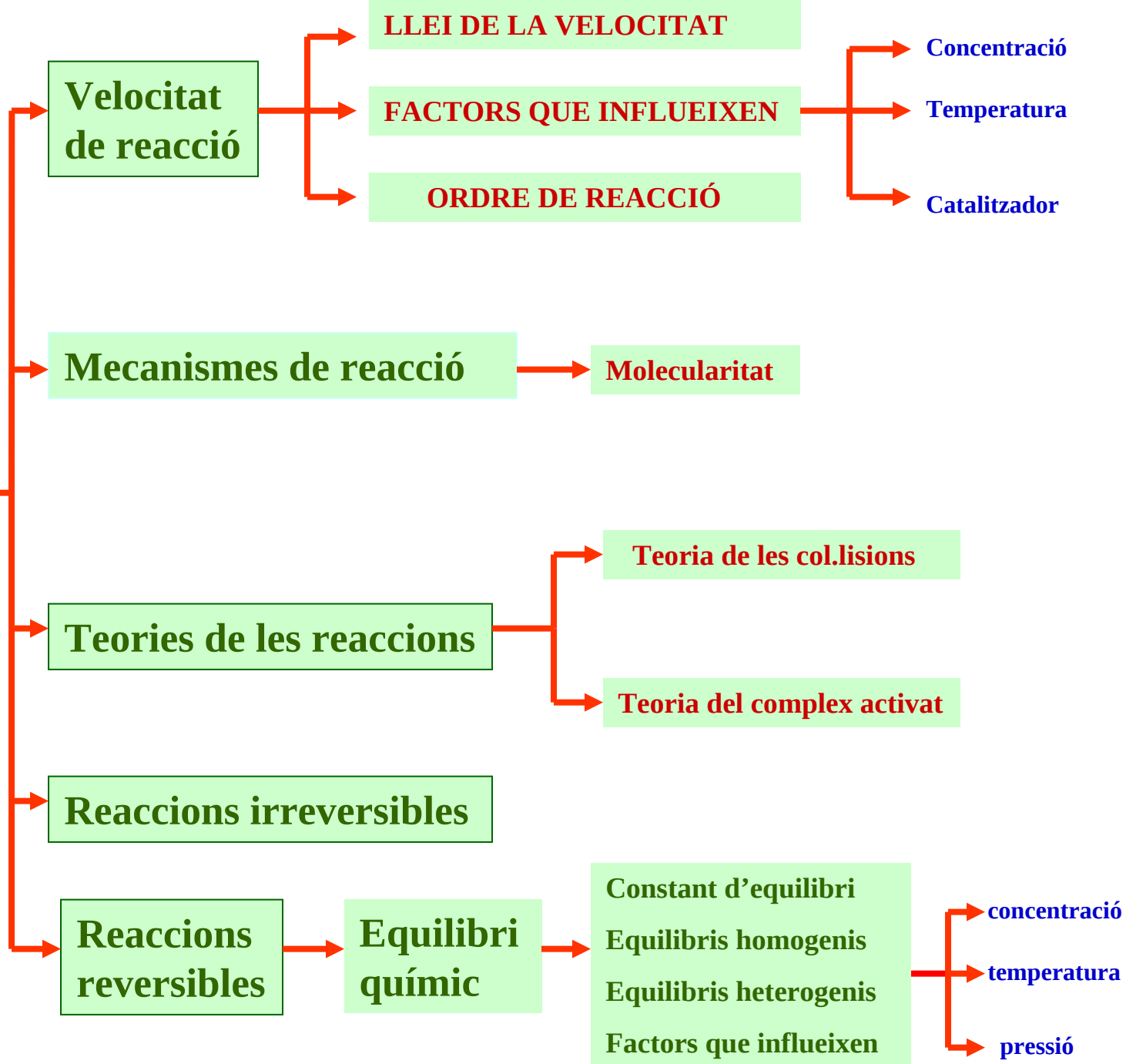


CINÈTICA QUÍMICA



VELOCITAT DE REACCIÓ

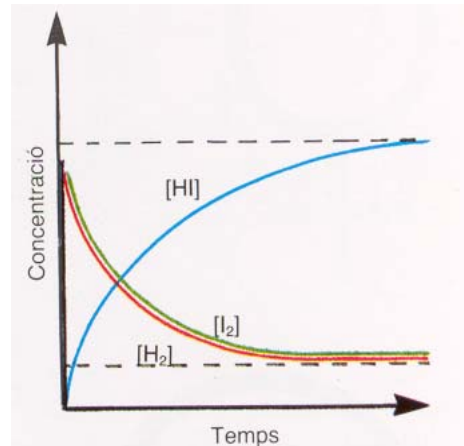
$$V_m = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$



$$V_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad V_B = -\frac{d[B]}{dt}$$

$$V_C = \frac{d[C]}{dt}$$

$$V_D = \frac{d[D]}{dt}$$



Llei de la velocitat

És una equació que relaciona la velocitat d'una reacció química amb les concentracions dels reactius.

