



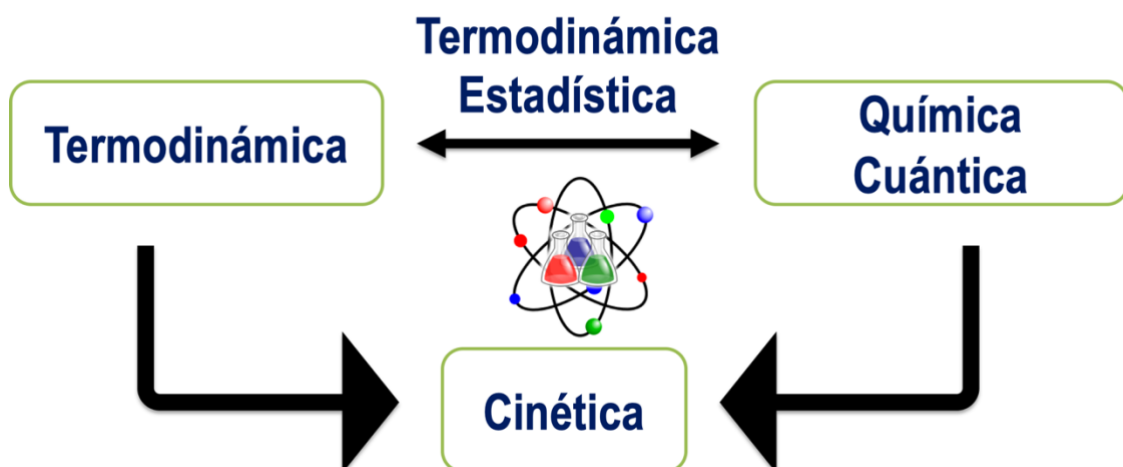
## 13. Gaia.

# Zinetika kimikoa I: Definizioak eta Ekuazio zinetiko sinpleak

1. Sarrera
2. Definizioak
3. Ekuazio zinetiko sinpleen integraketa

1

Orain arte ikusi dugu kurso honetan, kimika fisikoa alde diferentetik aztertu daitekeela eta batik bat termodinamika (1-9 ikasgaia) eta termodinamika estadistikoa (10 ikasgaia) ikusi ditugu. Hirugarren mailan KF II ikasgaian, Kimika fisikoa kimika kuantikoa erabilita aztertuko dugu baina zein da kimika fisikoaren atala termodinamika eta kimika kuantikoa lotzen dituen? Orain arte ikusi dugu termodinamika estadistikoa lotzen dizkigula molekulen propietateak (adibidez abidura) propietate makroskopikoekin (T edota P). Badago baita ere beste kimika fisikoaren atal bat (zinetika) bi hauek lotzen dizkiguna. Ikasgai honetan zinetikara sarrera bat egingo dugu eta definizio eta ekuazio sinple batzuk landuko ditugu.



Zinetika kimikoa erreakzio kimikoen **abiadura** eta **mekanismoa** aztertzen duen KF-aren arloa da

**Abiadura**: erreakzioan parte hartzen duen substantzia baten **[ ]**-ren aldaketa **denborarekiko**

**Mekanismoa**: erreakzioak egiten duen **bidea** erreaktiboetatik produktuetara joateko

Sistema **orekan** dago? Printzipioz **ez!** Aldagaiak aldatuz doaz denborarekin

Termodinamika ezin da aplikatu? Norantza? Bai; Abiadura? Ez

Zinetika kimikoa da erreakzio abiadura eta erreakzio baten mekanismoa aztertzen duen kimika fisikoaren arloa. Baina zer da abiadura? Erreakzio batetan substantzia jakin batek jasaten duen aldaketa denborarekiko. Askotan guk pentsatzen dugu erreaktibo batek produktura heltzeko bidea sinplea dela baina agian erreakzioan zehar tartekari batzuk sortzen dira. Erreakzio baten mekanismoak esplikatzen digu ze bide jarraitzen duen erreaktiboak produktuetara heltzeko. Printzipioz sistema hauek ez daude orekan beraz termodinamika ezin da erabili aldagaiak aldatuz doaz denborarekin. Bai jakin dezakegu norantza doan erreakzioa baina ezin dugu termodinamika erabili.

Termo:  $\Delta G$  negatiboa izan behar da aurrera egin dezan

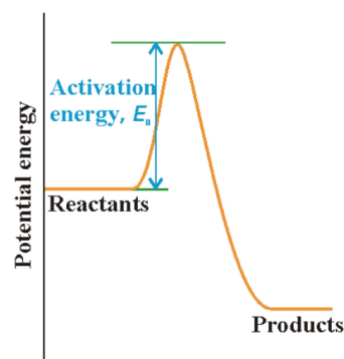
Aktibazio-energia: 'gain-energia' erreakzioa gerta dadin

Txikia bada azkarrago gertatuko da eta alderantziz

Izan daiteke  $\Delta G \lll 0$  baina  $E_a$  ere handia:

Abiadura txikia

13.1 Irudia



3

Naiz eta zinetika termodinamikoki ezin esplikatuz, termodinamikak badu garrantzia. Erreakzioa gertatzeko  $\Delta G$  negatiboa izan behar du. Sistemak  $\Delta G$  negatiboa horretara iristeko normalean aktibazio energia bat gaintu behar du, hau da sistemari energia eman behar diogu termodinamikoki egonkorrena den sistemara heltzeko. Aktibazio energia hau txikia bada erreakzioa azkar gertatuko da eta aldiz altua bada poliki joango da edo gerta daiteke erreakziorik ez ematea naiz eta  $\Delta G$  oso negatiboa izan. Zer esan nahi du honek ba naiz eta fenomeno zinetikoak ezin diren esplikatuz termodinamika erabiliz, termodinamika oso garrantzitsua dela kasu hauetan.

