

ZINETIKA KIMIKOA

1. ERREAKZIO-ABIADURA

2. ABIADURA-EKUAZIOA. ERREAKZIO-ORDENA

3. HASIERAKO ABIADURA

3.1. Erreaktibo bakarreko erreakzioak

3.2. Erreaktibo anitzeko erreakzioak

4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA

4.1. Erreaktibo bakarreko erreakzioak

4.2. Erreaktibo anitzeko erreakzioak

5. ERREAKZIO-DENBORA

6. TENPERATURAREN ERAGINA

7. ERREAKZIO-ABIADURA ETA OREKA

8. ERREAKZIO MEKANISMOAK

8.1. Erreakzio elementalak

8.2. Erreakzio konplexuak

9. ZINETIKA MOLEKULARRA

9.1. Kolisio-teoria

9.2. Konplexu aktibatuaaren teoria

10. KATALISIA

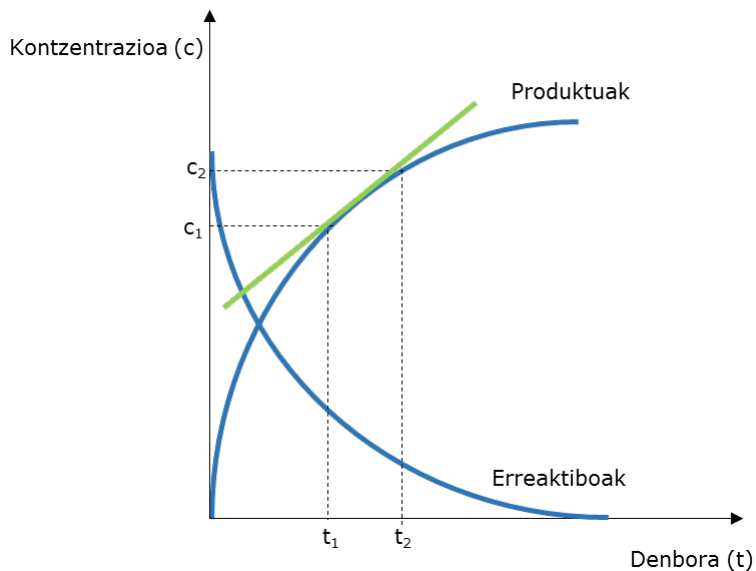
Erreferentziarik gabe agertzen diren irudiak eta grafikoak propioak dira



1. ERREAKZIO-ABIADURA

Erreakzio-abiadura denbora unitateko gertatzen den erreaktibo edo produktuen aldakuntza da, erreakzio batean. Denboran zehar zein neurritan aldatzen diren espezieen kontzentrazioak.

Denbora-tarte bateko batz besteko abiadura: $t_1 \rightarrow c_1$ $t_2 \rightarrow c_2$ $v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$ unitateak = $\frac{\text{kontzentrazioa}}{\text{denbora}}$



$t_2 - t_1$ tartean **batz besteko abiadura**. Batz besteko abiadura definitzen da erreakzio baten abiadura ez delako konstantea denboran zehar. Gero eta geldoago gertatzen da erreakzioa.

Zenbat eta estuagoa izan $t_2 - t_1$ denbora-tarte hori, gehiago hurbilduko gara denbora zehatz bateko abiaduraren baliora. Denbora-tarte hori zerorantz jotzen duenean, eta espezieen kontzentrazioa denborarekiko irudikatzean, erreakzio-abiaduraren balioa izango da lortzen den kurbaren tangentearen malda. Tangente horretarik lortzen den abiadura **une zehatz bateko abiadura** izango da.

$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$ **momentu oroko abiadura**

Hau da, abiadura t denbora konkretuan, t puntuan $c=f(t)$ kurbaren **ukitzailearen malda** da.

1. ERREAKZIO-ABIADURA

Erreakzio hipotetiko bat suposatuko dugu: $x\text{A} \rightarrow \text{B}$

Erreakzio honetarako zenbait abiadura desberdinu eta definitu ditzakegu:

Produktuaren agerpen abiadura: $v_1 = \frac{d[\text{B}]}{dt}$

Erreaktiboaren desagertze abiadura: $v_2 \neq \frac{d[\text{A}]}{dt}$ $v_2 = -\frac{d[\text{A}]}{dt}$

Estekiometria dela eta: $v_1 = x \cdot v_2$

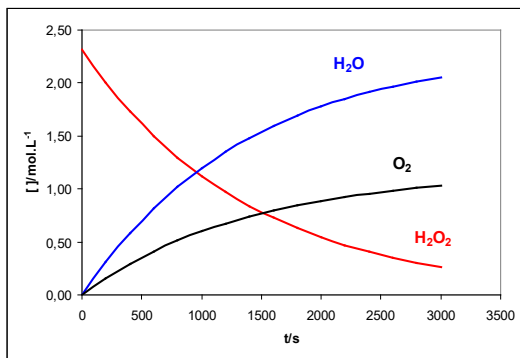
Erreakzioaren abiadura bakarra: $v = -\frac{1}{x} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{B}]}{dt}$ unitateak: $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$

Kontutan izan abiadura beti izango dela positiboa.

1. ERREAKZIO-ABIADURA

Adibidez; ur oxigenatuaren deskonposizioa: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



Grafikoan ikus daiteke zelan aldatzen diren produktu eta errektiboen kontzentrazioak denborarekin (sistemaren konposizioa). Aldaketa nabaria bada, abiadura altua izango da; eta aldaketa txikia bada, baxua. Ikusten da abiadura ere denborarekin aldatzen dela, normalean geldoagoak bihurtzen dira erreakzioak denbora pasa ahala.

Erreakzioa homogeneoa denean (fase bakar batean ematen direnak, orokorrean fase likido edo gas fasean), abiadura erreakzio-motaren arabera (erreakzio bakoitzak bere abiadura du), kontzentrazioaren arabera, tenperaturaren arabera (normalean tenperatura igotzean abiadurak ere gora egiten du), eta katalizatzaileak edo inhibitzaileak erabiltzearen arabera aldatzen da. Erreakzioa heterogeneoa baldin bada (erreaktiboak fase desberdinetan daude), azalerak ere garrantzia dauka.

1. ERREAKZIO-ABIADURA

Abiadura determinatzeko teknika desberdinak daude. Espezieren baten kontzentrazioa denborarekiko aztertzea da helburua.

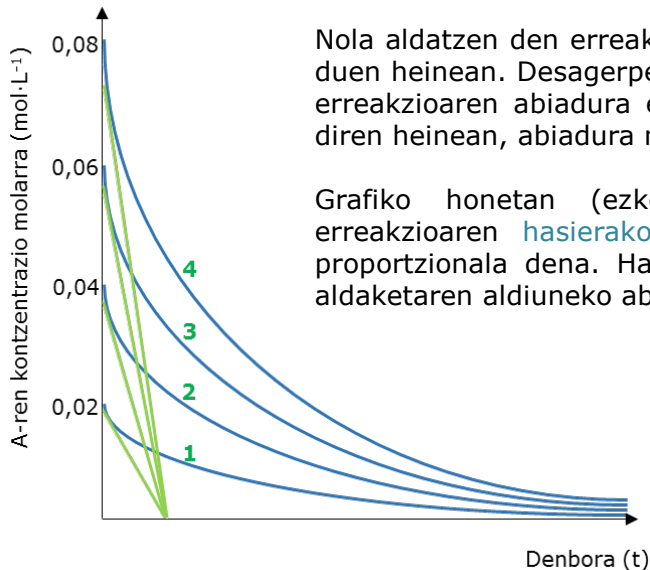
1. **Metodo kimikoak.** Erreakzioa geldoa denean erabili daitezke (erreakzioaren iraupena luzea, >10 min). Laginak hartzen dira denbora desberdinetan, eta hauetan erreakzioa geldiarazten da hozten eta/edo diluitzen. Momentu horretan erreakzioaren substantziaren baten kontzentrazioa baloratu egiten da. Asko erabiltzen da azido/base erreakzioetan, erredox erreakzioetan...

