



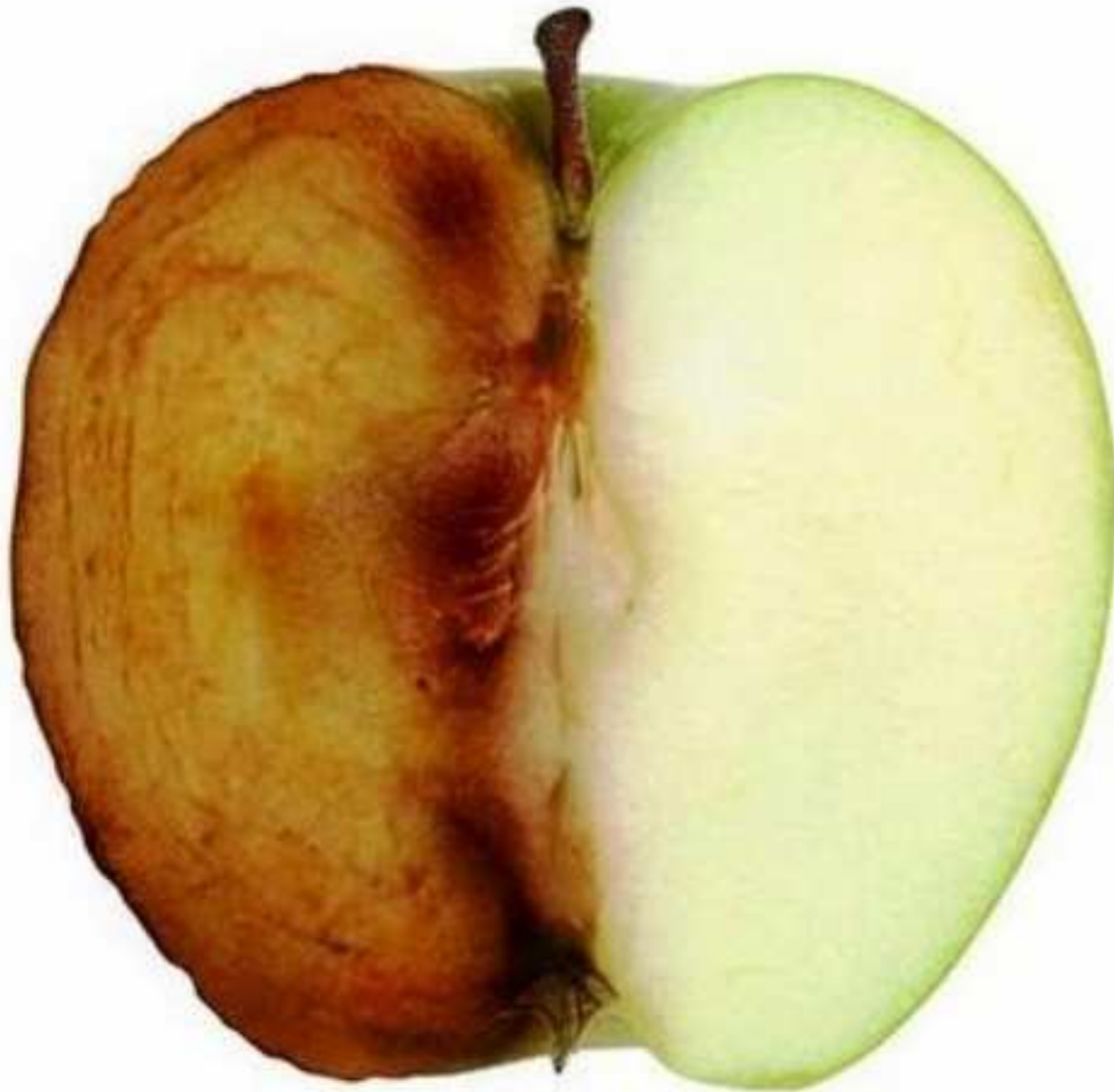
Cinètica química



- **Teories de les reaccions químiques**
- **Velocitat de les reaccions**
- **Factors que influeixen en la velocitat**
- **Mecanismes de reacció**



Cinètica química



La **termodinàmica** ens permet saber si una reacció és **espontània** ($\Delta G < 0$) però no ens informa sobre si la reacció serà ràpida o lenta.

La **cinètica química** estudia la velocitat de les reaccions i els factors que la modifiquen.

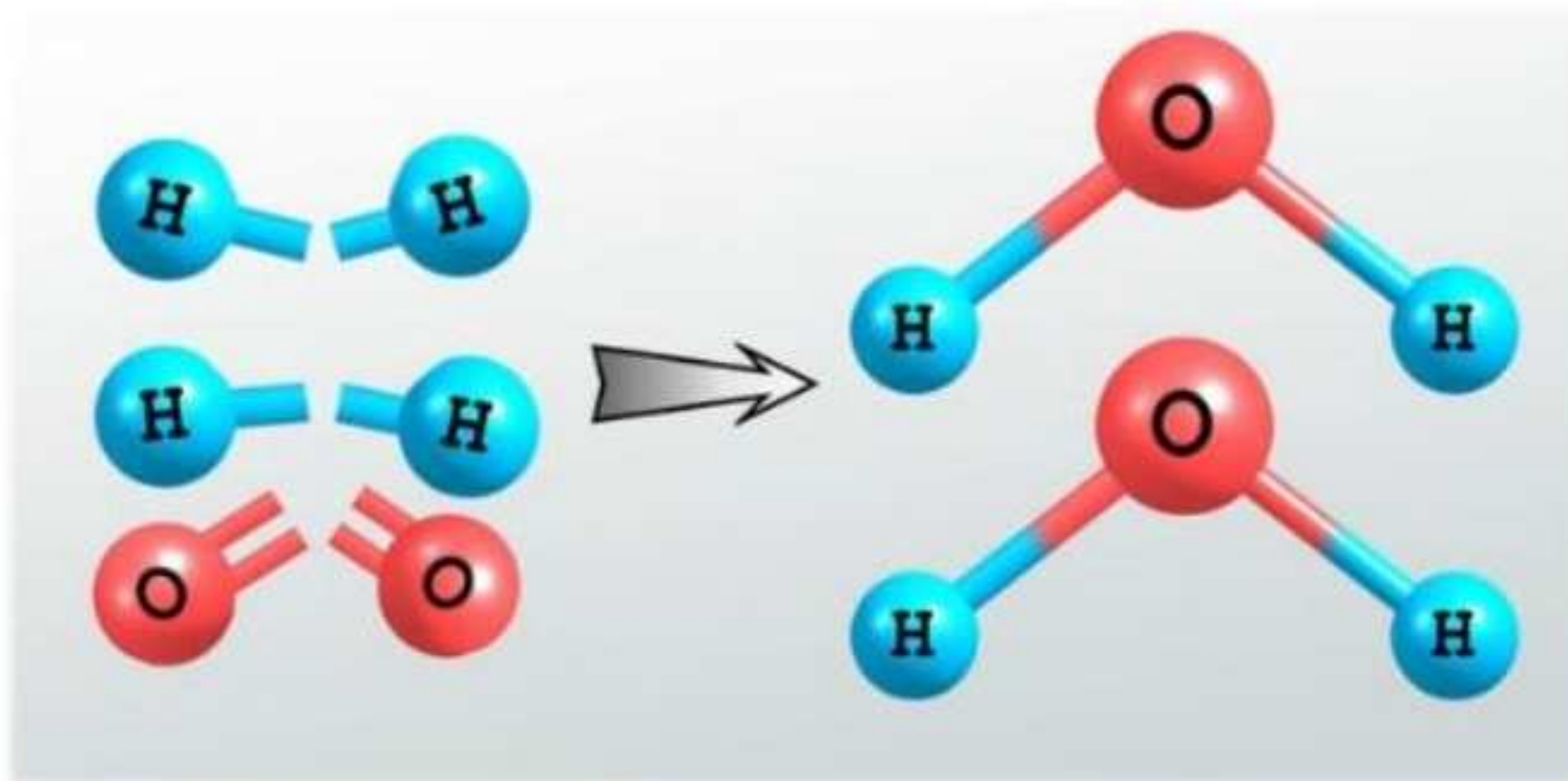
Cinètica química



Sovint és important **controlar la velocitat de les reaccions químiques** ja que de vegades interessa que els processos siguin ràpids (catalitzadors dels automòbils) per obtenir un millor rendiment però en altres casos convé alentir determinades reaccions (per exemple, la descomposició dels aliments).



En una **reacció química es trenquen enllaços** (dels reactius) **i es formen enllaços nous** (en els productes).

