

ZINETIKA KIMIKOA (eta V)

5-1 SARRERA

Zinetika kimiko teorikoaren azken helburua edozein erreakzioren abiadura kalkulatzeko da, molekula erreakzionatzaileen zenbait propietate bidetzat harturik; adibidez masak, diametroak, inertzi momentuak eta abar kontutan hartu behar dira.

Orain arte askatzeke bezala kontsidera dezakegu problema, praktikaren ikuspuntutik behintzat.

Hemen bi teoria deskribatuko ditugu: kolisioen teoria eta erreakzio-abiadura absolutuen teoria.

Ez batak eta ez besteak ez digu aktibazio-energiarentzat balio egokirik ematen, nahiz eta kasu batzutan oso hurbilketa onak lortu.

Erreakzio batentzat k abiadura konstantea kalkulatzeko lortzen badugu, Arrhenius-en ekuazioaren interpretazioa edukiko dugu:

$$k = A e^{-E/RT}$$

Ezertan hasi aurretik, aktibazio-energiaren esanahia aztertuko dugu:

Arrhenius-en ekuazioak erreakzio baten oreka-konstantearen ekuazioa gogorazten digu. Gauza ezaguna baita:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

eta integratu ondoren:

$$\ln k = \frac{\Delta H^0}{RT} + \ln K^\infty \dots \quad (1)$$

non $I_n k^\infty$ integrazio-konstantea baita. Erreakzio elemental batentzat

$$K = \frac{k_f}{k_r} \text{ eta } K^\infty = \frac{(k_f)^\infty}{(k_r)^\infty}$$

gainera $\Delta H^\circ = H_p^\circ - H_R^\circ$ non H_p° eta H_R° produktuen eta erreakzionatzaileen entalpia totalak baitira. (1) ekuazioan ordezkatuz:

$$\ln \frac{k_f}{(k_f)^\infty} - \frac{\Delta H_R^\circ}{RT} = \ln \frac{k_r}{(k_r)^\infty} - \frac{\Delta H_P^\circ}{RT}$$

Beraz eskuinetara joango litzatekeen erreakzio batentzat abiadura-konstanteak bakarrik erreakzionatzaileez dependatuko luke, eta alderantzizko erreakzioan abiadura-konstanteak produktuez dependatuko luke. Beraz bai alde bat eta bai bestea konstanteak izango dira. Konstantea $\frac{H^*}{RT}$ izan daiteke;

orduan:

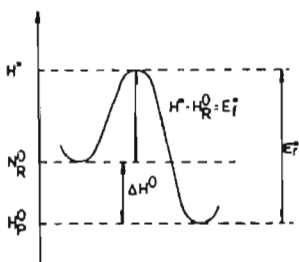
$$\ln \frac{k_f}{(k_f)^\infty} = -\frac{H^* - H_R^\circ}{RT} \text{ eta } \ln \frac{k_r}{(k_r)^\infty} = -\frac{H^* - H_P^\circ}{RT}$$

eta hauetatik:

$$k_f = (k_f)^\infty e^{-(H^* - H_R^\circ)/RT}$$

$$k_r = (k_r)^\infty e^{-(H^* - H_P^\circ)/RT}$$

Hona hemen, bada, abiadura-konstanteak Arrhenius-en ekuazioarekin duen antza. Guk hemen $H^* - H_R^\circ$ bezala idatzi duguna Arrhenius-en ekuazioan E_f^* forman idazten da. Experimentalki baieztatu den bezala, positiboa da; beraz, $H^* - H_R^\circ > 0$, eta hemendik $H^* > H_R^\circ$. Era berean azal daiteke $H^* > H_P^\circ$.



1. IRUDIA

1. Irudian agertzen dira orain arte ikusi ditugun magnitudeak. Ikuspuntu honetatik energi muga batek bereizten ditu erreakzionatzaileen egoera eta produktuena. Txokatzerakoan erreakzionatzaileek muga hori gainditzeko beste energia eduki behar dute, produktuak forma daltezen, nahi bada, behintzat.

Muga hori (hau da, $H^* - H_R^0 = E_i^*$) aktibazio-energia da.

Txokatzerakoan, nahiko energia ez duten erreakzionatzaileek ez dute erreakzionatuko eta lehenengo egoeran iraungo dute.

