

I- ZINETIKA KIMIKOA

HASIERAKO ABIADURA

1. Demagun $2A(g) + B(g) \rightarrow 2C(g)$ erreakzioaren azterketa zinetikoa, $65,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan eginez ondoko emaitzak lortzen direla:

$[A]_0 \cdot 10^2 / \text{M}$	1,25	1,25	1,50	2,10	2,30	2,30	2,50
$[B]_0 \cdot 10^2 / \text{M}$	2,55	5,10	2,55	2,55	2,55	3,10	2,55
$v_0 \cdot 10^5 / \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	2,27	4,54	3,27	6,41	7,69	9,35	9,08

Determinatu erreakzioaren abiadura ontzi batean $65,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan eta $5,4\text{ atm}$ -tan A eta B-ren nahaste ekimolekularra dagoenean.

Emaitza: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$; $k = 5,7\text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $v = 5,23 \cdot 10^{-3}\text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

PLANTEAMENDUA



Erreakzio baten abiadura determinatzeko abiadura-ekuazioa ezagutu behar da. Ekuazioa lortzeko daude metodoetatik hemen hasierako abiaduraren metodoa erabiliko da: erreaktiboaren hasierako kontzentrazioa aldatuz, hasierako abiaduraren neurketa. $v_0 = k \cdot [A]_0^a \cdot [B]_0^b$

Erreaktibo bat baino gehiago daudenez eta bi erreaktiboaren kontzentrazioaren eragina batera ezin da ikasi. Hori dela eta bi erreaktiboetatik baten eragina baztertu behar da eta bestearen eragina neurtuz. Ondoren aldrebes aritu eta bukatzean erreakzioa osotasunean laburbildu.

PROZEDURA

Erreaktibo baten eragina baztertzeko bere hasierako kontzentrazioa konstante mantentzen da hasierako-abiaduraren balioa alda ez dadin. Bestearen kontzentrazioa aldatzen da eta hasierako abiaduraren balioa aztertzen da. Era horretan bigarren erreaktiboaren ordena partziala determinatu daiteke.

Ondoren aldrebes jokatuz, lehenengo erreaktiboaren ordena ere determinatuko da eta biak konbinatuz, erreakzioaren abiadura-konstantea.

EBAZPENA

- Adibidez $[A]_0$ balio konstantearekin bi aukera ditugu:

$[A]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}\text{ M}$		$[A]_0 = 2,3 \cdot 10^{-2}\text{ M}$			
$[B]_0 \cdot 10^2 / \text{M}$	2,55	5,10	$[B]_0 \cdot 10^2 / \text{M}$	2,55	3,10
$v_0 \cdot 10^5 / \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	2,27	4,54	$v_0 \cdot 10^5 / \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	7,69	9,35

Kasu bakoitzean bi balio besterik ez direnez analitikoki aztertuko dugu:

$$v_0 = k \cdot [A]_0^a \cdot [B]_0^b \quad v_0 = k' \cdot [B]_0^b \quad \text{non } k' = k \cdot [A]_0^a$$

$[A]_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ M baliorako

$$\left. \begin{aligned} 2,27 \cdot 10^{-5} &= k' \cdot (2,55 \cdot 10^{-2})^b \\ 4,54 \cdot 10^{-5} &= k' \cdot (5,10 \cdot 10^{-2})^b \end{aligned} \right\} \frac{2,27 \cdot 10^{-5}}{4,54 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{2,55 \cdot 10^{-2}}{5,10 \cdot 10^{-2}} \right)^b \quad 0,5 = 0,5^b \quad b = 1$$

$[A]_0 = 2,30 \cdot 10^{-2}$ M baliorako

$$\left. \begin{aligned} 7,69 \cdot 10^{-5} &= k' \cdot (2,55 \cdot 10^{-2})^b \\ 9,35 \cdot 10^{-5} &= k' \cdot (3,10 \cdot 10^{-2})^b \end{aligned} \right\} \frac{7,69 \cdot 10^{-5}}{9,35 \cdot 10^{-5}} = \left(\frac{2,55 \cdot 10^{-2}}{3,10 \cdot 10^{-2}} \right)^b \quad 0,82 = 0,82^b \quad b = 1$$

B-ren ordena 1 da

- Orain $[B]_0$ balioa konstante mantenduz $[B]_0 = 2,55 \cdot 10^{-2}$ M:

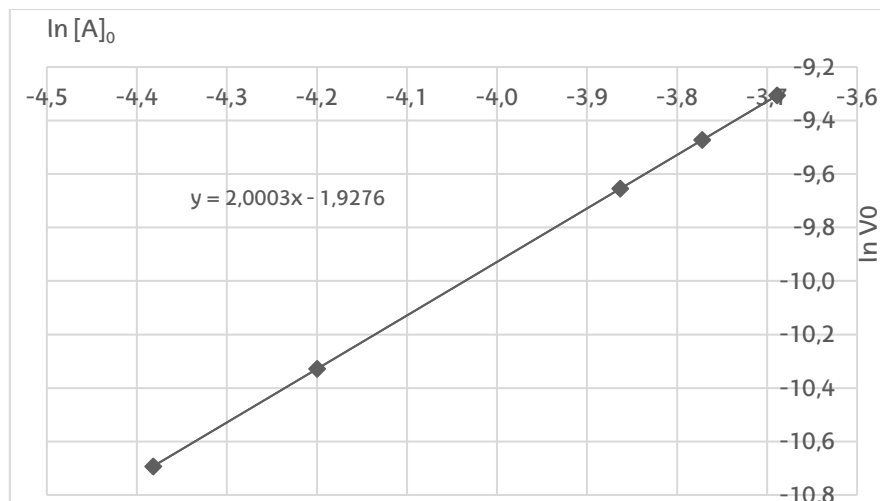
$[A]_0 \cdot 10^2 / \text{M}$	1,25	1,5	2,1	2,3	2,5
$v_0 \cdot 10^5 / \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$	2,27	3,27	6,41	7,69	9,08

Balio bi baino gehiago direnez grafikoki eragingo dugu:

$$v_0 = k \cdot [A]_0^a \cdot [B]_0^b \quad v_0 = k'' \cdot [A]_0^a \quad \text{non } k'' = k \cdot [B]_0^b$$

$\ln v_0 = \ln k'' + a \cdot \ln [A]_0$ \ln -ak kalkulatu eta errepresentatu:

$\ln [A]_0$	-4,382	-4,200	-3,863	-3,772	-3,689
$\ln v_0$	-10,693	-10,328	-9,655	-9,473	-9,307



Zuzenaren malda $a = 2,00$ A erreaktiboaren ordena

Zuzenaren ordenatua $\ln k'' = -1,9276$ $k'' = 0,145 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k'' = k \cdot [B]_0$ $0,145 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ $k = 5,71 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Beraz, erreakzioaren abiadura-ekuazioa: $v = 5,71 \text{ M}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot[\text{A}]^2\cdot[\text{B}]$

Abiaduraren balioa

[A] eta [B] nahaste ekimolekularra $n_A=n_B$ eta $P_t=5,4 \text{ atm}$

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T = (n_A + n_B) \cdot R \cdot T \quad [A] = [B] = \frac{n_A}{V} = \frac{1}{2} \cdot \frac{P_t}{R \cdot T}$$

$$[A] = [B] = \frac{1}{2} \cdot \frac{5,4 \text{ atm}}{0,082 \cdot (273 + 65,5)} = 0,097 \text{ M}$$

Beraz: $v = 5,71 \text{ M}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot(0,097)^2\cdot(0,097)$

$$v = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$$

2. U eta X konposatuek ur-disoluzioan era honetan erreakzionatzen dute:



Erreakzio honen ikerketa zinetikoa 85,5°C-tan eginez ondoko datuak lortu dira:

$[U]_0 \cdot 10^2$ (M)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0
$[X]_0$ (M)	0,78	0,61	0,47	0,37	0,22	0,22
$v_0 \cdot 10^4$ (M·s ⁻¹)	16,4	10,0	5,96	3,70	1,31	0,78

Determinatu:

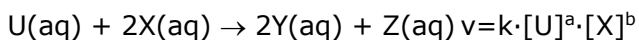
a.- Erreakzioaren abiadura-legea eta abiadura-konstantea.

b.- Zein izango den erreakzioaren abiadura 85,5°C-tan U konposatuaren 5,0·10⁻² M den 300 cm³-ko disoluzio bat %85,5 purutasuna duen X konposatuaren 13,5 g, 500 cm³-ko ur-disoluzio batekin nahasten denean.

Datuak: X-ren masa molar hipotetikoa = 43,5 g·mol⁻¹

Emaitza: a.- $v = k \cdot [X]^2 \cdot [U]$; $k = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ b.- $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

PLANTEAMENDUA



Erreakzio baten abiadura determinatzeko abiadura-ekuazioa ezagutu behar da. Ekuazioa lortzeko daude metodoetatik hemen hasierako abiaduraren metodoa erabiliko da: erreaktiboen hasierako kontzentrazioa aldatuz, hasierako abiaduraren neurketa. $v_0 = k \cdot [U]_0^a \cdot [X]_0^b$

Erreaktibo bat baino gehiago daudenez eta bi erreaktiboen kontzentrazioaren eragina batera ezin da ikasi. Hori dela eta bi erreaktiboetatik baten eragina baztertu behar da eta bestearen eragina neurtuz. Ondoren aldrebes aritu eta bukatzean erreakzioa osotasunean laburbildu.

PROZEDURA

Erreaktibo baten eragina baztertzeko bere hasierako kontzentrazioa konstante mantentzen da hasierako-abiaduraren balioa alda ez dadin. Bestearen kontzentrazioa aldatzen da eta hasierako abiaduraren balioa aztertzen da. Era horretan bigarren erreaktiboaren ordena partziala determina daiteke.

Ondoren aldrebes jokatuz, lehenengo erreaktiboren ordena ere determinatuko da eta biak konbinatuz, erreakzioaren abiadura-konstantea.

