eman ta zabal zazu

Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

Erreakzio Kimikoaren Ingeniaritzarako Sarrera

M.Mirari Antxustegi Bengoetxea
Florencio Fernández Marzo
Aitor Arotzena Ugalde

EUSKARA ETA ELEANIZTASUNEKO ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA

Liburu honek UPV/EHUko Euskara eta Eleaniztasuneko Errektoreordetzaren dirulaguntza jaso du

Egileak:
M.Mirari Antxustegi Bengoetxea
EHUko Ingeniaritza Tekniko Industriala Unibertsitate Eskola
Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila
Otaola Etorbidea 29, 20600 Eibar
(+34) 943 033014
Helbide elektronikoa: mirari.antxustegi@ehu.es

Florencio Fernández Marzo
EHUko Donostiako Unibertsitate Eskola Politeknikoa
Ingeniaritza Kimikoa eta Ingurumenaren Ingeniaritza Saila
Europa Plaza 1, 20018 Donostia
(+34) 943 017184
Helbide elektronikoa: florencio.fernandez@ehu.es

Aitor Arotzena Ugalde

ISBN: 978-84-9860-675-1
Eibar, 2012ko uztaila

1. HITZAURREA 5
2. HELBURUAK 8
3. ERREAKZIO KIMIKOEN INGENIARITZA. SARRERA 10
3.1. KONTZEPTU OROKORRAK 11
3.1.1. Prozesu naturalak eta artifizialak 11
3.1.2. Prozesu kimikoak 13
3.1.3. Operazio unitarioak 13
3.1.4. Erreakzio kimikoak 17
3.1.5. Erreaktore kimikoak 17
3.1.6. Erreaktore kimikoen funtzio nagusiak 18
3.1.7. Fluxu-ereduen motak 18
3.1.8. Erreaktore kimikoen mota nagusiak 19
3.1.9. Operazio unitario kimikoaren eredu matematikoa 21
3.2. ERREAKZIO KIMIKOEN TERMODINAMIKA 23
3.2.1. Erreakzio-beroa (Qr) 23
3.2.2. Oreka kimikoa 26
3.2.3. Oreka-konstantearen aldaketa tenperaturaren arabera 30
3.2.4. Konbertsioa eta oreka-konbertsioa 31
3.3. ZINETIKA KIMIKOA 34
3.3.1. Zinetika eta termodinamika 34
3.3.2. Erreakzioen sailkapena 35
3.3.3. Erreakzio-abiaduran eragina duten aldagaiak 37
3.3.4. Erreakzio-abiaduraren definizioa 37
3.4. ARIKETAK 40
3.5. BIBLIOGRAFIA 43
4. ERREAKZIO-ABIADURAREN ADIERAZPENA ERREAKZIOAK HOMOGENEOAK DIRENEAN 45
4.1. KONTZENTRAZIOAREN ERAGINA ERREAKZIO-ABIADURAN 46
4.1.1. Arazoaren sinplifikazioa: eskala txikiko erreaktoreen erabilpena 46
4.1.2. Erreakzio-abiadura 47
4.1.3. Molekulartasuna eta erreakzioaren ordena 49
4.1.4. Erreakzio-mekanismoak: abiadura finkatzen duen etapa nagusia 51
4.1.5. Egoera egonkorrerako hurbilketa 55
4.1.6. Erreakzio-abiadura lortzeko metodo esperimentalak 57
4.1.7. Erreakzio arruntei dagozkien abiadura-ekuazio integratuak 62
4.1.8. Erdi-erreakzio denbora 72
4.1.9. Erreakzioak seriean eta paraleloan 73
4.1.10. Erreakzio itzulgarriak 84
4.2. DATU ZINETIKOEN ANALISIA 88
4.2.1. Integrazio-metodoak 89
4.2.2. Metodo diferentzialak 91
4.2.3. Erdibizitzaren metodoa 94
4.3 ARIKETAK 96
4.4 BIBLIOGRAFIA 99
5. ZINETIKA MOLEKULARRA 101
5.1. ARRHENIUSEN TEORIA 102
5.2. TALKEN TEORIA 110

5.3. TRANTSIZIO-EGOERAREN TEORIA 116
5.4. TEORIEN ARTEKO KONPARAKETA 122
5.5. ERREAKZIOAREN SENTIKORTASUNA TENPERATURAREN ARABERA: AKTIBAZIO-ENERGIAK DUEN ERAGINA 123
5.6 ARIKETAK 126
5.7 BIBLIOGRAFIA 128
NOMENKLATURA 130
AUTOEBALUATZEKO TESTa 135

1.

HITZAURREA

1. HITZAURREA

Erreakzio Kimikoen Ingeniaritza arloak eskala industrialean jartzen ditu erreakzio kimikoa, eta erreaktore kimikoen diseinu eta funtzionamendu egokiak lortzea du helburu. Gai honek daukan garrantziagatik, hainbat titulaziotan –Ingeniaritza Tekniko Industriala eta Ingeniaritza Industriala kimika arloan eta Zientzia Kimikoan lizentziaduna edo graduduna– eta hainbat izenekin eskaintzen diren beste horrenbeste ikasgaitan irakasten da.

Nahiz eta hasiera batean lan hau Erreakzio Kimikoen Ingeniaritza ikasgaiari begira prestatzen hasi, hemen agertzen diren gaiek eta kontzeptuek aurretik aipatutako titulazioetako ikasgai guztien parte garrantzitsu bat betetzen dute, eta beraz oso erabilera zabala izan dezakete.

Asmo handiko proiektu baten barruan sartu nahi dugu liburu hau: alde batetik, lau liburukiz osatutako sail bat egin nahi dugu, denak batera edo bakoitza bere aldetik erabiltzeko, eta, beste aldetik, Moodle plataformara egokituta ipini nahi dugu ikasgaia, Campus Birtualean, hartara modu osoan eta interaktiboan ikasteko. Ikasmaterial guztia AICRE, SICRE eta IBP kontzeptuekin bat dator, eta ECTS sistemarekin bat egiteko prest dago.

Lehenengo liburu honek Erreakzio Kimikoaren Ingeniaritza ikasgaiaren mamian sartzen lagunduko dio ikasleari; izan ere, prozesu kimiko baten oinarrizko operazioak ditu aztergai, alegia lehengaiak garraiatu, egokitu edota eraldatzeko beharrezkoak diren ekintzak.

, Produktu bat lortzea helburu duen edozein prozesu kimikori heldurik, lehengaien egokitzapena, erreakzioa eta banatze-prozesuak bloke-diagramen bidez egituratzeak ekarriko du, alde batetik, ikasgaian aztertuko den arloa mugatzea (erreakzio kimikoa) eta, beste alde batetik, ikasketa-programan dauden beste ikasgai batzuen garrantzia finkatzea (oinarrizko operazioak, kimika industriala, prozesuen kontrola). Horrenbestez, ikasketa-urteei buruzko ikuspegi bateratu eta osoa eskainiko zaio ikasleari.

Ezaupide horiek erreakzio kimikoak gertatzen diren toki fisikoarekin lotuko ditugu, erreaktore kimikoekin alegia eta erreaktore mota nagusiak aztertuko ditugu. Horrekin batera, prozesu kimikoa diseinatzeko garrantzitsuak diren beste parametro batzuk deskribatuko dira, hala nola zenbat denbora eta nola egongo den substantzia bakoitza erreaktorean.

Kontserbazio-legeen bidez kalkatutako sistema-aldagaien kuantifikazioari, sistemaren eredu matematikoa deritzogu. Eredu matematikoek sisteman parte hartzen duten aldagai guztien balioak lortzen lagunduko digute, gero beharrezko ekipoek nolakoak izan beharko duten zehaztu ahal izateko. Eredu matematikoak sarritan oso konplexuak izaten dira. Hori dela eta, sistema-simulazioak erabiltzen irakatsiko zaie ikasleei sistemaren akatsak identifikatzeko edo sistema hobeto ezagutzeko, sistema fisiko baten beharrik gabe. Horrela, modelo matematikoak askatzeko EZ_SOLVE simulazio-programa erabiltzen ikasteko aukera izango dute ikasleek.

Lehenengo liburu honen beste helburu bat da azpimarratzea zeintzuk diren kontuan hartu beharreko arau termodinamiko eta fisikokimikoak. Ikasleak horretaz guztiaz modu eraginkorrez jabetzeko, ezinbestekoa iruditzen zaigu azalpen teorikoak problema sorta egokiarekin konbinatzea.

Zinetika kimikoa aztertzea eta erreaktore egokiak diseinatzea oinarrizkoak dira industria kimikoaren ekoizpenerako. Bereziki nabarmena da norainoko garrantzia duten arlo horiek jorratzea beroa eta masa garraiatzeak dakarren arazoa saihesteko. Kontuan hartzekoak dira ere prozesu kimikoa kontrolatzen duten mekanismoa, pauso mugatzaileak eta kontzentrazioaren eragina erreakzio-abiaduran.

Azkenik, erreaktore kimikoetan lortutako datuen interpretazioak izango dira, hain zuzen ere, datu zinetikoen analisiaren oinarri. Tenperaturak erreakzio-abiaduran duen eragina azaltzeko zinetika molekularraren teoriak baliatuko ditugu.

Lan honetan, erreakzio kimikoen ingeniaritzaren oinarriak azalduko dira. Horretarako, oinarrizko operazioak berrikusiko dira, besteak beste, prozesu kimiko batean parte hartzen duten lehengaiak garraiatzeko, aldatzeko edo egokitzeko

operazioak. Era berean, ariketak egiteko baliagarriak izango diren heinean, hainbat kontzeptu aztertuko dira termodinamikaren eta zinetika kimikoaren alorrekoak, betiere erantzunak analitikoki edo ordenagailu-tresna egokiak erabiliz lortzeko.

2.

HELBURUAK

2. HELBURUAK

Lan honen helburu nagusiak honako hauek dira:

- Ikasgaia kokatu Ingeniari Tekniko Kimiko Industriala titulazioaren barnean.
- Termodinamika eta zinetika alorreko oinarrizko kontzeptuak aurkeztu, industria-erreaktore kimiko garrantzitsuenen diseinuari aplikatuz.
- Sistema dinamikoen eredu matematikoak landu ekuazioen eta kontserbazio-legeen aplikazioaren bidez, sistema-aldagaien arteko erlazioa matematikoki adierazteko.

3.

ERREAKZIO KIMIKOEN INGENIARITZA. SARRERA

3. ERREAKZIO KIMIKOEN INGENIARITZA. SARRERA

3.1. KONTZEPTU OROKORRAK

3.1.1. Prozesu naturalak eta artifizialak

3.1.2. Prozesu kimikoak

3.1.3. Operazio unitarioak

3.1.4. Erreakzio kimikoak

3.1.5. Erreaktore kimikoak

3.1.6. Erreaktore kimikoen funtzio nagusiak

3.1.7. Fluxu-eredu motak

3.1.8. Erreaktore kimikoen mota nagusiak

3.1.9. Operazio unitario kimikoaren eredu matematikoa

3.2. ERREAKZIO KIMIKOEN TERMODINAMIKA

3.2.1. Erreakzio-beroa (Qr)

3.2.2. Oreka kimikoa

3.2.3. Oreka-konstantearen aldaketa tenperaturaren arabera

3.2.4. Konbertsioa eta oreka-konbertsioa

3.3. ZINETIKA KIMIKOA

3.3.1. Zinetika eta termodinamika

3.3.2. Erreakzioen sailkapena

3.3.3. Erreakzio-abiaduran eragina duten aldagaiak

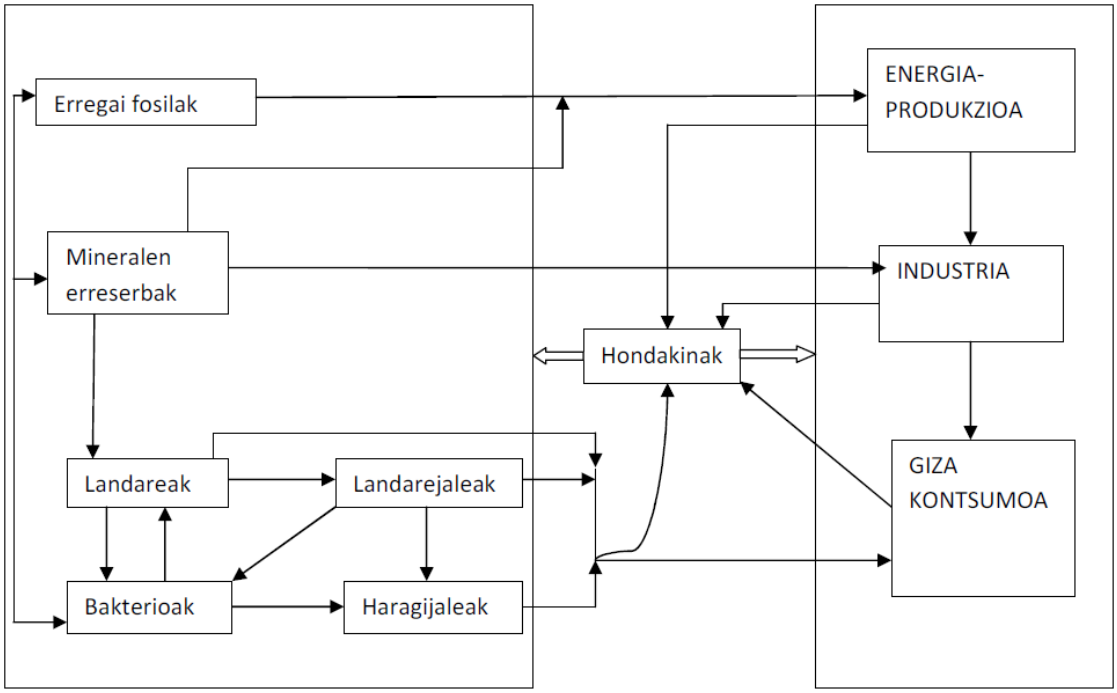
3.3.4. Erreakzio-abiaduraren definizioa

3.1. KONTZEPTU OROKORRAK[1]

3.1.1. Prozesu naturalak eta artifizialak

Industria eta ingurumena bata bestearekin erlazionatuta daude. Erlazio zuzen horrek bien arteko materia- eta energia-trukea eskatzen du. Truke hori modu jarraituan gertatzen da, **3.1 irudian** ikus daitekeen bezala.

../../../../../../Configuración local/temp/FLUXU DIAGRAMA.pdf



3.1 irudia. Industriaren eta ingurunearen arteko trukeen eskema.

Era berean, materia- eta energia-trukea eragiten duten prozesuak bi motatakoak izan daitezke:

- Prozesu NATURALAK (adibideak ugariak dira: prozesu klorofilikoa, landareen edo animalien ekintzak, nekazaritzako elikagaien ekoizpena…).

[1] Sail honetako kontzeptu asko hurrengo liburuaren 1.3; 1.4 eta 2.7 putuetan oinarritutakoak dira. COSTA LÓPEZ, J. et al. *Curso de Química Técnica, Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte en la Ingeniería Química.* Barcelona: Reverté, S.A. 1985. 440 orrialde. ISBN: 84-291-7126-6.

- Prozesu ARTIFIZIALAK (alegia, naturan ez dauden produktuak sortzen dituztenak dira, eta, horregatik, PROZESU KIMIKO izendatzen dira).

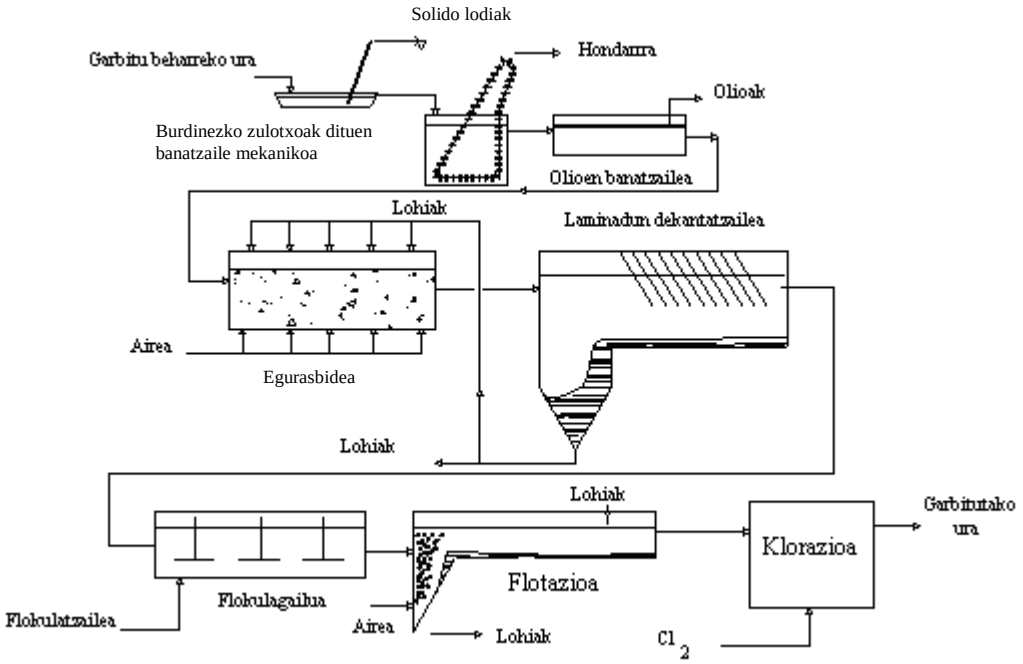
3.1.2. Prozesu kimikoak

Definizioz, prozesu kimikoa prozesu bat da hasierako lehengaiak produktu bihurtzeko beharrezkoak diren operazio kimiko zein fisikoak era ordenatuan batzen dituena. Era berean, produktu bat desberdina dela esaten da haren konposizioa desberdina denean, egoera desberdinean dagoenean (solido, gas zein likido) edo baldintza desberdinetan dagoenean.

Bestalde, edozein prozesu kimikoren barruan, hainbat operazio mota gertatzen dira. Batzuetan, erreakzio kimikoak izaten dira, eta, horregatik, operazio horiei "operazio kimikoak" deritze. Besteetan, aldiz, ez dira erreakzio kimikoak gertatzen, eta orduan operazioak "fisikoak" direla esaten da. "Operazio unitario" kontsideratzen dira guztiak (fisikoak zein kimikoak).

3.1.3. Operazio unitarioak

Definizioz**,** prozesu kimiko batean parte hartzen duten materialek jasaten duten garraiatze-, egokitze- edo eraldatze-ekintza bakoitzari "operazio unitario" deritzo.



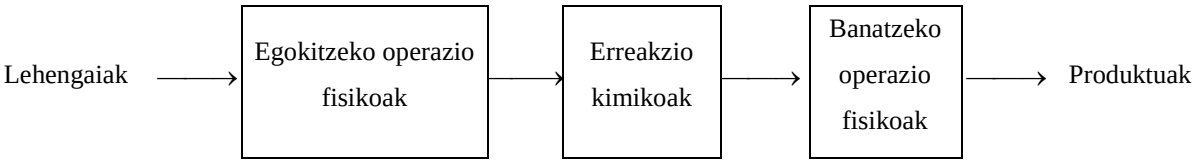
3.2 irudia. Ura arazteko instalazio baten diagrama.

3.2 irudian ikusten den moduan, hondakin-urak tratatzeko araztegi batean gertatzen den prozesu kimikoa gaingiroki aztertu eta gero, hainbat operazio unitario agertzen dira: batzuk fisikoak dira (adibidez, lohien dekantazioa), eta besteak, aldiz, kimikoak (materia organikoaren oxidazioa). Era berean, adierazten dira prozesuan parte hartzen duten substantziak garraiatzea, egokitzea edo eraldatzea ahalbidetzen dituzten ekintzak (3.1 taula).

Tratamendu-maila	*Tratatu beharreko kutsatzailea*	*Erabilitako operazioa*
Aurre-tratamendua	*Solido astunak*	*Sedimentazioa* *Birrinketa eta sakabanaketa* *Baheketa*
	Olio eta koipeak	*Sedimentazioa*
Lehen mailako tratamendua	*Esekiduran dauden solidoak*	*Sedimentazioa, flokulazioarekin edo gabe* *Flotazioa*
	pH	*Neutralizazioa*
Bigarren mailako tratamendua	*Materia organikoa*	*Aireztatze-urmaelak* *Iragazki perkolatzaileak* *Basa aktibatuak* *Digestio aerobioa edo anaerobioa* *Mikroiragazketa*
	Esekiduran dauden solidoak	*Sedimentazioa, flokulazioarekin edo gabe*
Hirugarren mailako tratamendua	*Kutsatzaile espezifikoak*	*Sedimentazioa flokulaziorik gabe* *Iragazketa* *Adsortzioa* *Ioi-trukea* *Destilazioa* *Alderantzizko osmosia* *Elektrodialisia* *Izozketa* *Erauzketa* *Likidoen errausketa*
Beste tratamendu batzuk	*Kutsatzaile espezifikoak*	*Hauspeatzea* *Oxidazio edo erredukzioa* *Desortzioa*
	Desinfekzioa	*Klorazioa* *Ozonizazioa* *Erradiazioa*

3.1 taula. Hondakin-urak tratatzeko oinarrizko operazioak.

Bestalde, prozesu kimiko bakoitza multzoen bidezko deskonposizio-diagrama baten bidez ere adieraz daiteke (ikus **3.3 irudia**). Diagrama mota horretan, multzo bakoitzean gertatzen diren operazio mota guztiak islatzen dira.



3.3 irudia. Lehengaietatik produktuak lortzeko operazio motak.

Prozesu kimikoek oro har eta operazio unitarioek bereziki helburu bera dute: materiaren egoera ahalik eta errazen eraldatzea.

Hiru modutara eralda daiteke materia:

- Masa edo konposizioa aldatuz: fase-banaketaren, nahasketaren edo erreakzio kimikoaren bidez.
- Energia-maila edo-kalitatea aldatuz: hoztuz, lurrunduz, presioa handituz.
- Mugimenduaren ezaugarriak aldatuz: abiadura handituz edo txikituz, edo norabidea aldatuz**.**

Aldaketa horiexek dira gorputz batek jasan ditzakeen bakarrak (mugimenduaren ezaugarriak, energia-maila eta masa edo konposizioa). Horregatik, gorputz bat erabat definituta egon dadin, ezinbestekoa da hiru ezaugarri horiek zehaztuta egotea. Hau da:

- materia-kantitatea eta konposizioa
- energia totala (barne-energia, elektrikoa, magnetikoa, potentziala, zinetikoa)
- abiaduraren parametroak

Gertaera esperimental horren adierazpen matematikoa oinarrituta dago ondoren ikusiko ditugun hiru legeetan. Legeak honako hauek dira:

- materiaren kontserbazioaren legea
- energiaren kontserbazioaren legea
- mugimendu-kantitatearen kontserbazioaren legea

Bestalde, operazio unitarioak sailkatzen dira beren baitan gertatzen diren propietateen aldaketen arabera (materiaren, energiaren edo mugimendu kantitatearen aldaketen arabera). Horren ondorioz, operazio unitarioak sei multzo handitan banatuta geratzen dira (ikus **3.4 irudia**).

Titulazioko irakasgaiei dagokienez, operazio unitario fisikoak OINARRIZKO OPERAZIOAK ikasgaian aztertuko dira, eta operazio unitario kimikoak (zeinetan erreakzio kimikoak gertatzen baitira), aldiz, ERREAKZIO KIMIKOEN INGENIARITZA izenekoan.

Operazio unitario fisikoak
- Materia-transferentzia eragiten dutenak
- Energia-transferentzia eragiten dutenak
- Aldi berean, materia- eta energia-transferentzia eragiten dituztenak
- Mugimendu-kantitatearen garraioa eragiten dutenak
- Osagarriak

Operazio unitario kimikoak

Bero-trukean erabiltzen diren operazioak, mekanismoak eta aparatuak			
Operazioa	Mekanismoa		
Isolatze termikoa	Kondukzioa	Konbekzioa	Erradiazioa
	Isolatzaile erregogorrak	Hutsune bidezko atorrak	Erradiazio-ispiluak
Jariakinen berotzea edo hoztea	Bero-trukatzaileak		Labeak
	Eguzki-plakak		
Lurruntzea	Lurrungailuak		
Kondentsazioa	Kondentsadoreak		

Operazio unitarioak

Banaketarako operazio unitarioak, mugimendu-kantitatearen garraioan oinarrituta daudenak

Operazio unitarioa	Banaketaren eragilea	Banaketaren oinarria	Banandu beharreko faseak
Sedimentazioa	Grabitate-indarra	Dentsitate-desberdintasuna	S-L edo L-L
Sailkapen hidraulikoa	Grabitate-indarra eta likidoaren fluxua	Dentsitate- eta tamaina-desberdintasuna	S_1-S_2
Flotazioa	Grabitate-indarra eta airearen fluxua	Dentsitate- eta bustigarritasun-desberdintasuna	S_1-S_2 edo S-L
Filtrazioa	Plaka iragazlea	Presio-desberdintasuna	S-L edo S-G
Zentrifugazioa	Indar zentrifugoa	Dentsitate-desberdintasuna	S-L edo L-L
Alderantzizko osmosia	Mintz erdi iragazkorraren bidezko difusioa	Presio-desberdintasuna	L-solutua

3.4 irudia. Operazio unitarioak izaeraren arabera sailkatuta.

3.1.4. Erreakzio kimikoak

Erreakzio kimikoa operazio unitario bat da, non molekula batzuen atomoen (erreaktiboak) antolaera aldatzen baita, amaieran, molekula berri batzuk eratzeko (produktuak). Erreakzio kimikoak gertatzen diren toki fisikoei ERREAKTORE KIMIKO deritze.

3.1.5. Erreaktore kimikoak

Demagun erreakzio kimiko hau gauzatu nahi dugula:

$$A + B \rightarrow C$$

Operazioa, aipatu dugun bezala, erreaktore kimiko baten barruan gertatuko da. Baina, esperimentua ondo atera dadin, zer faktore hartu beharko dira kontuan?

Aintzat hartu beharreko faktoreak honako hauek izango dira:

- Erreakzioa gertatzeko bete beharreko baldintzak (presioa, tenperatura).
- Erreakzioa zenbateraino gauzatzen den (termodinamika).
- Zer abiaduratan gertatzen den (zinetika).
- Erreakzioan agertzen diren fase kopurua.

Faktore horiek guztiak erreaktorearen bidez kontrolatu beharko dira, bertan gauzatuko baita erreakzioa.

3.1.6. Erreaktore kimikoen funtzio nagusiak

Erreaktore kimikoen funtsezko funtzioak honako hauek dira:

- Erreaktiboen arteko kontaktu mota edo fluxua egokia dela ziurtatzea, agertzen diren faseen nahasketa desiragarria izan dadin.
- Erreaktiboen arteko kontaktu-denbora nahikoa dela ziurtatzea, erreakzioa nahi dugun mailaraino hel dadin.
- Presio, tenperatura eta konposizio egokiak ahalbidetzea, erreakzioak aurrera egin ahala eta eraman nahi den mailaraino gauzatu dadin, ikuspuntu termodinamikoak zein zinetikoak kontuan izanda.

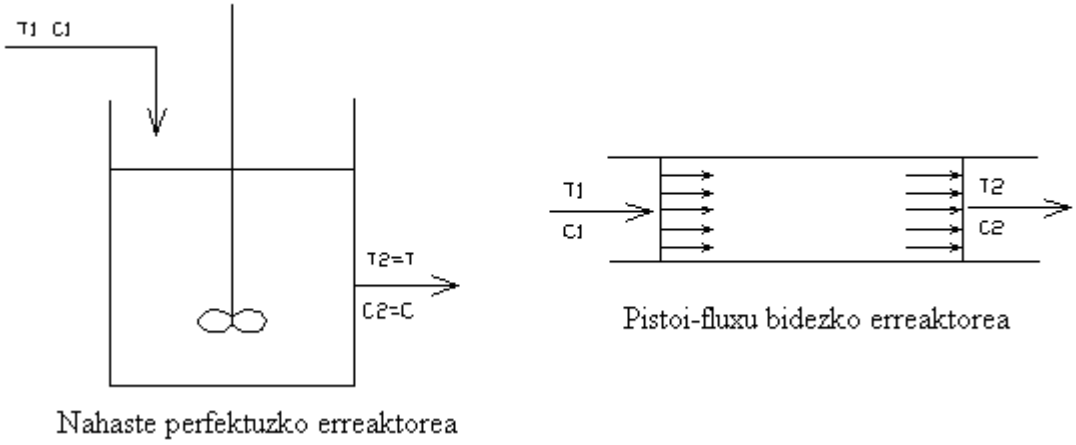
3.1.7. Fluxu-ereduen motak

Oinarrizko bi kontaktu mota edo fluxu-eredu daude:

- Nahaste perfektuzko eredua (tanke irabiatu erako erreaktoreak).

- Pistoi-fluxuzko eredua (erreaktore tubularrak).

Eredu horiek **3.5 irudian** erakusten dira. Hala ere, errealitatean dauden erreaktoreek, normalean, bi eredu horien ezaugarri partzialak izaten dituzte. Praktikari dagokionez, zaila izango da erreaktore tubularretan gerta daitezkeen difusio axial edo erradialak ekiditea. Era berean, tanke irabiatu erako erreaktoreetan, zaila izango da jariakinak erreaktorean "lehenesten dituen bideak" ekiditea.