Berdin-berdin gerta daiteke alderantzizko erreakzioarekin. Aktibazio-energia $H^* - H_P^0 = E_i^*$ da.

$$\text{Biak erlazionatuz gero: } E_i^* = E_i^* - \Delta H^0$$

Aktibazio-energia norantza zuzenean ezaguna badugu, erraz kalkula daiteke bestea, ΔH^0 balioa ezagutuz besterik gabe.

5-2 KOLISIOEN TEORIA ERREAKZIO-ABIADURETAN

Beraren era sinpleenean erreakzio bimolekularrei aplika dakieke. Beste zenbait suposizioekin lehen mailako erreakzioei ere aplika dakieke, eta baita erreakzio trimolekularrei ere.

Eman dezagun erreakzio hau:



Zenbat bider txokatzen duten A eta B molekulek; hori baino azkarrago ezin da erreakzioa joan. Kolisio-kopurua, A eta B-ren artean, segundoko eta cm^3 batetan, hauxe da:

$$\tau_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi (m_A + m_B) K T}{m_A m_B}} n_A n_B$$

Edozein kolisio ez du erreakziorik ematen, eta bakarrik E energia baino energia handiagoa duten talkek eman dute erreakzioa. Kontutan eukitzeko fenomeno hori:

$$-\frac{dn_A}{dt} = \tau_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi (m_A + m_B) K T}{m_A m_B}} n_A n_B e^{-E^*/RT}$$

Nahiko energia duen kolisio bat gertatzen denean A eta B molekula bana transferitzen dira, eta honegatik jarri dugu lehenbizi agertzen den deribatua.

Experimentalki lortzen den abiadura, erreakzio batentzat, honako hauxe da:

$$-\frac{dn_A}{dt} = k n_A n_B$$

eta hemendik

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi (m_A + m_B) KT}{m_A m_B}} e^{-E^*/RT} \quad (2)$$

eta: $k = \tau' e^{-E^*/RT}$ non $\tau' = \frac{\tau_{AB}}{n_A n_B}$ baita.

Arrhenius-en ekuazioak eta (2) ekuazioak itxura berdina dute: beraz, koalizioen teoriak zera aurrezaten digu: maiztasun-faktorea hauxe dela:

$$A = \tau' = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}^2 \sqrt{\frac{8\pi (m_A + m_B) KT}{m_A m_B}}$$

Zehazki A-k ez luke tenperaturaren menpeko izan behar. Baina hala eta guztiz ere, nola T-ren erro karratua den, ez du eragin handirik azken emaitzan. A-ren magnitude-maila erraz eman daiteke: erradikalaren balorea abiadura molekularra da eta 4×10^4 cm/seg da gutxi gorabehera. σ -aren balorea 10^{-8} mailakoa da. Honela, bada, hauxe dugu A-ren balioarentzat:

$$A = (10^{-8}) (4 \times 10^4) = 4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$$

Kontzentrazio-unitatea molak/litro-ko ematen bada, kontzentrazio hori $\frac{N_0}{1000} = 6 \times 10^{20}$ delakoaz biderkatu behar da, eta orduan $A = 2 \times 10^9$ lit/mol. Maiztasun-faktorearen magnitude-maila erreakzio bimolekularretan $10^9 - 10^{10}$ izaten da, baldin eta kontzentrazio-unitateak molak/lit-ko ematen badira eta tenperatura 300°k bada.

Kolizio teoriak oso ondo aurrezaten du abiadura-konstantea molekula sinpleak, batez ere, sartzen diren erreakzioentzat. Molekula konplikatuen arteko erreakzioentzat, aldiz, zailtasunak ditugu.

Abiadura zuzendu ahal izateko beste faktore bat sartu behar da. P faktorea, probabilitate edo estesi-faktorea deritzona, eta orduan:

$$k = P \tau' e^{-E_0}$$

Arrazoia honetan datza: zenbait kolisiok, nahiz eta behar den energia ukan erreakzioa gertatzeko, ez du beti erreakziorik sortzen.

Kolizio teoriak, hala ere, ez du esplikazio egokirik zenbait erreakzioz, ezaruntki azkarrak; kasu horietan Z-k unitateak baino handiagoa behar luke izan.