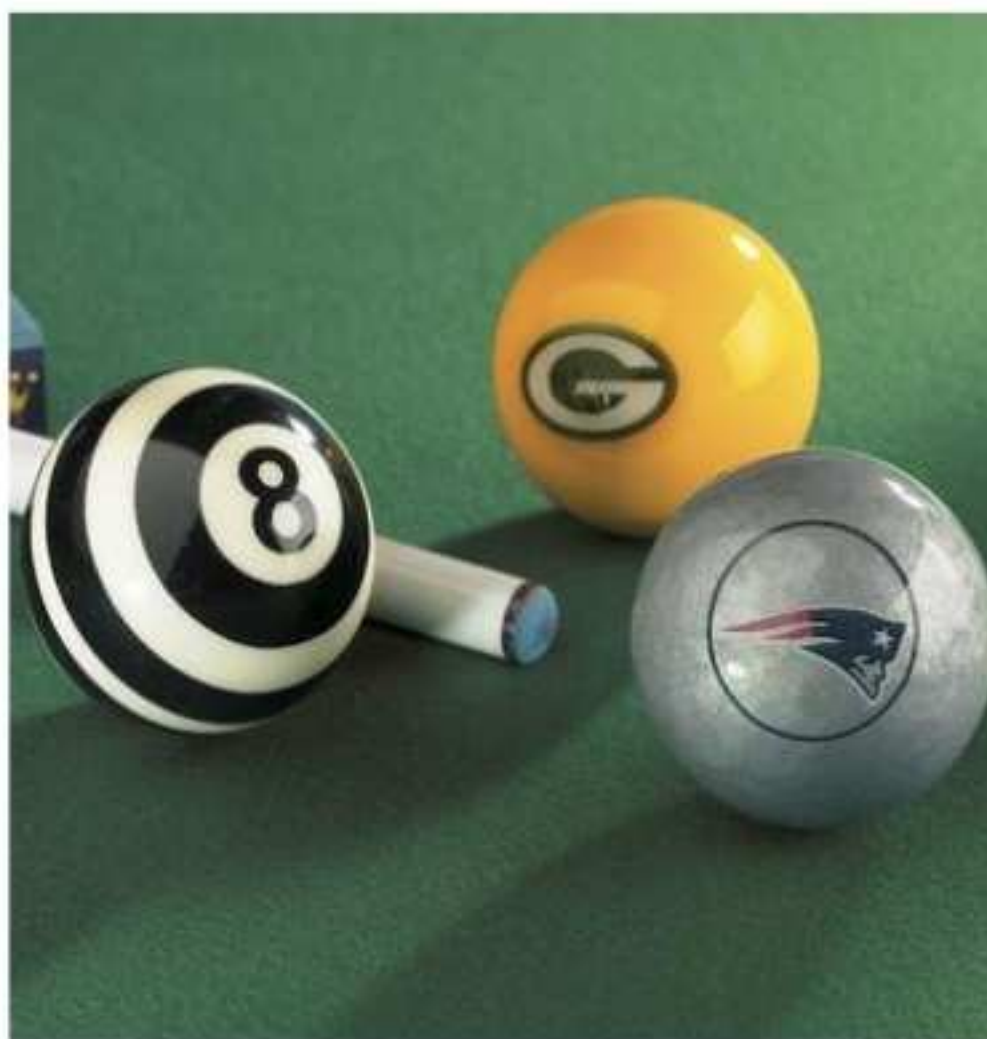


Per explicar, de manera general, com tenen lloc les reaccions químiques, els científics han elaborat dues teories: la **teoria de les col·lisions** i la **teoria de l'estat de transició** que es complementen entre si.

Teoria de les col·lisions

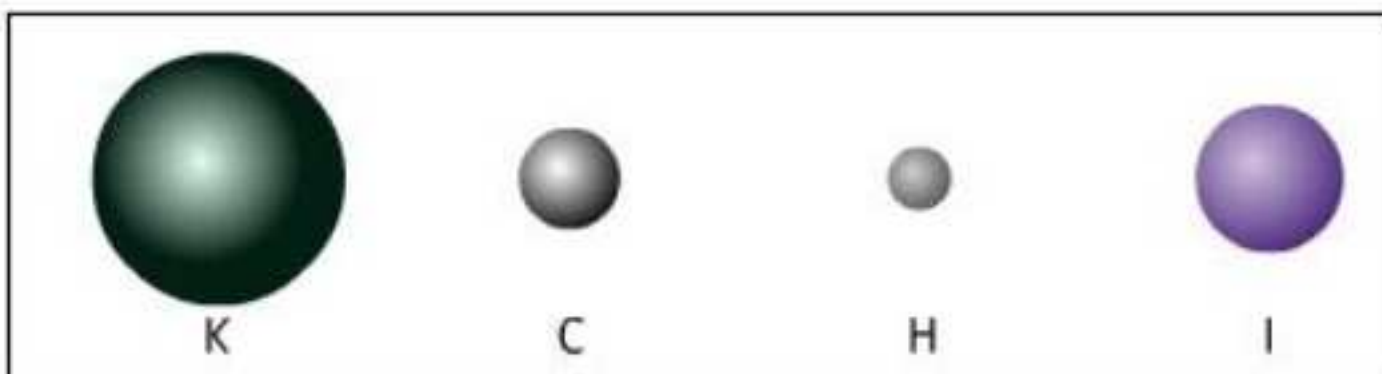
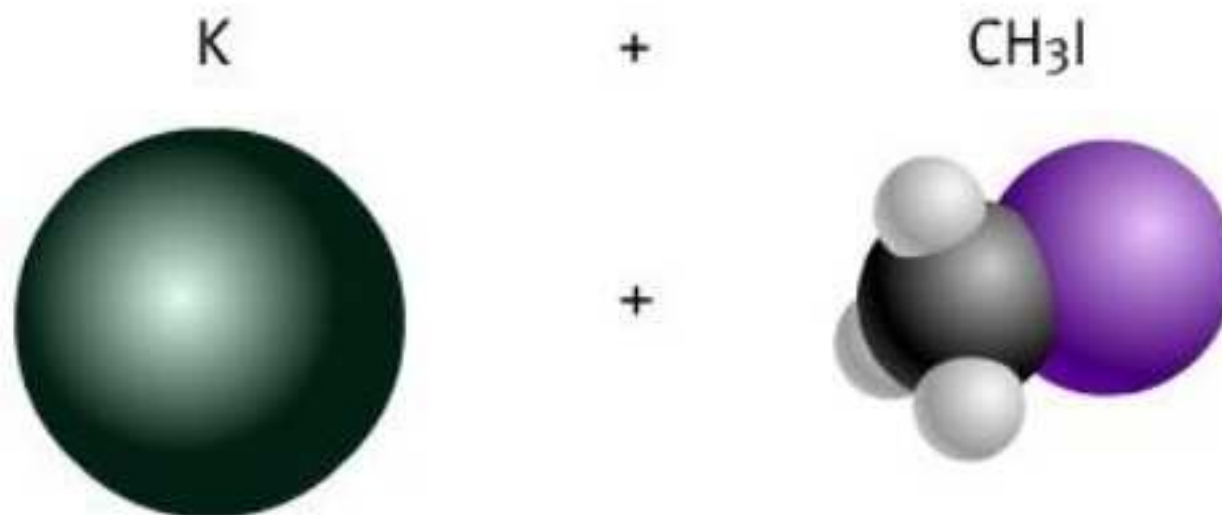
Per tal que es puguin trencar els enllaços inicials, **les molècules dels reactius han de xocar ...**

