



15. GAIA

ZINETIKA ETA OREKA KIMIKOA

GAI HAU IKASTEAN GAITASUN HAUEK LORTU BEHARKO DITUZU:

1. Ekuazio-zinetikoa erabili.
2. Arrhenius-en ekuazioa erabili.
3. Orekako bihurtze-maila kalkulatu.

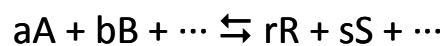
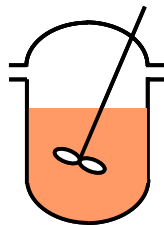
Industria kimikoan, erreakzio kimikoek garrantzi nabarmena daukate, haiek baitira prozesu kimiko gehien ardatza (eraldaketa kimikoak gertatzen baitira).

Erreakzio kimikoen ingeniartzak erreakzio kimikoak aztertzen ditu, eta industria-eskalara eraman ahal izateko erreaktoreak diseinatzeaz arduratzen da. Prozesu kimikoetan, fase-aldaketa, tenperatura eta kontzentrazioen aldaketa fisikoez aparte, aldaketa kimikoak ere gertatzen dira (erreakzio kimikoak, alegia).

Erreakzio kimikoetan, erreakzioaren abiadura ezagutzeaz gainera, jakin behar da haren gainean zelako eragina daukaten sistemako aldagaiek (osagaien kontzentrazioek, tenperaturak, presioak). Hori ikertzeaz arduratzen da **zinetika kimikoa** deritzon jakintza-arloa.

Erreakzio kimikoaren abiadura **ekuazio zinetikoaren** bidez adierazten da. Erreakzio-abiadura edo ekuazio zinetikoa jakinez gero, erreaktorearen irteeran erreaktoreak diseinatzeko oinarritzko informazioa ematen duten kontzentrazio-denbora profilak kalkula daitezke.

Bestalde, **termodinamikak** erreakzio kimikoen **oreka** (hau da, zein mugataraino gerta daitekeen erreakzioa) eta **erreakzio-beroa** (berez gerta daitekeen ala ez jakiteko) aztertzen ditu.



ZINETIKA KIMIKOA
Erreakzio kimikoaren abiadura

TERMODINAMIKA
Erreakzio kimikoaren oreka
Erreakzio-beroa

5 minutuan, Atik 12 molek erreakzionatu dute.

Hodi-formako erreaktore batek zer bolumen izan behar du Rtik 60 mol/s lortzeko?.

Denbora oso luzearen ondoren, Atik 45 molek erreakzionatu dute.

Tenperatura aldatzean, Atik 40 molek erreakzioa dezakete, gehienez.

Erreakzioa gerta dadin, 40000 kcal/h-ko beroa eman behar da.

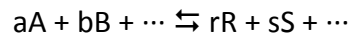
15.1 irudia. Zinetika kimikoak eta termodinamika kimikoak erreakzio kimikoekin daukaten harremana.

Zinetika kimikoak eta termodinamika kimikoak erreakzio kimikoekin daukaten harreman estua 15.1 irudian ikus daiteke, bakoitzak ematen dituen erantzunetan oihartzun bagara.

15.1 ERREAKZIO-ABIADURA

Erreaktore homogeneoan, erreakzio-abiadura honela definitzen da: denbora- eta bolumen-unitateko desagertzen (sortzen) den erreaktibo (produktu) kantitatea (normalean, molak), eta r_i gisa adierazten da (i osagaiaren abiadura).

Demagun erreakzio homogeneo hau gauzatzen dela:



Osagai bakoitzaren erreazio-abiadura defini daiteke:

A erreaktiboa desagertzen delako:

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dN_A}{dt} \quad (15.1)$$

Erreaktibo guztientzako analisi berdina egin daiteke. R produktua sortzen delako:

$$(r_R) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_R}{dt} \quad (15.2)$$

Produktu guztientzako analisi berdina egin daiteke. N_i erreaktorean dagoen i osagaiaren mol kantitatea da, eta V nahasteak betetzen duen bolumena.

Hala egiten bada erreaktibo eta produktu ororentzat, abiadura guztiak desberdinak izan daitezke, a, b, \dots, r, s, \dots koefiziente estekiometrikoen arabera. Horregatik, erreazio-abiadura normalizatua (\bar{R}) kalkulatu da:

$$-\frac{1}{a} \cdot (-r_A) = \dots = +\frac{1}{r} \cdot (r_R) = \dots = \bar{R} \quad (15.3)$$

\bar{R} erabiltzean, osagai guztiak abiadura bakarraren mende idatz daitezke. Horretarako, osagai mugatzailearen desagertze-abiadura erabiltzen da. Osagai mugatzailea estekiometriaren arabera lehenengo desagertuko litzatekeen erreaktiboa da. Hortik aurrera, A osagaia izango da osagai mugatzailea, eta beraren erreazio-abiadura hau da:

$$(-r_A) = -\frac{dN_A}{V \cdot dt} \quad (15.4)$$

Nahasteak betetzen duen bolumena denboran aldatzen ez bada, $N_A/t = C_A$ izanik:

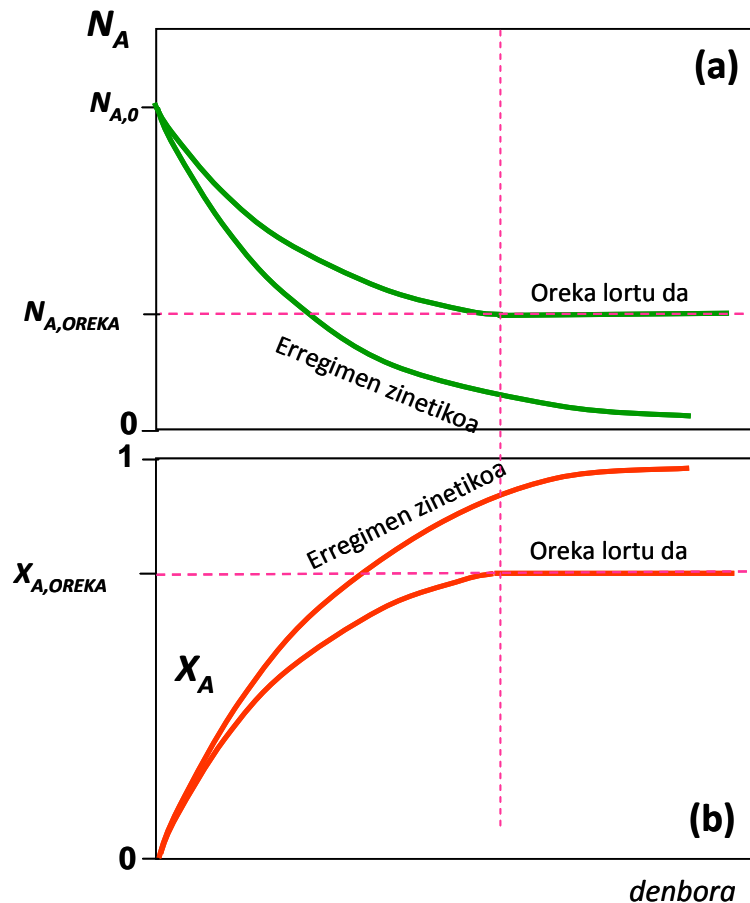
$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} \quad (15.5)$$

Gaiaren azalpenerako, aurrerantzean nahastearen bolumena konstantea dela hartuko da.

15.2 BIHURTZE-MAILA (X_A) (A, osagai mugatzailea da)

Masaren iraupenaren legean azaldu den arren (4 gaia), gogora dezagun bihurtze-mailaren definizio eta adierazpen matematikoa. Bihurtze-maila (X_A) erreazioaren hedapen-maila adierazteko erabiltzen den parametroa da, eta hasierako (sarrerako) Aren mol bakoitzeko erreazioanatu duen mol kantitatea adierazten du¹. 15.2 irudian, bihurtze-maila eta denboran zehar erreazioanatu gabe dirauten Aren molen eboluzioak irudikatzen dira.

¹ Erreaktore barruko molak osagai mugatzailearen bihurtze-mailaren funtzioan ematen dituen taula estekiometrikoa 4.1 Taulan azaldu da.



15.2 irudia. (a) N_A -ren eta (b) X_A -ren eboluzioak denboran zehar. Erregimen zinetikoa dagoen bitartean, erreakzioak aurrera jarraitzen du, eta, oreka lortzen denean, X_A ez da aldatzen ($X_{A,OREKA}$).

Erreaktore ez-jarraituan bihurtze-maila:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (15.6)$$

Erreaktore jarraituan bihurtze-maila:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (15.7)$$

Osagai mugatzailearen erreakzio-abiadura:

$$(-r_A) = \frac{N_{A0}}{V} \cdot \frac{dX_A}{dt} \quad (15.8)$$

Erreakzio-abiaduraren definiziotik eratortzen denez, erreakzio-abiadura une batetik bestera aldatu egiten da, erreaktoreko konposizioa aldatu egiten delako. Hori gertatzen denean, **erregimen zinetikoa** dagoela esaten da. Hala ere, hainbat kasutan erreaktore barruko konposizioa konstantea izatera hel daiteke, oreka lortu delako (ikus 15.2 irudia). Erreakzio-abiadura N_A vs denbora edo X_A vs denbora kurben malda da. Argi ikusten da erregimen zinetikoa dagoenean abiadura aldatu egiten dela denboran zehar eta, behin oreka lortu denean, erreakzio-abiadura (kurbaren malda) zero bihurtzen dela.

15.3 EKUAZIO ZINETIKOA

Erreakzio-abiadurak tenperaturarekin eta konposizioarekin duen erlazio matematikoa adierazten du ekuazio zinetikoak. Erreakzio homogeneotan talken teoria betetzen dela onar daitekeenez, oinarritzko erreakzio baten abiadura molekulen arteko talka kopuruarekiko proportzionala dela onar daiteke. Erreaktibo molekulen arteko talka kopurua erreaktiboentziko kontzentrazioarekiko eta tenperaturarekiko proportzionala da. Hori dela eta, erreakzio homogeneoen ekuazio zinetikoak bi aldagai hauen funtzio bereizi gisa eman daitezke:

$$(-r_A) = k(T) \cdot f(C_i) \quad (15.9)$$

$k(T)$ konstante zinetikoa da, eta tenperaturaren mendekoa da; $f(C_i)$ kontzentrazioen funtzioa da. Normalean, erreaktiboentziko kontzentrazioen arabera da, eta funtzio potentzial gisa jar daiteke.