## Erreakzio-abiaduraren neurketa

$r$  ezagutzeko erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioak neurtu behar dira **esperimentalki**

a)

1. Metodo **kimikoak**

Erreakzioa aztertu nahi diren baldintzetan ( $T$ ,  $[ ]$ , ..) ontzi batean ipini

Tarteka, **lagin** bat atera (alikuota)

Erreakzioa **gerarazi** ( $T$  jaitsi, katalisatzailea kendu, diluitu, inhibitzailea gehitu, ...)

**Analisisa** zenbait metodo erabiliz (masa esp., gas-krom., bolumetria, balorazioa, ...)

4

Nola neurtu daiteke erreakzio baten abiadura esperimentalki; hau neurtu ahal izateko izan behar gara gai jakiteko nola aldatzen den erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioa denboran zehar. Hau jakinda lortu dezakegu zein den erreakzio abiadura.

**GALDERA: Abiadura jakiteko a) erreaktibo, b) produktu, c) biena edo d) erreaktibo edo produktuena jakitea nahikoa da?**

Metodo diferenteak daude esperimentalki kontzentrazio hauek jarraitzeko erabilienak metodo kimikoak dira. Horretarako guk gure erreakzioaren baldintzak finkatzen ditugu,  $T$ ,  $[ ]$  finkatzen ditugu eta denboran zehar laginak edo alikuotak atertzen ditugu. Gero anali kimiko bat egiten dugu, masa, gas kromatografia, balorazioa... eginez eta horrela erreaktibo edo produktuen kontzentrazioa neurtzen dugu ahalik eta zehatzen. Behin bukatzen dugunean erreakzioa gelditzen dugu bai  $T$  jeitxiz, edo katalizatzailea kenduz edota inhibitzaile bat gehituz).

## 2. Metodo Fisikoak

Sistemaren propietate fisiko bat neurtzen dute  $t$ -ren zehar erreakzioa geratu gabe

### Zehatzagoak

$p$ ,  $V$ , espektroskopiak (UM, EMN, IG, ...), bira optikoa,  $k$ ,  $l$ , ...

. M. Estatikoak. Ontzi itxia

2. Fluxu metodoak: Erreaktiboak jariatzen dira:  $r$  areagotzeko fluxu eta [ ] ezberdinak, ...

c) Erreakzio azkarrak (bizitza-erdia  $10^0 - 10^{-11}$  s): erradikalak, ionikoak, biologikoak, ...

5

Metodo kimikoetaz aparte badaude beste metodo fisikoak. Metodo fisikoek neurtzen dutena da nola aldatzen den propietate fisiko bat erreakzioa gertatzen ari den bitartean. Normalean hauek zehatzagoak dira,  $P$ ,  $V$  espektroskopiak erabilia adibidez erresonantzia magnetiko nuklearra, infragorria edo ultramorea... Hauek metodo estatiko batean neurtu daitezke ontzi itxia edukita edota fluxu modua erabilia hau da erreaktorea zabaldua eta fluxu aldaketak neurtzen dira.

1 Adibideak:

- Presio aldaketa neurtuz P igo  $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$
- Espektroskopia  $Br_2$  Kolorea du  $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ ,
- Neurketa Elektrokimikoki  $(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3OH + H^+ + Cl^-$

Hemen dituzue adibide batzuk saiatu ulertzen:

## Definizioak

Erreakzioak homogeneoak (gas n., disokuzioak) edo heterogenoak izan daitezke

**Erreakzio-abiadura:** Erreaktiboak desagertzeko duten abiadura da (edo produktuak sortzeko)

Demagun erreakzio hau:



Substantzia baten desagertze abiadura k. estekiometrikoaren **proportzionala** da

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \dots$$

7

Ikasgaiarekin hasi baino lehen, definizio batzuk ondo ulertzea beharrezkoa da. Jakin behar duguna da erreakzio kimikoak homogeneoak edo heterogeneak izan daitezkeela. Gogoratu heterogeneoak direnean gainazal efektuak kontutan eduki behar ditugula. Guk ez dugu bereizketarik egingo. Baino nola definitzen da erreakzio baten abiadura? Demagun erreakzio hau a (koefiziente estekiometrikoa) A konposatua b (koefiziente estekiometrikoa duen B konposatuarekin erreakzionatzen dugula e koefiziente estekiometrikoa duen E konposatua eta f koefiziente estekiometrikoa duen F molekula sortzeko. Erreakzio honetan erreakzio abiadura bakarra dugu kasu honetan erreakzio abiadura (r) definitu dezakegu edozein konposaturena erabilita.

Erreakzio-abiadura errektibo edo produktuen funtzioan eman daiteke baina **beti positiboa**

Kasu honetan:  $A + 2B + \dots \rightarrow 3C + D$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[E]}{dt} = \frac{d[F]}{dt}$$

Nahikoa da substantzia **bati** dagokionarekin (besteak finkatuta gelditzen dira):

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Baina ez nahastu B-ren **desagertze** abiadurarekin,

$$-\frac{d[B]}{dt}$$

Erreakzio-abiadura **jakin** ahal izateko erreakzioan parte hartzen duen substantzia baten **kontzentrazioak** neurtu behar dira denboran zehar

