. irudia. Aldehido eta zetona interesgarri batzuk.

Testosterona bezalako zetona batzuk eragin biologiko handia dute, beste konposatu “karboniliko” sintetikoek bezala, botika asko barne. Bestaldetik, industria-mailan oso erabiliak dira zetonak eta aldehidoak. Adibidez, urtean ia lau milioi tona formaldehido (H<sub>2</sub>C=O) ekoizten dira munduan material isolagarriak edo erretxinak prestatzeko edo ehun biologikoak iraunarazteko erabilia izanik. Azetaldehidoa, beste konposatu organiko interesgarriak (azido azetiko, anhidrido azetiko edo etil azetato) prestatzeko lehengaia da. Azetona, 56°C-ko irakite-puntua duen likidoa, plastikoak, lakak, bernizak eta beste konposatu organikoak disolbatzeko oso erabilia da, urtean 1,2 milioi tona ekoizten delarik.

**17.7.2. Erreakzioak**

Propietate fisikoetan eragina izateaz gain, karbonilo-taldeko polarizazioaren beste ondorio garrantzitsua erreaktibitatea baldintzatzea da. Karboniloaren karbonoak karga partzial positiboa duenez, elektroizalea da eta, beraz, nukleozaleek eraso dezakete bertan. Oxigenoak, ordea, karga partzial negatiboa du

eta nukleozalea da, hots, elektroizaleekin elkartzeko gai da. Hortaz gainera, beste erreakzio-gune bat dago karboniloan, aldameneko karbonoa, hain zuzen.



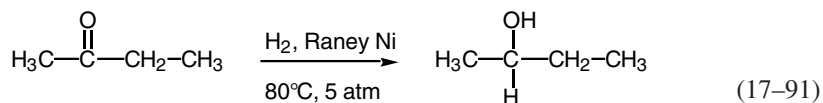
17.63. irudia. Aldehido eta zetonen erreakzio-guneak.

Hau dela eta, bi erreakzio-mota nagusi daude aldehido eta zetonen kasuan:

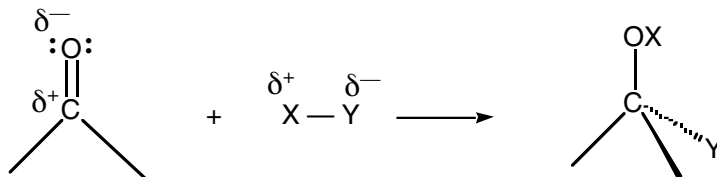
- a) Karboniloari adizioak,
- b)  $\alpha$  karbonoaren bidezko erreakzioak.

#### 17.7.2.1. Karboniloari adizio nukleozaleak

Bi adizio-mota daude. Bata alkenoen  $\pi$  loturaren gaineko baliokidea den hidrogenoaren adizioa. Hidrogenazio katalitiko honen ondorioz alkoholak lortzen dira.



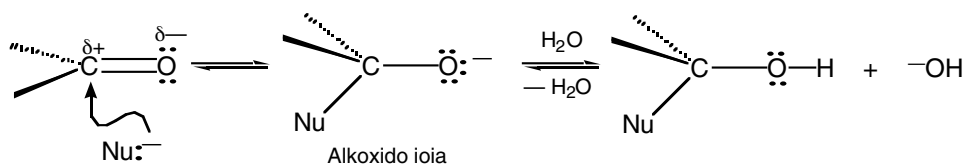
Beste adizio-mota ionikoa da. Erreaktibo polarrak polarizatuta dagoen karbonilo-taldearen gainean adizionatzen dira, Coulomb legean oinarrituta, hots, nukleozaleak karbonoarekin lotzen dira eta elektroizaleak oxigenoarekin.



17.64. irudia. Karboniloaren gaineko adizio nukleozalea.

Nukleozaleak karbono positiboan erasotzen du, karbonoaren hibridazioa  $sp^2$  izatetik  $sp^3$  izatera pasatuz eta  $\pi$  loturaren elektro-bikotea oxigenoaren gainera mugituz. Erreakzio honetarako bi mekanismo posible daude:

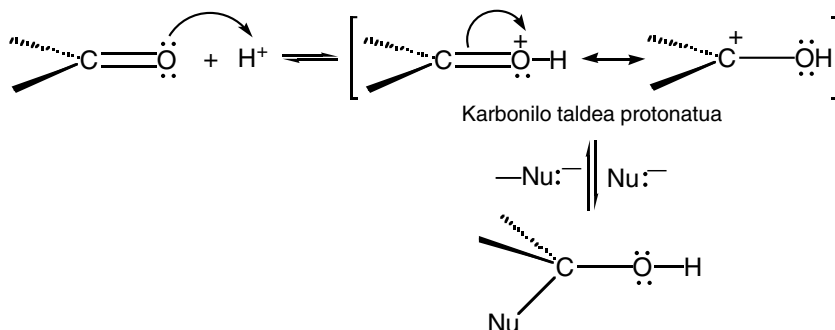
a) Adizio nukleozalea eta gero protonazioa



17.65. irudia. Karboniloaren gaineko adizio nukleozalearen mekanismo bat.

Hauxe da indarrean dagoen mekanismoa nukleozale sendoak edo ertainak ingurune basikoan erabiltzen direnean.

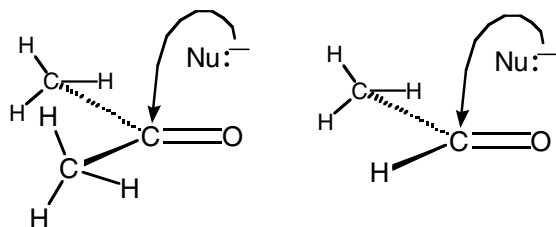
b) Protonazio elektroizalea eta gero adizioa:



17.66. irudia. Karboniloaren gaineko adizio nukleozalearen beste mekanismo bat.

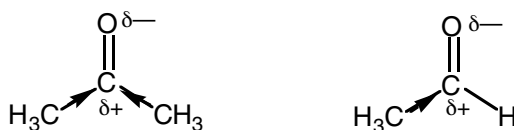
Mekanismo hau ingurune azidoan dago indarrean. Lehenengo pausoan oxigenoaren gainean dauden konpartitu gabeko elektroiez baliatuz, azido-base erreakzioa, protonazioa hain zuzen, gertatzen da. Ondorioz, karbonoaren elektroizaletasuna areagotzen da eta nukleozalearen eraso erraztu egiten da.

Edozein modutan, nukleozaleen aurrean aldehidoek eta zetonek ez dute erreakzionatzeko gaitasun bera erakusten, arrazoi esteriko zein elektronikoengatik aldehidoak zetonek baino erreaktiboagoak baitira. Zetonen karboniloek kate karbonatatu bi dituzten bitartean, aldehidoek bakarra dute eta, beraz, edozein nukleozalek oztopo fisiko gutxiago du karboniloaren karbonoaren gainera hurbiltzeko.



17.67. irudia. Eraso nukleozalearen aurrean oztopo esteriko gehiago zetonean aldehidoan baino.

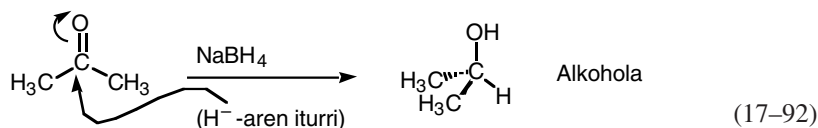
Elektronikoki ere aldehidoak erreaktiboagoak dira. Alkil taldeek duten efektu inductibo elektroi-emailegatik (14.6.2 atala), karboniloaren karbonoaren karga partzial positiboa konpentsatzen dute neurri batean. Horrela, alkil taldeek karboniloaren elektroizaletasuna eta, ondorioz, nukleozaleekin erreaktibilitatea, txikiagoa egiten dute, alkil talderik ez duten karboniloekin konparatuta. Baina desaktibazio hau handiagoa da zetonen kasuan, aldehidotan alkil talde bakarra dagoen bitartean, zetonetan bi daudenez, desaktibazioa bikoitza baita.



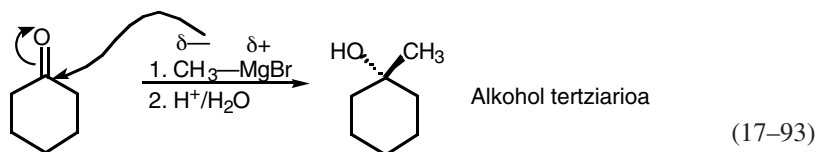
17.68. irudia. Alkil taldeen efektu inductiboa aldehido eta zetonetan.

Adizio nukleozaleen zenbait adibide:

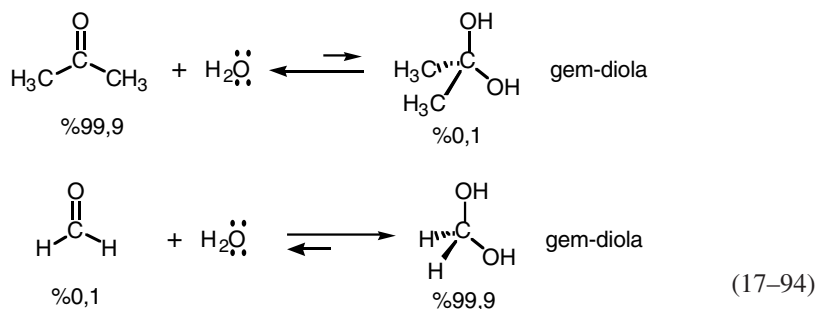
Hidruoen adizioa (17.5.3 atala)



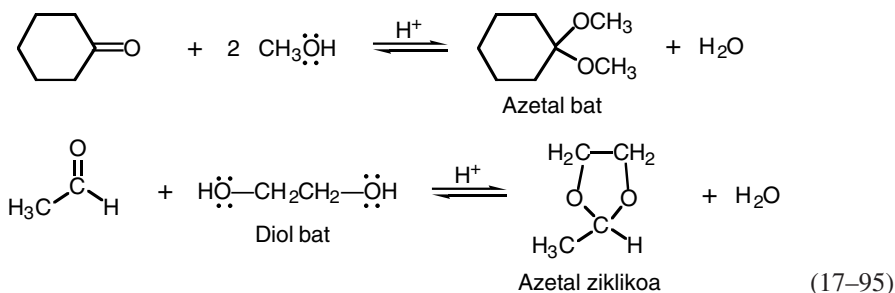
Konposatu organometalikoaren adizioa (17.5.3 atala)



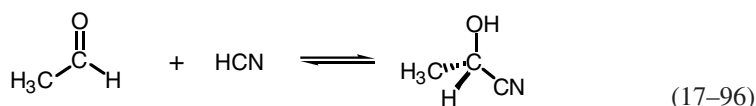
Uraren adizioa



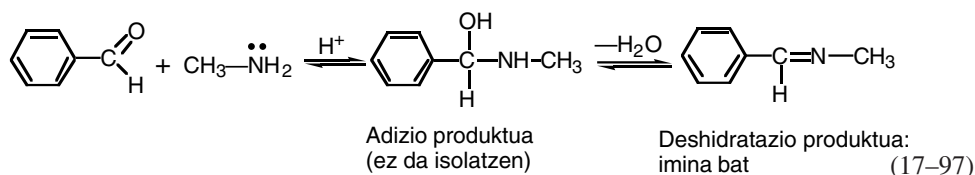
## Alkoholen adizioa



## Hidrogeno zianuroaren adizioa



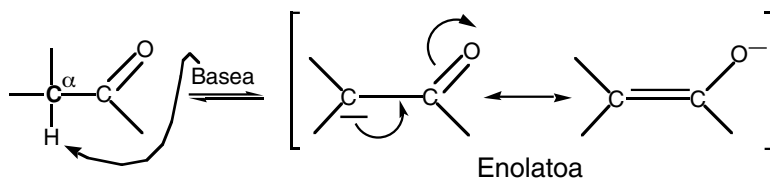
Aminen adizioaren kausan, ez da adizio-produktua isolatzen, horren deshidratazio produktua den imina baizik.



Erreakzio hau kondentsazioa da (adizioa eta eliminazioa jarraian gertatzen baitira) eta amina-deribatu desberdinekin (hidroxilamina HO-NH<sub>2</sub>, hidrazina H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>, etabar) gertatzen da. Horrela lorturiko produktuek fusio-puntu zehatza eta errepikagarria dutenez gero, aldehido eta zetonak identifikatzeko erabiltzen dira (17.6.2 atala).

17.7.2.2.  $\alpha$  Karbonoaren bidezko erreakzioak

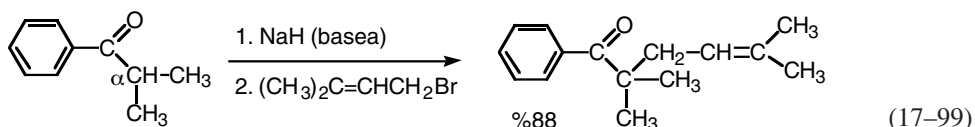
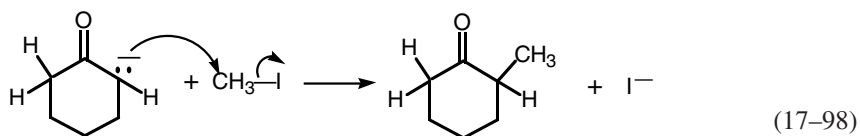
Karboniloaren aldameneko karbonoan ( $\alpha$  karbonoan) dagoen hidrogenoa azido samarra da, alkanok baino  $10^{40}$  aldiz azidoagoa hain zuzen. Hidrogenoa galduz gero, lortutako anioia erresonantzia egonkortu izatea da azidotasun honen arrazoa.



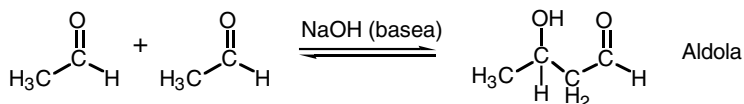
17.69. irudia. Konposatu karbonilikoaren  $\alpha$  hidrogenoen azidotasuna.



Anioi hori enolato deitzen da eta nukleozale bezala jotzen du erreakzio askotan. Adibidez, enolatoek alkil haluroekin  $S_N2$  ordezkapen-erreakzioak ematen dituzte, karbonoen arteko lotuta berriak sortuz. Erreakzioaren ondorioz alkil talde bat karboniloaren aldameneko karbonoan kokatu egiten denez, *alkilazio-erreakzioa* deitzen da hau.

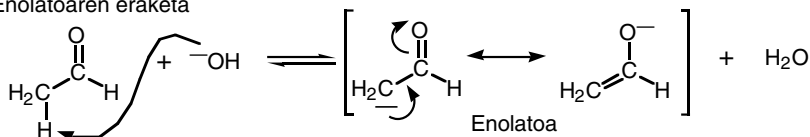


Enolatoen bidez ere gertatzen da aldehido eta zetonen *kondentsazio aldolikoa*. Erreakzio honetan konposatu karboniliko baten enolatoak beste konposatu karbonilikoaren karboniloaren gainean adizionatzen da, emaitza aldol bat izanik.

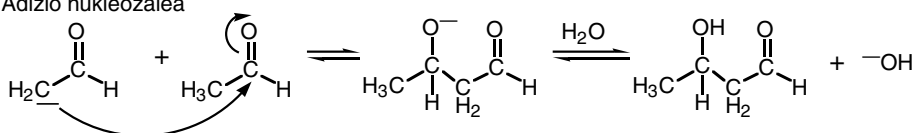


Mekanismoa:

1. Enolatoaren eraketa



2. Adizio nukleozalea



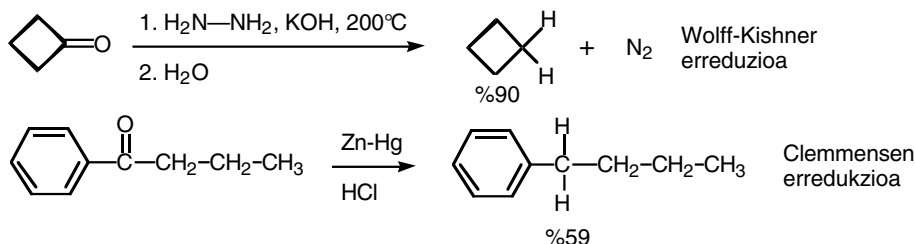
17.70. irudia. Azetaldehidoaren kondentsazio aldolikoa eta mekanismoa.

Erreakzio honetako osagai batek nukleozale moduan jotzen du, elektroimaile gisa, eta besteak, ordea, elektroihartzaile bezala. Azken finean, erreakzio hau aurreko atalean ikasitako karboniloaren gaineko beste adizio nukleozalea da, oraingoan nukleozalea enolatoa izanik.

Erreakzio hau ez dute aldehido edo zetonek soilik ematen, baizik eta karbonilo-taldea duten konposatu guztiek (ester, amida anhidrido,..) ere. Bere garrantzi handia, karbono-karbono loturak eratzeko erabilgarria izatean datza.

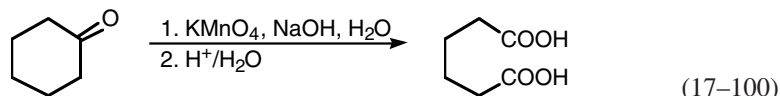
## 17.7.2.3. Oxidazio-erredukzio erreakzioak

Aurreko atal batean (17.7.2.1) hidruoen eta konposatu organometaliko bidezko erredukzio-erreakzio batzuk aipatu dira jadanik, emaitzak alkoholak izanik. Badaude, hala ere, alkanoak eman arte aldehido eta zetonak erabat erreduzitzeko metodoak, ondoren erakusten direnak, hain zuzen.

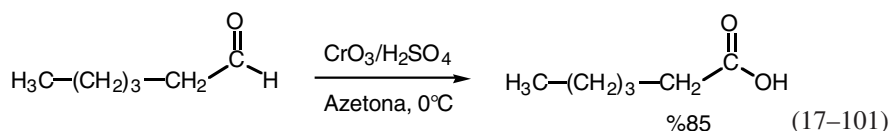


17.71. irudia. Aldehido eta zetonak erabat erreduzitzeko metodoak.

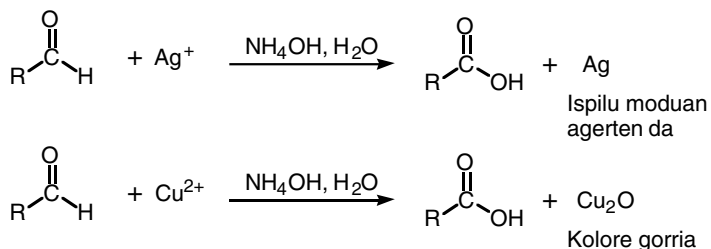
Oxidazioari dagokionez, zetonak geldoak dira oxidatzaile gehienen aurrean.  $\text{KMnO}_4$  erreaktiboarekin tratatzerakoan, aldiz, karbono-karbono loturaren apurketa gertatzen da oxidazioarekin batera.



Aldehidoak, ordea, oso erraz oxidatzen dira azido karboxilikoak emateko. Oxidatzaile arruntak  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eta Jones erreaktiboa ( $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) dira.



Aldehidoak baldintza leunetan oxidatzeko, Tollens ( $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ) eta Fehling ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) erreaktiboak maiz erabiltzen dira.

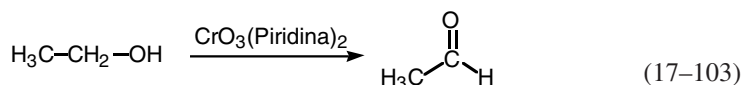
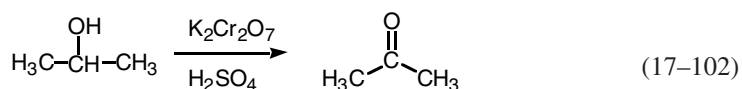


17.72. irudia. Tollens eta Fehling oxidazio metodoak.

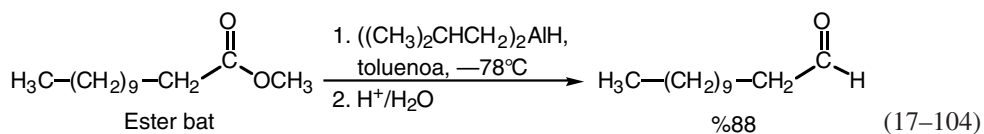
Erreakzio bi hauek aldehido funtzio-taldearen identifikaziorako entseiu karakteristikoak dira, batez ere azukreen kimikan.

### 17.7.3. Lorbideak

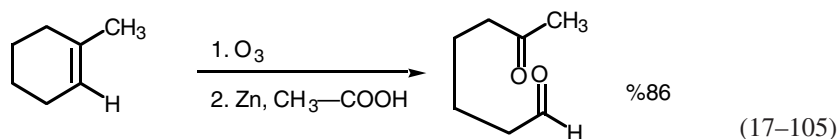
Aldehido eta zetonak lortzeko bide zuzenena alkoholen oxidazioa da (17.5.2.3).



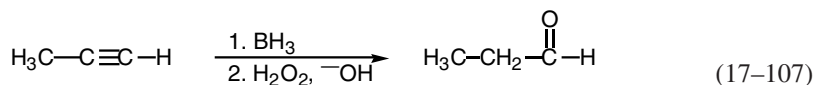
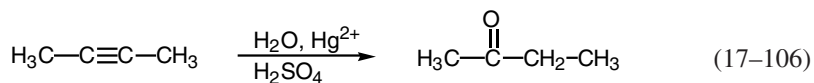
Alderantzizko erreakzioa erabil daiteke ere, hots, azido karboxilikoaren deribatuen erredukzioa.



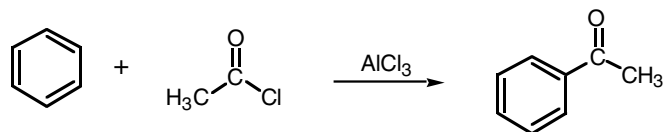
Alkenoen ozonolisiak aldehidoak eta zetonak ematen ditu (17.3.2.1 atala).



Alkinoak zuzenan edo hidroborazioaren bidez hidratatuz, zetonak zein aldehidoak lor daitezke (17.3.2.1 atala).

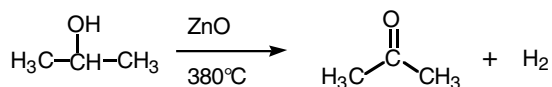


Azkenik, aipatzekoa da konposatu aromatikoaren azilazioa (17.4.3 atala). Metodo honen bidez fenil zetonak lor daitezke.



(17-108)

Industrian formaldehidoa ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) eta azetona, dagozkien alkoholen oxidazioz prestatzen dira, tenperatura altuak eta katalisatzaileak erabiliz.



(17-109)

### 17.8. AZIDO KARBOXILIKOAK ETA DERIBATUAK

Atal honetan aztertuko diren konposatuen egiturak 17.12. taulan agertzen dira.

17.12. taula. Azido karboxiliko eta deribatuen egiturak.

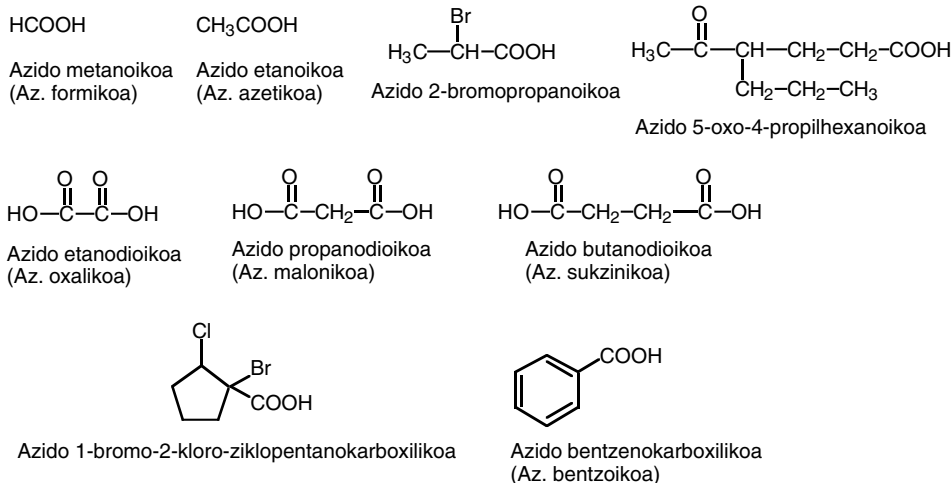
Konposatua	Egitura
Azido karboxilikoa	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Azil haluroa	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$
Anhidridoa	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
Esterra	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$
Amida	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
Nitriloa	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$

Nitriloan izan ezik, kasu guztietan jadanik ezaguna dugun karbonilo taldea dugu eta, gainera, berarekin zuzenean lotuta atomo elektronegatibo bat (halogenoa, oxigenoa edo nitrogenoa).

**17.8.1. Azido karboxilikoaren nomenklatura eta propietate fisikoak**

Karboxi —CO—OH edo —COOH funtzio-taldean karbonilo (C=O) eta hidroxi (OH) funtzioak egon arren, funtzio talde berri bat dugu hori. Horregatik, azido karboxilikoek ez dute aldehido edo zetonen portaera berbera erakusten nahiz eta karbonilo-funtzioa izan, ez eta alkoholena ere, hidroxi-funtzioa eduki arren, baizik eta ezaugarri fisiko eta kimiko propioak dituztela.

IUPACen arabera azido karboxilikoak izendatzeko, aurretik azido hitza eta gero izenari “-iko” bukaera gehitzen zaio. Katea zenbakitzerakoan karboxi —COOH taldearen karbonoari 1 zenbakia egokitzen zaio. Azido ziklikoak izendatzeko “-karboxiliko” atzikia erabiltzen da.

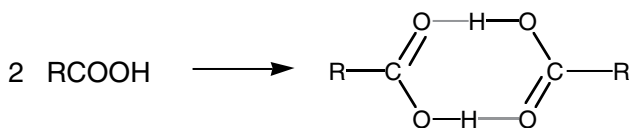


17.73. irudia. Azido karboxiliko batzuen izenak.

Dena den, azido karboxilikoentzat izen arrunt asko daude, batzuk parentesi tartean agertzen direlarik.

Azido karboxilikoaren egitura launa da, eta lotura-angeluak 120°ko inguruak dira, karboniloaren karbonoaren hibridazioa sp<sup>2</sup> baita, aldehido edo zetonen modura.

Karboxi funtzio-taldearen hidrogeno lotura sendoak eratzen dituzte, bai beste molekula polarrekin bai bere buruarekin. Hau dela eta, azido karboxilikoak dimero moduan aurkitzen dira eta fusio- eta irakite-puntuak altuak dituzte, antzeko alkoholak baino altuagoak, hain zuzen.



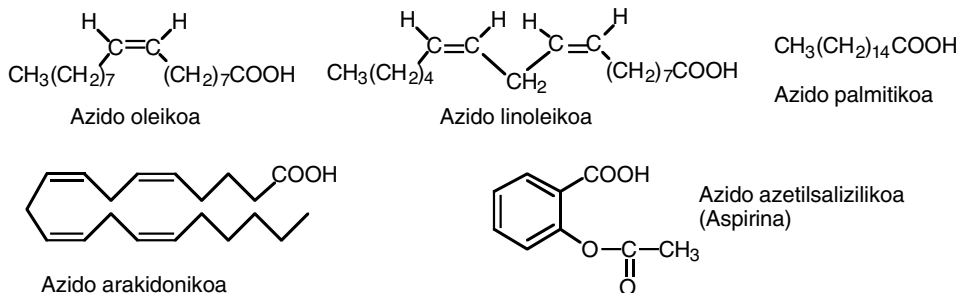
17.74. irudia. Azido karboxilikoaren dimeroa.

## 17.13. taula. Azido karboxiliko eta alkohol batzuen irakite-puntuak (°C).

Azido karboxilikoak		Alkoholak	
H-COOH	100,6	CH <sub>3</sub> -OH	65
CH <sub>3</sub> -COOH	118,2	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	78,5
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	141,8	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	97,5

Hidrogeno-lotura dela eta, azido karboxiliko txikiak (azido butanoikoraino) erabat disolbagarriak dira uretan.

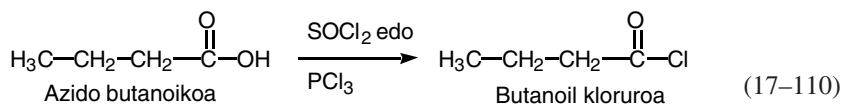
Azido karboxilikoak ugariak dira naturan. Ozpinean, adibidez, azido azetikoa da osagai organiko nagusia eta garratzasuna ematen diona. Azido azetiko bera milioika tonaka produzitzen da urtero, erabilpen askotarako: binil azetato bezalako polimerizazio-monomeroak, botikak, koloratzaileak edota insektilkariak prestatzeko, besteak beste. Azido batzuk usain ezatseginak dituzte, gurin minaren usainaren erantzulea den azido butanoikoa, edo gizakumeen izerdiaren lurrina sortzailea den azido E-3-metil-2-hexenoikoa kasu. Azido oleiko eta linoleiko bezalako katea luzeko azido koipetsuak garrantzitsuak dira beste gantza eta lipidoen prekursorak direlako. Azkenik, ezin dugu aspirina ahaztu, azido karboxiliko hau etxe guztietan aurkitzen dugun botika baita.



17.75. irudia. Azido karboxiliko interesgarri batzuk.

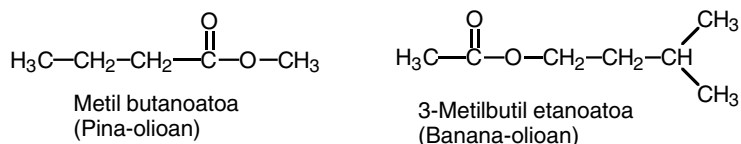
**17.8.2. Azido karboxilikoaren deribatuen nomenklatura eta propietate fisikoak**

*Alkanoil haluroak*, R—CO—X, azido karboxilikoaren —OH taldea halogeno (X) batez ordezkatuz gero lortzen dira. Izena, jatorrizko azidoaren izenean oinarritzen da, “-iko” bukaera “-il” bukaeraz ordezkatuz.



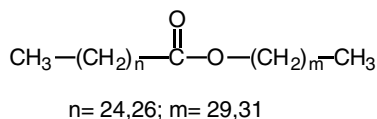


Laborategian sintesia egiteko erabilgarriak izateaz aparte, naturan oso hedatuak daude esterrak. Pisu molekular baxukoek usain atsegina dute eta fruta eta loreetan aurkitzen dira.



17.78. irudia. Ester interesgarri batzuk.

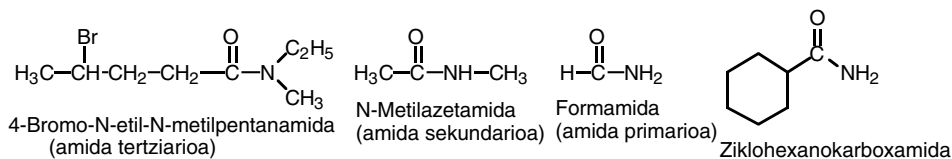
Horregatik, ester hauetako batzuk perfumegintzan edo edari freskagarri edo gozokientzako aromatizatzaile moduan erabiltzen dira. Beste ester batzuk, batez ere katea luzeko azido karboxilikoetatik deribatutakoak, erleen argizariaren osagai nagusiak dira.



17.79. irudia. Erleek ekoiztutako esterrak.

Gainera, esterren erabilpen industrialak zabala da. Etil etanoatoa (etil azetatoa) adibidez, disolbatzaile moduan, itsasteko kola egiteko edo kafeari kafeina erauzteko erabiltzen da.