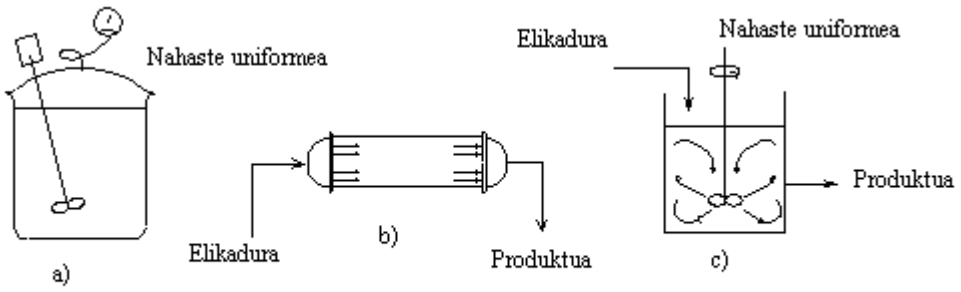
3.5 irudia. Erreaktore moten fluxu-ereduak

3.1.8. Erreaktore kimikoen mota nagusiak

Ikasgai honetan erreaktore idealak aztertuko dira gehienbat. Hiru erreaktore ideal mota daude:

- Erreaktore EZ-JARRAITU IDEALA
- Fluxu egonkorreko erreaktore idealak:
    - TANKE IRABIATUA dutenak
    - PISTOI BIDEZKO FLUXUA dutenak

Aipatutako erreaktoreak **3.6 irudian** agertzen dira:

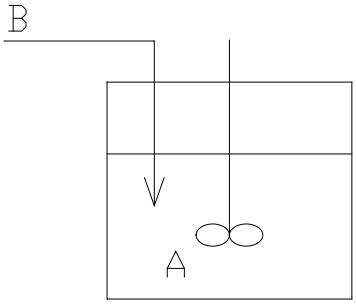


3.6 irudia. Erreaktore idealen mota nagusiak: a) Erreaktore ez-jarraitua b) Pistoi-fluxu bidezko errektorea c) Nahaste perfektuzko erreaktorea

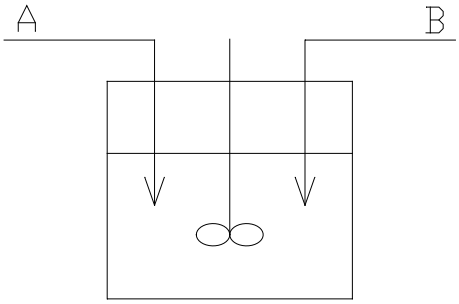
Pistoi-fluxu bidezko eta nahaste perfektuzko erreaktoreek fluxu egonkorrarekin lan egiten dute. Edonola ere, fluxu ez-egonkorrarekin lan egiten duten erreaktoreak ere badaude, esate baterako erreaktore ez-jarraituak.

Hona hemen adibide batzuk:

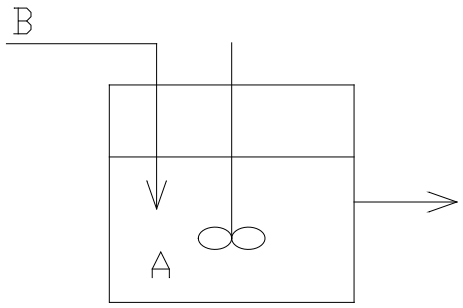
1) Bolumen eta konposizio aldakorrak dituzten erreaktoreak



2) Bolumen eta konposizio aldakorrak dituzten erreaktoreak



3) Bolumena konstante eta konposizio aldakorrak dituzten erreaktoreak



3.1.9. Operazio unitario kimikoaren eredu matematikoa

Orain arte, erreaktore kimikoaren diseinuari dagokionez aintzat hartu behar diren kontzeptuak adierazi dira, betiere ikuspuntu kualitatibo batetik begiratuta. Praktikan, ordea, prozesuek dituzten aldagaiak matematikoki kuantifikatu behar dira.

Prozesu batean parte hartzen duten aldagaiak honako hauek izan daitezke:

- Emariak
- Tenperaturak (adibidez, erreakzioaren aktibazio-energia gainditzeko beharrezkoa den tenperatura).
- Lan-presioa
- …

Informazio horrekin, honako ezaugarri hauek finkatu daitezke:

- Erreaktorearen dimentsioak
- Eraikitze-prozesuan erabiliko den materiala
- Berotzearen premia, hoztearena, konprimatzearena…

Bestalde, aldagai horiek honako lege hauen arabera kalkulatuko dira:

i) LEGE OROKORRAK

- materiaren kontserbazioaren legea
- energiaren kontserbazioaren legea
- mugimendu-kantitatearen kontserbazioaren legea

Oro har aztertuz gero, ekuazio nagusiak **3.7 irudian** agertzen diren bezala adieraziko dira:

Sisteman metatzen den propietatearen kantitatea denbora unitateko: • materia-kantitatea • energia-kantitatea • edo mugimendu-kantitatearen kantitatea	=	Propietatearen sarrera-emari netoa (sarrera totalak- irteera totalak)	+	Propietatearen eratze-abiadura

3.7 irudia. Propietateen ekuazio orokorra

ii) SISTEMAK DITUEN ALDAGAIAK ELKARREN ARTEAN ERLAZIONATZEN DITUZTEN EKUAZIOAK

Sistemak dituen aldagaiak elkarren artean erlazionatzen dituzten ekuazioak honako hauek dira:

- Sisteman dauden substantzien egoera-ekuazioak.
- Oreka fisikoaren zein kimikoaren legeak (fase arteko erlazioak, oreka kimikoaren konstanteak, etab.). Alegia, sistema oreka-egoeran dagoenean, aplikagarriak diren ekuazioak.
- Zinetikaren legeak (edo abiadurarenak). Hots, sistema oreka-egoeran ez dagoenean, aplikagarriak direnak.

Ekuazio horiek guztiak kontsideratzen dituen multzoari sistemaren EREDU MATEMATIKOA deritzo, eta ebaztea lortuz gero, sisteman dauden aldagai guztien

balioa jakin ahal izango da, eta horrek aukera emango du prozesu kimikoa egiteko beharrezkoak diren ekipoen ezaugarriak zehazteko.

Edonola ere, kalkulu matematikoez gain, honako kontzeptu hauek hartu beharko dira kontuan:

- Gastuen analisia (eraikitzeko materialak, korrosioa, ur-kantitatea, energia-gastua, mantentze-gastua…).
- Kontrol-metodoak eta instrumentazioa (eskuzko sistema, konputagailuen bidezkoa).
- Merkatuaren egoera (erreaktiboen eta produktuen prezio-bolumen erlazioak).

3.2. ERREAKZIO KIMIKOEN TERMODINAMIKA

Diseinurako beharrezkoak diren bi informazio mota garrantzitsu gertatzen ditu termodinamikak: erreakzioa gertatzen den bitartean, askatzen edo xurgatzen den beroa, eta erreakzioaren irispidearen gaitasuna.

3.2.1. Erreakzio-beroa (Qr)

Erreakzio-beroa (Qr), definizioz, sistemak xurgatzen duen energia-kantitatea da, erreakzio-produktuak erreaktiboen tenperaturaraino eramaten direnean. Era berean, ezinbestekoa da presioa finkatzea produktuen eta erreaktiboen egoera termodinamikoak definitzeko, eta presio bera hartzen bada bientzat, erreakzio-beroa eta sistemaren entalpiaren aldaketa (ΔHr) berdina izango da. Hau da:

$$Qr = \Delta Hr \qquad \textbf{3.1 ekuazioa}$$

Erreakzio-beroak kalkulatzeko, aldiz, erreaktiboen eta produktuen formazio-beroak erabiliko dira.

Adibidez, demagun erreakzio hau dugula:

$$aA + bB \rightarrow rR + sS$$

Kasu horretan, erreakzio-beroa kalkulatzeko, produktuen formazio-beroa ken erreaktiboen formazio-beroa egingo da:

$$\Delta H^{o}_{Tref} = r\left(\Delta H^{o}_{fR}\right)_{Tref} + s\left(\Delta H^{o}_{fS}\right)_{Tref}$$
$$a\left(\Delta H^{o}_{fS}\right)_{Tref} - b\left(\Delta H^{o}_{B}\right)_{Tref} \qquad \textbf{3.2 ekuazioa}$$

$$\Delta H^{o}_{Tref} = \sum \alpha_i \left(\Delta H^{o}_{f_j}\right)_{Tref} \qquad \textbf{3.3 ekuazioa}$$

Non, $\alpha_i > 0$ produktuentzat

$\alpha_j < 0$ erreaktiboentzat

$\Delta H_{Tref} < 0$ denean, erreakzioa exortemikoa da (beroa askatu egiten du)

$\Delta H_{Tref} > 0$ denean, erreakzioa endotermikoa da (beroa xurgatu egiten du)

Formazio-beroa da produktu bat eratzeko prozesu batean behar den bero-kantitatea oinarrizko elementuetatik abiatuz.. Adibidez:

$$\tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}O_2 + \tfrac{1}{2}H_2 \xrightarrow{+Q} NO_3H$$ erreakzioaren kasuan,

$$Q = \left(\Delta H^{0}_{fNO_3H}\right)_{Tref} \qquad \textbf{3.4 ekuazioa}$$

Formazio-beroak esperimentu bidez kalkulatzen dira; baina kasu batzuetan ezinezkoa izaten da, praktikan, produktu konkretu batzuk eratzea, eta kasu horietan, formazio-beroen ordez, errekuntza-beroak erabiltzen dira.

Adibidea:

$$C + 2S \xrightarrow{+Q} CS_2$$

Erreakzio hori honako errekuntza-erreakzio hauen konbinazioa da:

$$C + O_2 \xrightarrow{Q_1} CO_2 \qquad Q_1 = \left(\Delta H^0_{C_C}\right)_{Tref}$$

$$2S + 2O_2 \xrightarrow{Q_2} 2SO_2 \qquad Q_2 = 2\left(\Delta H^0_{C_S}\right)_{Tref}$$

$$\underline{CS_2 + 3O_2 \xrightarrow{Q_3} CO_2 + 2SO_2} \qquad Q_3 = \left(\Delta H^0_{C_{CS_2}}\right)_{Tref}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 - Q_3$$

$$\left(\Delta H^0_{f_{CS_2}}\right)_{Tref} = \left(\Delta H^0_{c_C}\right)_{Tref} + 2\left(\Delta H^0_{c_S}\right)_{Tref} - \left(\Delta H^0_{c_{CS_2}}\right)_{Tref}$$

Erreakzio-beroaren aldaketa tenperaturaren arabera

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{Tref} + \int_{Tref}^{T} \Delta cp dT \qquad \textbf{3.5 ekuazioa}$$

Bero espezifikoak (Cp) modu polinomikoan adierazi ohi dira:

$$Cp_j = a + b_j T + c_j T^2 \qquad \textbf{3.6 ekuazioa}$$

$$\Delta Cp = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \qquad \textbf{3.7 ekuazioa}$$

non,

$$\Delta a = \sum_{Prod.} \alpha_i a_i - \sum_{Erreakt.} \alpha_j a_j \qquad \textbf{3.8 ekuazioa}$$

$$\Delta b = \sum_{Prod.} \alpha_i b_i - \sum_{Erreakt.} \alpha_j b_j \qquad \textbf{3.9 ekuazioa}$$

$$\Delta c = \sum_{Prod.} \alpha_i c_i - \sum_{Erreakt.} \alpha_j c_j \qquad \textbf{3.10 ekuazioa}$$

ΔCp eta ΔH^0_{Tref} ezagututa, posible da kalkulua egitea.

Erreakzio-beroaren aldaketa presioaren arabera

Honako hau froga daiteke:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)T = \hat{V} - T\left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)P \qquad \textbf{3.11 ekuazioa}$$

Eta gainera, gas idealak badira:

$$\hat{V} = \frac{RT}{P} \qquad \textbf{3.12 ekuazioa}$$

Horren ondorioz:

$$\left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)P = \frac{R}{P}$$

Eta ondoren, adierazpen hori ordezkatu eta **3.11 ekuazioan** integratuz:

$Hp - Hpo = \int \left(\hat{V} - \frac{TR}{P}\right)dp = 0$ lortzen da

Era berean,

$\hat{V} = \frac{RT}{P}$ dela kontsideratuz, honako hau adieraz daiteke:

$$Hp - Hpo = 0 \qquad \textbf{3.13 ekuazioa}$$

Azken ekuazio horrek ondorio bat dakar: erreakzio-beroa ez da presioarekin aldatzen (alegia, presioarekiko independentea da).

3.2.2. Oreka kimikoa

Demagun honako erreakzio hau gertatzen dela:

$$aA + bB \Leftrightarrow rR + sS$$

Badakigu

$$\Delta G^0 = -RT \ln IK \qquad \text{dela} \qquad \textbf{3.14 ekuazioa}$$

non IK oreka-konstantea baita.

Oreka-konstantea osagai bakoitzaren f iheskortasunaren ("fugacidad") funtzioan jar daiteke:

$$IK = \frac{\left(\frac{f}{fo}\right)_R^r \left(\frac{f}{fo}\right)_S^s}{\left(\frac{f}{fo}\right)_A^a \left(\frac{f}{fo}\right)_B^b} \qquad \textbf{3.15 ekuazioa}$$

non f osagai bakoitzaren iheskortasuna baita, eta f_0, egoera estandarrean osagai bakoitzak duen iheskortasuna .

Sistema idealetan, iheskortasuna eta presioa berdindu egiten dira. Hau da:

$$f = p; \; f^0 = p^0$$

eta orduan, oreka-konstantea honela adierazten da (ez du unitaterik):

$$IK = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} (Po)^{-\Delta\alpha} \qquad \textbf{3.16 ekuazioa}$$

non $\Delta\alpha = r + s - a - b$ baita **3.17 ekuazioa**

Era berean, defini daitezke presio partzialei, frakzio molarrei edo kontzentrazioei erreferentzia egiten dieten unitateak dituzten beste oreka-konstante batzuk.. Unitateak dituzten oreka-konstante horiek honela adierazten dira:

$$IKp = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b}$$, presio partzialen mendean jarrita **3.18 ekuazioa**

$$IKy = \frac{Y_R^r Y_S^s}{Y_A^a Y_B^b}$$, frakzio molarren mendean jarrita **3.19 ekuazioa**

$$IKc = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b}$$, kontzentrazioen mendean jarrita **3.20 ekuazioa**

Erreferentziazko presioa (P_o) 1 atm-ko presioari dagokio. Hori dela eta, oreka-konstante termodinamikoa (IK) eta presioei erreferentzia egiten dien oreka-konstantea berdindu egingo dira:

$IK = Ik_p$, baina bakarrik balioei dagokienez, batek unitateak baititu (Ik_p), eta besteak ez.

Era berean, bestalde, aurki daitezke aldez aurretik definitutako konstanteen arteko erlazioak. Adibidez, sistema bat ideala denean, honako hau baiezta daiteke:

$$Yi = \frac{Pi}{P}$$ **3.21 ekuazioa**

Eta hori osagai bakoitzaren presio partzialen mendeko oreka-konstantearen adierazpenean ordezkatzen denean,

$$IKy = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b}(P)^{-\Delta\alpha} = IKp(P)^{-\Delta\alpha}$$ **3.22 ekuazioa**

Gainera, gas idealen kasuan:

$$PV = nRT$$ **3.23 ekuazioa**

$$\frac{n}{V} = C = \frac{P}{RT}$$

eta **3.23 ekuazioa** kontzentrazioen mende ipinitako oreka-konstantearen adierazpenean ordezkatuz,

$$IKc = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} = IKp(RT)^{-\Delta\alpha}$$ **3.24 ekuazioa**

3.1 ariketa

R = $k_p P^2$ ekuazio zinetikoan, abiadura mol-lb/(min·ft^3) unitateetan emana dago, P atmosferatan eta k_C = 5·10^{-4} ft^3/(min·mol-lb). Tenperatura 600 K da. Lortu k_p , mol-lb/(min·m^3·atm) unitateetan.

Bigarren ordenako ekuazioa izanik:

$$k_P = \frac{k_C}{(RT)^2}$$

$$k_P = 5\cdot 10^{-4}\,\frac{ft^3}{(min\cdot mol-lb)}\cdot\frac{0.0283m^3}{1\,ft^3}\cdot\frac{1mol-lb}{453.3mol-g}\cdot\frac{1}{\left(82.05\cdot 10^{-6}\cdot 600\cdot\frac{m^3\cdot atm}{mol-g}\right)}$$

$$k_P = 1.29\cdot 10^{-5}\,\frac{mol-g}{min\cdot h\cdot atm}$$

3.2 ariketa

Gas-fasean 400K-tan gertatzen den ekuazio zinetikoa honako hau da: $-{dP_A}/{dt} = 3.66P_A^2$. Esan zeintzuk izango diren koefiziente zinetikoaren unitateak.

Erantzuna:

$$k = 3.66\,\frac{1}{s\cdot atm}$$

3.3 ariketa

2A→ B erreakzio itzulgarri elementalak honako ekuazio zinetikoa du: $-R = k_1 P_A^2 - k_2 P_B$ non $k_1=10^{-3}$ mol/(l·atm^2·h) eta k_2= 0.5 atm^{-1}. Bihurtu espresio hau kontzentrazioen mailara.

Lehenengo unitateak aldatuko ditugu gasen konstantea, R, erabiliz

$$k_1 = 10^{-3} \frac{mol}{l \cdot atm^2 \cdot h} \cdot (0.082 \cdot 610)^2 = 2.5 \frac{l}{mol \cdot h}$$

Eta oreka konstantea mota bereko unitateetan jarri:

$$k_e = k_p (RT)^{-\Delta n} = 0.5 atm^{-1} (50) = 25 \frac{l}{mol}$$

Hau jakinik:

$$k_e = \frac{k_1}{k_2}$$

k_2 askatu:

$$k_2 = \frac{k_1}{k_e} = \frac{2.5}{25} = 0.1\, h^{-1}$$

Beraz, abiaduraren espresioa itxura honekin geratuko da:

$$-R_A = 2.5 \frac{l}{mol \cdot h} C_A^2 - 0.1\, h^{-1} C_B$$

3.2.3. Oreka-konstantearen aldaketa tenperaturaren arabera

$$\frac{d \ln IK}{dT} = \frac{\Delta H_T}{RT^2}$$ **3.25 ekuazioa**

Oro har, ΔH_T tenperaturaren mendekoa da (ikus **3.5 ekuazioa**):

$$\Delta H_T = \Delta H^0_{Tref} + \int_{Tref}^{T} \Delta Cpd$$

ΔH_T konstante denean (hau da, $\Delta_{CP}=0$), aurreko adierazpena honela geratzen da:

$$\ln \frac{IK_{T2}}{IK_{T1}} = -\frac{\Delta H_T}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$ **3.26 ekuazioa**

3.2.4. Konbertsioa eta oreka-konbertsioa

Demagun honako erreakzio hau dugula:

$$aA + bB \Leftrightarrow rR + sS$$

3.2 taulan, adierazten da zein den balantze molarraren eboluzioa, bai erreakzioa gertatu aurretik bai denbora-tarte bat pasatutakoan (pentsatuko dugu hasieran A eta B erreaktiboak besterik ez ditugula).

Espeziea	Hasieran (mol)	Erreakzionatzen dute (mol)	Geratzen dira (mol)
A	Na_0	Na_0 Xa	Na= Na_0- Na_0 Xa
B	Nb_0	b/a Na_0 Xa	Nb= Nb_0- b/a Na_0 Xa
R	0	r/a Na_0 Xa	Nr= r/a Na_0 Xa
S	0	s/a Na_0 Xa	Ns= s/a Na_0 Xa

3.2 taula. Balantze molarren eboluzioa

Xa terminoa erreakzioaren konbertsioa da, eta 0 eta 1 bitarteko balioa du kasu guztietan:

$$Xa = \frac{Nao - Na}{Nao}$$ **3.27 ekuazioa**

Oreka-egoeran, oreka-konbertsio jakin bat izango dugu, zeina *Xae* adieraziko baita.

Oreka-egoeraren balantze molarra **3.3 taulan** adierazita dago:

Geratzen dira (mol)
Na= Na_0- Na_0 Xae
Nb= Nb_0- b/a Na_0 Xae
Nr= r/a Na_0 Xae
Ns= s/a Na_0 Xae

3.3 taula. Oreka-egoeraren balantze molarra.

Ondorioz, oreka-egoeran, sisteman dauden mol kopuru totala honako hau izango da:

$$N_{toteq} = Nao + Nbo + NaoXae\left(\frac{r}{a} + \frac{s}{a} - \frac{b}{a} - \frac{a}{a}\right)$$

Edo beste modu batera idatziz:

$$N_{toteq} = N_{To} + NaoXae\left(\frac{\Delta\alpha}{a}\right) \qquad \textbf{3.28 ekuazioa}$$

Behin aurretik aipatutako osagai horiek oreka-egoeran duten balioa lortu ondoren, oreka-konstantearen beste adierazpen bat lor dezakegu, zeina aurreko balantzeko oreka-egoeraren mol frakzioen funtziopean jarrita egongo baita. Adierazpen hori honela geratuko da:

$$IK = \frac{\left(\frac{\frac{r}{a}NaoXae}{Ntoteq}\right)^r \left(\frac{\frac{s}{a}NaoXae}{Ntoteq}\right)^s}{\left(\frac{Nao - NaoXae}{Ntoteq}\right)^a \left(\frac{Nao - \frac{b}{a}NaoXae}{Ntoteq}\right)^b} \qquad \textbf{3.29 ekuazioa}$$

Adierazpen horretan, honako hau baiezta daiteke: oreka-konstantearen balioak gora egin ahala, orekaren konbertsioaren balioak ere gora egiten du.

3.4 ariketa

2M → 2P + 3Q erreakzioa 80ºC eta 3atm-tan eta gas-egoeran gertatzen da, modu isotermoan eta bolumena konstante izanik. Lortu Q-ren eratze-abiadura, presioa 1 atm/s-ko abiadurarekin aldatzen dela jakinda.

Estekiometria M-ren mol baten arabera jarriko dugu: M → P + 1.5Q , beraz abiaduren arteko erlazioa honako hau izango da

$$\frac{R_M}{-1} = \frac{R_P}{1} = \frac{R_Q}{1.5}$$

gero:

$$R_Q = -1.5 \cdot R_M = -1.5 \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_M}{dt}$$

$$V = \frac{N_{M0} RT}{\pi} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 353}{3} = 9.65\ l$$

Bolumena konstante denean:

$$P = P_0 \frac{N_t}{N_{t0}}$$

eta:

$$N_t = N_{to} + 2.5 \cdot (N_{M0} - N_M) = 2.5 - 1.5 N_M$$

$$P = 3 \cdot \frac{2.5 - 1.5 N_M}{1} = 7.5 - 4.5 N_M$$

$$\frac{dN_M}{dt} = -\frac{1}{4.5} \cdot \frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4.5} \cdot 1 = -\frac{1}{4.5} \frac{mol - g}{l \cdot s}$$

R_Q-n ordezkatuz, honela geratzen da :

$$R_Q = -1.5 \cdot \frac{1}{9.65 l} \cdot \left(-\frac{1}{4.5} \right) = 3.45 \cdot 10^{-3} \frac{mol - g}{l \cdot s}$$

3.3. ZINETIKA KIMIKOA

3.3.1. Zinetika eta termodinamika

Baldintzak egokiak direnean, substantzia kimiko bat beste substantzia kimiko batean eralda daiteke. Eraldatzea gertatu bada atomoen ordenatze edo banatze berri baten ondorioz (eta molekula berriak sortu badira), erreakzio kimiko bat gertatu da. Erreakzio mota horiek kimika alorrean aztertzen dira, eta kontuan hartzen diren ezaugarriak dira erreakzioa gertatzeko modua eta mekanismoa, aldaketa fisiko eta energetikoak, eta produktuak eratzeko abiadura.

Bestalde, zinetika kimikoak ikertzen ditu substantzia kimiko bat beste batean eraldatzeko behar den mekanismoa eta abiadura. Baina, nola defini daiteke erreakzio-abiadura? Denbora unitateko eratzen den produktu- (edo gastatzen den erreaktibo-) kantitateari erreakzio-abiadura deritzo. Mekanismoa, berriz, erreakzio orokorra gertatu dadin beharrezkoak diren pauso guztien sekuentzia da, eta zinetika kimikoak mekanismo horretan eragina duten faktore guztiak aztertzen ditu, eta erreakzio-abiaduraren arrazoiak justifikatu.

Bestalde, ingeniari kimikoak erreakzioaren zinetika ezagutu beharko du, erreaktore egoki bat diseinatzeko. Erreakzioa, gainera, behar bezain azkarra bada sistema oreka-egoerara iristeko,,diseinua asko errazten da, ez baita beharrezkoa informazio zinetikoa izatea; kasu jakin horretan, informazio termodinamikoa nahikoa izango da. Era berean, erreaktore bat diseinatzeko ez da nahitaezkoa jakitea zein den erreakzioaren mekanismoa; behar-beharrezkoa da, aldiz, abiadura-ekuazio egoki bat lortzea.

Erreakzio kimikoen abiadura oso desberdina izan daiteke: geldoa izatetik (ia zero), oso altua (infiniturantz jotzen duena) izatera iritsi arte. Adibidez, tenperatura altuetan gertatzen diren errekuntza-erreakzioetan, edo erreakzio ionikoetan, abiadura ikaragarri altua izan ohi da. Aitzitik, giro-tenperaturan eta katalizatzailerik gabe eginiko hidrogenoaren eta oxigenoaren arteko konbinazioan, abiadura oso motela da. Oro har, industrian izaten diren (modu industrialean gertatzen diren/industria arloko?) erreakzio gehienak bi mutur horien arteko abiaduratan gertatzen dira, eta kasu horietan,

diseinatzaileak datu zinetikoekin lan egin beharko du, erreakzioa gertatzeko behar den ekipoaren tamaina zehazteko.

Ildo horretan, prozesuaren errentagarritasun ekonomikoari begira komeni da erreakzio kimikoaren denbora mugatzea. Bestalde, erreakzioa gertatzeko behar den ekipoaren errendimendu erreala baloratzeko, oreka-konbertsioaren balioa erreferentzia garrantzitsua bilakatuko da.

3.3.2. Erreakzioen sailkapena

Erreakzio kimikoak sailkatzeko modu asko daude. Erreakzio Kimikoen Ingeniaritzan, erreakzioan parte hartzen duten fase moten eta fase kopuruen arabera sailkatuko dira. Horrela, bi multzo handi bereizten dira: sistema homogeneoak eta sistema heterogeneoak.

Erreakzio bat homogeneoa da fase bakar batean gertatzen denean; heterogeneoa, berriz, gutxienez bi fase behar direnean, erreakzioa abiadura egokian gauza dadin.

Dena den, bi erreakzio mota horiekin batera, badira erreakzio katalitikoak, non, nahaste erreaktiboaren barruan, abiaduran eragingo duen espezie bat izango baita; espezie hori ez da erreaktiboa izango (ezta produktua ere); katalizatzailea da. Katalizatzaileen ezaugarrietako bat (abiaduran eragiteaz gain) haren kontzentrazioa da: ez dute kontzentrazio handian egoteko beharrik. Azken finean, beraz, esan daiteke katalizatzaileek bitartekari lana egiten dutela, kasuaren arabera erreakzioa azeleratuz edo motelduz.

3.4 taulan, erreakzio kimikoen sailkapen orokor bat azaltzen da, non sistema homogeneoak eta heterogeneoak bereizten baitira eta katalizatzaileek parte hartzen duten edo ez adierazi.

	Katalizatu gabeko erreakzioak	Katalizatuak
Homogeneoak	Gas-fasean gertatzen diren erreakzio gehienak	Fase likidoan gertatzen diren erreakzio gehienak

Heterogeneoak	Ikatza erretzea	Amoniakoaren sintesia
	Mineralak kiskaltzea	Amoniakoaren oxidazioa (azido nitrikoa emanez)
	Azidoen erasoak solidoengan	Petrolioaren “cracking”a
	Erreakzio bidez eginiko gas-likido absortzioa	SO_2-tik SO_3-rako oxidazioa

3.4 taula. Erreakzio kimikoen sailkapen orokorra.

Hala ere, sailkapen horretaz gain, badira beste sailkapen mota batzuk (**3.8 irudia**), non erreakzio kimikoak beste irizpide batzuen arabera sailkatzen baitira.

ERREAKZIO MOTAK (3.8 IRUDIA)

❖ Ekuazio zinetikoaren itxuraren arabera:

- Oinarrizkoak (ekuazio zinetikoan agertzen diren erreaktiboen kontzentrazioen berretzaileak eta koefiziente estekiometrikoak berdinak dira).
- Ez-oinarrizkoak (koefiziente estekiometrikoak eta ekuazio zinetikoko kontzentrazioen berretzaileak ezberdinak dira).

❖ Fase kopuruaren arabera:

- Homogeneoak (fase bakarra).
- Ez-homogeneoak (fase bat baino gehiago).