8

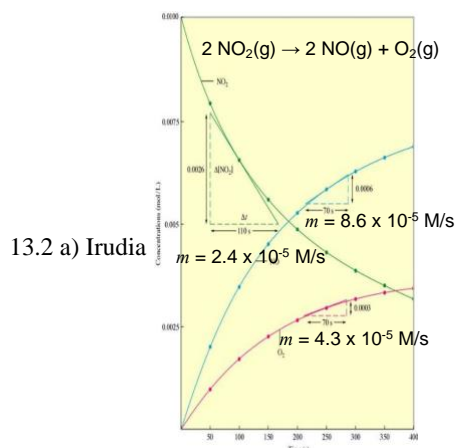
Jarri ditzagun zenbakiak hobeto jarraitzeko; erreakzio abiadura izango da kasu honetan  $r = -d[A]/dt$  izango da. Erreakzio abiadura beti da positiboa beraz nola aren kontzentrazioa jaisten doan  $-d[A]/dt$  izango da. Kasu honetan A-ren estekiometria 1 denez  $r = -d[A]/dt$ ; nola konposatu baten erreakzioa jakinda besteena jakin dezakegun hauek erlazionatuak egon behar dira eta noski sortzen edo desagertzen kontutan eduki behar dugu eta baita ere beraien estekiometria. Horregatik abiadura guztiak erlazionatuta daude. Erreakzio baten abiadura eta konposatu baten sortze edo desagertze abiadurak ez dira berdinak!!!! Kontuz.



Zenbait adibide eta argibide:

i) Abiadura denborarekin aldatuz doa [ ] aldatuz doalako

ii) Bi substantziak  $r$ -ren balio berbera: 
$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



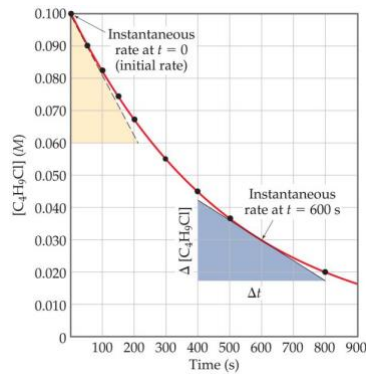
$m$  malda da:  $r = m_i/\nu_i$

9

Hau ulertu ahal izateko hemen dugu adibide bat.  $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Erreakzio abiadura izango da  $\frac{1}{2} d[\text{NO}]/dt = d[\text{O}_2]/dt$  **GALDERA nola da NO<sub>2</sub>-rekiko?**

Ba guk abiadura kalkulatu ahal izateko irudikatzen badugu kontzentrazioak denboran zehar eta malda kalkulaturik, malda zati koefiziente estekiometrikoa lortuko dugu gure konposatuen abiadura. Baina noiz neurtzen dugu abiadura? Zein da puntu egokiena? HASieran agian azkarragoa da eta bukaeran orekara heltzen denean moteldu ezta? Edo konposatuak desagertzen hasten direnean. Ba hiru abiadura posible neurtu ditzazkegu guk.

- iii) 1. **Aldiuneko** abiadura: une **zehatz** batean dagoen abiadura (tarte txikia)
2. **Batezbesteko** abiadura: denbora **tarte** batean duena (tarte handia)
3. **Hasierako** abiadura,  $r_0$ :  $t = 0$  denean aldiuneko abiadurak hartzen duen balioa



13.2 b) Irudia

10

Adibidez aldiunean dagoen abiadura definitu dezakegu. Une zehartz batetan dugun abiadura. Horretarako tarte txiki batetan nola aldatzen den [] neurtzen dugu eta tarte horretan kalkulatzen dugu abiadura;  $r = d[B]/dt$  delako. Beraz tarte txiki batetan adibidez 1 h ko erreakzio batetan 5 segundu nola aldatu []. Baina hau askotan ez digu ematen nolakoa den gure sistemaren abiadura. Guretzako interesgarriagoa da batz besteko abiadura kalkulatzea. Horretarako tarte handia hartzen dugu eta hor abiadura kalkulatu. Baina ikusten dezuen bezala hasieran erreakzioa askoz malda handiagoa du, eta hau da “abiadura errealagoa” ze hemen produkturik ez dagoenez ez dago produktuaren eraginik. Askotan sortutako produktuak erreakzioa geldotzen du. Horregatik hasierako abiaduran  $t_0$  eta hortik oso gertu neurtzen dugu nola aldatzen den kontzentrazioa hasierako abiadura kalkulatzen.

### Abiadura-legea (baita ere ekuazio zinetikoa)

Abiadura 'erreaktiboaren kontzentrazioak ber konstantea' delakoaren proportzionala bezala ematen da. Ad.,  $A + 2B + \dots \rightarrow 3C + D$  erreakzio batentzat honela eman daiteke:

$$r = k[A][B]^2 \quad \text{baina baita ere horrela:} \quad r = k[A][B]$$

Berretzaileek **ez daukate koef. estekiometrikoak** izan beharrik!

Adierazpen honi **abiadura-legea** deitzen zaio eta **k**-ri **abiadura-konstantea** (kte. zinetikoa)

Abiadura legeak esaten digu gure erreaktibo bakoitzak zer eragin duen gure abiaduran. Adibidez kasu batzuetan berdin da A konposatuaren kantitatea botatzea ez duela eraginik abiadura legean. Beste kasu batzuetan A gehiago abiadura azkarrago. Dependentsia hau definitzen duena da erreakzioaren abiadura legea. Goiko ekuazio horretan  $A + 2B \rightarrow 3C + D$  guk beti pentsatu dugu gure erreakzioaren abiadura  $r = k[A][B]^2$  izango dela eta r honek erlazio zuzena duela koefiziente estekiometrikoekin, baina hau ez da beti horrela (askotan ez da horrela). Guk beti definituko dugu gure erreakzioan konposatuek abiaduran duten eragina eta honi abiadura legea deitzen diogu. Eta k-ri abiadura konstantea edo konstante zinetikoa.