$aA + bB \rightarrow rR + sS$ erreakzioan, $f(C_i) = C_A^n \cdot C_B^m$ erako funtziora doitzen da. Hala, hau da erreakzio homogeneoen ekuazio zinetikoa:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad (15.10)$$

n eta m A eta B osagaien **erreakzio-ordena partzialak** dira, esperimentalki neurtu beharrekoak. ($n + m$) baturari erreakzio-ordena total deritzo.

Erreaktibo-espezien bakoitzaren erreakzio-ordena bere koefiziente estekiometrikoaren berdina denean, **oinarritzko erreakzioa** dela esaten da. Kasu horietan, erreakzioa etapa bakarrean gertatzen da, idatzita dagoen moduan, alegia (Aren a molekulak Bren b molekularekin talka egiten dute, eta R osagaiko r molekula eta S osagaiko s molekula sortzen dira).

Kasu gehienak, ordea, **ez** dira **oinarritzko erreakzioak**. Horietan, erreakzio osoa tarteko hainbat oinarritzko etaparen erresultantea da, baina, idatzita dagoen eran, ez da oinarritzkoa. Gainera, erreakzio-ordenak ez datoz bat koefiziente estekiometrikoekin. Oinarritzkoak ez diren erreakzioen adibidea da H_2 -aren eta Br_2 -aren arteko erreakzioa; erradikalen bidezko tarteko etapen bidez gertatzen da, HBr emateko.

Erreakzioa itzulgarria bada, bi noranzkoetan gertatzen diren erreakzioen abiaduren arteko diferentzia da erreakzio-abiadura garbia. Horregatik, ekuazio zinetikoak bi noranzkoetako abiaduren diferentzia hori azaldu behar du. $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$ erreakzio itzulgarriarentzako:

$$(-r_A) = k_1 \cdot C_A^n \cdot C_B^m - k_2 \cdot C_R^p \cdot C_S^q \quad (15.11)$$

k_1 eta k_2 eskuinerako eta ezkererako erreakzioen konstante zinetikoak dira, hurrenez hurren.

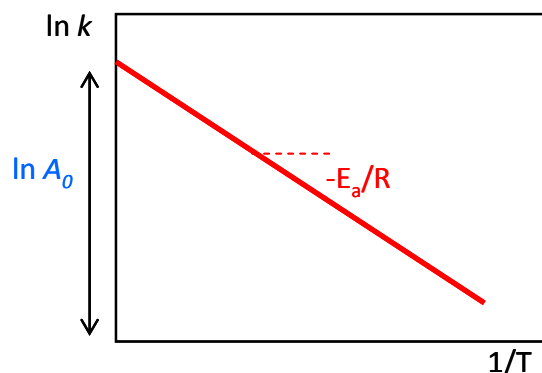
15.4 TENPERATURAREN ERAGINA: ARRHENIUS-EN EKUAZIOA

Izugarrizko eragina dauka tenperaturak erreakzio kimikoen abiaduraren gain. Zenbat eta tenperatura altuagoan egin, orduan eta azkarrago gertatzen da erreakzio kimikoa. Bien arteko erlazioa konstante zinetikoak (k) ematen du, eta Arrhenius-en ekuazioaz adierazten da:

$$k = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (15.12)$$

E_a aktibazio-energia da (energia/mol), eta A_0 , maiztasun-faktorea, k -ren dimentsio berekoa.

Aktibazio-energia erreazioa gertatzeko behar den gutxieneko energiaren adierazlea da. Ekuazioaren logaritmoak hartzen badira, $\ln(k)$ vs $(1/T)$ erlazioaren adierazpen grafikoa lortuko da, malda $(-E_a/R)$ eta jatorriko ordenatua $(\ln A_0)$ izanik (ikusi 15.3 irudia). Erreakzioaren konstante zinetikoak bi tenperaturatan jakin behar dira, gutxienez, aktibazio-energia lortu ahal izateko.



15.3 irudia. Arrhenius-en ekuazioaren adierazpen grafikoa.

Adibidea 15.1 adibidea

Lehen ordenako prozesu kimiko baten konstante zinetikoak 1 h^{-1} balio du $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -an, eta 2 h^{-1} $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -an. Kalkula dezagun (a) prozesu horren aktibazio-energia, (b) lanerako tenperatura konstanteak 3 h^{-1} balio dezan.

Ebazpena

(a)

$$\left. \begin{aligned} \ln 1 &= \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{298} \\ \ln 2 &= \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{323} \end{aligned} \right\} E_a = 22,1 \text{ kJ/mol} ; \ln A_0 = 8,956 ; A_0 = 7,754 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$$

Beraz, $25\text{-}50 \text{ }^\circ\text{C}$ bitarteko edozein tenperaturatan konstante zinetikoa ekuazio honen bidez kalkulatu da:

$$k (\text{h}^{-1}) = 7,754 \cdot 10^3 \cdot e^{[-2669/T]}$$

Temperatura-tarte horretatik kanpo, ekuazio horrek ziurgabetasuna dauka.

$$(b) \ln 3 = 8,956 - \frac{22,1 \cdot 10^3}{8,28} \cdot \frac{1}{T} ; T = 339,7 \text{ K } (66,7 \text{ }^\circ\text{C}).$$

15.5 ERREAKZIO KIMIKOEN SAILKAPENA

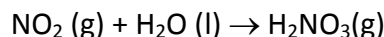
Zenbait irizpideren arabera sailkapenak adieraziko dira. Noski, beste irizpide batzuk ere har zitezkeen.