❖ Konplexutasunaren arabera:

- Arruntak (ekuazio estekiometriko bakarra, $A+B \rightarrow R$).
- Konplexuak (ekuazio estekiometriko gehiago aztertu behar dira). Ekuazioak honako hauek izan daitezke:
  - Seriean ($A \rightarrow R \rightarrow S$)
  - Paraleloan ($A \rightarrow R$; $A \rightarrow S$)
  - Serie-Paraleloan ($A+B \rightarrow R$; $B+R \rightarrow S$)

❖ Orekaren arabera:

- Itzulezinak (konbertsioa erabatekoa da)
- Itzulgarriak (konbertsioaren %100era iritsi baino lehen, oreka-egoera batera ailegatzen da sistema).

3.3.3. Erreakzio-abiaduran eragina duten aldagaiak

Erreakzio kimiko baten abiadura hainbat aldagairen mendekoa da. Sistema homogeneoetan, adibidez, aldagaiak dira tenperatura, presioa eta konposizioa; sistema heterogeneoetan, berriz, fase bat baino gehiago dagoenez, erreakzio-abiaduran eragiten duten aldagaiak konplexuagoak izango dira, eta beroa zein materia trukatzeko operazioak ondo ezagutzea guztiz lagungarria izango da kasu horietan.

Bestalde, erreakzio kimiko bat seriean gertatzen diren hainbat faseren batura denean, fase motelena izan ohi da abiaduran gehien eragiten duena, eta ondorioz, prozesuaren etapa mugatzailea dela esaten da. Hala ere, seriean gertatzen diren faseei dagokienez, askotan zaila da zehaztea fase bakoitzean zer aldagaik eragiten duen eta zenbateraino. Hori dela eta, faktore bakoitzaren magnitudea jakinda bakarrik zehaztu ahal izango da zer eragin duten aldagaiek erreakzio-abiaduran, eta, orduan, prozesuaren baldintzak aldatuta ere, posible izango da erraz kalkulatzea baldintza berri horietarako erreakzio-abiadura.

3.3.4. Erreakzio-abiaduraren definizioa

Hurrengo pausoa da erreakzio-abiadura definitzea, esanguratsua eta erabilgarria gerta dadin. Ildo horretan, demagun erreakzio kimiko baten ondorioz i osagaiaren mol kopurua *dNi/dt* aldatzen dela; orduan, honako aukera hauek izango ditugu erreakzio-abiadura definitzeko:

- Erreakzionatzen duen jariakinaren bolumen-unitatearen funtziopean jarritako erreakzio-abiadura:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dNi}{dt} = \frac{eratutako \quad i \quad osagaiaren \quad molak}{(jariakinaren_bolumena)(denbora)}$$ **3.30 ekuazioa**

- Erreaktorearen bolumen-unitatearen araberakoa (jariakinaren bolumen-unitatean oinarritutako erreakzio-abiaduraren desberdina denean):

$$r'_i = \frac{1}{V_r}\frac{dNi}{dt} = \frac{eratutako \quad i \quad osagaiaren \quad molak}{(erreaktorearen_bolumena)(denbora)}$$ **3.31 ekuazioa**

- Solidoaren masa-unitatearen araberakoa (solido-jariakinen sistemetan):

$$r''_i = \frac{1}{W}\frac{dNi}{dt} = \frac{eratutako \quad i \quad osaiaren \quad molak}{(jariakinaren \quad masa)(denbora)}$$ 3.32 ekuazioa

- Solidoaren bolumen-unitatearen araberakoa (gas-solidoen sistemetan):

$$r''_i = \frac{1}{W}\frac{dNi}{dt} = \frac{eratutako \quad i \quad osagaiaren \quad molak}{(solidoaren \quad bolumena)(denbora)}$$ **3.33 ekuazioa**

Sistemak homogeneoak direnean, jariakinak erreaktore barruan duen bolumena eta erreaktorearen bolumena berdinak izan ohi dira. Ondorioz, kasu horietan, V eta Vr-ren balioak berdinak dira, eta **3.30 ekuazioa** edo **3.31 ekuazioa** erabiliko dira.

Sistema heterogeneoetan, aldiz, lehen aipatu diren erreakzio-abiaduraren definizio guztiak erabili ahalko dira. Hori dela eta, sistema bat heterogeneoa denean, aukerakoa izango da erabiliko den ekuazio zinetikoaren itxura (gomendagarriena edo errazena aukeratuko da).

Bukatzeko, erreakzio-abiaduraren definizio guztiak baliokideak dira, **3.34 ekuazioan** adierazten denez:

(jariakinaren bolumena)r_i = (erreaktorearen bolumena)r'_i = (solidoaren masa) r''_i = (solidoaren bolumena) r'''_i **3.34 ekuazioa**

3.4. ARIKETAK

1. Ondo isolatutako ganbera batean n-butanoa erretzen da % 100 gehiegizko airea emanez, eta CO_2 eta CO ateratzen dira. Gasaren tenperatura ganberan sartzerakoan 25ºC da eta irteterakoan, berriz, 851ºC. Esan zenbat n-butano (ehunekotan) erre behar den CO_2 emateko.

   Substantzia parte-hartzaileen ahalmen kalorifikoak hurrengo agertzen den espresio polinomikoaren bidez emanak daude:

   $$Cp = a + bT + cT^2 \text{ (cal/mol K), T(K)}$$

   Substantzia bakoitzari dagozkion koefizienteen balioak honako taula honetan agertzen dira:

Substantzia	a	$b.10^3$	$c.10^6$	$\Delta H_f (kcal/mol)$
$n\text{-}C_4H_{10}$	8.4228	0.9739	-0.3555	-29.8112
O_2	6.0954	3.2533	-1.0710	0
CO_2	6.3930	10.10	-3.4050	-94.0518
CO	6.324	1.863	-0.0281	-26.4157
$H_2O(l)$	18.03	0	0	-68.3174
$H_2O(g)$	7.219	2.374	0.267	-57.798
N_2	6.442	1.4125	-0.0807	0

2. Soplete batean hidrogenoa erreko da, eta oxigenoa erabiliko da oxidatzaile. Hidrogenoa eta airea 25ºC-tan sartzen dira sopletean. Sopletea egokituta badago erlazio estekiometrikoari dagokion baino % 200 aire gehiago sar dadin eta errekuntza adiabatikoa bada, zein da sugarraren tenperatura (pentsatu airea %80 N_2 eta %20 O_2 dela)? Hona hemen behar diren datuak:

Substantzia	Ahalmen kalorifikoak, Cp (cal/mol K)
O_2	$6.14 + 3.102x10^{-3}$ T
N_2	$6.524 + 1.250x10^{-3}$ T
H_2	$6.947 – 0.120x10^{-3}$ T
H_20	$7.256 + 2.290x10^{-3}$ T

Gertatzen den erreakzioa honako hau da:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow H_2O(lurruna)$$

Erreakzio-entalpiak honako balio hau du:

$$(\Delta H_r)_{25^oC} = -57.8\, kcal / mol\, H_2$$

3. Koke metalurgikoa (pentsatu karbono purua dela) modu jarraituan erretzen ari da, hasieran 25ºC-tan, ohantze fluidizatuko erreaktore batean, eta % 25 gehiegizko airea (21% O_2 eta 79% N_2) gehituz 25ºC-an, honako erreakzio honen arabera:

$$C + O_2 \Leftrightarrow CO_2$$

Hozte-serpentinak erabiliko dira errekuntza-ganbera eta inguruak gehiegi berotu ez daitezen. Errekuntza-produktuen tenperatura 1230ºC da. Esan zenbat bero galduko den erretako karbonoaren tona metriko bakoitzeko (1000 kg). Pentsatu karbono guztak erreakzionatuko duela. Hona hemen behar diren datuak:

Konposatua	**Ahalmen kalorifikoak, Cp (cal/mol K)**
O_2	$6.148 + 3.102x10^{-3}\ T - 0.923x10^{-6}\ T^2$
N_2	$6.524 + 1.250x10^{-3}\ T - 0.001x10^{-6}\ T^2$
CO_2	$6.214 + 10.396x10^{-3}\ T - 3.545x10^{-6}\ T^2$

Erreakzio-entalpiak honako balio hau du:

$$(\Delta H_r)_{25^oC} = -94\, kcal / mol\ karbono$$

3.5. BIBLIOGRAFIA

- AREVALO MARTÍNEZ, Andrés. *Ingeniería del Reactor Químico* (1. liburukia). Madrilgo E.T.S.I.I.-ren argitalpen zerbitzua. 1982.

- T. AUSTIN, George. *Manual de Procesos Químicos en la Industria*. México: McGraw-Hill . 1992. ISBN: 9701003888

- SCOTT FOGLER, H. *Elements of Chemical Reaction Engineering.* 2. edizioa. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Irternational, Inc. 1992. 838 orrialde. ISBN:0-13-253220-4

.

- COSTA LÓPEZ, J. et al. *Curso de Química Técnica, Introducción a los procesos, las operaciones unitarias y los fenómenos de transporte en la Ingeniería Química. Barcelona: Reverté, S.A. 1985, 440 p. ISBN: 84-291-7126-6.*

- INGHAM, John et al. *Chemical Engineering Dynamic, Modelling with PC Simulation*. Weinheim (Federal Republic of Germany): VCH. 1994. 701 orrialde. ISBN: 3-527-28577-6

- *M. SMITH, J.* Ingeniería de la Cinética Química. *México, D.F.: CECSA. 1986. 774. ISBN: 968-26-0628-4*

- LEVENSPIEL, Octave. *INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS*. Barcelona: Reverté, S.A. 1986. 638 orrialde. ISBN: 84-291-7325-0

- GONZÁLEZ UREÑA, Ángel. *Cinética Química*. Madrid: Síntesis. 2001. 268 orrialde. ISBN: 978-84-7738-907-1

- RODRÍGUEZ RENUNCIO, Juan A. et al. *Termodinámica Química*. Madrid: Síntesis, S. A. 1999. 383 orrialde. ISBN: 978-84-7738-581-3.

4.

ERREAKZIO-ABIADURAREN ADIERAZPENA ERREAKZIOAK HOMOGENEOAK DIRENEAN

4. ERREAKZIO-ABIADURAREN ADIERAZPENA ERREAKZIOAK HOMOGENEOAK DIRENEAN

4.1. KONTZENTRAZIOAREN ERAGINA ERREAKZIO-ABIADURAN

4.1.1. Arazoaren sinplifikazioa: eskala txikiko erreaktoreen erabilpena

4.1.2. Erreakzio-abiadura

4.1.3. Molekulartasuna eta erreakzioaren ordena

4.1.4. Erreakzio-mekanismoak: abiadura finkatzen duen etapa nagusia

4.1.5. Egoera egonkorrera hurbiltzea

4.1.6. Erreakzio-abiadura lortzeko metodo esperimentalak

4.1.6.1. Metodo kimikoak

4.1.6.2. Metodo fisikoak

4.1.6.3. Erlaxazio-metodoak

4.1.6.4. Talka-uhinak

4.1.7. Erreakzio arrunten abiadura-ekuazio integratuak

4.1.8. Erdi-erreakzioen denbora

4.1.9. Erreakzioak seriean eta paraleloan

4.1.9.1. Erreakzioak seriean

4.1.9.2. Erreakzioak paraleloan

4.1.10. Erreakzio itzulgarriak

4.1.11. Erreakzio autokatalitikoak

4.2. DATU ZINETIKOEN ANALISIA

4.2.1. Integrazio-metodoak

4.2.2. Metodo diferentzialak

4.2.3. Erdibizitzaren metodoa

BIBLIOGRAFIA

4.1. KONTZENTRAZIOAREN ERAGINA ERREAKZIO-ABIADURAN

4.1.1. Arazoaren sinplifikazioa: eskala txikiko erreaktoreen erabilpena

Erreakzio kimiko bat ikertzerakoan, arazoaren bi oinarrizko kontzeptu bereizi behar dira:

- erreakzioaren norabidea eta norainokoa (termodinamika)
- erreakzioaren abiadura (zinetika kimikoa)

Gai honetan zinetika kimikoaz arduratuko gara, erreakzio kimikoen berezko abiaduraren adierazpena finkatzeko. Baina, nola lortuko da hori? Nola lor daiteke erreakzioen berezko abiadura neurtzea? Izan ere, gaur egun, ezinezkoa da erreakzio kimiko batek izan dezakeen abiadura aurreikustea, eta orduan, modu batera edo bestera neurtu beharra dagoenez, nahitaezkoa da erreaktore bat erabiltzea (ahal bada, eskala txikiko erreaktorea erabiliko da; alegia, laborategiko erreaktorea). Modu horretan, erreaktore barruan lortutako produktuen eta erreaktiboen kontzentrazioak interpretatuz, erreakzioen abiaduren adierazpenak lortuko dira. Edonola ere, metodo horretan arazo bat dago: lortutako abiadurak erreaktore mota batetik bestera alda daitezke, eta horren oinarria da erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioak hainbat prozesu fisikoren eraginpean daudela. Ondorioz, arazo hori saihesteko, beharrezkoa izango da honako baldintza hauek betetzea:

i) Erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioak eta tenperaturak, erreaktorearen edozein puntutan, berdinak izan beharko dira. Horretarako, nahasketa ona duen erreaktore ez-jarraitu bat erabiliko da.

ii) Erreakzioaren ondorioz bakarrik aldatu behar dira kontzentrazioak. Izan ere, badira beste modu batzuk kontzentrazioak,aldatzeko; adibidez, bolumena aldatuz. Era berean, bolumena konstante izateko, tenperatura eta presioa ere konstante mantendu beharko dira, eta gas-egoeran gertatzen diren erreakzioetan, berriz, erreakzionatzen duen nahastearen molak ere konstante mantendu beharko dira.

Ondorioz, baldintza horiek betetzen badira, erreakzioen berezko abiadura neurtu ahal izango da. Bestela, litekeena da erreaktorean neurtzen diren kontzentrazioak eta tenperaturak (kalkulu zinetikoen oinarri direnak) egiazkoak ez izatea (erreakzio heterogeneoetan sarritan gertatzen da). Adibidez, gas batek katalizatzaile baten aurrean erreakzionatzen duenean, masa-transferentzia bat gertatu ohi da gasaren korronte orokorretik katalizatzailearen gainazalera, baina masa-transferentzia hori gerta dadin, bestalde, beharrezkoa da kontzentrazio-desberdintasuna egotea (gas nahastean osagaiek duten kontzentrazioa katalizatzailearen gainazalekoa baino handiagoa baita). Ondorioz, egoera horretan neurtzen dugun abiadurari erreakzioaren abiadura orokorra deritzo, eta neurtu ahal diren kontzentrazioen araberakoa da (kontzentrazio horiek gasaren fase orokorrari dagozkionak dira). Beste modu batera esanda, prozesu fisikoak (masa-transferentzia) eta prozesu kimikoak (erreakzio kimikoa) gainjarri egiten dira. Aurrerago ikusiko dugu zer erlazio dagoen erreakzio baten abiadura orokorraren eta berezko abiaduraren artean.

Bukatzeko, azpimarratu behar da hemendik aurrera kontuan hartuko ditugula soilik nahaste homogeneoa eta bolumena konstante duten erreaktore ez-jarraituak.

4.1.2. Erreakzio-abiadura

Definizioz, erreakzio homogeneo baten erreakzio-abiadura honako hau da: erreakzionatzen duen nahastearen bolumen-unitate bakoitzeko, eta denbora-unitateko, erreaktiboek edo produktuek (erreakzioaren eraginez) mol kopuruan jasaten duten aldaketa-

$$ri = \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$ **4.1 ekuazioa**

non n_i , i osagaiaren mol kopurua baita, eta c_i, haren kontzentrazioa.

Bestalde, demagun honako erreakzio hau dugula:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Erreakzio-abiadura bi modutan adieraz daiteke: produktuaren eratze-abiaduraren bidez edo erreaktiboaren desagertze-abiaduraren bidez. Edonola ere, aukeratzen den produktuaren edo erreaktiboaren arabera, erreakzio-abiaduraren balioa aldatu egingo da koefiziente estekiometriko guztiak berdinak ez diren kasuetan. Hala ere, espezie kimiko bakoitzaren abiadura beste espezie kimikoen abiadurarekin erlazionatuta dago, eta erlazio hori aurkitzeko, erreakzioan agertzen diren koefiziente estekiometrikoak erabiltzen dira.

Aurreko adibidera itzuliz:

$$-\tfrac{1}{a}\frac{dCa}{dt} = -\tfrac{1}{b}\frac{dCb}{dt} = \tfrac{1}{c}\frac{dCc}{dt} = \tfrac{1}{d}\frac{dCd}{dt}$$ **4.2 ekuazioa**

4.1 ariketa

Erreakzio baten ekuazio zinetikoa - $R_A = 0.005 \cdot C_A^2$ mol/(cm^3·min) da. Kalkulatu abiadura-konstantearen balio numerikoa eta unitateak, kontzentrazioa mol/l-tan eta denbora ordutan adierazita.

Abiadura-unitate hauekin: $k_c = 0.005 \dfrac{cm^3}{mol \cdot min}$

Bolumena litrotan eta denbora ordutan ipiniz:

$$k_c = 0.005 \frac{cm^3}{mol \cdot min} \cdot \frac{60min}{1h} \cdot \frac{1l}{10^3 cm^3}$$

$$k_c = 0.0003 \frac{l}{mol \cdot h}$$

4.2 ariketa

Demagun gas-fasean gertatzen den erreakzio homogeneo hau dugula:

$$CH_4 + 3/2\ O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$$

Zein da R_{CH_4} *eta* R_{O_2} abiaduren arteko erlazioa?

Abiaduren arteko erlazioa:

$$\frac{R_{CH_4}}{-1} = \frac{R_{O_2}}{-1.5} = \frac{R_{HCOOH}}{1} = \frac{R_{H_2O}}{1}$$

Beraz,

$$R_{CH_4} = 1.5 R_{O_2}$$

4.1.3. Molekulartasuna eta erreakzioaren ordena

Esperimentu bidez frogatu denez, erreakzio-abiadura hiru faktoreren mende dago: tenperatura, presioa eta erreakzioan parte hartzen duten espezien kontzentrazioa. Ondorioz, A osagaiari dagokion erreakzio-abiadura aztertzen dugunean, honako hau baiezta daiteke:

$(-r_A) = f$ *(tenperatura, presioa, konposizioa)* **4.3 ekuazioa**

Hala ere, hiru aldagai horiek elkar erlazionatuta daude (adibidez, tenperatura eta konposizioa emanez gero, presioa definituta geratzen da). Ondorioz:

$(-r_A) = f$ *(tenperatura, konposizioa)* **4.4 ekuazioa**

Era berean, aurretik beste baldintza bat ezarrita genuen: erreaktorearen edozein puntutan tenperatura konstante mantentzea (isotermikotasuna). Hori dela eta:

$(-r_A) = f$ *(konposizioa)* idatz daiteke **4.5 ekuazioa**

Bestalde, erreaktiboen desagertze-abiadura adierazteko sarritan biderketa bat erabiltzen da, non abiadura-konstante bat (K) eta erreakzioan parte hartzen duten espezieen kontzentrazioen funtzio sinple bat biderkatzen baitira.

Adibidez, $\boldsymbol{aA + bB \rightarrow cC + dD}$ erreakzioa hartzen badugu,

honela adieraz dezakegu A espeziearen desagertze-abiadura:

$$(-r_A) = -\frac{d[A]}{dt} = KC_a^{\alpha} C_b^{\beta}$$ **4.6 ekuazioa**

non α eta β, A eta B espezien erreakzio-ordenak dira, eta K, berriz, erreakzioaren abiadura-konstantea. K, bestalde, tenperaturaren mendekoa da, baina oraingoz erreaktore isotermikoak aztertzen ari garenez, eman dezagun konstantea dela. Aurrerago aztertuko dugu zehatz zer erlazio dagoen erreakzio baten abiadura-konstantearen eta tenperaturaren artean.

4.3 ariketa

Erreakzionatzailearen kontzentrazioa bikoizterakoan, erreakzio-abiadura hirukoiztu egiten da. Aurkitu erreakzioaren ordena.

Abiadurak kontzentrazioa aldatu aurretik eta ondoren:

$$-R_1 = kC_{A_1}^n$$

$$-R_2 = kC_{A_2}^n$$

Eta : $C_{A_2} = 2C_{A_1}$ *, izanik*

$$-R_2 = 3R_1$$

beraz :

$$-R_1 = kC_{A_1}^n$$

$$-3R_1 = k\left(2C_{A_1}^n\right)^n$$

Ekuazio biak elkarren artean zatituz:

$$\frac{1}{3} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \quad \rightarrow \quad n = \frac{\ln 3}{\ln 2} = 1.6$$

4.1.4. Erreakzio-mekanismoak: abiadura finkatzen duen etapa nagusia

α eta β ez dira zertan a eta b-ren berdinak izan; hori oinarrizko prozesuetan gertatzen da (erreakzio kimiko bakarra dagoenean). Adibidez:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ IH$$

Erreakzio hori oinarrizko prozesua da eta bimolekularra non erreakzioaren ordena, erreaktibo bakoitzeko, bat baita. Oro har aztertuta, aldiz, bigarren ordenako erreakzioa da.

Alderantzizkoa gertatzen da beste erreakzio honetan:

$$H_2 + Br_2 \rightarrow 2\ HBr$$

Ekuazio hau ez da bigarren mailakoa, erreakzio-mekanismo konplexua baitu. Izan ere, prozesu kimiko orokorra zenbait oinarrizko etapatan banatuta dago, eta haien guztien batura da erreakzio orokorra.

Mekanismoa honako hau da:

$$Br_2 \leftrightarrow 2\ Br$$
$$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$$
$$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$$
$$H + BrH \rightarrow H_2 + Br$$
$$2\ Br \rightarrow Br_2$$

Ondorioz, oso garrantzitsua da prozesu bat oinarrizkoa den edo ez bereizten jakitea.

Laburbilduz:

- Prozesua oinarrizkoa da erreakzio kimikoaren estekiometria eta ekuazio zinetikoan agertzen diren berretzaileak berdinak

badira. Kasu horretan, prozesua ekuazio kimiko bakar baten bidez adieraz daiteke.

- Prozesua ez da oinarrizkoa erreakzio-ordena eta koefiziente estekiometrikoak desberdinak badira. Oinarrizko etapa batzuen batura da prozesua, eta erreakzio-mekanismoa oinarrizko etapa guztien batura da.

Bestalde, molekulartasuna zinetikan erabiltzen den terminoa da, eta oinarrizko erreakzio batean parte hartzen duten molekulen kopurua adierazten du. Ondorioz, erreakzio baten ordenak eta molekulartasunak ez dute zertan berdinak izan. Berdintasuna bakarrik gertatzen da prozesuak oinarrizkoak direnean.

Erreakzio-abiadurari dagokionez, prozesu kimiko bateko oinarrizko etapa bat besteak baino askoz geldoagoa denean, etapa horrek prozesu orokorraren abiadura finkatu ohi du. Adibidez, demagun honako erreakzio hau dugula:

$$\boldsymbol{2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2}$$

Esperimentu bidez frogatu den arabera, deskonposizio horren erreakzio-ordena N_2O_5 osagaiari dagokionez lehen ordenakoa da, eta prozesu orokorraren mekanismoa honako hau da:

$$N_2O_5 \underset{K'_1}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} NO_2 + NO_3^*$$

$$NO_2 + NO_3^* \xrightarrow{K_2} NO^* + O_2 + NO_2 \qquad (motela)$$

$$NO^* + NO_3^* \xrightarrow{K_3} 2NO_2$$

Bigarren etapan, NO_2-k ez du erreakzionatzen, eta NO_3-ren deskonposizioa eragiten du. Hortaz, bigarren etapa besteak baino askoz ere motelagoa da, eta honako adierazpen honek finkatzen du erreakzio-abiadura:

$$r = K_2[NO_2][NO_3^*] \qquad \textbf{4.7 ekuazioa}$$

Lortu dugun adierazpena eta esperimentu bidez frogatutakoa ez datoz bat. Edonola ere, kontzentrazioen arteko erlazioak lor ditzakegu oreka-konstantea erabiltzen badugu (jakina, kontzentrazioen funtziopean adierazita). Horrenbestez, adierazpen egokiago bat lortuko dugu:

$$IK_1 = \frac{[NO_2][NO_3^*]}{[N_2O_5]}$$

4.8 ekuazioa

Hori da erreakzio-mekanismoaren barneko lehen etapa elementalaren oreka-konstantearen adierazpena. Ondorioz, $[NO_2]$ **4.8** ekuaziotik askatu eta bere balioa **4.7** ekuazioan ordezkatzen baldin bada:

$$r = K_2 IK_1 [N_2O_5]$$

4.9 ekuazioa

Horrenbestez, erreakzioa lehen ordenakoa da $[N_2O_5]$-i dagokionez, eta esperimentu bidez lortutako emaitza bat dator adierazpenarekin.

Hori guztia aztertu ondoren, baiezta daiteke okerra dela pentsatzea $[N_2O_5]$-en deskonposizioa prozesu elementala dela. Deskonposizioa deskribatzen duen ekuazio kimiko orokorraren koefizienteak erdira zatituz gero, adierazpena horrela geratuko da:

$$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

Baina molekula konplexuegia denez, ezin da pentsatu etapa bakar batean gertatuko denik. Horren ondorioa argia da: adierazpen estekiometriko asko erabil daitezke prozesu bat deskribatzeko, baina adierazpen horiek ez dira nahastu behar, inola ere, erreakzio elementala deskribatzen duen ekuazio zinetikoarekin.

Prozesu elemental bat deskribatzeko, ezin zaio koefiziente zinetikoari bakarrik begiratu, nahasgarria izan baitaiteke; zehaztu behar da zein osagairen mende ipinita dagoen erreakzioaren konstante zinetiko hori.

Adibidez, demagun honako erreakzio hau dugula:

$$B + 2D \xrightarrow{K_1} 3T$$

Bigarren ordenako ekuazio bimolekular itzulezin bat adierazten du, eta k_1 konstante zinetikoa du. Kasu horretan, erreakzio-abiadura hiru modutan adieraz daiteke:

$-r_b = K_1[C_b][C_d]^2$ *B osagaiaren mende ipinita dagoenean*

$-r_d = K_2[C_b][C_d]^2$ *D osagaiaren mende ipinita dagoenean*

$-r_t = K_3[C_b][C_d]^2$ *T osagaiaren mende ipinita dagoenean*

Era berean, erreakzioaren estekiometriaren bidez, honako hau baiezta dezakegu:

$$-r_b = -\frac{1}{2}r_d = \frac{1}{3}r_t$$

Eta horren ondorioz:

$$K_1 = \frac{1}{2}K_2 = \frac{1}{3}K_3$$

Ikus daitekeenez, balio batzuk edo besteak lortuko dira, konstante zinetikoa zein osagairen mende ipintzen den.. Horregatik, prozesu baten abiadura (ekuazio zinetikoa) aztertzeko, bi adierazpen zehaztu beharko dira: bat da ekuazio estekiometrikoa; eta bestea, abiaduraren ekuazio zinetiko orokorra, non konstante zinetikoa zein osagairen mende ipinita dagoen zehaztu beharko baita.

4.1.5. Egoera egonkorrera hurbiltzeko metodoa

Erreakzio-abiadurak lortzeko, zinetika kimikoak badauka beste erreminta erabilgarri bat. Erreminta hori egoera egonkorrera hurbiltzeko metodoa da.

Hasieran, erradikal askeak zituzten sistemetan erabiltzen zen hurbiltze hori; orain, ordea, espezie bitartekari oso erreaktiboak dituzten sistemetan ere erabiltzen da. Egoera egonkorrera hurbiltzeko metodoa ezin da aplikatu baldin eta prozesuan parte hartzen duten espezie bitartekariek erreakzio-denboran duten kontzentrazioa konstante ez bada. Lehen aztertu dugun erreakzio bat hartuko dugu berriro.

($2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$) erreakzioan, bi espezie bitartekari-erreaktibo genituen: NO^* eta $NO_3{}^*$.

Egoera egonkorrera hurbiltzeko metodoa aplikatuz:

$$\frac{d\left[NO_3^*\right]}{dt} = 0$$

$$\frac{d\left[NO^*\right]}{dt} = 0$$

Bi adierazpen horiek erabiliz, **4.7 ekuazioa**ren antzeko adierazpen bat lortzen da, eta kasu horretan mekanismoaren bigarren prozesu elementala denez guztietatik geldoena, orduan abiadura-erreakzioa etapa horren mende geratuko da:

$$r = K_2\left[NO_2\right]\left[NO_3^*\right] \qquad \textbf{4.10 ekuazioa}$$

Ageri denez, espezie erreaktiboa asterisko batekin adierazi da, erraz identifikatua izan dadin. Izan ere, espezie erreaktibo gehienak kontzentrazio txikietan egon ohi dira sistema kimikoen barruan, eta ondorioz, oso zailak izaten dira esperimentu bidez neurtzeko. Hori dela eta, ikerketa zinetikoa izugarri erraztuko litzateke abiaduraren adierazpenetik ezabatuko bagenitu, eta horretarako, egoera egonkorrera hurbiltzeko

metodoa aplikatu beharko da. Horrela, abiaduraren beste adierazpen bat lortuko da, non agertzen diren espezie guztien kontzentrazioak analitikoki neurgarriak izango baitira.