$k$  ez da kontzentrazioen menpekoa, bai  $T$ -ren menpekoa

Erreakzio baten abiadura-legea **esperimentalki zehaztu** behar da.  
Nolako den jakin ondoren:

[ ] ezagunak badira, abiadura ( $r$ ) **kalkula** dezakegu

**mekanismoa** zein den jakiteko balio du

Adi!, momentuz, badakigu nola lortu abiadura, baina ez abiadura-legea

K honetan konposatuen kontzentrazioak ez du eraginik baino  $T$ -ren menpekoak dira. Normalean gertatzen dena da  $T$  igotzean  $k$  igotzen dela. Erreakzio baten abiadura legea ezin da teorikoki jakin eta esperimentalki zehaztu behar da. Lehenik guk abiadura legea zehaztu behar dugu eta behin hori dugunean  $r$  kalkulatu dezakegu. Ikasgai hauetan abiadura nola kalkulatu eta abiadura legea nola lortu ikusiko dugu.

Erreakzio baten **ordena** (maila)

Erreakzioaren ordena kontzentrazio bakoitzaren **berretzailea** da.  
Ordena **totala** abiadura-legean agertzen diren berretzaile guztien **batura** da

Ad.  $A + 2B \rightarrow 3C + D$  erreakzioarentzat defini daitezkeen bi kasu:

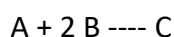
$r = k[A][B]^2$  : lehen ordenako A-rekiko, bigarren ordenakoa B-rekiko, ordena totala **hiru** da

$r = k[A][B]$  : lehen ordenako A-rekiko eta B-rekiko, ordena totala **bi** da

13

Erreakzio legea definitzen dugunean konposatu bakoitzaren eta erreakzio maila definitu dezakegu. Baina zer da hau imaginatu bertan dugun  $r = k[A][B]^2$  zer esan nahi du? Erreakzio honen maila totala 3 da eta A-rekiko bat eta B-rekiko 2. Zer esan nahi du honek erreakzioaren maila izango da berretzaile guztien batura eta konposatu bakoitzarena duen berretzailea.

**GALDERA Gure erreakzioak honako estekiometria badu zein izango da erreakzioaren maila?**

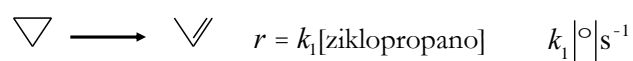


Ordenak, eta ondorioz abiadura-legea, ezin dira estekiometriatik atera

Esperimentalki lortu beharra dago

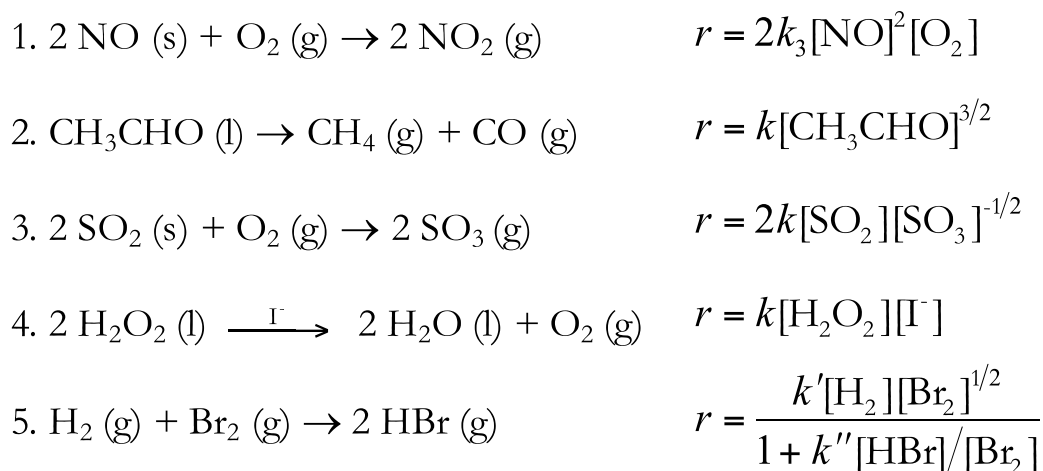
Abiadura-konstantearen unitateak abiadura-legeak (edo ordena totala) zehazten ditu,  $[ ]^{1-n}/t$  Formula generala beti betetzen da.

Adibidez, ziklopropanoaren isomerizatzea lehen ordenako erreakzioa da



14

Esan bezala ezin dugu estekiometriatik atera erreakzio baten maila eta hauek ezagutzeko esperimentalki lortu behar ditugu. Behin erreakzio honen maila lortzen dugunean  $r$  lortu dezakegu edota  $k$  konstantearen balioa. Baina zein dira  $k$ -ren unitateak? Ba erreakzio mailaren arabera da  $[ ]^{1-n}/t$ .  $n$ - izanik erreakzio maila. Goazen hau konfirmatzea. Abiadura zer da beti  $[ ]/t$  beraz  $n = 1$  bada erreakzio honetan bezala eskubian  $[ ]$  dugu beraz  $k$ -ren unitateak  $1/t$  izan behar da; beraz ematen duenez betetzen da formula honek esaten duena. Egin dezagun beste froga bat.



Ordenak ez dauka zenbaki **osoa** izan beharrik (2, 3, 5).