Faseen arabera

Erreakzio homogeneoak: fase bakarrean gertatzen dira. Gas-faseko erreakzio gehientsuenak honelakoak dira.

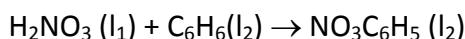
Erreakzio heterogeneoak: erreakzioan bi edo fase gehiago daudenean. Faseen arabera, azpisailkapen hau egin daiteke:

Gas-likido erreakzioak: erreakzioa likidoaren muinean gertatzen da, eta gasa faseartean barreiatzen da. Adibidez, azido nitrikoaren ekoizpen prozesuko azken urratsean ematen den erreakzioa:



Gas-solido erreakzioak: Pirita (s) + O₂ → SO₂ + Fe₂O₃(s). Erreakzio hau azido sulfurikoaren ekoizpen prozesuko lehen urratsa da.

Likido-likido erreakzioak: bi fase likido disolbagaitzen artekoak. Adibidez, anilinaren ekoizpen prozesuan lehengai den nitrobenzenoaren sintesi erreakzioa:



Likido-solido erreakzioak: honelakoak dira, adibidez, metalak azidoekin disolbatzea.

Solido-solido erreakzioak: adibidez, metal-oxidoak kokearekin erreduzitzea.

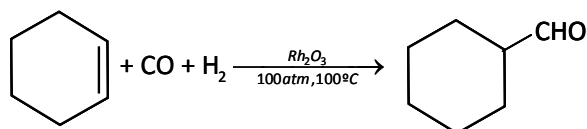
Katalizatzailearen arabera

Ez-katalizatuak: katalizatzailearik erabiltzen ez duten erreakzioak.

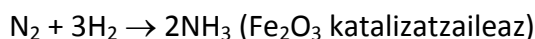
Katalizatuak: katalizatzaileak erabiltzen dituztenak. Besteak beste, azpisailkapen hau egin daiteke:

Homogeneoak: katalizatzailea erreakzioa gertatzen den fase berean disolbatua dagoenean. Adibidez:

olefina + CO + H₂ → aldehidoa (katalizatzaile gisa, kobalto-gatzak disolbatuta edo Rh₂O₃)



Heterogeneoak: katalizatzailea beste fase batean dagoenean. Normalean, erreakzioa likido- zein gas-egoeran gauzatzen da, eta katalizatzailea solidoa da. Adibidez, ongarrien ekoizpen prozesuan erabiltzen den amoniakoaren sintesi-erreakzioa:



Autokatalizatuak: sortzen diren produktuak katalizatzaile gisa diharduten erreakzioak. Horrelakoak dira hainbat esterren hidrolisi azidoa edo hartzidura-erreakzioak.

Erreakzio-beroaren arabera

Endotermikoak: erreakzioak beroa behar duenean.

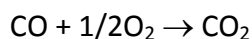


Exotermikoak: erreakzioan beroa askatzen denean.

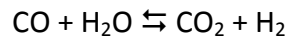


Itzulgarritasunaren arabera

Itzulezinak: erreakzioa noranzko bakarrean gertatzen denean.



Itzulgarriak: errektiboek produktuak sortzen dituzte, eta, aldi berean, produktuek, errektiboak sortzen dituzte.



Konplexutasunaren arabera

Bakunak: $A \rightarrow B$

Oinarritzkoak: ordenak eta koefiziente estekiometrikoak berdinak direnean.

Ondoz ondokoak: $A \rightarrow B \rightarrow C$

Paraleloak: $A \rightarrow B$; $A \rightarrow C$ (lehiakideak)

$A \rightarrow R$; $B \rightarrow S$ (aldi berekoak)

15.6 OREKA KIMIKOA

Erreakzio itzulgarrietan, osagai mugatzaileak (erreaktiboak) ez du guztiz erreakzionatzen, hau da, $X_A < 1$ da. Erreaktiboek abiadura batekin erreakzionatzen dute produktuak emanez, baina, une berean, produktuek beste abiadura batekin erreakzionatzen dute errektiboak emanez. Horregatik, osagai mugatzailearen bihurtze-maila mugatuta dago, oreka kimikoa dionaren arabera. $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$ erreakzio itzulgarria bi prozesuren batura da:

(1) $aA + bB \rightarrow rR + sS$; eskuinerako erreakzio-abiadura $(-r_A)_1$ da

(2) $rR + sS \rightarrow aA + bB$; ezkerrerako erreakzio-abiadura $(-r_A)_2$ da

Bi erreakzioen baturek jatorrizko erreakzio itzulgarria osatzen dute. Erreakzio-abiadura garbi neurgarria bi erreakzio-abiaduren arteko diferentzia da:

$$(-r_A)_{\text{GARBIA}} = (-r_A)_1 - (-r_A)_2 \quad (15.13)$$

Oreka kimikoa lortzen denean, bi noranzkotako abiadurak berdinak direnez,

$$\text{Orekan, } (-r_A)_{\text{GARBIA}} = 0 \quad (15.14)$$

C osagai kimikoren artean gertatzen den erreakzio kimikoa, oreka kimikoa denean,

$$\sum_{i=1}^C n_i \cdot \mu_i = \Delta G = 0 \quad (15.15)$$

lortuko du. n_i eta μ_i i osagaiaren koefiziente estekiometrikoa eta potentzial kimikoa dira, hurrenez hurren. Oreka kimikoa **oreka-konstantearen** bitartez ematen da, aktibitateen bidez (a_i) definitua.

