

ZINETIKA KIMIKOA III

KATALISIA

3-1) Katalisia

Erreakzio kimiko bat dugunean, askotan erreakzio horren abiadura aldatzeko (gehienetan handitzeko) beharra aurkitzen dugu. Berau lortzeko, tenperatura, kontzentrazioa eta beste zenbait faktore alda ditzakegu. Baina, askotan, beste erabide batez lortzen ditugu ondorio hobeak: katalisiaren bidez hain zuzen. Katalisia, katalisatzaileen egintza da. Hauek, erreakzioan bertan dauden eta beraren abiadura aldatzen duten substantziak dira. Katalisatzaile positiboak erreakzioaren abiadura handitu nahi dugunean erabiltzen dira; eta negatiboak, txikitu nahi dugunean; azkenekook erreakzioaren pozoinak dira, erreakzioa geldoago edo erabat geldieraz baitezakete.

(Katalisatzaile positiboa ere pozoinez kutsaturik egon daiteke, eta beraren egintza murriztua edo erabat desagertua gerta daiteke).

Substantzia hauek lau berezitasun garrantzitsu dute;

a) Katalisatzaileek parte har dezakete erreakzioan, baina edozein kasutan osoki berreskuratzen dira bukaeran; hau da, ez dira kontsumitzen.

b) Katalisatzaile-kopuru txikiek erreakzio-abiaduraren handitze nahiz txikitze nabariak sortzen dituzte.

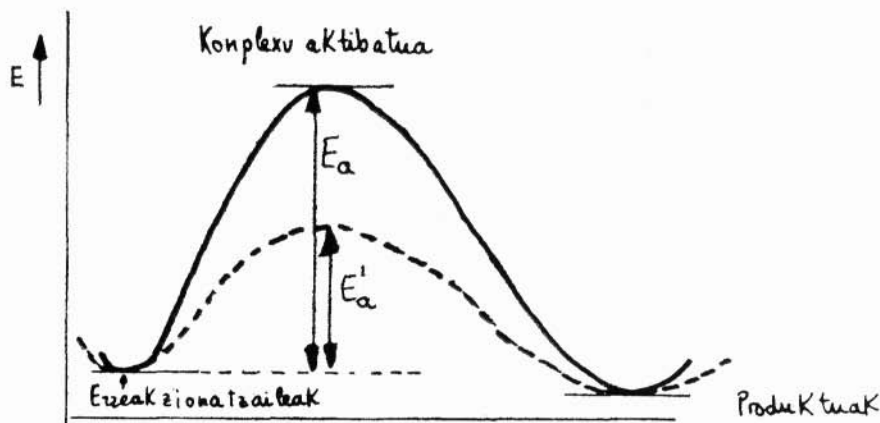
c) Ez dute erreakzioaren oreka-konstantea aldatzen.

d) Ez dute erreakzioa gertarazten; hau da, katalisatzailerik gabe erreak-

zionatzen ez duten substantziak ez dute katalisatzailearen aurrean erreakzionatuko.

3-2) Katalisatzaile baten eragina aktibazio-energian

Katalisatzaileak erreakzioan duen eragina ikusi ahal izateko, berak aktibazio-energiari egiten diona da oso erakusgarri.



1. Irudia

E_a : aktibazio-energia, katalisatzailearik gabe
 E_a' : aktibazio energia, katalisatzailez

Ikusten dugunez, katalisatzailearekin erreakzioaren konplexu aktibatura iristeko behar den energia txikiagoa da beste kasuan baino. Hortaz, energia berdina emanez, molekula gehiagok erreakzionatuko du katalisatzailea dagoeneko kasuan bestean baino, abiadura handituz.

3-3) Katalisi-moetak

A) **Homogenoa**: Honetan, katalisatzaileak parte hartu egiten du erreakzioan, hau da, erreakzionatzaileen fase berean ari da erreakzionatzen. Beraz, erdiko etapetan, katalisatzaileak bere integritatea galtzen du, konbinatu egiten baita. Bere eragina, mekanismo edo erreakziobide berri baten sortzea da, normala baino E_a txikiagokoa, abiadura handituz.