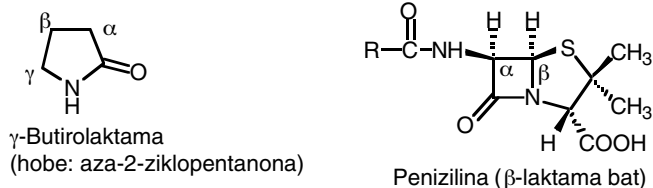
*Amidak*,  $\text{R}-\text{CO}-\text{NR}_2$ , alkanamidak edo, sistema ziklikoen kasuan, zikloalkanokarboxamidak deitzen dira. Izen arruntetan (azetamida, formamida), azido egokiaren izenaren “-iko” bukaera “-amida” atzizkiaz ordezkutzen da. Nitrogenoan dauden ordezkatzaileak N- edo N,N- aurrizkien bidez adierazten dira. Aminen modura, amida primario, sekundario eta tertziarioak ere badaude.



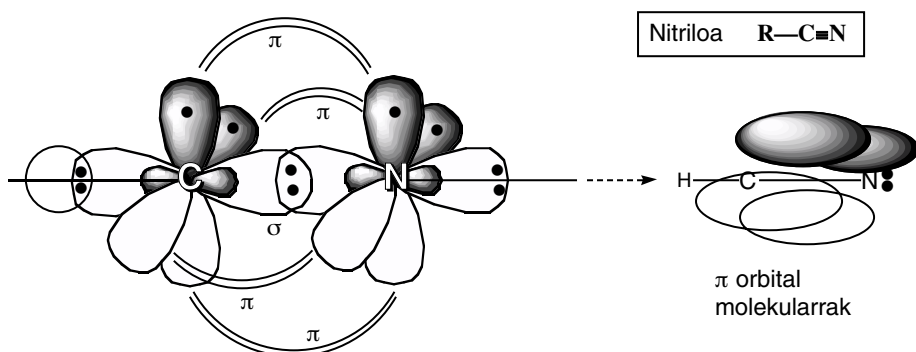
17.80. irudia. Amida batzuen izenak.

Amida ziklikoak laktamak dira eta normalean laktonen moduan izendatzen dira, nahiz eta izen sistematikoa “aza-2-zikloalkanona” izan. Penizilinak  $\beta$ -laktamak dira.



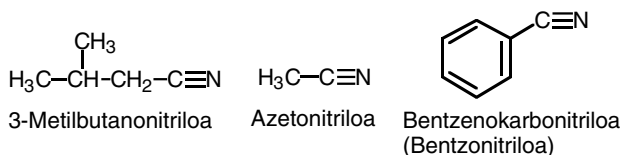
17.81. irudia.  $\gamma$  eta  $\beta$ -laktamak.

*Nitriloak*,  $R-C\equiv N$ , azido karboxilikoaren deribatutzat hartzen dira, nitriloaren karbonoa eta karboxiloaren karbonoa oxidazio-egoera berdinean daudelako eta nitriloak eta azido karboxilikoak (eta hauen deribatuak) elkarbihurgarriak direlako. Egituraren aldetik, nitriloaren ezaugarri nagusia karbono eta nitrogenoaren arteko lotura hirukoitz eta polarra da.



17.82. irudia. Nitriloaren egitura.

Irudian ikusten denez, karbonoak zein nitrogenoak  $sp$  hibridazioa dute eta hiru lotura horietatik bat  $\sigma$  motatakoa eta beste biak  $\pi$  motatakoak dira. Nitriloak alkanonitrilo moduan izendatzen dira, baina izen arrunt batzuetan azido egokiaren “-iko” bukaeraren ordez “-nitrilo” atzizkia idazten da.

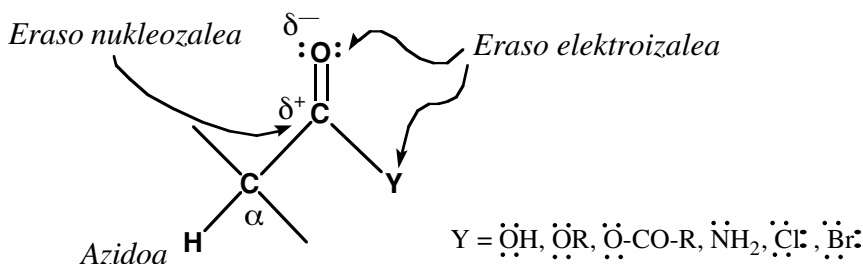


17.83. irudia. Nitrilo batzuen izenak.

Amina, amida, azido karboxiliko, zetona, aldehido eta abarren sintesirako tarteko interesgarriak izateaz aparte, azetonitrilo bezalako konposatu batzuk disolbatzaile polar aprotiko onak dira  $S_N2$  erreakzioak burutu ahal izateko. Karbono eta nitrogenoaren arteko lotura polarra dela eta, irakite-puntuak antzeko pisu molekularra duten alkoholenak baino apur bat altuagoak dira, nahiz eta hidrogeno-loturak eratzeko gaitasunik ez egon.

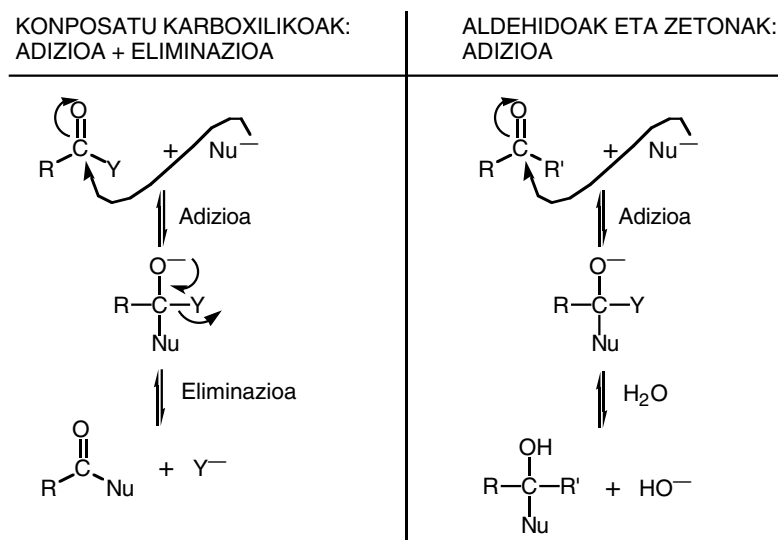
### 17.8.3. Azido karboxiliko eta deribatuen erreakzioak

Konposatu hauen portaera kimikoa karboniloan oinarritzen da, alegia, nukleozaleak karboniloaren karbonoan egingo du eraso, zetona eta aldehidoen modura.



17.84. irudia. Konposatu karboxilikoaren erreakzio-guneak.

Baina karboniloarekin loturiko heteroatomoak direla eta, erreakzioaren bideari dagokionez funtsezko diferentzia badago. Lehenengo etapa batean aldehido eta zetonen antzera (17.7.2.1), nukleozale baten erasoaren ondorioz tarteko tetrahedrikoa eratzen da.

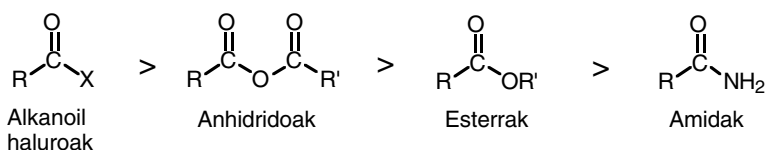


17.85. irudia. Konposatu karboxilikoaren eta aldehido edo zetonen erreakzioen mekanismoak.

Ondoren, hala ere, aldehido eta zetonekin tartekoaren protonazioa gertatzen den bitartean, konposatu karboxilikoaren tarteko horren deskonposaketa gertatzen da, heteroatomoa duen Y taldeak alde eginez eta karboniloa berriro eratuz. Beraz, nahiz eta hasierako konposatua ( $R-CO-Y$ ) eta emaitza ( $R-CO-Nu$ ) aztertzerakoan

prozesu osoa ordezkapen nukleozalea izan, errealitatean adizioa eta gero eliminazioa gertatu dira. Portaera desberdina, azken finean, egituraren ondorioa da, azido karboxilikoaren deribatuen kasuan Y talde horiek talde ateragarri onak diren bitartean, aldehido eta zetonek ez dute erraz kanpora daitezkeen talderik.

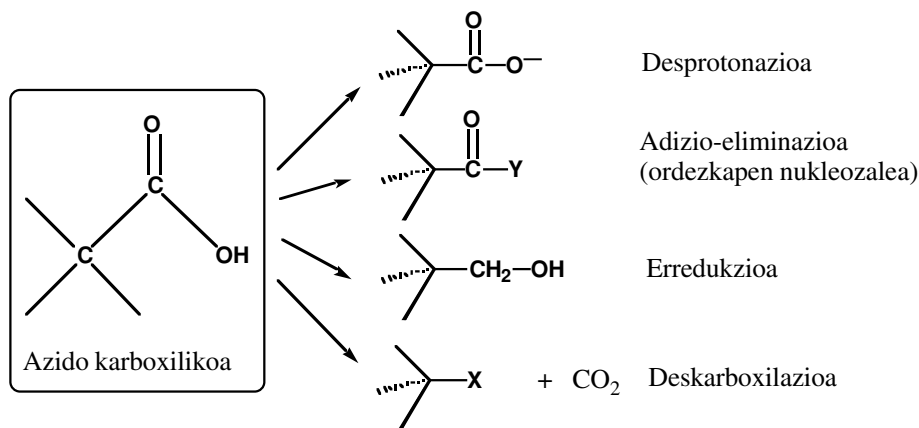
Beraz, nukleozaleen aurrean azido karboxiliko eta deribatu guztiek mekanismo honen bidez emango dituzte erreakzioak, nahiz eta abiadura berdinean ez. Izan ere, deribatu desberdinen karboniloarekin loturiko Y taldea desberdina denez, karboniloaren karbonoaren karga partzial positiboa desberdina izango da, azido, ester, azil haluro, anhidrido edo amidetan. Horregatik, nukleozale baten aurrean, karga partzial positibo handiena duenak horrek emango du erreakzioa azkarren. Horren arabera, ondorengo ordenean sailka daitezke konposatu mota hauek:



17.86. irudia. Konposatu karboxilikoaren deribatuen erreaktibitate ordena nukleozaleen aurrean.

Beraz, alkanoil haluroak erreaktiboak eta amidak geldoak dira. Ikuspuntu elektronikotik, hau da, karboniloaren karbonoan dagoen karga positiboaren kopuru erlatiboagatik, azido karboxilikoaren lekua goiko sailkapen horretan, ester eta anhidridoaren artean dago. Hala ere, alde batetik erreakzioan zehar galdu behar den -OH taldea oso talde ateragarri txarra da, eta bestetik, nukleozale gehienek, basikoak izanik, eraso nukleozalea burutu baino -COOH taldeko hidrogeno azidoa bereganatzen dute. Arrazoi hauek direla eta, azido karboxilikoek ez dute normalean adizio nukleozale hau ematen.

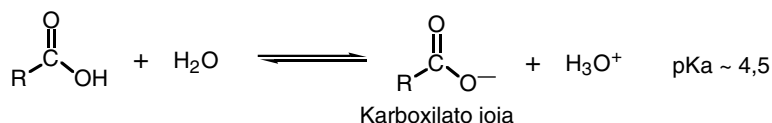
### 17.8.3.1. Azido karboxilikoaren erreakzioak



17.87. irudia. Azido karboxilikoaren erreakzio nagusiak.

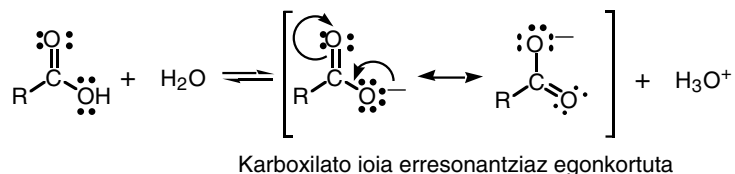
## 17.8.3.1.1. Azidotasuna

Brønsted azido-base teoriaren arabera azido bat protoiak ( $H^+$ ) emateko gai den espezia da.



17.88. irudia. Azido karboxilokoen azido-base oreka.

Azido karboxilikoak azido mineralak ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) baino azido ahulagoak dira, baina alkoholak ( $pK_a \approx 15$ ) baino sendoagoak. Nola uler daiteke azken diferentzia hau, bai azido karboxiliko bai alkoholetan hidrogeno azidoa hidroxi talde batean badago? Edo beste modu batez, zergatik azido karboxilikoak disoziatu egiten dira alkoholak baino gehiago?. Desberdintasuna karbonilo taldean datza, azido karboxilikoaren karboniloak eragin elektroierakarlea duenez,  $O-H$  loturaren elektroiak bereganatzen ditu eta hidrogenoa alkoholetan baino askeago uzten du, azidotasuna areagotuz. Gainera disoziazioaren ondorioz eratutako karboxilatoa erresonantziak bereziki egonkortuta dago (14.6.3 atalean formiato ioiaren erresonantzia birpasatu) eta horrek azido-base oreka karboxilatoaren formaziorantz bidaltzen du. Erresonantzia hau, aldiz, ezinezkoa da alkoholetan eta beraz, azidotasuna txikiagoa.



17.89. irudia. Azido karboxilokoen karboxilato ioiaren egonkortasuna.

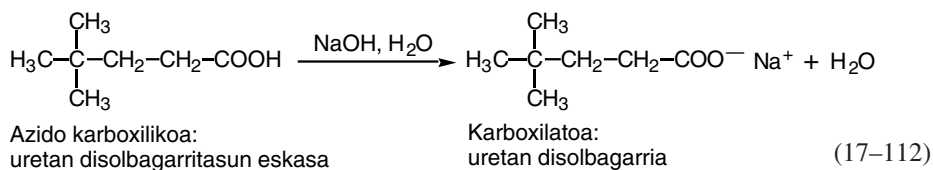
Karboxilo taldetik hurbil dauden taldeen efektu inductiboek ere eragina dute azidotasunean. Honela, elektroierakarleak diren  $-NO_2$ ,  $-CO-$ ,  $-C \equiv N$  edo halogeno bezalako taldeek azidotasuna areagotzen duten bitartean, elektroierakleak direnek, alkiloak kasu, azidotasuna txikiagotzen dute.

17.14. taula. Azido batzuen  $pK_a$  balioak.

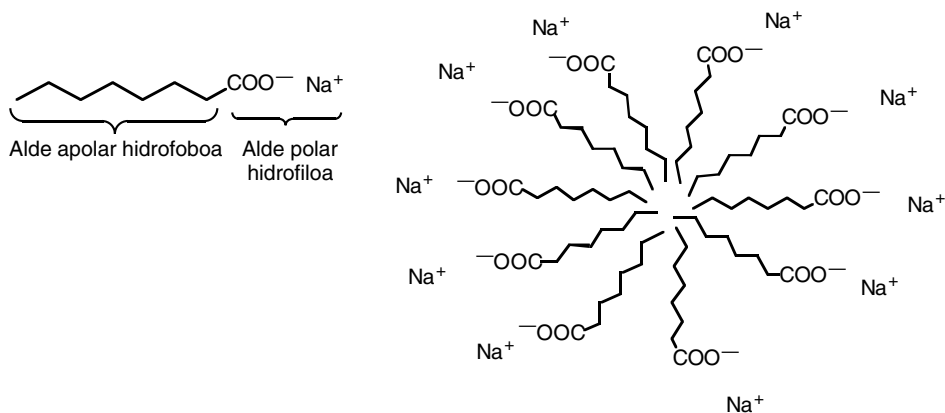
Azidoa	$pK_a$	Azidoa	$pK_a$
$H-COOH$	3,8	$Cl_3C-COOH$	0,6
$CH_3-COOH$	4,8	$F_3C-COOH$	0,2
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	4,9	$H_3PO_4$	2,15
$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$	3,8	$HCl$	-2,2
$Cl-CH_2-COOH$	2,8	$H_2SO_4$	-5,2

Datu hauek ondorio interesgarriak eskaintzen dituzte. Alde batetik, hidrogenoa alkil taldez ordezkaten bada ( $\text{HCOOC}$  eta  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) konposatuaren azidotasuna txikiagoa egiten da  $\text{pK}_a$  unitate batean. Bestetik, halogenoaren presentziak azidotasuna areagotzen du eta zenbat eta halogeno-atomo gehiago, azidotasuna handiagoa dugu. Izan ere, karboxiloaren aldameneko karbonoan hiru halogeno-atomoak dituzten azido karboxilikoak ia azido mineral tipikoak bezain sendoak dira, 17.14. taulan ikus daitekeenez.

Azido karboxilikoaren azidotasun erlatibo handia dela eta, karboxilato gatzak erraz presta daitezke, azidoa  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  edo  $\text{NaHCO}_3$  bezalako baseekin tratatuz. Karboxilato gatzak, jatorrizko azido karboxilikoak baino askoz disolbagarriagoak dira uretan, anioi polarra berehala solbatatzen delako.



Hala ere, katea hidrokarbonatatu apolarra handia egiten den heinean, uretan disolbagarritasuna txikiago egiten da. Katea luzeko azido karboxilikoaren sodio eta potasio gatzek uretan jartzerakoan, *mizelak* izeneko elkarte esferikoak sortzen dituzte. Mizela hauetan, alkil talde hidrofoboek barne aldea okupatzen dute, urarekiko kontaktua ekiditzearen, eta karboxilato anioi polarrak, aldiz, kanpoaldean geratzen dira, urak solbatatuta.

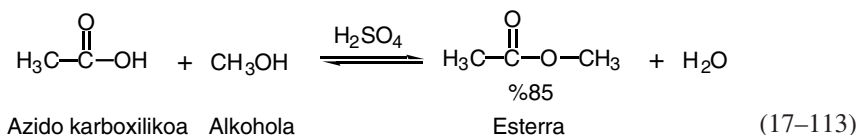


17.90. irudia. Katea luzeko karboxilatoek uretan eratutako mizela.

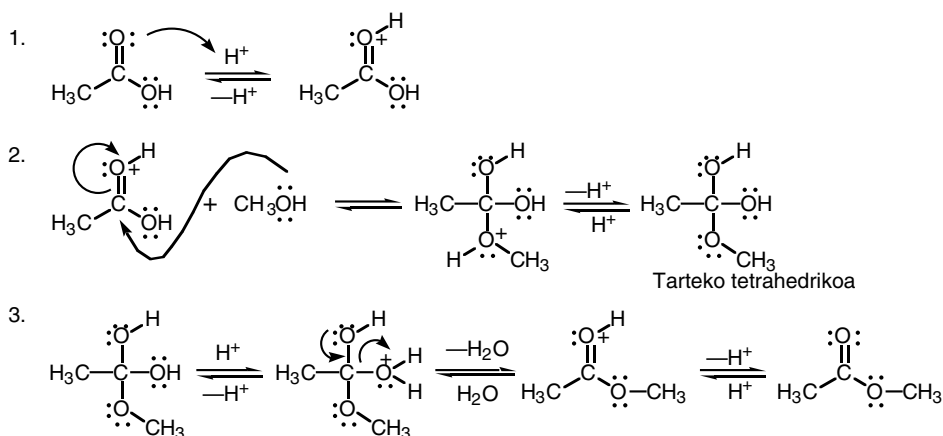
Hauxe da, hain zuzen, xaboiaren iharduera detergentearen oinarria. Izan ere, xaboiak katea luzeko azido karboxilikoaren gatzak dira eta bertan alde hidrofoboaren barnean normalean uretan disolbaezinak diren materia apolarra (olioak, gantzak,...) disolbatu egiten dira, horrela gorputz-azala edo arropa garbia utziz.

## 17.8.3.1.2 Adizio nukleozale-eliminazioa: azidoen esterifikazioa.

Lehen aipatu denez, azido karboxilikoek nekez jasaten dituzte adizio nukleozaleak, -OH talde ateragarri txarra delako eta errektibo nukleozale gehienek hidrogeno azidoaren aurrean base moduan jokatzeko dutelako, beraz, adizio-erreakzioaren ordez azido-base erreakzioa bultzatuz. Hala ere, nukleozale ahulak erabiliz, eta katalisatzailearen laguntzaz, gerta daitezke adizio nukleozale batzuk. Horietako bat, garrantzitsuena dudarik gabe, esterifikazioa da, non nukleozalea alkohol bat dugun.



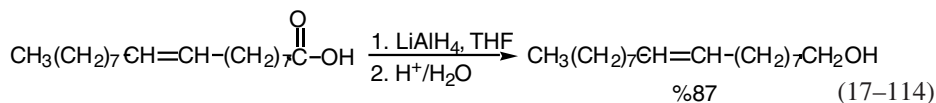
Erreakzioaren mekanismoa hiru pausotan laburtzen da:



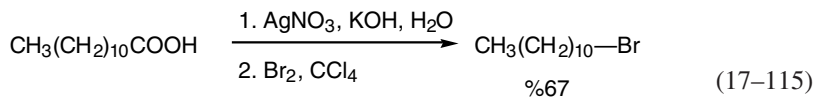
Pauso guztiak itzulgarriak direnez, alkohola soberan gehituz edo ura eliminatuz, oreka esterraren formaziorantz bultzatzen da. Alderantzizko erreakzioa, hots, esterraren hidrolisia, prozesu honen alderantzizko bidetik gertatzen da, eta uraren presentziak faboratzen du (17.8.3.4 atala ikusi).

## 17.8.3.1.3. Beste erreakzio batzuk

Azido karboxilikoak alkohol primariak eman arte *erreduzigarriak* dira. Horretarako  $\text{LiAlH}_4$  hidruroa erabiltzen da.



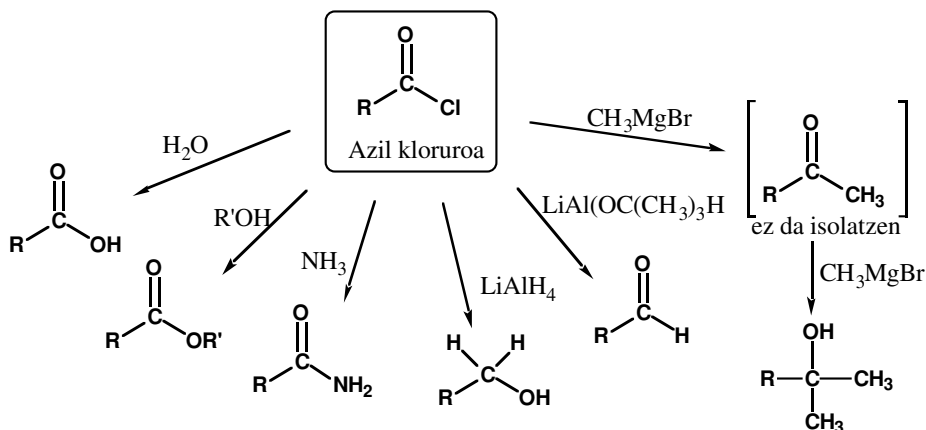
Azido karboxilikoaren *deskarboxilazioa*, hots, CO<sub>2</sub> karbono dioxidoaren galera, gerta daiteke, azidoa zilar(I) nitrato (AgNO<sub>3</sub>) eta halogeno batekin berotuta.



Erreakzio honi Hunsdiecker izena ematen zaio.

### 17.8.3.2. Alkanoil (azil) haluroen erreakzioak

Azil haluroak azilazio aromatikoa burutzeko erabiltzen dira, fenil zetonak ekoiztuz (17.4.3 eta 17.7.3 atalak ikusi). Hortaz gainera, adizio nukleozale-eliminazio ugari pairatzen dute, azido karboxiliko, ester, amida aldehido eta alkoholak sortuz, irudian ikusten den legez.

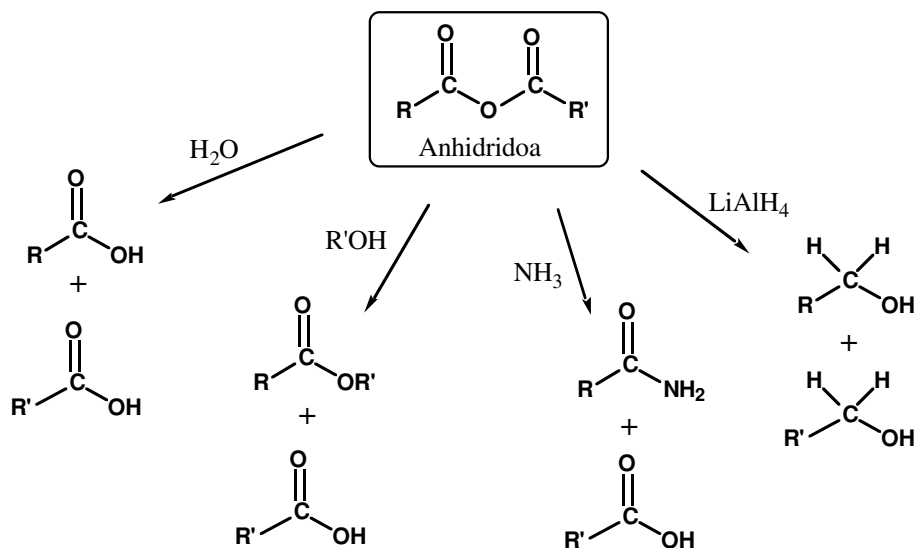


17.91. irudia. Azil haluroen erreakzio nagusiak.

Gogoan izan azil haluroek azidoen deribatu guztien artean errektiboenak direla nukleozaleen aurrean eta, horregatik, erreakzioak katalisatzaile eta beroaren beharrik gabe gertatzen dira.

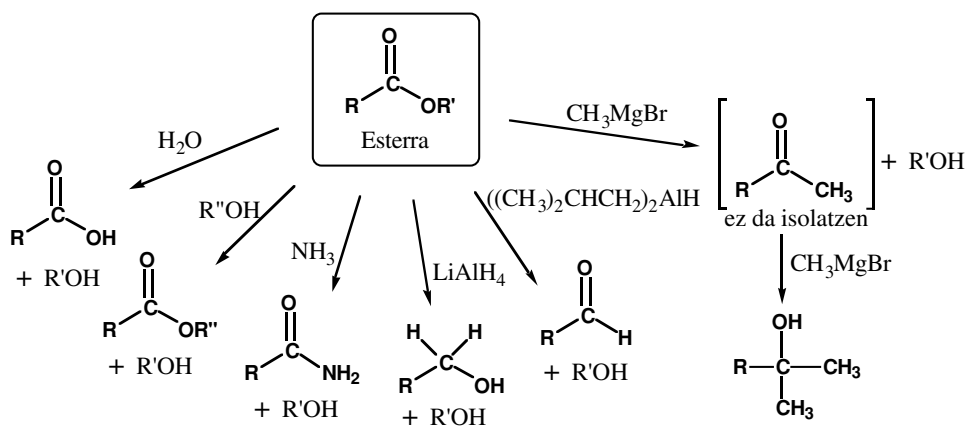
### 17.8.3.3. Anhidridoaren erreakzioak

Anhidridoek azil haluroek baino motelago erreakzionatzen badute ere, nukleozaleen aurrean erreakzio-mota berberak ematen dituzte.



#### 17.8.3.4. Esterren erreakzioak

Esterren erreaktibitatea nukleozaleen aurrean azil haluro eta anhidridoena baino txikiagoa da. Horregatik, beharrezkoa egiten da katalisi azidoa edo basikoa erabiltzea edota, amidan kasuan bezala, beroa aplikatzea.

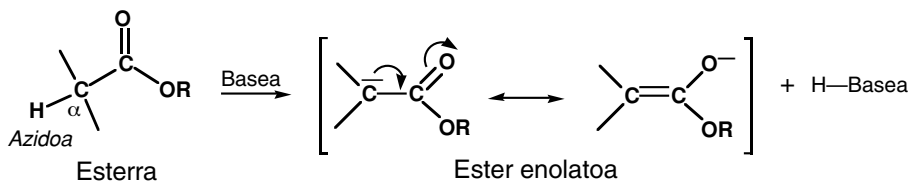


Ester eta uraren arteko erreakzioa, *hidrolisia alegia*, katalisi basikoa (NaOH) zein azidoa (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erabiliz buru daiteke. Azken kasu honetan mekanismoa 17.8.3.1.2 atalean aurkeztutako esterifikazioaren alderantzizkoa da. Inguru basikotan burutzen den esterren hidrolisia *saponifikazioa* deitzen da, emaitza



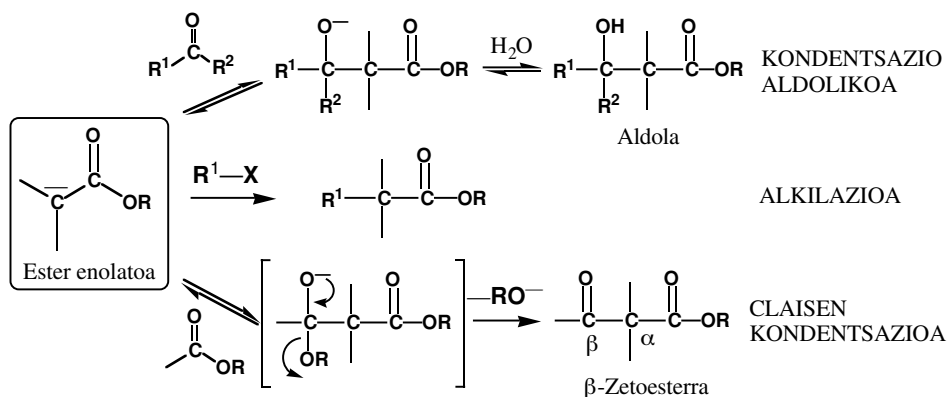
xaboa baita. Ester batek alkohol batekin erreakzionatzerakoan beste ester bat eratzen da, horregatik erreakzioa *transesterifikazioa* deitzen da.

Adizio nukleozalea aparte, aldehido eta zetonen antzera esterrek ere enolatoak sortzen dituzte,  $\alpha$  karbonoan dagoen hidrogenoa azidoa baita.



17.94. irudia. Ester enolatoaren eraketa.

Ester enolato hauek nukleozale onak dira, haloalkanoekin alkilazioak, aldehido eta zetonekin kondentsazio aldolikoak eta beste esterrekin Claisen izenako kondentsazioak emateko.

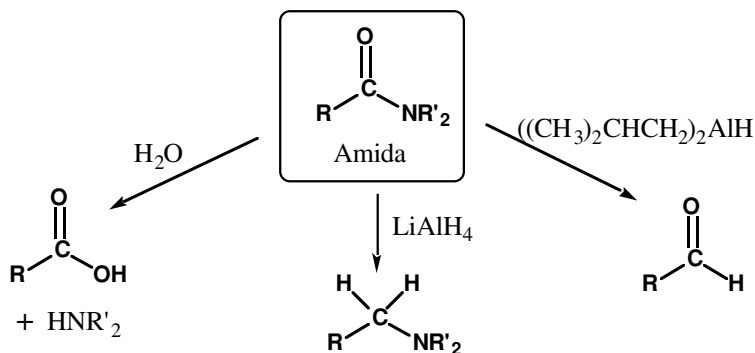


17.95. irudia. Ester enolatoen erreakzio nagusiak.

Erreakzio guzti hauetan karbono-karbono lotura berriak eratzen dira, eta horregatik, oso erabilgarriak dira sintesi organikoan.

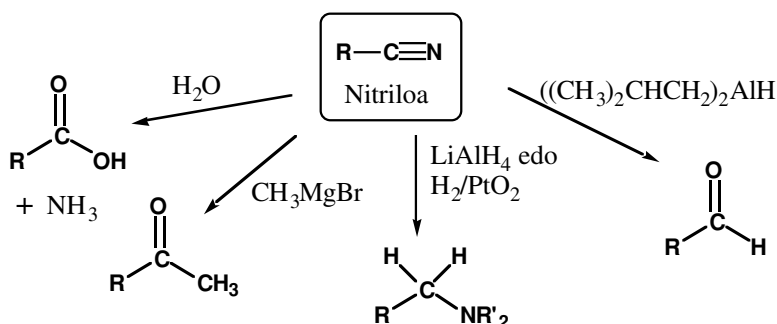
### 17.8.3.5. Amiden erreakzioak

Azido karboxilikoaren deribatuen artean amidak dira nukleozale batekin errektibitate txikiena erakusten dutenak. Hori dela eta, katalisia (azidoa edo basikoa) eta beroketa behar dira, erreakzio gehienak burutu ahal izateko.



17.96. irudia. Amiden erreakzio nagusiak.