EBAZPENA

a.- $v = k \cdot [U]^a \cdot [X]^b$

- $[X]_0$ balio konstantea Bi esperimentu daude X-ren hasierako kontzentrazioa berdinarekin

$[X]_0 = 0,22 \text{ M}$	$[U]_0 \cdot 10^2$ (M)	5,0	3,0
	$v_0 \cdot 10^4$ (M·s ⁻¹)	1,31	0,78

bi balio besterik ez direnez analitikoki aztertuko ditugu:

$$v_0 = k \cdot [U]_0^a \cdot [X]_0^b \qquad v_0 = k' \cdot [U]_0^a \quad \text{non } k' = k \cdot [X]_0^b$$

- $[X]_0 = 0,22 \text{ M}$ baliorako

$$\left. \begin{aligned} 1,31 \cdot 10^{-4} &= k' \cdot (5,0 \cdot 10^{-2})^a \\ 0,78 \cdot 10^{-4} &= k' \cdot (3,0 \cdot 10^{-2})^a \end{aligned} \right\} \frac{1,31 \cdot 10^{-4}}{0,78 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{3,0 \cdot 10^{-2}} \right)^a$$

$$1,68 = (1,67)^a \quad a=1$$

U-ren ordena 1 da

- Orain $[U]_0$ balioa konstante mantenduz $[U]_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$:

$[X]_0 \text{ (M)}$	0,78	0,61	0,47	0,37	0,22
$v_0 \cdot 10^4 \text{ (M} \cdot \text{s}^{-1})$	16,4	10,0	5,96	3,70	1,31

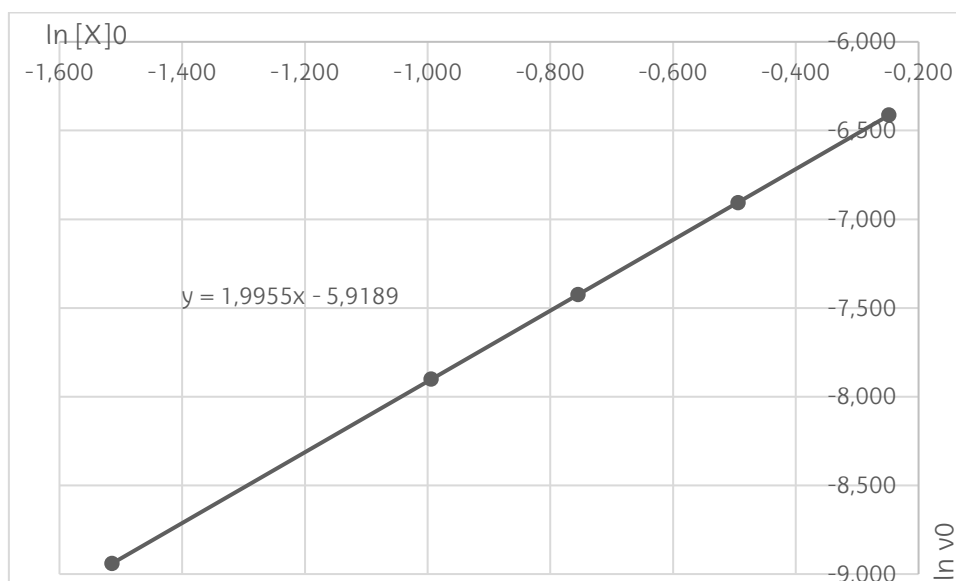
Balio bi baino gehiago direnez grafikoki eragingo dugu:

$$v_0 = k \cdot [U]_0 \cdot [X]_0^b \qquad v_0 = k'' \cdot [X]_0^b \quad \text{non } k'' = k \cdot [U]_0$$

$$\ln v_0 = \ln k'' + b \cdot \ln [X]_0$$

\ln -ak kalkulatu eta errepresentatu:

$\ln [X]_0$	-0,248	-0,494	-0,755	-0,994	-1,514
$\ln v_0$	-6,413	-6,908	-7,425	-7,902	-8,940



Zuzenaren malda $b=2,00$ X erreaktiboaren ordena

Abiadura-konstante

Aurreko irudian zuzenaren ordenatua $\ln k'$ da.

$$\ln k' = -5,92 \quad k' = 2,69 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k' = k \cdot [U]_0 \quad 2,69 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad k = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Beraz, erreakzioaren abiadura-ekuazioa: **$v = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [U] \cdot [X]^2$**

b.- Abiaduraren balioa

$$v = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [X]^2 \cdot [U]$$

$$[X]_0 = 13,5 \text{ g} \cdot \frac{85,5}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{43,5 \text{ g}} \cdot \frac{1}{(0,5 + 0,3) \text{ L}} = 0,531 \text{ M}$$

$$[U]_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,3 \text{ L} \cdot \frac{1}{(0,5 + 0,3) \text{ L}} = 1,875 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Beraz: } v_0 = 5,38 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot (0,531)^2 \cdot (1,875 \cdot 10^{-2})$$

$$\mathbf{v = 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}$$

EKUAZIO INTEGRATUA

3. 0.448 mol nitrogeno dioxido gasa, 10 L-ko ontzi batean sartzen dira eta 603 K-etara berotzen da. Baldintza hauetan nitrogeno monoxidoan eta oxigenoan deskonposatzen da, bigarren ordenako zinetika jarraituz. $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Denboraren funtzioz, sistemaren presio totalaren balioak hauek dira:

t (s)	10	18	26	40	50
P (atm)	2,50	2,64	2,74	2,86	2,92

- a.- Kalkulatu deskonposizio-erreakzioaren abiadura-konstantea eta abiadura-legea.
b.- Ontziak jasan dezake presio maximoa 3 atm bada, noiz bukatu erasi behar da erreakzioa?