1. Amb una correcta **orientació espacial**
2. Amb **prou energia** ($E_{\text{xoc}} > E_{\text{activació}}$)



Teoria de les col·lisions

1. Orientació espacial adequada

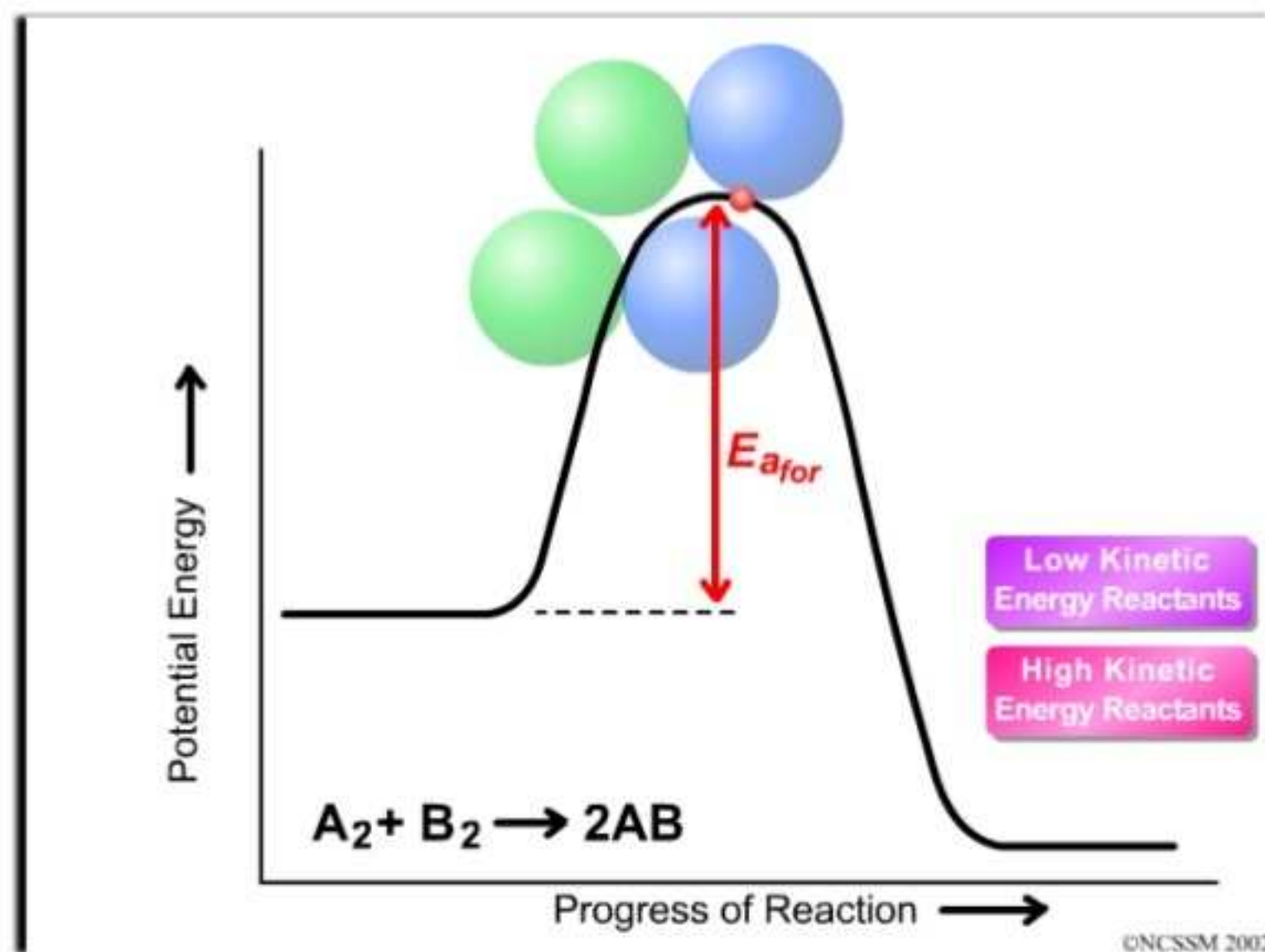


Incorrect Orientation

Correct Orientation

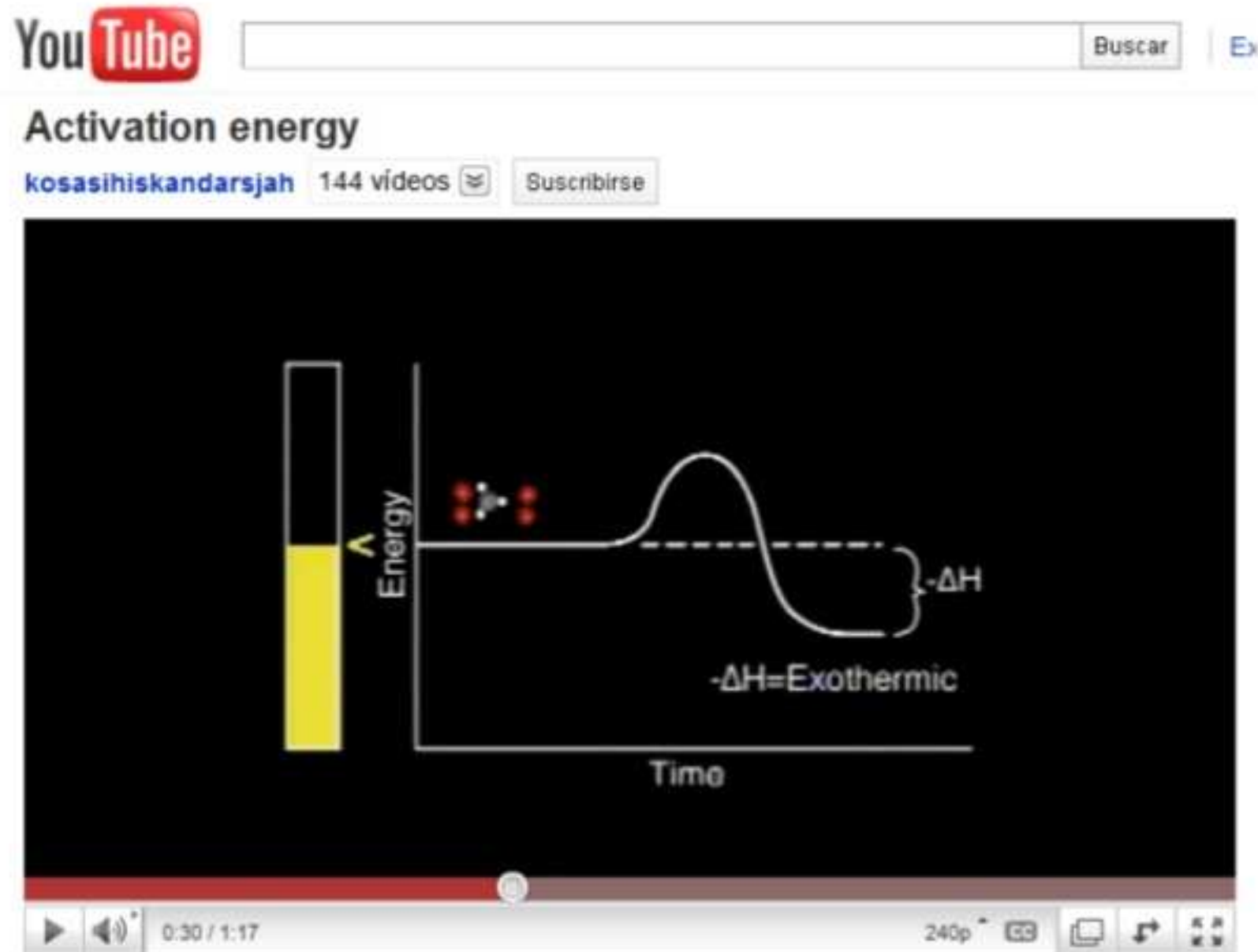
Teoria de les col·lisions

2. Energia del xoc ($E_{\text{xoc}} > E_{\text{activació}}$)



Teoria de les col·lisions

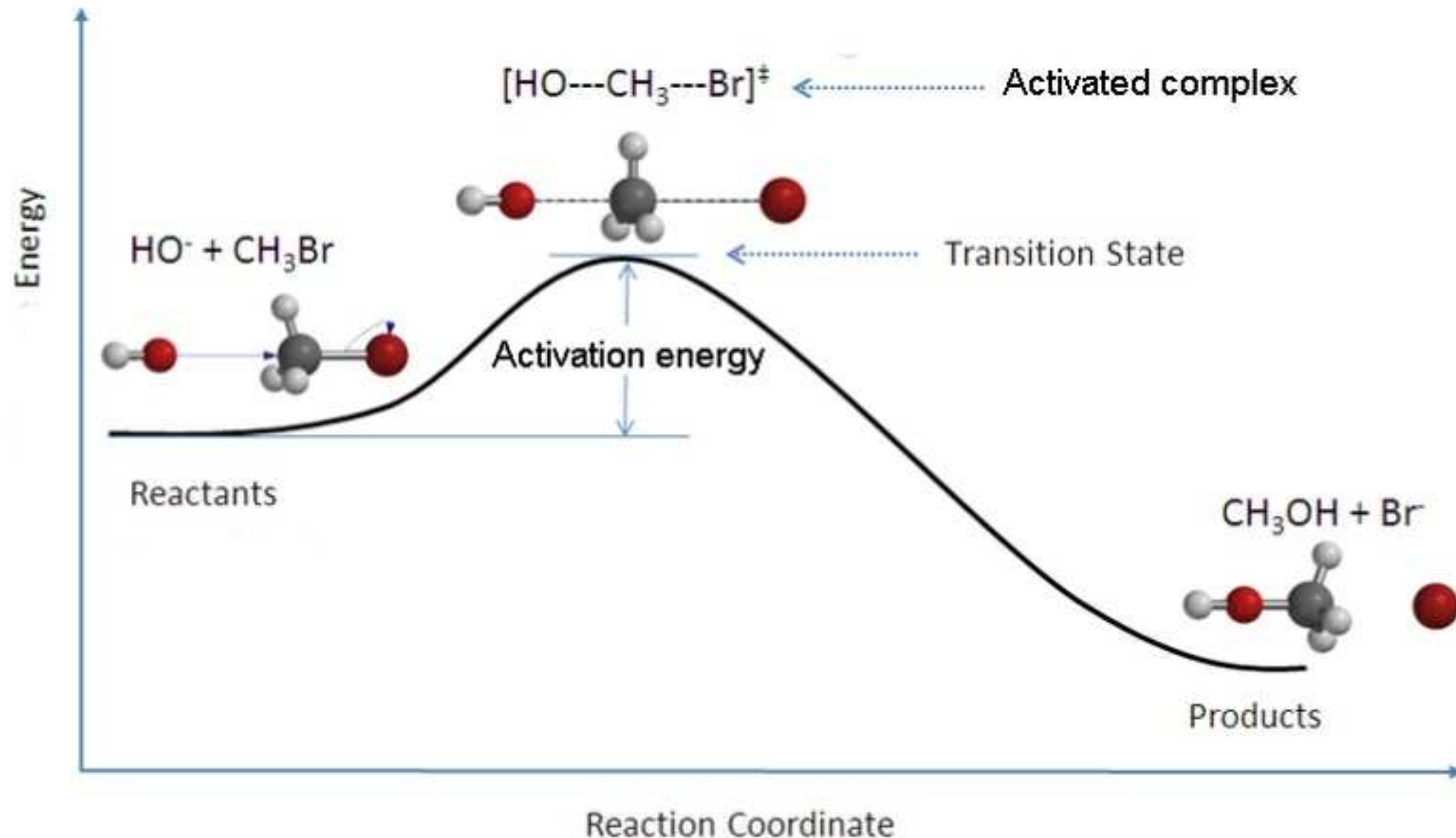
2. Energia del xoc ($E_{\text{xoc}} > E_{\text{activació}}$)



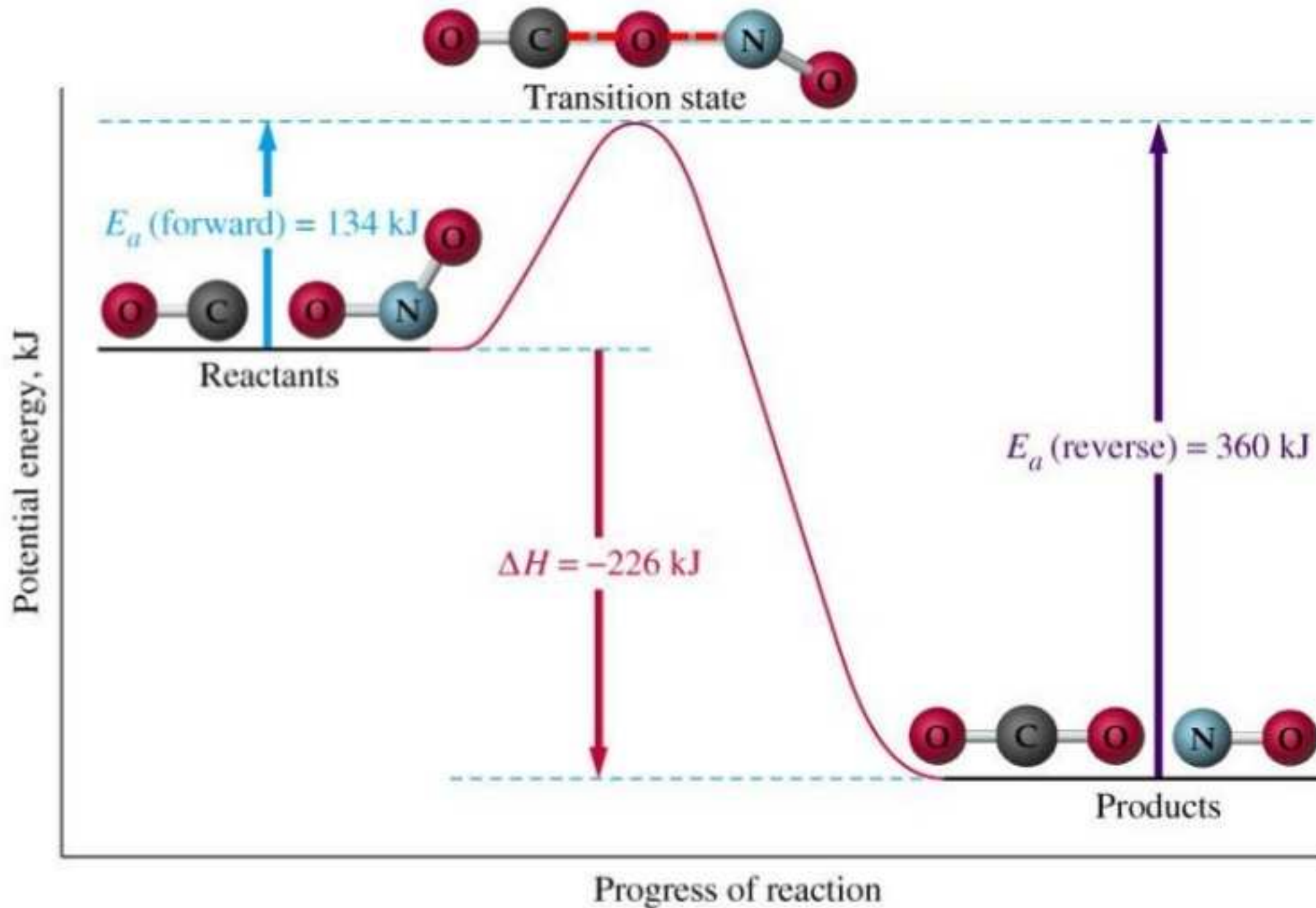
http://www.youtube.com/watch?v=VblaK6PLrRM&feature=player_embedded

Teoria de l'estat de transició

Aquesta teoria suposa que els reactius xoquen entre si i, abans de donar lloc als productes, es forma una configuració molecular inestable en el màxim del diagrama d'energia (**estat de transició**)



Teoria de l'estat de transició



L'estat de transició representa la **configuració de més alta energia potencial** dels àtoms durant la reacció.