Hauxe da metodoa: lehenik, espezie erreaktiboen abiadurak idazten dira (kontuan hartuz haien kontzentrazioa denborarekiko konstante dela):

$$\frac{d\left[NO_3^*\right]}{dt} = K_1\left[N_2O_5\right] - K'_1\left[NO_2\right]\left[NO_3^*\right] - K_2\left[NO_2\right]\left[NO_3^*\right] - K_3\left[NO^*\right]\left[NO_3^*\right] = 0$$

Ondoren, espezie erreaktiboen kontzentrazioa askatu egiten da, eta neurgarriak diren espezien kontzentrazioen mendean ipini:

$$\left[NO_3^*\right] = \frac{K_1\left[N_2O_5\right]}{K_2\left[NO_2\right] + K_3\left[NO^*\right] + K'_1\left[NO_2\right]} \qquad \textit{4.11 ekuazioa}$$

Arazo bat dago ordea: adierazpen hori **4.10 ekuazioan** ordezkatuz gero, sistemak duen beste espezie erreaktiboaren mendeko adierazpena lortuko litzateke. Horregatik, arazoa saihesteko, NO espezieari aurreko prozedura bera aplikatuko zaio:

$$\frac{d\left[NO^*\right]}{dt} = 0 = K_2\left[NO_2\right]\left[NO_3^*\right] - K_3\left[NO^*\right]\left[NO_3^*\right] = 0$$

hortik [NO*] askatuz:

$$\left[NO^*\right] = \frac{K_2}{K_3}\left[NO_2\right] \qquad \textit{4.12 ekuazioa}$$

eta **4.12** eta **4.11 ekuazio**etan ordezkatuz:

$$\left[NO_3^*\right] = \frac{K_1\left[N_2O_5\right]}{\left[2K_2 + K'_1\right] + K'_1\left[NO_2\right]} \qquad \textit{4.13 ekuazioa}$$

Bukatzeko, azken adierazpena **4.10 ekuazio**an ordezkatuko da:

$$r = \frac{K_1 K_2}{\left[2K_2 + K'_1\right]}\left[N_2O_5\right]$$ **4.14 ekuazioa**

Horrenbestez, adierazpen horretan ikusten den moduan, baieztatu egiten da esperimentu bidez lortutakoa: lehen ordenako erreakzioa da. Bestalde, desberdinak dira lortutako konstanteen erlazioa eta etaparik geldoena erreferentziatzat hartuta kalkulatu zen abiaduraren adierazpena. Edonola ere, posible da gehiago hurbiltzea. Adibidez, demagun bigarren prozesu elementala dela etaparik motelena ($K_2 <<< K_1$); horrenbestez **4.14 ekuazioa honela** geratuko da:

$$r = \frac{K_1 K_2}{K'_1}\left[N_2O_5\right]$$

Baina K_1 eta K'_1 oreka-konstantearen bidez erlaziona daitezke:

$$IK_1 = \frac{K_1}{K'_1}$$

Orduan, abiaduraren adierazpena horrela geratuko da:

$$r = K_2 IK_1\left[N_2O_5\right]$$

Lortutako adierazpena **4.9 ekuazioan** lortutako bera da.

4.1.6. Erreakzio-abiadura lortzeko metodo esperimentalak

Orain arte landu ditugun erreakzio-abiaduraren adierazpenak zuzenki proportzionalak ziren erreaktiboen kontzentrazioei dagokienez, eta prozesua elementala zenean, koefiziente estekiometrikoak eta abiaduran agertzen ziren kontzentrazioen berretzaileak berdinak ziren. Horrenbestez, ekuazio diferentzialak lortzen genituen azkenean; ekuazio horiek, halere, analitikoki edo zenbakien bidez ebatzi behar dira. Edonola ere,

ekuazioak nola ebatzi geroago landuko da, eta horretarako konplexutasun mota askotako sistemak erabiliko dira.

Metodologikoki, hurrengo pausoa da, sistemako erreaktiboren baten edo produkturen baten kontzentrazioa denboraren funtziopean ipintzea (ohikoena da sisteman parte hartzen duen osagaietatik interes gehien daukana aukeratzea), eta lortutako emaitza teorikoak esperimentu bidez egiaztatzea. Horretarako, eskala txikiko erreaktore bat (laborategiko erreaktorea) erabiliko da, arestian aipatutako baldintzak bete beharko dituena (isotermoa eta homogeneoa izan beharko da). Gero, erreaktorearen barruan eta denbora-tarte bat igaro ondoren, erreaktiboak produktu bilakatuko dira, eta gure eginkizuna izango da neurtzea zer aldaketa izan duen espezie bakoitzak kontzentrazioari dagokionez erreakzio-denboran, eta hori guztia grafiko batean irudikatu eta datu teorikoekin konparatu (kontzentrazioa eta denbora erlazionatzen dituen ekuazio teorikoa daukagu).

Metodo esperimentalak hiru multzotan banatzen dira: metodo kimikoak, fisikoak eta erlaxazio bidezkoak (azken hauek, erreakzio-abiadurak oso azkarrak (< 10 miliseg) direnean aplikatzen da).

4.1.6.1. Metodo kimikoak

Metodo kimikoetan, erreaktoretik substantzia kantitate bat ateratzen da, gero analizatzeko. Eraginkorrak izateko, ezinbestekoa da metodoak azkarrak izan daitezen (erreakzioa baino azkarragoak); bestela, erreakzioa mantsotu egin beharko da analisiak egin bitartean. Erreakzioa mantsotzeko hainbat modu dago, eta bat edo beste erabiliko da aztertzen den sistemaren arabera:

- erreakzio-tenperatura jaistea
- katalizatzailea kentzea
- sistemari inhibitzaileren bat gehitzea
- erreaktiboren bat ezabatzea

4.1.6.2. Metodo fisikoak

Erreakzioa gertatzen den bitartean, nahastearen propietate fisiko batzuk aldatu egiten dira, eta metodo fisikoen helburua da aldatzen den propietate horietako bat neurtzea. Oro har, metodo azkarrak dira, ez dute behar erreaktoretik laginak ateratzea, eta, hortaz, erabilgarriagoak dira erreakzio baten ikerketa zinetikoa egiteko.

Metodo fisikoetan erabilienak honako hauek dira:

- presioa neurtzea (gas-egoeran gertatzen diren erreakzioetan)
- bolumen-aldaketa neurtzea
- metodo optikoak (polarimetria, errefrakzio-indizea, kolorimetria, espektrofotometria)
- metodo elektrikoak (konduktimetria, potentziometria, polarografia)

Metodo kimikoekin alderatuz, metodo fisikoek ez dute kontzentrazio-balio absoluturik ematen, erlatiboak baizik. Horregatik, beharrezkoa izaten da hautatutako propietate fisikoak kontzentrazioaren arabera islatzen duen kalibratze-kurba egitea.

Ikusi dugun moduan, erreakzio-abiaduren ikerketa esperimentala egiten denean, tenperatura jakinetan eta denboraren funtziopean kontzentrazioek jasaten dituzten aldaketak neurtzen dira, eta horretara bakarrik mugatzen direnez, erreakzioak oso azkarrak diren kasuetan, normalean ez dute datu fidagarririk ematen. Horregatik, erreakzioak oso azkarrak direnean, beste metodo batzuk erabiliko dira; horien artekoak ditugu erlaxazio-metodoak.

4.1.6.3. Erlaxazio-metodoak

Erreakzioak oso azkarrak direnean, metodo kimikoak edo fisikoak erabiltzen badira, arazo bat sortu ohi da: nahasketa-denbora. Horrenbestez, azkarrak diren eta erreaktiboen nahasketa egokia behar dituzten kasuetan, aurreko metodoen bidez ez dira emaitza fidagarriak lortuko. Erlaxazio-metodoen bidez, ordea, nahasketa-arazo horiek gainditu egiten dira.

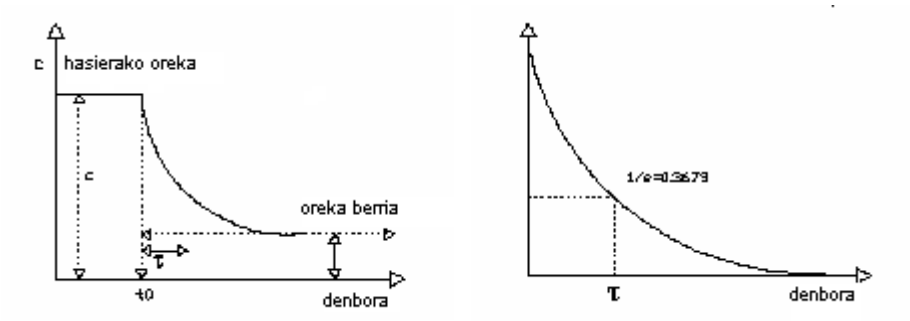
Metodo kimikoekin eta fisikoekin konparatuz, erlaxazio-metodoek berezitasun nagusi bat dute: ikerketa zinetikoa ez da hasten erreaktiboak nahasten diren unean, sistema oreka-egoerara iristen denean baizik, eta behin oreka-egoeran dagoenean, aldaketa bat eragiten zaio (kitzikapen bat), eta sistemak beste oreka-egoera baterantz jotzen du. Bi oreka horien arteko kontzentrazioak oso antzekoak badira, kontzentrazioek denborari dagokionez dituzten aldaketak funtzio esponentzial sinple batzuen bidez irudikatzen dira, non konstante bakarra egongo baita: τ, erlaxazio-konstantea. Erlaxazio-konstanteak adierazten du zer denbora-tartea behar den bi oreka-egoeren arteko kontzentrazio-aldaketa hasierako oreka-egoeraren kontzentrazioaren 1/e balioraino jaisteko (ikus **4.1 irudia**).

Horregatik, metodo hau aplikatzeko, beharrezkoa da orekaren aldaketa hori τ baino askoz txikiagoa den denbora-tarte batean gertatzea (erreakziorik azkarrenen kasuan, aldaketa-denbora hori 10^{-6} edo 10^{-7} segundo bitartekoa izan beharko da). Era berean, erreakzioan parte hartzen duten espezie guztiek oreka-egoera berrirantz doazenean jasaten dituzten aldaketak neurtzeko, abiadura handiko teknika elektronikoak baliatzen dira; adibidez, osziloskopioa.

4.1.6.4. Talka-uhinak

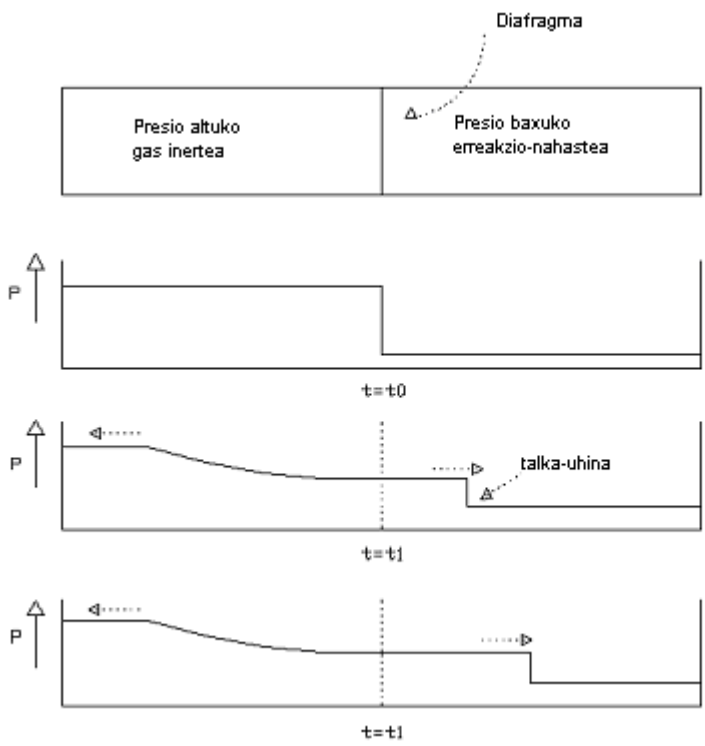
Kasu batzuetan, oreka-egoeraren aldaketa edo kitzikatzea talka-uhin baten bidez lortuko da, zeinak, abiadura ikaragarrian, sistema zeharkatuko baitu. Eztanda egiten duen karga baten bidez eragin daiteke talka-uhina. Metodoari dagokionez, badu antzekotasunik erlaxazio-metodoarekin; talka-uhina erabiltzen denean, ordea, aldaketa edo kitzikatzea askoz indartsuagoa da, eta ondorioz, sistema nabarmenki desbideratzen da oreka-egoeratik.

Gasei dagokienean, talka-hodi bat erabili ohi da. Hodiak diafragma bat edukitzen du barruan, zeinak bi gas-lagin banatzen baititu: bata, presio altuko gas inertea izango da; eta bestea, erreakzionatzen duen eta presio baxuan dagoen gas-lagina (ikus **4.2. irudia**).



τ : erlaxazio-denbora. Bi oreka-egoeren arteko kontzentrazio-aldaketa hasierako balioaren 1/e arte jaisteko beharrezkoa den denbora-tartea.

4.1 irudia



4.2 irudia

Diafragma hausten denean, presio altuko gasa hedatu egiten da, eta hedatze horrek talka-uhin bat eragiten du, zeinak presio baxuko gasa adiabatikoki zeharkatu eta konprimatu egiten baitu. Uhina pasatzen den heinean, gasa igo egiten da berehala tenperatura altuetara (2000 ºC-ra arte), eta horrela, erreakzioak gauzatzeko aukera izaten du, eta neurketak egiten dira hodian zehar.

Halakoetan, tenperatura-aldaketa oso azkar gertatzen da. Horregatik, talka-uhinen metodoa molekula arrunten disoziazio-abiadurak ikertzeko erabiltzen da gehienbat.

4.1.7. Erreakzio arruntei dagozkien abiadura-ekuazio integratuak

Orain arte ikusi denez, erreakzio kimiko baten abiadura lortzeko, denboraren arabera aldakorrak diren kontzentrazioak neurtzen dira. Gero, erreaktiboen edo produktuen kontzentrazioak eta erreakzio-denborak erlazionatzen dituzten erreakzio-abiaduren ekuazio diferentzialak ebatzi behar dira. Adierazpen teoriko horiek, bestalde, laborategian lortutako emaitzekin alderatuko dira, hain zuzen ere bolumena konstante duen eta isotermoa den erreaktorearen bidez lortutakoekin, eta amaierako adierazpena berezko abiadura baten adierazpena izango da.

Atal honetan, sistema elementalei dagozkien ekuazio diferentzial batzuk integratuko dira.

Lehen ordenako ekuazioak

$A \rightarrow$ *produktuak*

Lehen ordenako sistema elementalean, abiaduraren ekuazio diferentziala honako hau da:

$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]$, eta aldagaiak banatzen badira:

$$-\frac{d[A]}{[\mathrm{A}]} = Kdt$$

Kasu horretan, integrazio mugak honako hauek dira:

t= 0 [A]=[A_O]

t= t [A]=[A]

Ondorioz:

$$-\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = K\int_0^t dt$$

Eta integrala ebazten bada:

$$-\left|\ln[A]\right|_{[A_0]}^{[A]} = K\left|t\right|_0^t$$

Mugen balioak ordezkatuz:

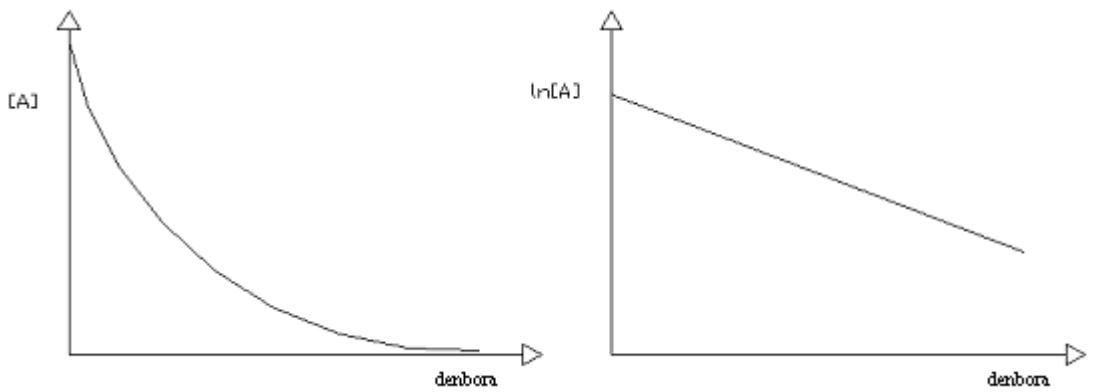
$$-\left|\ln[A] - \ln[A_0]\right| = K[t-0]$$

Ekuazioa berrantolatuz:

$\ln[A] = \ln[A_0] - Kt$ adierazpena lortzen da; edo, esponentzial moduan ipinita:

$$[A] = [A_o]e^{-Kt}$$ **4.15 ekuazioa**

Azkenean, beraz, funtzio esponentzial beherakor bat lortzen da, zeinak, erreakzioaren zinetika lehen ordenakoa denean, adierazten baitu zer bilakera duen A erreaktiboaren kontzentrazioak erreakzio-denboran. . Ikus **4.3 irudia**:



4.3 irudia. A erreaktiboaren kontzentrazioak erreakzio-denboran duen bilakaera adierazten duten grafikoak.

Hala ere, badago beste metodo baliokide bat abiaduraren ekuazioa adierazten duena, non x erabiltzen baita (x = t denbora-tartean erreakzionatu duen erreaktiboaren kontzentrazio-kantitatea).

$$A \rightarrow \textit{produktuak}$$

i)	a	----
t)	a-x	x

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]\ ; \quad -\frac{d[a-x]}{dt} = K[a-x]\ ; \quad \frac{dx}{dt} = K[a-x]$$

Aldagaiak bananduz eta ekuazioa integratuz:

$$\int_0^x \frac{dx}{[a-x]} = \int_0^t K dt$$

$$\left| -\ln[a-x] \right|_0^x = K[t]_0^t\ ;\ \left[-\ln[a-x] + -\ln[a]\right] = Kt$$

Ondorioz:

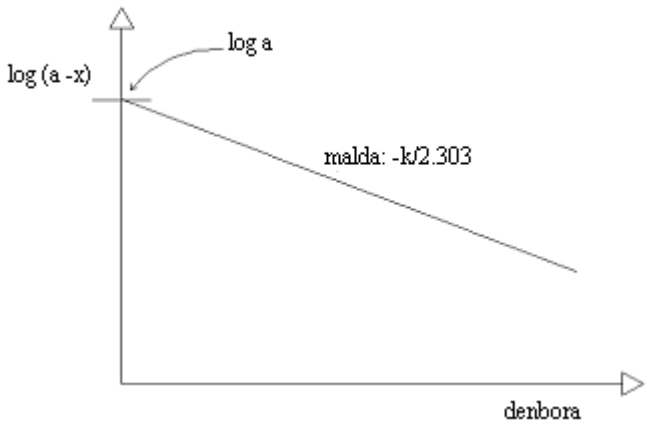
$\ln \frac{a}{[a-x]} = Kt$; bestalde, logaritmo hamartarrak erabiliz:

$$\log \frac{a}{[a-x]} 2.303 = Kt$$

Azkenik:

$$\log[a-x] = \log a - \frac{Kt}{2.303}$$ **4.16 ekuazioa**

Horrenbestez, log[a-x] denboraren araberakoa irudikatuz gero, zuzen baten ekuazioa lortzen da, non zuzenaren maldaren balioa -*K*/2.303 baita, eta jatorriko ordenatuaren balioa, berriz, log a baita (**4.4 irudia**). Horren ondorioz, maldaren balioa erabiliz, prozesuaren konstante zinetikoaren balioa lortuko dugu.



4.4 irudia

Bigarren ordenako ekuazioak

Honako kasu hauek aztertuko dira:

b.1) Erreaktibo bakarra duten bigarren ordenako erreakzioak:

$A \rightarrow$ *produktuak*

Bigarren ordenako zinetika duen sistema baten ekuazio zinetikoa honako hau da:

$$-\frac{d[a-x]}{dt} = K[a-x]^2$$ (aurrerantzean, x erabiliko da),

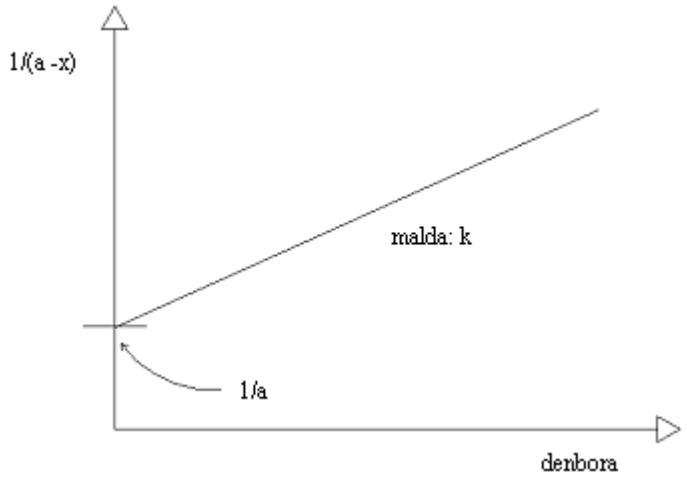
eta eragiketak eginez:

$$\frac{dX}{dt} = K[a-x]^2 \; ; \quad \int_0^x \frac{dx}{[a-x]^2} = \int_0^t K dt \; ; \quad \left| \frac{1}{[a-x]} \right|_0^x = K|t|^t$$

$$\frac{1}{[a-x]} - \frac{1}{a} = Kt$$

Ondorioz:

$$\frac{1}{[a-x]} = \frac{1}{a} + Kt$$ **4.17 ekuazioa**



4.5 irudia. Bigarren ordenako erreakzio baten konstante zinetikoa kalkulatzeko adierazpen grafikoa.

1/[a-x] t denboraren araberakoa irudikatuz, zuzen baten ekuazioa lortzen da, non ordenatuak jatorrian duen balioa 1/a baita, eta maldaren balioa eta erreakzioaren K konstante zinetikoa berdinak baitira (ikus **4.5 irudia**).

b.2) Bi erreaktibo ezberdin, koefiziente estekiometriko berdinak eta hasierako kontzentrazioak ezberdinak dituzten bigarren ordenako erreakzioak:

$$A \quad + \quad B \quad \rightarrow \quad \text{produktuak}$$

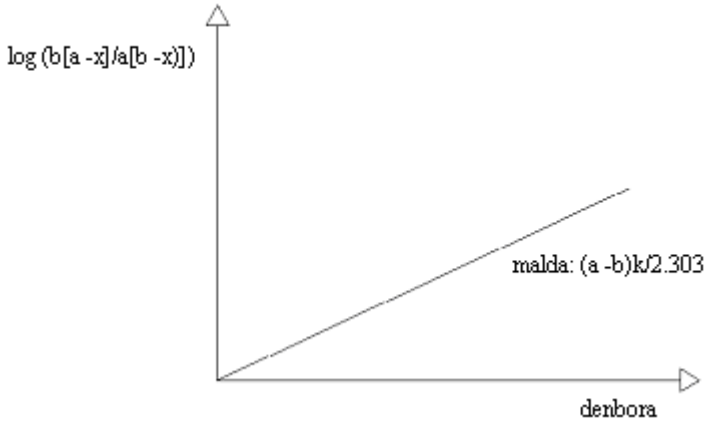
i)	a	b	-
t)	[a-x]	[b-x]	x

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-x) \;\; ; \;\; \int_0^x \frac{dx}{[a-x][b-x]} = \int_0^t Kdt$$

Zatiketa arrunten bidez deskonposatuz:

$$\log \frac{b[a-x]}{a[b-x]} = [a-b]\frac{Kt}{2.303} \quad \textbf{4.18 ekuazioa}$$

Alegia, jatorritik pasatzen den zuzen baten ekuazio lortzen da, non maldaren balioa [(a-b)k/2.303] baita. Azkenik, maldaren balioa erabiliz, erreakzioaren konstante zinetikoa kalkulatuko da (ikus **4.6 irudia**).



4.6 irudia. Erreakzioaren konstante zinetikoa kalkulatzeko adierazpen grafikoa.

b.3) Bi erreaktibo ezberdin, koefiziente estekiometriko ezberdinak eta hasierako kontzentrazioak ezberdinak dituzten bigarren ordenako erreakzioak:

$$A \quad + \quad rB \quad \rightarrow \quad \textit{produktuak}$$

i)	a	b	--
t)	[a-x]	[b-r x]	

$$-\frac{d[A]}{dt}=\frac{1}{r}\frac{d[B]}{dt}; \qquad -\frac{d[a-x]}{dt}=\frac{-1}{r}\frac{d[b-rx]}{dt}$$

$$-\frac{d[a-x]}{dt}=\frac{dx}{dt}=K[a-x][b-rx]; \qquad \int_0^x \frac{dx}{[a-x][b-rx]}=\int_0^t Kdt$$

Zatiketa arruntetan deskonposatuz:

$$\frac{1}{[b-ra]}\left[\ln\left(\frac{a}{[a-x]}\right)-\ln\left(\frac{b/r}{b/(r-x)}\right)\right]=Kt \qquad \textbf{4.19 ekuazioa}$$

b.4) Bi erreaktibo ezberdin, koefiziente estekiometriko berdinak eta hasierako kontzentrazioak berdinak dituzten bigarren ordenako erreakzioak:

$$A \quad + \quad B \quad \rightarrow \quad \textit{produktuak}$$

i)	a	a	---
t)	[a-x]	[a-x]	

$$-\frac{d[A]}{dt}=-\frac{d[B]}{dt}=\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt}=K[a-x][a-x]=K[a-x]^2$$ (b.1 kasua errepikatzen da).

Ikusten denez, arestian aztertu dugun b.1) kasuaren emaitza berdina lortzen da.

c) Hirugarren ordenako erreakzioak

Hirugarren ordenako erreakzioak ez dira ohikoak; honako sistema hau islatzen dute:

$$A \quad + \quad B \quad + \quad C \rightarrow \qquad produktuak$$

Hirugarren ordenako erreakzioen ekuazio zinetikoak hiru modutan adieraz daitezke:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A][B][C]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]^2$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^3$$

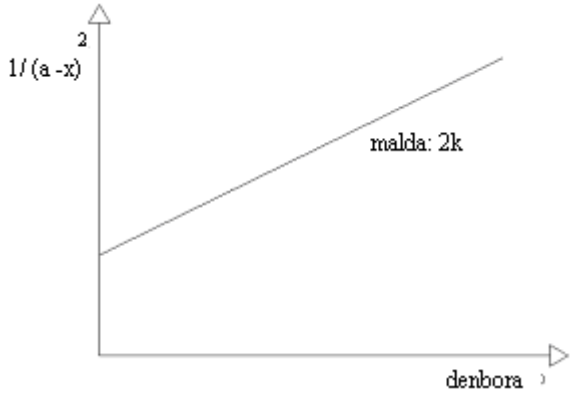
Baldin koefiziente estekiometrikoak eta erreaktibo guztien hasierako kontzentrazioak berdinak badira, honako adierazpen hau lortzen da:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[a-x]^3 ; \qquad \int_0^x \frac{dx}{[a-x]^3} = \int_0^t dt$$

Eragiketak burutuz:

$$2Kt = \frac{1}{[a-x]^2} - \frac{1}{a^2} ; \quad \frac{1}{[a-x]^2} = \frac{1}{a^2} + 2Kt \qquad \textbf{4.20 ekuazioa}$$

Alegia, 1 / $[a-x]^2$ t denboraren arabera irudikatzen dugunean, zuzen bat lortzen da, non malda 2 k baita eta ordenatuaren jatorriko balioa, berriz, $1/a^2$ (**4.7 irudia**). Azkenik, maldaren balioaren bidez, konstante zinetikoa kalkulatuko da.



4.7 irudia. 3. ordenako erreakzio baten abiadura-konstantea kalkulatzeko adierazpen grafikoa.

Atal honetan integratu diren abiadura-ekuazioak praktikan agertzen diren ohikoenak dira. Edonola ere, beste aukera batzuk ere egon litezke, eta horiek betiere erreaktiboen eta produktuen arteko erlazio estekiometrikoen araberakoak izango dira, bai eta erreakzioan parte hartzen duten espezie kopuruaren araberakoak ere.

Bukatu aurretik, kontzeptu bat argitu beharra dago: ez dira nahastu behar erreaktibo baten kontzentrazioa eta haren koefiziente estekiometrikoa. Hau da, erreaktiboen hasierako kontzentrazioak estekiometrikoki proportzionalak edo ez izan daitezke, eta horrek, aldi berean, eragin zuzena izango du erreaktiboek eta produktuek erreakzio-denboran jasaten duten kontzentrazio-aldaketan.

Bi erreaktibo eta bi produktu dituen sistema baten kasurik ohikoena honako hau da:

	cA	+	sB	$\rightarrow$	tC	+	vD
i)	a		b		c		d
t)	[a-x]		[b-(s/r) x]		[c+(t/r)x]		[d+(v/r)x]

Sistema horretan adierazten diren erreaktibo eta produktuen kontzentrazioak baliagarriak dira A erreaktiboaren x mol/litroko kontsumitu diren kasuetan.

Hurrengo pausoa da abiaduraren ekuazioa lortzea, eta ekuazioa integratu ondoren, kontzentrazioek erreakzio-denboran duten bilakaera irudikatuko da.

4.8 irudian, sistema kimiko ohizkoenetan ager daitezken ekuazioak adierazten dira (modu diferentzialean eta modu integratuan).