### 17.8.3.6. Nitriloen erreakzioak



17.97. irudia. Nitriloen erreakzio nagusiak.

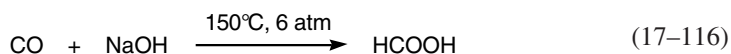
Nitriloen erreakzio gehienek oinarri berbera dute, nitriloaren karbono positiboaren gaineko adizio nukleozalearen ondorio direla hain zuzen. Mekanismoa aurreko deribatuen kasuekiko (azil haluro, anhidrido, ester edo amida) desberdina da. Nitriloen hidrolisia burutu ahal izateko baldintza gogorak behar dira, hau da, azido edo base kontzentratua eta temperatura altuak ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ).

### 17.8.4. Azido karboxiliko eta deribatuen lorbideak

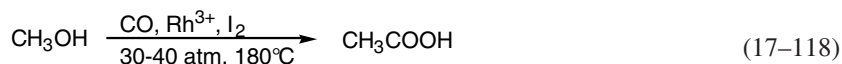
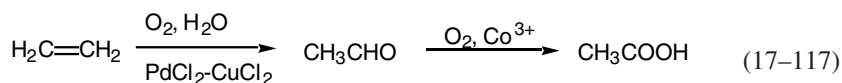
#### 17.8.4.1. Azido karboxilikoaren lorbideak

Azido karboxiliko sinpleenak kantitate handian prestatzen dira industrian, ondoren laburtzen diren metodoen bidez.

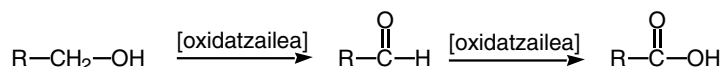
Azido formikoa:



Azido azetikoa:

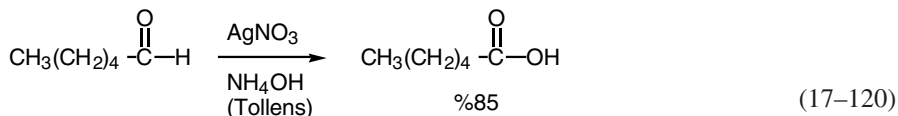
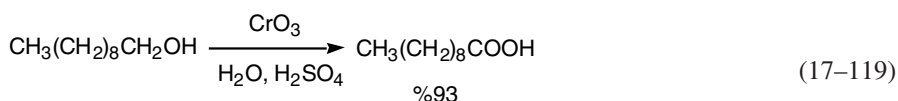


Erreakzio hauek mekanismo konplexuen bidez gertatzen dira, baina laborategi-mailan erabilgarriak diren beste metodoak badaude. Erabilienetakoa alkohol primario edo aldehidoen oxidazioa da.



17.98. irudia. Azido karboxilikoak alkohol edo aldehidoen oxidazioz.

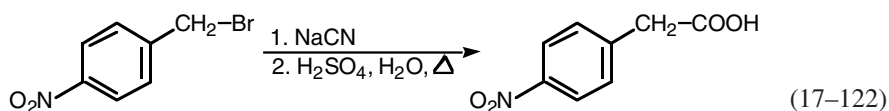
Adibideak:



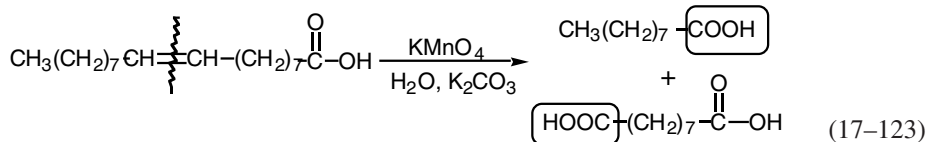
Beste metodo bat konposatu organometalikoaren karboxilazioa da, horretarako karbono dioxidoa (CO<sub>2</sub>) erabiliz.



Ester, amida edo nitriloen hidrolisiaz ere lor daitezke azido karboxilikoak (17.8.3 atala ikusi). Azken kasuan, haloalkano bat karbono atomo bat gehiago duen azido karboxiliko bihurtu daiteke, lehenendabizi nitriloaren eraketa eta ondoren hidrolisia burutuz.

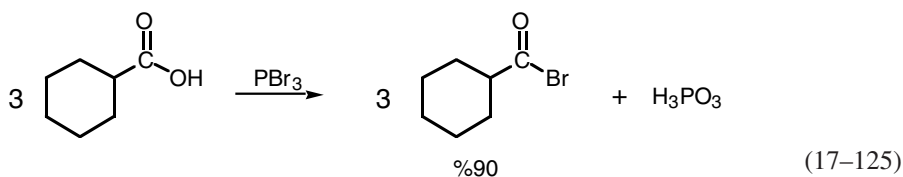
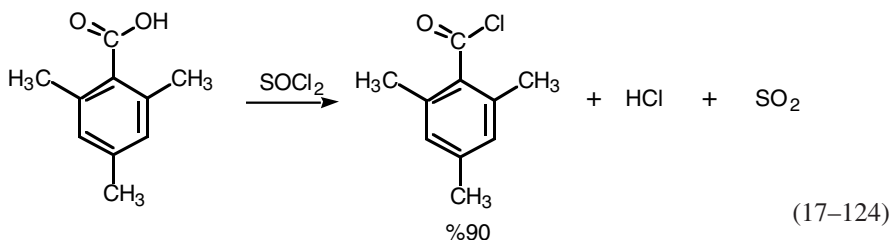


Azkenik, alkeno egokien apurketa oxidatiboz ere azidoak lortzen dira. Erreakzio hau burutzeko ozonoa ( $O_3$ ) edo permanganatoa ( $KMnO_4$ ) erabil daitezke eta, horren ondorioz, lotura bikoitzeko karbonoen oxidazioa gertatzen da.



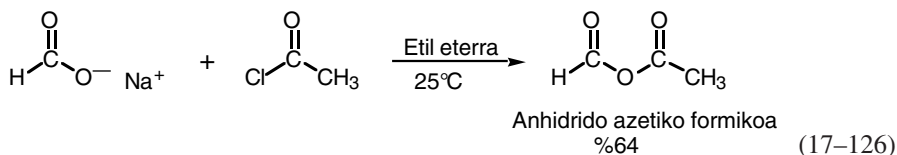
#### 17.8.4.2. Azil haluroen lorbideak

Azil haluroak azido karboxilikoetatik prestatzen dira, horretarako tionil kloruro ( $\text{SOCl}_2$ ), oxalil kloruro ( $\text{CICO-COCl}$ ) edo fosforo trihaluro ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ ) bezalako erreaktiboak erabiliz.

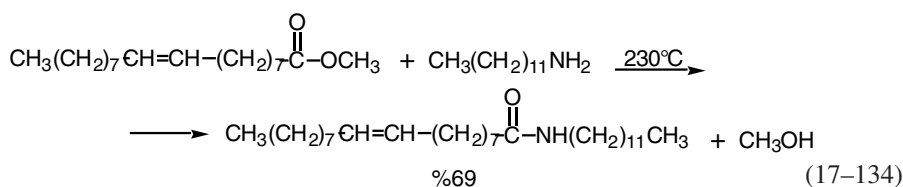
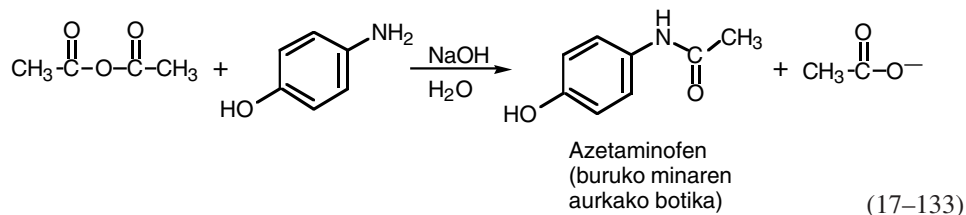
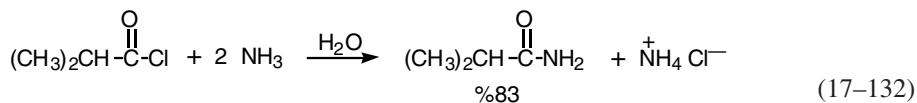
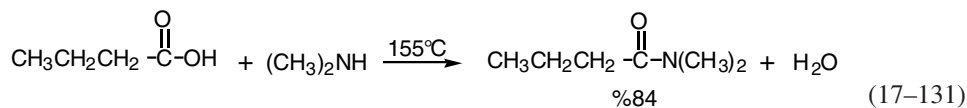


#### 17.8.4.3. Anhidridoen lorbideak

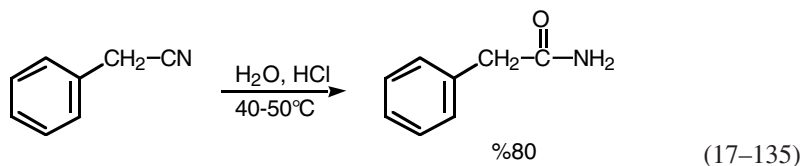
Berauek prestatzeko metodo orokorra azil haluro eta karboxilato baten arteko erreakzioa da. Horrela anhidrido simetrikoak zein asimetrikoak presta daitezke.





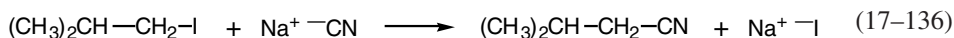


Nitriloen hidrolisia ere metodo ona da amidak prestatzeko. Hala ere, erreakzio-baldintzak kontrolatzen ez badira, eratutako amidak azido karboxilikoa eman arte hidrolisagarriak dira.

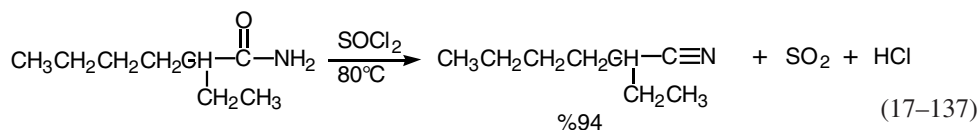


#### 17.8.4.6. Nitriloen lorbideak

Metodo sinpleena haloalkano eta zianuro ioiaren arteko ordezkapen nukleozalezko erreakzioa da. Prozedura honetan, ordea, soilik haloalkano primarioak erabil daitezke.



Nitriloak egiteko beste metodo eraginkorra amida primarioak deshidratatzea da,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$  edo  $\text{P}_2\text{O}_5$  bezalako erreaktibo deshidratatzaileak erabiliz.



**ERANSKINA**

**BIZIAREN JATORRIA ETA EBOLUZIO  
KIMIKOA**





## E. BIZIAREN EBOLUZIO KIMIKOA

<i>E.0. SARRERA</i> .....	695
<i>E.1. OINARRIZKO KONTZEPTUAK</i> .....	695
<i>E.2. IRTENBIDE BATEN BILA</i> .....	698
<i>E.2.1. Lehengaiak. Atmosferaren eraketa</i> .....	698
<i>E.2.2. Monimeroen sintesia</i> .....	705
<i>E.2.3. Polimerizazioa</i> .....	709
<i>E.2.4. Protobionteen eraketa</i> .....	712
<i>E.2.5. Erreplikazio-tresneria</i> .....	712
<i>E.2.6. Ondorioak</i> .....	713
<i>E.3. ERANSKINA: UNIBERTSOAREN ETORKIZUNA</i> .....	713
<i>E.3.1. Unibertso irekia</i> .....	714
<i>E.3.2. Unibertso itxia</i> .....	716
<i>E.3.3. Eguzkiaren heriotza. Gure amaiera</i> .....	717



## ***E.0. SARRERA***

Unibertsitatearen lehen kurtsoko Kimika Orokorrari buruzko liburu batean gai hau ikustean, agian jokoza kanpo dagoela pentsa daiteke. Dena dela, gai honekin espero dugu kimika ezagutzea eta menperatzea derrigorrezkoa dela frogatzea, batez ere kimikari edo biologo izan nahi dutenentzat.

Biziaren sorrerari buruzko ideiek kimika eta beraren formalismoa eskatzen dute, planteatutako arazo eta itaunak ebatzi nahi baditugu behintzat. Hots, Lurreko atmosfera primitiboaren ezarpen horretan gasen kontzeptuak erabiliko ditugu, zeinak gas-egoerari buruzko gaien sakonkiago aztertu ditugun. Halaber, egoera likidoa, hau da salda prebiotikoa sarritan aipatuko dugu. Disoluzio hau kontzentratzeko dauden posibilitateak aipatuko ditugu baina egoera likidoari buruzko gaien aztertuko da.

Zer esanik ez, komentatuko ditugun erreakzio prebiotiko guzti hauetan termodinamika eta zinetika zeharo inplikaturik daude, baita ere molekula organiko asko eta askoren ezaugarriak.

## ***E.1. OINARRIZKO KONTZEPTUAK***

Nahiz kultura orokorraren mailan nahiz euskal kulturaren mailan, Natura eduki berezi bezala dutenak dira mito gehienak, era labur batetan ondoko hauek izanik: a) Naturaren sorrera hutsetik datorrela aitortzen digutenak. b) Naturako uraren eta luraren barnean murgilduta Naturaren sorrera esaten dutenak. c) Sorreraren gaiaren muina erdibiturik Natura sorturik dela esaten digutenak. d) Gizaki berezi baten erdibitzetik Natura sortu dela aitortzen dutenak

Aristotele-ri esker, IV. mendean (K. aurretik) “berezko sorkuntza” edo generazio espontaneoaren teoria bilakatzen hasi zen, zeinak XIX. menderarte eztabaidatu gabe iraun zuen. Adibidez, 1850-ean. Helmont-ek, saguak produzitzeko laborategiko txostena argitaratu zuen, oihalez eta gariez osaturiko nahaste baten bidez egindakoa hain zuzen. Frantziako Akademiak, 1862.ean, biziaren sorrerari buruzko argi berriak proposatzeko nahian eskaini egin zuen sari bat, irabazlea Louis Pasteur izanik. Egindako esperimenduekin berezko sorkuntzaren teoria guztiz azientifikoa zela frogatu zuen Pasteur-ek. Garai horretan, beste burruka gogor bat piztu zen, kristau ortodoxoen eta Darwin-en aldekoen artekoa hain zuzen, Darwin-ek selekzio naturalean oinarritzen den eboluzio-teoria proposatu zuenean.

Darwin-ek proposaturiko teoriaren muina ondoko zazpi puntu hauetan labur daiteke:

- 1.- Espezien populazioak ez dira homogeenak, espezie bateko aleek desberdintasun xumeak baitaizkate elkarren artean.
- 2.- Populazioak, oster, nahiko aldaezinak dira kopuruari dagozkiolarik, ugalkortasun handia eduki arren.

- 3.- Ale asko eta asko baztertu egiten dira bizitzagatiko burrukaren ondorioz.
- 4.- Hoberen moldaturikoek soilik bizirik dira.
- 5.- Espezie barruko desberdintasunak garrantzi itzela daukate konkurrentzia honetan, eta logigoki, hautespen naturalak aldarazpen abaintailoak faboratuko ditu.
- 6.- Aipaturiko desberdintasunak heredigarriak bide direnez gero, hurrengo belaunaldietan nabarmenduz joanen dira.
- 7.- Eta ingurune diferenteetara doitzuz eta egokituz, dibergentzia emendatu egiten da.

Darwin-en teoriak emandako eboluzioa “norbaitek” gidatutakoa baino azarean oinarritzen dena da, eta teoria honen onarpena zaila suertatu zitzaizen kristauei bi arrazoiengatik batez ere: alde batetik, teoria honek lehengai ez organikozko eboluzioaren bidez biziduna sortu ahal izan zela inplikatzeko baitzuen, eta bestetik, organismo sinpleen eboluzioari esker pertsona agertu ahal izan baitzen.

Teoria ebolutibo honen hurrengo urratsa Oparin-ek (1923.ean, SESB) eta Haldane-k (1929.ean, Ingalaterra) eman zuten Lurreko hasierako atmosfera (atmosfera primitiboa) eta gaur eguneko oso desberdinak zirela proposatuz, batez ere oxigenorik ez zegoelako.

Bide honi jarraitzen, 1953.ean hurrengo urrats garrantzitsua eman zen S. Miller-ek (AEB) metanoz ( $\text{CH}_4$ ), amoniakoz ( $\text{NH}_3$ ), hidrogenoz ( $\text{H}_2$ ) eta urez ( $\text{H}_2\text{O}$ ) osatutako atmosfera erreduktore batean eta txinpart elektrikoa pasaraztean, konposatu biokimikoak lortu zituela argitaratu zuelarik, konposatu hauen produkzioa espero zitekeena biano handiago izanik gainera.

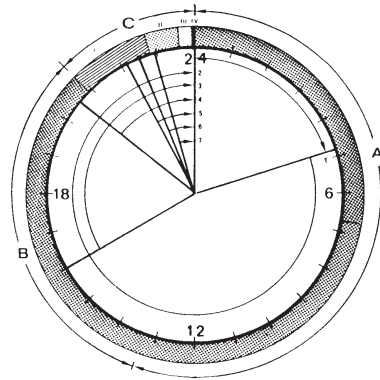
Saio hauetako baldintzak (tenperatura, gasen konposizioa...) aldatuz beste milaka erreakzio egin eta egiten dira, beste produktu biokimiko desberdinak lortuz. Sail honi sintesi prebiotikoa deritzogu, eta hauen laguntzaz proteina batzuk komertzialki produzitzen dira jadanik. Dirudienez, arlo honen ikerkuntza katen erreakzioak baino bizkorrago bilakatzen ari da.

Watson eta Crick-ek, DNA-ren antolamendu famatua (helize bikoitzarena alegia) frogatu zutenetik aurrera biologia molekularra etengabe hedatzen ari da, eta honi esker zelularen barnean (bizitzaren oinarritzko unitatea) gertatzen diren erreakzio biokimikoak ulertzea errazago gertatzen zaigu.

Zelularen barneko erreakzioen katalisatzaileak entzimak dira, zeinak proteinez osatuta baitaude. Proteinak polimeroak dira, aminoazido deitutako monomeroz osatzen direlarik, eta proteina bat erantzeko aminoazido hauen ordena azido nukleikoei dagokien lana da. Edozein zelula bizik bi ezaugarri desberdin

Duela (x 10 <sup>6</sup> )	Ordua	Gertaera
~ 4.500	0	Lurraren eraketa
~ 3.600	4.48	Lehenengo prokarioten agerpena
~ 1.500	16	Zelula eukarioten agerpena
~ 650	20.32	Gorputz biguneko lehenengo metazooak
570	20.57.36	Kanbrikoaren hasiera
~ 350	22.08	Lehenengo anfibioak
~ 290	22.27.12	Lehenengo narrastiak
~ 225	22.48	Sekundarioaren hasiera
~ 200	22.56	Lehenengo ugaztunak
65	23.39.12	Dinosaurioen suntsipena Tertziarioaren hasiera
60	23.40.48	Lehenengo primateak
35	23.48.48	Hominidoen bereizketa
4	23.58.43	Gizakiaren agerpena ( <i>Australopithecus</i> )
1,8	23.59.25	Kuaternarioaren hasiera

I. Irudia. Lurra planetak 4.500.10<sup>6</sup> urte inguru dituela kontutan harturik eta Lurraren historia 24 ordutako egun batetara proportzionalki laburtuz lortzen den eboluzio-urrats adierazgarrienen ordutegia. Erloju honetako 32 minutu Lurraren historiaren 100.10<sup>6</sup> urteri dagozkie. 1 A.-24 ordutako erlojua. 1 B.- Lurraren historiaren azken ordua. Ikus daitekeenez talde gehienak jadanik agertuta zeuden, primateen agerpena eta garapena azken 20 minutuetan ematen delarik.



1 A

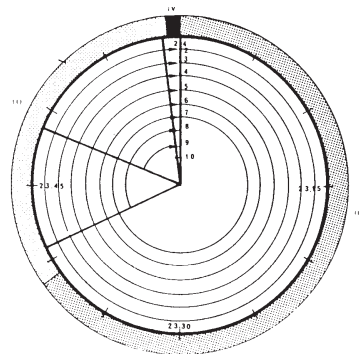
**Gezi-zenbakia**

- 1.- Eboluzio kimikoa edo prebiotikoa.
- 2.- Prokarioten eboluzio-iraupena.
- 3.- Eukarioten eboluzio-iraupena.
- 4.- Metazooen eboluzio-iraupena.
- 5.- Anfibioen eboluzio-iraupena.
- 6.- Narrastien eboluzio-iraupena.
- 7.- Ugaztunen eboluzio-iraupena.
- 8.- Primateen eboluzio-iraupena.
- 9.- Hominidoen eboluzio-iraupena.
- 10.- Gizakiaren eboluzio-iraupena.

**Geologi Aroak**

- A: Arkaikoa
- B: Protorozoikoa } Aurrekanbrikoa
- C: Fanerozoikoa

- Aurrekanbikoa
- I: Primarioa
- II: Sekundarioa
- III: Tertziarioa
- IV: Kuaternarioa



1 B

betetzen ditu, metabolismo-ahalmena eta erreprodukzio-ahalmena. Epe laburretan, zelulak bizirik dirau metabolismoari esker, hau da, atrapaturiko konposatuak digeritzen dituelako, baina epe luzetara, zelulak iraun egiten du ondorengoei bere ezaugarri biokimiko abaintailatsuak ematen dizkielakoan, hots, erdibitzen baita.

Eboluzio kimiko horretan lehendabizi zein bilakatu den finkatu behar da: oinarrizko metabolismoa (disoluzioaren kontra, eta ondorioz inguruak dakarkeen destrukzioaren kontra, mintz batez babesturik dagoena, alegia) ala molekula handi bat, zeinaren iraupena, ingurutik harrapatutako materialekin bera bezelako beste kopiak egitean datza. Hau bezalako (arraultza/oiloa) galdera filosofikoari erantzuna eman baino, sistesi prebiotiko horretan biak batera eratu ahal direla ikusiko dugu, eta lehentasunari ez diogu jaramonik egingo. Dena dela, Haldane eta Oparin ikertzaileek mantenduriko dibergentzia hori ez dago gainditurik gaur egun.

Fosileen testimonioak Lurreko biziaren adinari buruz informazioa ematen digu, C-14 delakoaren erdibizitza-denbora neurtzen duelarik batipat. Ondoko erlojuetan (Ikus I. irudia), duela hiru edo hiru'terdi mila miloi urte gaur egungo alga berde-urdinen antzeko xamar izan daitezkeen organismo unizelularrak egon zitezkeela ikus daiteke. Hots, zer gertatu ote zen Lurreko lehendabiziko mila miloi urtetan organismo hauen agerpena eman zedin?.

## ***E.2. IRTENBIDE BATEN BILA***

Lehengai ezorganikoetatik zeluletara pasatzeko eboluzio hau, bost puntutan bana daiteke:

- 1.- Planeta honetan bizia sortzeko beharrezkoak ziren lehengai kimikoak eman zitzaketen gas egokiez osaturiko atmosferaren eraketa.
- 2.- Monomero biologikoak, hala nola aminoazidoak, azukreak eta base nitrogenodunak, sintetisatzea.
- 3.- Lehenengo konposatu primitiboen kateak eratzea, nahiz eta ingurune urtsu batean desfaboraturik izan.
- 4.- Sopa primordial honetatik protobionteen eraketa.
- 5.- Erreplikazio-tresneria baten garapena.

### ***E.2.1. Lehengaiak. Atmosferaren eraketa.***

Unibertsoari buruzko teoria modernoek, Eguzki-sistemako planeta guztiak gasez eta hautsez hornituriko hodei batetatik datozela esaten dute. Dakigunez, hautsezko hodei batek bira egitean masa kontzentratu egiten da, biraketa-abiaduraren arabera: zenbat eta abiadura altuago izan, masa astuna zentrorantz abiatuko da izar zentrala eratuz doalarik. Teoria honek, Kant-Laplace-k egindakoa hain zuzen, planeta guztiek eguzkiarekiko daukaten errotazio-plano berbera azaltzen du, eta ondorioz planeta guztien osagaiak ere berdinak izan behar direla.

## I. taula

Elementua	Sinboloa	Zenbaki atomikoa	Unibertso osoan	Lur osoan	Lurreko gainazalean	Kresalan	Gure gorputzean
Hidrogenoa	H	1	92.714	120	2.882	66.200	60.563
Helioa	He	2	7.185	—	—	—	—
Litioa	Li	3	—	—	9	—	—
Berilioa	Be	4	—	—	—	—	—
Boroa	B	5	—	—	—	—	—
Karbonoa	C	6	8	99	55	1,4	10.680
Nitrogenoa	N	7	15	0,3	7	—	2.440
Oxigenoa	O	8	50	48.880	60.425	33.100	25.670
Fluoroa	F	9	—	3,8	77	—	—
Neona	Ne	10	20	—	—	—	—
Sodioa	Na	11	0,1	640	2.554	290	75
Magnesioa	Mg	12	2,1	12.500	1.784	34	11
Aluminioa	Al	13	0,2	1.300	6.251	—	—
Silizioa	Si	14	2,3	14.000	20.475	—	—
Fosforoa	P	15	—	140	79	—	150
Sufrea	S	16	0,9	1.400	33	17	130
Kloroa	Cl	17	—	45	11	340	33
Argona	Ar	18	0,3	—	—	—	—
Potasioa	K	19	—	56	1.374	6	37
Kaltzioa	Ca	20	0,1	460	1.878	6	230
Eskandioa	Sc	21	—	—	—	—	—
Titanioa	Ti	22	—	28	191	—	—
Banadioa	V	23	—	—	4	—	—
Kromoa	Cr	24	—	46	37	—	—
Manganeosa	Mn	25	—	56	37	—	—
Burdina	Fe	26	1,4	18.870	1.858	—	—
Kobaltoa	Co	27	—	—	1	—	—
Nikela	Ni	28	0,1	1.400	3	—	—
Kobrea	Cu	29	—	—	1	—	—
Zinka	Zn	30	—	—	2	—	—

$$\Sigma = 99.999,5 \quad 99.998,1 \quad 99.999 \quad 99.999,4 \quad 99.999$$

Lehendabiziko hogeitamar elementuen atomo-kopuruaren banaketa ehun mila atomoko. Lerroa daukaten espazioen ugaritasuna 0,1 baino txikiagoa da. Lurreko elementuen banaketa ez da deus agergarria Unibertsoarenarekin konparatzerakoan.

Honela, Unibertso osoari dagokionez, Lurraren hasierako gasak hidrogeno eta helioa izan behar ziren batipat (ikus I. taula), zeren, Unibertso osoa hidrogenoz (92,8%) eta helioz (7,2%) osatuta baitago. Zergatik hauok alde egin zuten Lurretik? Sakonki aztertzeke hiru faktore garrantzitsu aipa ditzakegu: I.) Planeta-tamainuarena: zenbat eta masa handiagoa izan, eremu grabitatorioa indartsuagoa baita. II.) Tenperaturarena: zenbat eta planeta hotzago den, atomoen batezbesteko abiadura baxuagoa baita. Azken finean, tenperatura eta gasen abiadura proportzionalak dira:  $E_K = 3/2 kT$  hurrengo gaian ikusiko denez. III.) Atomoen tamainuarena, zeren atomoak zenbat eta astunago izan atmosferan finkatuago geratzen baitira. Aipaturiko arrazoi guztiengatik, Martitzek eta Lurrak planeta txiki eta beroak direnez, atomo txikiak eta bizkorrenak galdu egin dituztela ondorioztatzen da. Ilargia, planeta txikiak denez, ez dauka ez eta atmosferarik ere.

Taula hori begiraturaz beste galdera bat egin daiteke; gaur egungo atmosferatik at dauden gas nobleak bezala (Ar, Ne), hauek handiago direlarik ihes egiteko erraztasun gutxiago daukatela kontutan hartuz, zergatik  $H_2O$ ,  $N_2$ , eta  $O_2$ -k ez zuten alde egin?. Arrazoitzat jotzen dena hauxe da: atmosfera primitiboan Ne eta Ar-a aske modura aurkitzen ziren, erreaktibitate baxuko gas nobleak baitira; oster, ura, nitrogeno, eta oxigenoa konposatu ez-hegazkorren eran (hots, konbinaturik) aurkitzen ziren. Hipotesi honen ondorio harrigarria hauxe da: Unibertso osoari dagozkion gas mugikor horiek, hala nola  $H_2$ , He, Ne, Lurreko atmosferatik ihes egin zuten, eta oster, Lurraren barnean atraturiko gas erreaktiboagoak ekintza bolkanikoz kanporatu ziren. Gaur egungo ekintza bolkanikoa urria bada ere, Lur primitiboarena askoz ugariago izan zitekeela pentsa dezakegu, masaren kondentsazioz askaturiko beroa zela medio. Ondorioz, atmosferako gasak eta ozeanoetako ura Lurraren barnetik datorrela onartu behar da.

Egungo atmosferaren oxigenoa, uraren deskonposizioz datorrela proposatzen dute ikerlari batzuek, baina 4.500 miloi urtetan pilatu zitekeen oxigenoaren kantitatea kalkulatzeko gaur eguneko baino baxuago irtetzen da. Bolkanek Lurrazpitik ateratako oxigenoa kontutan hartuz ez da nahikoa ere, eta derrigorrez fotosintesiaren oxigenoa sartu behar.

Oxigeno askea daukan atmosfera oxidatzaile batean edozein konposatu organiko laster ala berandu oxidatuko da, ondoko erreakzioaren Gibbs-en energiak aurreratu duen moduan (termodinamika gaian sakonduko dugu ideia hau).



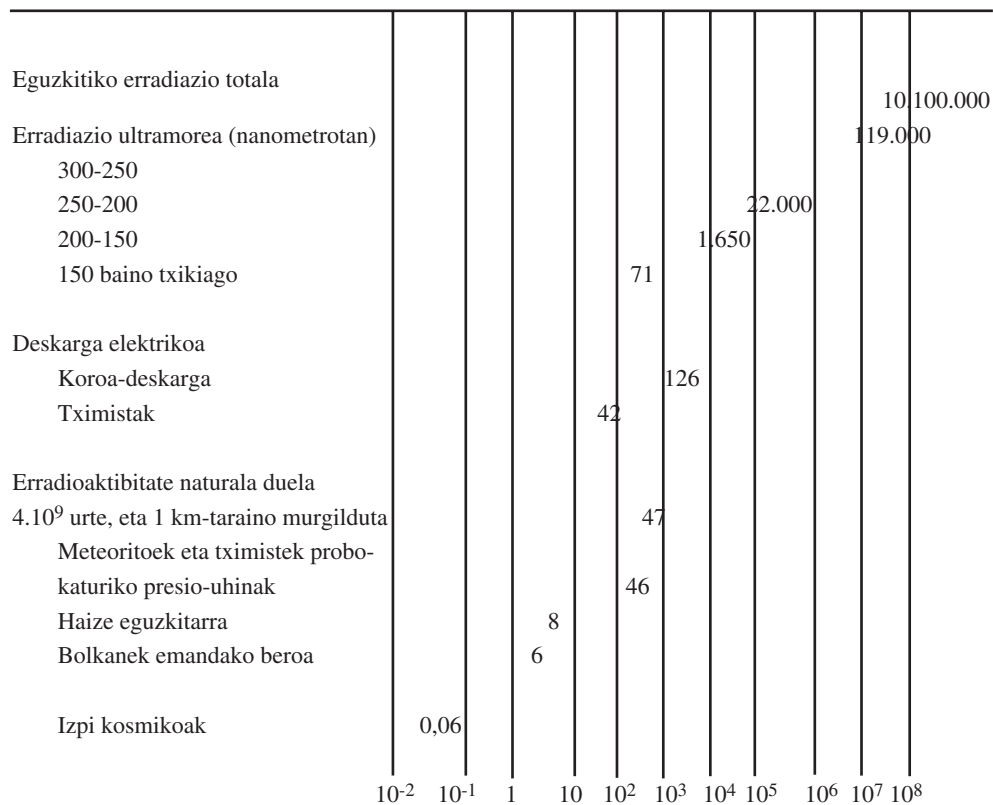
Eta ondorioz, bizidunen konposatu organikoak (aminoazidoak, azukreak...) atmosfera erreduktore batetan eraiki behar izan zirela onartu behar. Geologoek emandako frogak ere erabiliz, badirudi hasierako atmosfera erreduktorea izan beharko zela edo behintzat ez-oxidatzailea, burdina metala burdinezko mineraletan burdina(II) egoeran aurkitzen baita.