Produktuak (3, 5) edo erreakzioan parte hartzen ez duten substantziak ere ager daitezke (4)

Batzuetan **azpi-indizea** jartzen zaio  $k$ -ri maila adierazteko (1)

15

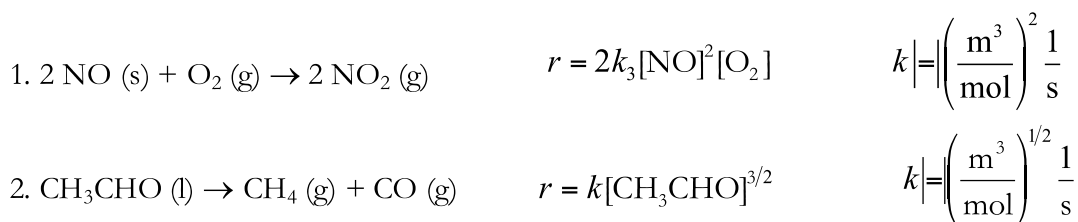
Adibide gehiago goazen pixka bat ikustea esan bezela ordenak ez du erlaziorik. Horrez gain ordena ez du zenbaki oso bat izan behar, batzuetan produktuak ere agertu daitezke abiadura legean. Batzuetan subindize jartzen da  $k$ -ren maila adierazteko.

Unitateak: Abiadura legeak (ordena **totala**) eta **erreakzio-abiadurak** kontuan eduki behar dira:

$$r = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^x[B]^y$$

Orokorra  
 $[ ]^{1-n}/t$   
 n ordena **totala**

$$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \times \text{s}} = k \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^x \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^y \Rightarrow k = \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right)^{1-(x+y)} \frac{1}{\text{s}}$$

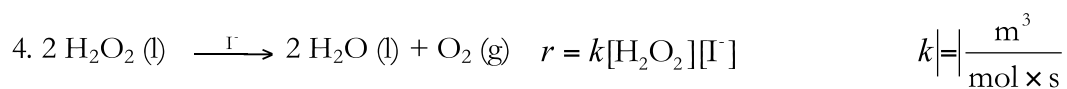
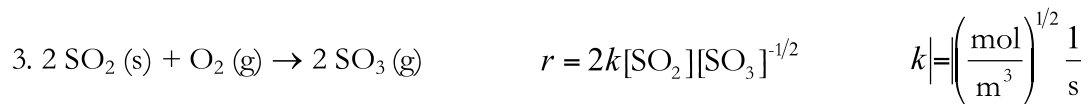


Adi! Unitate hauek **S.I.**-ean daude. Oso **ohikoak** dira ere **L**-ren funtzioan

16

Oso garrantzitsua da unitateak ondo jartzea. Hemen bai esaktuko dugula unitateak lantzea. Formula nagusi honekin kalkulatu ditzazkegu K-ren unitateak. Eta abiadura kalkulatzeko garaian desagertze abiadurarez gain (kasu honetan  $-d[A]/dt$ ) koefieient estekiometrikoa eduki behar dugu kontutan  $1/\nu_A$ . Gogoratu guk askotan kontzentrazioa  $\text{m}^3$  kotan ez dugula ematen baizik eta L-tan horregatik k-ren unitateak gehienetan L-tan ematen dira!!!





Nola kalkulatu da beheko erreakzioan k-ren unitateak? Egin zuek zeintzuk dira unitateak?? **GALDERA!!!!** Gogoratu k-ren unitatea dela  $[\text{mol}]^{1-n} / \text{t}$  aukerak eman

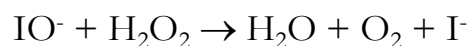
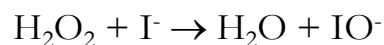
## Mekanismoa

Estekiometriak esaten du nolako mol erlazioan erreakzionatzen duten

Askotan, erreakzio osoa ez da bat-batean ematen **urrats ezberdinetan** baizik

Ad.  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  erreakzioak ez du mekanismoari buruz ezer esaten. Aldiz,  $k$ -ak bai

Mekanismoa hau proposatu da:



Abiadura legea eta erreaktiboekiko maila jakin ahal izateko gure erreakzioak ze mekanismo jarraitzen duen jakin behar dugu. Guk orain arte ikusi duguna da estekiometriak baduela garrantzia jakiteko konposatu bakoitzetik zenbat erreakzionatzen duen, baino mekanismoarekin ez duela erlazorik ikusi dugu. Askotan erreakzio kimikoak urrats desberdinetan gertatzen direla ikusi da. Adibidez goiko erreakzioari honako mekanismoa proposatu zaio. Mekanismoa proposatzeko esperimentalki espezie horiek ikustea nahi ta nahiezkoa da bestela edozein mekanismo proposatu dezakegu. Bi erreakzio hauen batura goikoa eman behar digu beti ezin dugu erreaktiborik ez sortu ez desagertu.

Bien batura, erreazio estekiometrikoarekin bat dator eta  $k$ -aren itxura ere zertxobait argitzen du

**Bitartekariak** (ad.  $\text{IO}^-$ ) agertzen direnean, esperimentalki frogatu behar dira osatzen direla

Eta mekanismoak **abiadura-legeak** ere baieztatu behar dute!

Ekuazio zinetikoen integraketa

Eta [ ]-ak lortu ondoren, zer? Ekuazio zinetikoa **lortu** behar da:

Ekuazio zinetikoa **integratu** egiten da datu esperimentalekin konparatu ahal izateko

Horretarako askotan ekuazio zinetiko bat **betetzen dela suposatu** behar da

19

Erreaktibotan eta produktuetan agertzen ez diren konposatuak baino erreazioan agertzen direnak bitartekari izena hartzen dute. Normalean abiadura legea ez da bitartekarien funtzio jartzen bai erreaktiboen funtzio bai produkturen funtzio baino ez da bitartekarien funtzio jartzen hau ezin dugula kontrolatu; adibidez gure erreazioaren abiadura agian izan daiteke  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{O}][\text{O}_2]$  baino  $[\text{IO}^-]$  ez da inoiz agertuko!!! Eta maila ateratzeko nola egiten da. Ba esperimentalki datuak dotzen ditugu 0 mailara edo 1 maila edo 2 mailara edo  $n$  mailara eta ikusten dugu ze mailara doitzen den hobeto. Baino zer irudikatu behar dugu kasu bakoitzean maila jakiteko? Horretarako ekuazio zinetikoa integratu egin behar dugu!!!