$$v = k [A]^m [B]^n \dots$$

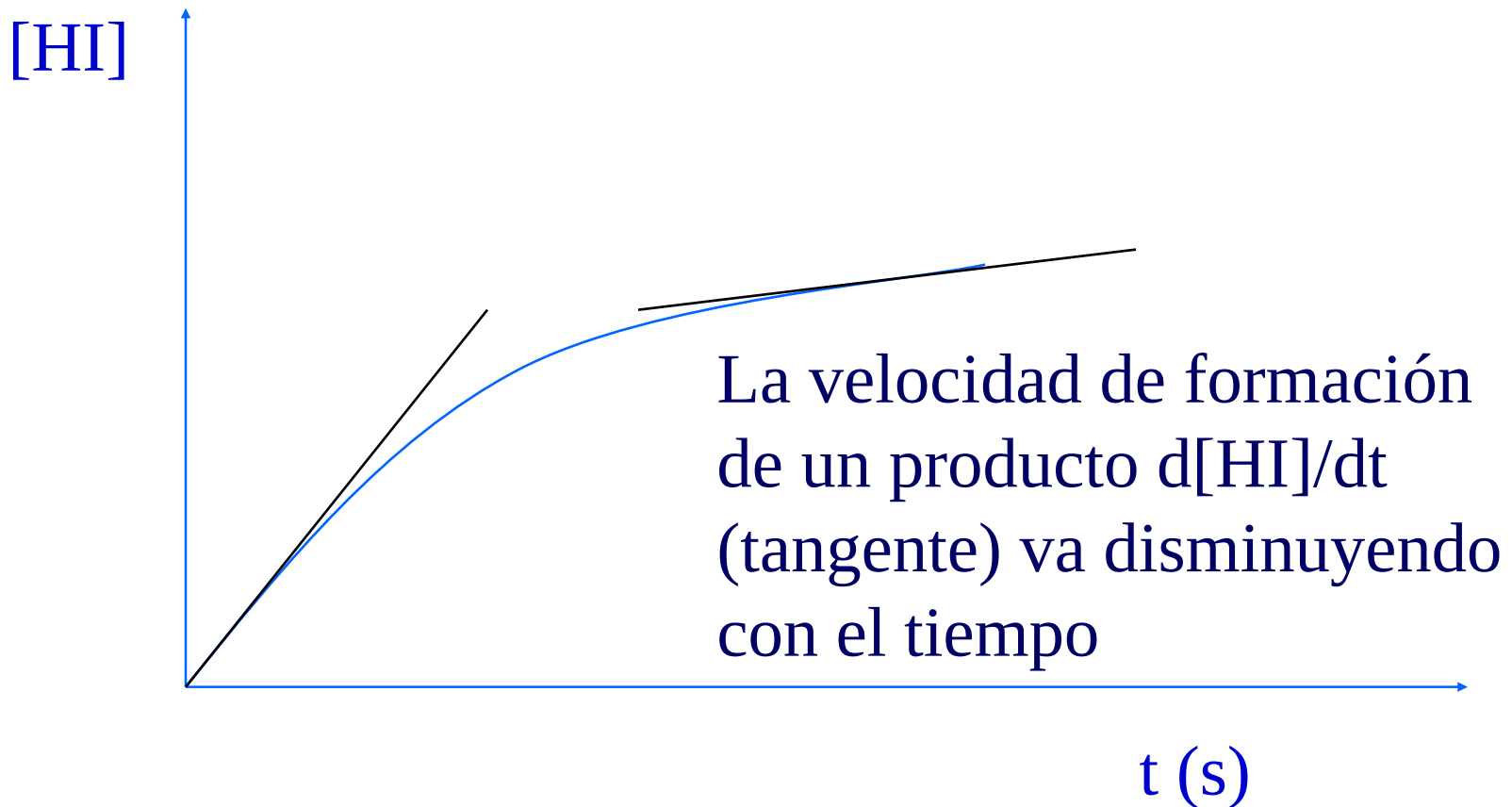
On k és la *constant de la velocitat*, que representa la velocitat de la reacció quan els reactius tenen de concentració la unitat.

Els exponents de cada factor representen l'*ordre de reacció* referits al reactiu corresponent.

MECANISMES DE REACCIÓ

- ▶ **Reaccions elementals o concertades** → tenen lloc en una sola etapa, es produeix una sola col·lisió.
- ▶ **Molecularitat** d'una reacció és el nombre d'àtoms, molècules o ions que intervenen en una reacció elemental. Poden ser *unimoleculars*, *bimoleculars* o *trimoleculars*.
- ▶ **Reaccions per etapes**: transcorren a través d'una sèrie de passos successius. El conjunt d'etapes elementals d'una reacció global és el *mecanisme de reacció*.

Gráfica de cinética química



Ejemplo de velocidad de reacción



■ Tiempo (s) $[\text{Br}_2] \text{ (mol/l)}$ vel.

media

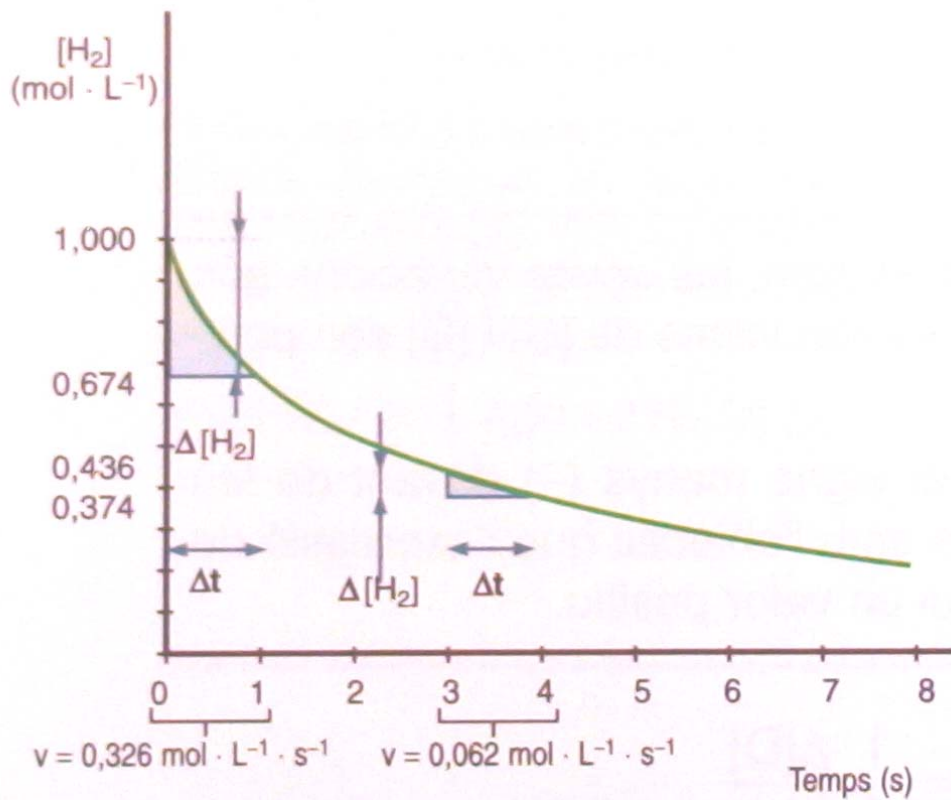
0	0'0120	
50	0'0101	} —
100	0'0084	
150	0'0071	
200	0'0059	