B) **Heterogenoa**: Katalisatzaileak bere integritatea gordetzen du eta ez

du erreakzionatzen, ez baitago erreakzionatzaileen fasean, beste bat osatuz. Prozesua ez da kimiko soilak, prozesu fisiko batzuek ere azaltzen baitira, hala nola, difusioa eta adsortzioa, gero ikusiko dugunez. Katalisatzailearen eragina prozesu guztien abiaduraren arauerakoa da, baina, bereziki, katalisatzailearen gainazalean dauden leku aktiboek erreakzioerako eskaintzen duten erraztasunean datza.

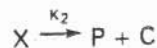
Katalisi-moeta hau gasen arteko erreakzioerako erabili ohi da, katalisatzailea solido delarik.

3-4) Katalisi homogenoa

Katalisi-moeta honetan, C Katalisatzaileak s substratu batekin erreakzionatzen du, bitarteko x konposatua eratuz.



Gero, X hau deskonposatu egiten da, produktuak emanez eta katalisatzailea bersortuz;



Guri interesatzen zaigun produktuen eratze-abiadura, X horren kontzentrazioaren arauerakoa da.

$$\frac{d(P)}{dt} = K_2 (X)$$

Konposatu bitarteko honi egoera estazionarioaren baldintza aplikatuz:

$$\begin{aligned} \frac{d(X)}{dt} = 0 &= k_1 (S) (C) - K_{-1} (X) - K_2 (X) \\ (X) &= \frac{K_1 (S) (C)}{K_{-1} + K_2} \longrightarrow \frac{d(P)}{dt} = \frac{K_1 K_2 (S) (C)}{K_{-1} + K_2} \end{aligned}$$

erlazio hau (s)-ren funtzio soilaz jarritz:

$$\frac{d(P)}{dt} = K' (S); \text{ non } K' = K_{\text{kat}} = \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} (C) \quad \text{baita}$$

Kalkulia errazago izan dadin, formula hau hasierako kontzentrazioen bidez adieraztea oso baliagarri izango zaigu.

$$\begin{aligned} (C)_o &= (C) + (X) & (C) &= (C)_o - (X) \\ (S)_o &= (S) + (X) & (S) &= (S)_o - (X) \end{aligned}$$

Aurreko formularen ordezkaturik eta (X) arbuigarri dela kontutan harturik, honetara iristen gara:

$$\left[\frac{d(P)}{dt} \right]_o = \frac{K_2 (S)_o (C)_o}{(S)_o + (C)_o + K_m + \frac{K_2}{K_{-1}}} \quad K_m = \frac{K_{-1}}{K_1} \quad \text{Michaelis-en konstantea.}$$

Formula honen bidez, hasierako abiadura kalkula dezakegu.

Bi muga-kasuetarako:

A- $(C)_o \ll (S)_o$ katalisatzailearen hasierako kontzentrazioa askoz ere txikiagoa da sustratuarena baino. Hau oso maizeko kasua da.

$(C)_o$ zatitzailetik ken dezakegu: bestalde, bigarren erreakzioa lehenbizikoa baino geldiagoa izaten da askotan; hau da: $K_2 \ll K_1 \rightarrow K_2/K_1 \ll 1$.

