

I- ZINETIKA KIMIKOA. Adibideak

1. **Hasierako abiadura. Erreaktibo bakarreko erreakzioak**
2. **Hasierako abiadura. Bi erreaktiboko erreakzioak.**
3. **Abiadura-ekuazio integratua. Erreaktibo bakarreko erreakzioak**
4. **Abiadura-ekuazio integratua. Erreaktibo bakarreko erreakzioak**
5. **Abiadura-ekuazio integratua. Bi erreaktiboko erreakzioak. Isolamenduaren metodoa**
6. **Temperaturaren eragina**
7. **Erreakzio-mekanismoak. Erreakzio konplexuak**



1. HASIERAKO ABIADURA. ERREAKTIBO BAKARREKO ERREAKZIOAK

1 Adibidea: A konposatu gaseoso bat $A \rightarrow B + C + D$ erreakzioaren arabera deskonposatzen da. Erreakzio honen ikerketa zinetikoa 600 °C-tan eginez ondoko datuak lortu dira:

$[A]_0$ (M)	1,00	0,900	0,700	0,500	0,300	0,100
$v_0 \cdot 10^5$ (M·min ⁻¹)	13,00	11,10	7,614	4,596	2,136	0,4111

Determinatu erreakzioaren abiadura-legea eta abiadura-konstantea.

Erreakzioaren hasierako abiadura: $v_0 = k \cdot [A]_0^a$

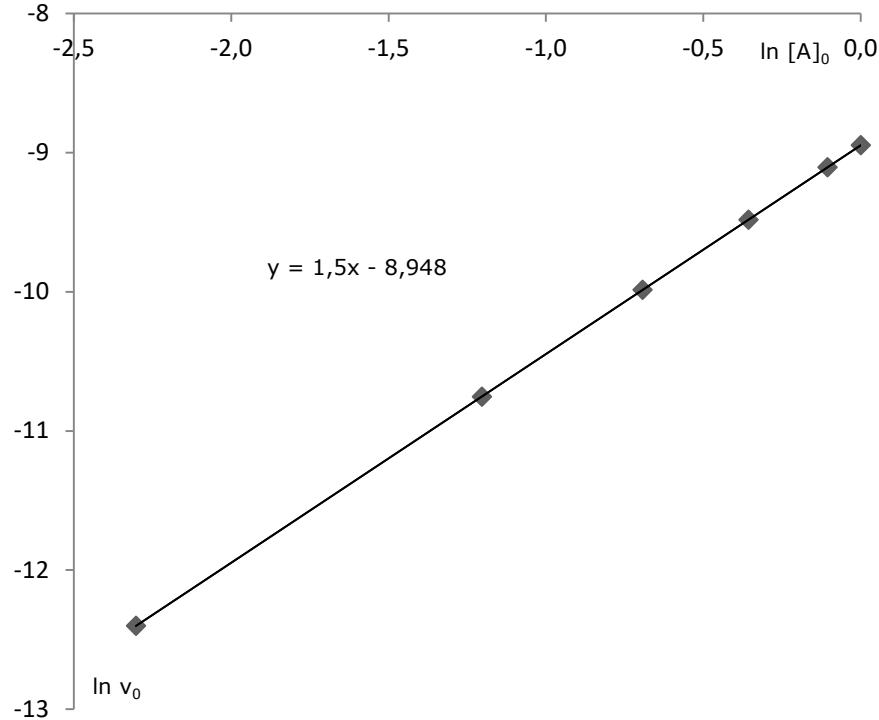
Logaritmo aplikatuz: $\ln v_0 = \ln k + a \ln[A]_0$

In v_0 vs $\ln[A]_0$ irudikatuz, malda erreakzioaren ordena eta ordenatua abiadura-konstantearen logaritmo nepertarra

$\ln [A]$	0,000	-0,105	-0,357	-0,693	-1,204	-2,303
$\ln v$	-8,9480	-9,1060	-9,4829	-9,9877	-10,754	-12,402

1 Adibidea

ln [A]	0,000	-0,105	-0,357	-0,693	-1,204	-2,303
ln v	-8,9480	-9,1060	-9,4829	-9,9877	-10,754	-12,402