Ordena	*Ekuazio zinetiko diferentziala*	*Ekuazio zinetiko integratua*
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$kt = x$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$kt = \ln\frac{a}{a-x}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$kt = \frac{x}{a(a-x)}$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$kt = \frac{1}{2}\frac{2ax-x^2}{a^2(a-x)^2}$

Ekuazioa	*Ekuazio diferentziala*	*Ekuazio integratua*
A + B $\rightarrow$ produktuak	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$kt = \frac{1}{b-a}\ln\frac{a}{b}\frac{(b-x)}{(a-x)}$
A + 2B $\rightarrow$ produktuak	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-2x)$	$kt = \frac{1}{b-2a}\ln\frac{a}{b}\frac{(b-2x)}{(a-2x)}$
A + B + C $\rightarrow$ produktuak	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x$	$kt = \frac{1}{(a-b)(b-c)(c-a)}\ln\left(\frac{a-x}{a}\right)^{b-c}\left(\frac{b-x}{b}\right)^{c-a}\left(\frac{c-x}{c}\right)^{c-b}$

Oreka	*Ekuazio zinetikoa*	*Erlaxazio-denbora*
$A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\leftrightarrow}} B$	$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0-x) - k_{-1}(b_0+x)$	$\frac{1}{k_1+k_{-1}}$
$A + B \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\leftrightarrow}} C$	$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0-x)(b_0-x) - k_{-1}(c_0+x)$	$\frac{1}{k_1(a_e+b_e)+k_{-1}}$
$A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\leftrightarrow}} 2C$	$\frac{dx}{dt} = k_1\left(a_0-\frac{x}{2}\right) - k_{-1}(c_0+x)^2$	$\frac{1}{\frac{1}{2}k_1 - 2k_{-1}c_e}$

$$A + B \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\leftrightarrow}} C + D \qquad \frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x)(b_0 - x) - k_{-1}(c_0 + x)(d_0 + x) \qquad \frac{1}{k_1(a_e + b_e) + k_{-1}(c_e + d_e)}$$

4.8 irudia

4.3 ariketa

M erreakzionatzaile likidoa deskonposatu egiten da lehen mailako ordena duen zinetikarekin erreaktore ez-jarraitu batean. Lortutako konbertsioa %60koa da 4 minututan. Zenbat denbora gehiago beharko da %80ko konbertsioa lortzeko?

Erreaktore ez-jarraitu baten lehen mailako ordena duen zinetika batentzat :

$$\ln\frac{C_0}{C} = kt$$

t = 4 minutu eta x = 0.6 izanik,

$$k = \frac{1}{4}\ln\frac{C_0}{C_0(1-0.6)} = 0.229 min^{-1}$$

% 80ko konbertsiora iristeko, ekuazioa transformatu egiten da:

$$\frac{dC}{C} = -kdt$$

$$\int_{C_0}^{C}\frac{dC}{C} = -\int_0^t kdt \qquad ; \qquad \ln\frac{C}{C_0} = -k\Delta t$$

$$\Delta t = \frac{1}{k}\ln\frac{C_0(1-x_1)}{C_0(1-x_2)} \qquad ; \qquad \Delta t = \frac{1}{0.229}\ln\frac{(1-0.6)}{((1-0.8)}$$

$$\Delta t = 3\ minutos$$

(Zuzenketa: 3 minutu)

4.1.8. Erdi-erreakzioaren denbora

Definizioz, erdi-erreakzioaren denbora ($t_{1/2}$) da hasierako erreaktibo baten erdia kontsumitzeko behar den denbora-tartea. Alegia, $t=t_{1/2}$ denean, x (erreakzionatu duen erreaktiboaren kantitatea) = a/2 izango da, non a hasierako kontzentrazioa baita.

4.9 irudian, kasu bakoitzeko abiadura-ekuazio integratuak eta erdi-erreakzioen denborak agertzen dira. Kontuan hartzen diren erdi-erreakzioen denborak, halere, honako sistema hauei dagokie:

A → produktuak

Erreakzioaren ordena aldakorra izan daiteke, batetik hasi eta n-garren ordenarainokoa. Era berean, kontuan hartuz El $t_{1/2}$-ren definizioa, erdi-erreakzioen denboraren adierazpenek sistema mota horietarako bakarrik balio dute.

1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$Kt = 2.303\log\frac{a}{a-x}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$Kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$	$t_{1/2} = \frac{1}{Ka}$
	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$Kt = \frac{2.303}{b-a}\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$	
3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$Kt = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$	$t_{1/2} = \frac{3}{2Ka^2}$
	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2(b-x)$	$Kt = \frac{1}{b-a}\left[\frac{x}{a(a-x)} - \frac{2.303}{b-a}\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}\right]$	
n (n ≠ 1)	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$	$Kt = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^n - 1}\right]$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)Ka^{n-1}}$

4.9 irudia. Kasu bakoitzeko abiadura-ekuazio integratuak eta erdi-erreakzioen denborak.

4.1.9. Erreakzioak seriean eta paraleloan

Prozesu elementalak ez dira ohikoak izaten; prozesuak konplexuagoak izan ohi dira, hainbat erreakzioren konbinazio izaten baitira. Horrenbestez, erreakzioak konplexuagoak izan ohi direnez, ez dago ikerketa-metodo orokorrik.

Jarraian, ikertzeko errazagoak diren bi kasu aztertuko dira. Ondoren, bi kasu horien konbinazioak aplikatuz, posible izango dugu erreakzio konplexuak dituzten mekanismoak azaltzea. Atal honetan, bi erreakzio mota aztertuko dira: seriean gertatzen direnak eta paraleloan gertatzen direnak.

4.1.9.1. Erreakzioak seriean

Seriean gertatzen diren erreakzioek (erreakzio jarraituek) honako itxura hau izaten dute:

$$\mathbf{A} \xrightarrow{K_1} \mathbf{R} \xrightarrow{K_2} \mathbf{S}$$

Erreakzioan parte hartzen duten substantzien abiadura-ekuazioak honako hauek dira:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A$$ **4.21 ekuazioa**

$$(r_R) = \frac{dC_R}{dt} = K_1 C_A - K_2 C_R$$ **4.22 ekuazioa**

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) K a^{n-1}}$$ **4.23 ekuazioa**

Demagun hasieran A erreaktiboa bakarrik dugula. Ikus dezagun nola aldatzen den A erreaktiboaren kontzentrazioa erreakzio-denboran. Hain zuzen ere, arestian aztertu dugun kasua da hori (ikus abiadura-ekuazio integratuak): lehen ordenako erreakzio itzulezina da. Ondorioz, ekuazioa integratzen badugu:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A,$$

emaitza honako hau da:

$$C_A = C_{A0}\ell^{-K_1 t}$$ **4.24 ekuazioa**

Eta **4.22 ekuazioan** ordezkatuz:

$$\frac{dC_R}{dt} = K_1 C_{A0}\ell^{-K_1 t} - K_2 C_R,$$

eta aldagaiak berriro antolatuz:

$$\frac{dC_R}{dt} + K_2 C_R = K_1 C_{A0}\ell^{-K_1 t}$$ ekuazio diferentziala lortuko dugu.

Ekuazioa ebatzi ondoren, berriz:

$$C_R = C_{A0}\left(\frac{\ell^{-K_1 t}}{K_2 - K_1} + \frac{\ell^{-K_2 t}}{K_1 - K_2}\right)K_1$$ **4.25 ekuazioa**

Bestalde, sistema mota horietan honako hau betetzen da:

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

C_S askatzen badugu:

$$C_S = C_{A0} - C_A - C_R$$

C_A eta C_R-ren balioak ordezkatuz:

$$C_S = C_{A0}\left(1 + \frac{K_2}{K_1 - K_2}\ell^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1}\ell^{-K_2 t}\right)$$

Hiru ekuazioak lortu ondoren, A, R eta S substantziek erreakzio-denboran jasaten duten kontzentrazio-aldaketa irudika daiteke (**4.10 irudia**).

Irudian ikusten denez:

- A erreaktiboaren kontzentrazioa esponentzialki jaisten da.
- R erreaktiboaren kontzentrazioa zerotik abiatzen da; gero, maximo batera iristen da; azkenik, berriro zerora itzultzen da, eta amaieran S produktua bakarrik geratzen da.

Era berean, S produktuaren eratze-abiadura R erreaktiboaren mendekoa da. Horrela, hasieran, zero balioa du; gero, R-ren kontzentrazioa maximoa denean, balio altuena hartzen du (kurbaren inflexio-puntua da). S substantziaren hasierako eratze-abiadura motela da. Horregatik, esan daiteke indukzio-tarte bat dagoela hasieran, eta tarte horren iraupena kurbaren inflexio-punturaino iristen dela, non R substantziaren kontzentrazioa maximoa baita.

$A_0 = 2$ $R_0 = 0$ $S_0 = 0$

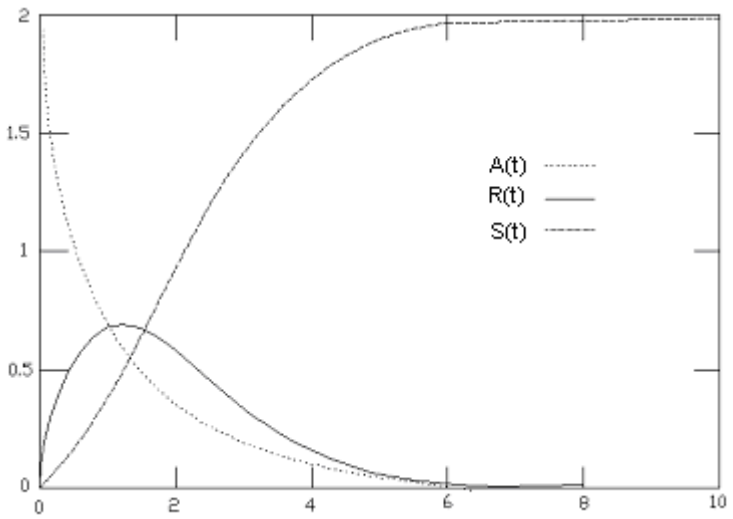
$K_1 = 0.8$ $K_2 = 1$ $K_3 = 0.4$

t = 0, 0.2, 10

$$A(t) = A_0 \exp(-K_1 t)$$

$$R(t) = A_0 \frac{K_1}{K_2 - K_1}\left(\exp(-K_1 t) - \exp(-K_2 t)\right)$$

$$S(t) = A_0\left[1 + \frac{1}{K_1 - K_2}\left(K_2 \exp(-K_1 t) - K_1 \exp(-K_2 t)\right)\right]$$



4.10 irudia. A, R eta S substantzien kontzentrazio-aldaketak egoera egonkorra ez denean.

R substantziaren kontzentrazio maximoari dagokion erreakzio-denbora horrela kalkulatzen da:

$$\frac{dC_R}{dt} = 0$$

Eragiketak eginez:

$$t_{\max} = \frac{\ln(K_2/K_1)}{K_2 - K_1} \qquad \textbf{4.26 ekuazioa}$$

4.25 eta **4.26 ekuazioak** konbinatuz, R substantziaren kontzentrazio maximoa lortuko dugu:

$$\frac{C_{R\max}}{C_{A0}} = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{K_2}{(K_2-K_1)}}$$

Era berean, $\frac{d^2C_S}{dt^2} = 0$ denean, $\frac{dC_R}{dt} = 0$ dela frogatuta geratzen da.

Edonola ere, badaude konplexuagoak diren erreakzioak. Sistema horietan, oso erreaktiboak diren eta kontzentrazio oso txikia duten tarteko produktuak agertzen dira. Ondorioz, erreakzio horiek ikertzeko, egoera egonkorrera hurbiltzeko metodoa erabiltzen da. Horretarako, beharrezkoa da oso erreaktiboak diren tarteko produktuen kontzentrazioa konstante mantentzea.

Aurreko kasura itzuliz, demagun egoera egonkorrean gaudela:

$$\frac{dC_R}{dt} = K_1 C_A - K_2 C_R = 0 \qquad \frac{C_R}{C_A} = \frac{K_1}{K_2}$$

Bestalde, aurretik kalkulatu bezala, C_A-k honako bilakaera hau izan du erreakzio-denboran:

$$C_A = C_{A0} \ell^{-K_1 t}$$

Orduan, aurreko ekuazioan ordezkatuz:

$$C_R = C_{A0} \frac{K_1}{K_2} \ell^{-K_1 t}$$ **4.27 ekuazioa**

Bestalde, S produktuaren kontzentrazioa modu honetan kalkulatzen da:

$$C_S = C_{A0} - C_A - C_R$$

$$C_S = C_{A0} \left[1 - \ell^{-K_1 t} \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \right) \right]$$ **4.28 ekuazioa**

A, R eta S substantziek (egoera egonkorra denean) jasaten duten kontzentrazio-aldaketa **4.11 irudian** adierazten da.

4.10 irudia (egoera egonkorra aplikatu gabe) eta **4.11 irudia** (egoera egonkorra aplikatuta) alderatzen badira, honako hau ondorioztatzen da: $K_2 >> K_1$ eta $t >> 1/K_2$ direnean, kontzentrazioen adierazpenak baliokideak dira.

Beste modu batera esanda, $K_2 >> K_1$ denean, tarteko produktuaren erreakzio-abiadura hasierako erreaktiboarena baino askoz azkarragoa da. Era berean, egoera egonkorrean lorturiko kontzentrazioen adierazpenak erabili eta **4.12 irudia** aztertzen badugu, honako hau ondorioztatzen da: $K_2 >> K_1$ betetzen ez denean, logikaz kanpoko emaitzak lortzen dira (Ikus **4.12 irudia**).

Bestalde, aurreko hurbilketa aplikagarria denean, **4.11 irudian** ikusten denaren arabera, tarteko produktuaren kontzentrazioa oso baxua da erreakzioa gertatzen den bitartean. Ondorioz,

$\frac{dC_R}{dt} = 0$ hurbilketa aplikatzen denean, R-ren kontzentrazioa ezin da konstatea izan,

$C_R = C_{A0} \frac{K_1}{K_2} \ell^{-K_1 t}$ ekuazioak alderantzizkoa adierazten baitu. Edonola ere, R tarteko produktuaren kontzentrazioa oso baxua denez, $\frac{dC_R}{dt} = 0$ hurbilketa egokitzat jotzen da.

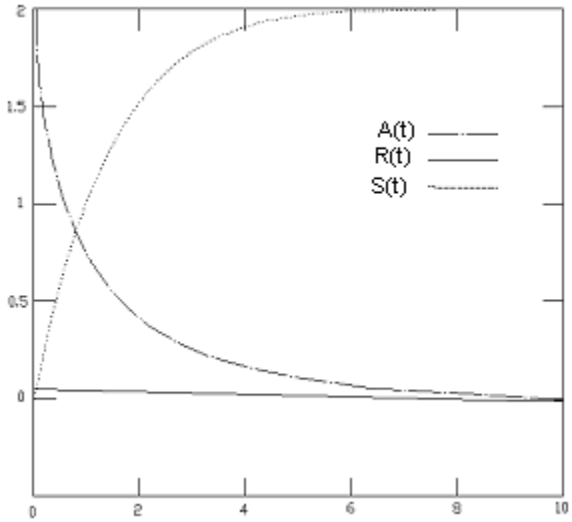
Gainera, $t >> 1/K_2$ betetzen bada, indukzio-tartea igarota dagoela ziurtatzen da.

$A_0 = 2$ $R_0 = 0$ $S_0 = 0$

$K_1 = 0.8$ $K_2 = 40$ $K_3 = 0.4$

$t = 0, 0.2, 10$

$$A(t) = A_0 \exp(-K_1 t)$$
$$R(t) = A_0 \frac{K_1}{K_2} \exp(-K_1 t)$$
$$S(t) = A_0 \left[1 - \left[\exp(-K_1 t) \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \right) \right] \right]$$



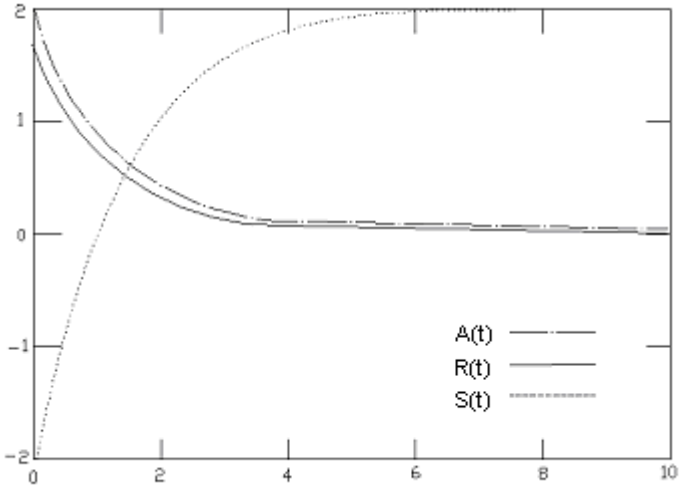
4.11 irudia. A, R eta S substantzien kontzentrazio-aldaketa egoera egonkorrean.

$A_0 = 2$ $R_0 = 0$ $S_0 = 0$

$K_1 = 0.8$ $K_2 = 40$ $K_3 = 0.4$

t = 0, 0.2, 10

$$A(t) = A_0 \exp(-K_1 t)$$
$$R(t) = A_0 \frac{K_1}{K_2} \exp(-K_1 t)$$
$$S(t) = A_0 \left[1 - \left[\exp(-K_1 t) \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \right) \right] \right]$$



4.12 irudia. A, R eta S substantzien kontzentrazio-aldaketa K_2>>K_1 betetzen ez denean.

4.1.9.2. Erreakzioak paraleloan

Paraleloan gertatzen diren erreakzioetan, substantziak batek hainbat erreakzio jasan ditzake aldi berean. Kasu horietako bat da etanolaren deskonposizioa:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{K_1} C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{K_2} CH_3CHO + H_2$$

Bentzenoaren nitrazioa ere, etanolaren deskonposizioa bezala, paraleloan gertatzen den erreakzio bat da, eta prozesuaren bukaeran, orto, meta edo para dinitrobentzeno lortzen dira.

Jarraian, kasurik errazena aztertuko dugu: paraleloan eman eta erreakzio guztiak lehen ordenakoak dituen prozesua. Sistema honelakoa izango da:

$$A \xrightarrow{K_1} B$$

$$A \xrightarrow{K_2} C$$

$$A \xrightarrow{K_3} D$$

Erreakzioan parte hartzen duten osagai guztien abiadura-ekuazioak honako hauek dira:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1C_A + K_2C_A + K_3C_A$$ **4.29 ekuazioa**

$$\frac{dC_B}{dt} = K_1C_A$$ **4.30 ekuazioa**

$$\frac{dC_C}{dt} = K_2C_A$$ **4.31 ekuazioa**

$$\frac{dC_D}{dt} = K_3C_A$$ **4.32 ekuazioa**

A osagaiari dagokionez:

$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A$, non $K = K_1 + K_2 + K_3$ baita.

Aurreko ekuazioa integratuz:

$$C_A = C_{A0}\ell^{-K_1t}$$ **4.33 ekuazioa**

B osagaiari dagokionez:

$$\frac{dC_B}{dt} = K_1C_A = K_1C_{A0}\ell^{-K_1t},$$

eta integratu ondoren:

$$C_B = C_{B0} + C_{A0}\frac{K_1}{K}\left(1 - \ell^{-K_1 t}\right)$$ **4.34 ekuazioa**

C eta D osagaiekin ere eragiketa berdinak egin eta honako emaitza hauek lortuko ditugu:

$$C_C = C_{C0} + C_{A0}\frac{K_2}{K}\left(1 - \ell^{-K_1 t}\right)$$ **4.35 ekuazioa**

$$C_D = C_{D0} + C_{A0}\frac{K_3}{K}\left(1 - \ell^{-K_1 t}\right)$$ **4.36 ekuazioa**

Lau osagaiek erreakzio-denboran jasaten duten kontzentrazio-aldaketa **4.13 irudian** adierazten da.

$A_0 = 1.8$ $B_0 = 0$ $C_0 = 0$ $D_0 = 0$

$K_1 = 1.4$ $K_2 = 1$ $K_3 = 0.4$ $K = K_1 + K_2 + K_3$

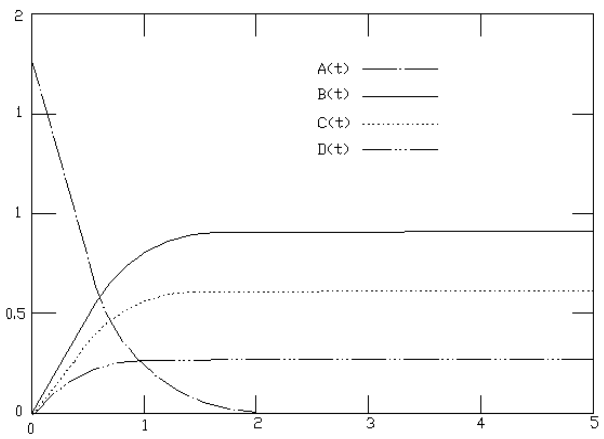
t = 0, 0.1, 10

$$A(t) = A_0 \exp(-K_1 t)$$

$$B(t) = B_0 + \left[A_0 \frac{K_1}{K}\left(1 - \exp(-Kt)\right)\right]$$

$$C(t) = C_0 + \left[A_0 \frac{K_2}{K}\left(1 - \exp(-Kt)\right)\right]$$

$$D(t) = D_0 + \left[A_0 \frac{K_3}{K}\left(1 - \exp(-Kt)\right)\right]$$



4.13 irudia. Lau osagaiek erreakzio-denboran jasaten duten kontzentrazio-aldaketa.

4.1.10. Erreakzio itzulgarriak

Orain arte ikusi ditugun erreakzioetan, erreaktiboak osorik eraldatzen ziren. Hala ere, erreakzio askotan hori ez da hala gertatzen, erreakzioa eten egiten baita erreaktiboak agortu aurretik. Kasu horietan, erreakzioan parte hartzen duten erreaktiboak eta produktuak oreka-egoera batera iristen dira. Gero, erreakzioak aurkako norabidea hartzen du. Kasu horretan, erreakzioa itzulgarria da.

Erreakzio itzulgarrien artean, hainbat kasu agertzen dira:

$\boldsymbol{A \Leftrightarrow B}$ lehen ordenakoa – lehen ordenakoa

$\boldsymbol{A \Leftrightarrow B + C}$ lehen ordenakoa – bigarren ordenakoa

$\boldsymbol{A + B \Leftrightarrow C}$ bigarren ordenakoa – lehen ordenakoa

$\boldsymbol{A + B \Leftrightarrow C + D}$ bigarren ordenakoa – bigarren ordenakoa

Ikasgai honetan, kasurik errazena aztertuko dugu, alegia, erreakzio zuzena eta alderantzizko erreakzioa lehen ordenakoak dituen prozesua).

Adibidez, demagun honako erreakzio hau dugula:

$$\boldsymbol{A} \underset{K_2}{\overset{K_1}{\Leftrightarrow}} \boldsymbol{B}$$

i)	a	---
t)	(a-x)	x

Erreakzio-abiadura honela adieraztenda:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - K_2 x$$

Eta oreka-egoeran dagoenean,

$$\frac{dx}{dt} = 0; \qquad x = x_e \qquad \text{betetzen da.}$$

Ondorioz:

$$K_1(a-x) - K_2 x_e = 0$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{x_e}{a - x_e} = K_e; \quad K_e : oreka \quad konstantea$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a-x) - \frac{K_1(a - x_e)}{x_e} x$$

(zuzenketa: oreka-konstantea?)

Aldagaiak ongi antolatuz:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 a}{x_e}(x_e - x),$$

eta adierazpena integratuz:

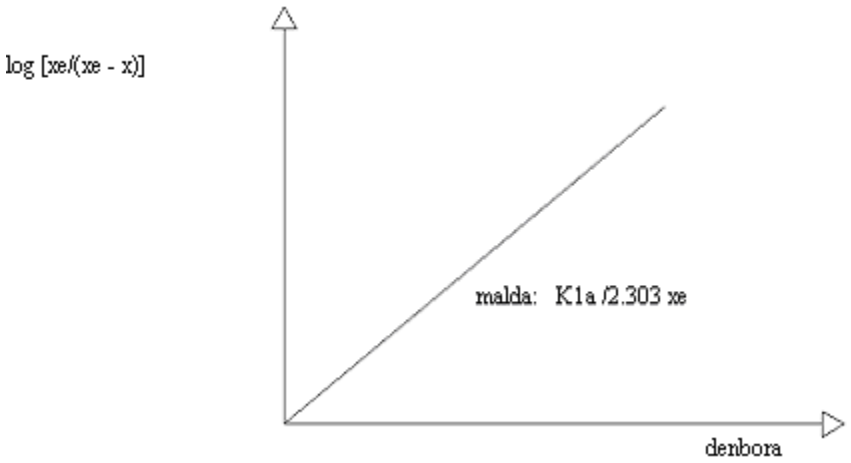
$$\int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \int_0^t \frac{K_1 a}{x_e} dt$$

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = \frac{K_1 a}{x_e} t$$

Hori logaritmo hamartarretan ipinita:

$$\log \frac{x_e}{(x_e - x)} = \frac{K_1 a}{2.302 x_e} t \qquad \textbf{4.37 ekuazioa}$$

Bestalde, log $[x_e/(x_e-x)]$ adierazpena denboraren aurrean irudikatzen badugu, zuzen bat lortuko da, non zuzenaren malda $(K_1a)/(2.303\ x_e)$ izango baita (ikus **4.14 irudia**). Azkenik, erreakzioaren abiadura-konstantea zuzen horren bidez kalkulatuko da.



4.14 irudia. Erreakzioaren abiadura-konstantea kalkulatzeko adierazpen grafikoa.

4.1.11. Erreakzio autokatalitikoak

Definizioz, erreakzio batean parte hartzen duten produktuetako batek katalizatzailearen funtzioa betetzen badu (abiadura motelduz edo azeleratuz), erreakzioa autokatalitikoa da. Erreakzio autokatalitikorik arruntena honako hau da:

A + R → R + R

Erreakzio horri dagokion ekuazio zinetikoa honako hau da:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A C_R$$

Erreakzio horretan, A osagaia desagertzen den heinean, A eta R osagaien mol kopuruen batura konstante mantentzen da. Ondorioz, erreakzioaren edozein unetarako,

$$C_0 = C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = \text{konstante izango da.}$$

Orain, C_R-ren balioa ekuazio zinetikoaren barruan ordezkatuko dugu:

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A(C_0 - C_A)$$

Ondoren, eragiketak eginez:

$$-\frac{dC_A}{C_A(C_0 - C_A)} = -\frac{1}{C_0}\left(\frac{dC_A}{C_A} + \frac{dC_A}{(C_0 - C_A)}\right) = Kt$$

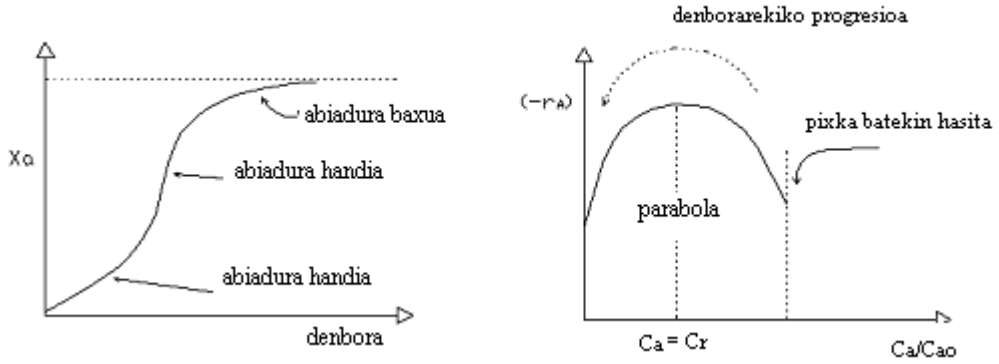
eta adierazpena integratuz:

$$\ln\frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln\frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}} = C_0 Kt = (C_{A0} + C_{R0})Kt \qquad \textbf{\textit{4.38 ekuazioa}}$$

Bestalde, kontuan hartzen bada erreaktiboek hasieran dituzten kontzentrazioen arteko erlazioa $M = \frac{C_{R0}}{C_{A0}}$ dela, eta erreakzioaren konbertsioa aintzat hartuta, aurreko ekuazioak itxura hau hartuko du:

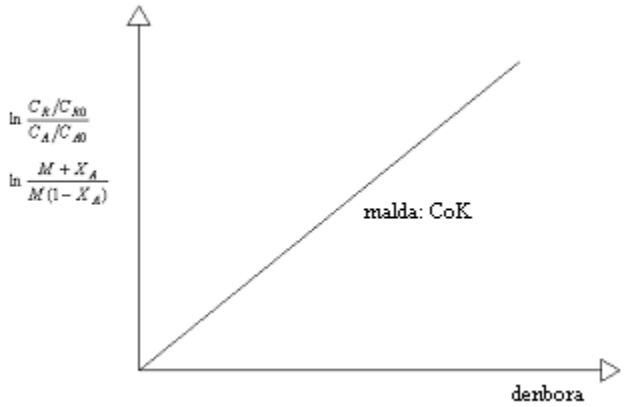
$$\ln\frac{M + X_A}{M(1 - X_A)} = C_{A0}(M + 1)Kt = (C_{A0} + C_{R0})Kt \qquad \textbf{4.39 ekuazioa}$$

Ondorioz, erreakzio autokatalitiko batean, R erreaktiboaren hasierako kontzentrazioa baxua bada, R produktu gehiago lortu ahala, erreakzio-abiadura handitu egiten da; baina A osagaia desagertzen hasten denean, erreakzio-abiadurak zero baliorantz jotzen du. Jokabide mota hori **4.15 irudian** agertzen da, eta bertan ikusten denez, erreakzio-abiadura parabola bat da, zeinaren maximoak bat egiten baitu A eta R-ren kontzentrazioak berdinak diren puntuarekin.