$$K = \frac{(a_{R,E})^r \cdot (a_{S,E})^s}{(a_{A,E})^a \cdot (a_{B,E})^b} \quad (15.16)$$

Erreaktibo eta produktuak gas idealtzat har badaitezke (presio baxuetan hurbilketa egokia), oreka-konstantea presio partzialen bidez ematen da ($K = K_p$). Hortik abiatuta, kontzentrazioak eta mol-frakzioak erabil daitezke:

Presio partzialen bidezko oreka-konstantea:

$$K_p = \frac{(P_{R,E})^r \cdot (P_{S,E})^s}{(P_{A,E})^a \cdot (P_{B,E})^b} \quad (15.17)$$

Kontzentrazioen bidezko oreka-konstantea:

$$K_C = \frac{(C_{R,E})^r \cdot (C_{S,E})^s}{(C_{A,E})^a \cdot (C_{B,E})^b} \quad (15.18)$$

Mol-frakzioen bidezko oreka-konstantea:

$$K_y = \frac{(y_{R,E})^r \cdot (y_{S,E})^s}{(y_{A,E})^a \cdot (y_{B,E})^b} \quad (15.19)$$

Horrela definitutako oreka-konstanteak honela erlazionatuta daude, :

$$K = K_p = K_y \cdot P^{\Delta n} = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad (15.20)$$

$\Delta n = (r + s) - (a + b)$ izanik. 15.16, 15.17, 15.18 eta 15.19 ekuazioetan E azpi-indizeak oreka adierazten du.

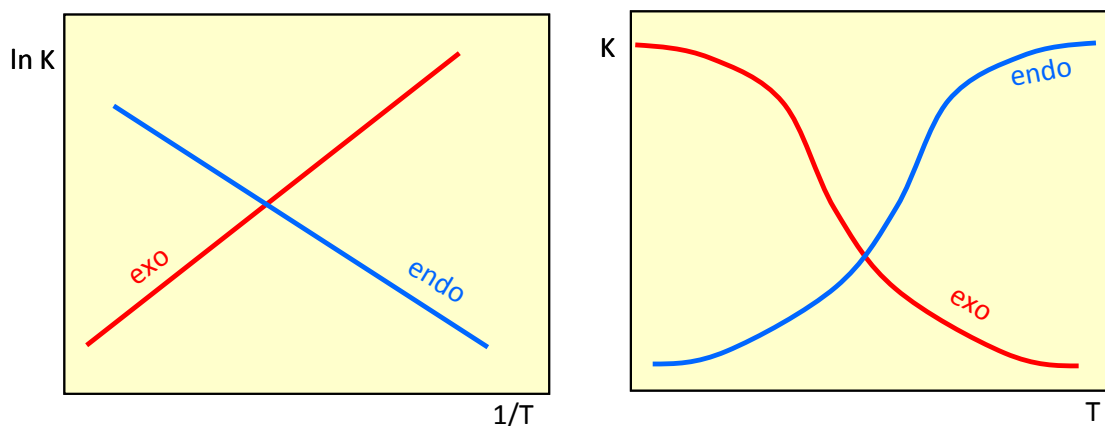
Presio-diferentzia oso handia ez denean, oreka-konstantearen gain tenperaturak baino ez du eragiten. Konstante zinetikoan ez bezala, tenperatura handitu ahala oreka-konstantea handitu edo txikitu egin daiteke. Erlazio hori Van't Hoff-en ekuazioak ematen du:

$$\left(\frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right) = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \quad (15.21)$$

Erreakzio-beroaren batez besteko balio konstantea hartzen bada, adierazpen hau lortzen da:

$$\ln \left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \right) = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (15.22)$$

Ekuazio horren arabera, erreakzioa endotermikoa ($\Delta H_r > 0$) edo exotermikoa ($\Delta H_r < 0$) bada, aldatu egingo da tenperaturarekin oreka-konstanteak duen erlazioa: endotermikoa denean, tenperatura handitzean K handitzen den moduan, exotermikoa denean tenperatura igoerak K -ren txikitzea dakar. 15.4 irudian agertzen da erreakzio endotermiko eta exotermikoaren oreka-konstantea tenperaturaren arabera.



15.4 irudia. Van't Hoff-en ekuazioaren adierazpena, eta oreka-konstantearen eta tenperaturaren arteko erlazioa erreakzio endotermiko eta exotermikoarentzat.

15.7 ERREAKZIO-BEROA

Ingurumenarekiko termikoki isolatutako erreaktorean (errektore adiabatikoa) erreakzioa presio konstantean gauzatzen denean, erreakzioa aurrera joan ahala, bi gauza gerta dakiogea nahastearen tenperaturari: hasieran baino beroago egotea edo hotzago egotea.

