



# 15. Gaia. Erreakzioen mekanismoa

1. Erreakzio elementalak

2. Mekanismoak

3. Abiadura-legearen lorpena.

1. Egoera Mugatzailearen Hurbilketa

2. Egoera Estazionarioaren Hurbilketa

Erreakzio baten koef. estekiometrikoak eta erreakzio-ordenak **ez datoz elkarrekin** bat

Zergatik? Normalean erreakzioak zenbait etaparen '**batuketa**' delako

Eta-multzoko horri erreakzioaren **mekanismoa** esaten zaio

Eta batean (eta multzo baten etapa bat) gertatzen den erreakzioei **err. elementalak** deitzen zaizkie

Eta elementaletan parte hartzen duten molekula-kopuruari **molekulatasuna** esaten zaio

Adi! Molekulatasun kontzeptua ezin da aplikatu etapa askotan gertatzen diren erreakzioei

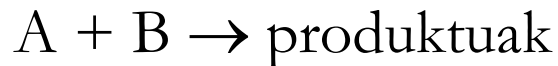
Zorionez erreakzio elemental mota oso gutxi dira:

3 molekula edo bik hartzen dutenean parte, ez dute zertan desberdinak izan behar.

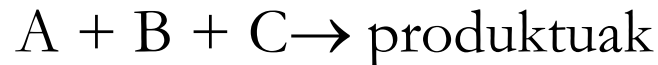
**Unimolekularrak:**



**Bimolekularrak:**



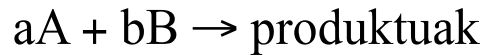
**Trimolekularrak:**



Eta trimolekularrak baino handiagoak?

**Ez dira ezagutzen!** Logikoa al da?

Erreakzio **elementalen** abiadura-legea **bat** datozte koef. **estekiometriekin**:

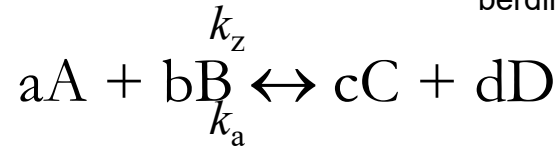


$$r = k[A]^a[B]^b$$

Erreakzioa elementala denean, hau beti beteko da, estekiometria mailaren berdina izatea.

Adibidea: Erreakzio **itzulgarria**

Erreakzio itzulagarrietan, sortzen eta kontsumitzen dira aldi berean, orduan hori kontutan izan behar dugu.



Abiadura-legeak horrelakoak dira:

$$r_z = k_z[A]^a[B]^b$$

$$r_a = k_a[C]^c[D]^d$$

Eta **sortze**-abiadurak? A-rena:

$$r_{\text{sortze}} = \frac{d[A]}{dt} = -ak_z[A][B]$$

Baina **sortu** ere egiten da!

$$r_{\text{sortze}} = \frac{d[A]}{dt} = ak_a[C][D]$$

**Desagertze** abidura definitzen bada?

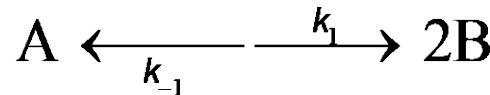
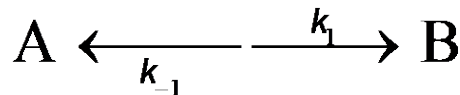
$$r_{\text{desagertze}} = -\frac{d[A]}{dt} = ak_z[A][B]$$

$$r_{\text{desagertze}} = -\frac{d[A]}{dt} = -ak_a[C][D]$$

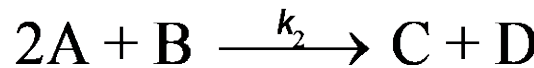
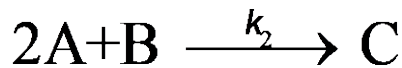
$$r_{\text{sortze}} = \frac{d[A]}{dt} = \sum_i \left( v_{i,A} k_i [X]^\beta [Y]^\gamma \right)_{\text{prod.}} - \sum_i \left( v_{i,A} k_i [Z]^\delta [M]^\eta \right)_{\text{erreak.}}$$

prod. **A** erreakzio horretan **produktua** da

erreak. **A** erreakzio horretan **erreaktiboa**



$$\begin{aligned} -d[A]/dt &= k_1[A] - k_{-1}[B]^2 \\ d[B]/dt &= 2(k_1[A] - k_{-1}[B]^2) \end{aligned}$$



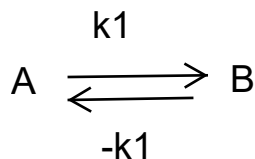
$$\begin{aligned} -d[A]/dt &= 2k_2[A]^2[B] \\ d[C]/dt &= k_2[A]^2[B] \end{aligned}$$

$$d[C]/dt = k_2[A]^2[B]$$

$$-d[A]/dt = 2k_2[A]^2[B]$$

Aren desagertzean kasu honetankontutan izan behar dugu koefiziente estekiometrikoa.