$$3'8 \cdot 10^{-5}$$

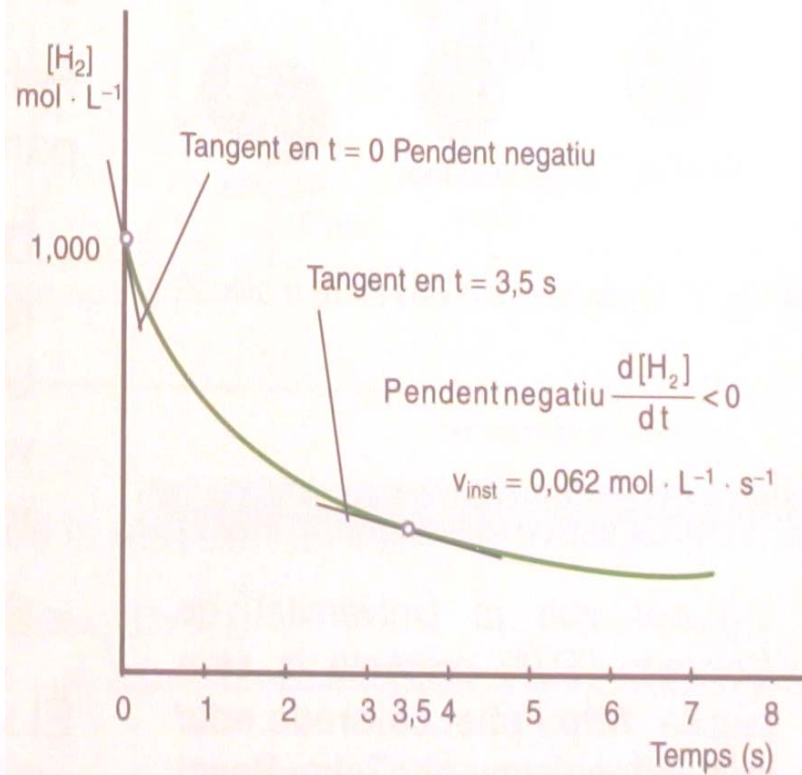
$$3'4 \cdot 10^{-5}$$

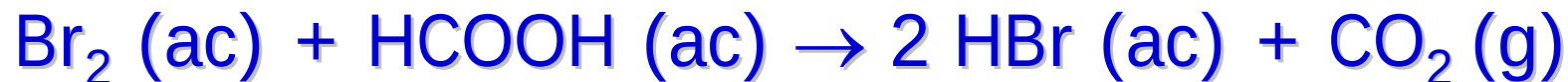
$$2'6 \cdot 10^{-5}$$

$$2'4 \cdot 10^{-5}$$



■ Fig. 1. Variació de la concentració de H_2 amb el temps.





■ La velocidad puede expresarse como:

$$v = - \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{HCOOH}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{HBr}]}{2 \cdot dt}$$

■ Parece claro que la velocidad de aparición de HBr será el doble que la de aparición de CO₂ por lo que en este caso la velocidad habrá que definirla como la mitad de la derivada de [HBr] con respecto al tiempo.

Expresión de la velocidad de una reacción química

- En la reacción estándar: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = -\frac{d[A]}{a \times dt} = -\frac{d[B]}{b \times dt} = \frac{d[C]}{c \times dt} = \frac{d[D]}{d \times dt}$$

- Como la velocidad es positiva según transcurre la reacción hacia la derecha, es decir según va desapareciendo los reactivos, es necesario poner un signo “–” delante de las concentraciones de éstos.

Ejemplo: Expresar la velocidad de la siguiente reacción química en función de la concentración de cada una de las especies implicadas en la reacción:



■
$$v = -\frac{d[\text{NH}_3]}{4 \cdot dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{3 \cdot dt} = \frac{d[\text{N}_2]}{2 \cdot dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{6 \cdot dt}$$

Determinación experimental de la ecuación de velocidad

Ejemplo: Determinar el orden de reacción :
 $\text{CH}_3\text{-Cl (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH (g)} + \text{HCl (g)}$
usando los datos de la tabla.

Experiencia	$[\text{CH}_3\text{-Cl}]$ (mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/l)	v ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

Ejercicio B: El oxido nítrico, NO, reacciona con hidrógeno formando óxido nitroso, N₂O: $2\text{NO(g)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{O (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$.
En una serie de experimentos se han obtenidos los siguientes resultados:
Determinar la ecuación de la velocidad y calcular el valor de la constante de velocidad.

Experiencia	Concentración inicial (mol L ⁻¹)		Velocidad inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
	[NO]	[H ₂]	
1ª	0,064	0,022	$2,6 \cdot 10^{-2}$
2ª	0,064	0,044	$5,2 \cdot 10^{-2}$
3ª	0,128	0,022	0,10

Por la simple inspección de los datos se puede ver que, cuando se duplica [H₂], manteniendo constante [NO] (exper. 1ª y 2ª), la velocidad se hace también doble, es decir, que “v” es proporcional a [H₂]¹. En cambio, cuando se mantiene constante [H₂] y se duplica [NO] (exper. 1ª y 3ª), la velocidad se multiplica por 4 (=2²), es decir, que la “v” es proporcional a [NO]². Por tanto, la ecuación de velocidad será:



Experiencia	Concentración inicial (mol L^{-1})		Velocidad inicial ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	[NO]	[H ₂]	
1 ^a	0,064	0,022	$2,6 \cdot 10^{-2}$
2 ^a	0,064	0,044	$5,2 \cdot 10^{-2}$
3 ^a	0,128	0,022	0,10

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

Se trata, pues, de una reacción de primer orden respecto al H₂, de segundo orden respecto al NO y de orden total igual a tres.