Erreakzio trimolekularrak

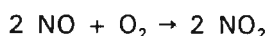
Erreakzio trimolekularren arazoa ere kolisioen teoriaren bidez azter daiteke. Zenbait erreakzio ezagutzen da mota honetakorik, adibidez:

NO, H₂-arekin gertatzen den erreakzioa

NO, O₂-arekin gertatzen den erreakzioa

NO, Cl₂-arekin gertatzen den erreakzioa

Oxigenoarekin gertatuko den erreakzioa aukeratuko dugu:



Erreakzioaren abiadura:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Idatzita dagoen bezala, erreakzioak oso erraza dirudi, hiru elementuren (NO bi molekularena eta O₂-arena) talka besterik ez baitu exijitzen. Baina kolisio teorian oztopo bat dugu: molekulen arteko ukipen-denbora zero dela hain zuzen; beraz, oso zaila dela esan daiteke hiru molekulen talka. Honegatik, oztopo hau gainditzeko, d ukipen-denbora ez dela zero onartzen da. Horixe onarturik erraza da demostratzen $\frac{\tau_3}{\tau_2} = \frac{\sigma}{\lambda}$ dela non τ_3 eta τ_2 kolisio hirukoi eta bikoi kopurua baitira zentimetro kubikoko eta segundoko, σ diametro molekularra eta λ batezbesteko ibilbide askea. Presio normaletan 10⁻⁴ cm, eta baita $\tau_3 \approx \tau_2 \frac{10^{-8}}{10^{-4}} = 10^{-4} \tau_2$. Gutxi gorabehera kolisio hirukoitz bat dago 10.000 kolisio bakoitzetik. Beraz kolisio hirukoitzak behar dituzten erreakzioak astiroago joango dira besteak baino.

5-3 ERREAKZIO-ABIADURA ABSOLUTUEN TEORIA

Teoria hau mekanika estatistikokoan datza eta H. Eyring-ek desarroilatu zuen 1935.an.

Oinarritzko postulatuak "abiadura absolutuen teoria"n zera da: erreakzionatzaileak orekan daudela beti konplexu aktibatuekin. Konplexu aktibatua atomo egitura da, energia handienekoa eta erreakzionatzaile eta produktuen mugan aurkitzen dena. Honelaxe adierazten da oreka hori:



eta oreka-konstantea hauxe: $K_{\neq} = \frac{C_{\neq}}{C_A C_B}$

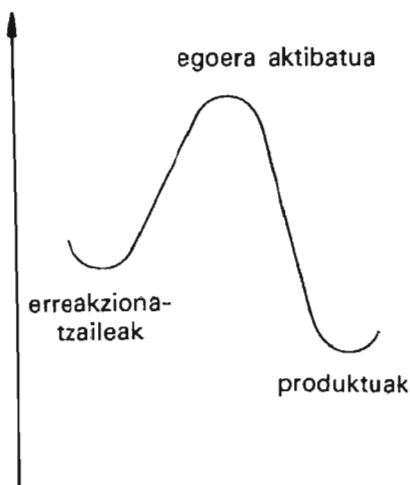
konplexu aktibatuen kontzentrazioa:

$$C_{\neq} = K_{\neq} C_A C_B \dots (1)$$

Konplexu aktibatuen kontzentrazioa ezagutuz gero, problema hauxe da bakarrik: konplexuak deskonposatu eta produktuak ematen dituen erreazio-abiadurak kalkulatzeko, erreazio honen abiadura kalkulatu behar da:



Konplexu aktibatua molekula normala kontsidera daiteke, baina bibrazio berezi batez ezengonkorra egiten duena. Bibrazio honek disozia erazi egiten du konplexua.



2. IRUDIA

Bibrazio-maiztasuna ν bada, produktuak produzitzen direneko abiadura hauxe da orduan:

$$\text{abiadura} = \nu \cdot C_{\neq} \text{ (molekula, } \text{zm}^{-3} \text{ seg}^{-1}\text{)}$$

(1) adierazpenarekin elkartuz: $\text{abiadura} = \nu K_{\neq} C_A C_B \dots (2)$.