2. **Metodo fisikoak.** Erreakzioak azkarragoak izan daitezke (>1 min). Espezieren baten kontzentrazioarekiko proportzionala den propietate bat neurtzen da. Neurketa une konkretu batean egiten da, eta nahaste osoari. Adibidez: gasak parte hartzen badute erreakzioan, presioa neur daiteke; substantziaren batek kolorea badauka, absorbantzia (espektroskopia); eroaleren bat baldin badago, konduktibitatea...

3. **Teknika bereziak** erreakzio oso azkarren kasurako, ohiko metodoak ezin direnean erabili. Fluxu metodoak (erreaktiboak oso azkar nahasten dira, eta erreakzioa aztertzen da puntu konkretu batean, nahasketa-ganbaratik gertu), erlaxazio metodoak (erreakzioaren espezieen kontzentrazioa aldatzen duen perturbazio bat behar da; mikrosegunduetako edo pikosegunduetako erreakzioak)...

2. ABIADURA-EKUAZIOA. ERREAKZIO-ORDENA

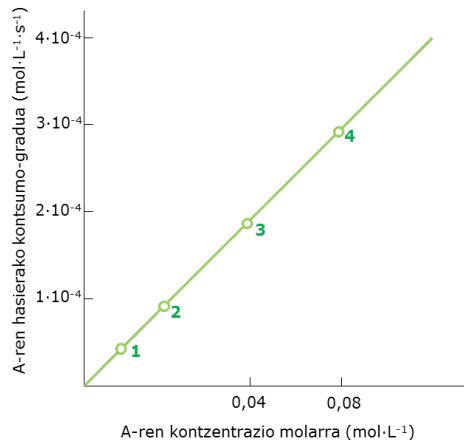
Abiadura-ekuazioa (edo abiadura-legea) erreaktiboaren kontzentrazioarekiko erreakzio-abiadurak daukan menpekotasuna aurrerako eta kuantifikatzeko dira baliagarriak. Proporzionalitate hori erreakzio bakoitzaren arabera da. Erreakzioaren ordenaren arabera aldatzen da.



Nola aldatzen den erreaktiboaren kontzentrazioa denborarekiko aztertzen da; erreakzioak aurrera egiten duen heinean. Desagerpen abiadura ez da konstantea denboran zehar; geldotzen doa. Honen arrazoiak da erreakzioaren abiadura erreaktiboaren kontzentrazioaren menpekotasuna da; erreaktiboak kontsumitzen diren heinean, abiadura moteldu egiten da.

Grafiko honetan (ezkerraldean) hasierako kontzentrazio desberdinak jarriz esperimenduetan, erreakzioaren **hasierako abiadura** aztertzen da; erreaktiboaren hasierako kontzentrazio horrekiko proporzionala dena. Hasierako abiadura: erreakzioa hasten deneko espezie baten kontzentrazioaren aldaketaren aldiuneko abiadura. Erreakzioak zein joera azalduko duen aurreran daiteke.

2. grafikoan (eskuinaldean) irudikatu dira hasierako abiadurak kontzentrazio desberdinetako esperimenduetan, hasierako kontzentrazioen aurrean. Bertatik **abiadura-konstantea** (k) determinatu daiteke. Konstante hori proporzionaltasun konstante bat da.



2. ABIADURA-EKUAZIOA. ERREAKZIO-ORDENA

Erreakzio bakoitzak erreaktiboekiko menpekotasun bat azalduko du, zeinak erreakzioaren abiadura-legea zehaztuko duen. Menpekotasun edo proportzionaltasun hori erreaktiboen **orden partzialek** finkatuko dute. Erreakzioak ere abiadura-konstantearen **balio jakin bat izango du**. Bereizgarriak dira. Konstantea erreaktiboen kontzentrazioarekiko askea da, baina tenperaturaren menpekoa da. Konstantearen unitateak, gainera, abiadura-ekuazioaren arabera dira.

Beraz, erreaktibo bakoitzaren orden partzialak izan behar dira kontutan konstantearen unitateak zehazteko. **Orden partzialak**: berretura kontzentrazioetan, horren arabera izango da erreakzioak aurrera egiten duenean abiadurak jasaten duen aldaketa (erreaktiboen kontzentrazio aldakuntzarekin).

$v = k[A]^x[B]^y$; x eta y: orden partzialak (A eta B erreaktiboekiko, hurrenez hurren)

x+y: erreakzioaren orden totala

k: abiadura-konstantea, T^a -ren menpe eta unitateak ordenaren menpe

Adibidez, abiadura-ekuazioa edo legea $A + B \rightarrow$ Produktuak motatako erreakzio baterako, non orden partzialak erreaktibo bakoitzeko 1 diren, honakoa izango da:

$v = k[A][B]$ Abiaduraren unitateak: $M \cdot t^{-1}$; eta erreaktiboekiko kontzentrazioak: M

Abiadura-ekuazioa (orden partzialak eta abiadura-konstantea) esperimentalki determinatzen da (enpirikoa da) nagusiki bi metodoen bidez: **hasierako abiaduren metodoa** eta **ekuazio-integratuen metodoa**.

3. HASIERAKO ABIADURA

Hasierako abiaduren metodoan esperimendu desberdinak prestatzen dira, non errektiboaren hasierako kontzentrazio desberdinak jartzen diren eta aldiuneko hasierako abiadura neurtzen den. Abiadura-ekuazioa edo legea beraz, hasierako kontzentrazioen eta hasierako abisduraren arabera zehazten da:

$$v_0 = k \cdot [\text{erreaktibo}]_0^x$$

3.1. Erreaktibo bakarreko erreakzioak

A → Produktuak

Esperimendu bakoitzean hasierako kontzentrazio desberdin bat prestatzen denez, hasierako abiadura desberdinak neurtuko dira esperimendu horietako bakoitzean (v_0 bat aldi bakoitzean determinatua). Erreakzioaren v_0 definitzen dugu (abiadura-ekuazioa):

$$v_0 = k \cdot [A]_0^a$$

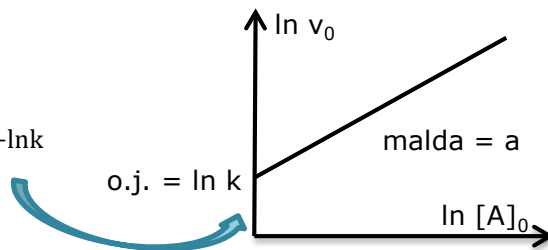
- $[A]_0$ -ren bi balio bakarrik ditugunean, analitikoki egingo da kalkulua:

$$\begin{aligned} v_0(1) &= k \cdot [A]_0^a(1) \\ v_0(2) &= k \cdot [A]_0^a(2) \end{aligned} \quad \frac{v_0(1)}{v_0(2)} = \left(\frac{[A]_0(1)}{[A]_0(2)} \right)^a \quad \text{a determinatu eta ondoren k}$$

- $[A]_0$ -ren balio gehiagorako, grafikoki determinatu:

$[A]_0$	$[A]_0(1)$	$[A]_0(2)$	-	-	$[A]_0(n)$
v_0	$v_0(1)$	$v_0(2)$	-	-	$v_0(n)$

$$\ln v_0 = a \cdot \ln[A]_0 + \ln k$$



1. Adibidea



3. HASIERAKO ABIADURA

3.2. Erreaktibo anitzeko erreakzioak

Bi erreaktibo ditugunean: $A + B \rightarrow$ Produktuak

Kasu honetan hasierako abiaduren metodoa aplikatzeaz gain, [isolamendu metodoa](#) aplikatu behar da; hau da, bi erreaktiboen kontzentrazioen eragina banatu dehar da, bakoitza bere aldetik aztertuz. Horretarako bat konstante mantentzen da, eta bestearen kontzentrazioarekiko hasierako abiadurak daukan menpekotasuna aztertzen da.

$$v_0 = k \cdot [A]_0^a [B]_0^b$$

- (1) $[B]_0 = k$ te mantenduz, $[A]_0$ -ren eragina aztertu:

$$v_0 = k' \cdot [A]_0^a \quad k' = k \cdot [B]_0^b \quad k': \text{sasi-konstantea}$$

aurreko atalean bezala, a eta k' -ren balioak determinatu.