Lehen kasuan, beroa askatzen da, errektiboen entalpia produktuen entalpia baino handiagoa delako. Erreakzio horiei exotermiko deritze, eta erreakzio-beroa negatiboa da: $\Delta H_r < 0$ (askatzen den energia/erreakzionatzen duen mol).

Nahastearen tenperatura hotzagoa bada, nahasteak beroa behar du erreakzioa gauzatu ahal izateko. Erreakzio horiek endotermikoak dira, eta erreakzio-bero positiboa daukate: $\Delta H_r > 0$.

5. gaian azaldu da erreakzio-beroa kalkulatzeko prozedura.

15.8 OREKAKO BIHURTZE-MAILA

Arestian aipatu da erreakzio itzulgarrietan osagai mugatzailearen bihurtze-maila, alegia, orekako bihurtze-maila ($X_{A,E}$) maximoa dela. Oreka-konstantearen adierazpenean (K_p , adibidez) osagai bakoitzaren mol-frakzioa orekako bihurtze-mailaren funtzioan jartzen bada, tenperatura bakoitzerako $X_{A,E}$ kalkula daiteke. Orekako bihurtze-mailak tenperaturarekin duen erlazioa, kualitatiboki, oreka-konstantearen berdina da. Erreakzio exotermikoetan, zenbat eta tenperatura altuagoa izan, orduan eta orekako bihurtze-maila txikiagoa lortzen da (endotermikoa denean, alderantziz). Hala ere, orekako bihurtze-mailaren kalkuluan, tenperaturak ez ezik, eragin nabarmena daukate nahastearen konposizioak eta presioak. Ondoren, adibide batzuen bidez azalduko da orekako bihurtze-mailan aldagaiek daukaten eragina.

Adibidea 15.2 adibidea

Lurrin bidezko karbono monoxidoaren bihurtze-erreakzioa, *WGS (Water-Gas Shift)* ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) 1 atm-ko presioan gertatzen da gas-fasean. Erreaktorera sartzen den nahastearen konposizioa hau da (moletan): $\text{CO} = \% 15$; $\text{H}_2\text{O} = \% 15$; $\text{CO}_2 = \% 10$; $\text{H}_2 = \% 50$; Inerteak = $\% 10$

Kalkula ditzagun oreka-konstantearen balioa eta orekako bihurtze-maila (a) 300 °C-an, (b) 200 °C-an.

Datuak: $K_p(200\text{ °C}) = 185$ $\Delta H_r = -41\text{ kJ/mol}$

Ebazpena

Oreka-konstantea (K_p) 200 °C-an gertatzen denez, lehen urratsa 300 °C-koa kalkulatzeari izango da, eta, horretarako, Vant´ Hoff-en ekuazioa erabiliko dugu:

$$\ln \left[\frac{185}{K_{p,300\text{°C}}} \right] = - \frac{[-41 \cdot 10^3]}{8,28} \cdot \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{573} \right) \quad ; \quad K_p(300\text{ °C}) = 28$$

$$K_p = \frac{(P_{\text{CO}_2,E})(P_{\text{H}_2,E})}{(P_{\text{CO},E})(P_{\text{H}_2\text{O},E})} = 28$$

Osagai mugatzailea CO-a izanik (estekiometrikoki elikatzen denez, ura ere mugatzailetzat har daiteke, baina erreakzio horren helburua CO-a desagertzea denez, hori aukeratuko da), hari dagozkion masa-balantzeak egingo dira:

$$P_{CO,E} = P_{CO,0} \cdot (1 - X_{CO,E}) \quad ; \quad P_{H_2O,E} = P_{CO,0} \cdot \left(\frac{P_{H_2O,0}}{P_{CO,0}} - X_{CO,E} \right)$$

$$P_{H_2,E} = P_{CO,0} \cdot \left(\frac{P_{H_2,0}}{P_{CO,0}} + X_{CO,E} \right) \quad ; \quad P_{CO_2,E} = P_{CO,0} \cdot \left(\frac{P_{CO_2,0}}{P_{CO,0}} + X_{CO,E} \right)$$

Gas-fasean osagai bakoitzak duen presio partziala Dalton-en ekuazioarekin kalkulatu da:

$$P_{CO,0} = y_{CO,0} \cdot P \quad ; \quad P_{H_2O,0} = y_{H_2O,0} \cdot P \quad ; \quad P_{H_2,0} = y_{H_2,0} \cdot P \quad ; \quad P_{CO_2,0} = y_{CO_2,0} \cdot P$$

Oreka-konstantearen adierazpenean ordezkatzeko badira,

$$(a) \quad 28 = \frac{(0,667 + X_{CO,E})(3,333 + X_{CO,E})}{(1 - X_{CO,E})(1 - X_{CO,E})} \quad \text{edo} \quad \frac{(0,667 + X_{CO,E})(3,333 + X_{CO,E})}{(1 - X_{CO,E})(1 - X_{CO,E})} - 28 = 0$$

Hortik, saiakuntza- eta errore-metodoarekin² baliatuz $X_{CO,E} = 0,67$ lortzen da. Hau da, 300 °C eta 1 atm-ko baldintzan, elikadura horrekin, CO-aren % 67 besterik ez da bihurtzen orekan.