Emaitza: a. $0,388 \text{ M}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; b. 70 s

PLANTEAMENDUA

Erreakzioaren abiadura-lege determinatzeko ekuazio integratua metodo bat da, non denboran zehar balioa aldatzen duen propietate bat neurtzen den. Ariketa honetan erreakzioko ontziaren presioa neurtzen da denbora pasa ahala.

Ekuazio integratua lortzeko abiaduraren definizioa eta abiadura legea konbinatuz eta integratuz lortzen da. Ekuazio integratuaren formula matematikoa erreakzioaren ordenarekin aldatzen da. Erreakzio honen ordena 2 denez, bigarren ordenako ekuazio integratua erabiliko dugu eta datu esperimentalak ordezkaturik, abiadura-konstante determinatzeko kapazak izango gara.

Datu esperimental batzuk izanez gero ekuazio integratua irudikatu behar dugu eta irudikapenetik bai ordena eta abiadura-konstantea ere determinatzen dira. Abiadura-ekuazioa ezagutuz, edozein momentuko egoera kalkula daiteke.

PROZEDURA

Erreakziorako abiadura-ekuazioa eta abiaduraren definizioak idatzi eta konbinatuko ditugu ekuazio integratua. Ekuazio integratua irudikatzeko errektiboaren kontzentrazioa ezagutu behar dugu. Ariketaren enuntziatuan ez da agertzen, baina bai kontzentrazioarekin erlaziona daiteke beste propietate baten balioak agertzen dira, presiokoak. Beraz presiotik errektiboaren kontzentrazioa kalkulatu behar dugu.

EBAZPENA



Erreakzioan abiaduraren definizioa eta abiadura-ekuazioa jarriko dugu

- a.- Abiaduraren definizioa eta abiadura-ekuazioa

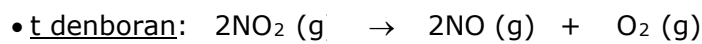
$$\left. \begin{aligned} v &= -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \\ v &= k \cdot [\text{NO}_2]^2 \end{aligned} \right\} \text{Ekuazio integratua} \quad \frac{1}{[\text{NO}_2]} = \frac{1}{[\text{NO}_2]_0} + 2 \cdot k \cdot t$$

k lortzeko $1/[\text{NO}_2]$ vs t irudikatuko dugu eta lortzen den zuzenaren malda $2k$ izango da.

$[\text{NO}_2]$ behar dugu, baina datuetan ontziko presioa agertzen da. Haien erlazioa lortu behar dugu:

• **Hasieran:** $[\text{NO}_2]_0 = \frac{0,448 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 4,48 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$$P_0 = [\text{NO}_2]_0 RT = 4,48 \cdot 10^{-2} \text{ M} \cdot 0,082 \cdot 603 = 2,215 \text{ atm}$$



t=0	P_0	-	-
t	$P_0 - 2P$	$2P$	P

$$P_{\text{tot}} = P_0 - 2P + 2P + P = P_0 + P$$

$$P = P_{\text{tot}} - P_0$$

$$P_{\text{NO}_2} = P_0 - 2(P_{\text{tot}} - P_0) = 3P_0 - 2P_{\text{tot}}$$

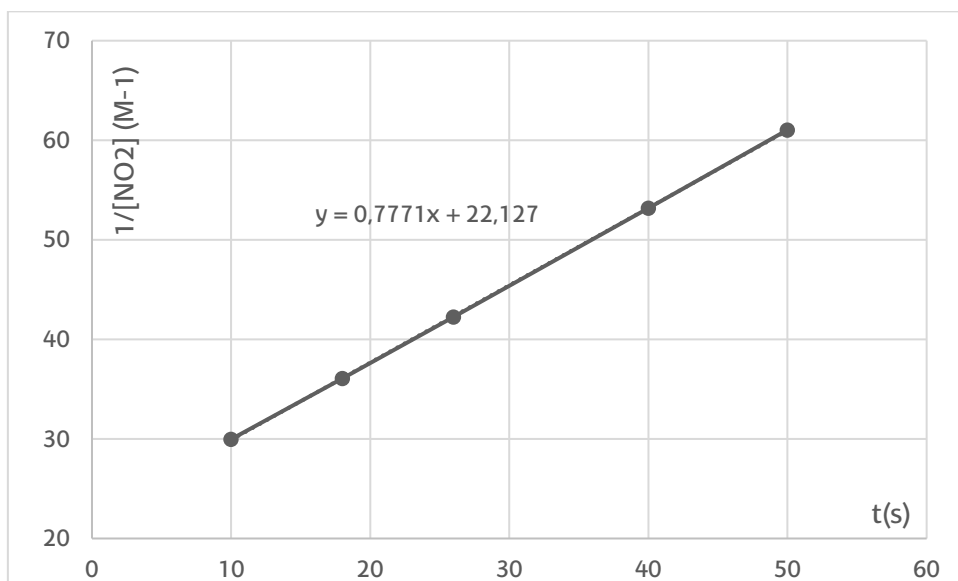
Presioa eta kontzentrazioa erlazionatuz:

$$\frac{1}{[\text{NO}_2]} = \frac{RT}{P_{\text{NO}_2}} = \frac{RT}{3P_0 - 2P_{\text{tot}}}$$

$$\frac{1}{[\text{NO}_2]} = \frac{0,082 \cdot 603}{3 \cdot 2,215 - 2P_{\text{tot}}} = \frac{49,446}{6,645 - 2P_{\text{tot}}}$$

Denbora bakoitzerako aurreko adierazpena erabiliz $1/[\text{NO}_2]$ kalkulatu dugu eta grafika irudikatu:

t (s)	10	18	26	40	50
$1/[\text{NO}_2] (\text{M}^{-1})$	29,97	36,09	42,26	53,17	61,04



Zuzenaren malda = $2k$ $0,7771 = 2k$ $k = 0,388 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Zuzenaren ordenatua = $1/[\text{NO}_2]_0 = 22,127$ $[\text{NO}_2]_0 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ lehen lortu dugun lez

Beraz: **$v = 0,388 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \cdot [\text{NO}_2]^2$**

- b.-** P maximoa 3 atm denez, kalkulatu behar dugu presio total horri dagokion $1/[\text{NO}_2]$ eta ondoren, ekuazio integratuarekin, denbora.

$P_{\text{tot}} = 3 \text{ atm}$

$$\frac{1}{[\text{NO}_2]} = \frac{49,446}{6,645 - 2 \cdot 3} = 76,66 \text{ M}^{-1}$$

$$76,66 = 22,127 + 0,7771 \cdot t$$

$$t = 70\text{s}$$

Erreakzioa hasi denetik gehienez jota 69 s-tan erreakzioa gelditu behar dugu

4. $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ erreakzioa pHa 4,00ren eta 6,00ren artean egiten denean abiadurak ez du $[\text{H}^+]$ -ren menpekotasunik.

Esperimentu bat pH=5,30 izanik eta $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ($[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0=0,15 \text{ M}$) soberan erabiliz egiten denean, zinetika jarraitzen da ur oxigenatua balorazioaren bidez: $10,0 \text{ cm}^3$ -ko laginak potasio permanganato $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ -rekin baloratzen dira.



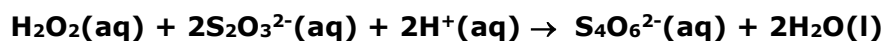
Denbora desberdinetan gastatu den potasio permanganatoaren disoluzioaren bolumena ondoko taulan adierazten da:

t (min)	0	5	11	18	24	30
V (cm^3)	12,6	8,1	4,8	2,6	1,5	0,9

Gainera, pH=5,30-tan mantenduz eta H_2O_2 soberan erabiliz $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ren kontzentrazioa erdira murrizteko behar den denbora ez du menpekotasunik $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ren hasierako kontzentrazioarekin. Determinatu:

- a.- Erreakzioaren abiadura-ekuazioa eta abiadura-konstantea.
 b.- Erreakzionatu gabe geratzen den % H_2O_2 , 42 minutu pasa ondoren.

Emaitza: a.- $v=k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ $k=0,588 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ b.- %2,5



PLANTEAMENDUA

Hiru errektiboren erreakzioaren abiadura errektibo guztien kontzentrazioen menpe dago eta eragin horiek batera kuantifikatzeko ezinezkoa da; errektibo bakar baten eragina determina dezakegu. Hori dela eta beste errektiboaren eragina nulua izateko isolamendu metodoa erabil daiteke. Metodo honen bidez errektibo baten kontzentrazioa konstante mantentzen da bestearen kontzentrazioarekin alderatuz asko altuagoa delako (horrela erreakzionatzen duen kantitatea totalarekiko arbuigarria da) eta kantitate txikian dagoen errektiboaren eragina bakarrik islatzen da abiaduraren balioan. Ondoren, aldrebes aritu daiteke beste errektiboaren eragina neurtzeko.

Ordenak eta abiadura-konstantea determinatzeko hasierako abiaduraren metodo edo ekuazio integratuaren metodoa erabil daiteke. Ariketa honetan denbora pasa ahala erreakzioaren laginak baloratzen dira eta baloratzailaren bolumenaren balioak neurtzen direnez, ekuazio integratua erabiliko da.

PROZEDURA

Enuntziatuan pH-tarte batean $[\text{H}^+]$ ez du eraginik aipatzen da; esperimentu guztiak pH tarte horretan gertatzen direnez, guk tarte horretarako abiadura-ekuazioa lortuko dugu. Beraz abiadura-ekuazioan ez dugu $[\text{H}^+]$ aipatuko.

Ondoren, tiosulfato konstante mantenduz gertatzen den esperimentuaren informazioa erabiliz ur-oxigetuen ordena ondorioztatu daiteke.