- (2) $[A]_0 = k$ te mantenduz, $[B]_0$ -ren eragina aztertu:

$$v_0 = k'' \cdot [B]_0^b \quad k'' = k \cdot [A]_0^a \quad k'': \text{sasi-konstantea}$$

aurreko atalean bezala, b eta k'' -ren balioak determinatu.

- (3) k determinatu aurreko bi emaitzak konbinatuz

Analitikoki

$$\left. \begin{aligned} v_0(1) &= k \cdot [A]_0^a(1) [B]_0^b(1) \rightarrow k(1) \\ v_0(2) &= k \cdot [A]_0^a(2) [B]_0^b(2) \rightarrow k(2) \end{aligned} \right\} \bar{k}$$

edo bi grafiken o.j. balioekin

$$\left. \begin{aligned} \text{o.j. (1)} &= \ln k' = \ln(k \cdot [B]_0^b) \rightarrow k(1) \\ \text{o.j. (2)} &= \ln k'' = \ln(k \cdot [A]_0^a) \rightarrow k(2) \end{aligned} \right\} \bar{k}$$

2. Adibidea

4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA

Abiadura-legeak momentu zehatz bateko abiadura ematen digu (erreakzio-nahasteak konposizio zehatz bat duenean).

Abiadura-ekuazio edo lege integratua: espezieen **kontzentrazioa denboraren funtzioan** ematen duen ekuazioa. Ekuazio-integratuak bi erabilera nagusi dituzte:

- (1) Erreakzioaren edozein momentutan espezieen kontzentrazioa aurreratea
- (2) Abiadura-konstantea eta erreakzioaren ordena determinatzea

Zinetika kimikoan, lan esperimental gehienak ekuazio-integratuekin jarduten du. Abantailak: kontzentrazio eta denbora behaketa esperimentaletan oinarritzen dira (esperimentalki neurtzen da zelan aldatzen den erreaktibo edo produktu baten kontzentrazioa denborarekiko). Ekuazio hauek garatzeko, abiadura definizioa (agerpen edo desagertzea denborarekiko) eta abiadura-legea edo ekuazioa konbinatzen dira, hurrenez hurren:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{eta} \quad v = k[A]^a$$

Berdintzen dira, eta bata modu diferentzian dagoenez eta bestea ez, integratu behar da. Kontzentrazioa denborarekiko adierazten duen ekuazioa lortzen da:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a$$

Eta integratu; **erreakzio-ordenaren arabera**.

Ekuazio-integratuaren adierazpena erreakzio ordenaren arabera aldatzen da beraz

4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA

4.1. Erreaktibo bakarreko erreakzioak

A → Produktuak

Abiadura-ekuazio integratua erreakzioaren ordenaren arabera aldatzen denez, lehenengo ordenak suposatuko dira ekuazioak garatzeko.

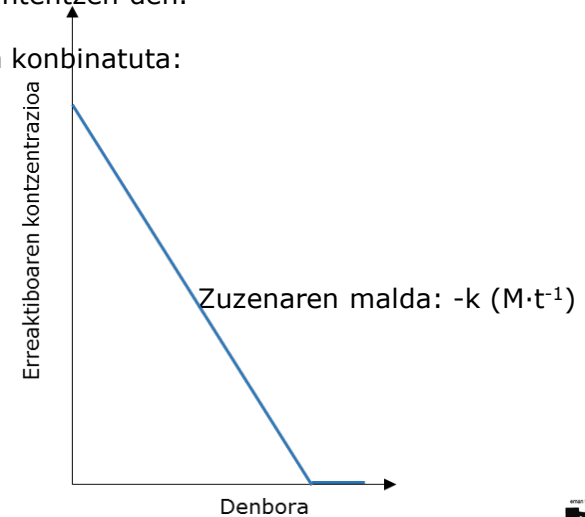
0 ordeneko erreakzioak

Sinpleenak dira, kasu bakarra non erreakzioa gertatu ahala abiadura konstante mantentzen den.

Abiadura legea, erreaktiboaren desagerpenaren araberako abiadura-definizioarekin konbinatuta:

$$\left\{ \begin{array}{l} v = -\frac{d[A]}{dt} \\ v = k[A]^0 = k \end{array} \right\} -d[A] = k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -d[A] = \int_0^t k \cdot dt \rightarrow [A] = [A]_0 - kt$$

Zero-ordenako ekuazio-integratua



4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA

4.1. Erreaktibo bakarreko erreakzioak

A → Produktuak

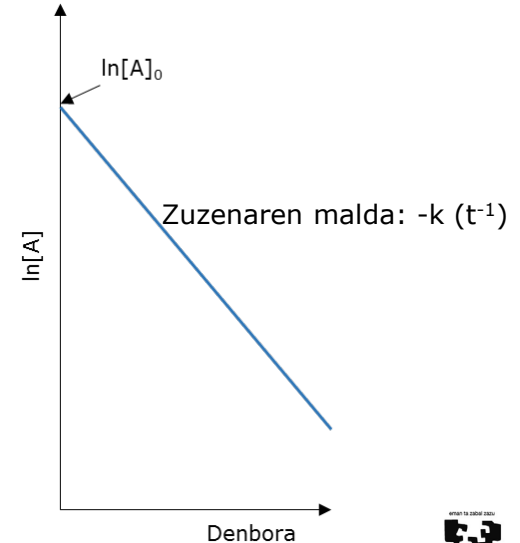
1. ordeneko erreakzioak

Berrito ere, abiadura-legea eta erreaktiboaren desagertpenaren araberako abiadura-definizioa konbinatuz:

$$\left\{ \begin{array}{l} v = -\frac{d[A]}{dt} \\ v = k[A]^1 \end{array} \right\} \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k \cdot dt \rightarrow \boxed{\ln[A] = \ln[A]_0 - kt} \quad \text{edo} \quad \boxed{\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt}$$

Lehenengo-ordeneko ekuazio-integratua

3. Adibidea



4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA

4.1. Erreaktibo bakarreko erreakzioak

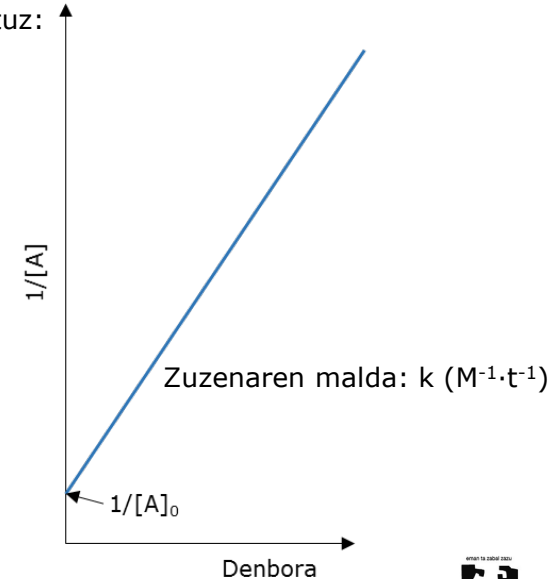
A → Produktuak

2. ordeneko erreakzioak

Abiadura-legea eta erreaktiboaren desagerpenaren araberako abiadura-definizioa konbinatuz:

$$\left\{ \begin{array}{l} v = -\frac{d[A]}{dt} \\ v = k[A]^2 \end{array} \right\} -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k \cdot dt \rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Bigarren-ordeneko ekuazio-integratua