Erreakzio hau simultaneo denez, nola sortu eta desagertzen den kontutan hartu behar da.



$$\begin{aligned} -d[A]/dt &= k_1[A] - k_{-1}[B] \\ d[B]/dt &= k_1[A] - k_{-1}[B] \end{aligned}$$

Erreakzio **elementalen** abiadura-legea **bat** datozte koef. **estekiometriekin**:

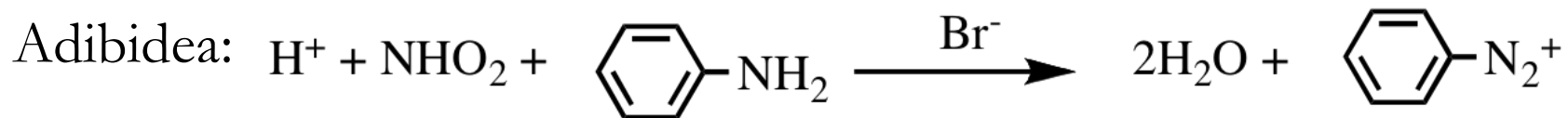


Esperimentalki lortutako abiadura-legeek mekanismotaz **informazioa** ematen dute

Mekanismoak beti **islatu** behar du abiadura-legea eta erreakzioa bere estekiometriarekin

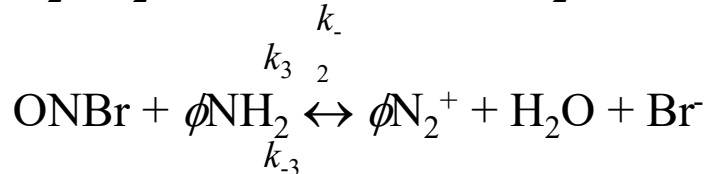
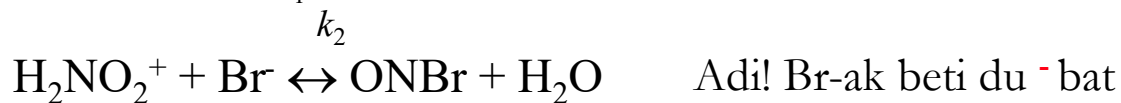
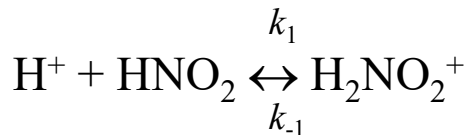
Askotan **ezinezkoa** da abiadura-lege diferentzialetatik integratua lortzea

**Gutxi gorabeherako** metodoak erabiltzen dira

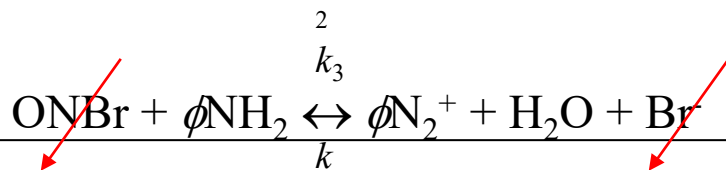
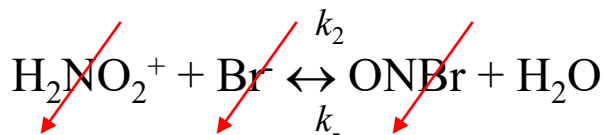
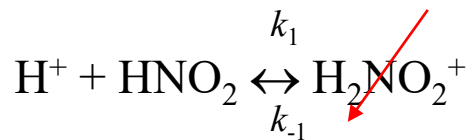


Esperimentalki abiadura-legea:  $r = k[H^+][HNO_2][Br^-]$

## Proposatutako mekanismoa:

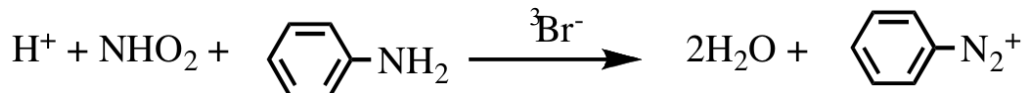


1. Baldintza: Erreakzioen **batura** eginez, bat dator erreakzioarekin



ONBr eta  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  **bitartekariak** dira;

Abiadura-legean Br **soilik** agertzen da?