4.15 irudia. Erreakzio autokatalitikoetan kontzentrazioak eta erreakzio-abiadurak dituzten aldaketak erreakzio-denboran.

Azkenik, erreakzio bat autokatalitikoa dela frogatu nahi denean, kontzentrazioak eta denbora elkar erlazionatzen dituzten **4.38** edo **4.39 ekuazioak** irudikatuko dira (**4.16 irudian** bezala), eta zuzena jatorritik pasatzen bada, erreakzioa autokatalitikoa dela frogatuta geratuko da.



4.16 irudia. Kontzentrazioak eta denbora erlazionatzen dituen adierazpen grafikoa.

4.2. DATU ZINETIKOEN ANALISIA

Ez dago metodo erabatekorik erreakzio baten ordena zein den zehazteko; horrenbestez, hainbat prozedura baliatzen da horretarako, eta ohikoenak hiru multzotan banatzen dira:

- integrazio-metodoak
- metodo diferentzialak
- erdibizitzaren metodoa

4.2.1. Integrazio-metodoak

Integrazio-metodoan, abiaduraren ekuazio integratuak erabiltzen dira. Metodoa aplikatzerakoan, halere, lan egiteko bi modu ditugu:

i) Zenbakiak erabilita

Kasu horretan, kontzentrazioei eta denborei buruzko datu esperimentalak hartu eta abiaduraren ekuazio integratuetan ordezkatuko dira. Horrela, x eta t balio-bikote bakoitzerako, K-ren balio bat lortuko da, eta K konstante mantentzen bada kasu guztietan, erreakzioaren ordena eta abiaduraren ekuazio integratuari dagokion ordena berdinak direla ondorioztatzen da. Aitzitik, K-ren balioa konstante ez bada, abiaduraren beste ekuazio integratu batekin probatu beharko da, K-ren balioa konstante mantentzen dela frogatu arte.

ii) Grafikoa erabilita

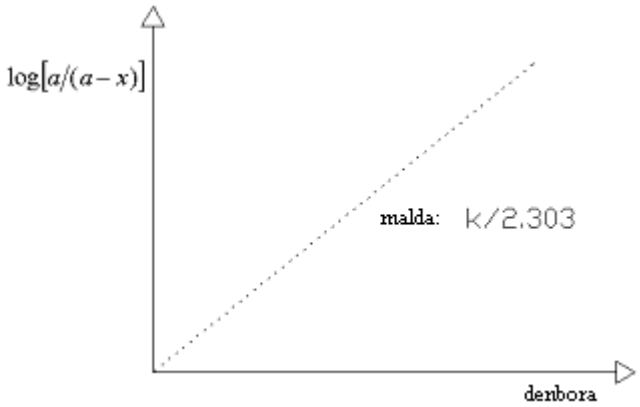
Demagun lehen ordenako ekuazio hau dugula:

$$Kt = 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

Ekuazio hori beste modu batera ipinita:

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{K}{2.303} t \qquad \textbf{4.40 ekuazioa}$$

Adierazpen hori (koordenatu kartesiarretan) irudikatzen badugu, jatorritik pasatzen den zuzen bat lortuko da, non maldaren balioa K/2.303 baita (**ikus 4.17 irudia**). Ondorioz, x eta t (kontzentrazio-denbora) aldagaien datu esperimentalek zuzen baten ekuazioa betetzen badute, erreakzioa lehen ordenakoa dela ondorioztatuko da. Alderantzizko kasuan, abiaduraren beste ekuazio integraturen batekin jokatu beharko da, datu esperimentalek zuzen baten irudia islatu arte.



4.17 irudia. K konstantea lortzeko adierazpen grafikoa.

Lehenengo ordenako sistemarekin egin dugun gauza bera egin daiteke ordena goragoko ekuazio integratuekin ere. Horrenbestez, bigarren ordenako abiadura-ekuazio integratu bat aztertuko dugu:

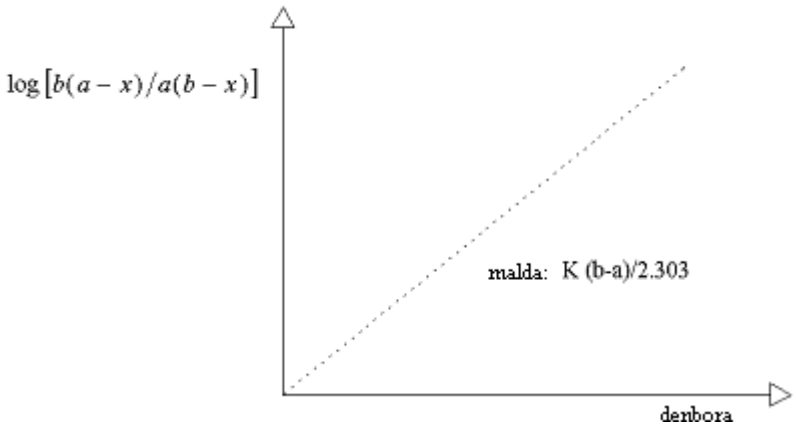
A + B $\rightarrow$ produktuak

Bigarren ordenako ekuazio horri $Kt = \frac{2.303}{b-a}\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ adierazpena dagokio.

Eta aldagaiak berrantolatuz: $\log\frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \frac{K(b-a)}{2.303}t$ **4.41 ekuazioa**

Adierazpena irudikatuta, jatorritik pasatzen den zuzen baten ekuazioa lortuko dugu, non zuzenaren malda K(b-a)/2.303 izango baita (**ikus 4.18 irudia**).

Hortaz, (erreakzio baten ordena zein den zehaztu behar badugu, hasteko, lehen ordenako ekuazio integratua probatuko dugu, eta emaitza fidagarria ez bada, ordena goragoko ekuazio integratuak erabiliko ditugu, emaitza fidagarria lortu arte.



4.18 irudia. K-ren balioa kalkulatzeko adierazpen grafikoa.

4.2.2. Metodo diferentzialak

Metodo diferentzialak aplikatzen direnean, abiadura-ekuazio orokorrak erabiltzen dira. Demagun honako ekuazio hau dugula:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^{\alpha}(b-x)^{\beta}(c-x)^{\gamma},$$

non α, β eta γ, erreaktiboen erreakzio-ordenak baitira. Bestalde, erreakzioaren %10 gauzatu aurretik, eratutako produktu-kantitatea oso txikia izango da, eta x-ren balioa zerotik hurbilekoa. Ondorioz:

$$\frac{dx}{dt} = Ka^{\alpha}b^{\beta}c^{\gamma}$$

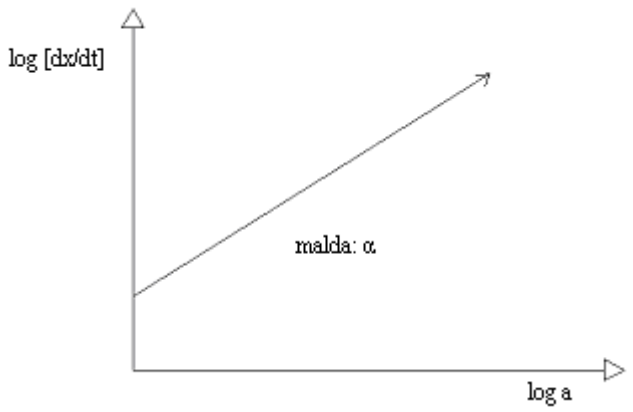
Baldintza horietan, b-ren eta c-ren kontzentrazioak konstante mantentzen badira, erreakzio-abiaduraren adierazpena horrela geratuko da:

$$\frac{dx}{dt} = Ka^{\alpha}b^{\beta}c^{\gamma} = K'a^{\alpha}$$

Horrenbestez, posible izango da erreaktiboaren hasierako kontzentrazioa aldatzea, eta, bide batez, erreakzio-abiadurak neurtzea (betiere, konbertsioa %10 baino baxuagoa den kasuetan). Bestalde, aurreko adierazpen horretan logaritmoak aplikatuz:

$$\log \frac{dx}{dt} = \log K' + \log a^{\alpha} = \log K' + \alpha \log a \qquad \textbf{4.42 ekuazioa}$$

Bukatzeko, datuak irudikatuko ditugu: log [dx/dt] ordenatuetan ipinita eta log a abzisa ardatzean. **4.19 irudian** ikusten denez, zuzen bat lortzen da, non zuzenaren malda α baita, eta zuzenak jatorrian duen balioa, berriz, log K'.



4.19 irudia. Erreakzioaren ordena kalkulatzeko adierazpen grafikoa.

Horrela, a erreaktiboari dagokion erreakzio-ordena kalkulatzea lortuko dugu, bai eta, modu berean, gainerako erreaktiboenak ere (betiere, beste erreaktiboen kontzentrazioa konstante mantendu eta lan-konbertsioa %10 baino baxuagoa baldin bada).

Ikusi denez, erreakzio-ordenak metodo diferentzialen bidez kalkula daitezke, eta, areago, oso erabilgarriak dira erreakzio konplexuak dituzten sistemetan, kasu horietan agertzen diren abiadura-ekuazio diferentzialak zailak baitira integratzeko.

4.4 ariketa

Egoera isotermoan lan egiten duen laborategiko erreaktore ez-jarraitu batean, presioa neurtu da erreakzioaren hainbat unetan. Erreakzioa honako hau da:

A→ B + 2C.

Hasieran, A osagai bakarra da. Kalkulatu gas-faseko erreakzio horren ordena honako datu esperimental hauek erabiliz:

t, min	0.0	4.61	5.72	8.60	12.60	15.43
P, mmHg	7.5	13.50	14.50	16.50	18.50	19.50

Datu-analisi diferentzialaren metodoa erabiliko da (Metodo diferentziala erabiliko dugu datuak analizatzeko?). Demagun ekuazio zinetikoa α orden generikoa dela; horrenbestez:

$$-R_A = kC_A^{\alpha}$$

Erreaktore ez-jarraitu ideal bati aplikatzen zaion mol-balantzea:

$$-\frac{dC_A}{dt} = R_A = kC_A^{\alpha} \qquad (1)$$

C_A , P_T presio totalaren funtzioan idatziz gero:

$$C_A = \frac{P_{T0} - \left(P_T - P_{T0}\right)/\delta}{RT},$$

non δ mol kopuruaren aldaketa elikatutako A espeziearen mol bakoitzeko da. Hau da, δ = 2+1-1 = 2; beraz:

$$C_A = \frac{3P_{T0} - P_T}{2RT}, \quad \text{eta, horregatik,} \quad \frac{dC_A}{dt} = \frac{-1}{2RT}\cdot\frac{dP_T}{dt}$$

Espresio hau (1)-ekuazioan ordezkatuz:

$$\frac{dP_T}{dt} = K'\left(3P_0 - P_T\right)^{\alpha}, \qquad \text{non} \quad K' = \frac{k}{\left(2RT\right)^{\alpha-1}} \text{ baita.}$$

Logaritmoak hartzen baditugu:

$$\ln\left(\frac{dP_T}{dt}\right) = \alpha\cdot\ln\left(3P_{T0} - P_T\right) + \ln K' \qquad (2)$$

$\ln(dP_T/dt)$, $\ln(3P_{T0}-P_T)$ aurrean irudikatzen bada "log-log" motako paper batean, hurrengo taulan agertzen diren datuak erabilita datu esperimentalak zuzen batera doitu daitezkeela ikus daiteke . Zuzen honen malda kalkulatzen bada:

$$\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{4{,}6}{4{,}4} = 1{,}03$$

t min	P_T mmHg	$\Delta P_T / \Delta t$ mmHg/min	dP_T/dt mmHg/min	$3P_{T0}-P_0$ mmHg
0	7.5		1.61	15
4.61	13.50	1.30	0.95	9
5.72	14.50	0.90	0.82	8
8.60	16.50	0.70	0.60	6
12.60	18.50	0.50	0.40	4
15.43	19.50	0.35	0.30	3

K´ kalkulatzeko $3P_{T0}-P_T$ = 4 mmHg berdintza egingo dugu, eta horri dP_T/dt = 0.4 mmHg/min balioa dagokio. (2) ekuazioan ordezkatuz gero:):

$$K' = \frac{dP_T/dt}{(3P_{T0} - P_T)^{\alpha}} = \frac{0.4}{4} = 0.1 min^{-1}$$

Azkenean, ekuazio zinetikoak honako itxura hau izango du: $-R_A = 0.1C_A$

4.2.3. Erdibizitzaren metodoa

Badira erreakzio batzuk non abiadura-ekuazioa modu honetan adierazten baita:

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)^n$$

Kasu horietan, erreakzioaren ordena kalkulatzeko erdibizitzaren metodoa ($t_{1/2}$) erabiltzen da. Halere, erreakzioa lehen ordenako denean, $t_{1/2}$ (erdi-erreakzioaren

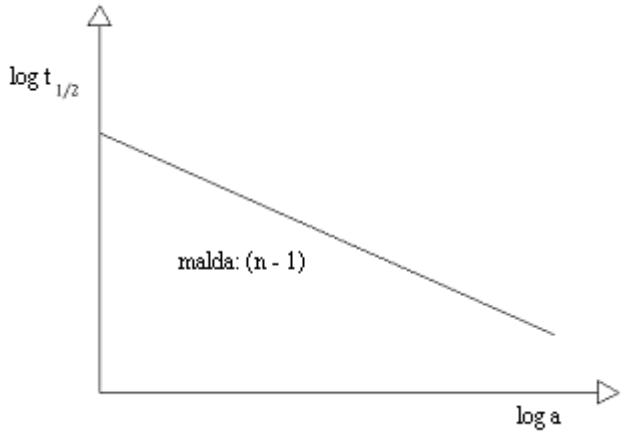
denbora) hasierako erreaktiboaren kontzentrazioarekiko independentea da, eta, ondorioz, metodoa ezin da aplikatu. Aitzitik, gainontzeko kasu guztietan, **4.8. irudiko** adierazpena erabili ahalko da, non erreakzioaren ordena n izango baita (n > 1):

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)Ka^{n-1}} = \frac{\left(2^{n-1} - 1\right)}{(n-1)K} \frac{1}{a^{n-1}}$$

Eta logaritmoak aplikatuz:

$$\log t_{1/2} = \log \frac{\left(2^{n-1} - 1\right)}{(n-1)K} - (n-1)\log a \qquad \textbf{4.43 ekuazioa}$$

Aurreko kasuetan bezala, zuzen baten adierazpena lortuko dugu, non zuzenaren malda (n-1) baita, eta ordenatua jatorrian log [$(2^{n-1}-1)/(n-1)$ K] baita. Azkenik, maldaren balioa erabilita, erreakzioaren ordena kalkulatzea lortuko dugu (ikus **4.20 irudia**).



4.20 irudia. Erreakzio-ordena kalkulatzeko adierazpen grafikoaren eredua.

4.3 ARIKETAK

1. Gas-fasean gertatzen den erreakzio hau $2A + 4B \rightarrow 2C$ lehen ordenakoa da A eta B erreaktiboei dagokienez eta isotermikoki gertatzen da pistoi-fluxu bidezko erreaktore batean. Elikadura ekimolarra da A eta B-rentzat, eta emari bolumetrikoa 2.5 dm^3/min da. Sarrera-tenperatura 727°C da, eta y presioa, berriz, 10 atm. Abiadura-konstantea 4 dm^3/(mol-g)·(min) da, eta aktibazio-energia, berriz, 15.000 cal/(mol-g).

   a) Zenbatekoa da fluxu bolumetrikoa konbertsioa %25 denean?
   b) Zein da erreakzio-abiadura erreaktorearen sarreran (x = 0)?
   c) Zein da erreakzio-abiadura A-ren konbertsioa %40koa denean?
   d) Zein da A-ren kontzentrazioa erreaktorearen sarreran?
   e) Zein da A-ren kontzentrazioa x = %40 denean?
   f) Zein da abiadura espezifikoaren balioa tenperatura 1.227ºC denean?

2. Kalkulatu honako erreakzio hauen bolumen-aldaketaren ehunekoa, kontuan hartuz presioa eta tenperatura konstante mantendu direla:

   a) Hidrogeno eta iodo nahaste ekimolar bat hidrogeno ioduroa emateko. Erreakzioaren konbertsioa % 40koa da. .
   b) Hasieran % 60 azetaldehido eta % 40 inerte duen nahaste bat metano eta karbono monoxido bihurtzeko. % 90eko konbertsioa azetaldehidoarentzat.
   c) Etilo azetatoaren fase likidoko saponifikazioan, % 50eko konbertsioa sodio hidroxidoarentzat Elikadura ekimolarra da sodio hidroxido eta etilo azetatoarentzat.

3. Erantzun hurrengo galderak:

   a) Nola definitzen da erreakzio homogeneo baten erreakzio-abiadura?
   b) Erreakzio homogeneoetan, erreakzio-abiadura eta dCA/dt beti berdindu daitezke? Arrazoitu erantzuna.
   c) Nola lortzen da erreakzio-abiadura, ditugun datuak erreaktore ez-jarraitu batean hartutako kontzentrazioen balio aldaketak denborarekin badira?

d) Esan bi metodo erreakzio kimiko baten datuak analizatzeko.

e) Hainbat metodo daude abiaduraren datuak analizatzeko. Esan zer abantaila eta desabantaila duen metodo bakoitzak.

4. Doitu erregresio linealaren bidez, hurrengo taulan agertzen diren balio-taldeetako (X,Y) pareak. Grafiko berean, adierazi balio-talde bakoitzaren (X,Y) pareak eta haiei dagokien erregresio linealak. Interpretatu lortutako emaitzak.

1 taldea		**2 taldea**		**3 taldea**		**4 taldea**	
X	**y**	**x**	**y**	**x**	**y**	**x**	**y**
10.0	8.04	10.0	9.14	10.0	7.46	8.0	6.58
8.0	6.95	8.0	8.14	8.0	6.77	8.0	5.76
13.0	7.58	13.0	8.74	13.0	12.74	8.0	7.71
9.0	8.81	9.0	8.77	9.0	7.11	8.0	8.84
11.0	8.33	11.0	9.26	11.0	7.81	8.0	8.47
14.0	9.96	14.0	8.10	14.0	8.84	8.0	7.04
6.0	7.24	6.0	6.13	6.0	6.08	8.0	5.25
4.0	4.26	4.0	3.10	4.0	5.39	19.0	12.50
12.0	10.84	12.0	9.113	12.0	8.15	8.0	5.56
7.0	4.82	7.0	7.26	7.0	6.42	8.0	7.91
5.0	5.68	5.0	4.74	5.0	5.73	8.0	6.89

5. Bodestein-ek emandako datuen bidez, badakigu zer erreakzio-abiadura duen NO_2-ren deskonposizioak (2. ordenakoa) hainbat tenperaturatan.

T K	592	603.2	627	651.2	656
k cc/mol s	522	755	1700	4020	5000

Kalkulatu aktibazio-energia eta faktore preesponentziala.

6. Bigarren ordenako erreakzio baten adibide klasikoa da ester-en saponifikazioa. Adibidez, sodio-hidroxidoak eta etanolak erreakzionatu egiten dute sodio-azetatoa eta etanola emateko:

$$NaOH + CH_3COOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3COONa + CH_3CH_2OH$$

Bestalde, a eta b dira, hurrenez hurren, sosaren eta sodio-azetatoaren hasierako kontzentrazioak, eta X, berriz, t denboran eraldatutako sosa- eta ester-kontzentrazioa. Frogatu erreakzioaren zinetika bigarren ordenakoa dela.

DATUAK

Hasierako egoera:

a: 0.0098 mol L^{-1}

b: 0.00486 mol L^{-1}

Datu esperimentalak:

denbora (s)	X (mol L^{-1})
0	0.0000
178	0.00088
273	0.00116
531	0.00188
866	0.00256
1.510	0.00335
1.918	0.00377
2.401	0.00406

7. Etilaminaren pirolisi-erreakzioak 500ºC-tan amoniakoa eta etilenoa ematen du:

$$C_2H_5 + NH_2 \longrightarrow C_2H_4 + NH_3$$

Honako datu esperimental hauek lortu ditugu:

denbora (min)	presioa (torr)
0	55
1	60
2	64
4	72
8	84
10	89
20	102
30	107
40	108.5

Frogatu erreakzioaren zinetika lehen ordenakoa dela.

4.4 BIBLIOGRAFIA

- AREVALO MARTÍNEZ, Andrés. *Ingeniería del Reactor Químico* (1. liburukia). Madrilgo E.T.S.I.I.-ren argitalpen zerbitzua. 1982.

.

- GONZÁLEZ UREÑA, Ángel. *Cinética y Dinámica Molecular Química*. Madrid: Eudema. 1991. 433 orrialde. ISBN: 8477540845.

- F. FROMENT, Gilbert; B. BISCHOFF, Kenneth**.** *Chemical Reactor Analysis and Desing*. New York: John Willey & Sons. 1979. 765 orrialde. ISBN: 0471024473

.

- W. CASTELLAN, Gilbert. *Fisicoquímica*. 2. edizioa. Mexico: ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA S.A. 1974. 1057 orrialde. ISBN: 0-201-640029-5

- F. RASE, Howard. *Chemical Reactor Design for Process Plants, Volume One: Principles and Techniques.* New York: John Willey & Sons, Inc. 1977. 393 orrialde. ISBN: 0-471-01891-0

- SCOTT FOGLER, H. *Elements of Chemical Reaction Engineering.* 2. edizioa. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall Irternational, Inc. 1992. 838 orrialde. ISBN:0-13-253220-4

- N. LEVINE, Ira. *Fisicoquímica*. 4. Edizioa, 2. Madrid: MacGraw-Hill. 1996. 427 orrialde. ISBN: 84-481-0618-
- J. CARBERRY, James. I*ngeniería de las reacciones químicas y catalíticas*. Buenos Aires: Geminis S.R.L. 1980. 637 orrialde. ISBN: 0-07-009790-9.

- M. SMITH, J. *Ingeniería de la Cinética Química*. México, D.F.: CECSA. 1986. 774. ISBN: 968-26-0628-4

- J. LAIDLER, Keith. *Cinética de Reacciones*. *Reacciones Homogéneas en Fase Gaseosa*. 2ª edizioa. Madrid: Alhambra, S. A. 1977. 225 orrialde.

- LEVENSPIEL, Octave. *INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS*. Barcelona: Reverté, S.A. 1986. 638 orrialde. ISBN: 84-291-7325-0

5.

ZINETIKA MOLEKULARRA

5. ZINETIKA MOLEKULARRA

5.1. Arrheniusen teoria

5.2. Talken teoria

5.3. Trantsizio-egoeraren teoria

5.4. Teorien arteko konparaketa

5.5. Erreakzioaren sentikortasuna tenperaturaren arabera: aktibazio-energiak duen eragina

Bibliografia

Orain arte, zinetika kimikoaren atal enpirikoa landu dugu. Horrenbestez lehenik, abiadura-ekuazio integratuak lortu ditugu eta, gero, ekuazio horiek duten baliagarritasuna frogatu dugu hainbat erreakzio kimikotan. Edonola ere, erreakzio kimiko baten abiadura aztertzeko, aintzat hartu behar dugu beste kontzeptu bat: aurreko gaian ikusitako lege enpirikoen interpretazioa.

Oro har esanda, konstante zinetikoak tenperaturarekiko duen mendekotasuna interpretatu behar da, eta, horretarako, kontuan hartuko dira erreakzioan parte hartzen duten molekulen propietateak. Horregatik, molekulen propietateak aintzat hartzen direnez hain zuzen ere, zinetika kimikoaren atal berri honi zinetika molekularra deritzo.

5.1. ARRHENIUSEN TEORIA

Aurreko ataletan ikusi dugunez, erreakzio gehienetan (batez ere erreakzio elementaletan), abiaduraren adierazpena bi faktoreren arteko biderketa moduan idatzi ohi da: biderkagaietako bat tenperaturaren mendekoa izango da, eta bestea, konposizioaren mendekoa.

Alegia:

abiadura = f_1 *(tenperatura)* · f_2 *(konposizioa)*

Bestalde, erreakzio kimiko gehienetan, egiaztatu da tenperaturarekiko mendekoa den f_1 funtzioa eta Arrheniusen ekuazioa oso antzekoak direla.

Hau da:

$$f_1(\text{tenperatura}) = K = K_0 e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad \textbf{5.1 ekuazioa,}$$

non K_0 maiztasun-faktorea baita, eta Ea, berriz, erreakzioaren aktibazio-energia.

Adierazpen hori bat dator, tenperatura-tarte handi baterako, esperimentu bidez lortutako emaitzekin, eta, ondorioz, egokia izaten da tenperaturak ekuazio zinetikoan duen eragina aztertzen hasteko.

Horrenbestez:

abiadura = $K \cdot f_2$ *(konposizioa)*

Arrheniusen ekuaziotik ondorioztatzen denez, tenperatura konstantea denean, zenbat eta Ea altuagoa izan, orduan eta baxuago izango da abiadura-konstantea, eta, ondorioz, erreakzioaren abiadura motelagoa izango da. Alderantziz, erreakzioaren abiadura altua denean, Ea txikia izango da ezinbestean.

Baina nola lortzen da Arrheniusen ekuazioa? Galderari erantzuteko, aintzat hartu beharko dira, hasteko, kontzeptu termodinamikoak. Ildo horretan, oreka dinamikoa lortzeko abiadura nahikoa duen erreakzio elemental bat hartuta, Van´t Hoff-en ekuazioak aplikatuko ditugu:

$$\frac{d \ln IK}{dt} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$ **5.2 ekuazioa,**

betiere erreakzioa gisa honetakoa denean:

$$A + B \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} C ,$$

non K_1 eta K_2 norabide bietako abiadura-konstanteak baitira.

Bestalde, abiadura-konstante horiek honela erlaziona daitezke:

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$ **5.3 ekuazioa**

Eta **5.3 ekuazioa 5.2 ekuazioan** ordezkatzen denean:

$$\frac{d(\ln K_1)}{dT} - \frac{d(\ln K_2)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$ **5.4 ekuazioa**

Era berean, bi deribatuen kenketa eta $\frac{\Delta H}{RT^2}$-ren balioa berdinak direnez, honako adierazpenak ziurtzat gertatzen dira:

non $E_1 - E_2 = \Delta H_r$ **5.5 ekuazioa**

5.6 ekuazioa

Azkenik, **5.5** edota **5.6** ekuazioak integratuz, eta integrazio-konstantea ln K_O dela kontsideratuz, Arrheniusen ekuazioa lortuko dugu:

$K = K_0 e^{-\Delta H/RT}$ **5.7 ekuazioa**

Edonola ere, Arrheniusen ekuazioak beste desbideraketa bat ere onartzen du, zeina trantsizio-egoeraren kontzeptua (edo aktibazio-egoera) aplikatu eta gero lortzen baita.

Kontzeptu hori hobeto ulertzeko, demagun honako erreakzio hau dugula:

$$\boldsymbol{A + B \rightarrow C}$$

Kontuan hartuko dugu C produktua A eta B erreaktiboetatik eratorritako egitura aktibatu baten deskonposiziotik datorrela, eta $(AB)^*$ izendatuko dugu egitura aktibatu hori. Horrenbestez, erreakzio nagusia honako erreakzio elementalen bidez gertatuko da:

$$\boldsymbol{A + B \leftrightarrow (AB)^*}$$

$$\boldsymbol{(AB)^* \rightarrow C}$$

Era berean, lehenengo etapa bigarrena baino askoz azkarragoa bada, (AB)*-ren kontzentrazioa honela idatzi ahal izango da:

$C_{AB} = IK^* C_A C_B$ **5.8 ekuazioa,**

non K^* , $(AB)^*$-ren eraketaren oreka-konstantea baita.

5.8 ekuazioa erabiltzen bada, erreakzio-abiadura (C-ren eratze-abiadura) deskonposizio-etaparen abiaduraren mende geratzen da (deskonposizio-etapa lehen ordenakoa da):

$$r = K * C_{AB*} = K * IK * C_A C_B \qquad \textbf{5.9 ekuazioa}$$

Orain, Van´t Hoffen **5.2 ekuazioa** integratuz, eta K konstantea K^*-ren bidez ordezkatuz, ekuazio hau lortuko dugu:

$$K* = Ie^{-\Delta H*/RT} \qquad \textbf{5.10 ekuazioa,}$$

non I integrazio-konstantea baita.