4. Adibidea

4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA

4.2. Erreaktibo anitzeko erreakzioak



- Abiadura bi erreaktiboaren kontzentrazioekin aldatzen da: $[A]$ eta $[B]$.
- Ezin daiteke bien kontzentrazioaren efektua aldi berean.
- Bi efektuak (A-ren eta B-ren kontzentrazioek dutenak) banandu behar dira: lehenengo aztertu zelan aldatzen den abiadura $[A]$ -rekiko; eta gero $[B]$ -rekiko.
- Hurbilketa-metodo desberdinak erabiltzen dira. Erabiliena: [Isolamendu metodoa](#)

Isolamendu metodoa:

- Baztertu nahi den erreaktiboaren kontzentrazio oso altuetan jartzen da, soberan; adibidez, $[B]_0 \gg$
- Orduan, erreakzionatzen duen erreaktibo horren kantitatea arbuigarria izango da hasierako kontzentrazioarekiko. Erreaktibo horren kontzentrazioa konstante mantentzen da:

$$[B]_0 \gg \rightarrow [B] \approx k_{te} \rightarrow [B] = [B]_0$$

- Ondoren, esperimendua errepikatzen da beste erreaktiboaren kontzentrazioa aldatuz:

$$[A]_0 \gg \rightarrow [A] \approx k_{te} \rightarrow [A] = [A]_0$$

4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA

4.2. Erreaktibo anitzeko erreakzioak

Lehenengo esperimentua:

$$\text{> } [B]_0 \gg [A]_0 \rightarrow [B] = k t e \rightarrow [B] = [B]_0 \quad v = k \cdot [A]^a [B]_0^b = k' \cdot [A]^a$$

$$k' = k \cdot [B]_0^b \quad \text{sasi-konstantea}$$

- > [A]-ren eragina aztertu: balio esperimentalak zein ekuazio-integratuari dagozkion (4.1. atala). Suposatu ordenak zerotik hasita eta irudikapen grafikoa egin (erabiltzen ari garen ekuazio-integratuaren arabera). Lerro zuzen bat lortzen denean, A erreaktiboarekiko orden partziala aurkitu da, a. Zuzen horren maldatik k'-ren balioa determinatuko da.

Bigarren esperimentua:

$$\text{> } [A]_0 \gg [B]_0 \rightarrow [A] = k t e \rightarrow [A] = [A]_0 \quad v = k \cdot [A]_0^a \cdot [B]^b = k'' \cdot [B]^b$$

$$k'' = k [A]_0^a \quad \text{sasi-konstantea}$$

- > [B]-ren denborarekiko aldaketa aztertu jakiteko zein ekuazio integratuari egokituko zaion (4.1. atala; A-ren kasuan egin den bezala ekuazio-integratu desberdinak aukeratuz eta irudikapen grafikoak aztertuz). B-ren orden partziala, b, eta k''-ren balioa determinatuko dira.

Bi esperimentuak konparatuz: k-ren balioa lortu bi sasi-konstanteen balioak eta hauen k-rekiko erlazioak erabiliz.

5. Adibidea



5. ERREAKZIO-DENBORA

Erreakzio bat aztertzerako orduan definitu daitekeen beste parametro bat **erdibizitza denbora** da ($t_{1/2}$): erreaktibo baten kantitatearen erdia kontsumitzeko behar den denbora; edo erreaktiboaren hasierako kantitatea edo kontzentrazioa erdira murrizteko igaro den denbora.

Zertarako da interesgarria erreaktibo baten $t_{1/2}$ ezagutzea? Adibideak:

- Kutsatzaile atmosferikoen erdibizitza: hauen ingurumen-inpaktua ebaluatzeko. Erdibizitza denbora laburra baldin bada, ez daukate estratosferara heltzeko denborarik, non ozonoa suntsitu dezaketen.
- Farmakozinetika: organismoan farmakoek aurkezten duten absortzio eta ezabapen denborak aztertzen ditu. Kasu gehienetan eliminazioa absortzioa baino geldoagoa da; eta eliminazio edo kanporaketa hori faktore erabakigarriagoa da farmakoaren prestutasunaren eta bere helburuarekiko loturaren ikuspuntutik. Erdibizitza denbora farmakoa eraginkorra izateko bezain luzea izan behar da, baina ez gehiegi kontrako ondorioak saihesteko.

Erdibizitza, erreakzioaren **ordenaren arabera** definitzen da. Determinatzeko dagokion ordenaren ekuazio-integratuan ondoko ordezkapena egin behar dugu: $t=t_{1/2}$ eta $[A]=[A]_0/2$. Era honetan geratzen da:

Zero ordenako erreakzioa:

$$[A]_0 - \frac{[A]_0}{2} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Lehenengo ordenako erreakzioa:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Ez dago $[A]_0$ -ren menpe $t_{1/2}$ -tik k lor daiteke



Bigarren ordenako erreakzioa:

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

5. ERREAKZIO-DENBORA

Bizitza denbora ere definitu daiteke (τ): errektibo baten kantitatea $1/e$ -ko faktore batez murrizteko behar den denbora.

Bizitza denbora erreakzioaren ordenaren arabera definitzen da behin ere. Determinatzeko dagokion ordenaren ekuazio-integratuan ondoko ordezkapena egin behar dugu: $t = \tau$ eta $[A] = [A]_0/e$. Era honetan geratzen da:

Zero ordenako erreakzioa:

$$[A]_0 - \frac{[A]_0}{e} = k\tau$$

$$\tau = \frac{(e-1)[A]_0}{ek}$$

Lehenengo ordenako erreakzioa:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0/e} = k\tau$$

$$\tau = \frac{1}{k}$$

*Ez dago $[A]_0$ -ren menpe
 τ -tik k lor daiteke*

Bigarren ordenako erreakzioa:

$$\frac{1}{[A]_0/e} - \frac{1}{[A]_0} = k\tau$$

$$\tau = \frac{e-1}{k \cdot [A]_0}$$

6. TEMPERATURAREN ERAGINA

Erreakzio kimikoen **abiadura temperaturarekin aldatzen da**. Adibidez, sukarrak organismo infektatuan ematen diren erreakzioen abiadura aldatu egiten du; edo elikagaiak denbora gehiago mantentzeko temperatura baxuetan gordetzen dira (erreakzioen abiadura motelduz).

Dena den, temperaturak ez du abiadura-ekuazioa aldatzen; bai abiadura eta baita abiadura-konstantea (k) ere: $k=f(T)$.

Arrhenius (1889) temperaturaren eragina erreakzio kimikoen abiaduran lehen aldiz kuantifikatu zuena izan zen, eta ekuazio enpiriko hau proposatu zuen:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

A: maiztasun-faktorea

E_a : aktibazio-energia (kJ/mol), erreaktiboek behar duten energia erreakzionatzeko.