Teoria de l'estat de transició

Estat de transició vs complex activat

En molts llibres els termes **estat de transició** i **complex activat** s'utilitzen com a sinònims, però hi ha una petita diferència.

El **complex activat** és un conjunt d'estructures intermèdies que van apareixent mentre es van trencant els enllaços de les molècules dels reactius i es van formant els enllaços en les molècules dels productes. Per tant, el complex activat no és una estructura única sinó una gamma de configuracions transitòries.

L'**estat de transició** és una d'aquestes configuracions, la que apareix en el pic de màxima energia del diagrama.

El complex activat se sol indicar amb el superíndex ‡.

Diagrama d'energia de les reaccions

Reaccions exotèrmiques

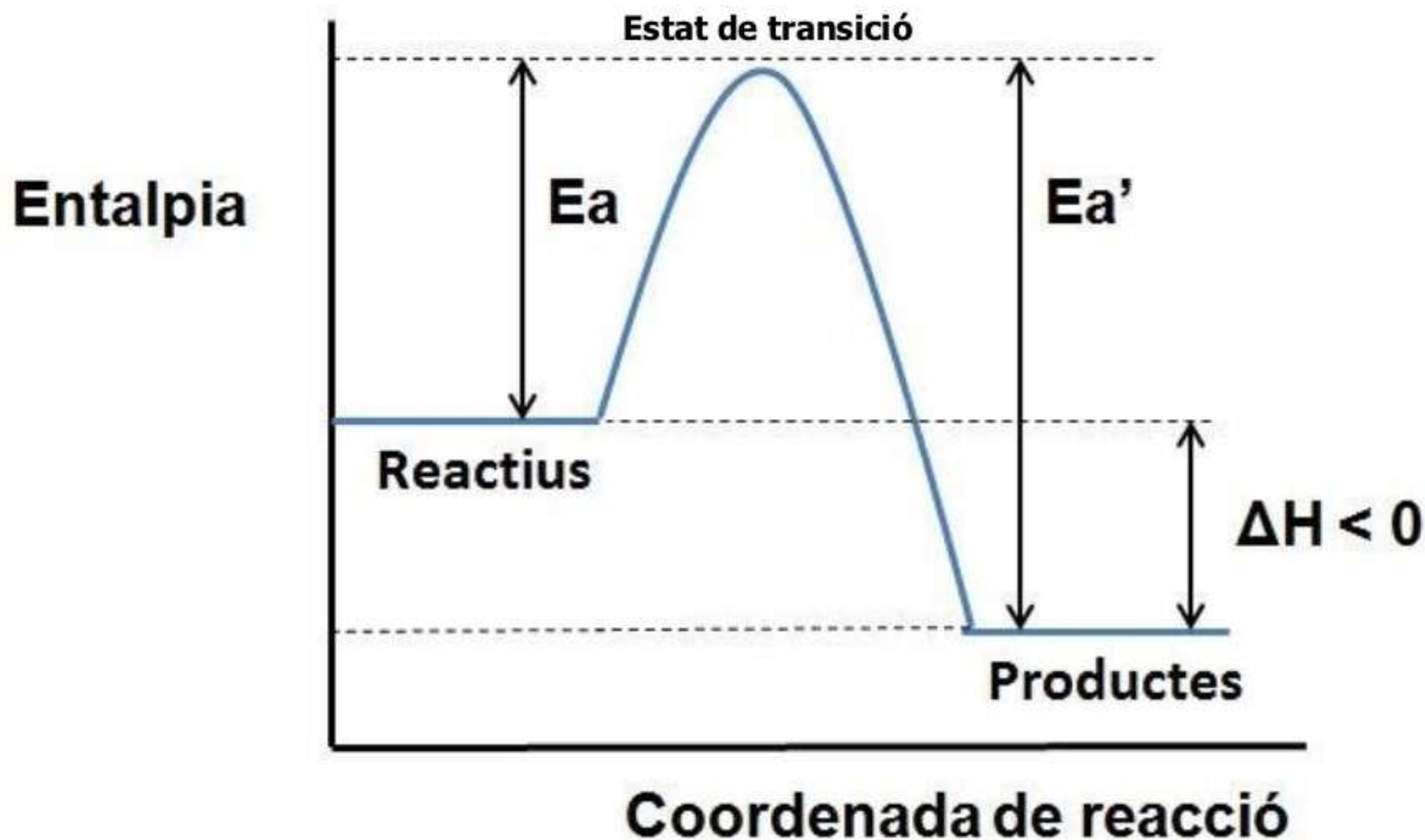


Diagrama d'energia de les reaccions Reaccions endotèrmiques

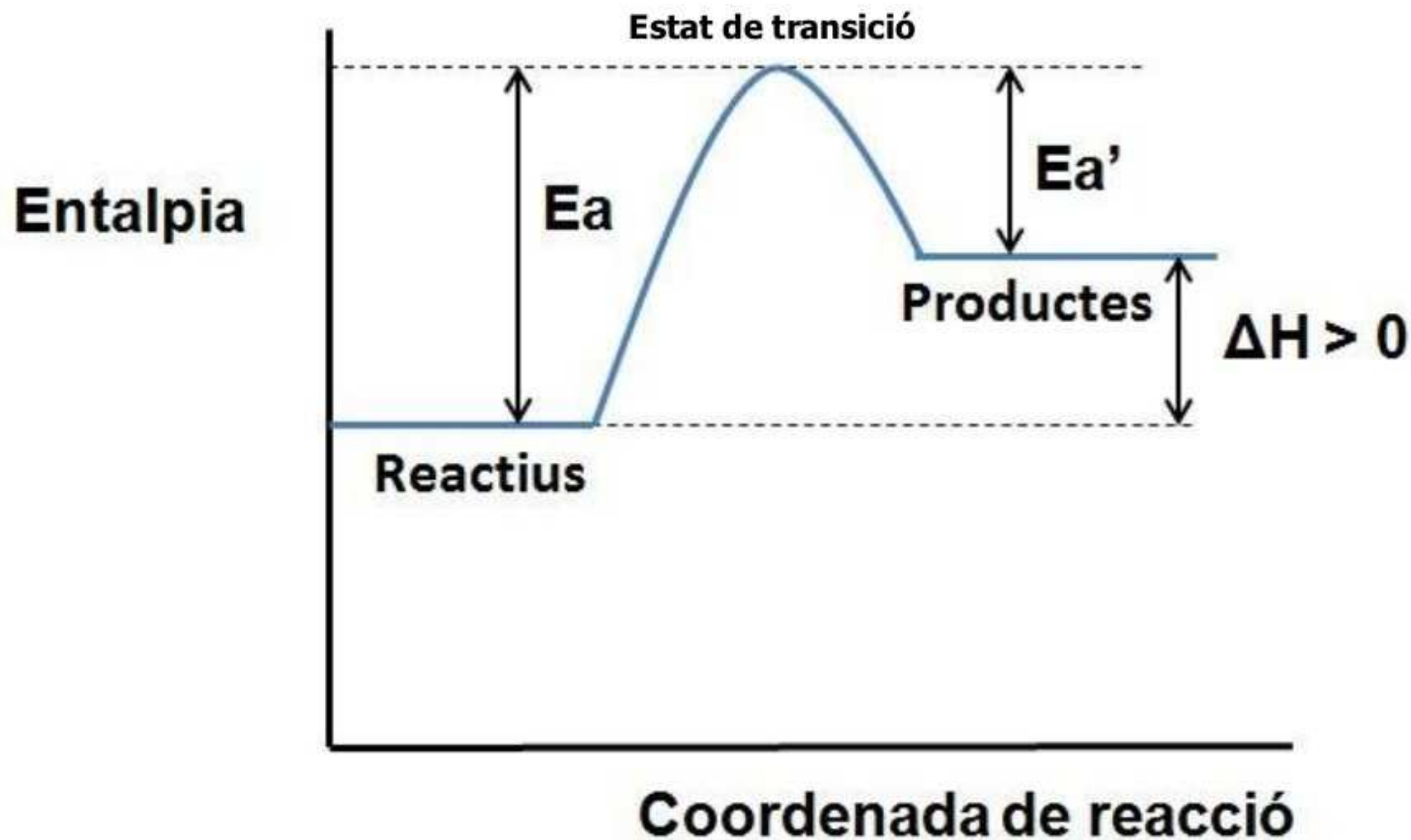
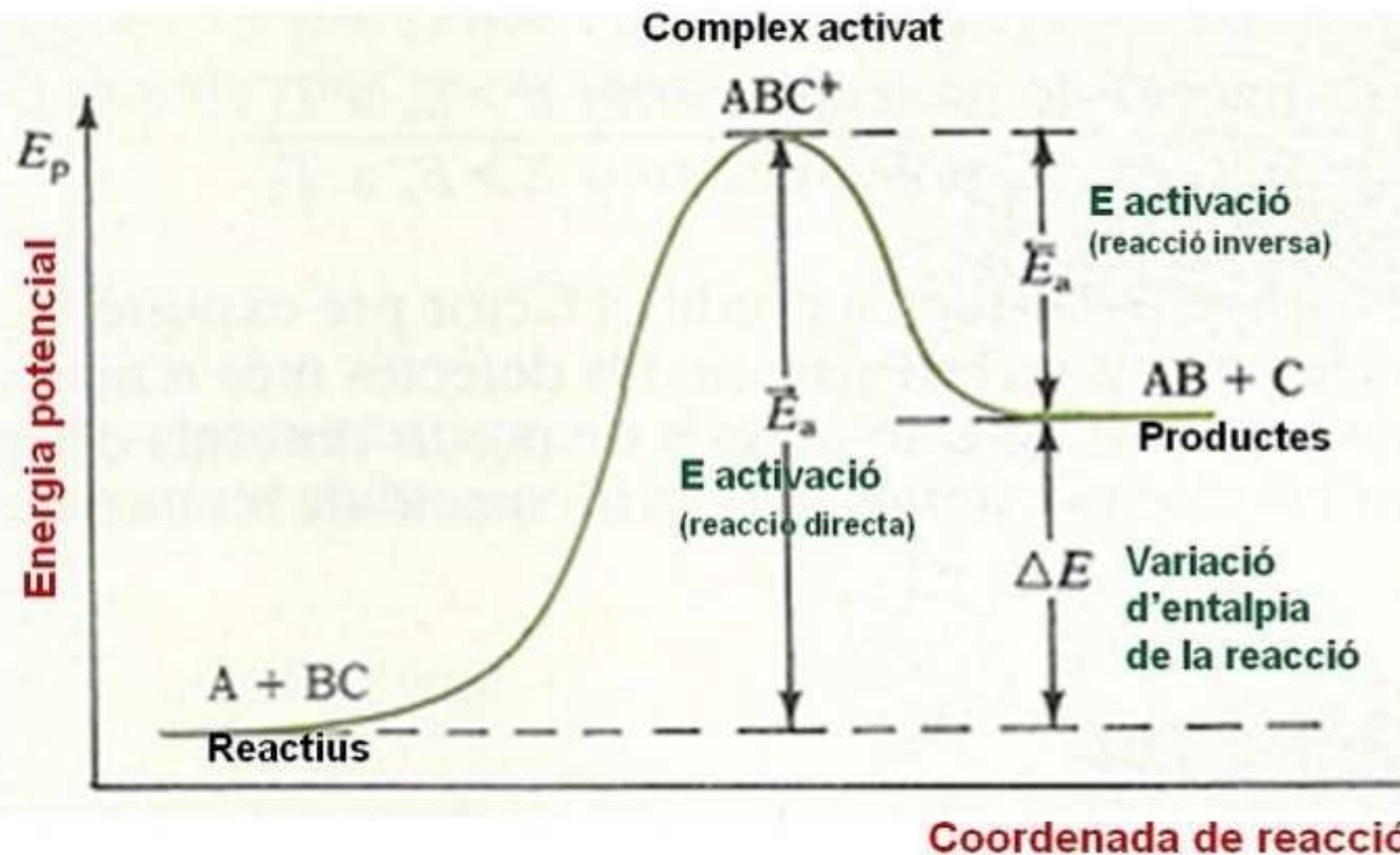
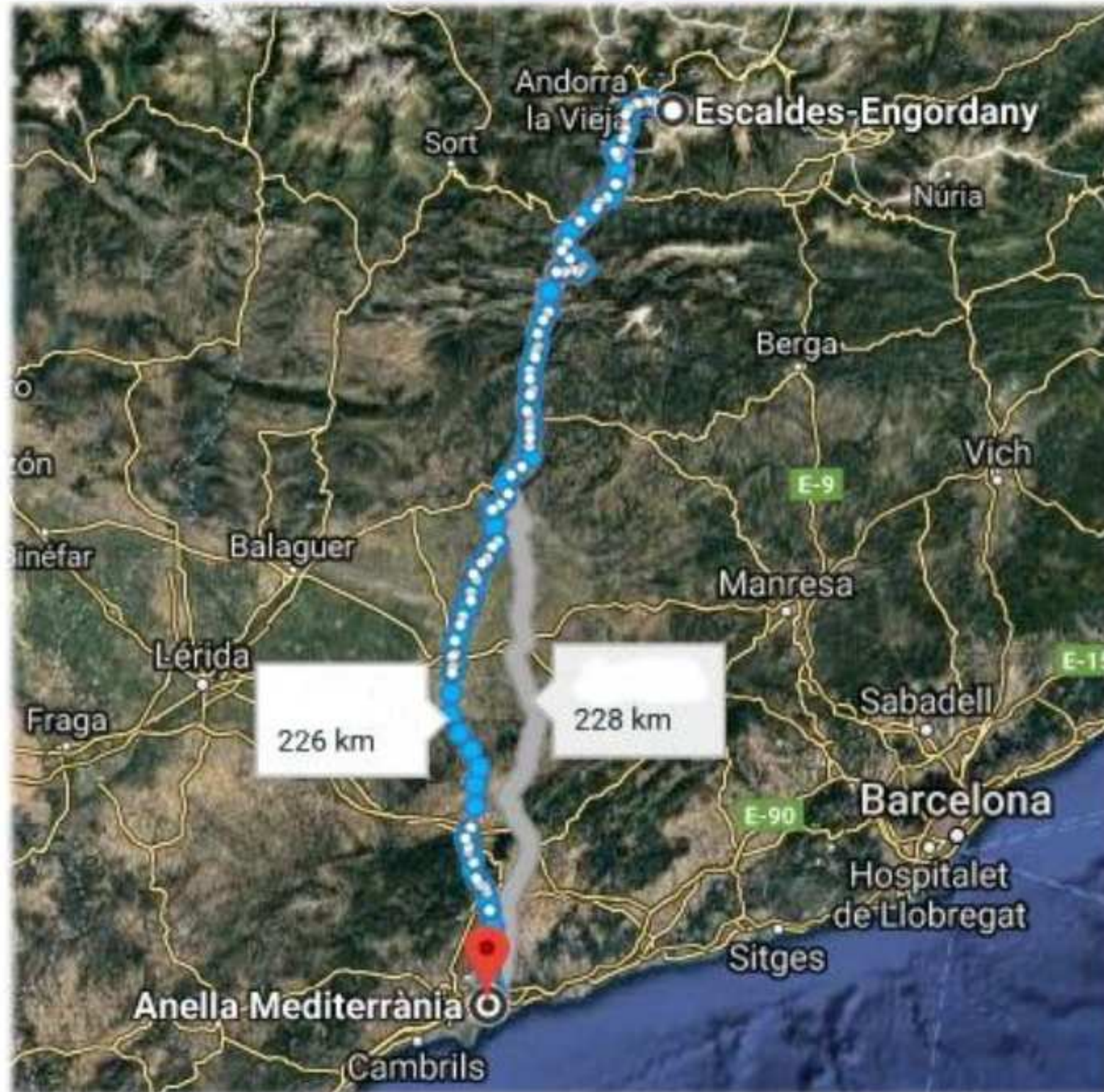


Diagrama d'energia de les reaccions Coordenada de reacció



La **coordenada de reacció** és un paràmetre geomètric (normalment relacionat amb la variació de la distància d'enllaç entre els àtoms) que s'utilitza per representar el **progrés d'una reacció química elemental**.