Baina "A + B → produktuak" erreazioaren abiadura hauxe izango da:

$$\text{abiadura} = K C_A C_B \dots (3)$$

(2) eta (3) ekuazioak konparatuz gero, abiadura-konstantea hauxe da:

$$K = \nu \cdot K_{\neq} \dots (3)$$

ν eta K_{\neq} direlako kalkulaketa oreka-konstantea partizio-funtzioen funtziotan ipinita egin daiteke. Orduan:

$$K_{\neq} = \frac{f_{\neq}'}{f_A' f_B'} \quad (4)$$

Edozein partizio-funtzio modu honetan adieraz daiteke: $f' = f e^{-\epsilon_0/KT}$ ekuazio hau (4) adierazpenari aplikatuz:

$$K_{\neq} = \frac{f_{\neq}}{f_A f_B} e^{-(\epsilon_{0\neq} - \epsilon_{0A} - \epsilon_{0B})/KT} \frac{f_{\neq}'}{f_A' f_B'} e^{-E_0/KT} \quad (5)$$

Non E_0 aktibazio-energia baita, modu honetan emana:

$$E_0 = K_0 (\epsilon_{0\neq} - \epsilon_{0A} - \epsilon_{0B})$$

Partizio-funtzioa zera da, traslazio, errotazio eta bibrazio-funtzioen arteko biderkadura. Baina bakarrik bibrazioan fixatuko gara, berau baita konplexua eten egiten duena. Beraz:

$$f_{\neq} = f_{\nu} f^{\neq} \quad (6)$$

Bibrazio-maiztasuna hauxe izanik:

$$f_{\nu} = \frac{KT}{h \nu} e^{-h\nu/2 kt}$$

Baldin eta ν txikia bada eta $\frac{h \nu}{KT} < 1$, nola berretzaile bat den gutxi gorabehera

$$f_{\nu} = \frac{KT}{h \nu} \text{ eta (5) ekuaziotik: } f_{\neq} = \frac{KT}{h \nu} f^{\neq}$$

eta (5) ekuaziora eramanez: $K_{\neq} = \frac{KT}{h \nu} \frac{f^{\neq}}{f_A f_B} e^{-E_0/RT}$

Eta K^{\neq} honelaxe definiturik:

$$K^{\neq} = \frac{f^{\neq}}{f_A f_B} e^{-E_0/RT}$$

Orduan:

$$K_{\ddagger} = \frac{KT}{h \nu} K^{\ddagger} \quad (7)$$

Eta (3') ekuazioan balore hori erabiliz:

$$K = \frac{KT}{h} K^{\ddagger} \quad (8)$$

eta hauxe da Eyring-en ekuazioa erreakzioaren abiadurarako. K^{\ddagger} delakoaren balorea partizio-funtzioen bidez kalkula daiteke.

(7) eta (8) ekuazioetatik:

$$K = \frac{KT}{h} \frac{f^{\ddagger}}{f_A f_B} e^{-E_0/RT} \quad (9)$$

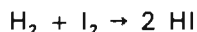
Eta Arrhenius-en ekuazioarekin konparatzen badugu, A maiztasun-faktorea hauxe da:

$$A = \frac{KT}{h} \frac{f^{\ddagger}}{f_A f_B} \quad (10)$$

Ekuazio hau honegatik da interesantea, partizio-funtzioek aske-mailez dependatzen dutelako hain zuzen. Kolisio-teoriak ezin ditu aske barne-mailak kontsideratu, gehiagere zailteke teoria.

(9) ekuazioaren arabera, abiadura-konstantea kalkulatu ahal izateko bi gauza kontutan hartu behar dira: Bata konplexu aktibatua nolakoa den jakin behar da, f^{\ddagger} balorea kalkulatzeko; eta bestea $E_0 - K$ ere ezaguna behar duela izan. Azken honen kalkulamodu askotan tentaketa kontsideratu gabe. Dena dela, nahiko ondo lortu dira emaitzak.