2. Baldintza: Oso **zaila** da frogatzea abiadura-legea hori dela.

Zergatik?

$$r = \frac{d[\phi N_2^+]}{dt}$$

Produktuaren sortze abiadura.

Erreakzio-abiadura hau aukeratuko dugu:

[ ] guztiak  $t$ -rekin **aldatuz**  
doaz

$$r = \frac{d[\phi N_2^+]}{dt} = k_3[\text{ONBr}][\phi\text{NH}_2] - k_{-3}[\phi N_2^+][\text{H}_2\text{O}][\text{Br}^-]$$

Nola integratu?

**Ezinezkoa!!**

$\phi N_2^+$  espezia 3. Erreakzio elementalean agertzen da eta dagokion e. diferentziala:



## 1. Etapa mugatzailearen hurbilketa (EMH)

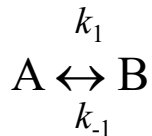
Mekanismoa etapa multzo batez osatuta dagoenez batzuk **azkarrak** izango dira, besteak **geldoak**

Horietatik geldoena da mekanismo osoa 'mugatzen' duena: etapa mugatzailea

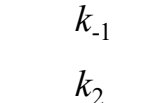
Geldoaren **aurretik** dauden erreakzio itzulgarriak **orekan** aurkituko dira eta **atzetik azkarrak** dira

Geldoa 1.-a bada, ondoren azkarrak. Azkena bada, aurretik dauden guztiak **orekan**

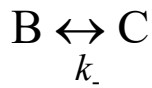
Adibidea, 3 etapa itzulgarri unimolekularrak osatzen duten mekanismoa



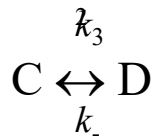
2. Etapa da mugatzailea (geldoa)



Horrela izan dadin, abiadura **erlatiboak**\* baldintza hauek bete behar dituzte

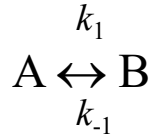


$k_{-1} \gg k_2$  A eta B-ren arteko oreka

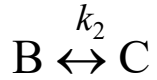


$k_3 \gg k_2$  eta  $k_3 \gg k_{-2}$  D-ren eraketa ziurtatzen duena

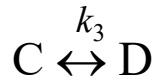
\* Benetako baldintzak hauek dira:  $k_{-1}[B] \gg k_2[B]$ ;  $k_3[C] \gg k_2[B]$  eta  $k_3[C] \gg k_{-2}[C]$