Malda = a → a = 1,5

j.o. = ln k → ln k = -8,948 → k = 1,3 · 10⁻⁴

Abiadura legea:

$$v = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot [\text{A}]^{1,5}$$

Oharra: konstantearen unitateak, ordenaren baliotik ondorioztatu behar dira

2. HASIERAKO ABIADURA. BI ERREAKTIBOKO ERREAKZIOAK.

2 Adibidea: Karbonilo kloruroa (fosgenoa), COCl_2 , konposatu organiko askoren sintesian erabiltzen da, baina gas oso pozoitsua da. Azpiko erreakzioaren arabera fosgenoa lor daiteke eta erreakzio horren zinetika aztertzea ezinbestekoa da fosgenoaren kantitatea eta kaltea kontrolatzeko. Horretarako fosgenoaren formazioaren hasierako abiadura neurtu egin da erreaktiboaren hasierako kontzentrazioak aldatuz. Determinatu erreakzio abiadura-ekuazioa (erreaktibo bakoitzaren ordena partziala, ordena totala eta k-ren balioa).

$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$	Esp.	$[\text{CO}]_0$ (M)	$[\text{Cl}_2]_0$ (M)	v_0 (M/s)
	1	0,12	0,20	0,121
	2	0,24	0,20	0,241
	3	0,24	0,40	0,682

$$v_0 = k \cdot [\text{CO}]_0^a \cdot [\text{Cl}_2]_0^b$$

- a determinatzeko 1-2 esperimentu konparatu:

$$[\text{Cl}_2] = k t e$$

$$v_0 = k' \cdot [\text{CO}]_0^a \quad \frac{v_0(1)}{v_0(2)} = \frac{k' \cdot \left(\frac{[\text{CO}]_0(1)}{[\text{CO}]_0(2)} \right)^a}{k' \cdot \left(\frac{[\text{CO}]_0(1)}{[\text{CO}]_0(2)} \right)^a} \quad \frac{0,121}{0,241} = \left(\frac{0,12}{0,24} \right)^a \rightarrow a=1$$

2 Adibidea

- b determinatzeko 2-3 esperimentu konparatu:

$$[\text{CO}] = k t e$$

$$v_o = k'' \cdot [\text{Cl}_2]_o^b \quad \frac{v_o(2)}{v_o(3)} = \frac{k'' \cdot \left(\frac{[\text{Cl}_2]_o(2)}{[\text{Cl}_2]_o(3)} \right)^b}{k''} \quad \frac{0,241}{0,682} = \left(\frac{0,20}{0,40} \right)^b \quad \rightarrow \quad b = 1,5$$

- k determinatzeko esperimentuetan ordezkatu

$$\left. \begin{array}{l} (1) \quad 0,121 = k \cdot 0,12 \cdot 0,20^{1,5} \quad k = 11,27 \text{ M}^{-3/2} \cdot \text{s}^{-1} \\ (2) \quad 0,241 = k \cdot 0,24 \cdot 0,20^{1,5} \quad k = 11,23 \text{ M}^{-3/2} \cdot \text{s}^{-1} \\ (3) \quad 0,682 = k \cdot 0,24 \cdot 0,40^{1,5} \quad k = 11,23 \text{ M}^{-3/2} \cdot \text{s}^{-1} \end{array} \right\} \quad \bar{k} = 11,25 \text{ M}^{-3/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = 11,25 \text{ M}^{-3/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]^{1,5}$$

3. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA. ERREAKTIBO BAKARREKO ERREAKZIOAK

3 Adibidea: Ziklopropanoa 500°C-tan berotzen denean, propenora aldatzen da. Ziklopropanoaren kontzentrazioa denbora desberdinetan neurtu da. Baiezatu erreakzioa lehen ordenekoa dela eta kalkulatu abiadura-konstantearen balioa.

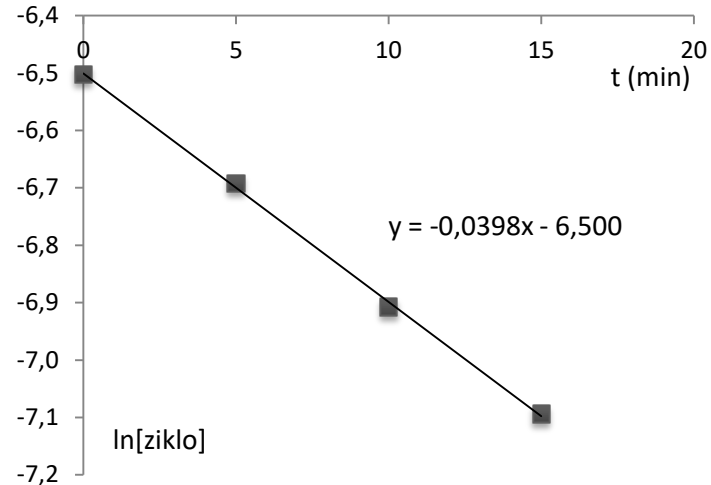
t (min)	0	5	10	15
[Ziklo] (M)	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-4}$