## II. taula

Energia (kilojouletan) urteko eta gainazalaren 1m<sup>2</sup>-ko

## ENERGI ITURRIAK

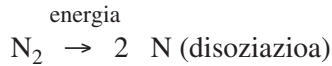


Hauexek dira hasierako atmosferan erabil zitezkeen energi iturriak. Eguzkitiko erradiazioaren ehuneko larogeamazortzia baino gehiago (%98) energia baxuko fotoietan ailegatzten da Lurrera; Bakarrik 200 nanometro baino baxuagoko uhin-luzera duten erradiazioak gai izan zitezkeen erreakzio kimikoak bultzatzeko. Deskarga elektrikoaren balioa (168 kJ) gaur eguneko baldintza meteorologikoetan oinarrituta dago. Lur primitiboarena handiagoa izan zitekeen agian.

Suposaturiko atmosfera erreduktorea egonkor xamarra da energia-iturririk jasaten ez badu; Ostera energia-iturri indartsu batek gasen arteko erreakzioak eginarazten ditu. Lur primitiboak energia-iturri desberdinak jaso ahal izan zituen, ondoko taulak agerian ipintzen duenez (Ikus II. taula).

Gaur egungo atmosferan ozonoa ( $O_3$ ) daukagula gogorarazten da, zeinak erradiakzio ultramore kaltegarri guztia xurgatzen duen, bestela ez litzateke bizitzarik existituko.

Adibide gisan ondoko molekula honen sintesi posiblea ikusiko dugu.  $N_2$ -z eta  $CH_4$ -z osaturiko atmosfera erreduktore bati txinpart elektrikoa pasarazten zaio, ondoko erreakzioa gertatuz:



oso molekula egonkorra den nitrogenoa deskarga elektrikoaren bidez disoziatzen da N atomikoa emateko. Azken honek, oso erreaktiboa denez topo egiten duenarekin erreakzionatuko du eta modu honetan hidrogeno zianuroa lor daiteke, zeina uretan oso disolbagarria den. Hau da, analogiaz oso erreaktibo diren konposatuak atmosferan eraiki ahal izan ziren eta hemendik Lurreko uretara sartu ziren, non denboraren poderioz akumalatu ziren.

Biziaren sorrera, ozeanoetan eta lakuetan disolbaturiko materia organikoaren metaketa zela pentsatu ohi da. Honi salda prebiotikoa deritzogu baina nondik dator gure salda? Metaketa-abiadurataz gutxi ezagutzen da baina miloi bat urte iraun ahal izan zuela pentsatu behar da. Demagun atmosfera primitiboan energia erabiltzeko ez zegoela oztoporik, eta bere etekina gaurko laborategiko saioetan bezain efektiboa zela, orduan konposatu organikoen 1 miligramo /urte x  $cm^2$  formatu eta akumulatu ahal izan zela, edo berdina dena  $10^4 \text{ kg/km}^2$  x urte, ondorioztatzen da. Honek 1 m-tako geruza suposatzen du ehun mila urtetan.

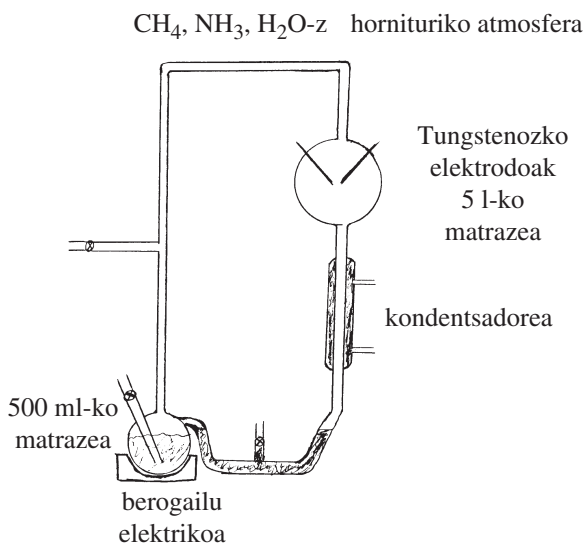
Goian aipaturiko kalkuluak teorikoak izan arren material organiko asko eta asko metatu ahal izan zela dudatik kanpo dago.

## III. taula

## Miller-ek lortutako konposatuak eta beraien formulak

Molekula	Formula	Kantitatea (mikromoletan)
Azido formikoa	H - COOH	2330
Glizina (*)	H <sub>2</sub> N - COOH	630
Azido glikolikoa	HO - CH <sub>2</sub> - COOH	560
Alanina (*)	H <sub>2</sub> N - CH(CH <sub>3</sub> ) - COOH	340
Azido laktikoa	HO - CH(CH <sub>3</sub> ) - COOH	310
β - alanina	H <sub>2</sub> N - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	150
Azido azetikoa	CH <sub>3</sub> - COOH	150
Azido propionikoa	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	130
Azido iminodiazetikoa	HOOC - CH <sub>2</sub> - NH - CH <sub>2</sub> - COOH	55
Sarkosina	HN(CH <sub>3</sub> ) - CH <sub>2</sub> - COOH	50
Azido α-aminobutirikoa	H <sub>2</sub> N - CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) - COOH	50
Azido α-hidroxitbutirikoa	HO - CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) - COOH	50
Azido sukzinikoa	HOOC - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COOH	40
Urea	H <sub>2</sub> N - CO - NH <sub>2</sub>	20
N-metilurea	H <sub>2</sub> N - CO - NH - CH <sub>3</sub>	15
Azido iminoazetopropionikoa	HOOC - CH <sub>2</sub> - NH - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - COOH	15
N-metilalanina (*)	HN(CH <sub>3</sub> ) - CH(CH <sub>3</sub> ) - COOH	10
Azido glutamikoa (*)	H <sub>2</sub> N - CH (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH) - COOH	6
Azido α-aminoisobutirikoa	H <sub>2</sub> N - C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - COOH	1

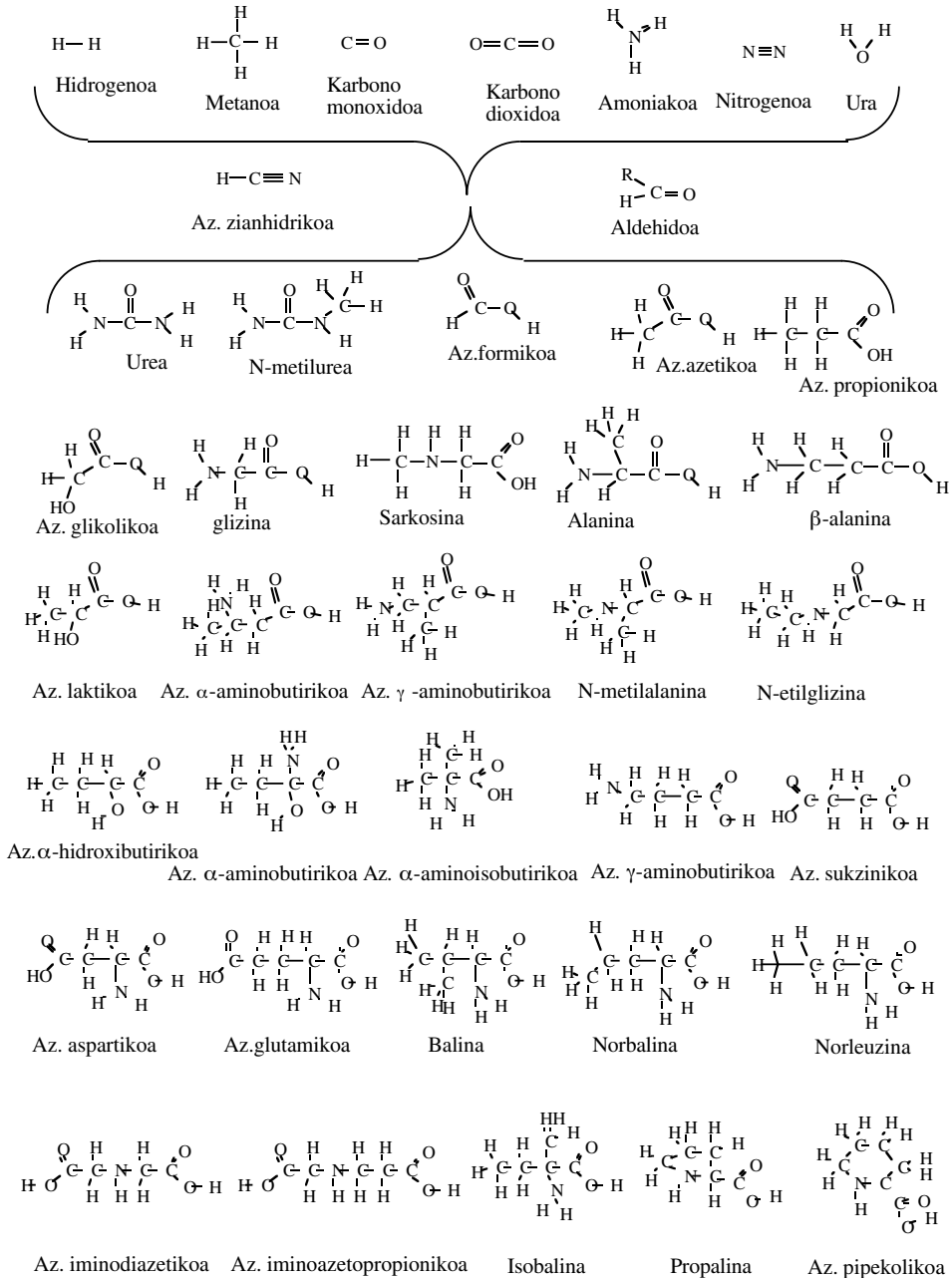
Miller-en saioan lortutako konposatuak. hasieran 71 miligramo edo 59.000 mikromole karbono sartuta zegoen metano eran, zeinaren % 15-a taulako konposatu bihurtu baitzen. Saio honek 20 aminoazidoetariko lau eman zituen, (\*) adierazitakoak alegia.



II. irudia. S. Miller-ek erabiltako tresnaren eskema. Giltzak laginak sartzeko zein ateratzeko erabiltzen ziren.

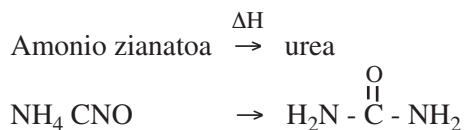
## IV. taula

Miller-ek lortutako produktuen egitura. Erabilitako lehengaiak goian idatzita daude.  
Karbono-atomoen kopurua, goitik behera eta ezkerretik eskuinera handituz doa.  
Konposatu hauek organismo bizidunetan aurkitzen dira.



### E.2.2. Monomeroen sintesia.

Kimika organiko eta ezorganikoaren arteko muga Whöler-ek, 1828.ean gainditu zuen konposatu ezorganiko bat berotzean urea lor zezakeela frogatuz:



Oparin eta Haldane-k Lurreko atmosfera primitiboa erreduktorea izan behar zela proposatu zutenetik aurrera ikerkuntzaren hurrengo urratsa Stanley Miller-ek eman zuen, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> eta H<sub>2</sub>O-z osaturiko gas-nahaste bati txinpart elektrikoa pasarazten lortutako produktuak aztertu zituelarik. Prozeduriko konposatuen artean (begira alboko III. taulan adierazitakoak) aminoazidoak eta beste molekula korapilotsuagoak zeudela behatzerakoan harriturik geratu zen, zeren molekula hauek bizidun guztietan dauden oinarritzko konposatuak baitira! Konposatu hauen egiturak IV. taulan adierazita daude non, sei aminoazidoen formulak sartzen diren.

Saio hauetan Miller-ek erabilitako tresneria eta bere azalpena ondoko II. irudian dago:

Baldintza esperimentalak azpimarratuko ditugu, eta halaber hauok Lurreko baldintza esperimentalekin daukaten antzekotasuna ere:

- Sartutako gasak atmosfera primitiboan egon zitezkeen bezalakoak dira.
- Ura itsasoa izan liteke. Hasierako Lurraren tenperatura altu xamarra izan zitekeela suposatzen zenez, berogailua ipini zuen.
- Erradiazio ultramorearen erabilpenak arazoak zekartzanez, energia-iturritzat txinpart elektrikoa sartu zuen.

Dena dela, ez da hasierako Lurreko baldintza zeharo exaktuak erreproduzitu nahi, baizik eta estrapolazioa egiteko baldintza egokiak jarri, zeren ezin baikenezakeen hainbat denbora itxaron. Bi motako estrapolazio egitea interesatzen zaigu kimikarioi bereziki: alde batetik, erreakzionatzaileen kontzentrazioarena, hau da zenbat eta erreaktiboen kontzentrazioa handiagoa izan, erreakzioaren abiadura handitzen dela esaten duena hain zuzen, eta bestetik, tenperaturarena: zenbat eta tenperatura altuago izan erreakzioaren abiadura bizkorragoa dela diona. Estrapolazio edo eragin bi hauok zinetika eta termodinamikaren gaietan sakonkiago aztertuko ditugu. Momentuz, esandakoarekin nahikoa dugu.

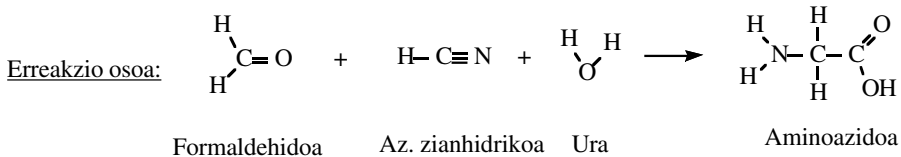
Miller-ek, esperimentu hauek aztertu zituenean zera ondarioztatu zuen: Atmosferan sartutako metano gaseoso bezalako karbono totalaren %15-a konposatu organiko desberdinetan bihurtuta zegoela “ozeanotan” bilduta, eta are gehiago, %5-a aminoazidoak izanik. Horrelako saio bat egin aurretik kimikari batzuek, pisu molekular txikiko substantzia inorganiko frankoz osaturiko nahaste

bat ekoiztuko zela aurrean zuten. Orduan, ekoizturiko konposatu organiko hauek bizidunetan dauden konposatu kimikoak izateak ez da kasualitatea izango, organismo primitiboen konposatu organikoak, esperimentu hauen bidez lorturiko konposatuetan oinarriturik egon behar direla baizik.

Geroago, gas-nahaste honen konposizioa, eta partaideak ere aldatuz, eta energia-iturri desberdinak erabiliz, beste molekula organiko batzuk lortu dira. Kimika erabiliz sistesi guzti hauen erreakziobideak planteatu dira, eta ondoko orrialdeetan idatzitako adibide batzuk komentatuko ditugu, agian garrantzitsuenak: aminoazido eta azido nukleikoenak:

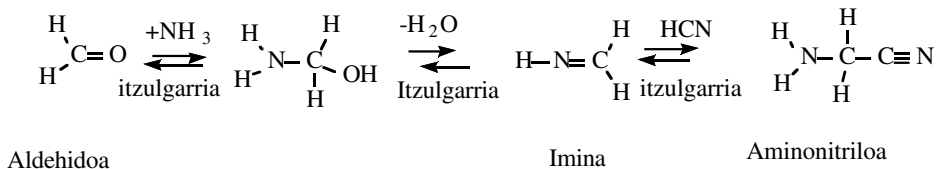
1.- Aminoazidoak aldehidoen bidez egin ahal izan dira, Strecker izenarekin ezaguna den erreakziobidea jarraituz. Hogei aminoazido desberdinez osatuta daude gure proteinak, hots, entzimak. Dirudienez, aminoazido gehienak Strecker-en sintesiaren bidez lor daitezke, lehengaiak formaldehidoa, azido zianhidrikoa eta ura direlarik. (Ikusi ondoko I. erreakziobidea).

### I. Erreakziobidea Strecker-en sintesia

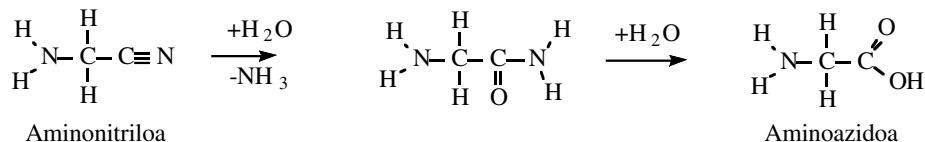


#### Erreakziobidea:

Atmosferan:



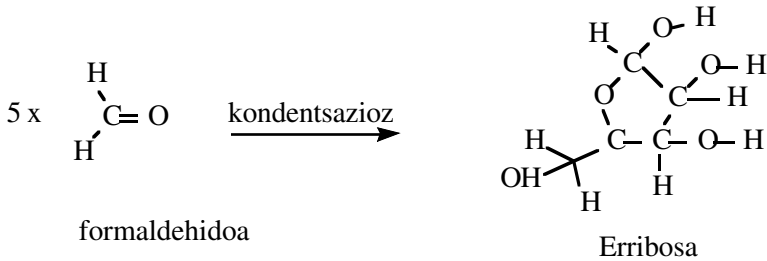
Ozeanoan:



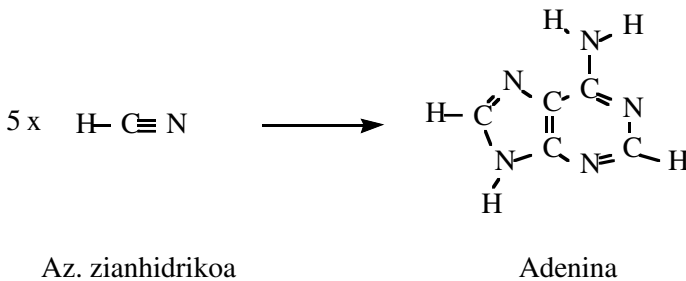
## II. Erreakziobidea

## Azido nukleikoen sintesi posiblea

## 1-Azukrea. Erribosa delakoaren sintesia:



## 2- Base nitrogenoduna. Adenina delakoaren sintesia



2.- Azido nukleikoek, bi motako azukre (erribosa ARN delakoan eta desoxirribosa ADN delakoan), fosfato eta bi base nitrogenodunak (pirimidinak eta purinak) eskatzen dituzte.

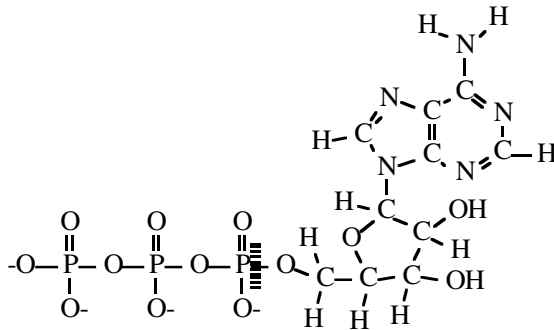
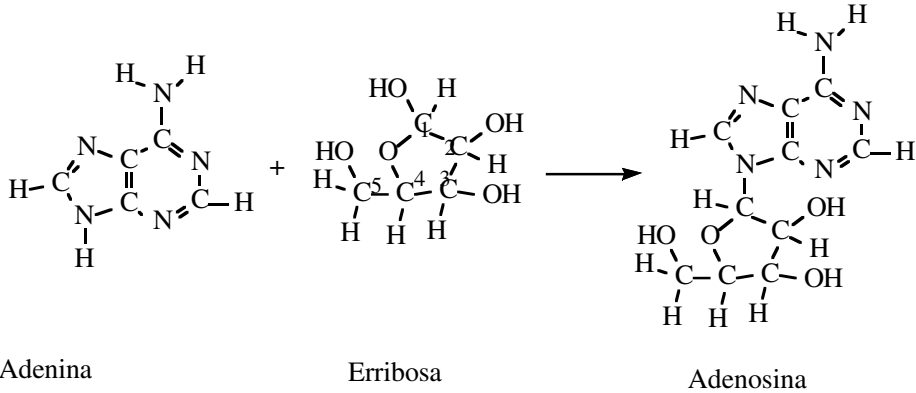
2.a.- Formaldehidoaren kondentsazioz azukreak eraiki daitezke (ikus ondoko II. Erreakziobidea), zeinetan bost molekula batera elkartzen baitira. Erreakzio hau nahiko sinplea da.

2.b- Base nitrogenodun guztien artean adenina sintetisatzeko da errazena, azido zianhidrikoaren pentameroa baita. Dirudienez, lau molekula zianhidriko konbinatzen dira hasieran, tarteko konposatu ez-egonkorra den tetrameroa, diaminomalonitriloa hain zuzen, emateko. Molekula honen atomoak berrordenatzen dira argiaren bidez, eta azkenean beste HCN molekula hartzen du adenina formatuz (ikusi ondoko II. mekanismoa). Beharrezkoa den beste purina hori, guanina hain zuzen, diaminomalonitriloaren bidez lor daiteke; beste baseak, pirimidinak hain zuzen, erreakziobideak proposatuta dauzkate, oso eztabaidagarriak izanik.

Orain arte proposatutako erreakziobideak onargarritzat jo badaitezke ere, arazo gehiago daudela ezin dugu ezkatatu; esate baterako, nukleosidoa eratzeko III. erreakziobidean ipinitako loturen aukera, edo zergatik 20 aminoazidotan soilik oinarrituta daude bizidunak, guztiak "L" isomeroak direlarik?. Dena dela, kimikarien arazoak direla (eta ez filosofikoak) azpimarratu behar genuke, eta kimikaren ezagumenduarekin seguraski gaindi daitezkeela espero dugu.

### III. Erreakziobidea

Beraz, azukre eta base nitrogenodunen agerpena lur primitiboan ez bazen oso zaila, askoz korapilotsuagoa suertatzen da nukleosido bat eratzeko bion arteko lotura, adenosinaren kasuan esate baterako. Gogoratu behar da ATP-a, adenosintrifosfataoa, molekula honetan oinarrituta dagoela.



Adenosin trifosfataoa

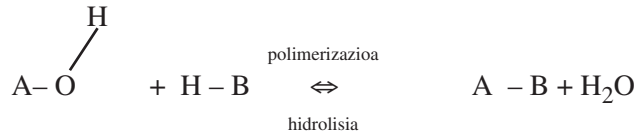
Organismo bizidunetan energia gordetzeko eta trukatzeko ATP-a da molekula garrantzitsuena, zalantzarik gabe. Horrela osa daiteke: erribosa gehi adenina gehi hiru fosfato-molekula. Sintesia ez-biologikoetan adenina, talde hidroxiloa duen erribosaren karbono bati (1, 2, 3 edo 5) atxeki dakiokete. Lau karbono hauetako hiru asimetrikoak direnez, karbono bakoitzean  $\alpha$  eta  $\beta$  isomeroak lor daitezke. Organismo bizidunetan lotura hau, 1 karbonoan eta  $\beta$  isomeroa da beti. Zergatik?



### E.2.3. Polimerizazioa.

Biziaren eboluzio kimiko honetan beste urratsik ez zen posible monomeroak polimeroak formatzeko konbinatu ziren unerarte, zeren kode genetikoa polimeroetan oinarritzen baita.

Monomeroak polimero bihurtzeko ondoko kondentsazio-erreakzioaren bidez



eta ingurune urtsu batetan, non  $[\text{H}_2\text{O}] \sim 55,5 \text{ M}$  den, erreakzio honen  $\Delta G^\circ > 0$  denez (kontzentrazio eta baldintzak estandarrek), hidrolisia polimerizazioa baino askoz onuragarriagoa izango da. Hots, nola ote zen posible polimerizazioa?

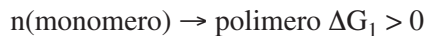
Polimerizazioari bi bide desberdinez laguntza eman ahal zaio: (inplikaturiko kontzeptu termodinamikoak bere gaian aztertuko ditugu sakonkiago).

A.- Polimerizazioa, Gibbs-en energia askatzen duen erreakzio bati atxekitzen zaiolarik eta balantze osoa exergonikoa izanik.

B.- Erreakzionatzaileak kontzentratuz eta halaber ura eliminatuz.

Aztertuko dugu irtenbide bakoitza.

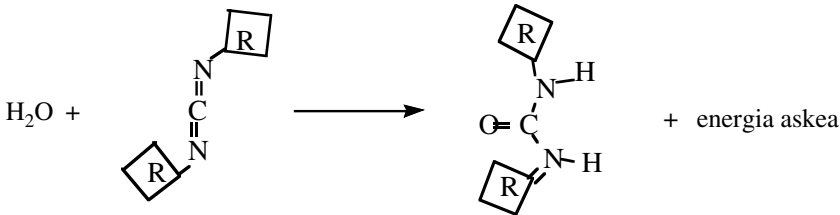
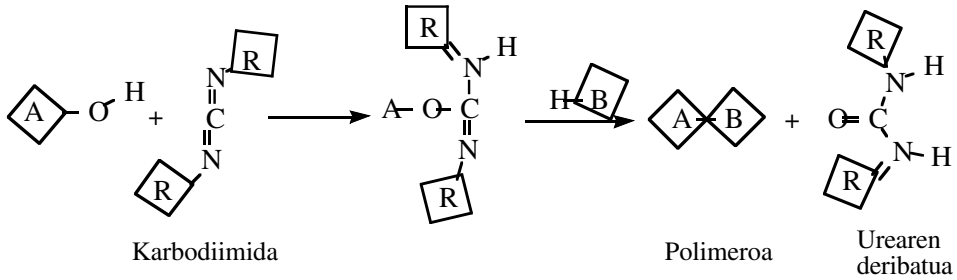
A.- Gaur egungo zeluletan polimerizazioa gertatzeko behar den Gibbs-en energia ATP molekuletatik ateratzen da, atxekituriko erreakzio hauen termodinamikak frogatzen duenez:



Hau da, erreakzio biak akoplatuta daudenean polimerizazioa "berez" gerta daiteke. Erreakzio bi hauen atxekitzaileak entzimak dira (polimero direnak alegia). Lur primitibo horretan entzimak erabili baino lehen, energia altuko tarteko beste molekula simple batzuk erabili ahal izan zirelakoan daude ikertzaileak, nola karbodiimidak (ikusitako beheko IV. erreakziobidea) zeinek  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  lotura "energetikoa" baitaude.

Karbodiimida hauek exenplu bat besterik ez dira, zeren beste molekula atxekitzaile batzuk esperimenduetan isolatu izan diren, hala nola zianogenoa ( $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ ), ziamida ( $\text{N}=\text{C}-\text{NH}_2$ ) eta diaminomalonitriloa. Dena dela, ingurune urtsu batetan tarteko konposatu hauek zuzenki urarekin elkartuko lirateke polimerizazioa etenduz ondoko eskeman ikus daitekeenez.

## IV. Erreakziobidea



Energia gordeleku bezala erabilitako ATP-aren hidrolisiak energia aske asko liberatzen du, ondoko erreakzioan gertatzen delarik:



ATP-a fosfato etiketatua besterik ez da. Lehenengo erreakzio prebiotiko hoietan polimerizagarri ziren molekulak, agian fosfato ioiekin elkartuta egon zitezkeen, eta fosfato hauen bidez kondentsazio-erreakzioak gertatu zitezkeen.

B.- Substratuak kontzentratzeko eta ura murrizteko kimikariok planteatutako irtenbideak ondoko hauek dira: 1-Ebaporazioa edo lurrinketa. 2-Adsortzio superfiziala. 3-lzoketa. 4-Fox eta Oparin-ek asmatutako polimerizazio-bideak.

Disoluzioa kontzentratzeko irabili ohi den mekanismo arruntena ebaporazioarena da, disolbatzailearen molekulak lurrintzen direlarik eta, ondorioz, gero eta disoluzio kontzentratuago geratuz saturazioaraino ailegatuz. Zoritxarrez, konposatu hegazkorak, hala nola zianhidrikoa, formaldehidoa..., ezin dira era honen bidez kontzentratu, gas-egoerera pasatzeko urak baino joera handiagoa daukatelarik (ikusi ondoko datuak).

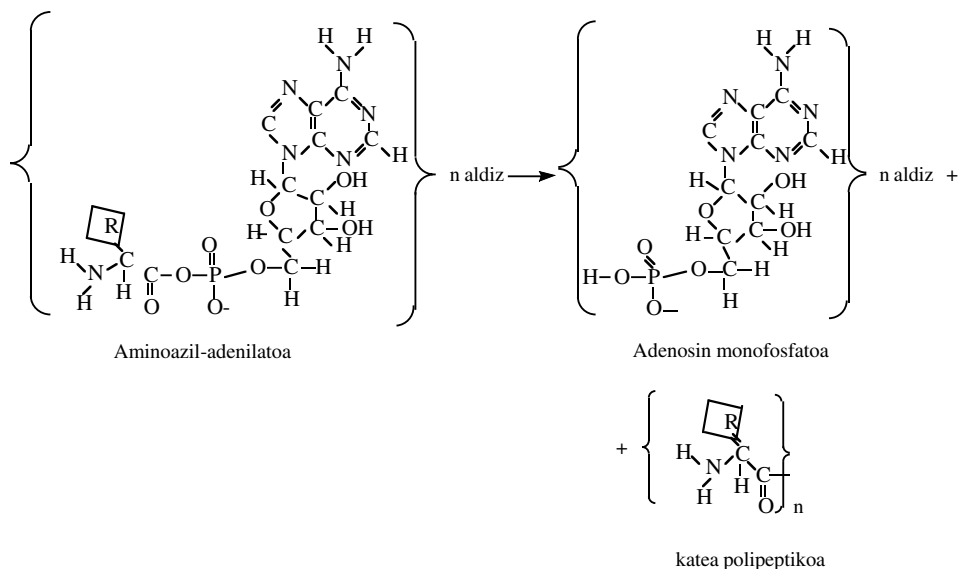
Substan.	$T_c(^{\circ}\text{C})$
$\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{HCN}$	25,7
$\text{H}_2\text{CO}$	-21

Hau dela eta, mekanismo honen bidez badirudi errektibo kontzentratuagoak lortu baino, monomeroen polimerizazio bizkorragoa lortzen dela tenperatura altuetan erreakzioak arinago gertatzen direlarik (aktibazio-energia negatiboa denean salbu).

Dena dela, uretan oso disolbagarri diren monomero hegazkor hauek (hegaskor eta ez-hegazkorak) izozketaren bidez kontzentra daitezke, zeren ur-disoluzio batetatik ur likidoa izotz erara solidifikatuz doan heinean disoluzioa gero eta kontzentratuago egiten baita, disoluzioaren fusio-puntua baxuago egiten den neurrian. Hala ere, honek erreakzio-abiadura motelago dela inplikaten du.

Disoluzioak kontzentratzeko erabil daitekeen beste mekanismoa adsortzioan datza. Solido bat inguratzen duten atomoak (edo molekulak) solido horren gainazalean biltzen direnean adsorbatuta daudela esaten dugu, eta gorputz batek adsorba dezakeen kantitateak gainazalarekiko menpekotasuna dauka. Porotsu diren buztinezko mineralen azalera espezifiko ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) oso handia da, eta hauetan erreakzio prebiotikoak gerta ahal izan zirela frogatu du Bernal-ek. Oso aipagarria da Aharon Kotchalsky-k, israeldarrak, frogatu duena: montmorillonita deituriko buztin mineralak, adsortzioaren bidez adenilaminoazido batetatik makromolekula polipeptido handi batetara pasatzea katalizatzen duela, erreakzio honen etekina ia %100ekoa izanik (ikusi ondoko eskema).

### V. Erreakziobidea



Honez gain, adenilaminoazidoak proteinen sintesietan prekurtsoreak direla azpimarratuko dugu, hau da, ipinitako adibidea oso tentagarria da.

Azkenik, tenperatura altu xamarretan (130°C-tan) aminoazidoen nahaste bat espontaneoki polimerizatu egiten dela Fox-ek agerian ipini du, protoinoide termala deiturikoa lortuz. Baldintza hauetan, berrehunen bat monomeroz osatutako polimero-kateak lor daitezke, eraikitako lotura polipeptikoak era arruntekoak izanik, noizean behin adar-kateak agertuz.