Beraz, hasierako abiaduraren adierazkera honelaxe gelditzen da

$$\left[\frac{d(P)}{dt} \right]_o = \frac{K_2 (S)_o (C)_o}{(S)_o + K_m}$$

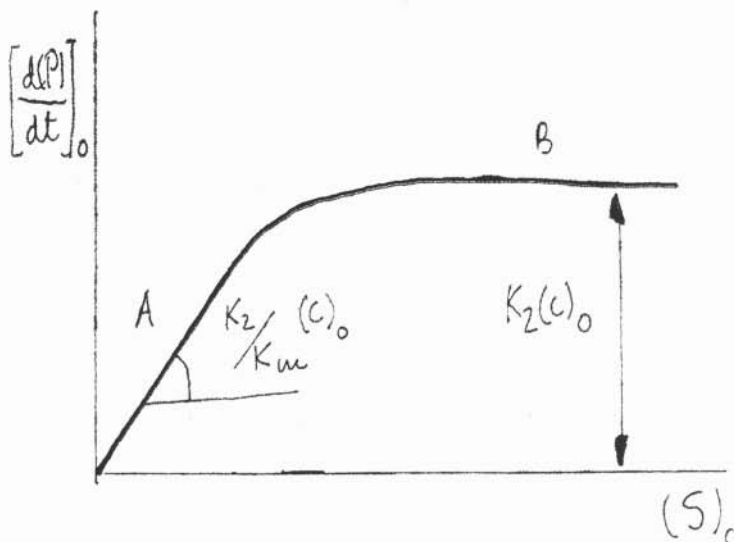
abiadura hau nola aldatzen den indikatzeko, $(S)_o$ aldatzen den arauera egin nahi badugu, bi aukera ditugu:

$$\text{* } (S)_o \text{ txikia denean: } (S)_o + K_m \simeq K_m \rightarrow \left[\frac{d(P)}{dt} \right]_o = \frac{K_2}{K_m} (C)_o (S)_o = K (S)_o$$

$$\text{* } (S)_o \text{ handia denean: } (S)_o + K_m \simeq (S)_o \rightarrow \left[\frac{d(P)}{dt} \right]_o = K_2 (C)_o = K_{te.}$$

Lehenbiziko kasuan lehen mailako erreakzioa dugu. Bigarreanean zero mailakoa.

Grafikoki:



2. Irudia

(A): $(S)_0$ handituz doala, abiadura ere handitu egiten da, zuzen baten arauera.

(B): Hala ere, momentu bat iristen da, zeinetan dagoen $(C)_0$ -a ez baita nahiko $(S)_0$ guztiarekin erreakzionatzeko.

$(S)_0$ handitzeak ez dio inolako eraginik abiadurari, zeren $(c)_0$ -ekin konbinatzen den $(s)_0$ -k erreakzionatzen baitu soilik, gainerantzekoa gehiegizkoa izanik.

Ikusten dugunez, A grafikoaren malda eta B-ren ordenatua kalkulatu (hau da, hasierako abiadurak neurtuz $(s)_0$ desberdinetarako) K_2 eta k_m (K_1/K_2) konstanteak neur ditzakegu.

B) $(c)_0 \gg (s)_0$ substratuaren hasierako kontzentrazioa askoz ere txikiagoa da katalisatzailearena baino

$$\left[\frac{d(P)}{dt} \right]_0 = \frac{K_2 (S)_0 (C)_0}{(C)_0 + K_m + \frac{K_2}{K_1}}$$

Kasu hau oso gutxitan, behin ere ez esateagatik, azaltzen zaigu; eta, bezaraz, oso garrantzi txikia du; ez zaigu interesatzen.

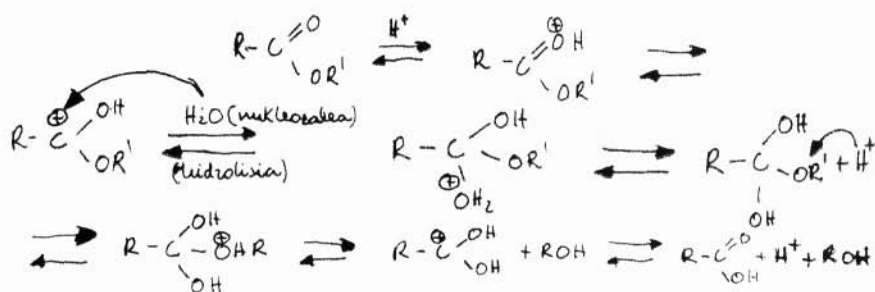
3-5) Azido-base katalisia

Anitz erreakzio kimikok, azido nahiz base bat eduki dezake katalisatzaile Arruntenak, hidronio ioia (azidoa) eta hidroxiloa (basiko) dira. Baina, bada zenbait erreakzio edozein azido edo basetako katalisaturik izan daitezkeenak. Kasu honetan, katalisia generala dugu.