Para calcular el valor de k, basta despejar de la ecuación anterior y sustituir los datos de cualquiera de las experiencias. Por ejemplo, sustituyendo los datos de la primera experiencia, resulta:

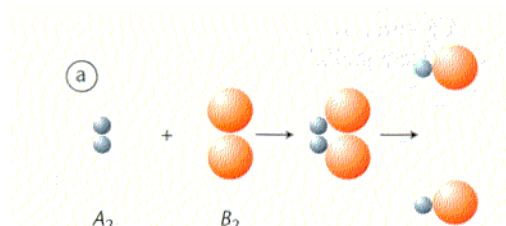
$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]} = \frac{2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{(0,064 \text{ mol L}^{-1})^2 \cdot (0,022 \text{ mol L}^{-1})} =$$

$$k = 2,9 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$$

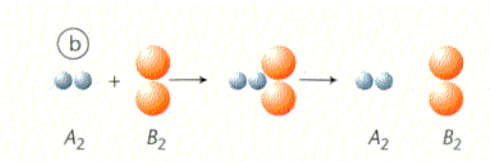
Teoria de les col·lisions

Perquè tingui lloc una reacció química, les partícules reaccionants han de col·lidir. Perquè aquests xocs siguin eficaços, han de comportar la ruptura d'uns enllaços i la formació d'uns altres.

EFICAÇ



NO EFICAÇ



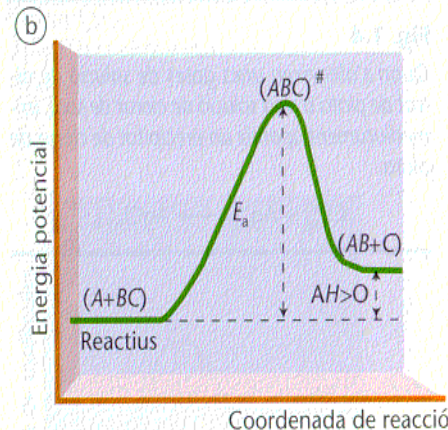
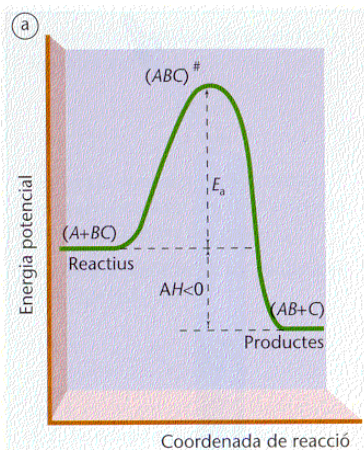
CONDICIONS:

- ▶ Les molècules, els àtoms o els ions dels reactius han de tenir l'energia cinètica suficient perquè en la seva col·lisió es puguin trencar els enllaços que calgui. És l'energia d'activació.
- ▶ El xoc s'ha de produir amb l'orientació adequada. Les partícules que xoquin amb de fer-ho amb un angle determinat. Factor estèric.

Teoria del complex activat

Quan dues partícules s'apropen per reaccionar, si tenen l'energia suficient, primer formen una espècie, *el complex activat o l'estat de transició*.

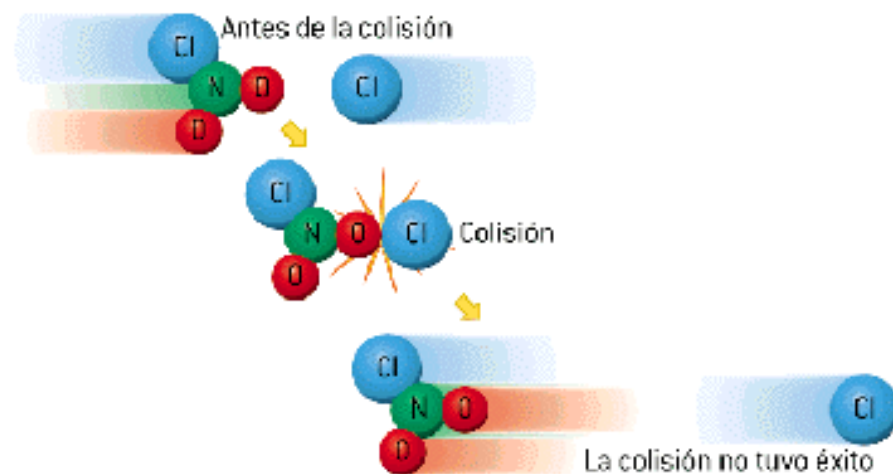
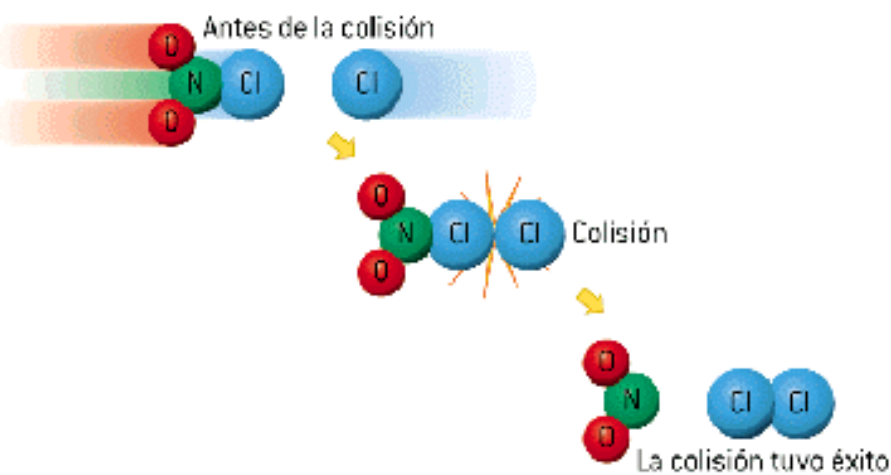
Les gràfiques mostren com les partícules han de traspasar una barrera de potencial perquè reaccionin; l'energia necessària prové de la seva energia cinètica.



Efecto de la orientación o efecto estérico

Durante una colisión es muy importante la orientación molecular para la formación de productos: es necesario que las moléculas de los reactivos **choquen con una orientación determinada**.

Por ejemplo, un átomo de cloro tras chocar con una molécula de ClNO_2 da lugar a una molécula de NO_2 y otra de Cl_2 sólo si la orientación relativa es adecuada.