Monomeroen arteko lotura egokiak askoz garrantzi handiago dauka azido nukleikoen sintesian proteinen sintesian baino. Egungo azido nukleiko guztietan nukleotidoen arteko lotura 5'-3' motakoa da, eta ez-biologikoki polimerizatuenak 5'-2' motakoa, aurrekoa baino askoz ezegonkorragoa izan arren.

#### ***E.2.4. Protobionteen eraketa***

Hasi aurretik, hemendik aurrera inplikatur dauden kontzeptuak biologiko/biokimikoagoak direnez, liburu honen helburutik kanpo daudela esan behar da; dena dela, hitz pare bat aipatuko dugu.

Organismo bizidun guztiek mintz edo horma daukate bere nortasuna edo izaera mantentzeko, bestela “diluitu” egiten dira. Egindako polimerizazio horietan, protoinoideak mikroesferatan biltzen zirela behatu zuen Fox-ek, hoiien diametroa 1 edo 2 mikrakoa izanik. Are gehiago, mikroesfera hauek, bakterioak bezala, fisiona daitezke.

Azken urte hauetan Oparin-ek egindako ikerkuntzak, polimeroen ur-disoluzioak espontaneoki bi fasetan banatzen direla frogatu du: fase urtsua eta fase organikoa, koazerbato deiturikoa alegia. Azken honek, polimeroz osaturiko tanta batzuk biltzen ditu. Ikerlari honek, polimero biologikoen nahaste batzuk aztertu ditu, hala nola proteina eta karbohidratoak.... Tanta hauen diametroa 1-500 mikrakoa da; ur-disoluzio batetan grabitatez hondora doaz fase organikoa agertuz. Tanta hauek metabolismo primitiboa erabiltzen badute esegidura-eran daude estabilizatuta. Zer esanik ez, lehengai organiko gehiena tanta hauetan bilduko da banaketa-legeak agintzen duelako, eta beraien diametroa handiegia denean berez erdibitzen dira.

Oparin eta Fox-ek egindako esperimentuak analogiak besterik ez direla azpimarratzen dugu. Horregatik, ez genuke esango tanta hauek bizirik dirautenik, bizia zer den oso gai filosofiko diskutigarria delako.

#### ***E.2.5. Erreplikazio-tresneria***

Lehen esan dugunez, liburu honetan ez dugu puntu hau azalduko, laborategiko eredurik ez dagoelarik gaurko tresneria zeharo unibertetsala baita. Hala ere, bibliografian anotatutako liburuak kontsulta daitezke.

### ***E.2.6. Ondorioak***

Biziaren sorrerari buruzko ideiek, kimika eta beraren formalismoa eskatzen digute, planteatutako arazo eta hutsuneak ebatzi nahi baditugu behintzat. Kontzeptu desberdinak, hala nola gasak, propietate koligatiboak, zinetika, termodinamika, etabar, erabili ditugu, hurrengo gaietako muinak izango direnak hain zuzen.

Ez genuke gai hau amaitu nahi Unibertsoaren etorkizunari buruz zerbait aipatu gabe. Alde batetik Lurreko bizia eta bere eboluzioa Unibertsoarekin oso lotuta baitago, hau da, Unibertsoaren zati infinitesimala besterik ez baikara. Beste aldetik, Unibertsoak emango dituen aldaketa guztiak biziarengan eragin handia izango dute. Agian liburu honetatik jokozen kanpo geratzen denez, eranskin modura aurkeztuko dugu.

Azken finean, honako definizio honetan laburbil daiteke gure helburua: “Izaki bizidunak, etengabeki ordena handitzen ari den eskualde lokalizatuak bezala defini daitezke, beraz Unibertsoko entropia (desordena) handiarazten duena”

### ***E.3. ERANSKINA: UNIBERTSOAREN ETORKIZUNA***

Fisikarien bilakaera teorikoak eredu teoriko berri bat eman du azken bolada honetan, T.G.U. delakoaren teoria edo Batasun Handiko Teoriarena. Teoria honen bidez oso tenperatura baxuko zein altuko fenomenoak ( $10^{32}\text{K}$ ) azal daitezke. Baldintza hauek interes kosmologiko dentsitateak, hala nola  $10^{-300}$  gramotik  $10^{100}$  gramotara, aztertzea ahalbidetzen dute, hau da Unibertsoaren lehendabiziko ( $10^{-35}\text{s}$ ) eta azkeneko umei ( $10^{100}$  urte) dagozkien baldintzak.

Unibertsoa, duela 10.000 edo 20.000 milioi urte, puntu bateko leherketaz sortu izan zela onartzen dugu, eta leherketa honen ondorioz Unibertsoa etengabe hedatzen ari dela. Teoria honek, galaxiak elkar urruntzen ari direla inpliketzen du, esate baterako, gure galaxiatik beste galaxiak  $17 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ -tako ihesi-abiaduraz urrundu egiten dira. Aurrean denez, urrunen dauden galaxien ihesi-abiadura handiena da, eta Unibertsoa hoztu egiten ari da hedatzen den heinean, gasekin gertatzen den moduan; konkretuki, espazioko puntu guztien tenperatura erresiduala (hondar-tenperatura) konstantea eta  $2,7$  kelvinetakoa dela frogatu izan da teoria honekin.

Astrologoei Unibertsoaren hedapena etengabekoa izango denentz jakitea arduratzen zaie, hau da, eremu grabitatorioak hedapen hau eten egingo duenentz. Hori horrela bada ondorioz espantsio-zentzua alderantzizkoa izango da eta Unibertsoa hasierako puntura bueltatuko da.

Galdera hauen erantzuna ez dago zehaztuta oraingoz, bolumen handiko materiaren neurketak egin behar baitira. Unibertsoaren bolumen handiko dentsitate hau, kalkulaturiko dentsitate kritikoa ( $3$  protoi/1000 litro alegia) baino berdin edo

handiago izan balitz eremu grabitatorioak hedapena eten egingo luke, eta ondorioz Unibertsoa itxia izango litzateke. Ostera, Unibertsoaren dentsitatea, kritikoa baino txikiago balitz Unibertsoa irekia izango litzateke, eremu grabitatoria eduki arren.

Azken bolada honetan egindako neurketekin ados, ondorioztatutako dentsitatea, kritikoaren ehuneko bosta da, Unibertsoa irekia dela suposatzen duena. Dena dela, kalkuluak egiterakoan masa argitsua kontatuta izan da soilik, eta pentsatzen da masa ezargitsua Unibertsoaren materiaren zati garrantzitsua dela, hau da, ondorioa alda dezakeela. Esate baterako, gaur egungo zulo beltz, pulsar eta beste masa ezargitsua existitzen dela frogatua denez gero, haiei dagokien masa (eta argitsuaren doblea erraz izan daiteke) ez dago neurturik. Masa ezargitsu hau kalkuluetan sartuz gero, Unibertsoaren dentsitatea balio kritikoaren erdia dela irteten zaigu. Are gehiago, faltatzen den beste erdia hidrogeno-atomo ionizatuen eran edo neutrino eran ager daitekeela susmatzen da. Dena dela, Unibertsoak une hauetan bere kondentsazio-fasea hasi ez duenez, Unibertsoaren dentsitatea balio kritikoarena baino hamar aldiz handiago ez dela ondoriozta daiteke.

Datu zehatzen eza dela eta, Unibertsoaren etorkizunari buruzko estrapolazioak egiterakoan bi muga-posibilitate hauek kontutan hartuko ditugu.

### *E.3.1. Unibertso irekia*

Unibertsoak, bere hedapenean sei trantsizio nagusi jasango ditu (ondoko III. irudian ikus daitekeenez):

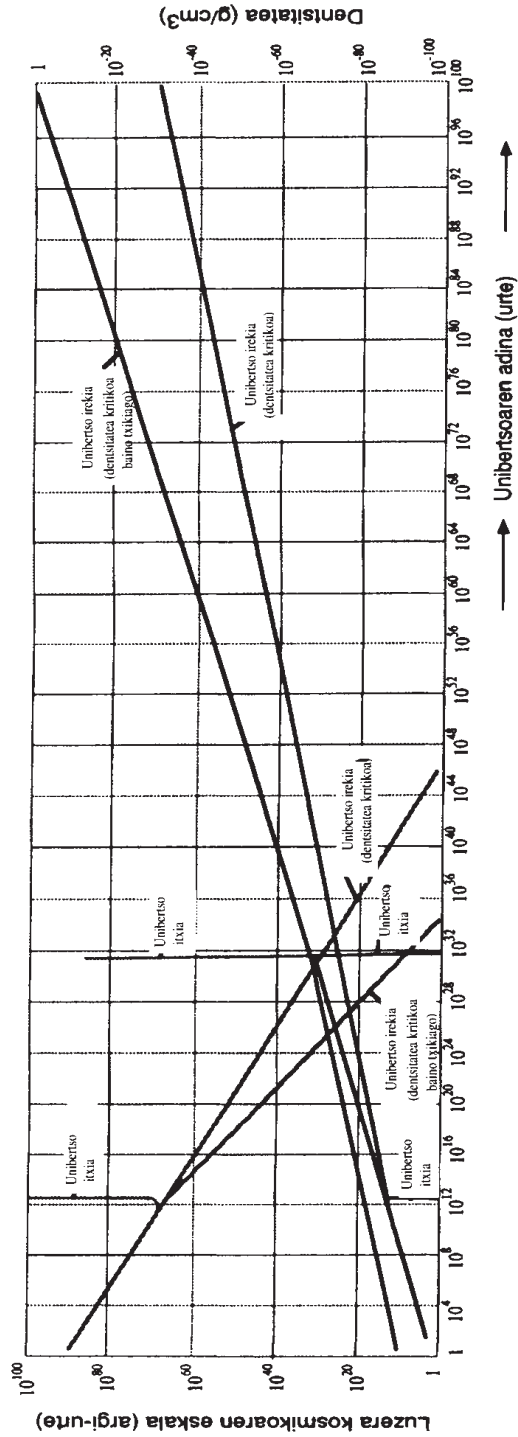
A.1: Lehenengoa  $10^{14}$  urte barru izar guztiak erregai gabe geratzerakoan gertatuko da, hidrogenoa helio bihurtuta dagoelarik. Hidrogeno-erreketa-eraren ondorioz izarra zabaldu egingo da, erraldoi gorria bilakatzen delarik. Une hoietan helioa karbono bikurtuko da, eta beste elementu astunagoak ere.

Gure eguzkiak 10.000 milioi urte barru hidrogeno ia guztia erreta izango du erraldoi gorria bihurturik. Geroago, oso prozesu geldo batean elementu astunenak erreko ditu, eta nano zuri batean amilduko da, zeina poliki poliki hoztu egingo den.

A.2: Izar guztiek beraien planetak galduko dituzte, zeren izar bat beste bati hurbiltzerakoan planeten ibilbideak aldarazten baititu, eta planetak espaziorantz mugituko dira. Hau dela eta,  $10^{17}$  urte barru izar guztiak beraien planetak galdu egingo dituztela egiazta daiteke duda gabe.

A.3: Hirugarren trantsizioa galaxien arteko talkan datza: bi izar elkar hurbiltzerakoan batek besteari energia zinetikoa transferitu egiten dio, eta irabazleak galaxiatik kanpo alde egin dezake, beste galaxiaren muinari atxekiturik geratuz. Goiko prozesuari lurrinketa galaktikoa deritzo.

III. irudia



Dentistatea (g/cm<sup>3</sup>)

10<sup>-100</sup> 10<sup>-80</sup> 10<sup>-60</sup> 10<sup>-40</sup> 10<sup>-20</sup> 1

10<sup>100</sup> 10<sup>80</sup> 10<sup>60</sup> 10<sup>40</sup> 10<sup>20</sup> 1

10<sup>0</sup> 10<sup>2</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>6</sup> 10<sup>8</sup> 10<sup>10</sup>

10<sup>12</sup> 10<sup>14</sup> 10<sup>16</sup> 10<sup>18</sup> 10<sup>20</sup>

10<sup>22</sup> 10<sup>24</sup> 10<sup>26</sup> 10<sup>28</sup> 10<sup>30</sup>

10<sup>32</sup> 10<sup>34</sup> 10<sup>36</sup> 10<sup>38</sup> 10<sup>40</sup>

10<sup>42</sup> 10<sup>44</sup> 10<sup>46</sup> 10<sup>48</sup> 10<sup>50</sup>

10<sup>52</sup> 10<sup>54</sup> 10<sup>56</sup> 10<sup>58</sup> 10<sup>60</sup>

10<sup>62</sup> 10<sup>64</sup> 10<sup>66</sup> 10<sup>68</sup> 10<sup>70</sup>

10<sup>72</sup> 10<sup>74</sup> 10<sup>76</sup> 10<sup>78</sup> 10<sup>80</sup>

10<sup>82</sup> 10<sup>84</sup> 10<sup>86</sup> 10<sup>88</sup> 10<sup>90</sup>

10<sup>92</sup> 10<sup>94</sup> 10<sup>96</sup> 10<sup>98</sup> 10<sup>100</sup>

10<sup>102</sup> 10<sup>104</sup> 10<sup>106</sup> 10<sup>108</sup> 10<sup>110</sup>

10<sup>112</sup> 10<sup>114</sup> 10<sup>116</sup> 10<sup>118</sup> 10<sup>120</sup>

10<sup>122</sup> 10<sup>124</sup> 10<sup>126</sup> 10<sup>128</sup> 10<sup>130</sup>

10<sup>132</sup> 10<sup>134</sup> 10<sup>136</sup> 10<sup>138</sup> 10<sup>140</sup>

10<sup>142</sup> 10<sup>144</sup> 10<sup>146</sup> 10<sup>148</sup> 10<sup>150</sup>

10<sup>152</sup> 10<sup>154</sup> 10<sup>156</sup> 10<sup>158</sup> 10<sup>160</sup>

10<sup>162</sup> 10<sup>164</sup> 10<sup>166</sup> 10<sup>168</sup> 10<sup>170</sup>

10<sup>172</sup> 10<sup>174</sup> 10<sup>176</sup> 10<sup>178</sup> 10<sup>180</sup>

10<sup>182</sup> 10<sup>184</sup> 10<sup>186</sup> 10<sup>188</sup> 10<sup>190</sup>

10<sup>192</sup> 10<sup>194</sup> 10<sup>196</sup> 10<sup>198</sup> 10<sup>200</sup>

10<sup>202</sup> 10<sup>204</sup> 10<sup>206</sup> 10<sup>208</sup> 10<sup>210</sup>

10<sup>212</sup> 10<sup>214</sup> 10<sup>216</sup> 10<sup>218</sup> 10<sup>220</sup>

10<sup>222</sup> 10<sup>224</sup> 10<sup>226</sup> 10<sup>228</sup> 10<sup>230</sup>

10<sup>232</sup> 10<sup>234</sup> 10<sup>236</sup> 10<sup>238</sup> 10<sup>240</sup>

10<sup>242</sup> 10<sup>244</sup> 10<sup>246</sup> 10<sup>248</sup> 10<sup>250</sup>

10<sup>252</sup> 10<sup>254</sup> 10<sup>256</sup> 10<sup>258</sup> 10<sup>260</sup>

10<sup>262</sup> 10<sup>264</sup> 10<sup>266</sup> 10<sup>268</sup> 10<sup>270</sup>

10<sup>272</sup> 10<sup>274</sup> 10<sup>276</sup> 10<sup>278</sup> 10<sup>280</sup>

10<sup>282</sup> 10<sup>284</sup> 10<sup>286</sup> 10<sup>288</sup> 10<sup>290</sup>

10<sup>292</sup> 10<sup>294</sup> 10<sup>296</sup> 10<sup>298</sup> 10<sup>300</sup>

10<sup>302</sup> 10<sup>304</sup> 10<sup>306</sup> 10<sup>308</sup> 10<sup>310</sup>

10<sup>312</sup> 10<sup>314</sup> 10<sup>316</sup> 10<sup>318</sup> 10<sup>320</sup>

10<sup>322</sup> 10<sup>324</sup> 10<sup>326</sup> 10<sup>328</sup> 10<sup>330</sup>

10<sup>332</sup> 10<sup>334</sup> 10<sup>336</sup> 10<sup>338</sup> 10<sup>340</sup>

Galaxien materiaren %90a lurrinduz gero eremu grabitatorioak zentrorantz erakarriko ditu gelditzen diren izarrak, nukleoa gero eta dentsitoago bilakatuko delarik. Lurrinketa galaktiko hau  $10^{18}$  urte barru gertatuko dela T.G.U.-k aurratsatu du.

A.4 eta A.5 batera azalduko ditugu. Dakigunez, protoien erdibizitza-denbora  $10^{32}$  urtekoa da (ikus 4. ondoko IV. irudia), eta honek esan nahi du urte horietan desintegratu egingo direla. Desintegrazio hau zulo beltz batetan sartuta ez dauden izarrentzat askoz nabariago izango da, zeren protoi-desintegretak beste partikula energetikoagoak, hala nola positroiak, neutrinoak eta fotoiak, sortzen baititu. Halaber, izarren tenperatura konstante mantenduko da, 100 kelvintakoa hain zuzen.

Aipaturiko efektua  $10^{20}$ - $10^{32}$  urtetartean gertatuko da eta aldiberean gas interestelarraren konposaketa aldatuko da protoiak desagertuz doazelarik, eta ondorioz gas interestelarra oso diluitua delarik.

Unibertsoaren adina  $10^{32}$  urtekoa denean protoien desintegrazioa bukatutzat jo daiteke, eta gas arrarotua eta zulo beltzak besterik ez dira egongo. Gure Unibertsoak egoera egonkor honetan iraun egin dezake  $10^{100}$  urteko adina arte, gutxi gerabehera.

A.6: Azkena, zulo beltzen desintegrazioa.

“Zulo beltz batetik ezerk ezin duela alde egin” dio Einstein-en teoriak. Dena dela 1974.ean S.W. Hawking-ek (Cambridge-ko Unibertsitatean), W. Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioan oinarriturik ondoko hau proposatu zuen: zulo beltzak emititzen duen energia-intentsitatea masa karratuarekiko alderantziz proportzionala da, eta hemendik zulo beltzak ere lurrinduko direla ondoriozta daiteke, desintegrazio-partikulak fotoiak direlarik (ikus 5. irudia). Hau guzti hau  $10^{100}$  urte barru hasiko da, eta elektroik, positroi, neutrino, eta fotoiez osatutako gas diluitu bat besterik ez da geratuko.

### *E.3.2. Unibertso itxia*

Demagun gure Unibertsoaren batezbesteko dentsitatea kritikoa baino handiago dela. Bi dentsitate hauen arteko diferentzia zenbat eta txikiago izan, gero eta denbora gehiago iraungo du gure Unibertsoak. Dentsitate biak berdinak direnean protoia desintegratu arte mantenduko dela pentsa daiteke, eta gerora zulo beltz batetan amilduko da.

Aipatu denez, fisika teorikoak zulo beltz baten kolapsoa ezin du azaldu zeren dentsitate infinitua daukan sistema bat ezin baitu aztertu. Baina ikerlari batzuren iritziz, dentsitate infinitua izan baino lehentsuago ezezagun den errebotemekanismo gerta ote zitekeen eta ondorioz Unibertsoa ziklikoa izan.



### *E.3.3. Eguzkiaren heriotza. Gure amaiera*

Izarren %99a baino gehiago (haietariko bat gure Eguzkia izanik) sekuentzia printzipala deituriko multzoan sartuta dago. Dakigunez, horrelako izar guztietan dagoen gasen jokabidea zentrorantz joatearena da; horri amiltzea deritzo. Izarra amiltzen den heinean gero eta gehiago berotuko da eta ondorioz hedatuko da.

Beti bezala, bi kontrako joerak daudenez oreka lortuko da, hau da, izar baten tamainua barneko tenperaturaren neurgailutzat onar daiteke; esate baterako, zenbat eta izarra handiagoa izan barneko tenperatura altuagoa izango da.

Erdiko tamainuko izar batek, hala nola gure Eguzkiak, 6000°C-tako tenperatura dauka gainazalean, txikiago direnek 2500°C-takoa eta handiagoek 10.000-50.000°C-takoak lor ditzakete. Dirudienez gainazaleko tenperatura limitea 80.000°C-takoa dateke, barneko leherketa atomikoa ekiditeko muga delako. Gainazala baino toki beroena gunea da, zeinari 15.000.000°C-tako tenperatura baitagokio. Ikertzaile batzuek diotenez, tenperatura maximoena  $600 \times 10^6$ °C-takoa izan daiteke desintegrazioa jasan baino lehen.

Aipatutako datuez gain, atomo bat eratzeko protoi eta neutroiak biltzen direnean energia bihurturiko masa zertxobait galtzen dela komentatu behar da, energia erradiazioz askatzen delarik. Eguzkiak 654.600.000 tonelada hidrogeno  $650 \times 10^6$  tonelada helio bihurtzen ditu segunduko, hau da, masa-galeraren abiadurara 4.600.000 tn/s-takoa da. Bolumenez ondorioztatutako Eguzkiaren masa  $2,2 \times 10^{27}$  toneladakoa da, eta hoietariko %53 hidrogena da.

Aurrera segi baino lehen onuragarri samar izan daitekeen hipotesia proposatuko dugu: demagun hasieran Eguzkia hidrogeno hutsez osatuta zegoela eta denboran zehar bere konbustio-abiadura konstante mantendu eta mantenduko dela. Hau dela eta, Eguzkiak 40.000 miloi urte daukala ondorioztatzen da, eta beste 70.000 miloi urte gehiago iraun egingo duela.

Arestian suposaturiko hipotesia ez da guztiz zehatza, Eguzkia “bigarren belaunaldi” delakoaren izarra baita, hau da helioz ere osatuta zegoela. Ondorioz, Eguzkia espero genezakeena baino denbora gutxiago egon da irradiatzen, gutxi gorabehera 6.000 miloi urte soilik.

Azaldutako prozesuaren bidez gure Eguzkia 8.000 miloi urte barru erraldoi gorri bihurtuko zaigu, astronomoen iritziz. Garai horretan Lurrari emandako beroa jasanezina izango da, ur guztia lurrinduz...

Hauxe heriotza naturala izango da; hala ere, heriotza ez-naturala, pertsonen eragina dela medio gerta daiteke, baino liburu honetatik kanpo geratzen da bere azalpena.

### Hacia una revolución total de la Física

## Registrada la muerte de un protón, «la partícula más parecida a lo eterno»

El equipo italiano de físicos que trabaja bajo el Mont Blanc, el monte más alto de Europa, informó ayer haber registrado la "muerte" de un protón, una partícula que se consideraba indestructible.

La muerte del protón, un hecho anhelado desde hace años por la ciencia mundial, fue registrada el 23 de julio del pasado año en el ordenador del laboratorio subterráneo del Mont Blanc, protegido de las radiaciones cósmicas por 2.500 metros de roca.

El protón, la partícula que constituye el núcleo de los átomos, se extinguió en el corazón de una gigantesca máquina (tunel de aceleración) construida para estudiar la física elemental.

Si la observación registrada se confirmara con otras "muertes" en los próximos meses, el descubrimiento sería de enorme importancia para la ciencia.

El descubrimiento confirma la previsión teórica de Weimberg, Glashow y Salam, galardonada con el premio Nobel hace tres años, y esta relacionada con el importante descubrimiento de la partícula "W", recientemente anunciado en Ginebra, también prevista en la teoría.

La teoría de Weimberg pretende unificar las fuerzas físicas en una teoría común.

Ya ha logrado integrar la fuerza electromagnética y la débil en una nueva, llamada "electrodébil", pero quedan todavía dos sin explicación: La fuerza "fuerte" y la gravedad.

Ettore Fiorini, profesor de física en la Universidad de Milán, afirmó, al anunciar la muerte del protón, que esa partícula "es lo más parecido a lo eterno" y que su edad puede ser de "mil billones de billones de años".

#### Revolución de la Física

El descubrimiento de una nueva partícula en el CERN (Centro Europeo de Investigación Nuclear), ha sido calificado como de "primer espaldarazo serio a la Teoría de la Unificación" de los premios Nobel Weimberg, Glashow y Salam, por el jefe del Grupo de Altas Energías de la Junta de Energía Nuclear, Juan Antonio Rubio.

Esta teoría unifica dos de las cuatro fuerzas físicas en una teoría común. Ha logrado integrar la fuerza electromagnética y la débil en una nueva, llamada electrodébil. Quedan todavía dos sin explicación: La fuerza "fuerte" y la gravedad.

"Las teorías unificadas permitirían tener una visión más simple del mundo físico —dice Juan Antonio Rubio, quien destaca cómo el descubrimiento por Carlo Rubbia,

del CERN, ("que le puede representar el premio Nobel") de la nueva partícula "W", en el lugar donde las teorías unificadas decían, es un acontecimiento científico muy importante".

Juan Antonio Rubio, quien recientemente ha regresado de la sede del CERN en Ginebra, donde se han realizado los experimentos UA-1 y UA-2, dice que el descubrimiento de esta nueva partícula ha sido confirmada por ambas experiencias.

De Roma llega hoy una noticia en la que un equipo italiano de físicos que trabaja en un laboratorio bajo el Mont Blanc había registrado la muerte de un "protón". De ser eso cierto, otra previsión teórica de las modernas teorías de unificación más avanzada, denominadas "gran unificación" (nucleares, electromagnéticas y fuertes) se habría confirmado en parte.

Estas teorías atribuyen al protón una vida finita de unos 10 quintillones de años, dentro de las predicciones asombrosas, como la desintegración última de la materia. Lo que parece en cierto modo confirmado con el posible descubrimiento del equipo italiano de físicos del Mont Blanc.

Sin embargo, los científicos consideran que es preciso al menos un experimento más para darlo por real.

V. irudia

# TAULAK



**1. taula**

## AZIDO AHULEN DISOZIAZIO-KONSTANTEAK UR-DISOLUZIOTAN

Izena	Formula	$K_1$	$K_2$	$K_3$
<b>I.- Azido ezorganikoak</b>				
Amonio	$\text{NH}_4^+$	$5,6 \cdot 10^{-10}$		
Artseniko	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-12}$
Artsenioso	$\text{H}_3\text{AsO}_3$	$6 \cdot 10^{-10}$		
Boriko	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$7,3 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Fluorhidriko	HF	$3,5 \cdot 10^{-4}$		
Fosforiko	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Fosforoso	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	
Hiprobromoso	HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$		
Hipiodoso	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$		
Hipokloroso	HClO	$2,9 \cdot 10^{-5}$		
Iodiko	$\text{HIO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-1}$		
Karboniko	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
Kromiko	$\text{H}_2\text{CrO}_4$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	
Nitroso	$\text{HNO}_2$	$4,6 \cdot 10^{-4}$		
Periodiko	$\text{HIO}_4$	$2,3 \cdot 10^{-2}$		
Perkloriko	$\text{HClO}_4$	$1,8 \cdot 10^{-2}$		
Pirofosforiko	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
		$(K_4 = 6 \cdot 10^{-9})$		
Sulfhidriko	$\text{H}_2\text{S}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	
Sulfuriko	$\text{H}_2\text{SO}_4$	–	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	
Zianhidriko	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$		
Zianiko	HCNO	$2,2 \cdot 10^{-4}$		

## AZIDO AHULEN DISOZIAZIO-KONSTANTEAK UR-DISOLUZIOTAN (Jarr.)

Izena	Formula	$K_1$	$K_2$	$K_3$
<b>II.- Azido organikoak</b>				
Azetiko	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$		
Bentzoiko	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$		
Bromoazetiko	$\text{BrCH}_2\text{COOH}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$		
Dikloroazetiko	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$		
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$		
<i>o</i> -ftaliko	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	
Formiko	$\text{HCOOH}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Iodoazetiko	$\text{ICH}_2\text{COOH}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$		
Kloroazetiko	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$		
Oxaliko	$\text{COOH-COOH}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	
Tartariko	$(\text{CHOH-COOH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	
Trikloroazetiko	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	$2 \cdot 10^{-1}$		
Zitriko	$\text{COOH-CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{C}}\text{OH-CH}_2\text{-COOH}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$

Iturria: "Handbook of Chemistry and Physics", 70th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989.

**2. taula**

## BASE AHULEN DISOZIAZIO-KONSTANTEAK UR-DISOLUZIOTAN

Izena	Formula	$K_{b1}$	$K_{b2}$
$\alpha$ -naftil amina	$\alpha\text{-H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_7$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	
$\beta$ -naftil amina	$\beta\text{-H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_7$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	
Aluminio hidroxido	$\text{Al(OH)}_3$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$
Amoniako	$\text{NH}_3$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	
Anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	
Bentzidina	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$
Butil amina	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	
Dietil amina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	
Dimetil amina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	
Etil amina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	
Etilen diamina	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
Fenantrolina	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	$6,9 \cdot 10^{-10}$	
Hidroxilamina	$\text{NH}_2\text{OH}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	
Hidrazina	$\text{NH}_2\text{-NH}_2$	$8,9 \cdot 10^{-7}$	
Kaltzio hidroxido	$\text{Ca(OH)}_2$	—	$6,3 \cdot 10^{-2}$
Kinolina	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$	$7,9 \cdot 10^{-10}$	
Metil amina	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	
Trietil amina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	
Trimetil amina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	
Urea	$\text{CO(NH}_2)_2$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	
Zink hidroxido	$\text{Zn(OH)}_2$	$7,9 \cdot 10^{-7}$	

Iturria: "Handbook of Chemistry and Physics", 70th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989.





## 3. taula

## DATU TERMODINAMIKOAK

Substantzia kimikoen formazio-entalpia estandarra ( $\Delta H_f^\circ$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) Gibbs-en energia estandarra ( $\Delta G_f^\circ$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) eta entropia absolutu estandarra ( $S^\circ$ ,  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$ -etan.