Erreaktore irteeran dagoen konposizioa hau da (%):

$$CO/H_2O/H_2/CO_2/In = 4,95/4,95/60,04/20,05/10$$

$$(b) \quad 185 = \frac{(0,667 + X_{CO,E})(3,333 + X_{CO,E})}{(1 - X_{CO,E})(1 - X_{CO,E})}. \quad \text{Hortik, } X_{CO,E} = 0,818 \text{ lortzen da.}$$

Ikusten denez, temperatura altuagoetan orekako bihurtze-maila txikiagoa lortu da, erreakzioa exotermikoa delako. Erreakzio endotermikoetan aurkakoa gertatzen da.

Adibidea 15.3 adibidea

Butanoaren (A) deshidrogenazioz 1-butenoa (B) sortzen da gas-fasean ($A \rightleftharpoons B + H_2$). 300 °C-an oreka-konstantea $K_p = 1,04$ atm da. Erreaktorean A purua sartzen bada, kalkula dezagun orekako bihurtze-maila (a) 1 atm-ko presioan, (b) 2 atm-ko presioan.

Ebazpena

Kasu honetan, mol-frakzioentzako definitutako oreka-konstantea erabiliko da, K_y .

$$K_p = K_y \cdot P^{\Delta n} = \frac{(y_{B,E})(y_{H_2,E})}{(y_{A,E})} \cdot P^{(2-1)} = 1,04 \text{ atm}$$

Taula honetan, osagaien masa-balantzea agertzen da Aren bihurtze-mailaren funtzioan:

| Osagaia | $t = 0$ (molak) | Orekan molak | y_i |
|----------------|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|
| A | $N_{A,0}$ | $N_{A,0}(1 - X_{A,E})$ | $\frac{(1 - X_{A,E})}{(1 + X_{A,E})}$ |
| B | 0 | $N_{A,0} \cdot X_{A,E}$ | $\frac{X_{A,E}}{(1 + X_{A,E})}$ |
| H ₂ | 0 | $N_{A,0} \cdot X_{A,E}$ | $\frac{X_{A,E}}{(1 + X_{A,E})}$ |
| Sistema osoa | $N_{A,0}$ | $N_{A,0}(1 + X_{A,E})$ | 1 |

² Saiakuntza- eta errore-metodoa 3.2.3 atalean azaltzen da.

Oreka-konstantean osagai bakoitzaren mol-frakzioak ordezkatzeko badira, adierazpen hau lortzen da:

$$K_y = \frac{\left(\frac{X_{A,E}}{1+X_{A,E}}\right)\left(\frac{X_{A,E}}{1+X_{A,E}}\right)}{\left(\frac{1-X_{A,E}}{1+X_{A,E}}\right)}$$

(a) $K_y = 1,04$ balio du. Ekuaziotik $X_{A,E} = 0,714$ lortzen da.

(b) $K_y = 1,04/2$ balio du. Ekuaziotik $X_{A,E} = 0,585$ lortzen da.

Gas-faseko erreakzioan, laneko presioa handitzen bada, orekako bihurtze-maila aldatu egiten da. Adibide honetan $\Delta n > 0$ denez, bihurtze-maila txikitu egin da, baina $\Delta n < 0$ denean, handitu egiten da.

Adibidea 15.4 adibidea

Alkohol bentzilikoaren (A) deshidrogenazioz bentzaldehidoa (B) sortzen da 300 °C-an gas-fasean ($A \rightleftharpoons B + H_2$). 300 °C-an $K_p = 1,04$ atm da. Erreaktorera % 50 Az eta % 50 inerte osatutako nahastea sartzen bada, kalkula dezagun orekako bihurtze-maila 1 atm-ko presioan.

Ebazpena

Osagaien masa-balantzea eginez, taula hau betetzen da: ($N_{Inerte} = N_{A,0}$ izanik)

| Osagaia | $t = 0$ (molak) | Orekan molak | y_i |
|----------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| A | $N_{A,0}$ | $N_{A,0} \cdot (1 - X_{A,E})$ | $\frac{(1 - X_{A,E})}{(2 + X_{A,E})}$ |
| B | 0 | $N_{A,0} \cdot X_{A,E}$ | $\frac{X_{A,E}}{(2 + X_{A,E})}$ |
| H ₂ | 0 | $N_{A,0} \cdot X_{A,E}$ | $\frac{X_{A,E}}{(2 + X_{A,E})}$ |
| Inertea | $N_{A,0}$ | $N_{A,0}$ | $\frac{1}{(2 + X_{A,E})}$ |
| Sistema osoa | $2 \cdot N_{A,0}$ | $N_{A,0} \cdot (2 + X_{A,E})$ | 1 |

Oreka-konstantearen adierazpenean osagaien mol-frakzioak ordezkatzeko badira, adierazpen honetara heltzen da:

$$1,04 = \frac{\left(\frac{X_{A,E}}{2+X_{A,E}^E}\right)\left(\frac{X_{A,E}}{2+X_{A,E}}\right)}{\left(\frac{1-X_{A,E}}{2+X_{A,E}}\right)}$$

ekuazioa haztapenez ebazten bada, $X_{A,E} = 0,786$ lortzen da.

Ikusten denez, gas-faseko erreakzioan inertea gehitzeak orekako bihurtze-mailan eragina dauka. Adibide honetan $\Delta n > 0$ denez, orekako bihurtze-maila handitzea lortu da, baina $\Delta n < 0$ balitz, txikitu egingo litzateke.