2. Etapa da mugatzailea (geldoa)



$k_{-1} \gg k_2$



$k_3 \gg k_{-2}$  eta  $k_3 \gg k_{-3}$

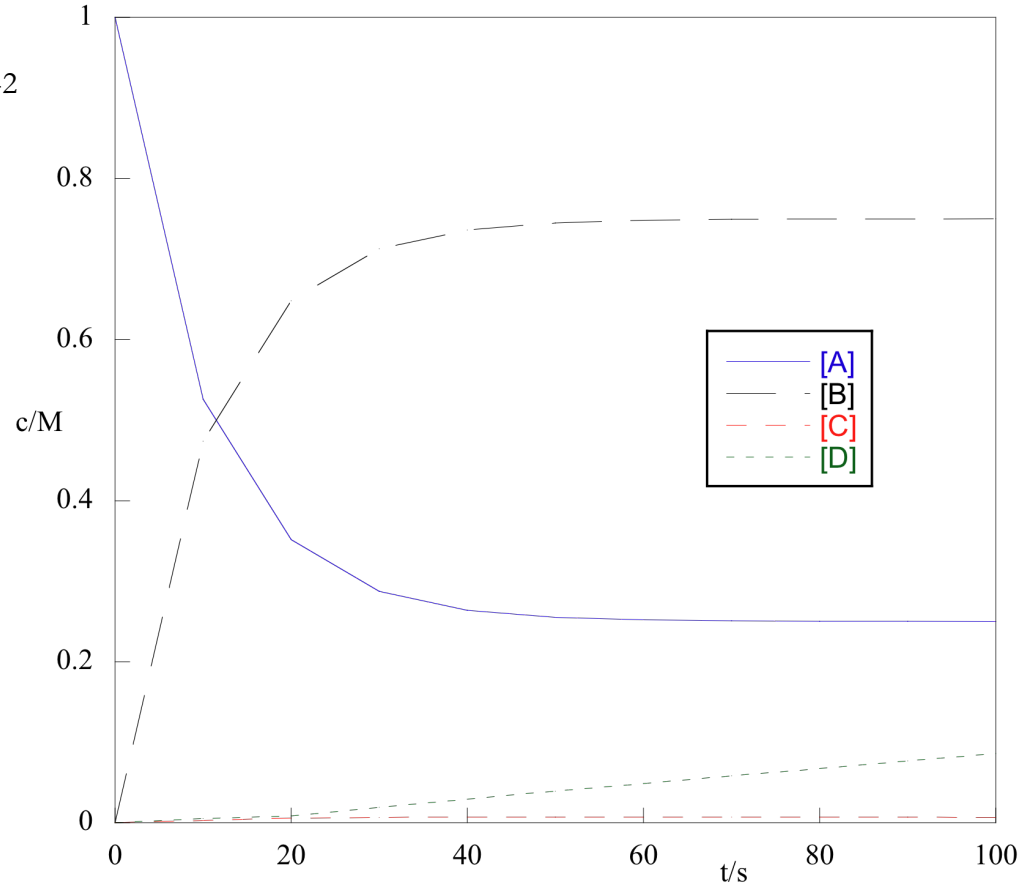
$$K = 3$$

$$k_1 = 1.2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0.4 \text{ s}^{-1}$$

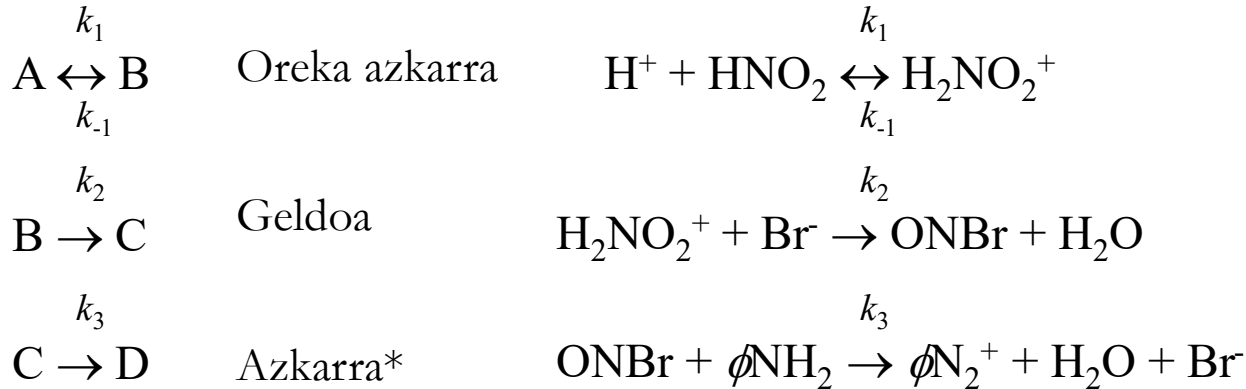
$$k_2 = 0.001 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 0.1 \text{ s}^{-1}$$



15.1 Irudia

Hau kontuan hartuz, mekanismoa honela **sinplifika** daiteke:



\* Azkarra da suposatzen delako eta, C gutxi dagoenez, orekara ez da iristen

3. Etapa, 2.a baino **azkarragoa** denez, ONBr sortu bezain pronto 3. erreakzioa ematen da

$\phi N_2^+$ -aren formazio abiadura ONBr-ren formazio-abiadura izango da (2 etapa)

$$r = \frac{d[\phi N_2^+]}{dt} = k_3[ONBr][\phi NH_2] = \frac{d[ONBr]}{dt} = k_2[H_2NO_2^+][Br^-]$$

Erreakzio guztiak elementalak direnez, abiadura-legea estekiometriarekin **bat** dator

$H_2NO_2^+$  **bitartekaria** denez, abiadura-legean prod. eta erreak. (katalis. ere) ageri behar dira bakarrik