## I. Substantzia ezorganikoak

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>Aluminio</b>				
Aluminio	Al(s)	0	0	28,33
Aluminio	Al(g)	326,35	285,77	164,43
Aluminio	Al <sup>3+</sup> (g)	5483,97	–	–
Aluminio	Al <sup>3+</sup> (aq)	–531,4	–485,3	–321,75
Aluminio hidroxido	Al(OH) <sub>3</sub> (amorf)	–1276,1	–	–
Aluminio kloruro	AlCl <sub>3</sub> (s)	–704,2	628,9	110,67
Aluminio oxido	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s, $\alpha$ )	–1675,7	–1582,4	50,92
<b>Antimonio</b>				
Antimonio	Sb(s)	0	0	45,69
Antimonio hidruro	SbH <sub>3</sub> (g)	145,11	147,74	232,72
<b>Argon</b>				
Argon	Ar(g)	0	0	154,73
<b>Artseniko</b>				
Artseniko	As(s, $\alpha$ )	0	0	35,15
Artseniko	As(g)	302,50	261,08	174,10
Artsina	AsH <sub>3</sub> (g)	66,44	68,91	222,67
<b>Bario</b>				
Bario	Ba(s)	0	0	62,76
Bario	Ba(g)	179,91	146,44	170,13

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Bario	Ba(aq)	-537,64	-560,74	9,62
Bario kloruro	BaCl <sub>2</sub> (s)	-858,56	-810,44	123,68
Bario oxido	BaO(s)	-533,5	-525,1	70,42
Bario sulfato	BaSO <sub>4</sub> (s)	-1473,19	-1362,31	132,21
Bario sulfato	BaSO <sub>4</sub> (aq)	-1446,91	-1305,37	29,71
<b>Berilio</b>				
Berilio	Be(s)	0	0	9,50
Berilio	Be(g)	324,26	286,60	136,16
Berilio kloruro	BeCl <sub>2</sub> (s,a)	-490,36	-445,60	82,68
Berilio oxido	BeO(s)	-609,61	-530,32	14,14
<b>Berun</b>				
Berun	Pb(s)	0	0	64,81
Berun	Pb(g)	194,97	161,92	175,26
Berun	Pb <sup>2+</sup> (aq)	-1,67	-24,39	10,46
Berun dioxido	PbO <sub>2</sub> (s)	-277,40	-217,36	68,62
Berun oxido	PbO(s, gorria)	-218,99	-188,95	66,53
Berun oxido	PbO(s,horia)	-215,33	-187,90	68,70
Berun sulfato	PbSO <sub>4</sub> (s)	-919,94	-813,20	148,57
<b>Bismuto</b>				
Bismuto	Bi(s)	0	0	56,74
Bismuto	Bi(g)	207,11	168,20	186,90
Bismuto kloruro	BiCl <sub>3</sub> (s)	-379,07	-315,06	176,98
Bismuto oxido	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-573,88	-493,71	151,46
<b>Boro</b>				
Boro	B(s)	0	0	5,86
Boro	B(g)	562,75	518,82	153,34

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Bromo</b>				
Azido bromhidriko	HBr(g)	-36,40	-53,43	198,59
Azido bromhidriko	HBr(aq)	-121,55	-103,97	82,42
Bromo	Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152,23
Bromo	Br <sub>2</sub> (g)	30,91	3,142	245,35
Bromo	Br(g)	111,88	82,43	174,91
Bromuro	Br <sup>-</sup> (g)	233,89	-	-
Bromuro	Br <sup>-</sup> (aq)	-121,55	-103,97	82,42
<b>Burdina</b>				
Burdina	Fe(s)	0	0	27,28
Burdina	Fe(g)	416,31	370,70	180,38
Burdina	Fe <sup>2+</sup> (aq)	-89,12	-78,87	-137,65
Burdina	Fe <sup>3+</sup> (aq)	-48,53	-4,60	-315,89
Burdina disulfuro	FeS <sub>2</sub> (s)	178,24	-166,94	52,83
Burdina(II) oxido	FeO(s)	-271,96	-	-
Burdina(III) oxido	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824,25	-742,24	87,40
Burdina sulfuro	FeS(s,α)	-100,00	-100,42	60,29
<b>Deuterio</b>				
Deuterio	D <sub>2</sub> (g)	0	0	144,85
Ur astun	D <sub>2</sub> O(l)	-294,60	-243,49	75,94
Ur astun	D <sub>2</sub> O(g)	-249,20	-234,55	198,23
<b>Eztainu</b>				
Eztainu	Sn (s, zuria)	0	0	51,55
Eztainu	Sn(g)	302,08	267,36	168,38
Eztainu	Sn <sup>2+</sup> (g)	2434,88	-	-
Eztainu	Sn <sup>2+</sup> (aq)	-8,79	-27,20	-16,74
Eztainu(IV) kloruro	SnCl <sub>4</sub> (l)	-511,28	-440,16	258,57
Eztainu(II) oxido	SnO(s)	-302,50	-256,90	56,48
Eztainu(IV) oxido	SnO <sub>2</sub> (s)	-580,74	-519,65	52,30

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Fosforo</b>				
Azido fosforiko	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (aq)	-1277,38	-1018,80	-221,75
Fosfina	PH <sub>3</sub> (g)	5,44	13,39	210,12
Fosforo	P(s, zuria)	0	0	41,09
Fosforo	P(s, gorria)	-17,57	-12,13	22,80
Fosforo	P <sub>4</sub> (g)	58,91	24,48	279,87
Fosforo pentakloruro	PCl <sub>5</sub> (g)	-374,9	-305,0	364,6
Fosforo trikloruro	PCl <sub>3</sub> (g)	-287,02	-267,78	311,67
<b>Fluoro</b>				
Azido fluorhidriko	HF(g)	-271,12	-273,22	173,67
Azido fluorhidriko	HF(aq)	-332,63	-278,82	-13,81
Fluoro	F <sub>2</sub> (g)	0	0	202,67
Fluoro	F(g)	78,99	61,92	158,64
Fluoruro	F <sup>-</sup> (aq)	-332,63	-278,82	-13,81
<b>Helio</b>				
Helio	He(g)	0	0	126,04
<b>Hidrogeno</b> (ikus, halaber, Deuterioa)				
Hidrogeno	H <sub>2</sub> (g)	0	0	130,57
Hidrogeno	H(g)	217,97	203,26	114,60
Hidrogeno	H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0
Ur	H <sub>2</sub> O(l)	-285,83	-237,18	69,91
Ur	H <sub>2</sub> O(g)	-241,82	-228,59	188,72
Ur oxigenatu	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,78	-120,42	109,6
<b>Iodo</b>				
Azido iodhidriko	HI (g)	26,48	1,72	206,48
Azido iodhidriko	HI (aq)	-55,19	-51,59	111,29
Iodo	I <sub>2</sub> (s)	0	0	116,14
Iodo	I <sub>2</sub> (g)	62,44	19,36	260,58

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Iodo	I(g)	106,84	70,28	180,68
Ioduro	I(g)	-196,65	-	-
Ioduro	I(aq)	-55,19	-51,59	111,29
<b>Kadmio</b>				
Kadmio	Cd(s,γ)	0	0	51,76
Kadmio	Cd (g)	112,01	77,45	167,64
Kadmio karbonato	CdCO <sub>3</sub> (s)	-750,61	-669,44	92,47
Kadmio kloruro	CdCl <sub>2</sub> (s)	-391,50	343,97	115,27
Kadmio oxido	CdO(s)	-258,15	-228,45	54,81
Kadmio sulfato	CdSO <sub>4</sub> (s)	-933,28	-822,78	123,04
Kadmio sulfuro	CdS(s)	161,92	-156,48	64,85
<b>Kaltzio</b>				
Kaltzio	Ca(s)	0	0	41,42
Kaltzio	Ca(g)	178,24	144,35	154,77
Kaltzio	Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542,83	-553,54	-53,14
Kaltzio bromuro	CaBr <sub>2</sub> (s)	-682,83	-663,58	129,70
Kaltzio fluoruro	CaF <sub>2</sub> (s)	-1219,64	-1167,34	68,87
Kaltzio ioduro	CaF <sub>2</sub> (s)	-533,46	-528,86	142,26
Kaltzio karbonato	CaCO <sub>3</sub> (kaltzita)	-1206,92	-1128,84	92,88
Kaltzio karbonato	CaCO <sub>3</sub> (aragonito)	-1207,13	-1127,80	88,07
Kaltzio kloruro	CaCl <sub>2</sub> (s)	-795,80	-748,10	104,6
Kaltzio oxido	CaO(s)	-635,09	-604,04	39,75
<b>Karbono (Konposatu ezorganikoak)</b>				
Azido karboniko	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	-699,65	-623,16	187,44
Azido zianhidriko	HCN(l)	135,14	124,68	201,67
Azido zianhidriko	HCN(g)	108,87	124,93	112,84
Karbono	C(grafito)	0	0	5,74
Karbono	C(diamante)	1,897	2,900	2,377
Karbono	C(g)	716,68	671,29	157,99
Karbono dioxido	CO <sub>2</sub> (g)	-393,51	-394,36	213,64
Karbono dioxido	CO <sub>2</sub> (aq)	-413,80	-386,02	117,57

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Karbono disulfuro	CS <sub>2</sub> (l)	89,70	65,27	151,34
Karbono oxido	CO(g)	-110,52	-137,15	197,56
Karbono tetrakloruro	CCl <sub>4</sub> (l)	-135,02	-65,27	216,40
Zianuro	CN <sup>-</sup> (aq)	150,6	172,4	94,1
<b>Kloro</b>				
Azido klorhidriko	HCl(g)	-92,31	-95,30	186,80
Azido klorhidriko	HCl(aq)	-167,16	-131,26	56,48
Kloro	Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	222,96
Kloro	Cl(g)	121,68	105,70	165,09
Kloruro	Cl <sup>-</sup> (g)	-246,02	-	-
Kloruro	Cl <sup>-</sup> (aq)	-167,16	-131,26	56,48
<b>Kobre</b>				
Kobre	Cu(s)	0	0	33,15
Kobre	Cu(g)	338,32	298,61	166,27
Kobre	Cu <sup>+</sup> (aq)	71,67	50,00	40,58
Kobre	Cu <sup>2+</sup> (aq)	64,77	65,52	-99,58
Kobre oxido	CuO(s)	-157,32	-129,70	42,63
Kobre sulfato	CuSO <sub>4</sub> (s)	-771,36	-661,91	108,78
Kobre sulfato, 5H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O(s)	-2279,65	-1880,55	300,41
<b>Kripton</b>				
Kripton	Kr(g)	0	0	163,97
<b>Kromo</b>				
Dikromato	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-1490,34	-1301,22	261,92
Kromato	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-881,15	-727,85	50,21
Kromo	Cr(s)	0	0	23,77
Kromo	Cr(g)	396,64	351,87	174,39

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Litio</b>				
Litio	Li(s)	0	0	29,12
Litio	Li(g)	159,37	126,69	138,66
Litio	Li <sup>+</sup> (aq)	278,49	293,30	13,39
Litio	Li(g)	679,57	–	–
<b>Magnesio</b>				
Magnesio	Mg(s)	0	0	32,68
Magnesio	Mg(g)	147,70	113,14	148,54
Magnesio	Mg <sup>2+</sup> (aq)	–466,85	–454,80	–138,07
Magnesio karbonato	MgCO <sub>3</sub> (s)	–1095,79	–1012,11	65,69
Magnesio kloruro	MgCl <sub>2</sub> (s)	–641,32	–591,83	89,62
Magnesio oxido	MgO(s)	–601,70	–569,44	26,94
Magnesio sulfato	MgSO <sub>4</sub> (s)	–1284,91	–1246,00	91,63
<b>Manganeso</b>				
Manganeso	Mn(s,α)	0	0	32,01
Manganeso	Mn(g)	280,75	238,49	173,59
Manganeso	Mn <sup>2+</sup> (g)	2519,19	–	–
Manganeso	Mn <sup>2+</sup> (aq)	–220,75	–228,03	–73,64
<b>Merkurio</b>				
Merkurio	Hg(l)	0	0	76,02
Merkurio	Hg(g)	61,32	31,85	174,85
Merkurio	Hg <sup>2+</sup> (aq)	171,13	164,43	–32,22
Merkurio	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (aq)	172,38	153,55	84,52
Merkurio(I) bromuro	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (s)	–206,90	–181,08	217,57
Merkurio(I) ioduro	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (s)	–121,34	–111,00	233,47
Merkurio(I) kloruro	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	–265,22	–210,78	192,46
Merkurio(II) kloruro	HgCl <sub>2</sub> (s)	–224,26	–178,66	146,02
Merkurio oxido	HgO(s, gorria)	–90,83	–58,56	70,29
Merkurio oxido	HgO(s, horia)	–90,46	–58,43	71,13



## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Merkurio(II) sulfuro	HgS (s, beltza)	-53,56	-47,60	88,28
Merkurio(II) sulfuro	HgS (s, gorria)	-58,16	-50,63	82,42
<b>Neon</b>				
Neon	Ne(g)	0	0	146,219
<b>Nikel</b>				
Nikel	Ni(s)	0	0	29,87
Nikel	Ni(g)	429,70	384,51	182,08
Nikel	Ni <sup>2+</sup> (g)	2930,14	-	-
Nikel	Ni <sup>2+</sup> (aq)	-53,97	-45,61	-128,87
Nikel(II) oxido	NiO(s)	-239,74	-211,71	37,99
Nikel(III) oxido	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-489,53	-	-
<b>Nitrogeno</b>				
Amoniako	NH <sub>3</sub> (g)	-46,11	-16,48	192,34
Amoniako	NH <sub>3</sub> (aq)	-80,29	-26,57	111,29
Amonio	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	-132,51	-79,37	113,39
Amonio kloruro	NH <sub>4</sub> Cl(s)	-314,43	-202,97	94,56
Amonio nitrato	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	-365,56	-184,01	151,08
Azido nitriko	HNO <sub>3</sub> (l)	-174,10	-80,79	155,60
Azido nitriko	HNO <sub>3</sub> (aq)	-207,36	-111,34	146,44
Nitrato	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-207,36	-111,34	146,44
Nitrogeno	N <sub>2</sub> (g)	0	0	191,50
Nitrogeno	N(g)	472,70	445,58	153,19
Nitrogeno dioxido	NO <sub>2</sub> (g)	33,18	51,30	239,95
Nitrogeno pentaoxido	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)	11,30	111,06	355,64
Nitrogeno tetraoxido	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,16	97,82	304,64
Oxido nitriko	NO(g)	90,25	86,57	210,65
Oxido nitroso	N <sub>2</sub> O(g)	82,05	104,18	219,74

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Oxigeno</b>				
Hidroxilo	OH <sup>-</sup> (aq)	-229,99	-157,29	-10,75
Hidroxilo	OH(g)	38,95	34,23	183,64
Oxigeno	O <sub>2</sub> (g)	0	0	205,03
Oxigeno	O(g)	249,17	231,75	160,95
Ozono	O <sub>3</sub> (g)	142,67	163,18	238,82
<b>Potasio</b>				
Potasio	K(s)	0	0	64,18
Potasio	K(g)	89,24	60,63	160,23
Potasio	K <sup>+</sup> (g)	514,30	-	-
Potasio	K <sup>+</sup> (aq)	-252,38	-238,26	102,51
Potasio bromuro	KBr(s)	-393,80	-380,66	95,90
Potasio dikromato	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s)	-2061,46	-1881,96	288,70
Potasio dikromato	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (aq)	-1994,93	-1867,74	466,93
Potasio hidroxido	KOH(s)	-424,76	-379,11	78,87
Potasio ioduro	KI(s)	-327,90	-324,89	106,32
Potasio klorato	KClO <sub>3</sub> (s)	-397,73	-296,31	143,09
Potasio kloruro	KCl(s)	-436,43	-409,15	82,59
Potasio kromato	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (s)	-1403,73	-1295,78	200,12
Potasio nitrato	KNO <sub>3</sub> (s)	-494,63	-394,93	133,05
Potasio permanganato	KMnO <sub>4</sub> (s)	-837,22	-737,64	171,71
Potasio zianuro	KCN(s)	-112,97	-101,88	128,49
<b>Radon</b>				
Radon	Rn(g)	0	0	176,10
<b>Rubidio</b>				
Rubidio	Rb(s)	0	0	76,78
Rubidio	Rb(g)	80,88	53,09	169,98
Rubidio	Rb <sup>+</sup> (g)	490,10	-	-
Rubidio	Rb <sup>+</sup> (aq)	-251,17	-283,97	121,50
Rubidio kloruro	RbCl(s)	-435,35	-407,81	95,90

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Selenio</b>				
Selenio	Se (s, beltza)	0	0	42,44
Selenio oxido	SeO(s)	53,35	26,82	233,89
<b>Silizio</b>				
Disilano	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	80,33	127,19	272,55
Silano	SiH <sub>4</sub> (g)	34,31	56,90	204,51
Silizio	Si(s)	0	0	18,83
Silizio	Si(g)	455,64	411,29	167,86
Silizio oxido	SiO <sub>2</sub> (s, kuartzo)	-910,94	-856,67	41,84
Silizio oxido	SiO <sub>2</sub> (s, kristobalita)	-909,48	-855,46	42,68
Silizio tetrakloruro	SiCl <sub>4</sub> (l)	-687,01	-619,90	239,74
Silizio tetrakloruro	SiCl <sub>4</sub> (g)	-657,01	-617,01	330,62
<b>Sodio</b>				
Sodio	Na(s)	0	0	51,21
Sodio	Na(g)	107,32	76,79	153,60
Sodio	Na <sup>+</sup> (g)	608,98	-	-
Sodio	Na <sup>+</sup> (aq)	-240,12	-261,89	58,99
Sodio bromuro	NaBr(s)	-361,06	-348,98	86,82
Sodio hidrogenokarbonato	NaHCO <sub>3</sub> (s)	-950,81	-851,03	101,67
Sodio hidroxido	NaOH(s)	-425,61	-379,53	64,45
Sodio ioduro	NaI(s)	-287,78	-286,06	98,53
Sodio karbonato	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1130,68	-1044,49	134,98
Sodio kloruro	NaCl(s)	-411,15	-384,15	72,13
Sodio kloruro	NaCl(aq)	-407,27	-393,15	115,48
Sodio nitrato	NaNO <sub>3</sub> (s)	-467,85	-367,06	116,52
Sodio sulfato	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1387,08	-1270,22	149,58
<b>Sufre</b>				
Azido sulfhidriko	H <sub>2</sub> S(g)	-20,63	-33,56	205,69
Azido sulfuriko	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-813,99	-690,10	156,90
Azido sulfuriko	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	-909,27	-744,63	20,08

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Azido sulfuroso	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (aq)	-608,81	-537,90	232,21
Sufre	S <sub>2</sub> (g)	128,37	79,33	228,07
Sufre	S(s, erronbiko)	0	0	31,80
Sufre	S(s, monokliniko)	0,33	0,1	32,6
Sufre	S(g)	278,81	238,28	167,71
Sufre dioxido	SO <sub>2</sub> (g)	-296,83	-300,19	248,11
Sufre trioxido	SO <sub>3</sub> (g)	-395,72	-371,08	256,65
Sulfuro	S <sup>2-</sup> (aq)	33,1	85,8	-14,6
<b>Urre</b>				
Urre	Au(s)	0	0	47,40
Urre	Au(g)	366,10	326,35	180,39
<b>Xenon</b>				
Xenon	Xe(g)	0	0	169,57
<b>Zesio</b>				
Zesio	Cs(s)	0	0	85,23
Zesio	Cs(g)	76,07	49,15	175,49
Zesio	Cs <sup>+</sup> (aq)	-258,28	-292,00	133,05
<b>Zilar</b>				
Zilar	Ag(s)	0	0	42,55
Zilar	Ag(g)	284,55	245,68	172,89
Zilar	Ag <sup>+</sup> (g)	1019,18	-	-
Zilar	Ag <sup>+</sup> (aq)	105,58	77,12	72,68
Zilar bromuro	AgBr(s)	-100,37	-96,90	107,11
Zilar ioduro	AgI(s)	-61,84	-66,19	115,48
Zilar kloruro	AgCl(s)	-127,07	-109,80	96,23
Zilar nitrato	AgNO <sub>3</sub> (s)	-124,39	-33,47	140,92
Zilar nitrato	AgNO <sub>3</sub> (aq)	-101,80	-34,23	219,24
Zilar oxido	Ag <sub>2</sub> O(s)	-31,05	-11,21	121,34
Zilar zianuro	AgCN(s)	146,02	156,9	107,19

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S° J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Zink</b>				
Zink	Zn(s)	0	0	41,63
Zink	Zn(g)	130,73	95,18	169,87
Zink	Zn <sup>2+</sup> (aq)	-153,89	-147,03	-112,13
Zink kloruro	ZnCl <sub>2</sub> (s)	-415,05	-369,43	111,46
Zink oxido	ZnO(s)	-348,28	-318,32	43,64
Zink sulfato	ZnSO <sub>4</sub> (s)	-982,82	-874,46	119,66
Zink sulfuro	ZnS(s, esfalerita)	-205,98	-201,29	57,74

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

## II. Substantzia organikoak

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$S^\circ$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<b>Aldehidoak eta zetonak</b>				
Azetaldehido	CH <sub>3</sub> -CHO(g)	-192,30	-128,20	160,25
Azetona	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub> (l)	-248,1	-155,4	200,4
Formaldehido	HCHO(g)	-117,15	-112,97	217,66
<b>Alkoholak, fenolak eta eterrak</b>				
Dietil eter	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (l)	-279,57	-	-
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,69	-174,89	160,67
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH(s)	-165,0	-50,9	146,0
Metanol	CH <sub>3</sub> OH(l)	-238,66	-166,36	126,78
<b>Azidoak eta esterrak</b>				
Azetato	CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup> (aq)	-486,01	-369,41	86,61
Azido azetiko	CH <sub>3</sub> COOH(l)	-484,51	-389,95	159,83
Azido azetiko	CH <sub>3</sub> COOH(aq)	-485,76	-396,64	178,66
Azido bentzoiko	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH(s)	-385,1	-245,3	167,6
Azido formiko	HCOOH(l)	-424,72	-361,41	128,95
Azido oxaliko	COOH-COOH(s)	-827,18	-674,04	45,61
<b>Azukreak</b>				
α-D-glukosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1274	-	-
β-D-glukosa	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	-1268	-910	212
Sukrosa	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	-2222	-1543	360,2
<b>Hidrokarburoak</b>				
Bentzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49,0	124,3	173,3
Bentzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	82,93	129,72	269,31
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-126,15	-17,03	310,23
1-buteno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g)	-0,13	71,39	305,71

## DATU TERMODINAMIKOAK (Jarr.)

Izena	Formula (egoera)	$\Delta H_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ$ kJ · mol <sup>-1</sup>	S <sup>°</sup> J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<i>cis</i> -2-buteno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g)	-6,99	65,95	300,94
<i>trans</i> -2-buteno	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g)	-11,17	63,06	296,59
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84,68	-32,89	229,49
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,26	68,12	219,45
Etino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226,73	209,20	200,91
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> (l)	-198,7	-	204,3
Metano	CH <sub>4</sub> (g)	-74,81	-50,75	186,15
Metilo	CH <sub>3</sub> (g)	138,91	-	-
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (s)	78,53	-	-
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (g)	-146,44	-8,20	348,40
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (l)	-173,1	-	-
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103,85	-23,49	269,91
Propeno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g)	20,42	62,78	267,05
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	50,0	122,0	320,7
Ziklopropano	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g)	53,30	104,45	237,55
Ziklohexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l)	-156,0	26,8	-

**Konposatu nitrogenatuak**

Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (l)	31,1	-	-
Azetonitrilo	CH <sub>3</sub> CN(l)	53,56	99,16	149,62
Metilamina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (g)	-22,97	-32,09	243,30
Nitrometano	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (l)	-113,09	-14,52	171,75
Urea	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (s)	-333,51	-197,44	104,6

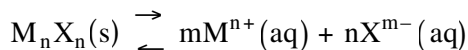
**Beste zenbait konposatu**

Karbono tetrakloruro	CCl <sub>4</sub> (l)	-135,44	-65,27	215,98
----------------------	----------------------	---------	--------	--------

Iturriak: "Handbook of Chemistry and Physics", 70th edition; CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989; "Physical Chemistry", 4th edition, P.J. Atkins, Oxford Univ. Press, 1990, eta egileen elaborazioa.

## 4. taula

## DISOLBAGARRITASUN-BIDERKADURAK



$$K_s = [M^{n+}]^m \cdot [X^{m-}]^n$$

	Substantziaren izena	Formula	$K_s$
Aluminio	fosfato	$AlPO_4$	$9,83 \cdot 10^{-21}$
	hidroxido	$Al(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-33}$
Bario	arseniato	$Ba_3(AsO_4)_2$	$8,0 \cdot 10^{-51}$
	fluoruro	$BaF_2$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
	iodato	$Ba(IO_3)_2$	$4,1 \cdot 10^{-9}$
	karbonato	$BaCO_3$	$8,1 \cdot 10^{-9}$
	kromato	$BaCrO_4$	$1,17 \cdot 10^{-10}$
	sulfato	$BaSO_4$	$1,07 \cdot 10^{-10}$
Berun(II)	arseniato	$Pb_3(AsO_4)_2$	$4 \cdot 10^{-36}$
	bromuro	$PbBr_2$	$6,60 \cdot 10^{-6}$
	fluoruro	$PbF_2$	$7,12 \cdot 10^{-7}$
	fosfato	$Pb_3(PO_4)_2$	$1 \cdot 10^{-42}$
	hidroxido	$Pb(OH)_2$	$1,42 \cdot 10^{-20}$
	iodato	$Pb(IO_3)_2$	$3,68 \cdot 10^{-13}$
	ioduro	$PbI_2$	$8,49 \cdot 10^{-9}$
	karbonato	$PbCO_3$	$1,46 \cdot 10^{-13}$
	kloruro	$PbCl_2$	$1,17 \cdot 10^{-5}$
	kromato	$PbCrO_4$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
	oxalato	$PbC_2O_4$	$8,51 \cdot 10^{-10}$
	sulfato	$PbSO_4$	$1,82 \cdot 10^{-8}$
	sulfuro	$PbS$	$9,04 \cdot 10^{-29}$
	tiozianato	$Pb(SCN)_2$	$2,11 \cdot 10^{-5}$



## DISOLBAGARRITASUN-BIDERKADURAK (Jarr.)

	Substantziaren izena	Formula	$K_s$
Bismuto	artseniato	$\text{BiAsO}_4$	$4,43 \cdot 10^{-10}$
	fosfato	$\text{BiPO}_4$	$1,2 \cdot 10^{-23}$
	hidroxido	$\text{Bi(OH)}_3$	$4,0 \cdot 10^{-31}$
	sulfuro	$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1,82 \cdot 10^{-99}$
Burdina(II)	fluoruro	$\text{FeF}_2$	$2,36 \cdot 10^{-6}$
	hidroxido	$\text{Fe(OH)}_2$	$4,87 \cdot 10^{-17}$
	karbonato	$\text{FeCO}_3$	$3,07 \cdot 10^{-11}$
	sulfuro	$\text{FeS}$	$1,59 \cdot 10^{-19}$
Burdina(III)	artseniato	$\text{FeAsO}_4$	$6 \cdot 10^{-21}$
	fosfato	$\text{FePO}_4$	$9,92 \cdot 10^{-29}$
	hidroxido	$\text{Fe(OH)}_3$	$2,64 \cdot 10^{-39}$
Estrontzio	artseniato	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	$4,29 \cdot 10^{-19}$
	fluoruro	$\text{SrF}_2$	$4,33 \cdot 10^{-19}$
	fosfato	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-31}$
	iodato	$\text{Sr(IO}_3)_2$	$3,58 \cdot 10^{-7}$
	karbonato	$\text{SrCO}_3$	$5,60 \cdot 10^{-10}$
	kromato	$\text{SrCrO}_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
	oxalato	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-10}$
	sulfato	$\text{SrSO}_4$	$3,44 \cdot 10^{-7}$
Eztainu(II)	hidroxido	$\text{Sn(OH)}_2$	$5,47 \cdot 10^{-27}$
	sulfuro	$\text{SnS}$	$3,25 \cdot 10^{-28}$
Kadmio	artseniato	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$6 \cdot 10^{-33}$
	fluoruro	$\text{CdF}_2$	$6,44 \cdot 10^{-3}$
	fosfato	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,53 \cdot 10^{-33}$
	hidroxido	$\text{Cd(OH)}_2$	$5,27 \cdot 10^{-55}$
	iodato	$\text{Cd(IO}_3)_2$	$2,49 \cdot 10^{-15}$
	karbonato	$\text{CdCO}_3$	$6,18 \cdot 10^{-12}$
	sulfuro	$\text{CdS}$	$1,40 \cdot 10^{-29}$

## DISOLBAGARRITASUN-BIDERKADURAK (Jarr.)

	Substantziaren izena	Formula	$K_s$
Kaltzio	artseniato	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)$	$6,4 \cdot 10^{-19}$
	fluoruro	$\text{CaF}_2$	$1,46 \cdot 10^{-10}$
	fosfato	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,07 \cdot 10^{-33}$
	hidroxido	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$4,68 \cdot 10^{-6}$
	iodato	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	$6,47 \cdot 10^{-6}$
	karbonato	$\text{CaCO}_3$	$4,96 \cdot 10^{-9}$
	oxalato	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$2,34 \cdot 10^{-9}$
	sulfato	$\text{CaSO}_4$	$7,10 \cdot 10^{-5}$
Kobalto(II)	artseniato	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	$6,79 \cdot 10^{-29}$
	fosfato	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,05 \cdot 10^{-35}$
	hidroxido	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$5,09 \cdot 10^{-15}$
	iodato	$\text{Co}(\text{IO}_3)_2$	$1,21 \cdot 10^{-2}$
Kobre(I)	bromuro	$\text{CuBr}$	$6,27 \cdot 10^{-9}$
	ioduro	$\text{CuI}$	$1,27 \cdot 10^{-12}$
	kloruro	$\text{CuCl}$	$1,72 \cdot 10^{-7}$
	sulfuro	$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,26 \cdot 10^{-48}$
	tiozianato	$\text{CuSCN}$	$1,77 \cdot 10^{-13}$
Kobre(II)	artseniato	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7,93 \cdot 10^{-36}$
	fosfato	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,39 \cdot 10^{-37}$
	hidroxido	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$
	iodato	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$	$6,94 \cdot 10^{-8}$
	oxalato	$\text{CuC}_2\text{O}_4$	$4,43 \cdot 10^{-10}$
	sulfuro	$\text{CuS}$	$1,27 \cdot 10^{-36}$
Kromo(III)	fosfato	$\text{CrPO}_4$	$2,4 \cdot 10^{-23}$
	hidroxido	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6 \cdot 10^{-31}$
Litio	karbonato	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$8,15 \cdot 10^{-4}$
Magnesio	amonio-fosfato	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
	artseniato	$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2 \cdot 10^{-20}$
	fluoruro	$\text{MgF}_2$	$7,42 \cdot 10^{-11}$

## DISOLBAGARRITASUN-BIDERKADURAK (Jarr.)

	Substantziaren izena	Formula	$K_s$
	fosfato	$Mg_3(PO_4)_2$	$9,86 \cdot 10^{-25}$
	hidroxido	$Mg(OH)_2$	$5,61 \cdot 10^{-12}$
	karbonato	$MgCO_3$	$6,82 \cdot 10^{-6}$
	oxalato	$MgC_2O_4$	$4,83 \cdot 10^{-6}$
Manganeso(II)	arseniato	$Mn_3(AsO_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$
	hidroxido	$Mn(OH)_2$	$2,06 \cdot 10^{-13}$
	iodato	$Mn(IO_3)_2$	$4,37 \cdot 10^{-7}$
	karbonato	$MnCO_3$	$2,24 \cdot 10^{-11}$
	oxalato	$MnC_2O_4$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
	sulfuro	$MnS$	$4,65 \cdot 10^{-14}$
Merkurio(I)	bromuro	$Hg_2Br_2$	$6,41 \cdot 10^{-23}$
	fluoruro	$Hg_2F_2$	$3,10 \cdot 10^{-6}$
	hidroxido	$Hg_2(OH)_2$	$1,0 \cdot 10^{-23}$
	iodato	$Hg_2(IO_3)_2$	$2,0 \cdot 10^{-14}$
	ioduro	$Hg_2I_2$	$5,33 \cdot 10^{-29}$
	karbonato	$Hg_2CO_3$	$3,67 \cdot 10^{-17}$
	kloruro	$Hg_2Cl_2$	$1,45 \cdot 10^{-18}$
	oxalato	$Hg_2C_2O_4$	$1,75 \cdot 10^{-13}$
	sulfato	$Hg_2SO_4$	$7,99 \cdot 10^{-7}$
	tiozianato	$Hg_2(SCN)_2$	$3,12 \cdot 10^{-20}$
	zianuro	$Hg_2(CN)_2$	$5,0 \cdot 10^{-40}$
Merkurio(II)	hidroxido	$Hg(OH)_2$	$3,13 \cdot 10^{-26}$
	ioduro	$HgI_2$	$2,82 \cdot 10^{-29}$
	sulfuro	$HgS$	$6,44 \cdot 10^{-53}$
Nikel(II)	fosfato	$Ni_3(PO_4)_2$	$4,73 \cdot 10^{-32}$
	hidroxido	$Ni(OH)_2$	$5,47 \cdot 10^{-16}$
	iodato	$Ni(IO_3)_2$	$4,71 \cdot 10^{-5}$
	karbonato	$NiCO_3$	$1,42 \cdot 10^{-7}$
	sulfuro	$NiS$	$1,07 \cdot 10^{-21}$

## DISOLBAGARRITASUN-BIDERKADURAK (Jarr.)

	Substantziaren izena	Formula	$K_s$
Paladio(II)	sulfuro	PdS	$2,03 \cdot 10^{-58}$
	tiozianato	Pd(SCN) <sub>2</sub>	$4,38 \cdot 10^{-23}$
Platino(II)	sulfuro	PtS	$9,91 \cdot 10^{-74}$
Potasio	perklorato	KClO <sub>4</sub>	$1,05 \cdot 10^{-2}$
Talio(I)	bromuro	TlBr	$3,9 \cdot 10^{-6}$
	iodato	TlIO <sub>3</sub>	$3,1 \cdot 10^{-6}$
	ioduro	TlI	$6,5 \cdot 10^{-8}$
	kloruro	TlCl	$1,9 \cdot 10^{-4}$
	sulfuro	Tl <sub>2</sub> S	$5 \cdot 10^{-21}$
Zerio(III)	hidroxido	Ce(OH) <sub>3</sub>	$6,3 \cdot 10^{-21}$
	iodato	Ce(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Zilar	arseniato	Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1,03 \cdot 10^{-22}$
	azetato	AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$1,93 \cdot 10^{-3}$
	bromato	AgBrO <sub>3</sub>	$5,34 \cdot 10^{-5}$
	bromuro	AgBr	$5,35 \cdot 10^{-13}$
	fosfato	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$8,88 \cdot 10^{-17}$
	hidroxido	AgOH	$1,9 \cdot 10^{-8}$
	iodato	AgIO <sub>3</sub>	$3,17 \cdot 10^{-8}$
	ioduro	AgI	$8,51 \cdot 10^{-17}$
	karbonato	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8,45 \cdot 10^{-12}$
	kloruro	AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$
	kromato	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,12 \cdot 10^{-12}$
	nitrito	AgNO <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-4}$
	oxalato	Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5,40 \cdot 10^{-12}$
	sulfato	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,20 \cdot 10^{-5}$
	sulfuro	Ag <sub>2</sub> S	$6,69 \cdot 10^{-50}$
	tiozianato	AgSCN	$1,03 \cdot 10^{-12}$
zianuro	AgCN	$1,6 \cdot 10^{-14}$	

## DISOLBAGARRITASUN-BIDERKADURAK (Jarr.)

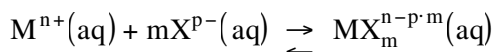
	Substantziaren izena	Formula	$K_s$
Zink	artseniato	$Zn_3(AsO_4)_2$	$3,12 \cdot 10^{-28}$
	fluoruro	$ZnF_2$	$3,04 \cdot 10^{-2}$
	fosfato	$Zn_3(PO_4)_2$	$1,0 \cdot 10^{-32}$
	hidroxido	$Zn(OH)_2$	$6,86 \cdot 10^{-17}$
	iodato	$Zn(IO_3)_2$	$4,29 \cdot 10^{-6}$
	karbonato	$ZnCO_3$	$1,19 \cdot 10^{-10}$
	oxalato	$ZnC_2O_4$	$1,37 \cdot 10^{-9}$
	sulfuro	$ZnS$	$2,93 \cdot 10^{-25}$

Iturriak: "Handbook of Chemistry and Physics", 70th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989.