Energía de activación (I)

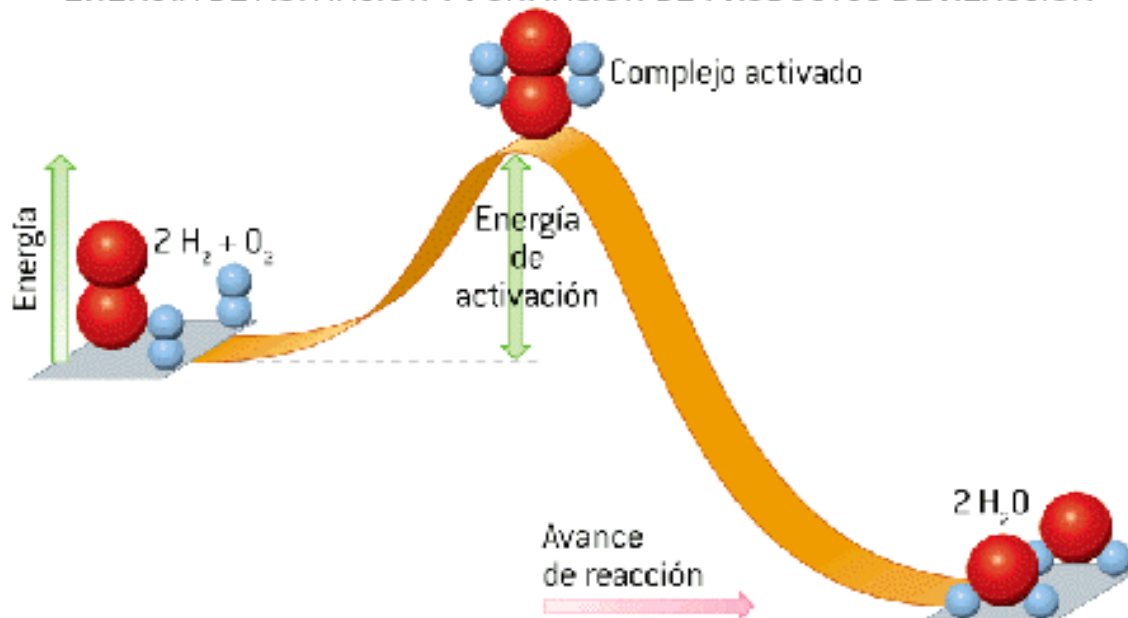
Cuando tiene lugar una reacción química, inicialmente crece la energía, al producirse la ruptura de los enlaces de los reactivos, hasta que se alcanza un máximo.

El estado intermedio del sistema, al que corresponde la energía máxima, se denomina **estado de transición o complejo activado**. La energía necesaria para pasar desde los reactivos al estado de transición se llama **energía de activación E_a** .

Los reactivos deben superar la **barrera de energía de activación** para poder convertirse en productos, incluso si la reacción fuese exotérmica.

El pico de la barrera corresponde al **complejo activado**, una especie transitoria de vida muy corta que acaba dando lugar a los productos.

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN



Energía de activación (II)

Normalmente, la energía cinética de las moléculas reaccionantes suministra la energía de activación. Sólo los choques entre moléculas de energía cinética igual o superior a la energía de activación E_a son eficaces.

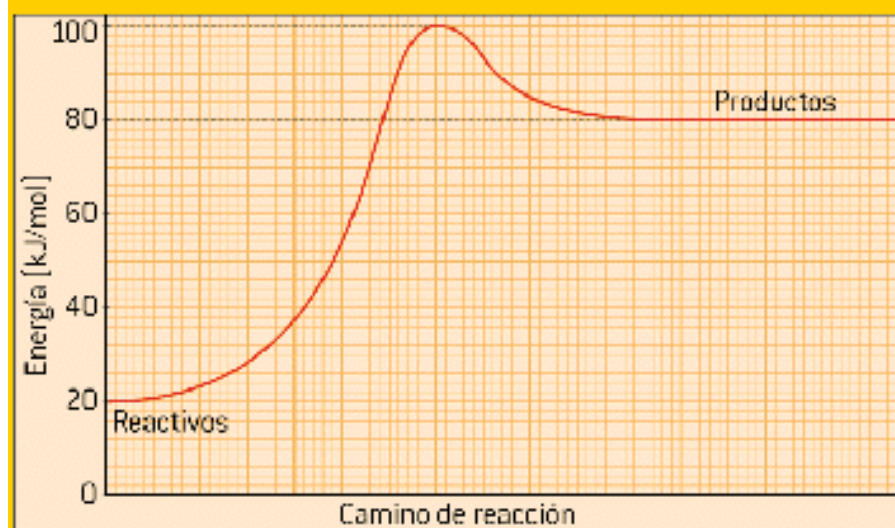
La velocidad de una reacción aumenta al disminuir su E_a .

La **constante de velocidad** K , está relacionada con E_a mediante la **ecuación de Arrhenius**:

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

La constante de proporcionalidad A , es una característica de la reacción; R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta

Cálculo de la energía de activación



Problema:

La figura siguiente muestra el diagrama de energía potencial para el sistema reaccionante:



A) ¿Cuánto vale la energía de activación para esta reacción?

B) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica?

Solución: A) La energía de activación es la diferencia entre la energía del estado de transición (máximo de la barrera) y la energía de los reactivos:

$$E_a = 100 \text{ (kJ/mol)} - 20 \text{ (kJ/mol)} = 80 \text{ kJ/mol}$$

B) Los productos tienen más energía que los reactivos, por lo que en el transcurso de la reacción se absorbe energía $\Rightarrow$ **la reacción es endotérmica**

$$\Delta H = \Sigma H_{\text{productos}} - \Sigma H_{\text{reactivos}} = 80 \text{ (kJ/mol)} - 20 \text{ (kJ/mol)} = 60 \text{ kJ/mol}$$

Aplicación de la ecuación de Arrhenius

Problema:

La energía de activación de la reacción **A + B → Productos** es de 108 kJ/mol. Sabiendo que la constante de velocidad de dicha reacción vale $k = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 35 °C, calcula cuánto valdrá dicha constante cuando la temperatura sea de 50 °C

Dato: $R = 8,31 \text{ J/mol K}$

Solución:

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius: $K = Ae^{-E_a/RT}$

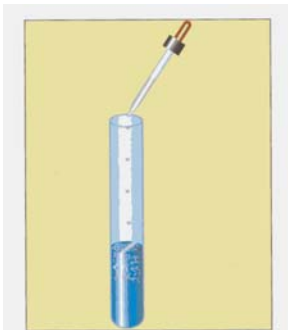
Despejando A y sustituyendo los valores dados tenemos:

$$A = Ke^{E_a/RT} = 6,2 \cdot 10^{-5} (\text{s}^{-1}) \cdot e^{\frac{108 \cdot 10^3 (\text{J mol}^{-1})}{8,31 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot 308 (\text{K})}} = 1,31 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

El valor de A es constante y no depende de la temperatura. Por tanto, a 50 °C, la constante de velocidad, k, valdrá:

$$K = Ae^{-E_a/RT} = 1,31 \cdot 10^{14} (\text{s}^{-1}) \cdot e^{\frac{-108 \cdot 10^3 (\text{J mol}^{-1})}{8,31 (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot 323 (\text{K})}} = 4,39 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

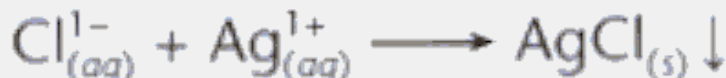
FACTORS QUE INFLUEIXEN



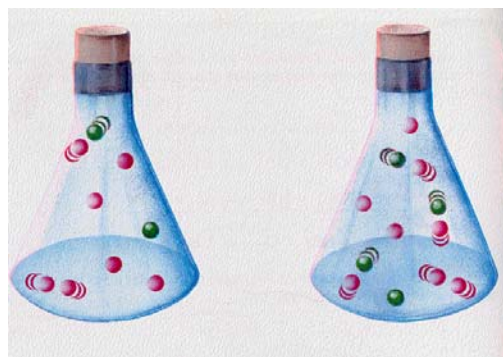
▶ INFLUÈNCIA DELS REACTIUS

Les reaccions entre substàncies iòniques en dissolució acostumen a ser molt ràpides, ja que no cal trencar enllaços.

Les reaccions en què s'han de trencar enllaços per formar-se'n uns altres acostumen a ser lentes a temperatura ambient.



▶ INFLUÈNCIA DE LA CONCENTRACIÓ



L'augment de concentració incrementa la probabilitat dels xocs entre les molècules i augmenta, per tant la velocitat de reacció. El nombre de xocs entre les molècules és proporcional a la concentració de cada un dels reactius.

▶ INFLUÈNCIA DE LA SUPERFÍCIE DE CONTACTE ENTRE ELS REACTIUS

Les reaccions heterogènies amb reactius en fases diverses, dificultat perquè les substàncies entrin en contacte. Les reaccions entre sòlids són més ràpides com més fragmentats estiguin.

Les millors condicions quan els reactius siguin gasos o estiguin en dissolució, el contacte entre les partícules que han de reaccionar és molt més fàcil.



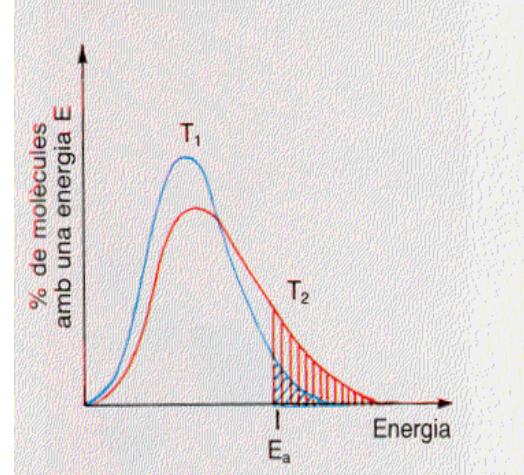


INFLUÈNCIA DE LA TEMPERATURA

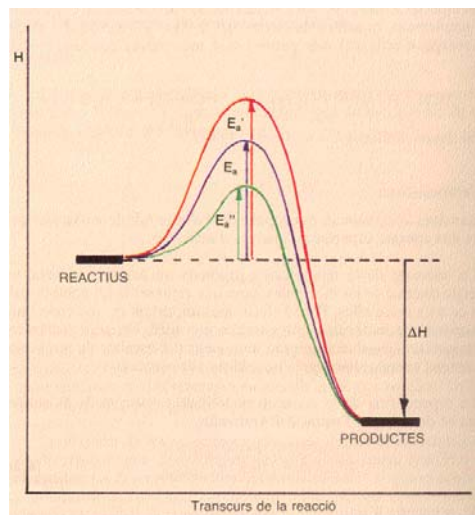
Un augment de la temperatura provoca sempre un increment de la velocitat de reacció.

La influència és doble : * sobre la velocitat de les partícules dels reactius.

* sobre l'energia cinètica de les partícules

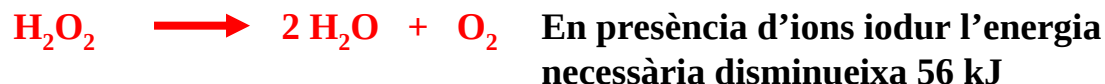


INFLUÈNCIA DELS CATALITZADORS



Un catalitzador és una substància que fa augmentar considerablement la velocitat d'una reacció química determinada. Aquesta substància es recupera íntegrament al final de la reacció. Pot ser un element químic, un compost o bé una mescla .

CATÀLISI HOMOGÈNIA: Catalitzador i reactius estan en la mateixa fase.



CATÀLISI HETEROGÈNIA: Catalitzador i reactius estan en fases diferents.

Reacció de l'hidrogen i l'oxigen, la presència de platí finament dividit augmenta la velocitat .