1. Erreakzioa **orekan** dagoela suposa daiteke (nahiko onargarria 2. etapa geldoa delako!)

Orekan:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{NO}_2]}$$

Hemen  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  isolatuz eta ordezkatzuz abiadura-ekuazioan:

$$r = \frac{d[\phi\text{N}_2^+]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

Eta abiadura-legea hau guztiz bat dator **esperimentalki** lortutako abiadura-legearekin!

$$r = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

Biak berdinduz:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K_1 k_2$$

Esperimentalki behatutako **abiadura-konstanteak** ( $k$ ) **oreka-konstante** bat ( $K_1$ ) eta **abiadura-konstante** bat ( $k_2$ ) ditu bere barruan

**Hasieratik** dago (ikus 4. orriko erreakzioa. erreaktibo?)

Adi!  $\text{Br}^-$  bitartekaria da? Erreakzioan desagertu eta sortu egiten da bere **[ ]-a** aldatuko **gabe**

Bitartekariak **ez** dira agertzen **abiadura-legetan**

Ondorioz? **Ez da bitartekaria** (katalizatzailea?, erreakzioari bide bat irekitzen dion espeziea?) 12

## 2. Egoera estazionarioaren hurbilketa (EEH) OSO GARRANTZITSUA!

Ia mekanismo guztietan **bitartekariak** agertzen dira, ad.  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$   
 Bitarteko produktuak. Hala ere denboran zehar oso txikia da kontzentrazioa, orduan kte mantendu dezakegu, hau da, denboran zehar ematen den aldaketa 0 izango da.  $d[\text{bitartekari}]/dt=0$

Normalean bitartekariak oso **erreaktiboak** dira, beraz ez dira pilatzen eta beraien [ ] **txikia** da

Esan ohi da bere [ ] hasieran handitzen dela maximo bat lortu arte eta gero **kte** ia-ia amaitu arte

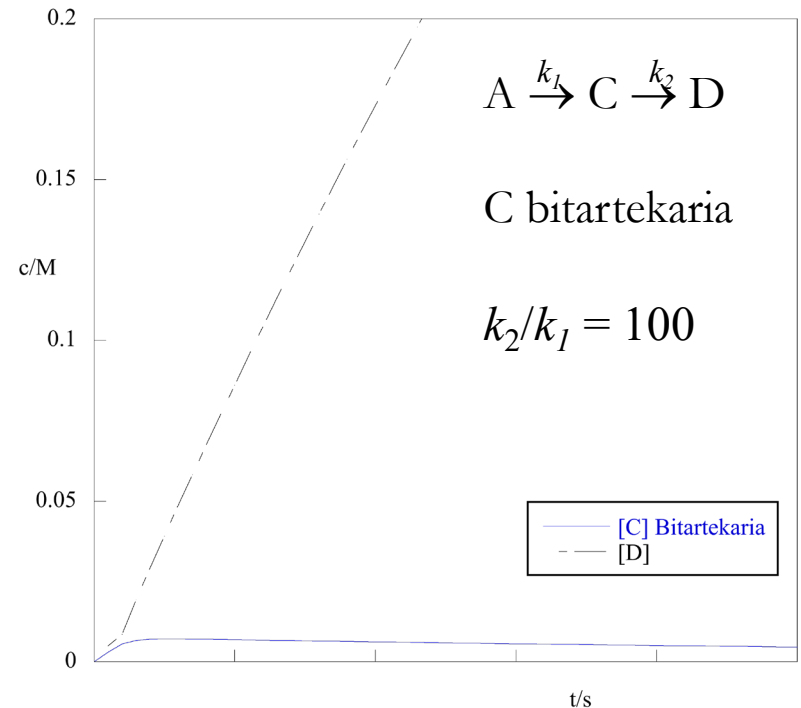
Beraz, bitartekari (T) guztientzat **hurbilketa**

zentzuzko hau egin daiteke:

Honek ahalbidetzen digu ekuazio zinetikoa sinpleki ebaztea.