Ur oxigenatuaren ordena jakinda, ondorengo datuekin tiosulfatoaren ordena eta ekuazio integratua lortu behar dugu abiadura-konstantea determinatzeko.

Datu horiekin abiadura-ekuazioa lortzen da eta horrekin edozein momentuko egoera kuantifika daiteke (b atala).

EBAZPENA

a.- Abiadura-ekuazioa

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^a \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^b \cdot [\text{H}^+]^c$$

pH=4,00 – 6,00 tartean $c=0$. Gure esperimentuan pH=5,30, beraz **$c=0$** :

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^a \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^b$$

Gainera $t_{1/2} \neq f([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])$ Honek esan nahi du, tiosulfatoaren ordena 1 dela **$b=1$**

Abiadura ekuazioa:

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^a \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$

Gure esperimentuan $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0=0,15$ M eta soberan dagoenez konstantetzat joko dugu:

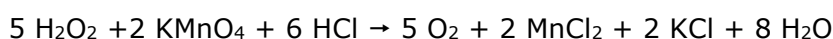
$$v = k' \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^a \quad \text{non } k' = k \cdot 0,15$$

Zinetika jarraitzen da denborarekiko kontzentrazioa determinatuz, beraz ekuazio integratua erabili behar dugu. Horretarako abiaduraren definizioa eta abiadura-ekuazioa konbinatu eta integratuko dugu:

$$\left. \begin{array}{l} v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \\ v = k' \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^a \end{array} \right\} \text{ Ekuazio integratua a-ren balioaren arabera}$$

- **$a=0$ bada** : Ekuazio integratuaren adierazpena $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - k' \cdot t$ eta betetzen bada $[\text{H}_2\text{O}_2]$ vs t irudikatzean lerro zuzena lortuko da.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ gastatutako baloratzaila bolumenetik kalkulatu dugu:



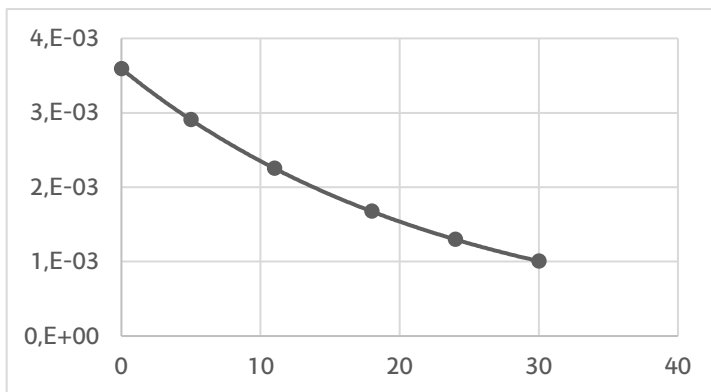
$$n(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \cdot V = 1, 14 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot V(\text{cm}^3) \cdot 10^{-3} = 1,14 \cdot 10^{-6} \cdot V$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5/2 \cdot n(\text{KMnO}_4) = 5/2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-6} \cdot V$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5/2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-6} \cdot V}{10 \cdot 10^{-3}} = 2,85 \cdot 10^{-4} \cdot V$$

Adierazpen honekin, denbora bakoitzeko ur oxigenatuaren kontzentrazioa kalkulatu dugu eta irudikatuko dugu denboraren aurrean:

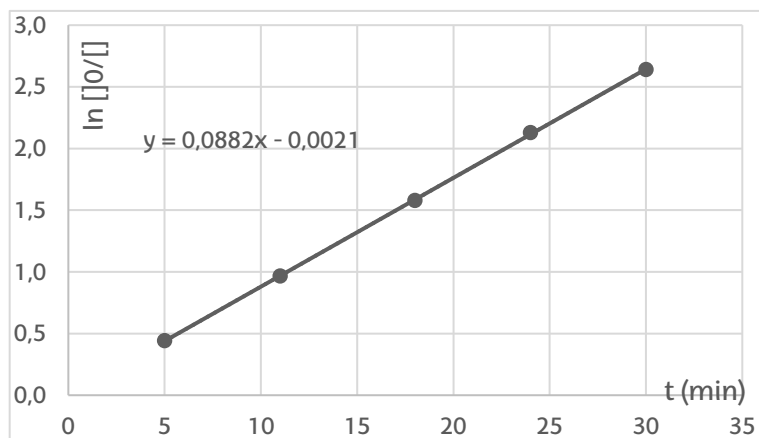
t (min)	0	5	11	18	24	30
$[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^3$ (M)	3,59	2,31	1,37	0,74	0,43	0,26



Ez da lortzen lerro zuzena; a ez da 0

- a=1 bada: $\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k' \cdot t$ In vs t irudikatuz lerro zuzena lortzen da

t (min)	5	11	18	24	30
$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]$	0,442	0,965	1,578	2,128	2,639



Zuzena lortzen da: a=1

malda=k'

$$k' = 8,82 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k' = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$$

$$k = \frac{8,85 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}}{0,15 \text{ M}} = 0,588 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Abiadura-ekuazioa: $v = 0,588 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$

b.- Geratzen dena 42,0 min-tan

Ekuazio integratua erabiliz:

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 8,82 \cdot 10^{-2} \cdot t$$

$$\ln \frac{3,59 \cdot 10^{-3}}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = 8,82 \cdot 10^{-2} \cdot 42$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{8,8 \cdot 10^{-5}}{3,59 \cdot 10^{-3}} \times 100 = 2,5$$

TENPERATURAREN ERAGINA

5. Etanoa, tenperatura altuetan, etilenotan eta hidrogenotan deskonposatzen da. Lortutako abiadura-konstanteen balioak tenperatura desberdinetan hauek dira:

T (°C)	550	575	600	625	650
$k \cdot 10^5 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	2,50	9,61	35,3	117	348

Determinatu:

- a.- Erreakzioaren abiadura-konstantea 610°C-tan.
- b.- Behar den denbora, 630 °C-tan etanoaren %60,0a deskonposatzeko.
- c.- Etanoaren erdi bizitza 570 °C-tan

Emaitza: a.- $5,63 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ b.- 10,6 min c.- 2,58 ordu

PLANTEAMENDUA

Erreakzio-abiadura tenperaturarekin aldatzen da eta menpekotasun hori erreakzioaren aktibazio-energiak mugatzen du. Menpekotasuna kuantifikatzeko Arrheniusen ekuazioa dugu.

Erreakzioaren edozein momentuko egoera kalkulatzeko, abiadura ekuazio integratua erabili behar da. Ekuazio hau aldatzen da segun zein den erreakzioaren ordena. Ariketa honetan ez du aipatzen zein den ordena, baina abiadura-konstante unitateetatik ondoriozta daiteke.

PROZEDURA

Arrheniusen ekuazio erabiliz erreakzioaren aktibazio-energia grafikoki kalkula dezakegu. Datu horrekin, edozein tenperaturatako konstante determina daiteke eta dagokion abiadura-ekuazio integratuarekin erreaktiboaren kontzentrazioa denbora batean.

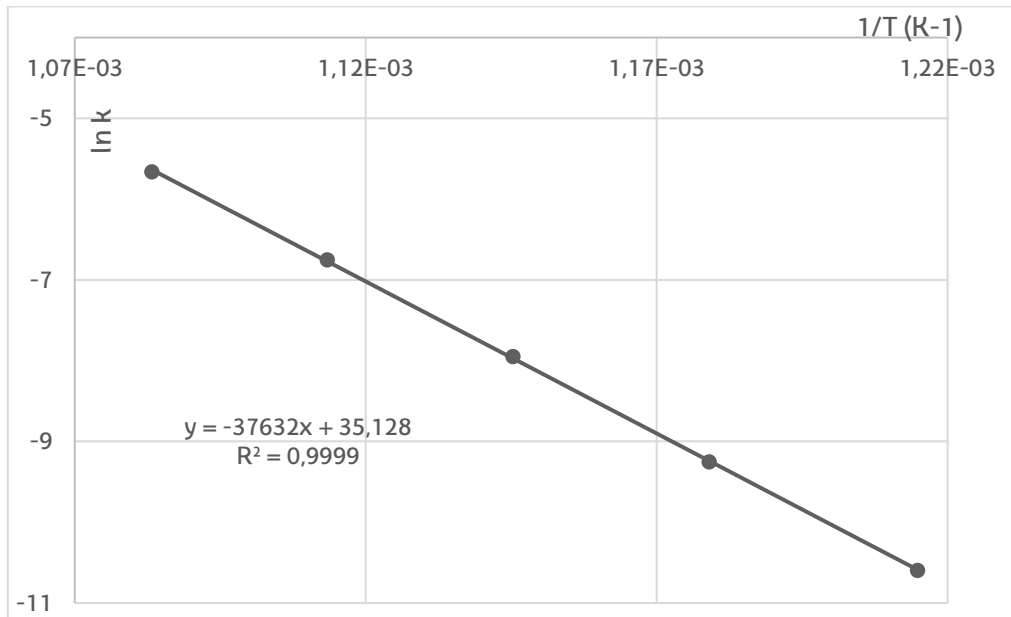
EBAZPENA

- a.- Erreakzioaren abiadura-konstante beste tenperatura batean determinatzeko, erreakzioaren aktibazio energia behar dugu. Kalkulatzeko taulan agertzen diren k-ren balioak tenperatura desberdinetarako eta Arrhenius-en ekuazioa erabiliko da:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{eta logaritmo eratan} \quad \ln k = \ln A - E_a/RT$$

ln k vs 1/T irudikatuz, lortzen den lerro zuzenaren malda $-E_a/R$ da eta jatorrizko ordenatua ln A

1/T (K ⁻¹)	1,21E-03	1,18E-03	1,15E-03	1,11E-03	1,08E-03
ln k	-10,597	-9,250	-7,949	-6,751	-5,661



$$\text{Malda} = -E_a/R \quad -37.632 = -E_a/R \quad E_a = 313 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 610 \text{ }^\circ\text{C} = 883,15\text{K} \quad \ln k = 35,128 - 37.632 \cdot \frac{1}{883,15} \quad \mathbf{k(610 \text{ }^\circ\text{C}) = 5,625 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