5.9 eta **5.10 ekuazioak** konbinatuz:

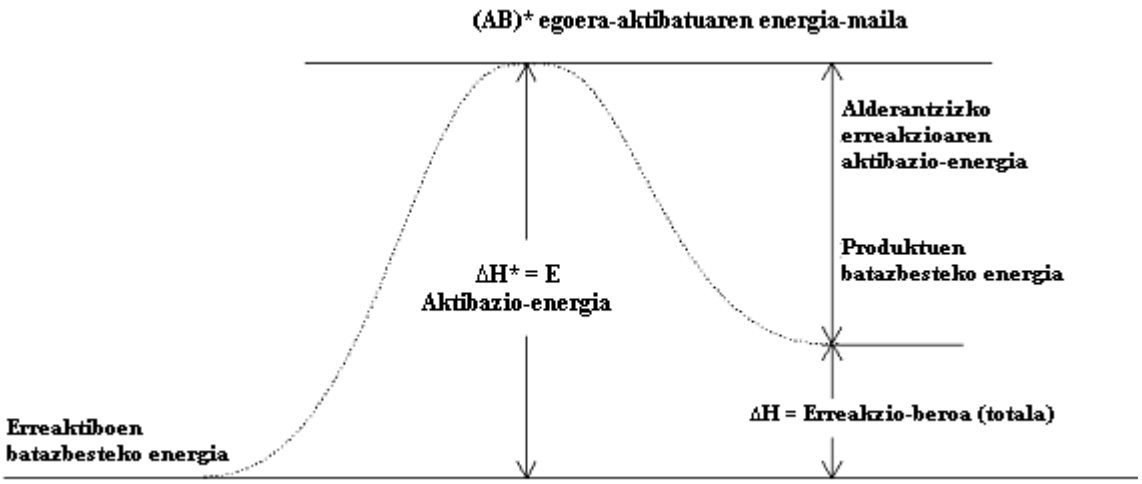
$$r = K * C_{AB*} = K * Ie^{-\Delta H*/RT} C_A C_B \qquad \textbf{5.11 ekuazioa}$$

Ondorioz, **5.11 ekuazioa** Arrheniusen **3.1 ekuazioarekin** alderatuz:

$$K = Ae^{-\Delta H*/RT} \quad (A = K^* I). \qquad \textbf{5.12 ekuazioa,}$$

non ΔH^* baita A eta B erreaktiboetatik abiatuz AB^* egoera aktibatua eratzeko beharrezkoa den energia-kantitatea.

Lortu dugun adierazpena Boltzmannen adierazpena da, zeina baliagarria baita molekula multzo jakin baterako, hain zuzen ere, sistemaren batezbesteko energiarekin alderatuz, energia soberan duten molekulen multzorako. Lortutako adierazpenak izaera fisikoa ematen dio Arrheniusen ekuazioan agertzen den E_a aktibazio-energiari. Horrenbestez, **5.1 irudian** ikusten denez, aktibazio-energia da erreakzioak gainditu behar duen energia-maila, zertarako eta erreaktiboetatik abiatuta, lehenik $(AB)^*$ eta ondoren C produktua era daitezen.



5.1 irudia

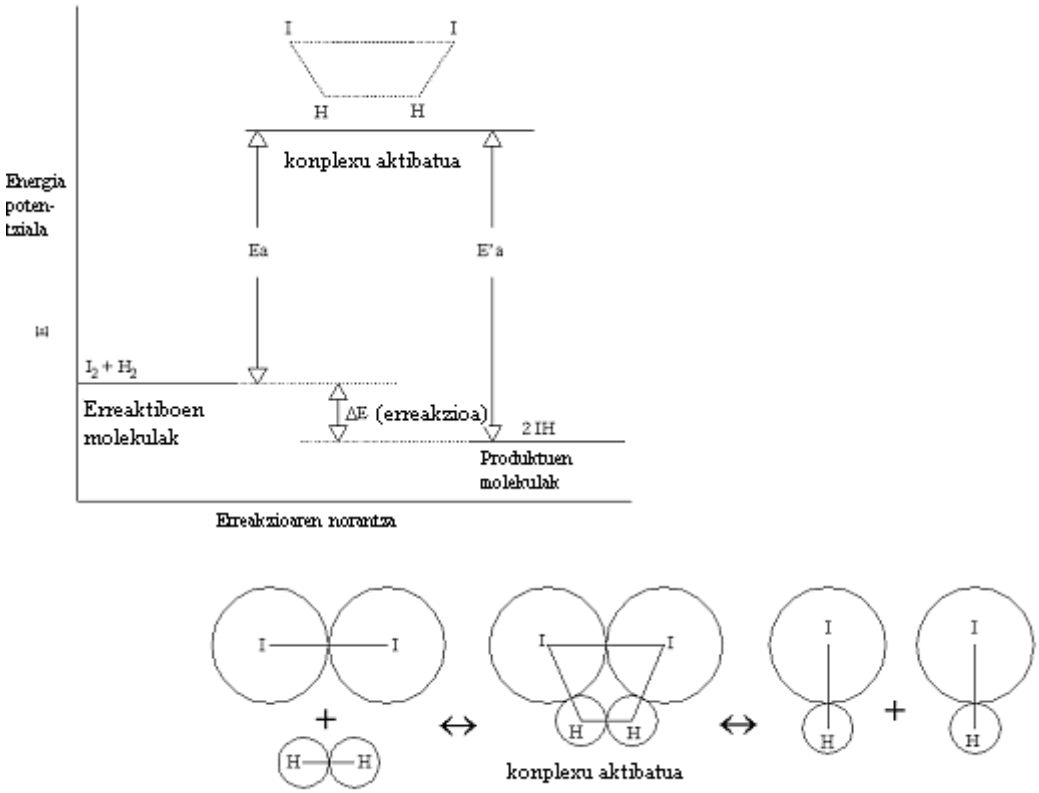
Demagun erreakzio hau dugula:

$$H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2IH$$

Erreakzioa bigarren ordenakoa da (norabide batean zein bestean), baina H_{2-k} eta I_2-k elkarren artean erreakzionatu eta IH era dezaten, nahitaezkoa da (horren aurretik) molekulek elkarren artean talka egitea. Horrela, molekula horietako batzuek aktibazio-energia nahikoa bereganatuko dute, eta molekula aktibatuen eraketa eragingo dute.

5.2 irudian, molekula aktibatuen itxura ikus daiteke, eta adierazten da, halaber, puntuekin osatutako zuzenen bidez, konplexu aktibatuaren loturen jatorri zehaztugabea. Era berean, behin egoera horretara iritsita, bi aukera daude: konplexu aktibatua hainbat produktutan eraldatzea, edo berriro hasierako erreaktiboak eratzen hastea.

Erreakzio kimiko batean gertatzen diren prozesuen interpretazio molekularra egiteko, lehenengo pausoa da Arrheniusen teoria azaltzea. Edonola ere, Arrheniusen teoria baliatuz, ezin da emaitza zenbakarririk lortu (analisia kualitatiboa da), eta ondorioz, beste teoria batzuk landu behar dira, zeinetan, Arrheniusen ideietan oinarrituta, posible baita emaitza esperimentalak aurreikustea.



5.2 irudia

5*4.1 ariketa*

Arau enpiriko batek dio tenperatura 10ºC igotzen denean erreakzio-abiadura bikoiztu egiten dela. Zein izango da aktibazio-energiaren balioa tenperatura 25ºC denean?

Abiadura honela emana dago:

$$-R_A = kC_AC_B = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)C_AC_B$$

Logaritmoak bi aldiz hartuz:

$$\ln(-R_A)_1 = \ln k_0 + \ln C_A + \ln C_B - \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln(-R_A)_2 = \ln k_0 + \ln C_A + \ln C_B - \frac{E}{RT_2}$$

Kenketa eginez:

$$\ln\frac{(-R_A)_2}{(-R_A)_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

T_2 beste modu batera adieraziz:

$$T_2 - T_1 = \Delta T \rightarrow \quad T_2 = T_1 + \Delta T$$

Eta ordezkapena eginez:

$$E = R\ln\frac{(-R_A)_2}{(-R_A)_1}\cdot\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} = R\ln\frac{(-R_A)_2}{(-R_A)_1}\cdot\frac{(T_1 + \Delta T)T_1}{\Delta T}$$

$$E = 1.98\cdot\ln 2\cdot\left(1 + \frac{298}{10}\right)\cdot 298 = 12600\, {}^{cal}\!/_{mol-g}$$

5.2 ariketa

n-nonanoaren krakeo termikoa 1100K-tan, 1000K-tan baino 20 bidez azkarragoa da. Adierazi zein den deskonposizio-prozesu horren aktibazio-energia.

Arrhenius : $k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$

T_1 = 1000 K denean: $k_1 = k_0 \cdot e^{-E/RT_1}$

T_2 = 1100 K denean: $k_2 = k_0 \cdot e^{-E/RT_2}$

Adierazpen biak elkarren artean zatituz:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]$$

Logaritmo nepertarrak hartuz:

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

$k_2 = 20\ k_1$ izanik:

$$R = 8.314\frac{J}{mol\cdot K}$$

Aurreko erreakzioan ordezkatuz eta E askatuz:

$$E = 274 \frac{kJ}{mol}$$

5.2. TALKEN TEORIA

Alor esperimentalean gehiago ikertu izan dira fase likidoan gertatzen diren erreakzioak gas-egoeran gertatzen direnak baino, eta horren arrazoia sinplea da: neurketak errazago egiten dira fase likidoan gertatzen diren erreakzioetan. Edonola ere, eskala molekularrean egindako ikerketa teorikoei dagokienez, errazagoa da gas-egoeran gertatzen diren erreakzioekin lan egitea, batik bat, bi arrazoi direla-eta:

- Maila molekularrean, nekezagoa da egoera likidoan gertatzen diren erreakzioak ikertzea.

- Erreaktiboen molekulek bai elkarren artean bai disolbatzailearen molekulen aurrean gainjartze edo barne-ekintza oso indartsuak izaten dituzte, eta zailak dira teorikoki kontrolatzeko.

Hori dela-eta, atal honetan gas-egoeran gertatzen diren hainbat erreakzio aztertuko ditugu, bereziki, erreakzio bimolekularrak.

Erreakzio bimolekularrei dagokienez, talken teoriak honako hau baieztatzen du:

a) Bi molekulen arteko talkak eragiten du erreakzioa.

b) Talkak eraginkorrak izan daitezen, energiak balio jakin batetik gorakoa izan behar du.

c) Talka gertatzen den unean, molekulek norabide bat izan behar dute.

Horrenbestez, talken teoria aplikatzeko, aintzat hartuko dira hiru baieztapen horiek banan-banan. Ondoren, lortutako emaitzak neurketa esperimentalekin alderatuko ditugu, eta horrela aukera izango dugu talken teoriak dioena frogatu eta ulertzeko.

Demagun honako erreakzio hau aztertu nahi dugula:

$$\boldsymbol{A + B \rightarrow produktuak}$$

Analisia egiten hasteko, lehen baieztapena aplikatuko dugu, eta kontuan hartuko dugu, hortaz, talka bakoitzak erreakzio bat eragiten duela. Bestalde, gasen teoria zinetikoa aplikatuta lortutako emaitzak kontuan hartzen baditugu, erreakzio-abiaduraren ekuazioa honako hau izango da:

$$abiadura = -\frac{dn_a}{dt} = -\frac{dn_b}{dt} = K_r n_a n_b = Z_{AB}$$ **5.13 ekuazioa,**

non Z_{AB}, gasaren cm^3 batean segundoro gertatzen diren talken kopurua baita (gasen teoria zinetikoan lortutako adierazpen bera da), eta n_i, berriz, cm^3 bakoitzeko i osagaiak dituen molekula kopurua baita.

Bestalde, Z_{AB}-ren adierazpena honakoa da:

$$Z_{AB} = n_a n_b \sigma_{ab}^2 \sqrt{\frac{8\pi KT}{\mu}}$$ **5.14 ekuazioa**

Hori dela eta, erreakzio-abiaduraren ekuazioa honela idatz daiteke:

$$abiadura = n_a n_b \sigma_{ab}^2 \sqrt{\frac{8\pi KT}{\mu}}$$

$$K_r = \frac{abiadura}{n_a n_b} = \sigma_{ab}^2 \sqrt{\frac{8\pi KT}{\mu}}$$ **5.15 ekuazioa**

Bestalde, integralaren edukia Avogadro-ren zenbakiaren bidez bidertu eta zatitzen badugu:

$$\frac{8\pi KT}{\mu}\frac{N_A}{N_A} = \frac{8\pi KT}{\left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\right)}$$ **5.16 ekuazioa**

Ondorioz, konstantearen adierazpena honela geratuko da:

$$K_r = \sigma_{ab}^2 \sqrt{\frac{8\pi KT}{\left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\right)}}$$ (cm^3 molekula^{-1} seg^{-1}) **5.17 ekuazioa**

Unitateak aldatzen baditugu:

$$K_r = \sigma_{ab}^2 \sqrt{\frac{8\pi KT}{\left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\right)}} \frac{N_A}{10^3}$$ (litro mol^{-1} seg^{-1}) **5.18 ekuazioa**

σ_{ab} = bi molekulen zentroak hurbil daitezkeen distantziarik txikiena (zentroak ezin dira distantzia hori baino gehiago hurbildu).

$$\sigma_{ab} = \frac{(\sigma_a + \sigma_b)}{2}$$ **5.19 ekuazioa**

σ_a = a espeziearen molekulen diametroa

σ_b = b espeziearen molekulen diametroa

K = Boltzmannen konstantea

T = tenperatura absolutua

μ = murriztutako masa (sistemarena)

$$\mu = \frac{m_a m_b}{(m_a + m_b)}$$ **5.20 ekuazioa**

Orain, demagun hasierako bi molekulak berdinak direla:

2 A → produktuak

Honako adierazpen hau lortuko dugu:

$$Z = 2n^2\sigma^2\sqrt{\frac{RT\pi}{M}}$$ **5.21 ekuazioa**

Erreakzio-abiadura honela geratuko da:

$$abiadura = -\frac{1}{2}\frac{dn}{dt} = K_r n^2 = Z$$ **5.22 ekuazioa**

Abiadura-konstanteari dagokionez:

$$K_r = \frac{abiadura}{n^2} = 2\sigma^2\sqrt{\frac{RT\pi}{M}}$$ (cm^3 molekula^{-1} seg^{-1}) **5.23 ekuazioa**

Edo bestela:

$$K_r = 2\sigma^2\sqrt{\frac{RT\pi}{M}}\frac{N_A}{10^3}$$ (litro mol^{-1} seg^{-1}) **5.24 ekuazioa**

Ildo horretatik, frogatu nahi bada talken teoriak zenbaterainoko ahalmena duen emaitza esperimentalak aurreikusteko, K_r-ren balioa kalkulatuko dugu, hidrogeno ioduroaren (HI) deskonposizioaren arabera (lan-tenperatura 666 K-ekoa izango da). Horretarako, **5.24 ekuazioan** honako balioak ordezkatuko dira:

σ_{IH} = 3.5 $\overset{0}{A}$

M_{IH}= 128

T= 666 K

R = 8.31x10^7 ergioak/K mol

N_A= 6x10^{23} mol^{-1}

Balio horiekin honako emaitza hau (K_r) lortuko dugu: 5.5x10^{10} l.mol^{-1}.s^{-1}. Esperimentu bidez lortutako balioa, ordea, 2.19x10^{-4} l.mol^{-1}.s^{-1} da. Horrek esan nahi

du teorikoki lortu dugun emaitza 10^{14} aldiz handiagoa dela errealitatean gertatzen dena baino.

Horren ondorioz, frogatu dugu talka guztiek ez dutela erreakzio bat eragiten (aurreko kasuan, 10^{14} talketatik batek bakarrik sortzen du erreakzioa). Bestalde, desberdinak dira **5.24 ekuazioan** agertzen den K_r-ren balioak tenperaturarekiko duen mendekotasuna ($T^{1/2}$) eta Arrheniusen ekuazioak adierazten duena. Horrenbestez, teoriaren bigarren baieztapenera jo behar dugu, zeinaren arabera talkak eraginkorrak izan daitezen, energiak balio jakin batetik gorakoa izan behar du.

Balio jakin hori baino energia altuagoa duten molekulei molekula aktibatuak deituko diegu, eta q parametroaren bidez adieraziko dugu sistema batek zenbat molekula aktibatu dituen ehunekoan. Ondorioz, erreakzio-abiadura honako adierazpen hauen bidez definituko dugu:

Mota bereko molekulentzat, abiadura = q Z **5.25 ekuazioa**

Mota desberdineko molekulentzat, abiadura = q Z_{AB} **5.26 ekuazioa**

eta $q = e^{-Ea/RT}$ dela baiezta daiteke.

Era berean, q, Z eta Z_{AB}-ren balioak **5.25** eta **5.26** ekuazioetan ordezkatzen baditugu, adierazpen berri hauek lortuko ditugu:

$$K_r = \sigma_{ab}^{\ 2}\sqrt{\frac{8RT\pi}{\mu}}e^{-Ea/RT}$$ **5.27 ekuazioa**

$$K_r = 2\sigma^2\sqrt{\frac{RT\pi}{M}}e^{-Ea/RT}$$ **5.28 ekuazioa**

Orain, zuzenketa horiek eginda, berriro hidrogeno ioduroaren kasura itzuliko gara (2HI ===> I_2 + H_2). Horrenbestez, aurreko datuak erabilita eta Ea = 44 Kkal/mol dela jakinik, **5.28 ekuazioa**ren bidez K_r-ren beste balio bat lortuko dugu: 2.52×10^{-4} $l.mol^{-1}.s^{-1}$. Esperimentu bidez lortutako balioarekin alderatuz (2.19×10^{-4} $l.mol.s^{-1}$), ondorioa da lortutako balioa zuzena dela.

Bestalde, azkeneko bi adierazpenak Arrheniusen ekuazioarekin konparatuz:

$$K = K_0 e^{-Ea/RT}$$

K_0 (maiztasun-faktorea) talken kopuruarekin erlaziona dezakegu:

molekula berdinentzat, $$K_0 = Z = 2\sigma^2 \sqrt{\frac{RT\pi}{M}}$$ **5.29 ekuazioa**

molekula desberdinentzat, $$K_0 = Z_{AB} = \sigma_{ab}{}^2 \sqrt{\frac{8RT\pi}{\mu}}$$ **5.30 ekuazioa**

Laburbilduz, maiztasun-faktorea dela eta, orain arte bi balio lortu dira: bata, talken teoriaren bidez kalkulatu da; bestea (esperimentala), Arrheniusen ekuazioaren bidez. Bi balioak konparatzen badira, baieztatzen da antzekoak direla molekulak arruntak direnean (adibidez, HI-ren deskonposizioaren kasuan); molekulak konplexuagoak direnean, ordea, talken teoriaren bidez lortutako maiztasun-faktorearen balioa esperimentala baino 10^4-10^5 aldiz altuagoa da. Desbideratze hori zuzentzeko, talken teoriaren hirugarren baieztapena aplikatu beharko dugu. Horrenbestez, talka gertatzen den unean, molekulek norabide jakin bat izan beharko dute.

Baieztapen hori aplikatzeko, abiadura-ekuazioan beste parametro bat gehitu behar dugu: p (probabilitate-faktorea), zeinak norabide egokia duten molekulen talken ehunekoa adierazten baitu. Behin p parametroa gehituta, abiadura-ekuazioaren beste adierazpen bat lortuko dugu:

molekula berdinentzat, abiadura = p q Z **5.31 ekuazioa**

molekula desberdinentzat, abiadura = p q Z_{AB} **5.32 ekuazioa**

Zoritxarrez, ordea, ezinezkoa da p parametroaren balioa zehatz kalkulatzea, eta K_{oexp}/K_{okal} erlazioa enpirikoki neurtu beharko da.

Azkenik, **3.31** edo **3.32 ekuazioan** logaritmoak aplikatuz, eta, ondoren, ekuazioa T-rekiko deribatuz, honako adierazpen hau lortuko dugu:

$$\frac{d \ln K_r}{dT} = \frac{(1/2)RT + Ea}{RT^2}$$

Adierazpen hori Arrheniusen ekuazioaren antzekoa da Ea >> RT denean, alegia, kasurik gehienetan.

5.3. TRANTSIZIO-EGOERAREN TEORIA

Frogatu dugunez, talken teoria aplikatzekoa da gas-egoeran gertatzen diren erreakzio bimolekular gehienetan; izan ere, teoria aplikatuz lortutako emaitzak eta esperimentu bidez neurtutakoak oso antzekoak dira (hidrogeno ioduroaren deskonposizioa da kasu horietako bat). Talken teoria aplikagarria da, era berean, ioi arruntak disolbatuta dituzten disoluzioetan gertatzen diren erreakzioen kasuan. Beste kasu askotan, ordea, metodo horren bidez aurreikusten diren abiadurak oso altuak izan ohi dira (normalean, 10^{12} eta 10^{14} bitarteko maiztasun-faktoreak aurreikusten dira, eta esperimentu bidez neurtutako balioak, aldiz, dexente baxuagoak izaten dira). Gainera, erreakzionatzen duten molekulen konplexutasunak gora egin ahala, bi balioen arteko desberdintasuna areagotu egiten da.

Arazo hori konpontzeko, Eyring, Polanyi eta Cols (1930) zientzialariek mekanika kuantikoaren printzipioak aplikatu zituzten, eta, hala, beste teoria bat sortu zen. Teoria berriari konplexu aktibatuaren edo trantsizio-egoeraren teoria deritzo, eta,

aurreko teoriek bezala, baieztatzen du erreakzioak molekulen talken ondorioz gertatzen direla. Edonola ere, teoria berriaren oinarri nagusia da konplexu aktibatu bat edo trantsizio-egoera bat eratzen dela.

Teoriak dioenaren arabera, hasierako erreaktiboetatik abiatuta konplexu aktibatu bat eratzen da lehenik, eta gero, konplexu horren deskonposizioak sortuko ditu produktuak. Kontuan hartuko da konplexu aktibatua eta erreaktiboak oreka termodinamikoan daudela, eta konplexu aktibatuaren deskonposizioa izango da abiadura kontrolatzen duen etapa nagusia. Teoria honen arabera, horrenbestez, lehendik ustez elementalak ziren erreakzio gehienak ez dira erabat elementalak. Hau da: lehenik, oreka-egoeran gertatzen den erreakzio partzial bat dago (non erreaktiboek, talken bidez, konplexu aktibatua deritzon konplexu bat sortzen baitute); eta ondoren, bigarren erreakzio batean, konplexu aktibatua deskonposatu egiten da, eta produktuak sortzen dira.

Demagun honako erreakzio nagusi hau dugula:

$$\boldsymbol{A + B \rightarrow C}$$

Erdibidean, oreka-egoeran gertatzen den lehen erreakzio partzial baten ondorioz, AB^* konplexu aktibatua eratzen da. Hau da:

$$\boldsymbol{A + B \leftrightarrow (AB^*)}$$

Gero, bigarren erreakzio baten ondorioz, AB* konplexu aktibatua deskonposatuko da:

$$\boldsymbol{(AB^*) \rightarrow C}$$

Era berean, esan dugunez konplexu aktibatuaren deskonposizioa dela abiadura kontrolatzen duen etapa nagusia, horrenbestez honako hau baiezta dezakegu:

$$r = K * C_{(AB)^*}$$ **5.33 ekuazioa,**

non K^* erreakzio-abiadura espezifikoaren konstantea baita.. Bestalde, lehenengo erreakzio partzialaren oreka honela adieraz daiteke:

$$IK^* = \frac{a_{(AB)^*}}{a_A a_B} = \frac{\gamma_{(AB)^*}}{\gamma_A \gamma_B} \frac{C_{(AB)^*}}{C_A C_B}$$

Horren ondorioz:

$$C_{(AB)^*} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} IK^* C_A C_B$$ **5.34 ekuazioa,**

non γ_i, i osagaiaren (A, B edo AB*) aktibitate-koefizientea baita.

Azken adierazpena **5.33 ekuazioan** ordezkatuz:

$$r = K^* IK^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}} C_A C_B$$ **5.35 ekuazioa**

Ondoren, **5.35 ekuazioa** eta Arrheniusen ekuazioa konparatuko ditugu:

$$K = K^* IK^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)^*}}$$ **5.36 ekuazioa**

Alegia, erreakzioaren abiadura-konstantea honako parametro hauek baldintzatuko dute:

- konplexu aktibatuaren deskonposizioaren abiadura espezifikoaren konstanteak,

- konplexu aktibatuaren eratze-erreakzioaren oreka-konstanteak,

- aktibitate-koefizienteen arteko erlazioak: $\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)*}}$.

Bestalde, oreka-konstantearen adierazpena oreka-egoerako propietate termodinamikoen arabera idatz daiteke:

$$IK* = e^{-\frac{\Delta G^{o*}}{RT}}$$ **5.37 ekuazioa,**

non ΔG^{o*} konplexu aktibatuaren eratze-erreakzioaren energia askearen aldaketa baita. Ondorioz, deskonposatze-erreakzioaren abiadura espezifikoaren konstantea (edo maiztasuna) honela adieraz daiteke:

$$K* = \frac{K_B T}{h}$$ **5.38 ekuazioa,**

non K_B Boltzmannen konstantea (1.38 x 10^{-16} erg/K) baita, eta h, berriz, Planck-en konstantea (6.624 x 10^{-27} erg s).

5.38 ekuazioa 5.36 ekuazioan ordezkatzen bada:

$$K = \frac{K_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)*}} e^{-\frac{\Delta G^{o*}}{RT}}$$ **5.39 ekuazioa**

Termodinamikaren arabera:

ΔG = ΔH- TΔS

Ondorioz, **5.39 ekuazioan** ordezkatuz:

$$K = \frac{K_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)*}} e^{\frac{T\Delta S^{o*}}{RT}} e^{\frac{\Delta H^{o*}}{RT}}$$ **5.40 ekuazioa**

Azkenik, Arrheniusen ekuazioarekin alderatuz:

maiztasun-faktorea = $A = \frac{K_B T}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)*}} e^{\frac{T\Delta S^{o*}}{RT}}$,

aktibazio-energia = E = ΔH^{0*} .

Aktibazio-energiari dagokionez, zaila izaten da kalkulatzen. Izan ere, talken teoriak ez du metodo egokirik eskaintzen aktibazio-energia kalkulatzeko, eta gabezia hori gainditzeko, trantsizio-egoeraren teoriak baieztatzen du balio berdina dutela aktibazio-energiak eta konplexu aktibatua eratzeko gertatzen den entalpia-aldaketak. Edonola ere, arazoak oraindik bere horretan jarraitzen du; izan ere, entalpia-aldaketaren balioa aurreikusteko, zehatz jakin behar da zer ezaugarri dituen konplexu aktibatuak (nahitaezkoa da jakitea zer egitura duen esate baterako). Bestalde, konplexuaren egitura molekularretik abiatuta, mekanika estatistikoaren datuak baliatu litezke entalpia-aldaketaren balioa kalkulatzeko, baina emaitzak batzuetan zalantzagarriak izaten dira (batez ere, molekulak arruntak ez diren kasuetan).

Bestalde, aktibitate-koefizienteen balioek presioaren mendekotasun handia dute, eta ondorioz, K parametroak ere, presioaren mendekotasuna izango du. Era berean, K parametroa tenperaturaren mendekoa da, zeina, teoria honen arabera, maiztasun-faktorearekiko zuzenki proportzionala baita (maiztasun-faktorea berretzailearen izendatzailean dago). Horrenbestez, tenperatura 10 ºC igotzen bada, konstante zinetikoaren balioa bikoiztu egiten da. Tenperaturaren eragina oso zuzena denez, faktore honekiko mendekotasuna bakarrik kontsideratzen da. Ondorioz, oso zaila da aurreikustea zer eragin izango duen tenperaturak maiztasun-faktorean baldin soilik abiadura-neurketetan oinarritzen bagara.

Azkenik, tenperaturarekiko mendekotasuna beste teoriek diotenarekin konparatzen badugu, zera ondoriozta dezakegu: talken teoriaren arabera, A-ren balioa $T^{1/2}$-rekiko proportzionala da (**5.24 ekuazioa**); Arrheniusen teoriaren arabera, A parametroa ez da tenperaturaren mendeko (**5.1 ekuazioa**). Hori dela eta, erreakzio-

abiadurak neurtzen direnean, oso zaila da desberdintasun horien muina zertan datzan erakustea.

5.3 ariketa

Trantsizio-egoeraren teorian oinarrituta, erabili beheko informazio termodinamikoa eta kalkulatu erreakzio unimolekularraren abiadura-konstantea. Har dezagun gas idealen jokaera.

a) Erreakzioa: Metilo-azidaren deskonposizioa, CH_3N

T = 500K ΔH= 42500 cal/mol-g ΔS = 8.2 cal/mol-g K

b) Erreakzioa: dimetil eterraren deskonposizioa, CHOCH

T = 780K ΔH= 56900 cal/mol-g ΔS = 2.5 cal/mol-g K

Trantsizio-egoeraren teoriaren arabera, abiadura-konstantearen ekuazioa honako hau da:

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \right)$$

Non: h = Planck-en konstantea = $6.624 \cdot 10^{-27}$ erg·s

k_B = Boltzmannen konstantea = $1.380 \cdot 10^{-16}$ erg/K

a) Balio numerikoak ordezkatuz:

$$k_1 = \frac{1.38 \cdot 10^{-16}}{6.62 \cdot 10^{-27}} 500 \exp\left(\frac{8.2}{1.987} - \frac{42500}{1.987 \cdot 500} \right) \qquad k_1 = 1.66 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$$

b)

$$k_1 = \frac{1.38 \cdot 10^{-16}}{6.62 \cdot 10^{-27}} 780 \exp\left(\frac{2.5}{1.987} - \frac{56900}{1.987 \cdot 780} \right) \qquad k_1 = 6.5 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$$

5.4. TEORIEN ARTEKO KONPARAKETA

Ariketa interesgarria da talken teoria eta trantsizio-egoeraren teoria konparatzea. Horretarako, demagun A eta B osagaiek elkarren kontra talka egin eta tarteko produktu ezegonkor bat eratzen dutela, zeina deskonposatu eta gero amaierako produktu bihurtuko baita:

$$A + B \rightarrow (AB^*) \rightarrow AB$$

Talken teoriaren arabera, erreaktiboen arteko talka energetikoen kopuruak baldintzatuko du erreakzioaren abiadura, tarteko produktu ezegonkorrari gertatzen zaiona kontuan hartu gabe. Izan ere, talken teoriak dioenez, produktu ezegonkorra azkar deskonposatzen da eta prozesu horrek eragin txikia du prozesu nagusiaren abiaduran. Bestalde, egoera egonkorreko teoriak justu aurkakoa adierazten du, alegia, erreakzioaren abiadura tarteko produktuaren deskonposizioaren baitan dagoela, eta hori halaxe dela zeren, tarteko produktuaren eratze-abiadura oso azkarra izanik, ondorioz, haren kontzentrazioa une oro oreka-egoerakoa dela kontsideratzen baita, eta eratzeko moduari garrantzia kentzen zaio.