$E_a > 0$ izan ohi da. Aktibazio-energia positiboa baldin bada, temperatura igotzean abiadura-konstantearen balioa handiagotu egiten da; eta beraz, erreakzioa azkartzen da

$E_a < 0$ batzuetan. Aktibazio-energia negatiboa baldin bada, temperatura igotzean abiadura-konstantearen balioa txikiagotu egiten da; eta beraz, erreakzioa moteltzen da

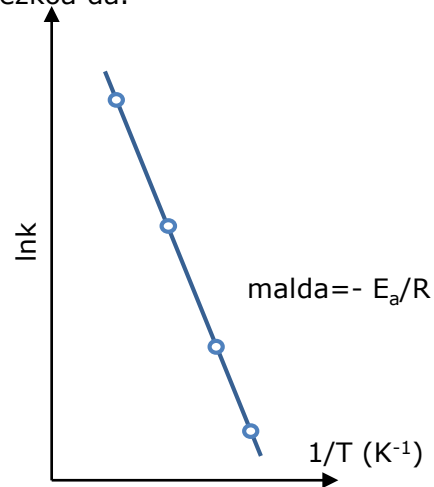
6. TEMPERATURAREN ERAGINA

Arrheniusen ekuazio horrekin **grafikoki** determinatu daiteke erreakzio baten **aktibazio-energia**. Horretarako, azertzen ari garen erreakzioaren abiadura-konstantea temperatura desberdinetan ezagutzea beharrezkoa da.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Grafikoki irudikatu $\ln k$ vs $1/T$



Bakarrik bi abiadura-konstanteen balioak baldin baditugu bi temperatura desberdinetan, kalkulua **analitikoki** egiten da:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1} - \left(-\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2} \right)$$

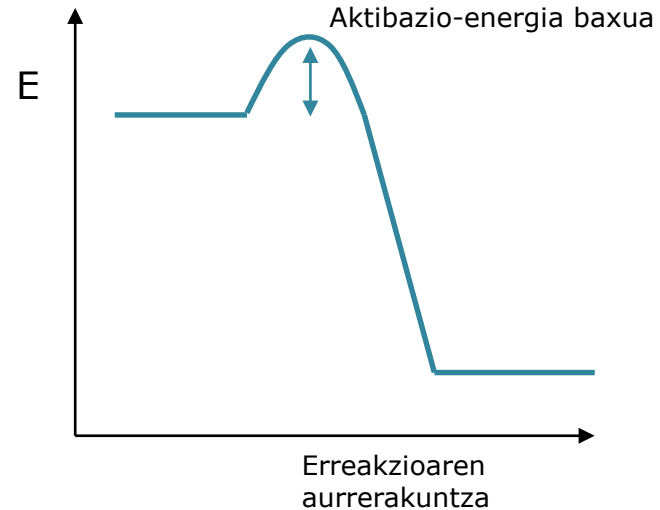
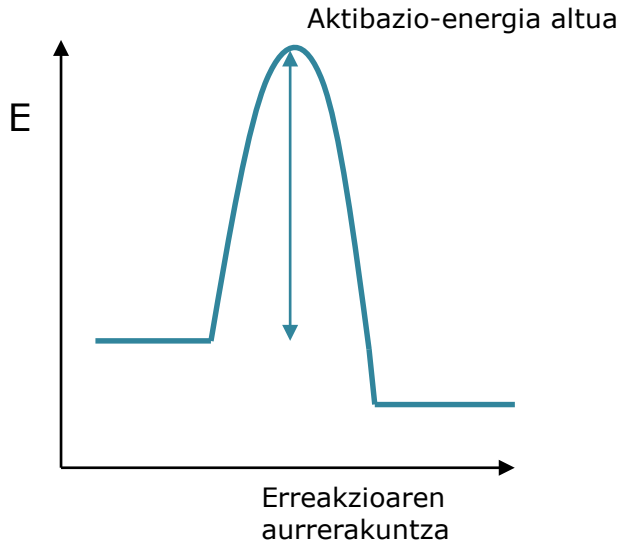
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Zenbat eta aktibazio-energia altuagoa izan, orduan eta menpekotasun sendoagoa aurkeztuko du abiadura-konstanteak temperaturarekin. Horregatik aktibazio-energia baxua duten erreakzioetan abiaduraren aldaketa leunak bakarrik nabaritzen dira temperatura aldatzean.

6. TEMPERATURAREN ERAGINA

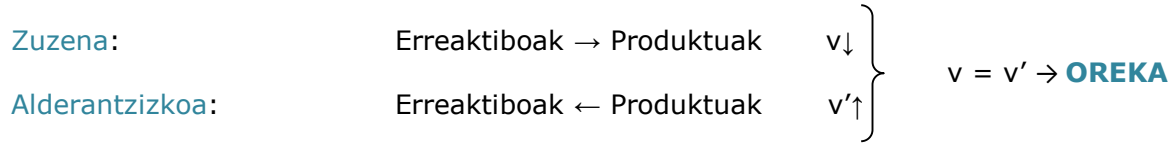
Aktibazio-energia: erreaktiboek behar duten energia erreaktionatzeko; erreakziorako gainditu behar den energia langa. Aktibazio-energiaren arabera, erreakzio bakoitzak ezaugarritzko erreakzio-profila aurkeztuko du:

Erreakzio-profila



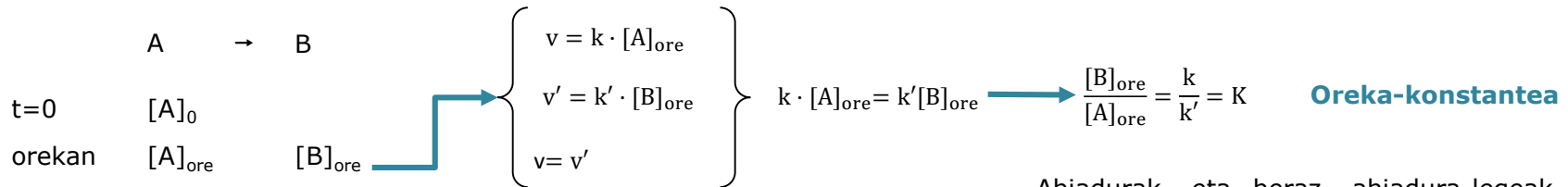
7. ERREAKZIO-ABIADURA ETA OREKA

Erreakzio batean bi prozesu izan ahal ditugu: bata **zuzena** (erreaktiboetatik produktuetara), eta bestea **alderantzizkoa** (produktuetatik erreaktiboetara). Hau da, erreakzioak itzulgarriak izan daitezke. Noranzko bakoitzean ematen diren prozesuen abiadura ez da berdina, baina abiadura horiek aldatuz doaz berdintzen diren arte. Hau gertatzen denean **oreka** lortzen da.



Hasieran erreaktiboaren kontzentrazioa maximoa da, eta horregatik erreakzio zuzenaren abiadura maximoa izango da; eta geldia gertatu da erreaktiboak kontsumitzen den ahala. Alderantzizko prozesuan kontrakoa gertatuko da: produktuak sortu ahala abiadura bizkortzen da. Bi abiadura berdintzen direnean sistema orekaturik dago.

Behin oreka lortuta, erreaktibo eta produktuen kontzentrazioak konstante mantentzen dira, eta erreakzioa amaitu dela dirudi, baina ez da gelditzen. Orekan dagoen erreakzio bat **prozesu dinamikoa da**, non etengabe erreaktiboak produktu bilakatzen diren eta alderantziz, baina abiadura berdinean giten dute. Ez dago aldaketa netorik erreaktibo eta produktuen kantitatetan.