(10) ekuazioan maiztasun-faktorearen balorea kalkulatako dugu, gutxi-gorabehera bada ere. Eman dezagun erreakzioa:



Maiztasun-faktorea hauxe dugu:

$$A = \frac{KT}{h} \frac{f^{\ddagger}}{f_A f_B}$$

partizio-funtzioa beste partizio-funtzio hauen biderkadura bezala idaz daiteke: hiru translazio, bi errotazio eta bat bibrazio partizio-funtzioena:

$$f_{i_1} = f_{H_2} = f_t^3 f_r^2 \cdot f_b$$

f_i , delakoarentzat ere balore berdina hartzen dugu, gutxi gorabeherazko gauza bat besterik ez baitugu nahi. $(HI)_2$ konplexuak translazio hiru aske-maila ditu, hiru errotatorioak eta bost bibratorioak; hala bada, honela idaz daiteke:

$$f^{\ddagger} = f_t^3 \cdot f_r^3 \cdot f_b^5$$

Hauk honela:

$$A = \frac{KT}{h} \frac{f_t^3 f_r^3 f_b^5}{f_t^3 f_r^2 f_b f_t^3 f_r^2 f_b} = \frac{KT}{h} \left(\frac{f_b^5}{f_t^3 f_r} \right)$$

Ohizko temperaturarentzat

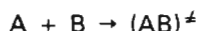
$$\begin{aligned} f_t &\approx 10^8 \\ f_r &\approx 10 \quad \text{eta} \quad \frac{KT}{h} \approx 10^{13} \\ f_b &\approx 1 \end{aligned}$$

Beraz $A = 10^{-12}$ izango da.

Balore hau $\text{zm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ unitateetan emanda dago eta $\text{li.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ delakora pasatzerakoan hauxe dugu: $A \approx 10^9 \text{ lit.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ Eta balore hauxe ematen digu gutxi gorabehera esperientziak.

5-4 KOLISIOEN TEORIAREN ETA ERREAKZIO-ABIADURA ABSOLUTUKO TEORIAREN ARTEKO KONPARAZIOA

Erreakzio bimolekularrentzat bi teorien konparazioa erraza da egiten. A eta B molekula poliatomikoen arteko erreakzio hauxe kontsidera dezagun:



Baldin eta n_A A-ren eta n_B B-ren atomo kopurua bada eta molekula biak linealak badira:

$$f_A = f_t^3 f_e^3 f_b^{3n_A-6} \quad ; \quad f_B = f_t^3 f_e^3 f_b^{3n_B-6} \quad ; \quad f^{\ddagger} = f_t^3 f_r^3 f_b^{3(n_A+n_B)-7}$$

Konplexuak $n_A + n_B$ atomo baititu. Balore horiek (9) ekuazioan ordezkatzuz:

$$K = \frac{KT}{h} \frac{f_t^3 f_e^3 f_b^{3(n_A+n_B)-7}}{f_t^3 f_e^3 f_b^{3n_A-6} f_t^3 f_r^3 f_b^{3n_B-6}} e^{-E_0/RT} = \frac{KT}{h} \frac{f_b^5}{f_t^3 f_r^3} e^{-E_0/RT} \quad (11)$$

Eyring-en ekuazioak kolisioen teoriaren emaitza berdina ematen du A eta B atomotzat joz gero, eta (AB)[‡] diatomikoa balitz bezala; modu honetan hauxe genuke:

$$K_{\text{Kollis}} = \frac{KT}{h} \frac{f_t^3 f_e^2}{f_t^3 f_e^3} e^{E_0/RT} = \frac{KT}{h} \frac{f_e^2}{f_t^3} e^{-E_0/RT} \quad (12)$$

(11) eta (12) ekuazioak konparatzean:

$$K = \left(\frac{f_b}{F_e} \right)^5 K_{\text{Kollis}} \quad (13)$$

Baldin eta $f_b = 1$ bada eta $f_e = 10$, orduan $P = \left(\frac{f_b}{f_e} \right)^5 = 10^{-5}$

Ekuazio hauek zenbait argitasun ematen digute, esanez zergatik gertatzen diren astiroago erreakzio poliatomikoak monoatomikoak baino.

Abiadura absolutuen teoriak duen abantaila nagusia zera da: konplexuen erakuntza nola burutzen den iliminatu egiten duela zeharo, eta kontsideratu egiten duela soilik konplexu aktibatua eta erreakzionatzaileen arteko oreka.

Kolisioen teoriak aske barne-mailak kontutan har litzake, baina analisi matematikoa oso konplexua litzateke.

DONOSTIAKO KIMIKA FAKULTATEKO ZIENTZI TALDEA