Laburbilduz, talken teoriak dio aurreneko etapak kontrolatzen duela prozesuaren abiadura, tarteko produktu ezegonkorraren eraketa motela delako. Egoera egonkorreko teoriaren arabera, berriz, bigarren etapa da abiadura kontrolatzen duena (produktu ezegonkorraren deskonposizioa). Edozein modutan, bi teoriak elkarren osagarri dira.

Bestalde, kontuan hartuta zer eragin duen tenperaturak koefiziente zinetikoan, honako adierazpen hauek teoria horien guztien aurreikuspenak ondorioztatzen dituzte:

$$K \infty T^m e^{-E/RT}$$

$$K = K'_0 T^m e^{-E/RT}, 0 \leq m \leq 1$$ **5.41 ekuazioa**

Kontuan hartuta, halaber, berretzailea den terminoa tenperaturaren mendekoa dela, T^m terminoa baino neurri handiagoan, horrenbestez, esan daiteke T^m terminoak K koefizientean eragiten dituen aldaketak bigarren mailakoak direla. Hori dela eta:

$K \infty e^{-E/RT}$ esan daiteke.

Edo:

$$K = K'_0 \, e^{-E/RT}$$

5.5. ERREAKZIOAREN SENTIKORTASUNA TENPERATURAREN ARABERA: AKTIBAZIO-ENERGIAK DUEN ERAGINA[2]

Tenperaturak erreakzio-abiaduran duen eragina bi faktorek baldintzatzen dute: bata, aktibazio-energia da; bestea, tenperatura-maila.

5.3 irudia aztertzen badugu, honako ondorio hauek aterako ditugu:

- Arrheniusen ekuazioa betetzen bada, ln K parametroa 1/T-rekiko harremanean irudikatzen denean, zuzen bat lortzen da, zeinaren malda E-ren araberakoa izango baita: E handia bada, zuzenaren malda handia izango da, eta E txikia bada, malda txikia izango da.

[2] Atal hau honako liburu honetan oinarritutakoa da: LEVENSPIEL, Octave. *INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS*. Barcelona: Reverté, S.A. 1986, 638 orrialde. ISBN: 84-291-7325-0.

- Aktibazio-energia altua duten erreakzioak oso sentikorrak dira tenperaturaren aurrean; aktibazio-energia txikia dutenak, berriz, sentikortasun txikia agertzen dute.

- Tenperaturak erreakzioan duen eragina tenperatura-mailaren araberakoa da. Hau da, tenperatura baxua denean, eragin handiagoa izango du erreakzioan; tenperatura altua denean, aldiz, eragin txikiagoa izango du erreakzioan..

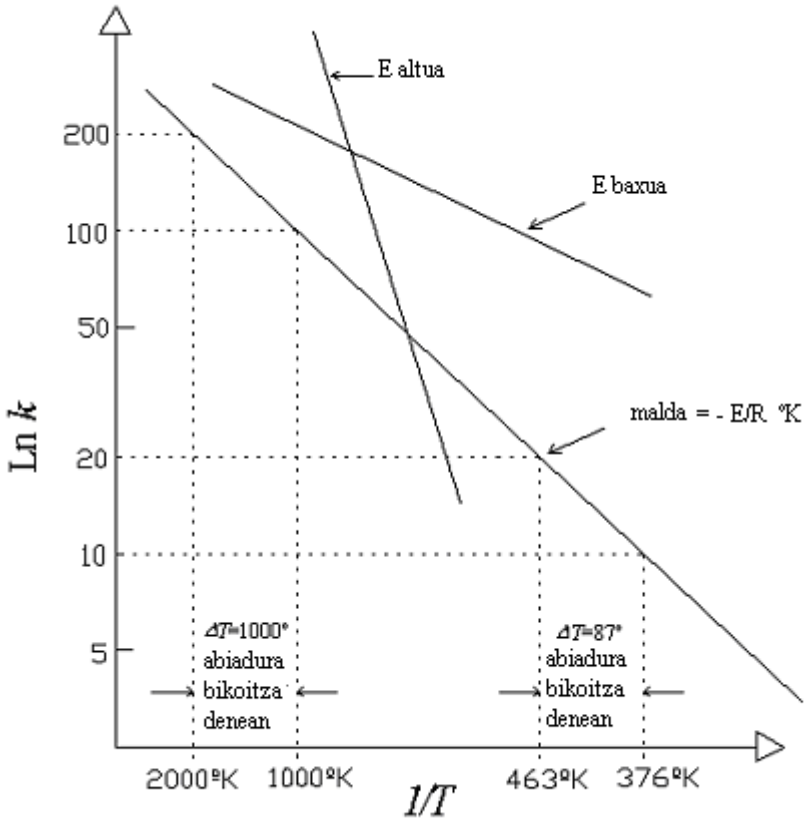
- Arrheniusen ekuazioaren arabera, maiztasun-faktoreak (K_O) ez du tenperaturak erreakzioan duen eragina baldintzatzen. Erreakzio erreal baten kasuan, gerta daiteke tenperaturak eragina izatea maiztasun-faktorean (**5.40 ekuazioan** ikusten denez). Edonola ere, eragin hori oso txikia da, eta ondorioz, ez da kontuan hartzen.

Erreakzio-abiadura bikoizteko beharrezkoa den tenperatura-gehikuntza, adierazitako aktibazio-energiaren eta batezbesteko tenperaturaren funtziopean.

	E (aktibazio-energia)		
Tenperatura	10.000 kal	40.000 kal	70.000 kal
0 ºC	11 ºC	3 ºC	2 ºC
400 ºC	70	17	9
1000 ºC	273	62	37
2000 ºC	1037	197	107

Erreakzioaren abiadura erlatiboak, aktibazio-energiaren eta tenperaturaren funtziopean

	E (aktibazio-energia)		
Tenperatura	10.000 kal	40.000 kal	70.000 kal
0 ºC	10^{48}	10^{24}	1
400 ºC	$7x10^{52}$	10^{43}	$2x10^{33}$
1000 ºC	$2x10^{54}$	10^{49}	10^{44}
2000 ºC	10^{55}	10^{52}	$2x10^{49}$



5.3 irudia. Aktibazio-energiaren eragina erreakzioek tenperaturarekiko duten sentikortasunean.

5.6 ARIKETAK

1. Erreakzio bimolekular baten abiadura 10 aldiz handiagoa da tenperatura 500 K denean, 400 K denean baino. Kalkulatu erreakzioaren aktibazio-energia E:

   a) Arrheniusen ekuazioa erabiliz.
   b) Talken teoria erabiliz.

2. Talken teoria erabiliz, kalkulatu talken kopurua cm^3-ko eta segundoko, eta kalkulatu, halaber, hidrogeno ioduroaren deskonposizioaren abiadura-konstantea tenperatura 666K eta presioa 1 atm denean. Alderatu emaitza teorikoak eta esperimentu bidez lortutakoak, eta erantzun honako galdera hauek (k_{exp} = 1.075 x 10^{-4} l mol s^{-1}):

   a) Nolakoa izango da balio teorikoa: balio esperimentala baino handiagoa edo txikiagoa?
   b) Esan zein den Arrheniusen adierazpenaren maiztasun-faktorea talken teoriaren bidez lortutako adierazpenean. Zenbat balio du faktore horrek?
   c) Zein da faktore esterikoaren balioa? Zergatik da beharrezkoa faktore hori sartzea talken teorian?

   DATUAK:

   Ea = 44 kcal mol^{-1}; M_{IH} = 128; R = 8.31 x 10^7 erg. K^{-1} . mol^{-1};

   Talka-diametroa IH : 0.35 nm

3. Kalkulatu zein den hidrogenoaren talka-maiztasuna honako baldintza hauetan: 1 atm, 25 ºC, eta molekula-diametroa, σ, 2.74 Å.

4. Erreakzio baten aktibazio-energia 150 kJ-koa da. Abiadura zenbat biderkatuko da tenperatura 10 ºC igotzen bada, alegia 25 ºC-etatik 35 ºC-etara?

5. Nitrogeno dioxidoaren deskonposizioa honako erreakzio honi esker gertatzen da:

$$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$$

Baldintza jakin batzuetan, erreakzio horrek honako abiadura-ekuazio honen arabera jokatzen du:

$$\text{Abiadura} = k\,[NO_2]^2$$

Hurrengo taulan, esperimentu bidez [M. Bodensein, Z. Physik. Chem., 100-106 (1922)] lortutako zenbait datu agertzen zaizkigu, T-ren araberako k-ren balioak hain zuzen ere:

T(K)	592	603.2	627	651.5	656
K(mol^{-1} litro s^{-1})	0.522	0.755	1.700	4.020	5.030

a) Ondorioztatu Arrheniusen ekuazio-parametroen balioak.

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

b) Ondorioztatu hurrengo ekuazioa betetzeko beharko diren A-ren eta Ea-ren balioak.

$$k = A\sqrt{T}\,e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

5.7. BIBLIOGRAFIA

- W. CASTELLAN, Gilbert. *Fisicoquímica*. 2. edizioa. Mexico: ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA S.A. 1974. 1057 orrialde. ISBN: 0-201-640029-5
- J. LAIDLER, Keith. *Cinética de Reacciones*. *Reacciones Homogéneas en Fase Gaseosa*. 2. edizioa. Madrid: Alhambra, S. A, 1977. 225 orrialde.
- LEVENSPIEL, Octave. *INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS*. Barcelona: Reverté, S.A. 1986, 638 orrialde. ISBN: 84-291-7325-0.

NOMENKLATURA

NOMENKLATURA

A

a = katalizatzailearen aktibitatea
a = gainazal-azalera bolumen-unitateko
A^* = espezie bitartekaria
A, B, C.... = espezie erreaktantea edo produktua
a_b = burbuilaren gainazal-azalera
a_c = kanpo-gainazalaren azalera/katalizatzailearen masa
A_c = katalizatzailearen kanpo-gainazalaren azalera
A_s = katalizatzailearen barne-gainazalaren azalera

C

$\overline{C}$ = adsorbatutako espeziearen kontzentrazioa moletan/gr katalizatzaile
$C_{Ai}(g)$ = A espeziearen kontzentrazioa interfasean
C_g = adsorbatutako gasaren kontzentrazioa
C_i = i espeziearen kontzentrazioa, non i = A,B,C...
$\overline{C}_m$ = geruza monomolekularraren kontzentrazioa
C_p = ahalmen kalorifiko molarra
C_T = kostua
C_{WP} = Wiersz-Prater-en irizpidea

D

d = desaktibazio-ordena
D_a = difusibitate axial eraginkorra
D_A = KNUDSEN-en difusibitatea
Da = Damkholer zenbakia
D_{AB} = A-ren difusibitatea B-n
D_{Ax} = dispertsio axialaren koefizientea
D_e = difusibitate eraginkorra
D_p = katalizatzaile-partikularen diametroa

E

E(θ) = erresidentzia-denbora normalizatuaren banaketa
E(T) = eliminatutako beroa
E(t) = erresidentzia-denboraren distribuzioa
E^d = aktibazio-energia

F

F(t) = metatze-banaketa funtzioa
F_{A0} = A espeziearen hasierako fluxu molarra

G

G = irabazia
G(T) = eratze-beroa

H

h = bero-transferentziaren koefizientea
h = Planck-en konstantea = $6.624 \cdot 10^{-27}$ erg·s.
$H^0(T_R)$ = T_R. tenperaturaren erreakzio-entalpia

K

k = abiadura-konstantea edo abiadura espezifikoa
k' = abiadura-konstantea (m^3 gas/kg·h)

k’’ = abiadura-konstantea (m^3 gas/erreaktorearen m^3 h)
k_b = gas baten absorzioaren masa-transferentziaren koefizientea
k_B = Boltzmannen konstantea = $1.380 \cdot 10^{-16}$ erg/K
k_c = masa-transferentziaren koefizientea partikuletan
k_d = desaktibazio-konstantea
K_e = oreka-konstantea
k_g = masa-transferentziaren koefizientea gasetan.
k_p = presioaren araberako abiadura-konstantea

L

l = likidoa
L = erreaktorearen luzera

M

m = katalizatzailearen masa soluzio-bolumeneko
M_A = fluxu molarra
m_b = burbuiletan barreiatutako solidoen pisua / ohantzean dauden solidoen pisu totala
m_e = emultsioan barreiatutako solidoen pisua / ohantzean dauden solidoen pisu totala.
m_n = hodeietan barreiatutako solidoen pisua / ohantzean dauden solidoen pisu totala.

N

n = erreakzio-ordena
n’ = desaktibazio-ordena
N_0 = hasierako mol kopuru totala
N_i = i espezieko mol kopurua
N_T = molen kopuru totala

P

P = presioa
$P_{A,B...}$ = A,B... espezieen presio partziala
Pe = Peclet zenbakia
P_{To} = hasierako presio totala

Q

q = emaria
q’ = emaria adierazita elikatutako m^3 /(erreaktorearen $m^3 \cdot s$) bezala
q_a = a adarretik doan emaria
q_b = b adarretik doan emaria

R

R = gasen konstantea
R = katalizatzaile partikularen erradioa
R = birzirkulazio-erlazioa
R(T) = eliminatutako beroa
R'''_A = erreaktorearen bolumenaren arabera definitutako erreakzio-abiadura
R''_A = katalizatzailearen azaleraren arabera definitutako erreakzio-abiadura
R'_A = katalizatzailearen masaren araberako erreakzio-abiadura
R_A = A-ren araberako erreakzio-abiadura
R_d = desaktibazio-abiadura
Re = Reynolds zenbakia
r_b = gasaren adsortzioak eragindako erresistentzia
r_c = katalizatzailearen gainazalera garraiatzearen aurkako erresistentzia
r_{cr} = erresistentzia konbinatua (barne-difusioa, erreakzioa eta kanpo-difusioa)
r_r = katalizatzailearen barne-difusioa eta erreakzioaren aurkako erresistentzia

S

S = katalizatzailearen gainazal-azalera
s = hautakortasuna
s = solidoa
S_a = barne-gainazalaren azalera/ katalizatzailearen masa
Sc = Schmidt-en zenbakia
Sh = Sherwood-en zenbakia

T

T = tenperatura
t = denbora
$\bar{t}$ = batezbesteko erresidentzia-denbora
t_m = erresidentzia-denbora ertaina
T_R = erreferentziazko tenperatura

U

U = bero-trukearen koefiziente totala
U_0 = gasaren gainazal-abiadura
U_b = ohantzean gora doazen burbuilen abiadura
U_{mf} = fluidizatze-abiadura minimoa
U_s = solidoen jaiste-abiadura

V

V = erreakzio-nahastearen bolumena
V' = jariakinak hartzen duen berehalako bolumena
V_p = katalizatzaile partikulen bolumena
$V_{P,m,R}$ = erreaktorearen bolumena
V_R = erreaktorearen bolumena

W

W = katalizatzailearen pisua
W_A = fluxua azalera-unitateko

X

x = konbertsio frakzionala

Y

y_i = i espeziearen mol-frakzioa
y_{io} = i espeziaren hasierako mol-frakzioa

SINBOLO GREKOAK

α = estela bolumen-frakzioak/burbuila bolumen-frakzioak
$\alpha_A,\alpha_B,...$ = bero-ahalmenen ekuazioetako koefizienteak
ΔH = erreakzio-entalpia
ΔH^* = aktibazio-entalpia
ΔS = entropia
ΔS^* = aktibazio-entropia
δ = mol kopuruaren aldaketa erreakzionatutako A-ren mol bakoitzeko
δ = muga-gainazalaren lodiera
δ = ohantzeko burbuilen bolumen-frakzioa
ε = mol-kopuruaren aldaketa elikatutako erreaktantearen mol bakoitzeko
ε_b = ohantzearen porositatea
ε_f = ohantzearen batezbesteko tarte-frakzioa
ε_L = ohantzearen tarte-frakzioa

ε_{mf} = ohantzearen tarte-frakzioa fluidizatze minimoko egoeran
ε_p = partikularen porositatea
$(\varepsilon_p)_L$ = poro-frakzioa ohantzearen bolumenarekiko
ϕ = Thiele-ren modulua
ϕ = errendimendu frakzional orokorra
γ = forma-faktorea
γ_b = burbuiletan dispertsatutako solidoen bolumenak/ burbuilen bolumenak
γ_e = emultsioan dispertsatutako solidoen bolumenak/ burbuilen bolumenak
γ_n = hodeietan dispertsatutako solidoen bolumenak/ burbuilen bolumenak
η = eraginkortasun-faktorea
$\varphi(S/A)$ = S-ren berehalako etekin frakzionala
θ_i = i espezieak estalitako gainazal-frakzioa
ρ = dentsitatea
ρ_b = ohantzearen dentsitatea
ρ_p = partikularen dentsitatea
ρ_s = solidoaren dentsitatea
σ = estutze-faktorea
σ = bariantza
τ = batazbestekoa
τ = denbora espaziala
τ = bihurritasuna
τ' = denbora masikoa
υ = likatasun zinematikoa
Ω = eraginkortasun-faktore totala
ξ = konbertsioa bolumen-unitateko

AUTOEBALUATZEKO TESTa

AUTOEBALUATZEKO TESTa

Esan ea honako adierazpen hauek egia ala gezurra diren:

1. Zinetika kimikoak erreakzio kimikoen abiadura ikertzen du. Haren helburu nagusia da ekuazio zinetiko bat lortzea, lan-baldintzak eta ingurunearen konposizioa erreakzio-abiadurarekin erlazionatuko duena.	egia ☐ gezurra ☐
Zinetika kimikoaren elementuak. Erreakzio kimikoa	
2. Erreakzio kimikoa prozesu bat da non *erreaktibo* izeneko espezie kimiko batzuk, erreakzio kimiko baten bidez, beren izaera galdu eta beste espezie kimiko bat bihurtzen baitira, erreakzioaren *produktua* deritzona.	egia ☐ gezurra ☐
3. Erreakzio kimikoan parte hartzen duten faseen kopuruaren arabera, erreakzioak homogeneoak edo heterogeneoak dira. Erreakzio homogeneoak fase bakarrean gertatzen dira, normalean elkarren artean nahas daitezkeen gasen edo likidoen artean; heterogeneoak, berriz, fase bat baino gehiago dauden ingurumen batean gertatzen dira, normalean fase biak banatzen dituen interfasearen inguruan.	egia ☐ gezurra ☐
4. *Erreakzio itzulezina* deritzo erreaktibo mugatzailea agortu arte norabide bakarrean gertatzen den erreakzioari; hau da, proportzio txikienean dagoen erreaktiboa bukatutakoan erreakzioa gelditu egingo da.	egia ☐ gezurra ☐
5. *Erreakzio itzulgarria* norabide bietan gerta daiteke, oreka kimikoak onartzen dituen erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioen arabera.	egia ☐ gezurra ☐

Zinetika kimikoaren elementuak. Erreakzio-abiadura	
6. *Erreakzio-abiadura*ren definizioa: desagertzen den erreaktiboaren mol kopurua denbora- eta bolumen-unitateko. Bolumena izango da edo erreaktorearen bolumena, edo erreakzio-nahastearen bolumena, bestela, erreaktore osoa betetzen ez badu.	egia ☐ gezurra ☐
7. Erreakzio-sistema *heterogeneoetan*, erreakzio-abiadura adierazteko kontuan hartzen dira bolumena ez beste aldagai batzuk, *interfasearen azalera* edo *katalizatzilearen pisua*, adibidez.	egia ☐ gezurra ☐
8. Sarritan, erreakzio-abiadurak *konbertsioaren* funtzioa adierazten du, eta konbertsioa da osagai baten erreakzioaren ondorioz desagertutako molen kopurua elikatutako mol bakoitzeko.	egia ☐ gezurra ☐
Zinetika kimikoaren elementuak. Ikuspegi termodinamikoa	
9. *Termodinamikak*, oreka kimikoaren azterketaren bidez, erreakzio kimiko baten norainokoa ezartzen du, eta irizpideak ematen ditu erreakzioa bere maila maximoraino iristeko. Horrenbestez, erreakzioaren bukaerako egoerari buruz informatzen digu.	egia ☐ gezurra ☐
10. *Zinetika kimikoak* esaten digu erreakzio kimikoa nola eta zein abiaduratan gertatuko den, eta, horrenbestez, erreakzioaren garapenari buruz informatzen digu. Presioak, tenperaturak eta erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioek baldintzatzen dute erreakzioaren garapena. Katalizatzaile baten presentzia da erreakzioaren garapen alda dezakeen faktore bakarra, baina beti termodinamikaren legeek ezartzen duten egoerara iristeko.	egia ☐ gezurra ☐
11. Erreakzio itzulgarri bat gertatzen denean, sistemaren energia askea txikitu egiten de modu jarraituan. Energia askearen balioa	egia ☐

minimora iristen denean, erreakzio-abiadura zero da. Puntu horretan, erreakzioa orekara iristen da.	gezurra ☐
12. Orekan dagoen erreakzio kimiko batentzako energia aske estandarraren aldaketa, oreka-konstantea eta tenperaturaren funtzioan adieraz daiteke.	egia ☐ gezurra ☐
13. Oreka-konbertsioa, edo erreakzio itzulgarri batek izan dezakeen konbertsio maximoa, lan-baldintzen mende dago, hau da, presioaren, tenperaturaren eta elikadura-konposizioaren mende. Faktore horien arteko erlazioak ezagutzeak lagunduko digu oreka-konbertsio maximoa lortzeko behar diren lan-baldintzak aukeratzen.	egia ☐ gezurra ☐
14. Erreakzio kimiko baten energia aske estandarrak balio negatiboak baditu, oreka-konbertsio altuak lortuko dira.	egia ☐ gezurra ☐
15. Erreakzio kimiko baten energia aske estandarrak balio positibo altuak baditu, erreakzioaren oreka-konbertsioa ia-ia nulua izango da.	egia ☐ gezurra ☐
Zinetika kimikoaren elementuak. Ekuazio zinetikoa	
16. Erreakzio bat elementala da baldin eta espezie bakoitzaren erreakzio-ordena eta erreakzioaren koefiziente estekiometrikoa berdinak badira.	egia ☐ gezurra ☐
17. Erreakzio elemental bat izateko: a. erreakzioa etapa bakarrean eman behar da, b. parte hartzen duten molekulek interakzio zuzena izan behar dute c. erreakzioa kontzentrazioarekiko proportzionala izango da-.	egia ☐ gezurra ☐
18. Erreakzio bat ez-elementala da ez dagoenean harreman zuzenik erreakzioaren estekiometriaren eta ekuazio zinetikoaren	egia ☐

erreakzio-ordenaren artean.	gezurra □
19. Arrheniusen ekuazioak erakutsi du erabilgarria dela adierazteko nola jokatzen duen abiadura-konstanteak tenperatura-baldintzak aldatzen direnean erreakzio gehienetan eta tenperatura-tarte zabal batean.	egia □ gezurra □
20. Erreakzio kimiko batean, bereizi behar dira alde termodinamikoa (entalpia-aldaketa) eta zinetikoa (prozesu zuzen eta kontrakoaren aktibazio-energiak).	egia □ gezurra □
Zinetika kimikoaren elementuak. Erreakzio-abiaduraren kalkulua beste teoria zinetiko batzuetatik hasita	
21. Talken teoria eta konplexu aktibatuaren teoria zinetikoen arabera, abiadura konstantearen menpekotasuna tenperaturarekiko Van`tHoff-en ekuazioarekin bat badator ere, ez dator bat Arrheniusen espresioarekin, $T^{1/2}exp(-E_a/RT)$ eta $Texp(-Ea/RT)$ erlazio proportzionalak agertzen baitituzte, hurrenez hurren.	egia □ gezurra □
22. Talken teoria zinetikoaren arabera, gas-faseko honako erreakzio bimolekular honen A+B → R+S erreakzio-abiadura honela adieraz daiteke: $$-r_A = N_{AB}\exp(-\frac{E_a}{RT}),$$ non $N_{AB,}$ erreakzio-nahastearen 1 cm^3-ko bolumen batean A eta B molekulen arteko talka-kopurua segundoko da.	egia □ gezurra □

23. Konplexu aktibatuaren (edo trantsizio-egoeraren edo erreakzio-abiadura absolutuen) teoriaren arabera, A+B → R+S erreakzioan, lehenbizi AB* konplexu bitartekaria eratuko da, konplexu aktibatua deritzona, zeina gero deskonposatuko baita erreakzioko produktuak emateko. $A + B \rightleftarrows AB^* \longrightarrow R + S$	egia ☐ gezurra ☐
Ekuazio zinetiko elementalak. Erreakzio-mekanismoa	
24. Erreakzio kimiko gehienak ez dira elementalak; izan ere, erreakzioa hainbat etapatan gauzatzen da. Etapa horietan hainbat konposatu bitartekari eratuko dira, zeinak gero, gehienetan, produktu bihurtuko baitira eta, inoiz, azpiproduktu. Etapa multzoak osatzen du erreakzio-mekanismoa, eta etapa bakoitza, berriz, erreakzio elemental bat kontsideratzen da.	egia ☐ gezurra ☐
25. Erreakzio elementaletan, estekiometriak baldintzatuko du ekuazio zinetikoaren adierazpena; erreakzio ez-elementaletan, berriz, erreakzioa osatzen duten etapa elementalen abiadurek baldintzatuko dute.	egia ☐ gezurra ☐
26. Erreakzio elemental batean garrantzitsua da identifikatzea zer molekula erreaktibo batu behar diren erreakzio-produktuak zuzenean emango dituzten konplexu aktibatuak eratzeko. Erreakzio elemental batean parte hartzen duten molekulen kopurua *erreakzioaren molekulartasuna* da.	egia ☐ gezurra ☐

27. Seriean gertatzen diren etapa elementalez osatutako mekanismoetan, molekulartasunak adierazten du zenbat molekula behar diren etapa kontrolatzaileko konplexu aktibatua eratzeko, etapa hori baita erreakzio-abiadura markatuko duena.	egia ☐ gezurra ☐
28. Erreakzio-ordena magnitude esperimental purua da, eta ez da nahastu behar molekulartasunarekin, zeina baita prozesuan parte hartzen duen molekula kopurutik egindako dedukzio bat.	egia ☐ gezurra ☐
Ekuazio zinetiko elementala. Erreakzio elementalen zinetika	
29. Molekulartasunari begira, erreakzio elementalak dira unimolekularrak, bimolekularrak edo termolekularrak.	egia ☐ gezurra ☐
Metodo diferentzialak datu-analisirako	
30. Erreakzio baten ekuazio zinetikoa determinatzeko, abiadura-konstantea eta erreakzio-ordena kalkulatu behar dira.	egia ☐ gezurra ☐
31. Metodo diferentzialak, modu diferentzialean jarritako datu zinetiko esperimentalen doiketa egitean datza erregresio numerikoaren metodoak erabiliz. Normalean, forma orokorra honela adieraziko da: $-r_A = kC_A^{n_A}C_B^{n_B}...$	egia ☐ gezurra ☐
Integrazio-metodoak datu-analisirako	
32. Integrazio-metodoak datu zinetikoen analisirako baliatzen den prozeduratako bat da, proba-errore metodo bat da, non erreakzio-ordenak suposatzen baitira, gero lortutako ekuazio zinetikoaren integrazioa eta linearizazioaren bidez datu esperimentalekin bat egiten duten ikusteko.	egia ☐ gezurra ☐

33. Ikuspuntu termodinamikotik begiratuta, erreakzio kimikoa prozesu bat da zeinaren bidez erreaktibo bat produktu bihurtzen baita, eta ez da kontuan hartu behar erreakzioaren mekanismoa ez eta erreakzio-abiadura ere.	egia ☐ gezurra ☐
34. Van´t Hoffen ekuazioak oreka-konstantearen aldaketa eta tenperatura erlazionatzen ditu erreakzio–entalpia estandarraren bidez.	egia ☐ gezurra ☐
35. Le Châtelierren printzipioak dioenez, orekan eragina duten faktoreak aldatuz gero, oreka bilatu egingo da aldaketa horien efektua minimizatzeko.	egia ☐ gezurra ☐