Prozesu zuzenaren eta alderantzizkoaren abiadura-legeak definitu ditzakegu. Orekan, bi prozesu horien abiadurak berdintzen dira.



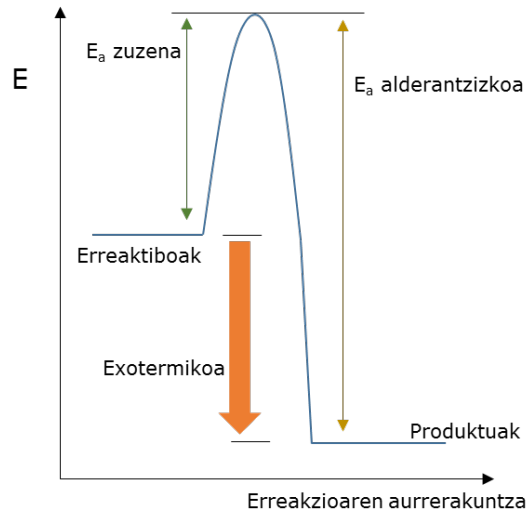
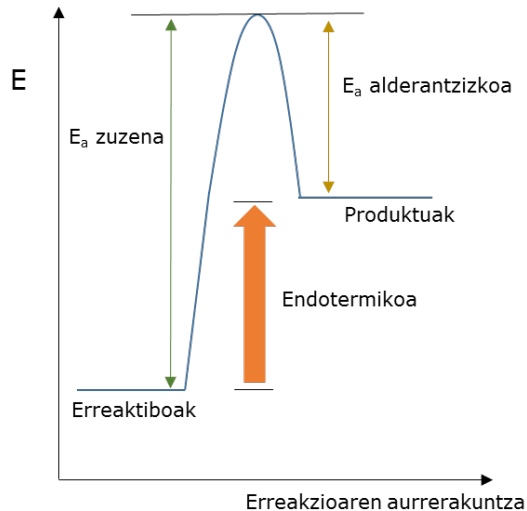
Abiadurak, eta beraz, abiadura-legeak berdinduta, espezieen kontzentrazioaren erlazioa azaltzen duen adierazpena lor dezakegu. Adierazpen hori, **oreka-konstantea** da.

7. ERREAKZIO-ABIADURA ETA OREKA

Definitutako K (oreka-konstantea) hori magnitude termodinamiko adimentsionala da, eta bere balioa erreakzioa adierazita dagoen noranzkoaren arabera da (prozesu zuzena/alderantzizkoaren arabera; espezieen kontzentrazioen arteko erlazioa adierazten baitu: $[produktu]/[erreaktibo]$). K interpretatzeko erreakzio kimiko doitua ezagutu behar da; eta tenperaturarekin aldatzen da: $K=f(T)$. Oreka kimikoa 3. gaian aztertuko da sakonki, baina bere erlazioa parametro zinetikoekin azalduko da laburki.

Erreakzioek aurrera egingo dute (noranzko batean edo bestean) orekara iristeko, aldeko energia-baldintzei egokitzeko.

Arrheniusen ekuazioa bi erreakzioetara aplikatuz honakoa lortzen da: $\Delta H^0 = E_a - E_a'$ (grafiketan ikusten den bezala)



Erreakzio-profilek erreakzio batean zehar gertatzen diren energia-aldaketak adierazten dituzte.

Ezkerrean: Erreakzio-zuzena endotermikoa da; E_a (zuzena) $>$ E_a' (alderantzizkoa).

Eskuinean: Erreakzio-zuzena exotermikoa da; $E_a >$ E_a' .

Zinetika eta termodinamika erlazionatu daitezke.

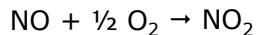
8. ERREAKZIO-MEKANISMOAK

Erreakzioen azterketa zinetikoaren helburuetako bat erreakzioaren **mekanismoa** zehaztea da. Erreakzio-mekanismoak erreakzio kimikoaren deskribapen sakonagoa ematen du, erreakzioa nola gertatzen den azaltzen duelako, hau da zenbat etapa edo pausotan.

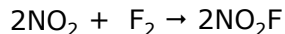
Erreakzio-mekanismo bat onargarria izateko baldintza hauek bete behar ditu: erreakzio globalaren estekiometriarekin bat egin behar du eta esperimentalki determinatutako abiadura ekuazioari egokitu behar zaio.

Beraz, mekanismoak erreakzioak jarraitutako bidea adieraziko du. Honen arabera desberdindu ditzakegu:

Erreakzio elementalak: mekanismo simple baten bidez gertatzen direnak; urrats batean: erreaktiboak haien artean talka egitean zuzenean produktuak lortzen dira.



Erreakzio konplexuak: erreaktiboetatik produktuak ez dira zuzenean lortzen; ondoz ondoko urrats batzuen bidez gertatzen dira eta bitarteko espeziak badaude.



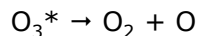
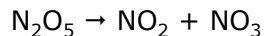
8. ERREAKZIO-MEKANISMOAK

8.1. Erreakzio elementalak

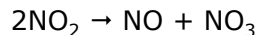
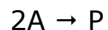
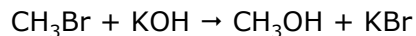
Molekularitatearen arabera sailkatzen ditugu erreakzioak. **Molekularitatea**: erreakzio elemental batean elkar erreakzionatzen duten molekula kopurua eta estekiometriarekin bat dator. Prozesu elemental baten abiadura-ekuazioan, kontzentrazioen esponenteek (ordena-partzialek) erreakzio doituaren koefiziente estekiometrikoekin bat egiten dute.

Honen arabera erreakzioa izan daiteke:

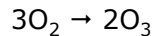
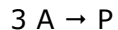
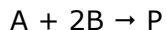
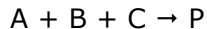
Unimolekularra: molekula bakar batek erreakzionatzen du



Bimolekularra: bi molekulek erreakzionatzen dutenean



Trimolekularra edo termolekularra: hiru molekulek parte hartzen dute (oso arraroak)



8. ERREAKZIO-MEKANISMOAK

8.2. Erreakzio konplexuak

Erreakzio gehienak, oso sinpleak iruditu arren, urrats desberdinen bidez gertatu ohi dira (urrats bakoitzak bere abiadura, k eta E_a izango du). Horrelako erreakzioetan estekiometriak eta orden partzialek ez dute zertan bat etorri behar. Kasu hauetan **erreakzioaren mekanismoa asmatu** behar da, eta honek egokia izateko zenbait **baldintza** bete behar ditu:

- i) Pausu guztien konbinaketa = erreakzio globala
- ii) Abiadura-legea experimentalak = Proposatutako abiadura legea
- iii) Bitarteko espezieak experimentalki ziurtatu behar dira (urrats batean sortzen diren espezieak eta beste batean kontsumitzen direnak; erreakzio globalean agertu gabe)

Mekanismoa asmatzeko pausuak:

- Abiadura-ekuazioa experimentalki determinatu
- Estekiometria = ordena bada → erreakzioa elementala izan daiteke
- Estekiometria \neq ordena bada → mekanismo konplexua
- Mekanismoa proposatu
- Mekanismo horri dagokion abiadura-ekuazioa atera (hurbilketa metodoak)
- Ekuazio teorikoa = experimentalak bada → mekanismoa egokia izan daiteke (baieztatu bitarteko espezien presentzia aztertuz)
- Kalkulatutako ekuazioa \neq experimentalak bada → mekanismo berria asmatu edo proposatu behar da