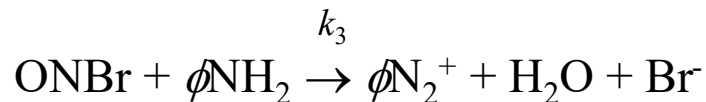
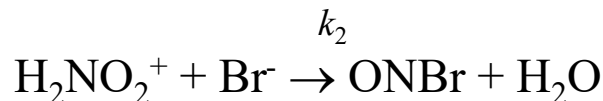
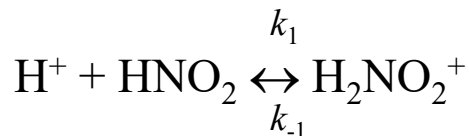
$$\frac{d[\text{T}]}{dt} = 0$$

Horixe da egoera estazionarioaren hurbilketak egiten duen hipotesia



15.2 Irudia

Berrartuz gure mekanismoa:



Orain egin **ez** ditugun suposizioak:

1. Erreakzio **orekan** aurkitzen dela

2. Erreakzioa **geldoa** dela

2. eta 3. erreakzioak soilik **norantza bat** dute bitartekariak oso erreaktiboak direlako

Erreakzio-abiadura  $\phi\text{N}_2^+$  -rekiko emanez:  $r = \frac{d[\phi\text{N}_2^+]}{dt}$

$\phi\text{N}_2^+$  substantzia 3. erreakzioan agertzen da bakarrik (sortu egiten da). E. **elementala** denez:

$$r = \frac{d[\phi\text{N}_2^+]}{dt} = k_3[\text{ONBr}][\phi\text{NH}_2]$$

**EE**Hurbilketa honetan bitartekarien [ ]-a ia konstantea mantentzen direnez

Mekanismo honetan **ONBr eta  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$**  dira bitartekariak:

$$\frac{d[\text{ONBr}]}{dt} = 0; \quad \frac{d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{dt} = 0 \quad \sum_i \frac{d[\text{T}]_i}{dt} = ?? \quad \Rightarrow \quad \sum_i \frac{d[\text{T}]_i}{dt} = 0$$

ONBr-arekin hasiz. Hau 2. etapan sortzen da eta 3-ean desagertu. Beraz,

$$\frac{d[\text{ONBr}]}{dt} = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] - k_3[\text{ONBr}][\phi\text{NH}_2] = 0$$

Adi! **Sortze** eta **desagertze** abiadurak erabiltzen dira espezie ezberdinen [ ]-

[ONBr] aisladatuz: 
$$[\text{ONBr}] = \frac{k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]}{k_3[\phi\text{NH}_2]}$$

ak bakantzeko orduan

Ordezkatuz erreakzio-abiaduraren espresioan:

$$r = k_3[\text{ONBr}][\phi\text{NH}_2] = k_3 \frac{k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]}{k_3[\phi\text{NH}_2]} [\phi\text{NH}_2] = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

Orain beste bitartekaria ( $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ) 'kendu' behar da. 1. etapan sortzen da eta -1 eta 2.ean desagertu

$$\frac{d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{dt} = k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2] - k_{-1}[\text{H}_2\text{NO}_2^+] - k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] = 0$$

Hemendik:

$$[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \frac{k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{Br}^-]}$$

Eta erreakzio-abiadura ( $r$ ) ordezkatuz:

$$r = k_2[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] = k_2 \frac{k_1[\text{H}^+][\text{HNO}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{Br}^-]} [\text{Br}^-]$$

Bukaerako **emaitza**:

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-]} \quad r_{\text{esp}} = k [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$$

**Esperimentalki** behatutakoarekin bat etor dadin, beharrezkoa da  $k_{-1} \gg k_2 [\text{Br}^-]$  onartzea

Horrek esan nahi du 1. erreakzioan benetako **oreka** lortzen dela (EMHurbilketan egin den bezala!)

E. **Estazionarioaren** H.-k E. Mugatzaile H. baino ekuazio zinetiko **konplexuagoak** ematen ditu

Batzuetan ez bat ez bestea **ez dira baliogarriak**. Ad. EEH-k **errore** handiak eman dezake

**Alderantzizko** bidea: aztertu ekuazio zinetikoa, proposatu zenbait mekanismo eta frogatu zein den

Askotan ez da erraza proposatutakoen artetik zein den **baieztatzea** (edo besteak guztiz **baztertzea**)

Efektu **isotopiko** zinetikoa: Atomo baten ordeztu bere isotopo **pisutxuago** bat erabiltzen da ( $\text{H} \rightarrow \text{D}$ )

**Primarioa**: isotopoaren **lotura apurtzen** denean etapa **mugatzailean** abiadura **moteltzen** da

**Sekundarioa**: abiadura txikitu egiten da nahiz eta isotopoari dagokion **lotura ez apurtu**