Lehen ordeneko ekuazio integratua

$$\ln[\text{Ziklo}] = \ln[\text{Ziklo}]_0 - kt$$

$\ln[\text{ziklo}]$ vs t , zuzen bat lortzen da; malda $-k$ da

t (min)	0	5	10	15
$\ln [\text{Ziklo}]$	-6,50	-6,69	-6,91	-7,09



$$k = 0,0398 \text{ min}^{-1}$$

$$v = 0,040 \text{ min}^{-1} \cdot [\text{Ziklo}]$$



4. ABIADURA-EKUAZIO INTEGRATUA. BI ERREAKTIBOKO ERREAKZIOAK. ISOLAMENDUAREN METODOA

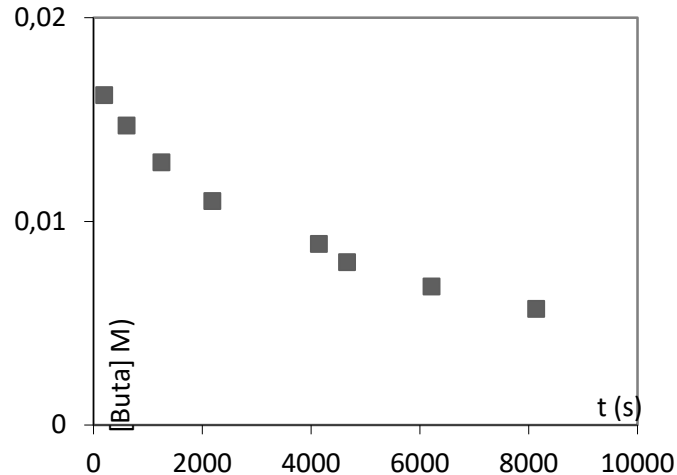
4 Adibidea: 500 K-etan butadieno gasaren deskonposizioa jarraitu izan da butadienoaren kontzentrazio denborarekiko neurtuz.

t (s)	195	604	1246	2180	4140	4655	6210	8135
C (M)	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$5,70 \cdot 10^{-3}$

Erreakzio-ordena determinatu eta kalkulatu abiadura-konstantea.

Zero ordenako bada, ekuazioa integratua: $[Buta] = [Buta]_0 - kt$

$[Buta]$ vs t , zuzen bat lortuz gero, zero ordenakoa da

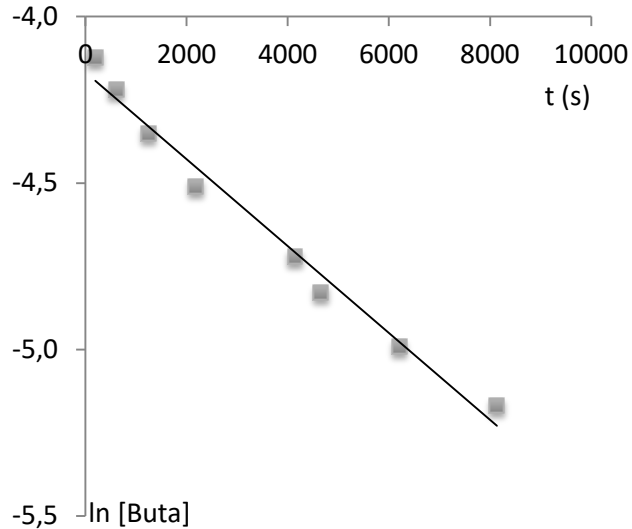


$[Buta]$ vs t ez da zuzena, ez da zero ordenakoa

4 Adibidea

Lehen ordenakoa bada, ekuazio integratua: $\ln[\text{Buta}] = \ln[\text{Buta}]_0 - kt$ $\ln[\text{Buta}]$ vs t , zuzen bat lortuz gero, lehen ordenakoa da

t (s)	195	604	1246	2180	4140	4655	6210	8135
$\ln[\text{Buta}]$	-4,123	-4,220	-4,351	-4,510	-4,722	-4,828	-4,991	-5,167