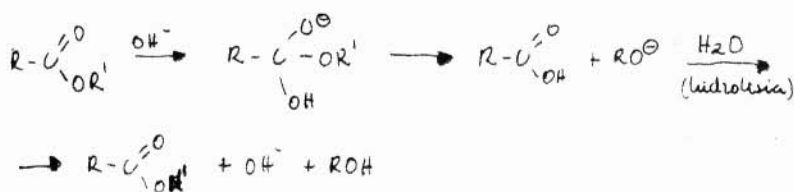
Azido edo base bakar batzuk balio dutenean katalisirako, katalisi espezifikoa dugu.

Adibide gisa, hain ezaguna den estereen hidrolisia jarriko dugu. Hidrolisi hau espezifikoa da, zeren OH^- edo H^+ —z katalisa baitezakete soilik.

ingurune azidoetan:



ingurune basikoetan:



Ikus dezakegunez, katalisatzailea erabat berreskuratzen da.

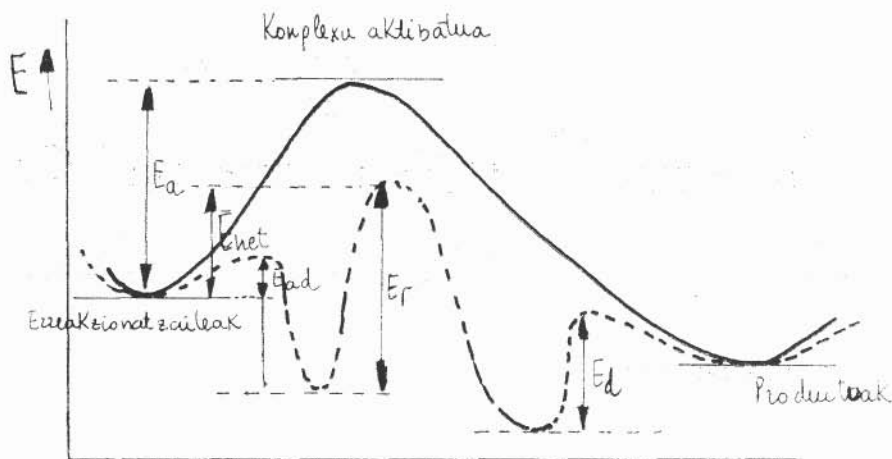
3-6) Katalisi heterogenoa

Katalisi-moeta honetan bi fase azaltzen dira beti, gainazal batek bereiziak; fase bata katalisatzailearena da, eta bestea erreakzionatzailearena. Erreakzio kimikoa gainazal berorretan gertatzen da, eta bertako leku aktibo berezi batzutan, hain zuzen, erreakziorako aktibotasun handiagoa dutenak (katalisi hau gasen arteko erreakzioetarako erabili ohi da).

Prozesu osoaren eskema hauxe da;

- erreakzionatzaileen difusioa katalisatzailearen gainazalera heltzeraino.
- erreakzionatzaileen adsortzioa gainazalaren gainean (kimisortzioa)
- gainazalaren gaineko erreakzio kimikoa
- Produktuen desortzioa (berak eta katalisatzaileak bereizten dira)
- Produktuen difusioa gainazaletik urrunduz.

Prozesu hauetatik, adsortzio, desortzio eta erreakziotik alegia, sortzen da energi maila bat gainditzeko beharra.



3. Irudia

E_{ad} : adsortzio-energia E_r : erreakzio-energia E_d : desortzio-energia

Prozesuotako edozein edo batzuren konbinazioa izan daiteke geldoa; eta, beraz, abiaduraren determinatzailea. Normalean bigarrenak, edo hiru eta lau-garrenaren konbinazioak determinatzen dute abiadura.