Zero ordenako erreakzioak (erreaktiboaren kontzentrazioak ez dute inongo eraginik)

Erreakzioa A erreaktiboarekiko ordena totala 0 denean  $\nu_A A \rightarrow$  produktuak

$$r = k_0[A]^0$$

$$r = -\frac{d[A]}{\nu_A dt} = -k_0[A]^0 \Rightarrow d[A] = -\nu_A k_0 dt = k_A dt; \nu_A k_0 = k_A \text{ izanik}$$

$$\text{Integrala } \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -\int_0^t k_A dt \Rightarrow$$

$$[A] - [A]_0 = -k_A t$$

A vs T irudikatzen badugu, gure konstante zinetikoa atera dezakegu maldatik.

Integratuz  $t = 0$ ;  $[A]_0$  eta  $t = [A]$  mugen artean:

Beste ikuspegitik, irudikatuz  $[A]$  denboraren aurrean, maldak  $-k_A$  emango du

$\nu_A A \rightarrow \nu_B B$  erreakzio batean, lortu  $[B] = f([A], [A]_0, [B]_0, \nu_A, \nu_B)$

20

Hasi gaitezen sistema errezenetik. Demagun gure erreakzioa 0 mailakoa dela  $[A]$ -rekiko honek esan nahi du  $[A]$  ez duela eraginik erreakzio abiaduran. Definitu dezagun gure erreakzio abiadura  $[A]$  rekiko;

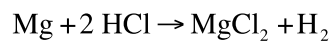
$$r = -\frac{d[A]}{\nu_A dt} = -k_0[A]^0 \quad d[A] = -\nu_A k_0 dt = k_A dt; \nu_A k_0 = k_A \text{ izanik}$$

Hau integratzen badugu izango duguna zer da  $d[A] = -k_A dt$  hau integratuz  $t=0$  eta  $t=t$  denbora tarte batetan eta onartuz  $t=0$  denean  $[A] = [A_0]$  dela.

$$[A] - [A]_0 = -k_A t$$

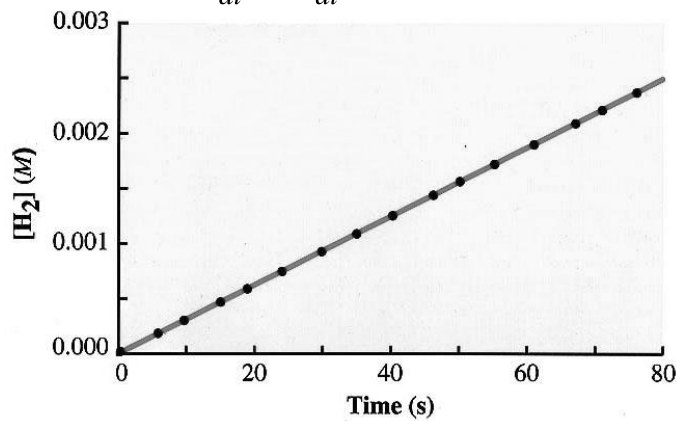
Honek esan nahi du  $[A]$  vs  $t$  irudikatzen badugu eta zuzen bat lortzen badugu ekuazioa betetzen dela eta esan nahi du gure erreakzioa 0 mailakoa dela.

Mg-HCl deituriko erreakzioa produktu bezala  $H_2$  emanez:



$H_2$ -ren koefiziente estekiometrikoa 1 denez,  $K_A=K_0$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k_0 \Rightarrow [H_2] - [H_2]_0 = k_0 t$$



13.3 Irudia

Zuzena denez, zero ordenakoa da eta malda  $k_0$  da

Ze diferentzia dago bi ekuazio hauen artean?

Bi ekuazio hauek baliokideak dira

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0$$

$$[A] - [A]_0 = -k_0 t$$

Nola aldatzen den **erreakzio-abiadura kontzentrazioarekin**

Nola aldatzen **kontzentrazioa**  
(abiadura) **denborarekin**

Abiadura-lege **diferentziala**

Abiadura-lege **integratua**

Naiz eta bi ekuazio hauek baliokideak diren informazio diferentea dutela ikusi dezakegu. Adibidez lehenengoa esaten diguna nola aldatzen den erreakzio abiadura kontzentrazioarekin. Kasu honetan ez du eraginik aldiz besteak esaten diguna nola aldatzen den kontzentrazioa denborarekin. Biak erlazionatuak daudela argi dago baina baita ere diferenteak direla.

Lehen ordenako erreakzioak $\text{A} \rightarrow \text{produktuak}$ Erreakzioa A errektiboarekiko ordena totala 1 denean:  $r = k_1[A]$ Integratuz  $t = 0$ ;  $[A]_0$  eta  $t = [A]$  mugen artean:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k_A dt \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}$$

/13.4/

Datu esperimentalak modu egokian lortu,  $\ln [A]/[A]_0$ , eta irudikatu**Zuzena** bada, **suposizioa ona** da eta zer ematen du maldak?