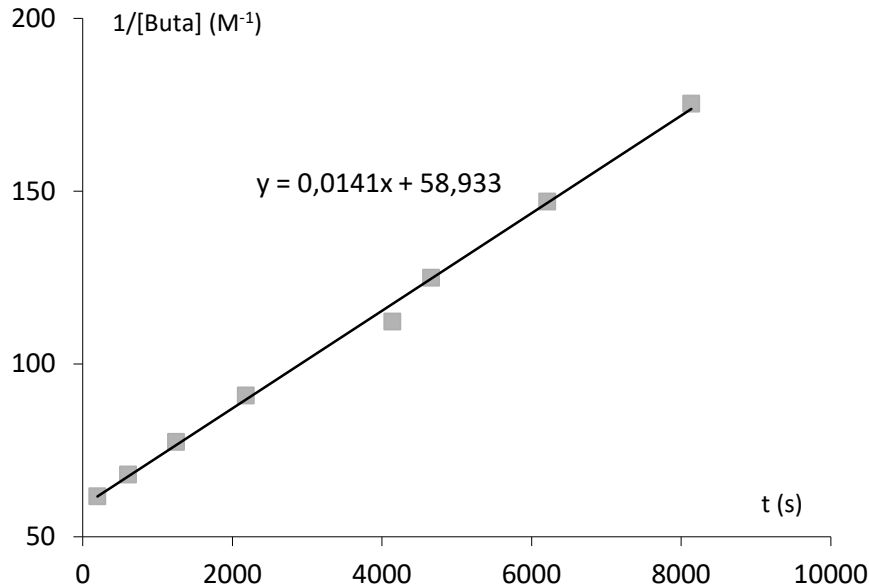


$\ln[\text{Buta}]$ vs t ez da zuzena, ez da lehen ordenakoa

4 Adibidea

Bigarren ordenakoa bada ekuazio integratua: $\frac{1}{[Buta]} = \frac{1}{[Buta]_0} + kt$ $1/[Buta]$ vs t , zuzen bat lortuz gero, bigarren ordenakoa da

t (s)	195	604	1246	2180	4140	4655	6210	8135
$1/[Buta]$ (M^{-1})	61,728	68,027	77,519	90,909	112,360	125,000	147,059	175,439



$1/[Buta]$ vs t zuzena da, bigarren ordenakoa da

$$\text{malda} = k = 1,41 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{j.o.} = 1/C_0 = 58,9 \text{ M}^{-1}$$

$$C_0 = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Abiadura-ekuazioa:

$$v \text{ (M/s)} = 1,41 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [\text{butadieno}]^2$$

5 Adibidea: Azido organiko baten protonazioaren zinetika aztertu da: $A^- (aq) + H^+ (aq) \rightarrow AH (aq)$

a.- H^+ -aren kontzentrazioa $4,5 \cdot 10^{-2}$ M-etan konstante mantentzen denean, datu hauek lortu dira A- kontzentrazioarentzat:

t (ordu)	0	4	8	12	16	20
$[A^-]$ (M)	$10,0 \cdot 10^{-2}$	$8,91 \cdot 10^{-2}$	$7,96 \cdot 10^{-2}$	$7,07 \cdot 10^{-2}$	$6,30 \cdot 10^{-2}$	$5,61 \cdot 10^{-2}$

b.- $pH=7,4$ denean sasi-konstantearen balioa $2,57 \cdot 10^{-7}$ (unitateak a-atalekoak) da. Abiadura-ekuazioa determinatu.

Planteamendua:

- Erreakzioak bi errektibo ditu, beraz bien eragina banatzeko baten eragina baztertu behar dugu. Ariketan azaltzen den bezala, bi esperimentuak egiten dira zeinetan errektibo baten kontzentrazioa $[H^+]$ hain zuzen, konstante mantentzen den. Era horretan abiadura aldatuko da $[A^-]$ aldatzean.
- $[A^-]$ -ren aldaketa denborarekiko aztertuz (taulako balioak) eta ekuazio integratuaren metodoa erabiliz A⁻-ren ordena eta pseudokonstantearen balioak determina daitezke.
- Datu horiekin eta 2. esperimentuan lortutako emaitzekin H^+ -ren ordena eta k-ren balioak lortuko ditugu.