"Equilibrio Químico", Allen J. Bard, Ed. Del Castillo, Madrid, 1970.

## 5. taula

## IOI KONPLEXUEN EGONKORTASUN-KONSTANTEAK



Ioi konplexua		Oreka-erreakzioa	K
Aluminio	EDTA	$Al^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [AlY]^{-}$	$1,4 \cdot 10^{16}$
	fluoruro	$Al^{3+} + 6F^{-} \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$	$6,7 \cdot 10^{19}$
	hidroxido*	$Al^{3+} + 4OH^{-} \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^{-}$	$2 \cdot 10^{33}$
	oxalato	$Al^{3+} + 3ox^{2-} \rightleftharpoons [Al(ox)_3]^{3-}$	$2 \cdot 10^{16}$
Bario	EDTA	$Ba^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [BaY]^{2-}$	$5,8 \cdot 10^7$
Berun	azetato	$Pb^{2+} + 2Ac^{-} \rightleftharpoons [Pb(Ac)_2]$	$1,6 \cdot 10^4$
	EDTA	$Pb^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [PbY]^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{18}$
	oxalato	$Pb^{2+} + 2ox^{2-} \rightleftharpoons [Pb(ox)_2]^{2-}$	$3,4 \cdot 10^6$
	zianuro	$Pb^{2+} + 4CN^{-} \rightleftharpoons [Pb(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{10}$
Burdina(II)	ED	$Fe^{2+} + 2en \rightleftharpoons [Fe(en)_2]^{2+}$	$3,4 \cdot 10^7$
	EDTA	$Fe^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [FeY]^{2-}$	$2,1 \cdot 10^{14}$
	zianuro	$Fe^{2+} + 6CN^{-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{37}$
Burdina(III)	EDTA	$Fe^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons [FeY]^{-}$	$1,3 \cdot 10^{25}$
	oxalato	$Fe^{3+} + 3ox^{2-} \rightleftharpoons [Fe(ox)_3]^{3-}$	$1,6 \cdot 10^{20}$
	zianuro	$Fe^{3+} + 6CN^{-} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{42}$

## IOI KONPLEXUEN EGONKORTASUN-KONSTANTEAK (Jarr.)

Ioi konplexua	Oreka-erreakzioa	K
Eztainu(IV)	fluoruro $\text{Sn}^{4+} + 6\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{SnF}_6]^{2-}$	$1 \cdot 10^{25}$
Kadmio	amonio $\text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8,3 \cdot 10^6$
	ED $\text{Cd}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{en}_2)]^{2+}$	$1,05 \cdot 10^{10}$
	EDTA $\text{Cd}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{CdY}]^{2-}$	$2,9 \cdot 10^{16}$
	hidroxido $\text{Cd}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{10}$
	ioduro $\text{Cd}^{2+} + 6\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{CdI}_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^6$
	oxalato $\text{Cd}^{2+} + 3\text{ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{ox})_3]^{4-}$	$5 \cdot 10^5$
zianuro $\text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7,1 \cdot 10^{18}$	
Kaltzio	EDTA $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{CaY}]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{10}$
Kobalto(II)	amonio $\text{Co}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5,4 \cdot 10^4$
	EDTA $\text{Co}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{CoY}]^{2-}$	$2,0 \cdot 10^{16}$
	zianuro $\text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{19}$
Kobalto(III)	amonio $\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$4,5 \cdot 10^{33}$
	EDTA $\text{Co}^{3+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{CoY}]^-$	$10^{36}$
Kobre(I)	amonio $\text{Cu}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,3 \cdot 10^{10}$
	zianuro $\text{Cu}^+ + 3\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	$2 \cdot 10^{27}$

## IOI KONPLEXUEN EGONKORTASUN-KONSTANTEAK (Jarr.)

Ioi konplexua	Oreka-erreakzioa	K	
Kobre(II)	amonio	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{13}$
	ED	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$4 \cdot 10^{19}$
	EDTA	$\text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Cu Y}]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{18}$
	oxalato	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{ox})_2]^{2-}$	$2 \cdot 10^{10}$
	tartrato	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{tar}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{tar})_2]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^5$
	zianuro	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{25}$
Magnesio	EDTA	$\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Mg Y}]^{2-}$	$4,9 \cdot 10^8$
	oxalato	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{ox}_2 \rightleftharpoons [\text{Mg}(\text{ox})_2]^{2-}$	$2,4 \cdot 10^4$
Manganeso	ED	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{en})_2]^{2+}$	$6,1 \cdot 10^4$
	EDTA	$\text{Mn}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Mn Y}]^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{14}$
	oxalato	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{ox})_2]^{2-}$	$1,8 \cdot 10^5$
Merkurio	amonio	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{19}$
	bromuro	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{Hg Br}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{21}$
	EDTA	$\text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Hg Y}]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{21}$
	ioduro	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,9 \cdot 10^{30}$
	kloruro	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{15}$
	zianuro	$\text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{41}$



## IOI KONPLEXUEN EGONKORTASUN-KONSTANTEAK (Jarr.)

Ioi konplexua	Oreka-erreakzioa	K	
Nikel(II)	amonio	$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$3,1 \cdot 10^8$
	ED	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	$4,8 \cdot 10^{13}$
	EDTA	$\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{NiY}]^{2-}$	$4,1 \cdot 10^{18}$
	oxalato	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{ox})_2]^{2-}$	$3,2 \cdot 10^6$
	zianuro	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{22}$
Zilar	amonio	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$	$1,7 \cdot 10^7$
	bromuro	$\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_2^-$	$8,5 \cdot 10^7$
	ED	$\text{Ag}^+ + 2\text{en} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{en})_2^+$	$5,0 \cdot 10^7$
	EDTA	$\text{Ag}^+ + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{AgY}^{3-}$	$2,1 \cdot 10^7$
	kloruro	$\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$	$4 \cdot 10^5$
	zianuro	$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1 \cdot 10^{21}$
Zink	amonio	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4,1 \cdot 10^8$
	ED	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{en} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
	EDTA	$\text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons [\text{ZnY}]^{2-}$	$3,1 \cdot 10^{16}$
	hidroxido*	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2+}$	$4,6 \cdot 10^{17}$
	oxalato	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{ox}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{ox})_2]^{2-}$	$2,3 \cdot 10^7$
	zianuro	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{18}$

---

\* Oharrak: Konplexu polinuklearrak ere era daitezke.

Laburpenak: Ac = Azetato=  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

ED: en = etilendiamina:  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

EDTA:  $\text{Y}^{4-}$  = etilendiaminotetrazetato:

$(-\text{COO CH}_2)_2 \text{N CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$

$\text{ox}^{2-}$  = oxalato:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

tar = tartrato :  $-\text{COO} - \text{CHOH} - \text{CHCOH} - \text{COO}^-$

Iturriak: "Equilibrio Químico", Allen, J. Bard, Ed. Del Castillo, Madrid, 1970

"General Chemistry", Ralph H. Petrucci, 5th edition, Macmillan Publ. Co., New York, 1989.



## 6. taula

## ERREDUKZIOZKO POTENTZIAL NORMALAK, 298,15 K-ETAN

Elektrodoa(erdielementua)	Erredukziozko prozesu katodikoa	E°(voltak)
Li <sup>+</sup>  Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li	- 3,0401
K <sup>+</sup>  K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K	- 2,931
Ca <sup>2+</sup>  Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ca	-2,868
Na <sup>+</sup>  Na	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup>  Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mg	-2,372
Al <sup>3+</sup>  Al	Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Al	-1,662
Mn <sup>2+</sup>  Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Mn	-1,185
OH <sup>-</sup>  H <sub>2</sub> (Pt)	2 H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> + 2 OH <sup>-</sup>	-0,8277
Zn <sup>2+</sup>  Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Zn	-0,7618
S <sup>2-</sup>  S (Pt)	S + 2 e <sup>-</sup> → S <sup>2-</sup>	-0,47627
Fe <sup>2+</sup>  Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Fe	-0,447
Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>2+</sup>   Pt	Cr <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Cr <sup>2+</sup>	-0,407
Cd <sup>2+</sup>  Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Cd	-0,4030
Tl <sup>+</sup>  Tl	Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Tl	-0,336
Br <sup>-</sup> , Pb Br <sub>2</sub> (s)  Pb	PbBr <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup> + Pb	-0,284
Co <sup>2+</sup>  Co	Co <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Co	-0,28
Ni <sup>2+</sup>  Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Ni	-0,257
I <sup>-</sup> ,  Ag(s)  Ag	AgI + e <sup>-</sup> → I <sup>-</sup> + Ag	-0,15224
Sn <sup>2+</sup>  Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn	-0,1375
Pb <sup>2+</sup>  Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Pb	-0,1263
Fe <sup>3+</sup>  Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup> → Fe	-0,037
D <sup>+</sup>  D <sub>2</sub> (Pt)	2 D <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → D <sub>2</sub>	-0,0034
H <sup>+</sup>  H <sub>2</sub> (Pt)	2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	± 0,0000
Br <sup>-</sup> , AgBr(s)  Ag	AgBr + e <sup>-</sup> → Br <sup>-</sup> + Ag	+ 0,07133
Sn <sup>4+</sup> , Sn <sup>2+</sup>  Pt	Sn <sup>4+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup>	+ 0,0151
Cu <sup>2+</sup> , Cu +  Pt	Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> → Cu <sup>+</sup>	+ 0,153
Cl <sup>-</sup> , AgCl(s)  Ag	AgCl + e <sup>-</sup> → Cl <sup>-</sup> + Ag	+ 0,22233
Kalomel-elektrodoa KCl-tan saturatua	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup> + 2 Hg	+ 0,2412
	erreferentzia-elektrodo ez-estandarra	
Cl <sup>-</sup> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)  Hg	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup> + 2 Hg	+ 0,26808

## ERREDUKZIOZKO POTENTZIAL NORMALAK, 298,15 K-ETAN (Jarr.)

Elektrodoa(erdielementua) Erredukziozko prozesu katodikoa	$E^\circ$ (voltak)
Kalomel-elektrodoa KCl-tan 1 molar	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Hg}$ + 0,2801
	erreferentzia-elektrodo ez-estandarra
Kalomel-elektrodoa, KCl-tan 0,1 molar	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + 2 \text{Hg}$ + 0,3337
	erreferentzia-elektrodo ez-estandarra
$\text{Cu}^{2+}   \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ + 0,3419
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}   \text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ + 0,358
$\text{OH}^-   \text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ + 0,401
$\text{Cu}^+   \text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$ + 0,521
$\text{I}^-   \text{I}_2 (\text{Pt})$	$\text{I}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{I}^-$ + 0,5355
$\text{SO}_4^{2-}, \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})   \text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2 e^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Hg}$ +0,6125
$\text{H}^+, \text{Kinhidrona}   \text{Pt}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ +0,6992
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}   \text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ + 0,771
$\text{Hg}_2^{2+}   \text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Hg}$ + 0,7973
$\text{Ag}^+   \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ + 0,7996
$\text{Hg}^{2+}   \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Hg}$ + 0,851
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}   \text{Pt}$	$2 \text{Hg}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ + 0,920
$\text{Br}^-   \text{Br}_2 (\text{Pt})$	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$ + 1,066
$\text{H}^+   \text{O}_2 (\text{Pt})$	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ + 1,229
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+, \text{Cr}^{3+}   \text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6 e^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ + 1,232
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+   \text{Pt}$	$\text{Ti}^{3+} + 2 e^- \rightarrow \text{Ti}^+$ + 1,252
$\text{Cl}^-   \text{Cl}_2 (\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$ + 1,35827
$\text{Au}^{3+}   \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Au}$ + 1,498
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}   \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ + 1,507
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}   \text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ + 1,61
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+, \text{PbO}_2(\text{s})   \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ + 1,6913
$\text{Au}^+   \text{Au}$	$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$ + 1,692
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}   \text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ + 1,83
$\text{F}^-   \text{F}_2 (\text{Pt})$	$\text{F}_2 + 2 e^- \rightarrow 2 \text{F}^-$ + 2,866

Iturria: "Handbook of Chemistry and Physics" 70th edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989.

## KONSTANTE FISIKO GARRANTZITSUAK

Izena	Sinboloa	Balorea
Grabitatearen azelerazioa	g	$9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Argiaren abiadura, hutsean	c	$2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Gasen konstantea	R	$0,0820575 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $1,98719 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Elektroiaren karga	e <sup>-</sup>	$-1,6021773 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektroi geratuaren masa	m <sub>e</sub>	$9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Planck-en konstantea	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Faraday-ren konstantea	F	$9,648531 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmann-en konstantea	k <sub>B</sub>	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

## ZENBAIT BALIOKIDETZA ERABILGARRI

1 kaloria =	1 cal =	4,184 J (balore exaktua)
1 elektroi-volta =	1 ev =	$1,602189 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
1 atmosfera =	1 atm =	$760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr}$ $101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ (exaktua) $101325 \text{ Pa}$

## Kontzeptuen eta izenen aurkibide alfabetikoa

- Abiadura-legea, 251
- Abiadura-konstantea, 251
- Abiaduraren pauso mugatzailea, 269, 270, 271
- Adenosin trifosfatoa, ATP, 326, 708
- Adierazleak, 378
  - azido-base, 380
  - espezifikokoak eta ez-espezifikokoak, 509
  - hauspeaketaren bidezko balorazioari dagokion adierazleak, 462
  - instrumentalak, 511
  - metalokromikoak, 409
- Adizio-erreakzioa, 595, 603, 629, 665
- Adrenalina, 656
- Adsortzioa, 250
  - fisikoa, 250
  - kimikoa, 250
  - supertiziala, 710
- Afinitate elektronikoa, 49
- Akilonitriloa, 633
- Aktibazio-energia, 265, 244, 605, 606
- Aktibitatea, 230, 316, 334
  - koefizientea, 231, 336
  - optikoa, 566, 568
- Aldehidoak, adizio nukleozaleak, 665, 666-668
  - alkenoetatik, 671
  - alkilazioa, 669
  - alkinoetatik, 671
  - alkoholak prestatzeko, 650
  - alkoletatik, 671
  - amidetatik, 686
  - aminak prestatzeko, 660
  - aminazio erreduktiboa, 660
  - azido karboxilikoak prestatzeko, 687
  - azil haluroetatik, 683
  - azinak prestatzeko, 659
  - egitura elektronikoa, 546
  - enaminak prestatzeko, 659
  - enolatoa, 669
  - erreakzio-guneak, 665
  - erreakzioak, 664
  - erredukzioa, 650, 667, 670
  - esterretatik, 671
  - fenilhidrazonak prestatzeko, 659
  - hidrazonak prestatzeko, 659
  - hidrogenazioa, 665
  - iminak prestatzeko, 659
  - irakite-puntuak, 664
  - kondentsazio aldolikoa, 669
  - lorbideak, 671
  - nitriloetatik, 686
  - nomenklatura, 661
  - oxidazioa, 670
  - oximak prestatzeko, 659
- Aldola, 669, 685
- Aldrin, 619
- Alenoa, 570
- Alkanoak, 611
  - erreakzioak, 615
  - errekuntza, 615
  - halogenazioa, 598, 615, 629
  - isomerizazioa, 617
  - krakeo, 616
  - krakina, 616
  - linealak, 531
  - nomenklatura, 532
  - oxidazioa, 615
  - pirolisia, 615-616
  - ziklikoak, 531, 537-538, 611, 613
- Alkanoil haluroak, ikus "azil haluroak"
- Alkenoak, 627

- adizio-erreakzioak, 629-630
- aldehidoetatik, 634
- alkinoetatik, 634
- alkoholak prestatzeko, 649
- alkoholetatik, 633, 646-647
- amonio-gatzetatik, 633
- azido karboxilikoak prestatzeko, 688
- cis-trans isomeria, 578, 627
- egitura, 542-543, 628
- eterrak prestatzeko, 654
- haloalkanoetatik, 633
- halogenazioa, 629
- hidratazioa, 630, 649
- hidrobrazioa, 630
- hidrogenazioa, 629
- hidrohalogenazioa, 629-631
- hidroxilazioa, 630, 649
- irakite-puntuak, 620
- isomeria geometrikoa, 627
- lorbideak, 633-634
- monomeroak prestatzeko, 634
- nomenklatura, 627
- oxidazioa, 654, 688
- ozonolisia, 630, 688
- polimerizazio-erreakzioak, 632-633
- polimeroak prestatzeko, 632-633
- Z-E isomeria, 578, 627
- zetonetatik, 634
- Alkil haluroak, ikus "haloalkanoak"
- Alkilazioa, 639, 669, 685
- Alkinoak, 627
  - adizio-erreakzioak, 629-630
  - egitura, 543-544, 628
  - etinotik, 635
  - halogenazioa, 629-630
  - hidrobrazioa, 671
  - hidrogenazioa, 629
  - irakite-puntuak, 628
  - kaltzio karburotik, 635
  - lorbideak, 635
  - nomenklatura, 627
  - S<sub>N</sub> erreakzioen bidez, 635
- Alkoholak, aldehidoak prestatzeko, 648-649
  - alkenoak prestatzeko, 646-647
  - alkenoetatik, 649
  - alkoxidoak, 644
  - anhidridoetatik, 684
  - azido karboxilikoak prestatzeko, 648, 687
  - azido karboxilikoetatik, 682
  - azidotasuna, 644
  - azil haluroetatik, 683
  - basikotasuna, 644
  - deshidratazioa, 646-647
  - eliminazioa (E), 646-647
  - erreakzioak, 643
  - esterrak prestatzeko, 644-646, 682, 689
  - esterretatik, 684
  - eterrak prestatzeko, 644, 646, 647, 654
  - haloalkanoak prestatzeko, 645-646
  - hidrogeno-lotura, 643
  - irakite-puntuak, 643
  - konposatu karbonilikoak emateko, 648
  - konposatu karbonilikoetatik, 650
  - konposatu organometalikoetatik, 650-651
  - lorbideak, 649-650
  - nomenklatura, 641
  - nukleozaltetasuna, 644
  - ordezkapen nukleozalea (S<sub>N</sub>), 645, 647
  - oxidazioa, 648
  - primarioak, 641, 647, 651
  - sekundarioak, 641, 651
  - tertziarioak, 641, 647, 651
  - zetonak prestatzeko, 649
- Amidak, aldehidoak prestatzeko, 686
  - aminak prestatzeko, 660, 686
  - anhidridoetatik, 683, 690
  - azido karboxilikoak prestatzeko, 686
  - azido karboxilikoetatik, 690
  - azil haluroetatik, 683, 690
  - deshidratazioa, 690
  - egitura, 672, 676
  - erreaktibitatea, 678-679
  - erreakzio-guneak, 678
  - erreakzioak, 678, 685-686
  - esterretatik, 684, 690
  - laktamak, 676-677
  - lorbideak, 689
  - nitriiloak prestatzeko, 690



- nitriloetatik, 690
- nomenklatura, 676
- Aminak, aldehidoetatik, 660
- alkilamonio gatzak, 659-660
- alkilazioa, 660
- amidak prestatzeko, 658, 683, 690
- amidetatik, 660, 686
- aminazio erreduktiboa, 660
- azidotasuna, 657
- azinak prestatzeko, 659
- basikotasuna, 657-658
- enaminak prestatzeko, 659
- erreakzioak, 657
- erreduzkoa, 660
- fenilhidrazina prestatzeko, 659
- Gabriel sintesia, 661
- haloalkanoetatik, 661
- hidrazonak prestatzeko, 659
- hidrogeno-lotura, 656
- iminak prestatzeko, 658-659
- irakite-puntuak, 657
- lorbideak, 660
- nitriloetatik, 660, 686
- nitrokonposatuetatik, 660
- nomenklatura, 655
- nukleozetasuna, 658
- oximak prestatzeko, 659
- primarioak, 655
- sekundarioak, 655
- sulfonamidak prestatzeko, 658
- tertziarioak, 655
- zetonetatik, 660
- Aminoazidoak, 696, 705
- Analisi konformazionala, 579, 582
- Anfetamina, 656
- Anhidridoak, alkoholak prestatzeko, 684
- amidak prestatzeko, 684, 690
- azido karboxilikoak prestatzeko, 684
- azil haluroetatik, 688
- egitura, 675, 672
- erreakzio-guneak, 678
- erreakzioak, 678-679, 683-684
- esterrak prestatzeko, 684
- karboxilatoetatik, 688
- lorbideak, 688
- nomenklatura, 675
- Anilina, 553, 638, 655
- egitura elektronikoa, 553
- erresonantzia-egiturak, 553
- hibridoa, 553
- Anioien elkarrezintasuna, 492
- Anisola, 651
- Anodoa, 470
- Anti konformazioa, 581
- Antrazenoa, 637
- Araua, Cahn-Ingold-Prelog, 572-574
- nomenklatura, 532
- Ardatz kirala, 570-571
- Ardatz-loturak, 587
- Arenio ioia, 639
- Argi polarizatua, 566-567
- Aristotele, 695
- Aromatikoa-hidrokarburoa, 617
- Aromatikoak, konposatuak, 617, 635, 637, ikus "konposatu aromatikoak"
- Arrhenius-en ekuazioa, 245
- Arrhenius-en teoria, 229
- Asea, hidrokarburoa, 531, 611
- Asegabea, hidrokarburoa, 531, 617-618, 627
- Aspirina, 674, 675
- Atmosfera, 151
- erreduktorea, 700
- unitatea, 123
- Atomo polielektronikoak, 33
- Atxikituriko erreakzioak, 325
- Aulki-konformazioa, 583, 615
- Avogadro-ren printzipioa, 129, 141
- Azeotropoa, 221
- Azetaldehidoa, 634, 662, 664, 669
- Azetaminofen, 690
- Azetilenoak, 627
- Azetiluro gatza, 635
- Azetofenona, 662
- Azetona, 662, 664
- Azetonitriloa, 677
- Azido akrilikoa, 526
- Azido arakidonikoa, 674
- Azido azetikoa, 634, 673, 674, 680, 687
- Azido azetilsalizilikoa, 674, 675
- Azido bentzoikoa, 673
- Azido butanoikoa, 674
- Azido formikoa, 673, 680, 686
- Azido gogorrak eta bigunak, 398

- Azido karboxilikoak, aldehidoetatik, 687  
 – alkoholak prestatzeko, 650, 682  
 – alkoholetatik, 687  
 – amidak prestatzeko, 658  
 – amidetatik, 686,690  
 – anhidridoetatik, 684  
 – azidotasuna, 680-681  
 – azil haluroak prestatzeko, 688  
 – azil haluroetatik, 683  
 – deskarboxilazioa, 679, 683  
 – desprotonazioa, 679, 680-681  
 – dimeroa, 673  
 – egitura, 672, 673  
 – errektibitatea, 678-679  
 – erreakzio-guneak, 678  
 – erreakzioak, 678, 679  
 – erredukzioa, 679, 682  
 – esterifikazioa, 682, 689  
 – esterrak prestatzeko, 644-645, 682, 689  
 – esterretatik, 684  
 – hidrogeno-lotura, 673  
 – irakite-puntuak, 674  
 – konposatu organometalikoetatik, 687  
 – lorbideak, 686  
 – nitriloetatik, 686, 687  
 – nomenklatura, 673  
 – ordezkapen nukleozalea, 679, 682  
 – pKa balioak, 680  
 Azido laktikoa, aktibitate optikoa, 568  
 – D-L konfigurazioa, 572  
 – enantiomeroak, 568  
 Azido linoleikoa, 674  
 Azido m-kloroperbentzoikoa, 654  
 Azido malonikoa, 673  
 Azido nukleikoak, 696, 707  
 Azido oleikoa, 674  
 Azido oxalikoa, 673  
 Azido palmitikoa, 674  
 Azido sukzinikoa, 673  
 Azido zitrikoa, 527  
 Azidoen eta baseen indarra, 364  
 Azil haluroak, aldehidoak prestatzeko, 683  
 – alkoholak prestatzeko, 683  
 – amidak prestatzeko, 683, 690  
 – anhidridoak prestatzeko 688  
 – azido karboxilikak prestatzeko, 683  
 – azido karboxilikoetatik, 688  
 – egitura, 672, 674  
 – errektibitatea, 678-679  
 – erreakzio-guneak, 678  
 – erreakzioak, 678, 683  
 – esterrak prestatzeko, 644, 683, 689  
 – lorbideak, 688  
 – nomenklatura, 674  
 Azilazioa, 639, 671-672  
 Azken puntua, 378  
 Azpigeruza, 22  
  
 BGEBA metodoa, 70-75  
 B2, egitura elektronikoa, 102  
 Baldintza estandarrik, 291, 309  
 Baldintzazko disoluzioen metodologia, 347  
 Baldintzazko disolbagarritasuna, 440  
 Baldintzazko erredox potentziala, 486  
 – konplexuen baldintzazko konstanteak, 402  
 Balentzi banda, 186  
 Balentzi hedatuaren konposatuak, 69  
 Balentzi loturaren metodoa, 64-66  
 – konparazioa OM-metodoarekin, 98-99  
 Baliokidetasun-puntua, 378  
 Balorazioak, 379  
 – kurbak, 382, 407, 404, 455  
 – motak, 413  
 Banaketa erradialaren funtzioa, 31  
 Banda jarraia, 185  
 Banda teoria, 184  
 Baporatze-abiadura, 207  
 Baporatze-entalpia, 204  
 Baporearen konposaketa, 218  
 Bapore-presioa, 204, 207, 211, 219  
 Bapore-presioaren beherapena, 212, 215  
 Barne-trantsiziozko elementuak, 42  
 Be<sub>2</sub>, egitura elektronikoa, 102  
 Batasun handiko teoria, 713  
 Beirazko elektrodoak, 478  
 Bentzaldehidoa, 662, 664  
 Bentzenoa, 635-636  
 Bentzenoa, erresonantzia-egiturak, 84  
 – orbital molekularrik, 113-115  
 Bentzofenona, 663

- Bentzonitriloa, 677  
1,2-Bentzopirenoa, 637  
Berezko sorkuntza, 695  
Berezkotasuna, 303, 307, 308, 313  
Bernal, 711  
Bero-kapazitatea, 290, 301  
Beroa, 287  
Bihurdura-tentsioa, 580, 585  
Bimolekularra, mekanismoa, 623, 624  
Binil azetatoa, 634  
Binil kloruroa, 526, 632, 634  
Bainilina, 664  
Biosintesia, 328  
Biraketa, 541  
Berrantolaketa-erreakzioa, 596  
Bizizaletasuna, 523  
Bohr, N.,  
– eredu atomikoa, 10  
– erradioa, 24, 31  
Bolumetriak (metodo bolumetrikoak),  
378  
– azido-base, 380  
– erredox, 504  
– hauspeakinaren, 455  
– konplexuen, 407, 422  
Boranoa, 630  
Born-energia, 287  
Born-Haber-en zikloa, 179  
Boyle-ren legea, 124, 136  
Bragg-en difrakzio-ekuazioa, 193  
Bravais-en sareak, 167  
Bromazioa, 639, 629-630  
Bromonioa, 639  
Brønsted, 644  
Brønsted-Lowry-ren teoria, 361  
Bukatze-erreakzioak, 276  
Butanoa, analisi konformazionala, 580-  
581  
Butil alkohola, 642  
s-Butil alkohola, 642  
t-Butil alkohola, 642  
  
C<sub>2</sub>, egitura elektronikoa, 102  
Cahn-Ingold-Prelog, komenioa, 572-574  
Charles eta Gay-Lussac-en legea, 126  
Cis-trans isomeria, 578, 590, 627  
Clemmens-en erreakzioa, 670  
  
Clordanoa, 619  
  
D blokeko elementuak, 55  
D orbitalak, 29  
D-L nomenklatura, 571-572  
Dalton-en presio partzialen legea, 132,  
142  
Daniell-en pila,  
Darwin, 695  
DDT, 528, 619  
DEE, 619  
De Broglie, uhin-partikula bikoiztasuna,  
12  
Debye, 85  
Debye-Hückel-en teoria, 230  
Dentsitate kritikoa, 713  
Deskonposizio aerobikoa, 232  
– anaerobikoa, 232  
Detergente (iharduera), 681  
Determinazio kuantitatiboak, 378, 410,  
505  
Detonatze-ahalmena, 617  
Dextrogiroa, 566  
Diagrama logaritmikoak, 352  
– azido-base orekan, 370, 386  
– disolbagarritasunaren diagramak, 436,  
447  
– erredox-diagramak, 483  
– indargetzailetasunaren adierazpen  
grafikoa, 375  
– konplexuen bidezko balorazioetan, 410,  
414  
Diastereoisomeroak, 560, 575-576  
– cis-trans, 578, 590, 627  
– Z-E, 578, 627  
Diazometanoa, 689  
Dieldrin, 619  
Diels-Alder erreakzioa, 607  
Dienoa, 607  
Dienofiloa, 607  
Dikromatoa, 648, 670  
Dioxina, 619  
Dipolo-dipolo indarrak, 643  
Dismutazioa, 493  
Disolbagarritasuna, 209, 427  
– biderkadura, 228  
– intrintsekoa, 432