Teories de les reaccions químiques





Perfil d'una etapa de la Volta Ciclista

Diagrama d'energia de les reaccions

Coordenada de reacció

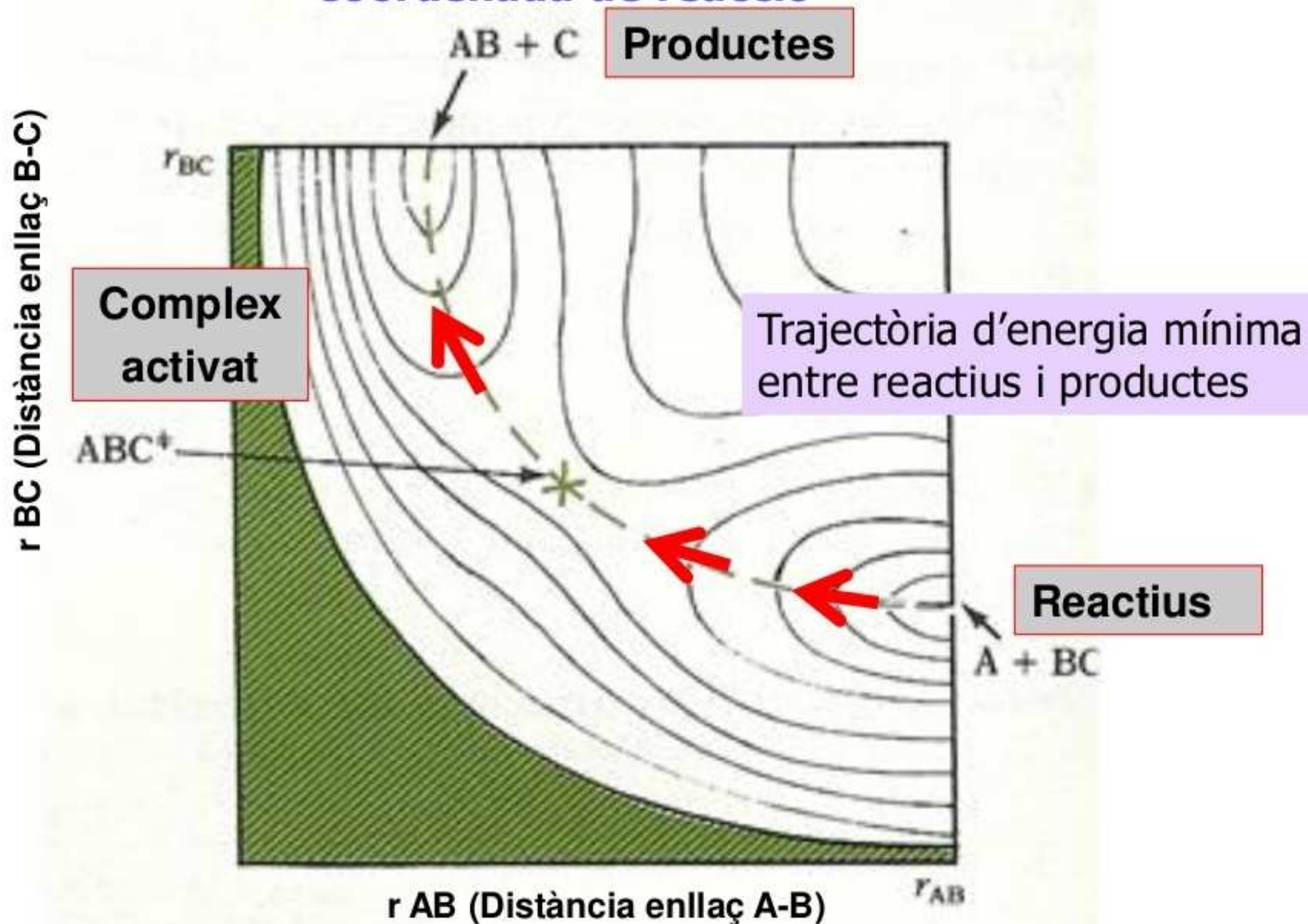


Diagrama d'energia de les reaccions Coordenada de reacció

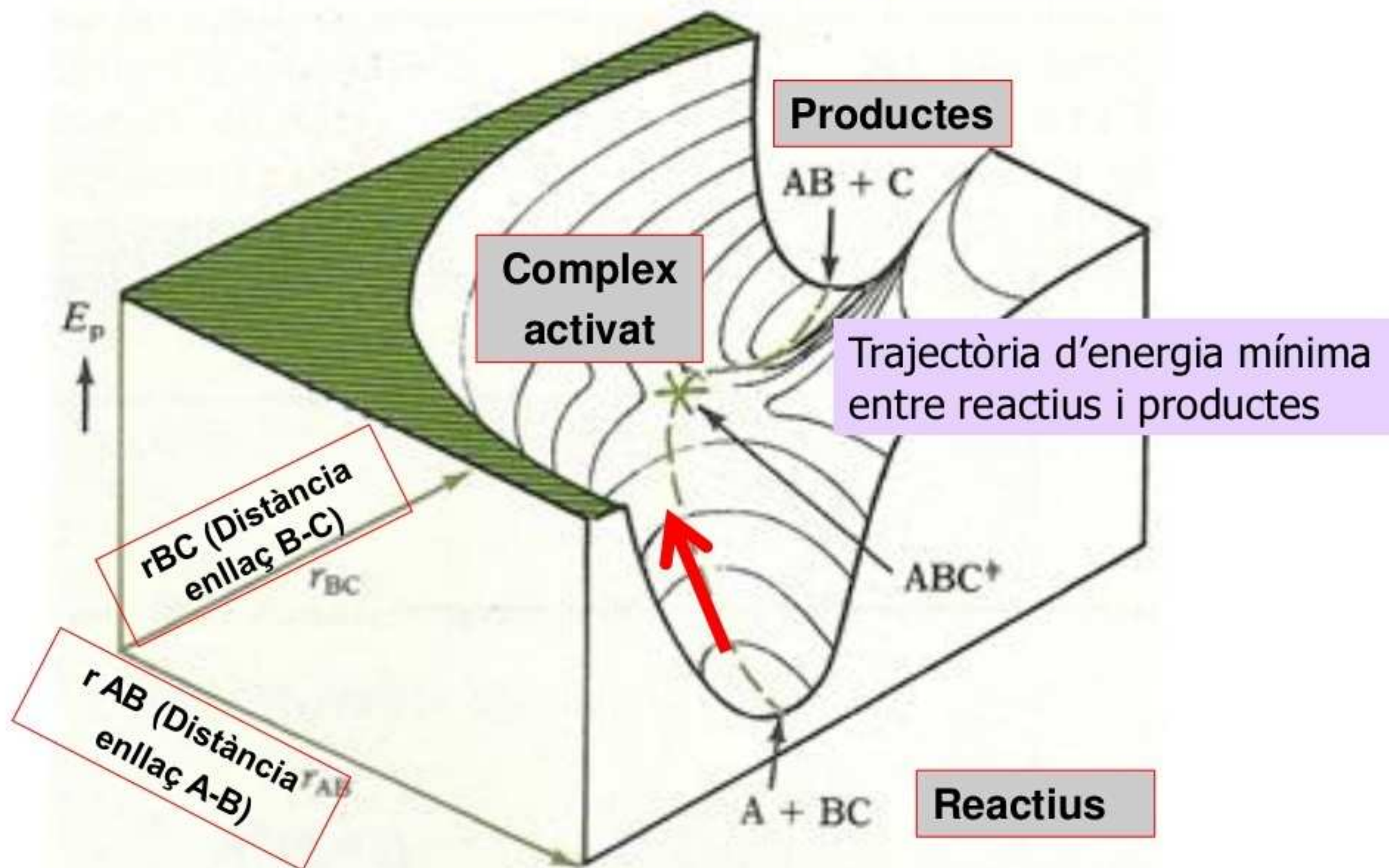
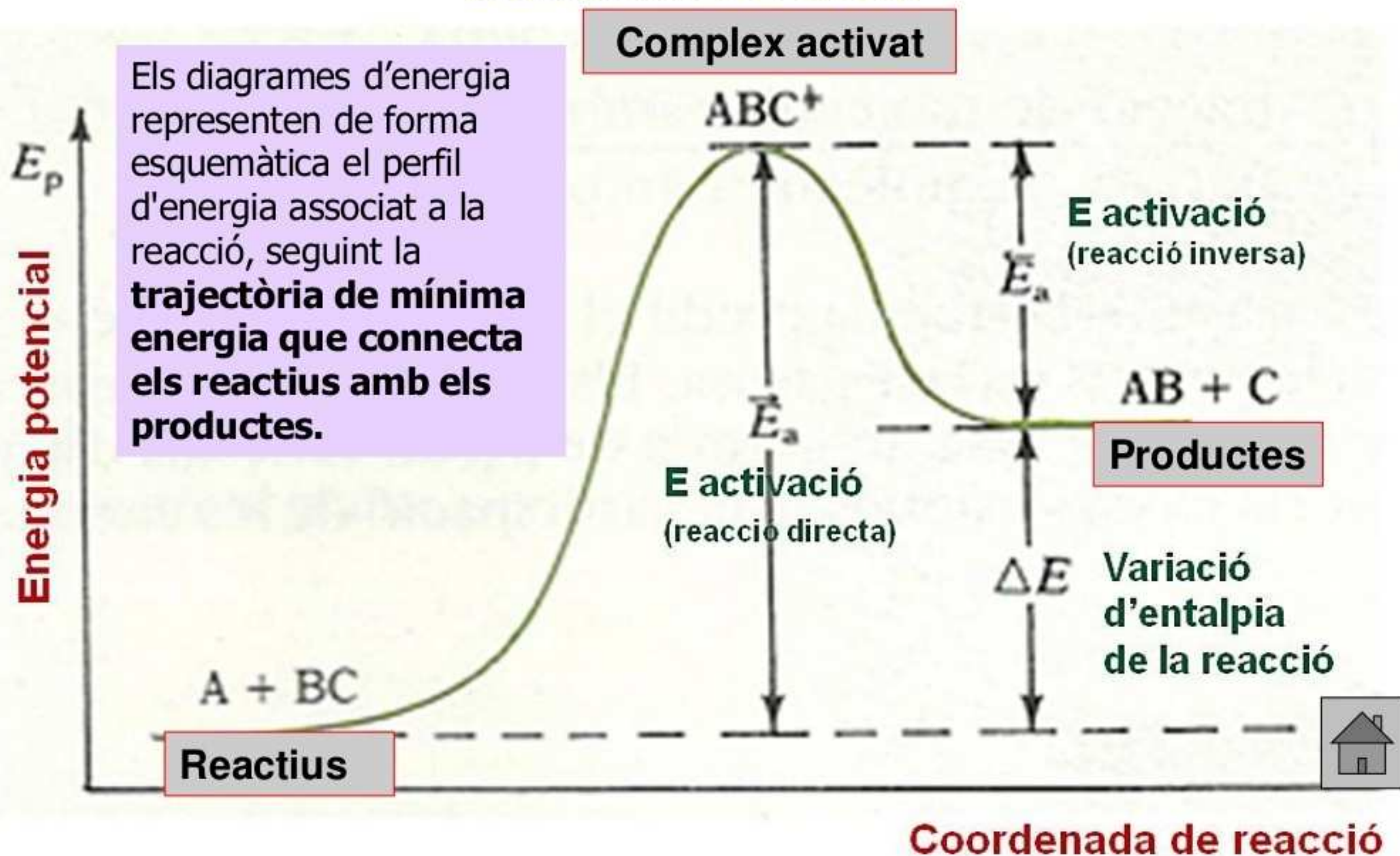