23

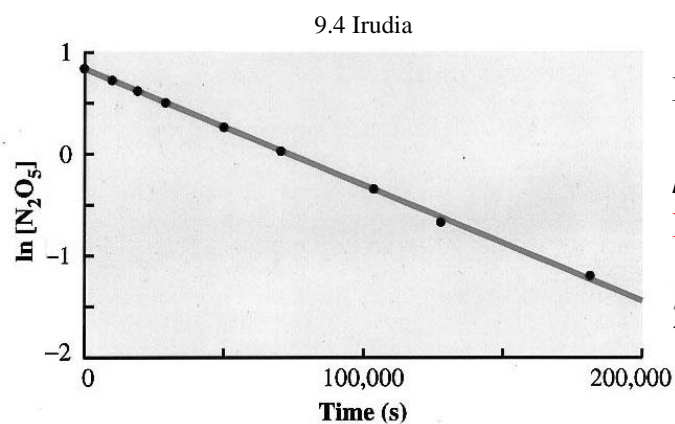
Goazen orain ikustea zer gertatzen den lehenengo ordeneko erreakzioa dugunean. Kasu honetan gure abiadura honela dator definituta.

$$r = k_1[A] \quad r = -\frac{d[A]}{\nu_A dt}$$

Eta hau zer izando da; bihar berdintzen baditugu eta  $k_1 \nu_A = k_A$  balbin bada eta hau onartzen badugu eta  $t=0$  eta  $t=t$  artean integratzen badugu honako ekuazio batetara heltzen gara.

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k_A dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t$$



Maldatik:

$k_A$  (edo  $k_1$ ) abiadura-  
 konstantea!

Zer egin behar da  $k_A$  lortzeko?

Eta ez bada zuzena? Suposizioa **gaizki** dago eta **beste ordena** batekoa dela frogatu behar da

Adi zein magnitude irudikatzen den **Y** ardatzean!

KAsu honetan irudikatzen dugu  $\ln [ ]$  vs  $t$  eta zuzen bat lortu beharko genuke. Maldatik  $K_A$  lortuko genuke baina gogoratu gure  $K_1 V_A = K_A$  beraz  $K_1$  lortzeko A-ren koefiziente estekiometrikoak zatitu behar dugu.



Substantzia baten **bizitzaerdia**,  $t_{1/2}$  Ze denboran A-ren kontzentrazioa izango da  $[A]=[A_0]/2$

Substantzia baten [ ]-a **erdira jaisteko** behar den **denbora**

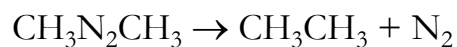
Lehen ordenako erreakzio batentzat, balioak ordezkatzuz:

Abiadura-konstante eta bizitzaerdiak lotuta daude

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \rightarrow \ln \frac{1}{2} = -k_A t_{1/2} \quad k_A t_{1/2} = \ln 2 \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$$

Askotan erreakzio batetan interesatzen zaiguna da erreakzioa baten bizitzaerdia kalkulatzeko. Baina nola kalkulatu dezakegu hori. Bizitzaerdia da konposatu baten [ ] erdira jaisteko behar dugun denbora. Zer esan nahi du horrek kasu honetan  $[A] = [A]_0/2$ . Horregatik asko sinplifikatzen zaigu ekuazioa, eta ikusten duguna zer da. Lehenengo mailako erreakzioetan [A]-ren kontzentrazioak ez duela eraginik bizitzaerdian soilik  $k_A$ .

Adibidea: Azometanoaren (AZM) **deskonposizio** erreakzioa:



$t/s$	0	1000	2000	3000	4000
$p \times 10^2 / \text{mmHg}$	8.2	5.72	3.99	2.78	1.94

$$r = k[\text{AZM}] \quad \text{eta} \quad r = -\frac{d[\text{AZM}]}{dt}$$

$$\ln \frac{[\text{AZM}]}{[\text{AZM}]_0} = -kt \quad \text{betetzen dela frogatu behar dugu}$$

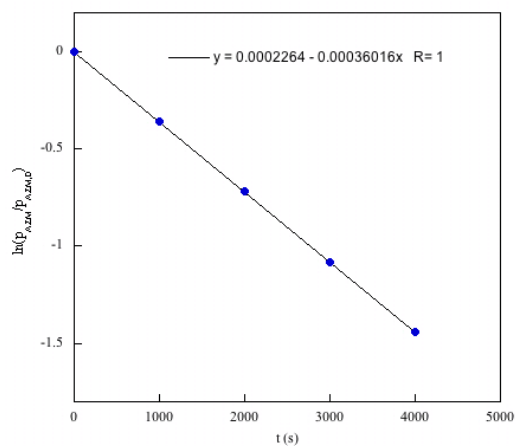
Presio datuak [ ]-etara pasatu behar ditugu. Suposatuz gas ideala dela:

$$p_{\text{AZM}}V = n_{\text{AZM}}RT \quad \text{D} \quad [\text{AZM}] = \frac{p_{\text{AZM}}}{RT}$$

ADIBIDEA.

$$\frac{[AZM]}{[AZM]_0} = \frac{p_{AZM}}{p_{AZM,0}} \quad \text{da}$$

$t/s$	0	1000	2000	3000	4000
$p \times 10^2 / \text{mmHg}$	8.2	5.72	3.99	2.78	1.94
$p_{AZM}/p_{AZM,0}$	1	0.698	0.487	0.339	0.237
$\ln(p_{AZM}/p_{AZM,0})$	0	-0.35954	-0.71949	-1.08176	-1.43970



13.5 Irudia

Erreakzioa lehen ordenakoa da

$$k_1 = k_A = 3.6016 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ da}$$

$$t_{1/2} = 1924.6 \text{ s}$$

## Bigarren ordenako erreakzioak

1. Erreaktibo **bakarra**. Erreakzioa eta abiadura legea hauek izanik:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2 \quad \text{Integratuz:} \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k_A dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad \text{edo} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0}$$

1/[A] vs. t kte zinetikoa lortzeko. zuzen bat lortzen badegu, bigarren ordenakoa izango da.