8. ERREAKZIO-MEKANISMOAK

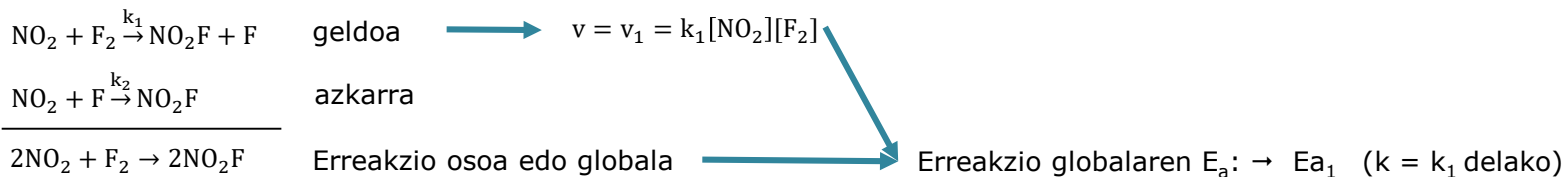
8.2. Erreakzio konplexuak

Erreakzio-mekanismoak ondorioztatzeko hurbilketa: **PAUSU MOTELAREN HURBILKETA**

Erreakzioaren urrats baten (pausu elemental baten) abiadura oso motela denean besteekin konparatuz, erreakzio osoaren abiadura mugatzen du. Abiaduraren urrats erabakigarria izango da. Adibidez:



Proposatutako mekanismoa:



- Bi abiadura-ekuazioak (esperimentalak eta mekanismotik ondorioztatutako ekuazio teorikoa) bat datoz.
- Mekanismotik ondorioztatzen den erreakzio global erresultantea ere bat dator helburua den erreakzioarekin.
- Beraz, mekanismo egokia izan daiteke (bitarteko espezieen presentzia egiaztatu behar da; kasu honetan F).

7. Adibidea



9. ZINETIKA MOLEKULARRA

Abiadura-legea edo ekuazioa eta tenperaturaren eragina azaltzen saiatzen da. Horretarako eredu teorikoak garatzen dira eta bi teoria nagusi daude: kolisio-teoria eta konplexu aktibatuen teoria.

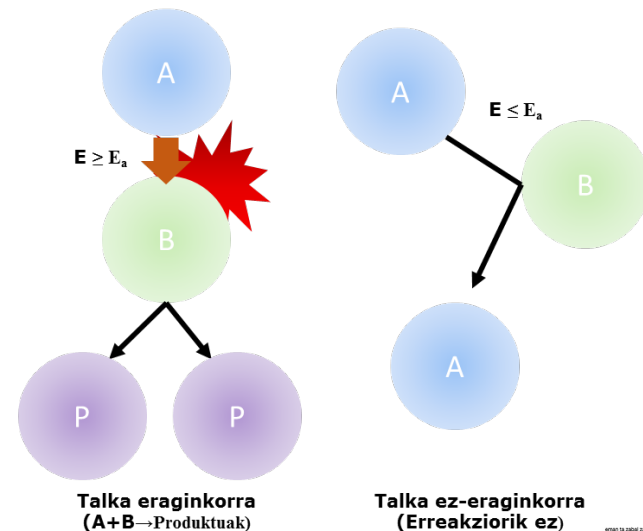
9.1. Kolisio-teoria

Kolisio-teoria, talka-teoria edo gasen teoria zinetiko gisa ere ezagutzen da. Teoria honetan, atomo edo molekulak esfera zurrun moduan hartzen dira. Ezaugarriak:

- Erreakzioa gertatzeko erreaktiboek talka egin behar dute.
- Talka guztiak ez dira **eraginkorrak**, ez dute erreakzioa gertarazten
- Erreakzioa gertatzeko, talka energia minimo batekin gertatu behar da.

Energia minimo hori molekulak izan behar duten energia da, lotura kimikoak apurtzeko bestekoa gutxienez. Erreakzioaren **aktibazio-energiarekin** erlazionatzen da. Energia minimo hori duten molekula-zatikia tenperaturarekin aldatzen da: $v \propto \exp(-E_a/RT)$

Molekula arteko talka



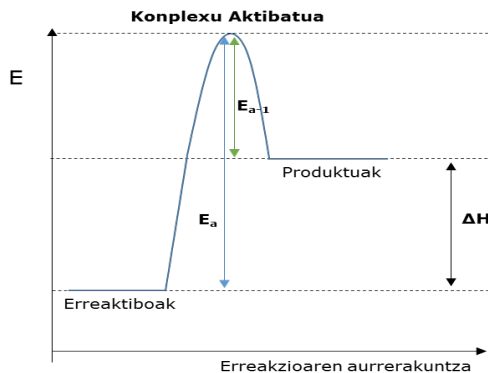
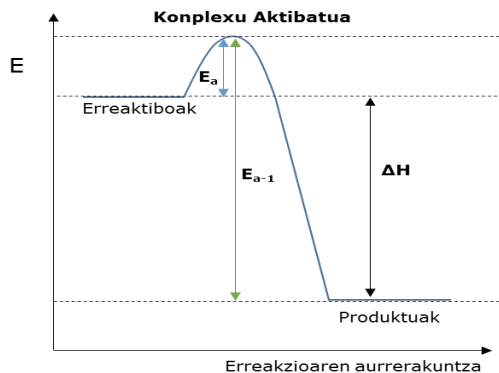
9. ZINETIKA MOLEKULARRA

Abiadura-legea edo ekuazioa eta tenperaturaren eragina azaltzen saiatzen da. Eredu teorikoak.

9.2. Konplexu aktibatuaren teoria

Teoria honetan errektibo eta produktuen egoeren bitarteko egoera bat dagoela azaltzen da, non ustezko espezie bat existitzen den. Bitarteko egoera trantsitorio honi **trantsizio-egoera** deritzo, eta ustezko espeziari, **konplexu aktibatua**. Hau da:

- A eta B-k erreakzionatzerakoan konplexu bat sortzen dute. Erreakzioa konplexutik abiatuz errektiboetarantz edo produktuetarantz desplazatu daiteke.
- Espezie horri konplexu aktibatu deritzo eta errektiboekin oreka egoeran (trantsizio egoera) dago.
- Trantsizio-egoera lortzeko behar den energia aktibazio-energia (E_a) da.



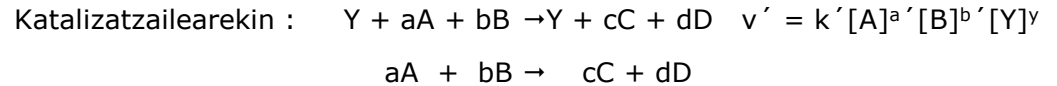
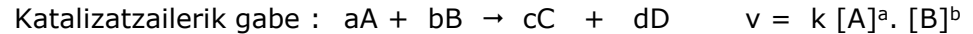
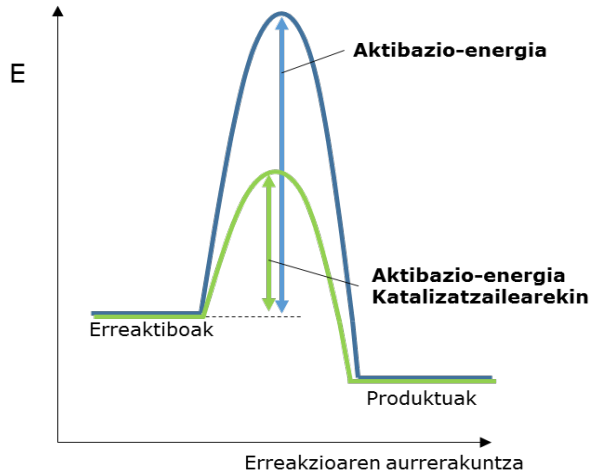
Erreaktiboan eta konplexu aktibatuaren arteko energia diferentzia **aktibazio-energia** da (trantsizio-egoerara heltzeko energia). Alderantzizko erreakzioaren aktibazio-energia ere (E_{a-1}) determina daiteke, kontutan izanik produktuen eta konplexu-aktibatuaren energia diferentzia. Bi prozesuen aktibazio energien arteko diferentziatik, erreakzioaren entalpia aldaketa determina daiteke.