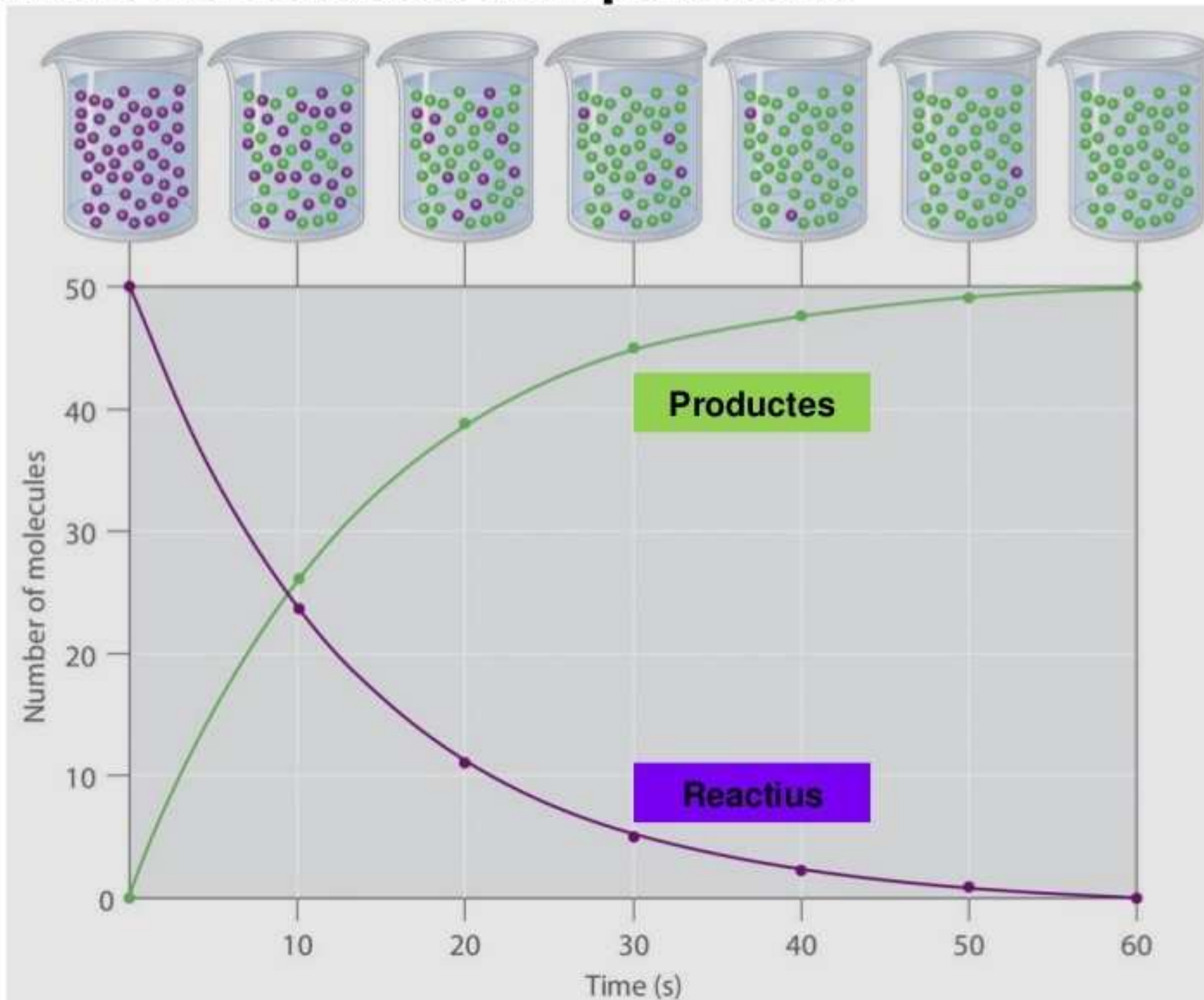
Diagrama d'energia de les reaccions

Coordenada de reacció



Velocitat de reacció

Durant una reacció disminueix la **concentració dels reactius** i augmenta la **concentració dels productes**.

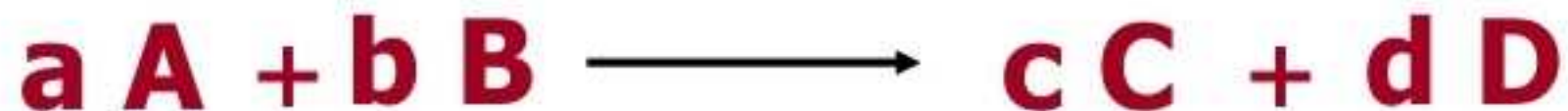


Velocitat de reacció

La **velocitat de reacció** indica com varia amb el temps la concentració dels reactius o dels productes.

Les **unitats** de la **velocitat de reacció** són **mol · L⁻¹ · s⁻¹**

Per a la reacció



La **velocitat instantània** de la reacció es pot expressar en funció de la variació de la concentració dels reactius o dels productes:

$$v = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Velocitat de reacció

Exemple: Expressar la **velocitat instantània** de la següent reacció en funció de les concentracions dels diferents reactius i productes que hi intervenen.



$$v = \frac{-1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{-1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

Equació de velocitat (Llei de velocitat)

És una expressió que relaciona la **velocitat de la reacció (v)** amb les **concentracions dels reactius** presents en aquell moment.

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

La velocitat de reacció no és constant: a mesura que passa el temps la reacció es fa més lenta perquè **va disminuint la concentració dels reactius**.

Equació de velocitat (Llei de velocitat)

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

v = velocitat de reacció ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k = **constant de velocitat** (les seves unitats depenen de l'ordre de la reacció)

[A], [B] = concentracions de reactius en cada moment ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

α , β = **ordres parcials** respecte els reactius

L'ordre de reacció respecte a un reactiu és la potència a la qual està elevada la concentració d'aquest reactiu en l'equació velocitat.

L'ordre total o global de la reacció és la suma dels ordres parcials
($\alpha + \beta + \dots$)

Equació d'Arrhenius

Ens informa dels diferents factors que afecten la **constant de velocitat (k)**:

$$k = A \cdot e^{-E_a / (R \cdot T)}$$

k = constant de velocitat

A = factor de col·lisions (n^o de col·lisions · s⁻¹)

e = 2,718...

E_a = energia d'activació (J · mol⁻¹)

R = 8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹

T = temperatura (K)



Mètode de les velocitats inicials

Es determina **experimentalment** la **velocitat inicial de la reacció** (V_0) per a diferents valors de les concentracions inicials dels reactius ($[A]_0$, $[B]_0$) i a partir d'aquests valors es poden calcular la **constant de velocitat** (k) i els **ordres parcials** de reacció.



Mètode de les velocitats inicials

Exemple: Determinar els **ordres de reacció** i la **constant de velocitat** de la reacció



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

Solucions:

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

$$k = 181'4 \text{ mol}^{-2}\text{l}^2\text{s}^{-1} \quad \alpha = 1 \quad \beta = 2$$

Mètode de les velocitats inicials

També es poden obtenir els **ordres de reacció** a partir de la **representació gràfica** de les dades experimentals.

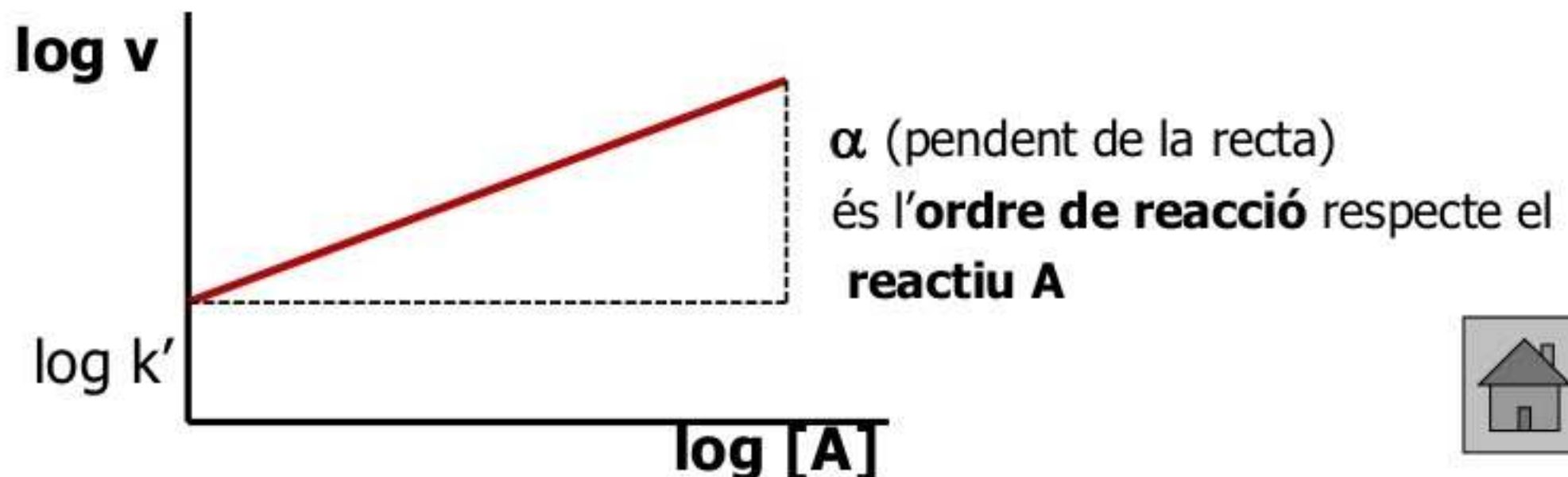
$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