1/[A] irudikatuz t-ren aurrean:

2. ordenakoa **den ala ez**  $k_A$ -ren balioa **maldatik**  $[A]_0$  eta  $k_A$  **ezagunak** badira: [A] kalkulatu dezakegu edozein unetan

Bigarren ordeneko erreakzioa pixkat ematen duenean berdina gertatzen da ezta. Kasu honetan abiadura bi ekuazio hauekin definitu daitezke. Hemendik gogoratu  $K_A = K_2/V_A$  dela.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A]^2$$

Eta hau integratuz bukaerako erreakzioa lortzen dugu. Lehen esan bezala  $K_A$ -ren balioa maldatik ateratzeko ezkerrean dagoena t-ren aurrean irudikatzen badugu lortuko dugu.

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad \text{edo} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0}$$

Bizitzaerdia ( $[A] = [A]_0/2$ ):  $t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0}$  Orain  $[A]_0$ -k badu garrantzirik!

**$[A]^n$  erreakzioen bilduma:**

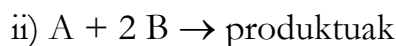
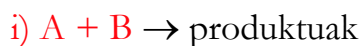
	<b>Zero</b>	<b>Lehen</b>	<b>Bigarren</b>
Abiadura-legea	$r = k$	$r = k[A]$	$r = k[A]^2$
Abiadura-legea integratua	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = k_A t + \frac{1}{[A]_0}$
Zuzena lortzeko egin behar den irudia	$[A]$ versus $t$	$\ln[A]$ versus $t$	$1/[A]$ versus $t$
Malda eta $k$ -ren arteko erlazioa	Malda = $-k$	Malda = $-k$	Malda = $k$
Bizitzaerdia	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0}$

Hemen dugu orain arte ikusi dugunaren laburpena.

2. Bi errektiboen arteko erreakzioa:  $r = k_2[A][B]$

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

Baina orain integratu ahal izateko erreakzioaren **estekiometria ezaguna** izan behar da:



i) Hasieran  $[A]_0$  eta  $[B]_0$  badaude,  $[A] = [A]_0 - x$  denean  $[B] = [B]_0 - x$  izango da. Ordezkatuz:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \} \quad \frac{d[A]}{dt} = \frac{d\{ [A]_0 - x \}}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

Bestalde,  $[A] = [A]_0 - x$  denez:

30

Ze gertatzen da bi errektibo dituguean? Integralak zailtasuna du ezta. Kasu sinpleena ikusiko dugu biak 1. Ordenekoak direnean eta estekiometria ezaguna denean. Konzentrazioak denboran nola aldatzen diren horrela definitu daiteke:

$$\therefore [A] = [A]_0 - x \quad [B] = [B]_0 - x$$

Beraz gure ekuazio zinetikoa horrela idatzi dezakegu;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \}$$

Ezkerreko aldea ere definitu daiteke eta beraz lortzen dugu dena aldagai baten funtzio x.

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d\{ [A]_0 - x \}}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

Berrordenatuz eta integratuz:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \} \quad \int_0^x \frac{dx}{\{ [A]_0 - x \} \{ [B]_0 - x \}} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 \{ [A]_0 - x \}}{[A]_0 \{ [B]_0 - x \}} = k_2 t$$

Kontuan hartuz  $x = [A]_0 - [A]$  eta  $x = [B]_0 - [B]$  dela:

/13.6/

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = k_2 t \quad \text{edo} \quad \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B] [A]_0}{[B]_0 [A]} = k_2 t$$

Maldatik  $k_2$  aterako dugu

Bizitzaerdiak ( $t_{1/2}$ ) ez du zentzu gehiegirik

31

Hau integraten badugu lortzen dugu gure ekuazioa. Bi konposatu ditugunean bizitzaerdia ez du zentzu handirik bi konposatu ditugulako, baina bai dauka estekiometriak garrantzia. Kasu honetan kontutan eduki dugu estekiometria 1 dela A eta B. Baina zer gertatzen da estekiometria diferentea bada. Aldatuko da kure abiadura lege integratua? Zergatik

ii)  $A + 2 B \rightarrow$  produktuak kasurako

$$r = k_2[A][B] = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{D} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$$

Orain  $[A]_0$  eta  $[B]_0$  badaude,  $[A] = [A]_0 - x$  eta  $[B] = [B]_0 - 2x$  dira. Ordezkatuz:

$$k_2 t = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \frac{[B] [A]_0}{[B]_0 [A]}$$

Lor ezazu  $[B] = f([A], [A]_0, [B]_0, n_A, n_B)$

32

Bai aldatzen da (Saiatu integrala etxean egiten). Beti agertzen dira koefiziente estekiometrikoak beste konposatuaren hasierako kontzentrazioa bidertzen.



n ordenako erreakzioak

**Konplexua** izango da baina interesgarria da geroago ikusiko den metodo batean **erabiltzeko**

$$r = k[A]^n :$$

Adibide sinple bat:

$$k_A t = - \frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n + 1}$$

Berrordenatuz:  $\left( \frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t$

/13.8/  $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1} k_A}$

Baiezta ezazu,  $n = 1$ -entzat ezik, 21. orrian dagoen taulan eta osa ezazu!

Edozein maila duen errektiboarentzat. Betetzen da beti  $n = 1$  ezik. Berriro ere saiatu integrala egiten zuen kabuz.