Arestian ikusitako adibideetan lortutako emaitzak Le Chatelier-en printzipioarekin azaltzen dira. Printzipio horrekin, orekako bihurtze-mailari buruzko ondorio laburtuak —15.1 taulan azaltzen dira— atera daitezke gas-faseko erreakzio itzulgarrietarako.

15.1 Taula. Gas-faseko erreakzio itzulgarrietan, orekako bihurtze-mailan hainbat aldagaik duten eragina.

| Δn | Aldagaia | Aldaketa | $X_{A,E}$ |
|------------|---------------------|----------|-----------|
| > 0 | Presioa | + | - |
| | Presioa | - | + |
| | Inerteak gehitu | + | + |
| | Erreaktiboak gehitu | + | + |
| | Produktuak gehitu | + | - |
| < 0 | Presioa | + | + |
| | Presioa | - | - |
| | Inerteak gehitu | + | - |
| | Erreaktiboak gehitu | + | + |
| | Produktuak gehitu | + | + |

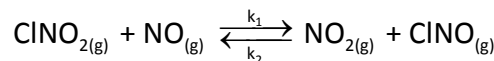
+: handitu.

-: txikitu.

15.9 KONSTANTE ZINETIKOAREN ETA OREKA-KONSTANTEAREN ARTEKO ERLAZIOA

Erreakzioaren mekanismoa etapa bakarrekoa bada (oinarrizkoa bada), oreka-konstantearen (K) eta konstante zinetikoen (k_1 eta k_2) arteko erlazioa zuzena da.

Adibidez,



oinarrizko erreakzioan, eskuinerako eta ezkererako noranzkoetan gertatzen diren erreakzio-erdien abiadurak $r_1 = k_1 \cdot C_{\text{ClNO}_2} \cdot C_{\text{NO}}$ eta $r_2 = k_2 \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{ClNO}}$ dira, hurrenez hurren.

Oreka-konstantea ondokoa da:

$$K = \frac{C_{\text{NO}_2,E} \cdot C_{\text{ClNO},E}}{C_{\text{ClNO}_2,E} \cdot C_{\text{NO},E}} \quad (15.23)$$

Oreka lortzen denean, $r_1 = r_2$ izanik, $\frac{k_2}{k_1} = K = \frac{C_{\text{NO}_2,E} \cdot C_{\text{ClNO},E}}{C_{\text{ClNO}_2,E} \cdot C_{\text{NO},E}}$ betetzen da. Horrelako kasuetan,

ekuazio zinetikoa bi modutan idatz daiteke:

$$r = r_1 - r_2 = k_1 \cdot C_{\text{ClNO}_2} \cdot C_{\text{NO}} - k_2 \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{ClNO}}$$

$$r = k_1 \cdot \left(C_{\text{ClNO}_2} \cdot C_{\text{NO}} - \frac{C_{\text{NO}_2} C_{\text{ClNO}}}{K} \right) \quad (15.24)$$

$$r = r_1 - r_2 = k_1 \cdot C_{\text{ClNO}_2} \cdot C_{\text{NO}} - k_2 \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{ClNO}}$$

$$r = k_1 \cdot \left(C_{\text{ClNO}_2} \cdot C_{\text{NO}} - \frac{C_{\text{NO}_2} C_{\text{ClNO}}}{K} \right) \quad (15.25)$$

Adibidea 15.5 adibidea

A \rightleftharpoons S erreakzio itzulgarria likido-egoeran gertatzen da 45 °C-an. Oinarrizko erreakzioa bada, lor dezagun tenperatura horretarako ekuazio zinetikoa.

Datuak: 25 °C-an, oreka-konstantea $K = 12,2$; 25 °C-an eskuinerako erreakzioaren konstante zinetikoa $k_1 = 1,2 \text{ h}^{-1}$; erreakzio-beroaren batezbestekoa $\Delta H_r = -14,4 \text{ kcal/mol}$; Aktibazio-energia $E_a = 15 \text{ kcal/mol}$.

Ebazpena

Oinarrizko erreakzioa bada, osagai bakoitzaren ordena partziala eta koefiziente estekiometrikoak bat datoz.

$$(-r_A) = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_S = k_1 \cdot \left[C_A - \frac{C_S}{K} \right], \quad \frac{k_1}{k_2} = K \text{ izanik.}$$

$$45 \text{ °C-an } k_1: \quad \ln\left(\frac{1,2}{k_{45}}\right) = -\frac{15 \cdot 10^3}{1,98} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{318} \right] ; \quad k_1(45^\circ\text{C}) = 5,94 \text{ h}^{-1} \text{ da.}$$

$$45 \text{ °C-an } K: \quad \ln\left(\frac{12,2}{K_{T_2}}\right) = -\frac{14,4 \cdot 10^3}{1,98} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318} \right) ; \quad K(45^\circ\text{C}) = 2,63 \text{ da.}$$

Ondorioz, $k_2(45 \text{ °C}) = 5,94/2,63 = 2,26 \text{ h}^{-1} \text{ da.}$

Ekuazio zinetikoa hau da:

$$(-r_A) \left(\frac{\text{mol}}{\text{lh}} \right) = 5,94 \cdot C_A - 2,26 \cdot C_S = 5,94 \cdot \left[C_A - \frac{C_S}{2,63} \right]$$