- b.-** 630 °C-tan behar den denbora %60 deskonposatzeko kalkulatu ahal izateko, alde batetik konstantea tenperatura horretan eta beste aldetik ekuazio integratua. Lehenengoa kalkulatzeko a ataleko emaitza erabiliko dugu. Ekuazio integratua ordenarekin aldatzen da; kasu honetan, konstantearen unitateak s^{-1} direnez, lehen ordenako erreakzioa da.

$$T = 630 \text{ }^\circ\text{C} = 903,15\text{K} \quad \ln k = 35,128 - 37.632 \cdot \frac{1}{903,15} \quad \mathbf{k(630 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,445 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

Lehen ordenako ekuazio integratua

$$\ln \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_3]_0}{[\text{CH}_3\text{CH}_3]} = k \cdot t$$

$$\ln \frac{100}{100 - 60} = 1,445 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad \mathbf{t = 634 \text{ s}}$$

- c.-** Lehen ordenako erreakzio batetat $t_{1/2} = \ln 2/k$ beraz k kalkulatu dugu lehenengoz eta ondoren bizitza denbora.

$$T = 570 \text{ }^\circ\text{C} = 843,15\text{K} \quad \ln k = 35,128 - 37.632 \cdot \frac{1}{843,15} \quad \mathbf{k(570 \text{ }^\circ\text{C}) = 7,45 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}$$

$$\mathbf{t_{1/2} = 9304 \text{ s} = 155 \text{ min} = 2,58 \text{ ordu}}$$

6. 35,0 °C-tan dinitrogeno pentaóxidoa 20,0 minututan %15,8an deskonposatzen da, eta 50 minututan, %35,0ean.

Determinatu:

- a.- Deskonposaketaren ordena eta abiadura-konstantea.
 b.- Erreakzioaren aktibazio energia eta maiztasun faktorea 45,0 °C-tan, 3,69 aldiz bizkorrago deskonposatzen dela jakinik.

Emaitza: a.- 1; $k=8,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ b.- $E_a=106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A=8 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}$

PLANTEAMENDUA

Erreakzioaren kantitateak eta denbora erlazionatzeko, abiadura ekuazio integratua erabili behar da. Ekuazio hau aldatzen da segun zein den erreakzioaren ordena. Ordena eskatzen denez, ekuazio integratu desberdinak erabiliko dira betetzen dena determinatzeko.

Erreakzio-abiadura tenperaturarekin aldatzen da eta menpekotasun hori erreakzioaren aktibazio-energiak mugatzen du. Menpekotasuna kuantifikatzeko Arrheniusen ekuazioa dugu.

PROZEDURA

Deskonposatzen den kantitatearekin denbora desberdinetan, zein ekuazio integratu betetzen den atera daiteke. Ondoren Arrheniusen ekuazio erabiliz bi tenperaturarako, erreakzioaren aktibazio-energia eta maiztasun faktorea determina daitezke.

EBAZPENA **$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Produktuak}$**

- a.- Bi denboratan deskonposatzen dena ezagutzen dugunez, ekuazio integratua erabili behar da (abiadura definizioa eta abiadura-ekuazioa batera erabiliz).

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^a$$

a=0 bada $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 - [\text{N}_2\text{O}_5] = k \cdot t$

$$100 - (100 - 15,8) = k \cdot 20 \quad k = 0,79 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$100 - (100 - 35) = k \cdot 50 \quad k = 0,70 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

Lortutako bi k desberdinak direnez, ondorioztatu dezakegu a ez dela 0

a=1 bada $\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = k \cdot t$

$$\ln \frac{100}{100 - 15,8} = k \cdot 20 \quad k = 8,60 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

$$\ln \frac{100}{100 - 35} = k \cdot 50 \quad k = 8,62 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

Lortutako bi k berdintsuak direnez, ondorioztatu dezakegu $a=1$ dela eta konstantea

$$\bar{k} = 8,61 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

Beraz: $\mathbf{v=8,61 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1} \cdot [N_2O_5]}$

- b.-** Aktibazio energia eta maiztasun faktorea kalkulatzeko Arrheniusen ekuazioa erabiliko dugu

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{eta logaritmo eratan} \quad \ln k = \ln A - E_a/RT$$

Bi balioetarako:

$$\left. \begin{array}{l} \ln k_1 = \ln A - E_a/R T_1 \\ \ln k_2 = \ln A - E_a/R T_2 \end{array} \right\} \ln \frac{k_1}{k_2} = -E_a \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Gure erreakzioan: $T_1=45 \text{ }^\circ\text{C}$ eta $T_2=35 \text{ }^\circ\text{C}$ $\frac{k_1}{k_2} = 3,69$

$$\ln 3,69 = \frac{-E_a}{8,314 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{273,15 + 45} - \frac{1}{273,15 + 35} \right)$$

$$\mathbf{E_a=106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Eta maiztasun faktorea kalkulatzeko a ataleko konstantea erabiliko dugu:

$$\ln 8,61 \cdot 10^{-3} = \ln A - \frac{106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273,15 + 35)}$$

$$\mathbf{A=8 \cdot 10^{15} \text{ min}^{-1}}$$