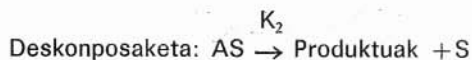
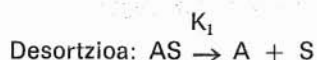
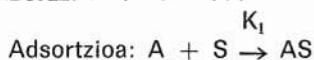
3-7) Deskonposizio molekularrezko erreakzioak

A.—Unimolekularra

Kasu honetan, prozesua A erreakzionatzaile eta S gainazaleko leku hutsaren artekoa da (ezin baitaiteke esan erreakziorik dagoenik).

Adsortzioa gertatu ondoren, bi fenomeno gerta daitezke: desortzioa; edo deskonposizioa produktuak emateko.

Beraz:



Beraz, abiaduraren adierazkera: $\Gamma = K_2 (AS)$

(s): leku aktiboen kontzentrazioa cm-tan

θ : A-z beteriko lekuen zatikia.

orduan: leku okupatuen kontzentrazioa: $(AS) = (S) \theta$

leku librearen kontzentrazioa: $(L) = (S) (1-\theta)$

(s) hau konstantean sartuz, eta beste bat jarriz ($\Gamma = K_2 \theta$)

honen balioa kalkulatzeko, egoera estazionarioaren baldintza aplikatu behar dugu:

$$\frac{d(AS)}{dt} = 0 \rightarrow 0 = K_1 (A) (1 - \theta) - K_{-1} \theta + K_2 \theta$$

beraz:
$$\theta = \frac{K_1 (A)}{K_1 (A) + K_{-1} + K_2}$$

abiadurarako:
$$r = \frac{K_1 K_2 (A)}{K_1 (A) + K_{-1} + K_2}$$

hiru kasu berezi ditugu:

a) deskonposaketaren abiadura arras handiagoa da adsortzio nahiz desortzioarena baino

hortaz: $K_2 \gg K_1 (A) + K_{-1}$

$\Gamma = K_1 (A)$ Hau adsortzioaren abiadura bera da.

Honek zera diosku: partikula adsorbitu bezain laster deskonposatu egiten dela. Suposatu dugun bezala, $K_2 \gg K_1 (A)$ baldin bada, hauxe atera deza-

kegu: $\theta \ll 1$. Beraz, katalisatzailearen azala oso gutxi dago erreakzionatzailez estalirik.

b) Erreakzioaren abiadura arras txikiagoa da adsortzio nahiz desortzio-arena baino.

Kasu honetan K_2 oso txikia da eta zatizaitetik ken dezakegu:

$$\theta = \frac{K_1 (A)}{K_1 (A) + K_{-1}} \rightarrow r = \frac{K_1 K_2 (A)}{K_1 (A) + K_{-1}}$$

$$\frac{K_1}{K_{-1}} = K \rightarrow \text{(adsortzio-orekaren konstantea) eginez gero:}$$

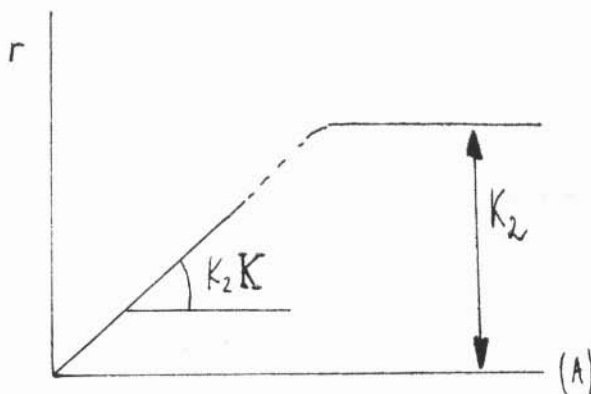
Kasu honetan, abiadura hau eta θ (A)-ren funtzio dira:

— kontzentrazio txikietarako: $K (A) \ll 1 \rightarrow \theta \simeq K (A)$ eta gainazal estalia txikia da. Beraz: $\Gamma = K_2 K (A)$. Abiadura hau, lehen mailakoa (ordenakoa) da.

— kontzentrazio handietarako: $K (A) \gg 1 \rightarrow \theta \simeq 1$ eta gainazal estalia handia da.

$\Gamma = K_2$: zero mailakoa da.