Prozeduraren azalpena:

Bi esperimentuetan pH -a konstantea da $\rightarrow [H^+] = k_{te}$

$[H^+]_1 = 4,5 \cdot 10^{-2}$ M = $k_{te} \rightarrow v = k'_1 \cdot [A^-]^a$ non $k'_1 = k \cdot ([H^+]_1)^b = k \cdot (4,5 \cdot 10^{-2})^b$ ekuazio integratua erabiliz, a eta k'_1 lortuko ditugu.

Ondoren bigarren esperimenduaren k-ren balioarekin alderatuz :

$[H^+]_2 = 10^{-7,4}$ M = $k_{te} \rightarrow v = k'_2 \cdot [A^-]^a$ non $k'_2 = k \cdot ([H^+]_2)^b = 2,57 \cdot 10^{-7} = k \cdot (10^{-7,4})^b$ b eta k lortuko ditugu

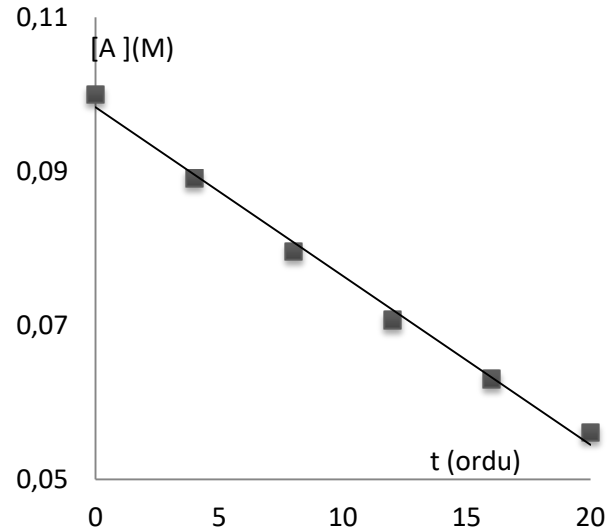


5 Adibidea

Garapena: a-ren eta k'_1 -ren determinazioa: $v=k'_1 \cdot [A]^a \rightarrow$ Ekuazio integratua

Demagun $a=0$ (A^- -arekiko zero ordenakoa):

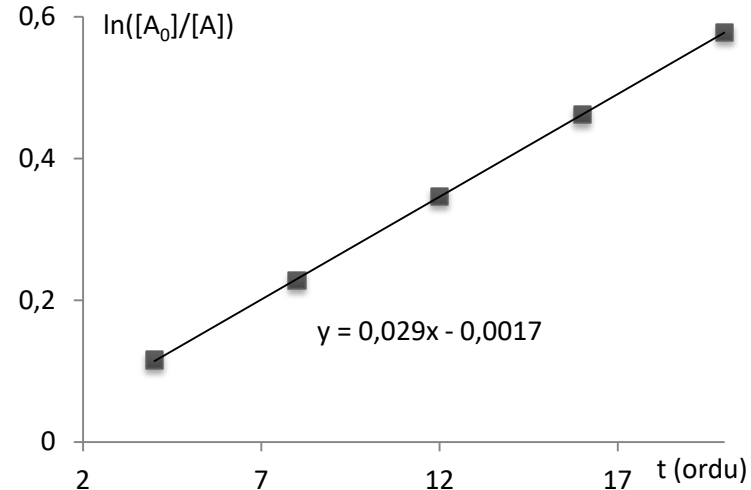
$$[A^-] = [A^-]_0 - k'_1 t$$



ez da zuzena: a ez da 0

Demagun $a=1$ (A^- -arekiko lehen ordenakoa):

$\ln \frac{[A^-]_0}{[A^-]}$	t (ordu)	0	4	8	12	16	20
$\ln \frac{[A^-]_0}{[A^-]}$		0	0,115	0,228	0,347	0,462	0,578



zuzena: $a=1$; $k'_1=0,029$ ordu $^{-1}$

5 Adibidea

- Bi esperimentuak konbinatuz:

$$[H^+]_1 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \rightarrow 0,029 = k \cdot (4,5 \cdot 10^{-2})^b$$

$$[H^+]_2 = 10^{-7,4} \text{ M} \rightarrow 2,57 \cdot 10^{-7} = k \cdot (10^{-7,4})^b$$

$$\frac{0,029}{2,57 \cdot 10^{-7}} = \frac{k \cdot 0,045^b}{k \cdot (3,98 \cdot 10^{-7})^b}$$

$$1,13 \cdot 10^5 = (1,13 \cdot 10^5)^b \rightarrow b = 1$$

- Ordezkatuz:

$$0,029 = k \cdot (4,5 \cdot 10^{-2}) \rightarrow k = 0,64 \text{ M}^{-1} \cdot \text{ordu}^{-1}$$

$$2,57 \cdot 10^{-7} = k \cdot (10^{-7,4}) \rightarrow k = 0,64 \text{ M}^{-1} \cdot \text{ordu}^{-1}$$