10. KATALISIA

Katalizatzailea erreazio kimikoaren abiadura aldatzen duen eta erreazioa bukatu ondoren bere egoerari ia aldatu gabe eusten dion substantzia da. Fenomeno horri **katalisi** deritzo. Aldaketarik gabe berreskuratzen denez, normalean ez da ekuazio kimiko globalean agertzen.

Hasierako eta bukaerako egoerak ez dira aldatzen (**termodinamikoki berdinak** dira). Erreakzioaren mekanismoa aldatzen da (**zinetikoki desberdinak** dira). Bide berriaren E_a txikiagotzen da.

Beraz, katalizatzailea erabiltzerakoan, erreaktibo eta produktuen egoerak ez dira aldatzen, baina erreazioa bide desberdin bat jarraituz gertatzen da, beharrezkoa den energia prozesu globala gertatzeko gutxituz. Katalizatzaileen erabilerak erreazioaren **aktibazio-energia, abiadura eta abiadura-konstantea aldatzen ditu**.



Katalizatzailea abiadura-ekuazioan agertu daiteke erreazio-mekanismoaren pausu motelean eragina izango duelako (zeina abiaduraren mugatzailea den)

Katalizatutako erreazioaren abiadura azkarragoa izango da, eta beraz, bere abiadura-konstantea ere altuagoa izango da. Honen arrazoiak katalizatzailearen presentziak erreazioa gertatzen deneko bidearen aktibazio energia txikitzen duela.

10. KATALISIA

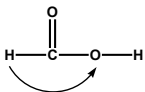
Katalisi homogeneoa

Fase bakar batean gertatzen da (espezie kimikoak eta katalizatzailea fase berdinean daude), gehienbat gas-fasean edo fase likidoan. Adibideak:

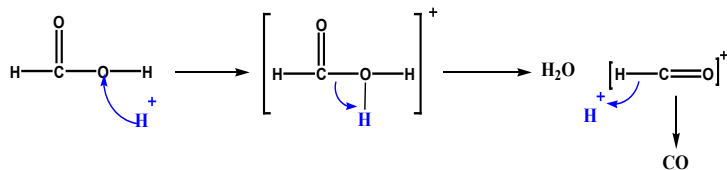
Disoluzioan:

- H_2O_2 -aren deskonposaketaren katalisia: $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)}$ Katalizatu gabe: k $E_a = 71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Katalizatuta (I^- , Br_2 , Fe^{2+} ,...): $k(\text{Fe}^{2+}) = 10^5 \cdot k$ $E_a = 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Azido formikoaren deskonposaketa:  $\text{HCOOH (aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)} + \text{CO (g)}$

Katalizatuta (H^+):



Gas egoeran:

- Ozonoa eta klorofluorokarbonoak (CFCl_3 , CF_2Cl_2): $\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \text{CFCl}_2\cdot + \text{Cl}\cdot$; $\text{O}_3 + \text{O} \xrightarrow{\text{Cl}\cdot} 2\text{O}_2$

Autokatalisia: Katalizatzailea erreakzioaren produktu bat da

- $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{Mn}^{2+}} \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$

10. KATALISIA

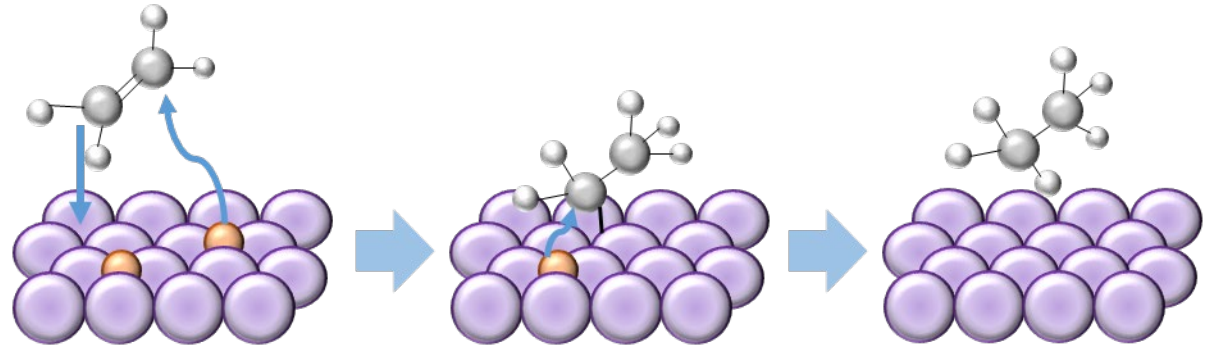
Katalisi heterogeneoa

Katalizatzailea eta erreakzioan parte hartzen duten espezieak **fase desberdinetan** daude; normalean katalizatzaileak solidoak dira eta erreakzioa gainazalean gertatzen da. Trantsizio-elementu askok eta hauen konposatuek aktibitate katalitikoa aurkezten dute.

Gas fasean edo fase likidoan dauden erreaktiboak katalizatzailearen gainazalean adsorbatu edo lotu egiten dira. Hauek barreiatu behar dira **gune aktibo** bat aurkitu arte, non erreakzioa ematen den eta produktua eratzen den. Ondoren, produktua desorbatu egiten da.

Adibideak:

- $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ Haber-metodoa
- $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$
- $CH_2=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$

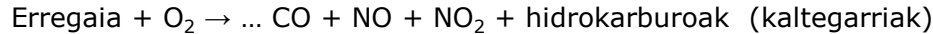


10. KATALISIA

Katalisi heterogeneoa

Katalizatzaileak autoen ihes-hodian

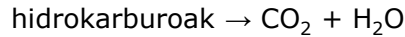
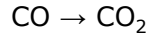
Erregaia erretzean autoen ihes-hodietan kutsatzaileak diren hainbat substantzia sortzen dira.



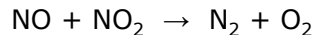
Substantzia hauek guztiak atmosferara ez isurtzeko katalizatzaileak edo bihurgailu katalitikoak erabiltzen dira (katalizatzaileak ez pozoitzeko Pb gabeko gasolinak).

Zeramikazko panela paladiozko, rodiozko eta/edo platinozko estaldurarekin. Gas kaltegarriekin kontaktuan sartzean, erreakzionatzen dute eta atmosferan hain kutsatzaileak ez diren gasak sortzen dira.

- CO eta hidrokarburoak oxidatzen dira. Katalizatzaileak: Pt, Pd, Rh



- NO eta NO₂ desagertarazten dira. Katalizatzaileak: trantsizio-metalen oxidoak (CuO, Cr₂O₃)



10. KATALISIA

Katalisi entzimatikoa

Entzimak (masa molar altuko proteinak) katalizatzaile biologikoak dira. **Oso eraginkorrak eta espezifikoak** dira, adibidez trantsizio-metalak ez-bezala, erreakzio kimiko desberdin ugari katalizatu ahal dutenak.

Substratua, erreakzio biokimikoaren errektiboa, entzimari lotzen zaio sarraila-giltza eredia jarraituz: substratu espezifikoa entzima bati lotzen zaio kokapen zehatz batean (posizio aktiboa deitzen dena) eta konplexu bat eratzen dute (ES). Gero, konplexua deskonposatu egiten da produktuak sortuz, eta entzima birsortzen da.