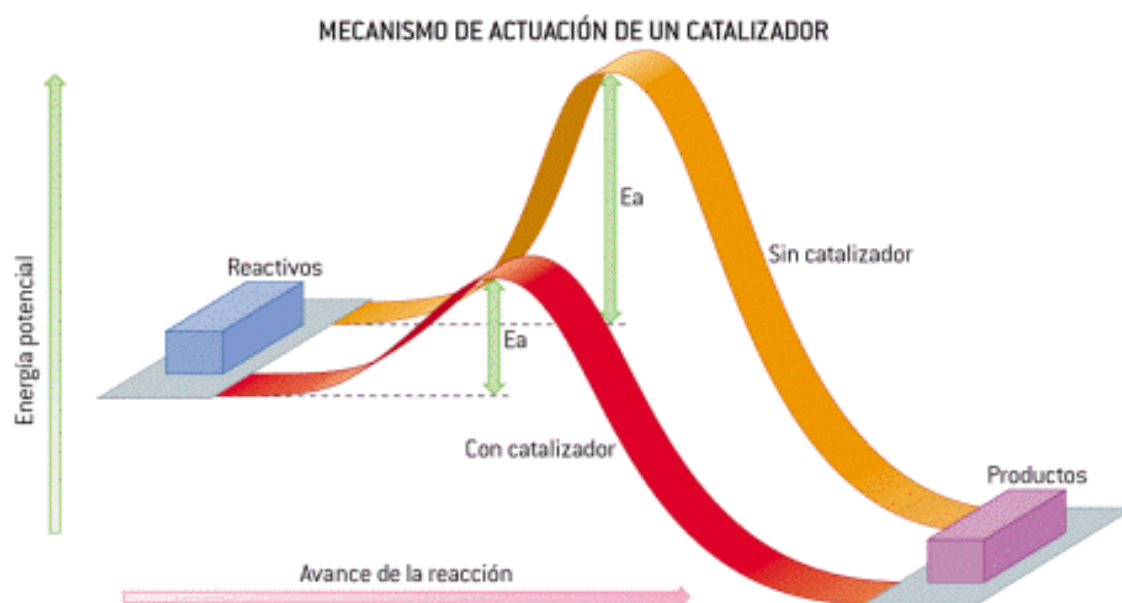
CATÀLISI ENZIMÀTICA: Catalitzadors de naturalesa proteica (enzims)



Catálisis

Se reserva el término **catalizador** a las sustancias que aceleran la velocidad de reacción; si la sustancia disminuye la velocidad de reacción se denomina **inhibidor** o **catalizador negativo**. La acción del catalizador se llama **catálisis**.

- El catalizador **no aparece en la ecuación neta de la reacción**, ya que se regenera en el transcurso de la misma.
- Los catalizadores aumentan la velocidad de reacción debido a que **disminuyen la energía de activación**. El catalizador cambia el mecanismo de la reacción: proporciona un camino de reacción alternativo, cuya E_a sea menor.



- Los valores de ΔH_r , ΔS_r y ΔG_r no se ven afectados por la presencia del catalizador.
- La presencia del catalizador no afecta en nada al calor de reacción ni a la espontaneidad del proceso.

Clases de catálisis

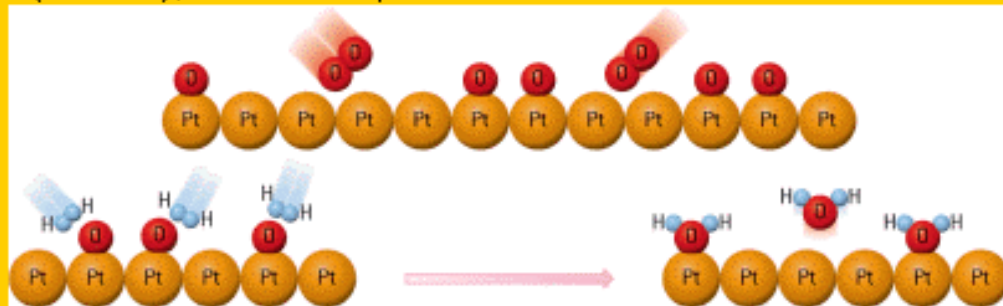
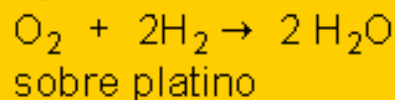
Catálisis homogénea: el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos.

Ejemplo: fabricación de H_2SO_4 por el método de las cámaras de plomo:



Catálisis heterogénea: el catalizador se encuentra en una fase diferente de la de los reactivos. Su mecanismo se basa en la adsorción de las moléculas reaccionantes (gases) en la superficie del catalizador (sólido), sobre la que ocurre la reacción.

Ejemplo:



Catálisis enzimática: las sustancias que catalizan las reacciones bioquímicas se llaman **enzimas** (proteínas de elevada masa molecular).

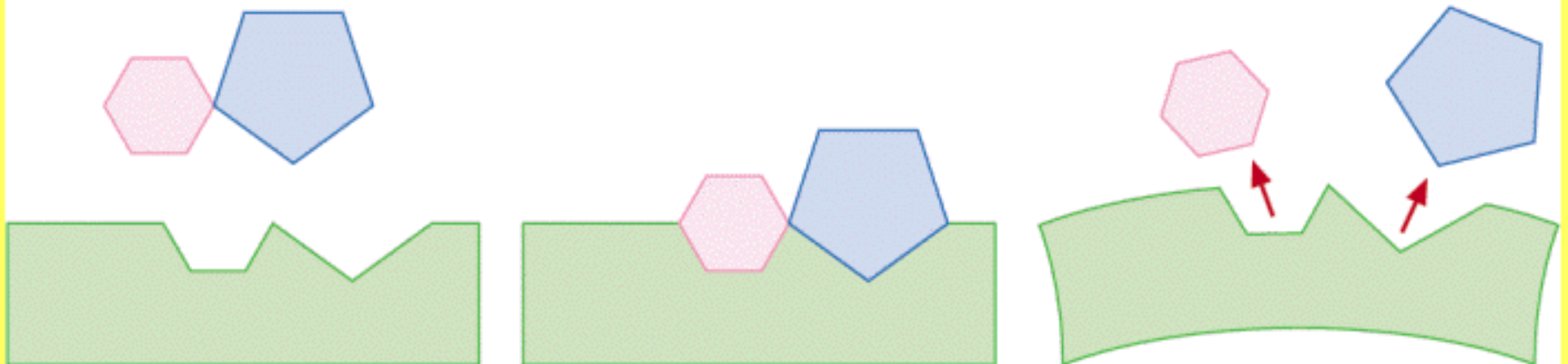
Ejemplo: las reacciones que tienen lugar en el cuerpo humano pueden realizarse a la temperatura del organismo (37°C) gracias a la acción de las enzimas.