Guzti hau grafikoki azal dezakegu:



Zuzena okertu orduko, leku gehienak estalita daude, eta hortik aurrera (A) handiago egiteak ez dio inolako eraginik egiten abiadurari, zeren leku gehienak (linea berriz zuzendu orduko, denak) estalirik baitaude.

4. Irudia

B.—Bimolekularrak

Bi molekulek, A eta B, gainazal baten gainean erreakziona dezakete, bertan leku hurbilak betetzen badituzte.

Lehengo kasuan bezala, adsortzioaren ondoren desortzioa nahiz deskonposaketa gerta daitezke.



A-z betetako gainazal-zatikia: θ_a

B-z betetako gainazal-zatikia: θ_b

betegabeko gainazal-zatikia: $\theta_v = 1 - \theta_a - \theta_b$

Deskonposaketaren abiadura: $r = K (AS) (BS)$

$$\begin{array}{l}
 (AS) = \theta_a (S) \\
 (BS) = \theta_b (S)
 \end{array}
 \quad \rightarrow \quad r = K \theta_a \theta_b (S)^2$$

Aurreko kasuan bezala, θ_a eta θ_b hauek ebaluatzeko egoera estazionario-aren baldintza aplikatuz:

$$\frac{d(AS)}{dt} = 0 = K_1 (A) \theta_v - K_{-1} \theta_a - K \theta_a \theta_b$$

$$\frac{d(BS)}{dt} = 0 = K_2 (B) \theta_v - K_{-2} \theta_b - K \theta_a \theta_b$$

ekuazio-sistema hau beti aska dezakegu, baina gehienetan interesatzen zaigun kasua hau da: $K_1 K_2 \gg K$ denean zeren erreakzioa geldoa izaten baita

$$\theta_a = \frac{K_1}{K_{-1}} (A) \theta_v = K_1 (A) \theta_v$$

$$\theta_b = \frac{K_2}{K_{-2}} (B) \theta_v = K_2 (B) \theta_v$$

nola $\theta_v = 1 - \theta_a - \theta_b$ baita $\rightarrow \theta_v = 1 - K_1 (A) \theta_v - K_2 (B) \theta_v$

$$\theta_v = \frac{1}{1 + K_1 (A) + K_2 (B)}$$

eta orduan

$$\theta_a = \frac{K_1(A)}{1 + K_1(A) + K_2(B)}; \theta_b = \frac{K_2(B)}{1 + K_1(A) + K_2(B)} \text{ eta } r = \frac{k K_1 K_2(A)(B)}{[1 + K_1(A) + K_2(B)]^2}$$

Hemen ere bereizkuntzak egin behar dira:

1.—Bai A-k bai B-k gutxi jasaten dute adsortzioa:

gainazalak, beraz, estaldura txikia du

Orduan: $K_1(A) \ll 1$ eta $K_2(B) \ll 1$

Ekuazioaren zatitzaile osoa 1 denez:

$\Gamma K K_1 K_2(A)(B)$ erreakzio bigarren mailakoa da.

2.—Erreakzionatzaileetariko bata (A, esaterako) bestea baino efikazago gertatzen da adsorbiturik.

Beraz: $K_1(A) \gg K_2(B)$ eta zatitzailea $1 + K_1(A)$ bihurtzen zaigu:

$$r = \frac{k K_1 K_2(A)(B)}{[1 + K_1(A)]^2}$$

3.—Erreakzionatzaileetariko bata bortizki adsorbiturik dago:

$$K_1(A) \gg 1$$

$$r = \frac{k K_1(A) K_2(B)}{[K_1(A)]^2} = \frac{k K_2(B)}{K_1(A)}$$

Kasu honetan, erreakzionatzaile hau pozoina bihur daiteke kontzentrazio handitan. Hau bidezkoa da, zeren ia leku guztiak beteko bailituzke, eta ez bailituzateke besteentzako leku aktibo hutsik geldituko.

DONOSTIAKO KIMIKA FAKULTATEKO ZIENTZI TALDEA

I. IRAZABALBEITIA