- Disolbatzailea, 208  
 Disolbatze-abiadura, 209  
 Disolbatze-prozesua, 209  
 Disoluzioa, 208, 209  
 – azidoena eta baseena, 391  
 – EDT-zkoa, 422  
 – estandarra, 378  
 – exotermikoa, 209  
 – endotermikoa, 209  
 – errealak, 220  
 – ideala, 209, 214  
 – ionikoak, 293  
 – oxidatzaileenak eta erreduzitzaileenak, 517  
 Disoziatze-prozesua, 229  
 Disoziazio-energia, 296  
 Disoziazio-gradua, 229  
 Disoziazio-konstantea, 230  
 Distilazio arrunta, 220  
 – zatikatua, 220  
 Distribuzio-diagramak, 349, 397  
 Dopa, enantiomeroak, 568
- E1, 624  
 E2, 624  
 Ebaporazioa, 710  
 Eboluzio kimikoa, 698  
 Eboluzio-teoria, 695  
 EDTA, 422  
 Efektu fotoelektrikoa, 8  
 Efektu induktiboa, 550, 602, 640  
 Efusio-legea, 134, 140  
 Egitura kirala, 564, 565  
 Egoera estandarra, 201  
 Egoera eszitatua, 20  
 Egoera-ekuazioa, 121  
 Egoera-funtzioa, 283  
 Egoera geldikorak, 325  
 Egoera likidoa, 201  
 Eguzki-sistema, 698  
 Einstein, efektu fotoelektrikoa, 9  
 Eklipsatua, konformazioa, 580  
 Elektrodoak, 469, 471  
 – adierazlea, 477  
 – AgCl-zko elektrodoak, 478, 491  
 – beirazko elektrodoak, 478  
 – elektrodoaren potentziala, 471, 504  
 – erreferentziako elektrodoak, 472, 473  
 – hidrogenozko elektrodoak, 473  
 – kalomelezko elektrodoak, 478, 491  
 – Pt-zko elektrodoak, 511  
 Elektroi deslekutuak, 82, 111-112  
 – lekutuak, 82, 111-112  
 Elektroi-bikote bakartiak, 73  
 Elektroi-emaileak, taldeak, 550, 553, 554, 640  
 Elektroi-erakarleak, taldeak, 550, 553, 554, 640  
 Elektroi-puntu sinboloak, 66  
 Elektroiaren aurkikuntza, 6  
 Elektroizaleak, erreaktiboak, 601, 604  
 Elektrolito, 225, 229  
 – ahulak, 227  
 – sendoak, 227  
 Elektrolisia, 226  
 Elektronegatibitatea, 53, 549  
 Elektroneutralitate-baldintza, 368  
 Elementu adierazgarriak, 42  
 Eliminazio-erreakzioa (E), 595, 623, 633  
 – mekanismoak, 623-624  
 Enantiomeroak, 560, 564, 568  
 Endotermikoa, 320  
 Energi mailak,  
 – H atomoa, 20-21  
 – atomo polielektronikoak, 34-36  
 – molekula diatomikoak, 99-101, 104-105  
 – molekula poliatomikoak, 106-111  
 Energia handiko lotura, 326  
 Energia minimoa eta entropia, 204  
 Energiaren kuantua, 8, 18  
 Enolatoa, 668-669, 685  
 Entalpia-aldaketa, 289  
 – eta tenperatura, 299, 301  
 Entropia, 303, 306  
 Entropia absolutuak, 305  
 Entropia-aldaketa, 303  
 Entzimak, 696  
 Eredu molekularrak, 564  
 Erradiazio elektromagnetikoa, 55  
 Erradikal askeak, 596, 597  
 Erradikalariora, erreakzioa, 598, 599  
 Erradio atomikoa, 50  
 – ionikoa, 52

- kobalentea, 88
- Erradio ionikoak eta egiturak, 175
- Erraldoi gorria, 714
- Erreakzio atxekituak, 709
- Erreakzio-abiadura, 239, 250
- Erreakzio-beroa, 291
- Erreakzio bimolekularrak, 267
- Erreakzio-bitartekariak, 273
- Erreakzio elementalak, 267
- Erreakzio endotermikoak, 265
- Erreakzio exotermikoak, 265
- Erreakzio-mekanismoak, 267, 269
- Erreakzio organiko-motak, 595
- Erreakzio paraleloak, 348
- Erreakzio prebiotikoak, 711
- Erreakzio trimolekularrak, 268
- Erreakzio unimolekularrak, 268
- Erreakzioaren bitzta erdia, 260
- Erreakzioaren gradu partziala, 251
- Erreakzioaren gradu osoa, 251
- Erredukzioa, 467, 470, 548
- Erreduzitzailleak, 503, 515
- Erreferentziatzko egoera eta egoera estandarra, 336
  - azido-base orekan, 363
  - erredox-orekan, 471, 473
- Erreformatze katalitikoak, 617
- Erreplikazio-tresneria, 712
- Erreproduktzio-ahalmena, 698
- Erresonantzia, 550
  - efektua, 552, 603, 640
  - egiturak, 82, 551, 553, 636
  - energia, 673
  - hibridoak, 552, 553
- Errore sistematikoak, 378
- Errotameroak, 580
- Errotazio espezifikoa, 567
- Espektrorik elektromagnetikoa, 56
- Espiranoa, 570
- Estekatzaileak, 397
- Estereokimika, 554, 557
- Esterrak, aldehidoak prestatzeko, 685
  - alkilazioa, 685
  - alkoholak prestatzeko, 685
  - alkoletatik, 644
  - amidak prestatzeko, 685, 690
  - anhidridoetatik, 684
  - azido karboxilikoak prestatzeko, 685
  - azido karboxilikoetatik, 644, 682, 689
  - azil haluroetatik, 644, 683
  - Claisen kondentsazioa, 685
  - diazometanotik, 689
  - egitura, 672, 675
  - erabilpena, 676
  - erreaktibitatea, 678-679
  - erreakzio-guneak, 678
  - erreakzioak, 678, 684-685
  - esterrak prestatzeko, 685, 689
  - esterretatik, 684
  - hidrolisia, 684
  - kondentsazio aldolikoak, 685
  - laktonak, 675
  - lorbideak, 688
  - nomenklatura, 675
  - saponifikazioa, 684
  - sulfonil, 645, 646
  - transesterifikazioa, 685, 689
- Estirenoa, 526, 633, 634, 638
- Estrakzioa edo erauzketa, 223
- Etanoa, analisi konformazionala, 579
  - egitura elektronikoa, 541
  - lorbidea, 618
- Etanola, 527, 642, 649
- Etenoa, egitura elektronikoa, 542
  - HBr-aren adizioa, 603
  - lorbideak, 634
  - polimerizazioa, 599, 632
- Eter sulfurikoa, ikus "etil eterra"
- Eterrak, alkenoetatik, 654
  - alkoholak prestatzeko, 650
  - alkoletatik, 644-645, 646-647
  - alkoxialkanoak, 651
  - alkoxidoetatik, 644
  - apurketa azidoa, 653
  - egitura, 652
  - erreakzioak, 652
  - etanoletik, 654
  - garrantzia, 652
  - haloalkoletatik, 654
  - irakite-puntuak, 652
  - lorbideak, 654
  - nomenklatura, 651
  - Williamson sintesiaren bidez, 654
  - ziklikoak, 651-652, 653

- ziklikoen irekiera, 652
- Etil alkohola, ikus "etanola"
- Etil azetatoa, 676
- Etil eterra, 647
- Etilen oxidoa, 634
- Etilenglikola, 634, 642
- Etilenoa, ikus "etenoa"
- Etinoa, 634-635
- egitura elektronikoa, 544
- Euri azidoa, 222
- Eutrofikazioa, 233
- Exotermikoa, 320
- Ez-hegazkorra, 211
  
- $F_2$ , egitura elektronikoa, 103
- Fajan, 464
- Faraday-ren konstantea, 471
- Faraday-ren legea, 225
- Fase-aldaketa eta entropia, 304
- Fase-oreka eta termodinamika, 320
- Fehling erreaktiboa, 670
- Fenola, 638
- Fischer esterifikazioa, 689
- Fischer-en komenioa, 571-572
- proiektzioa, 562, 563
- Fisika klasikoa, 6
- Forma erresonanteak, 636
- Formaldehidoa, 662, 664, 672
- Formazio-entalpia, 292
- Formazio-entropia, 307
- Formazio-konstanteak, 344
- jarriak, 344
- osoak, 344
- Fomazio-maila, 351, 401
- Formiatoa, 550-551
- Formulazioa, 532
- Fosforo haluroak, 645, 688
- Fosforo trihaluroa, 688
- Fotoia, 9
- Fotosintesia, 327
- Fox, 710
- Frakzio molarra, 210
- Frekuentzia, 56
- Freon-12, 618
- Funtzio angeluarra, 23
- Funtzio erradiala, 23
- Funtzio-taldea, 529, 611
  
- Fusio-tenperatura normala, 213
  
- Gabriel sintesia, 661
- Gainezartezintasuna, 565, 569
- Gas errealak, 144
- Gas idealaren ekuazioa, 128, 130
- Gas idealen konstantea, 129
- Gas idealen teoria zinetiko-molekularra, 135
- Gas nobleak, ionizazio-energia, 48
- afinitate elektronikoa, 50
- Gas-partikulen abiadura-distribuzioa, 142
- Gasen disolbagarritasuna, 222
- Gatz-efektua, 432, 434
- Gauche konformazioa, 581
- Gelaska unitatea, 166
- Geruza, 22
- Geruza bikoitza, 471
- Gibbs-en energia-aldaketa, 309
- Gibbs-en energia edo energia librea, 308
- Glizeraldehidoa, D-L konfigurazioak, 571
- enantiomeroak, 571
- Glizerina, 642, 645
- Glizerola, 642
- Gorputz beltza, 7
- Grignard erreaktiboa, 625
- $\gamma$ -izpiak, 56
  
- $H_2^+$  molekula-ioia, 93-99
- $H_3^+$ , lotura deslektua eta erresonantzia-egiturak, 82-83
- Haldane, 696
- Haloalkanoak, 618
- alkanoetatik, 626
- alkoholak prestatzeko, 621, 649
- alkoioletatik, 626
- aminak prestatzeko, 661
- eliminazioa (E), 623-624
- erreakzioak, 620
- ingirugiroan, 618-619
- irakite-puntuak, 620
- konposatu organometalikoak prestatzeko, 624-625
- lorbideak, 626
- nitrioloak prestatzeko, 690

- nomenklatura, 618
- ordezkapen nukleozalea ( $S_N$ ), 620-623
- polarizazioa, 625
- prestaketa, 626, 645
- propietate fisikoak, 618
- Halogenoak, afinitate elektronikoa, 49-50
- Haste-erreakzioak, 276
- Hauspeaketa, 431
  - separazio kuantitatiboa, 433
  - zatikatua, 438
- Hawking, 715
- Hegazkorra, 206, 208
- Heisenberg-en ziurgabetasunaren printzipioa, 14
- Henry-ren legea, 222
- Heriotza termikoa, 303
- Heroina, 656
- Hess-en legea, 292
- Heteroatomoa, 531
- Heterolitikoa, loturaren apurketa, 596-597
- Hezetasun erlatiboa, 152
- Hibridazioa, 75-78
  - sp, 75-76, 543, 546
  - $sp^2$ , 77, 542, 545
  - $sp^3$ , 77, 540, 545
  - $dsp^3$ , 78
  - $d^2sp^3$ , 78
- Hidratazioa, 630
- Hidrobrazioa, 630
- Hidrogenazioa, 629, 634, 665
- Hidrogeno-atomoa, 19
  - espektroa, 10
  - kuantu-zenbakiak, 22
  - orbital atomikoak, 23-30
- Hidrogeno-lotura, 643, 656, 673
- Hidrogeno-zubia, 203, ikus "hidrogeno lotura"
- Hidrohalogenazioa, 629, 630
- Hidrokaburoak, aromatikoa, 617, 635, 637
  - aseak, 531, 611
  - asegabeak, 531, 617-618, 627
  - ikusi "alkanoak"
- Hidroperoxidoak, 653-653
- Hidrosfera, 231
- Hidroxilazioa, 630
- Hidruroak,  $XH_2$ , egitura elektronikoa, 106-110
- Homolitikoa, loturaren apurketa, 596
- Hückel-en araua, 637
- Hund-en araua, 37
- Hunsdiecker erreakzioa, 683
- Ikatza, 641
- Ikuskorra, 56
- Iluroa, 634
- Imidak, 661
- Iminak, egitura elektronikoa, 545
- Indar elektroeragilea, 323, 324, 470, 471
- Indar ionikoa, 230, 231, 337, 434
- Indargetzailetasuna, 373
  - errepresentazio grafikoa, 375
- Infragorria, 56
- Inhibitzaileak, 250
- Ioien formazio-entalpia, 294
- Ioien kontzentrazio-biderkadura, 433
- Ionizazio-energia, 44
- Irakite-puntuak, egituraren arabera 612, 620, 628, 643, 652, 657, 664, 674
- Irakite-tenperatura normala, 206, 213
- Irrati-uhinak, 56
- Isomeria, cis-trans, 578, 590, 627
  - geometrikoa, 627
  - konstituzionala, 554-555
  - Z-E, 578, 627
- Isomeria-erlazioak, 561
- Isomeroak, 554
  - cis-trans, 578, 590, 627
  - estereoisomeroak, 555, 557
  - funtzio-isomeroak, 555
  - geometrikoak, 627
  - katea-isomeroak, 555
  - konformazionalak, 559, 579, 580
  - konfigurazionalak, 559, 564
  - konstituzionalak, 554-555
  - leku-isomeroak, 555
  - Z-E, 578, 627
- Isoprenoa, 632
- Isopropil alkohola, 642
- IUPAC, 532
- Izoketa, 710

- Izpi katodikoak, 6
- Jones errektiboa, 649, 670
- Juntura likidoa, 470
- Kalorimetroa, 294
- Kanforra, 664
- Kant-Laplace, 698
- Karbanioia, egitura eta egonkortasuna, 601, 602-603
- Karbokatioia, 631
- egitura eta egonkortasuna, 601-602
- Karboniloa, 661
- adizio nukleozalea, 665
- $\alpha$ -hidrogenoa, 668
- polarizazioa, 662
- Karboxilato gatzak, 681, 688
- Karburua, 635
- Karga nuklear efektiboa, 36
- Katalisatzailea, 247
- homogeneoa, 249
- heterogeneoa, 249
- Katen erreakzioak, 275
- Katodoa, 470
- Kelatoak, 397
- Kimika Organikoa, definizioa, 529
- Kirala, egitura, 564, 565
- ardatz, 570-571
- plano, 571
- zentro, 570
- Kiraltasuna, 565
- Kobolumena, 146
- Kode genetikoa, 709
- Kohlrausch-en legea, 228
- Kokaina, 656
- Kolesterola, 642
- Koloideak, 208
- Kondentsazio-abiadura, 207
- Kondentsazio-erreakzioak, 709
- Konduktibitatea, 226
- baliokidea, 227
- espezifikoa, 226
- limitea, 228
- molarra, 227
- teorikoa, 225
- Kondukzio-banda, 186
- Konfigurazioa, absolutua, 571
- D-L 571, 572
- erlatiboa 571
- R-S 573-574
- Konfigurazio elektronikoa, 37
- Konformazioa, anti, 581
- aulkia, 583, 615
- eklipsatua, 580
- gauche, 581
- sin, 581
- txalupa, 584, 615
- txandakatua, 580
- zeharkakoa, 580
- Konformeroak, 580
- Konplexu aktibatua, 264, 266, 605
- Konplexuak (edo koordinazio-konposatuak), 395
- adierazpen grafikoa, 401
- egonkortasuna, 400
- labilak eta inerteak, 399
- Konposatu aromatikoak, alkilazioa, 639
- azilazioa, 639, 671
- bromazioa, 639
- diordezkatuak, 640-641
- egitura, 636
- erreakzioak, 638
- erresonantzia-energia, 637
- Hückel-en araua, 637
- lorbideak, 641
- nitrazioa, 639
- nomenklatura, 637
- ordezkapen elektroizalea ( $S_{E}Ar$ ), 638-639
- propietateak, 637-638
- sulfonazioa, 639
- Konposatu karbonilikoak, 661
- alkilazioa, 669
- alkoholetatik, 648-649
- aminak prestatzeko, 660
- aminazio erreduktiboa, 660
- azinak prestatzeko, 659
- enaminak prestatzeko, 659
- enolatoa, 669
- erredukzioa, 650
- fenilhidrazona prestatzeko, 659
- hidrazonak prestatzeko, 659
- iminak prestatzeko, 658-659
- kondentsazio aldolikoa, 669



- oximak prestatzeko, 659
- Konposatu organikoak, definizioa, 523, 526
- nomenklatura, 532
- sailkapena, 529-531
- Konposatu organometalikoak, 624-625
- alkoholak prestatzeko, 650-651, 653, 667, 683, 684
- azido karboxilikoak prestatzeko, 687
- C-C loturak eratzeko, 625, 683, 684
- zetonak prestatzeko, 686
- Konprimagarritasun-faktorea, 144
- Konstante ebuiloskopiko molala, 214
- Konstituzioa, 554
- Kontzertatua, prozesua, 597, 606, 622
- Koordinazio-indizea, 169
- Kotchaslky, 711
- Kristal ionikoak, egiturak, 173
- propietateak, 178
- Kristal kobalenteak, egiturak, 177
- propietateak, 178
- Kristal likidoak, 164
- Kristal metalikoak, egiturak, 169
- propietateak, 183
- Kristal molekularrak, egiturak, 177
- propietateak, 183
- Kromo(III) oxidoa ( $\text{CrO}_3$ ), 648
- Kuantu-zenbakia,
- hidrogeno-atomoarena, 10, 32
- magnetikoa, 22
- momentu angeluarrarena, 22
- nagusia, 20, 22
- Kuaternarioa, karbonoa, 611
  
- Laktamak, 976-677
- Laktonak, 675
- LDA, 657
- Lana, 284, 287
- Lebogiroa, 566
- Lehentasun-araua, 572-574
- Lewis, 644
- Lewis-en idazkera, 66
- $\text{Li}_2$ , egitura elektronikoa, 101
- Likido nahastezinak, 223
- Lindanoa, 528, 619
- Litio diisopropilamiduroa (LDA), 657
- Litio eta Aluminio hidruroa ( $\text{LiAlH}_4$ ), 650
  
- Lotura-energia, 296, 547-548
- Lotura ekuatorialak, 587
- Lotura metalikoa, 183
- Loturak adierazteko metodoak, 524-525, 526, 535
- Loturak, 538
- angeluak, 70-75, 549
- bikoitza, 79-80, 542
- deslekuak, 82, 84, 550, 636
- energiak, 90, 547-548
- erradioa, 88
- hirukoitza, 80-81, 543
- ionikoa, 61-64
- kobalentea, 61, 64-66
- lekutuak, 82, 549
- luzerak, 88-89, 547-548
- metalikoa, 61
- momentua, 86
- ordena, 101
- pi, 539-540
- polarrak, 549, 600, 619
- sigma, 66, 539-540
- LSD, 656
- Lurrinketa galaktikoa, 714
  
- Markonikov araua, 631
- Martxa analitikoa, 453
- Masa argitsua, 714
- Masa-balantzeak, 346
- Masa ezargitsua, 714
- Masa molarra, 212
- Maskaraketa, 418, 421
- Maxwell-Boltzmann-en distribuzioa, 206
- Mekanika kuantikoa, 6, 12, 16
- Mekanismoa, 596
- bimolekularra, 623, 624
- erradikalariora, 596, 598, 599
- ionikoa, 597
- kontzertatua, 597, 607
- monomolekularra, 622, 624
- periziklikoa, 606
- polarra, 597, 600
- Meskalina, 656
- Meso konposatua, 577
- Meta zuzentzaileak, 641
- Meta-, 637, 640, 641
- Metabolismo-ahalmena, 698

- Metal alkalino eta lurralkalinoak,  
 – ionizazio-energia, 48  
 – afinitate elektronikoa, 49  
 Metanoa, egitura elektronikoa, 541  
 – egitura hirudimentsionala, 525, 526, 541, 564  
 – klorazioa, 598  
 Metanola, 642, 649  
 Metil butanoatoa, 676  
 3-Metilbutil metanoatoa, 676  
 Metil metrakrilatoa, 633  
 MDMA, 656  
 Mikrouhinak 56  
 Miller, 696, 705  
 Mizelak, 681  
 Mohr, 462  
 Molekula,  
 – polarra, 84  
 – konjokatua, 112-113  
 – tritomikoak, egitura elektronikoa, 110-112  
 Molekularitatea, 267  
 Molalitatea, 210  
 Molaritatea, 210  
 Mol-kopurua, 210  
 Momentu dipolarra, 85-88  
 Monomeroak, 328, 634, 696, 709  
 Monomolekularra, mekanismoa, 622, 624  
 Mulliken, R.S., 53  
 Mundruna, 641  
 Musketa, 664  
  
 N<sub>2</sub>, egitura elektronikoa, 102  
 Naftalenoa, 637  
 Nagusitasun-gainazalaren diagramak, 357 449, 497  
 Nahaste, 208  
 – errazemikoa, 568  
 Nano zuria, 714  
 Negutegi-efektua, 157  
 Neoprenoa, 633  
 Nernst-en ekuazioa, 223, 325, 474, 504  
 Neutralizazioaren entalpia-aldaketa, 294  
 Newman-en proiektzioa, 562, 563  
 Nikotina, 656  
 Nitrazioa, 639  
  
 Nitriloak, aldehidoak prestatzeko, 686  
 – amidak prestatzeko, 690  
 – amidetatik, 690  
 – aminak prestatzeko, 660, 686  
 – azido karboxilikoak prestatzeko, 686  
 – egitura, 546, 672, 677  
 – erreakzioak, 686  
 – haloalkanoetatik, 690  
 – hidrolisia, 686, 687, 690  
 – lorbideak, 690  
 – nomenklatura, 677  
 – zetonak prestatzeko, 686  
 Nitroglicerina, 642, 645  
 Nodo erradiala, 27  
 Nomenklatura, 532  
 Nukleo atomikoa, 6  
 Nukleozaleak, erreaktiboak, 601, 604  
 Nylon, 656  
  
 O<sub>2</sub>, egitura elektronikoa, 103  
 OAKL hurbilketa, 95  
 Ohm-en legea, 226  
 Oinarria, 165  
 Oinarrizko egoera, 20  
 Oktanoa, 527  
 Olefinak, 627  
 Ondoz ondoko erreakzioak, 269  
 Oparin, 696, 710  
 Orbital atomikoak, 22, 539  
 Orbital hibridoak, 75-78, 540  
 Orbital molekularrak, 94, 538-539, 636  
 – antilotzailea, 95, 539  
 – deslektua, 113  
 – lektua, 112  
 – lotzailea, 94, 539  
 – s, 25  
 – sigma, 66  
 –  $\sigma$ 1s eta  $\sigma^*$ 1s, 97  
 – p, 27  
 – pi, 79-81, 98  
 Ordezkapen elektroizale aromatikoa (S<sub>E</sub>Ar), 639  
 Ordezkapen nukleozalea, S<sub>N</sub>, 605, 620-621, 635  
 – mekanismoak, 621-623  
 Ordezkapen-erreakzioa, 595, 598, 605, 638-639

- Ordezkatzailea, 534  
Oreka-egoera, 283  
Oreka kimikoa, 314  
Oreka kimikoaren ezaugarriak, 314  
Oreka-konstantea, 310, 312, 316  
– eta tenperatura, 319  
Oreka-konstante termodinamikoa, 335  
– baldintzazkoa, 349  
– estekiometrikoa, 341  
Oreka-potentziala, 480, 504  
Orlon, 633  
Orto, para-zuzentzaileak, 641  
Orto-, 637, 640, 641  
Ostwald-en lege limitea, 230  
Oxalil kloruroa, 688  
Oxidatzaileak, 648-649, 670  
Oxidazioa, 467, 470, 648  
Oxigeno-eskaera biologikoa, 234  
Oxigenaoren eskakizun kimikoa (OEK), 514  
Oxiranoa, 652  
Ozonoa, 154, 702  
Ozono-geruza, 618  
Ozonolisia, 630, 688
- p-blokeko elementuak, 55  
Paketatze kubiko gorputzean zentratua, 171  
Paketatze kubiko sinplea, 169  
Paketatze trinkoa, 171  
Pantailaratzea, 36  
Para-, 637, 640, 641  
Pasteur L., 695  
Pauli-ren esklusio-printzipioa, 33  
Pauling, L., 53  
PCB, 527, 638  
PCC, 684  
Pearson-en sailkapena, 399  
Penilzilina, 677  
Periodoa, 42-44  
Periziklikoak, erreakzioa, 606  
Permanganatoa, 648, 670, 688  
Peroxidoak, 652-653  
Petrolio, 617  
Pila, 323  
– galvaniarra, 469  
Piridinio klorokromatoa (PCC), 648
- Planck, M., gorputz beltza, 8  
Planck-en konstantea, 8  
Plano kirala, 571  
Plexiglas, 633  
Polarimetroa, 567  
Polarra, erreakzioa, 600, 603, 605  
Poliestirenoa, 633  
Polietilenoa, 599, 632, 634  
Poliisoprenoa, 632  
Poliklorobifeniloak, 527, 638  
Polimerizazioa, 709  
Polimerizazioa, alkenoak 599, 632  
– etenoa, 599, 632  
Polimeroak, 328, 632-633, 696  
Poliisobutilenoa, 632  
Polibinil kloruroa (PVC), 528, 632  
Poluitzaileak, 156, 233  
Poluzioa, 155  
Ponpa ionikoa, 329  
Ponpa kalorimetrikoa, 294  
Postulatua, 19  
Potasio permanganatoa ( $\text{KMnO}_4$ ), 648, 670, 688  
Potentzial estandarrak, 471  
Potentzial kimikoa, 216, 333  
Presioa, 122  
– osmotikoa, 216  
Primarioa, alkohola, 641, 647  
– amina, 655  
– karbonoa, 611  
Probabilitatearen banaketa erradiala, 30  
Probabilitate-dentsitatea, 17  
Promotoreak, 250  
Propagatze-erreakzioak, 276  
Propanoa, egitura hirudimentsionala, 525  
Propanola, 642  
Propenala, erresonantzia-egiturak, 554  
– hibridoa, 553  
Propietate koligatiboak, 211  
Propietate periodikoak, 44  
Propil alkohola, ikus propanola  
Propilhexedrina, 656  
Proteinak, 696  
Protenoide termala, 712  
Protobionteen eraketa, 712  
Protoi-balantzea, 368  
Protoien erdibizitza-denbora, 715

- Prozesu endergonikoa, 325  
 Prozesu exergonikoa, 325  
 Prozesu isobaroa, 289  
 Prozesu isokorua, 288  
 Prozesu itzulgarria, 284, 307  
 Prozesu itzulezina, 284, 307  
 PVC, 528, 632
- R-S nomenklatura, 572-574  
 Raney Ni, 660, 665  
 Raoult-en legea, 211  
 Rutherford, E., nukleo atomikoa, 6  
 Rydberg-en konstantea, 10
- S blokeko elementuak, 54-55  
 Sakarosa, 527  
 Salda prebiotikoa, 702  
 Sare-akatsak, 189  
 Sare-energia, 179  
 – taula, 181  
 Sare espaziala, 166  
 Saturatuta, 209  
 Schrödinger-en ekuazioa, 16  
 $S_EAr$ , 639  
 Sekundarioa, alkohola, 641  
 – amina, 655  
 – karbonoa, 611  
 Serie homologoa, 529, 612  
 Simetria-planua, 569  
 Simetria-zentroa, 569  
 Sin konformazioa, 581  
 Sintesi prebiotikoa, 696  
 Sistema irekia, 283  
 Sistema itxia, 283  
 Sistema isolatua, 283  
 $S_N$ , 605, 620-621, 635  
 $S_N1$ , 621-622  
 $S_N2$ , 622-623  
 Sodio bentzoatoa, 527  
 Sodio borohidruoa ( $NaBH_4$ ), 650  
 Sodio dikromatoa ( $Na_2Cr_2O_7$ ), 648, 670  
 Solbatazioa, 209  
 Solbatazio-energia, 429  
 Solido amorfoak, 163  
 Solido kristalinoa, 163  
 Solido polikristalinoa, 164  
 Solutua, 208
- Spina, 31  
 Stern-Gerlach-en saiakuntza, 32  
 Strecker-en sintesia, 706  
 Sulfamidak, ikus "sulfonamidak"  
 Sulfonamidak, 658  
 Suspentsioak, 208
- Talde ateragarria, 605, 620  
 Talde funtzionala, 529  
 Talde kimikoa, 42  
 Talka eraginkorrak, 265  
 Talken teoria, 262  
 Tanpoi-ahalmena, 373  
 Taula periodikoa, 42  
 TCDD, 619  
 Teflon, 633  
 Tenperatura absolutua, 128  
 Tenperatura, energia eta gasen konstantea, 139  
 Tentsio angeluarra, 583  
 Termobiokimika, 325  
 Termodinamika klasikoa, 283  
 Tertzarioa, alkohola, 641, 647  
 – amina, 655  
 – karbonoa, 611  
 Testosterona, 664  
 Tetrahedroa, 540  
 Tetrahidrofuranoa (THF), 652  
 Tetrahidropiranoa (THP), 654  
 Tetraklorometanoa, 618  
 THF, 652  
 THP, 654  
 Tiolak, 642  
 Tirosina, 527  
 TNT, 637-638  
 Toluenoa, 617, 638  
 Tollens erreaktiboa, 670, 687  
 Transposizio-erreakzioa, 596  
 Trantsizio-egoera, 264, 265, 266, 605, 606, 607  
 Trantsizio-elementuak, 42  
 Trantsizio espektroskopikoak, konposatu konjokatueta, 114-116  
 Trinitroglizerina, 645  
 Txalupa-konformazioa, 584, 615  
 Txandakatua, konformazioa, 580

- Uhin-anplitudea, 55  
Uhin-partikula bikoiztasuna, 12-13  
Uhin-funtzioa, hidrogeno-atomoan, 16  
Uhin-luzera, 56  
Ultramorea, 56  
Unibertso itxia, 714, 716  
Unibertso irekia, 714  
Unibertsoaren entropia, 307  
Uraren autoprotolisia, 363  
Uraren azidotasuna, 222, 223  
Uraren egitura, 203  
Uraren erredox-sistema, 495  
Uraren ezaugarriak, 201  
Urea, 524  
Usaina, 208
- Van der Waals-en ekuazioa, 145  
Van der Waals-en tentsioa, 581, 585  
– indarrak, 612  
Vant'Hoff-en faktorea, 225  
Volhard, 463
- Walsh-en diagrama, 108  
Watson eta Crick, 696  
Wheastone zubia, 227  
Williamson, 644, 654  
Wittig erreakzioa, 634  
Wolf-Kishner erreakzioa, 670
- Xaboa, 681  
X-izpiak, 56
- Z-E isomeria, komenioa, 578, 627  
Zalditxo perspektiba, 562  
Zeharkakoa, konformazioa, 580  
Zelula, 325  
Zelula elektrokimikoak, 469  
Zentral termikoa, 222  
Zentro kirala, 570  
 $\beta$ -Zetoesterra, 685  
Zetonak, adizio nukleozaleak, 665, 666-668  
– alkenoetatik, 671  
– alkilazioa, 669  
– alkinoetatik, 671  
– alkoholak prestatzeko, 650  
– alkoletatik, 671  
– aminak prestatzeko, 660  
– aminazio erreduktiboa, 660  
– enaminak prestatzeko, 659  
– enolatoa, 669  
– erreakzio-guneak, 665  
– erreakzioak, 664  
– erredukzioa, 650, 667, 670  
– esterretatik, 671, 684  
– fenilhidrazonak prestatzeko, 659  
– hidrazonak prestatzeko, 659  
– hidrogenazioa, 665  
– iminak prestatzeko, 658-659  
– irakite-puntuak, 664  
– kondentsazio aldolikoa, 669  
– konposatu aromatikoa, 671-672  
– lorbideak, 671  
– nitriloetatik, 686  
– nomenklatura, 661  
– oxidazioa, 670  
– oximak prestatzeko, 659  
Ziurgabetasunaren printzipioa, 715  
Zikloalkanoak, 531, 537-538, 611, 613  
Ziklobutanoa, 614  
Ziklohexanoa, analisi konformazionala, 582  
– ardatz-loturak, 587  
– aulki-konformazioa, 583, 615  
– lotura ekuatorialak, 587  
– txalupa-konformazioa, 584, 615  
Ziklopentanoa, 614  
Ziklopropanoa, 613  
Zinamaldehidoa, 664  
Zortzikotearen araua, 67  
– salbuespenak, 69  
Zulo beltza, 715