Catálisis enzimática

El reactivo o sustrato encaja perfectamente en un punto específico de la superficie de la enzima, manteniéndose en esta posición por fuerzas intermoleculares.

Después de esta **adsorción**, la configuración de la enzima puede variar, debilitándose el enlace clave del sustrato y aumentando la velocidad de reacción.

CATÁLISIS ENZIMÁTICA





L'equació química expressa que un mol de H_2 gas reacciona amb un mol de I_2 gas per a produir dos mols de HI gas.

En realitat no és cert. Sabem que aquesta reacció, com moltes altres, s'esdevé per mitjà de determinades etapes intermèdies o reaccions elementals que no consten en l'equació estequiomètrica i que configuren l'anomenat mecanisme de reacció.

Les reaccions elementals són cadascuna de les etapes intermèdies que s'esdevenen en una reacció química

Mecanisme de la reacció és el conjunt de reaccions elementals la suma de les quals és la reacció global i que justifiquen l'equació de velocitat d'aquesta reacció

Reaccions elementals



Reacció global

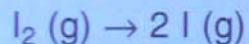


Les reaccions elementals s'escriuen com a equacions químiques en les quals consten els àtoms o molècules que realment intervenen per tal de formar un producte mitjançant una col·lisió directa. Segons el nombre de partícules, es defineix la molecularitat de la reacció.

Molecularitat d'una reacció elemental és el nombre d'àtoms o molècules independents que hi intervenen.

L'ordre de reacció per cada reactiu coincideix amb el seu coeficient en la reacció elemental.

Reaccions unimoleculars



Hi intervé una sola molècula de reactiu, I_2 , que es transforma en els productes, 2I .

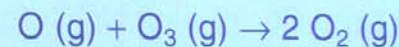
La seva equació de velocitat és de primer ordre, és a dir:

$$v = k [\text{I}_2]$$

En general, per a la reacció: $\text{A} \rightarrow \text{productes}$

$$v = k [\text{A}]$$

Reaccions bimoleculars



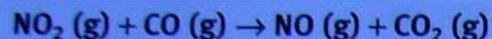
Hi intervienen un àtom, O , i una molècula, O_3 . Per tant, l'equació de velocitat és: $v = k [\text{O}] [\text{O}_3]$

En general, per a una reacció: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{productes}$

$$v = k [\text{A}] [\text{B}]$$

Si la reacció adopta la forma: $\text{A} + \text{A} \rightarrow \text{productes}$

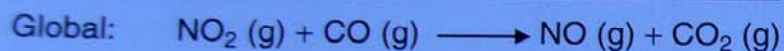
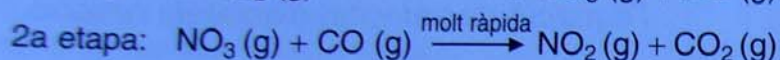
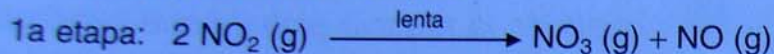
$$v = k [\text{A}]^2$$



- Equació de velocitat experimental:

$$v = k [\text{NO}_2]^2$$

- Aquesta equació es pot justificar mitjançant el mecanisme proposat en dues etapes:



El producte intermedi, NO_3 , ha estat eliminat en sumar las dues reaccions elementals.

- Equacions de velocitat de cada reacció elemental:

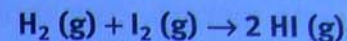
$$1\text{a etapa: } v_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2$$

$$2\text{a etapa: } v_2 = k_2 [\text{NO}_3] [\text{CO}]$$

La velocitat de la reacció global ve determinada per l'etapa lenta, que s'anomena *etapa determinant o limitant* de la velocitat, i que, en aquest cas, resulta que és la 1a etapa.

- Per tant, la velocitat de la reacció global és igual a la velocitat de reacció de la primera etapa, $v = v_1$:

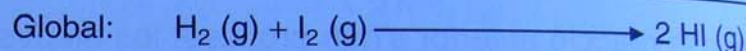
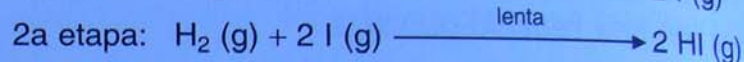
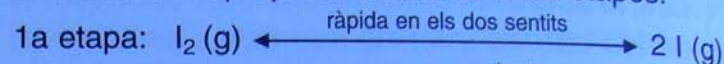
$$v = v_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2 = k [\text{NO}_2]^2 \quad \text{en què } k = k_1$$



- Equació de velocitat experimental:

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

- El mecanisme proposat també té dues etapes:



Els àtoms de $\text{I} (\text{g})$ són intermedis i s'eliminen.

- Equacions de velocitat de cada reacció elemental:

$$1\text{a etapa} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Reacció directa: } v_1 = k_1 [\text{I}_2] \\ \text{Reacció inversa: } v'_1 = k'_1 [\text{I}]^2 \\ \text{En l'equilibri: } k_1 [\text{I}_2] = k'_1 [\text{I}]^2 \end{array} \right.$$

$$2\text{a etapa: } v_2 = k_2 [\text{H}_2] [\text{I}]^2 \quad \text{etapa determinant}$$

Com que I és intermedi, hem de substituir $[\text{I}]^2$ en l'expressió de v_2 pel seu valor obtingut en l'equilibri:

$$[\text{I}]^2 = \frac{k_1}{k'_1} [\text{I}_2] \Rightarrow v_2 = k_2 [\text{H}_2] [\text{I}]^2 = k_2 \frac{k_1}{k'_1} [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

- Com que la velocitat de la reacció global és igual a la velocitat de la 2a etapa, tindrem:

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad \text{en què } k = \frac{k_2 k_1}{k'_1}$$

L'etapa determinant de la velocitat en un mecanisme de reacció és la reacció elemental que, pel fet de ser prou lenta, determina la velocitat de la reacció global.