Abiadura-ekuazioa:

$$v = 0,64 \text{ M}^{-1} \cdot \text{ordu}^{-1} \cdot [A^-] \cdot [H^+]$$

5. TENPERATURAREN ERAGINA

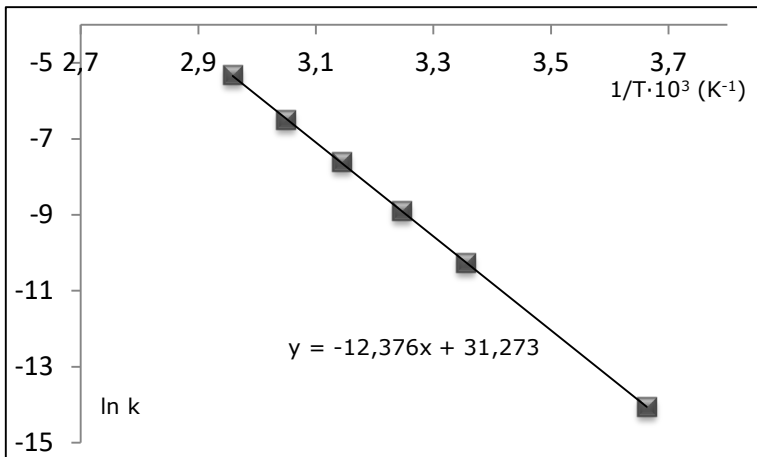
6 Adibidea: Konposatu baten deskonposizioa temperatura desberdinetan aztertu da, eta neurtu diren abiadura-konstantearen balioak hauek dira:

T (°C)	65	55	45	35	25	0
$k \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	487	150	49,8	13,5	3,46	0,0787

Determinatu erreakzioaren aktibazio-energia eta maiztasun-faktorea.

Arrhenius-en ekuaziotik: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

$1/T \cdot 10^3 \text{ (K}^{-1}\text{)}$	2,96	3,05	3,14	3,25	3,36	3,66
$\ln k$	-5,32	-6,50	-7,60	-8,91	-10,27	-14,06



$$-12,376 = -\frac{E_a}{R} \quad E_a = 12,376 \cdot R$$

$$E_a = 0,103 \text{ kJ/mol}$$

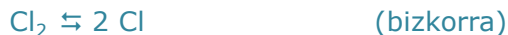
$$31,273 = \ln A$$

$$A = 3,82 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

6. ERREAKZIO-MEKANISMOAK. ERREAKZIO KONPLEXUAK

7 Adibidea: Erreakzio honetarako $\text{CHCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ $v_{\text{esp}} = k_{\text{esp}} [\text{CHCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2}$ mekanismo hau proposatu da.

Begira ea mekanismo posiblea izan daiteke:



Pauso guztien konbinaketa $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ erreakzio globala, Cl eta CCl_3 : bitarteko espezieak

Pauso motelaren aurretik dauden erreakzio bizkorrak orekan egongo dira



$v \approx v_2 = k_2 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3]$ Cl tarteko espeziea ordezkatu behar da

1 pausoa orekan: $v_1 = v_{-1} \rightarrow k_1 [\text{Cl}_2] = k_{-1} [\text{Cl}]^2$ $[\text{Cl}] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$

Ordezkatuz: $v = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3]$

$$v_{\text{mek}} = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3] = v_{\text{esp}}$$

mekanismoa egokia izan daiteke



7 Adibidea

Erreakzioaren aktibazio-energia:

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} \quad k = A e^{-E_a/RT}$$

$$A e^{-E_a/RT} = A_2 e^{-E_{a2}/RT} \cdot (A_1 e^{-E_{a1}/RT})^{1/2} \cdot (A_{-1} e^{-E_{a-1}/RT})^{-1/2}$$

aktibazio-energia:

$$E_a = E_{a2} + \frac{E_{a1}}{2} - \frac{E_{a-1}}{2}$$