Si mantenim constant una de les concentracions

$$[B] = \text{constant} \rightarrow k \cdot [B]^{\beta} = k'$$

$$v = k' [A]^{\alpha} \rightarrow \log v = \log k' + \alpha \log [A]$$

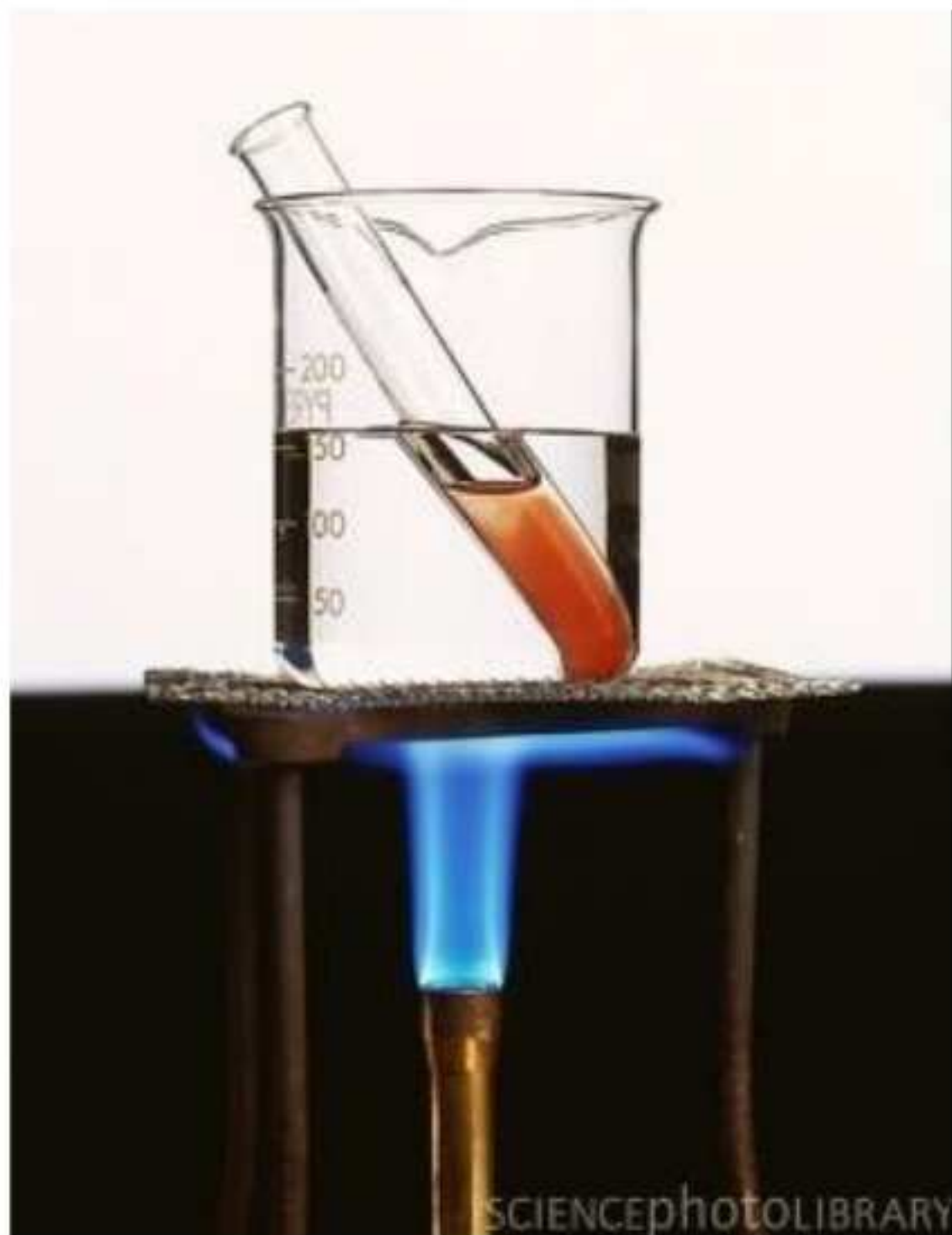
$$Y = b + a \cdot X$$





- **Temperatura**
- **Concentració dels reactius**
- **Estat físic dels reactius**
- **Naturallesa química dels reactius**
- **Energia d'activació (E_a)**
- **Catalitzadors**

Temperatura



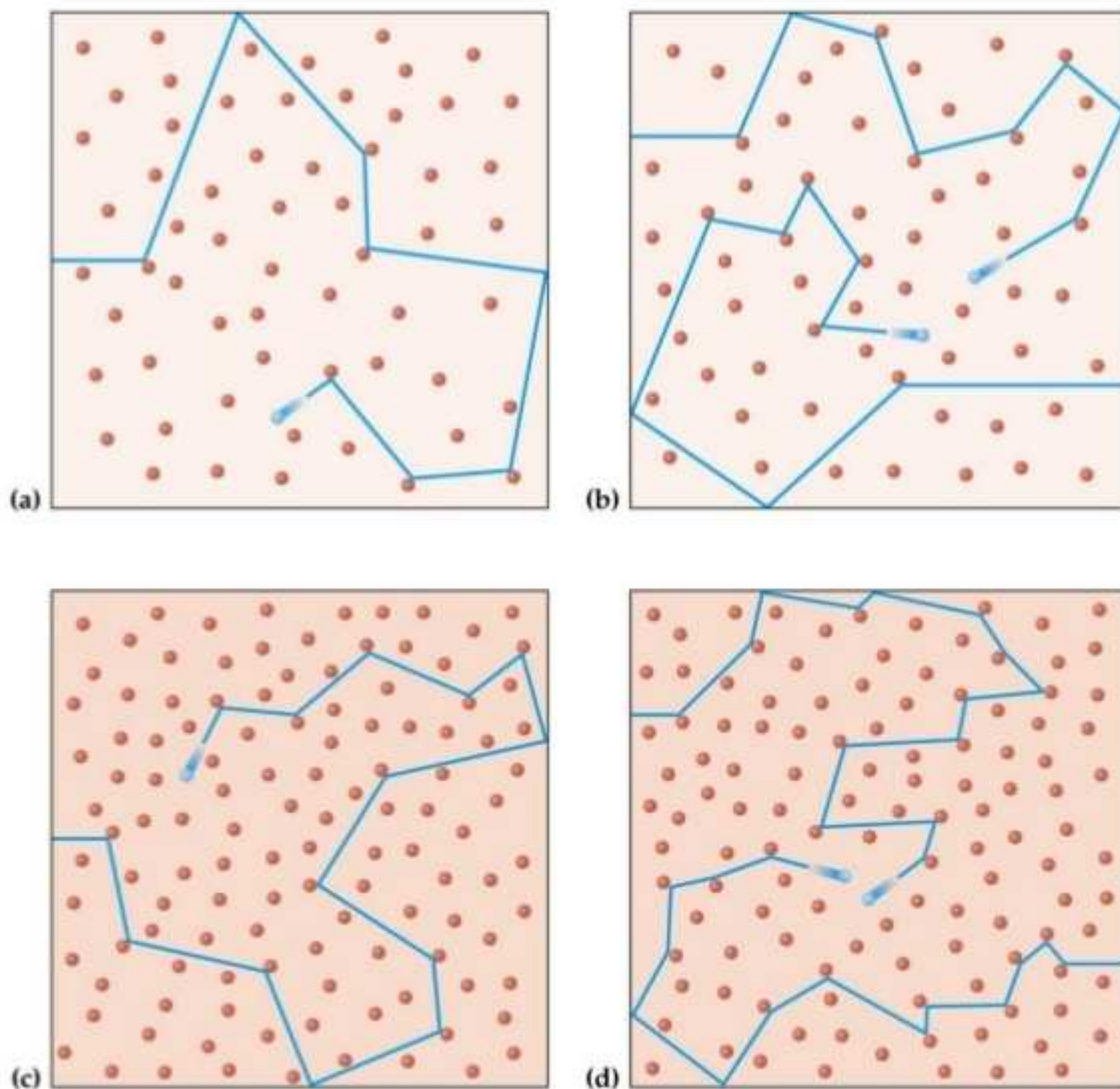
Un **augment de la temperatura** produeix un **augment de la velocitat de reacció**.

Segons la **teoria de col.lisions**, si augmenta l'energia cinètica de les molècules dels reactius, **augmenta l'energia dels xocs**.

L'**equació d'Arrhenius** relaciona la **k** amb la temperatura

$$k = A \cdot e^{-E_a / (R \cdot T)}$$

Concentració dels reactius



Un **augment de la concentració** implica un **augment de la velocitat de reacció**.

Segons la **teoria de col.lisions**, si augmenta la concentració, **augmenta la probabilitat de xocs** entre les molècules dels reactius.

Concentració dels reactius

L'equació de velocitat relaciona les concentracions dels reactius amb la velocitat de reacció:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$



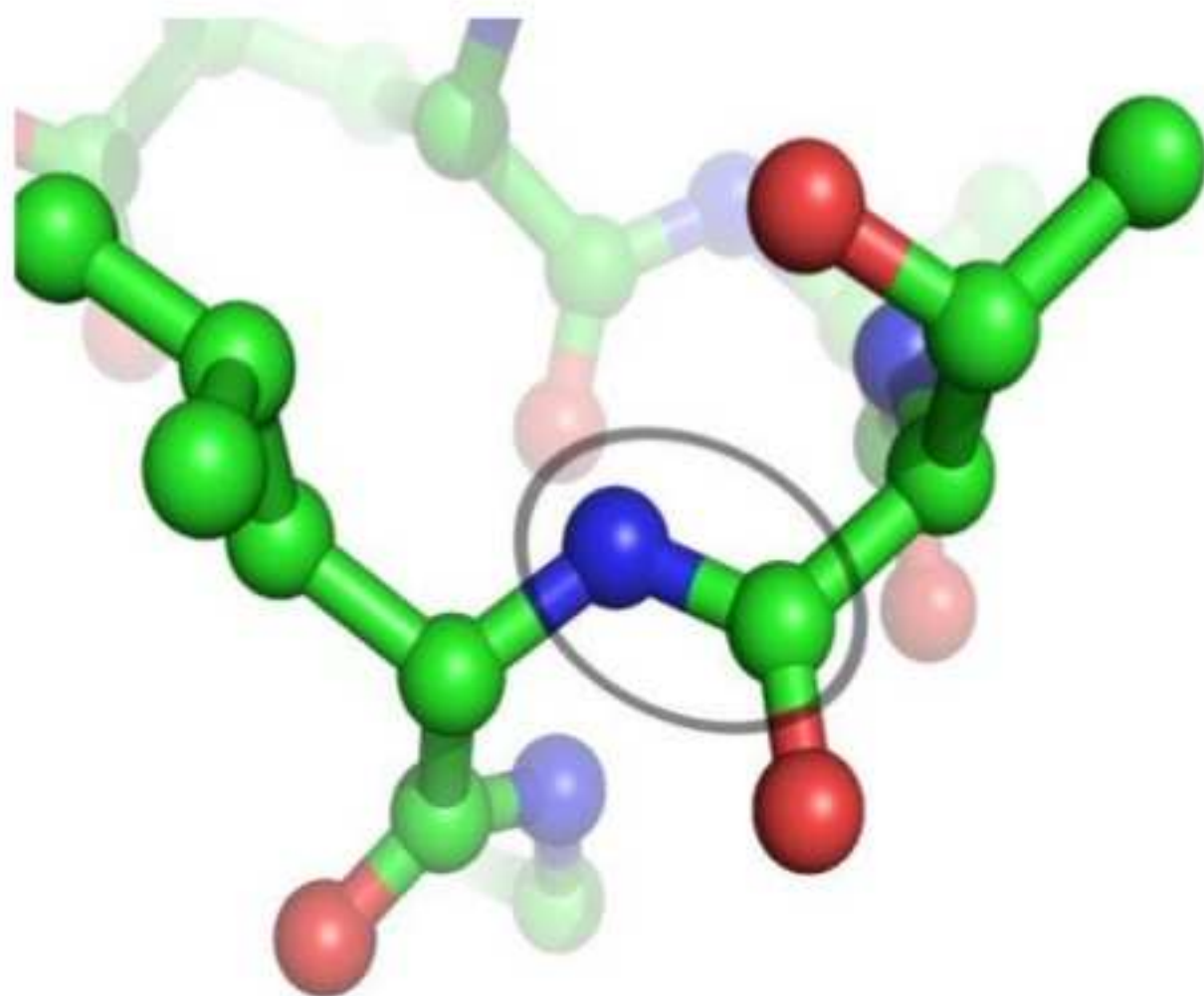
Estat físic dels reactius



D'acord amb la **teoria de col.lisions**, com més gran sigui la **probabilitat de contacte** entre les partícules, **més col.lisions eficaces** es poden produir i més ràpida serà la reacció

$v(\text{gas}) > v(\text{líquid, dissolució}) > v(\text{sòlid})$

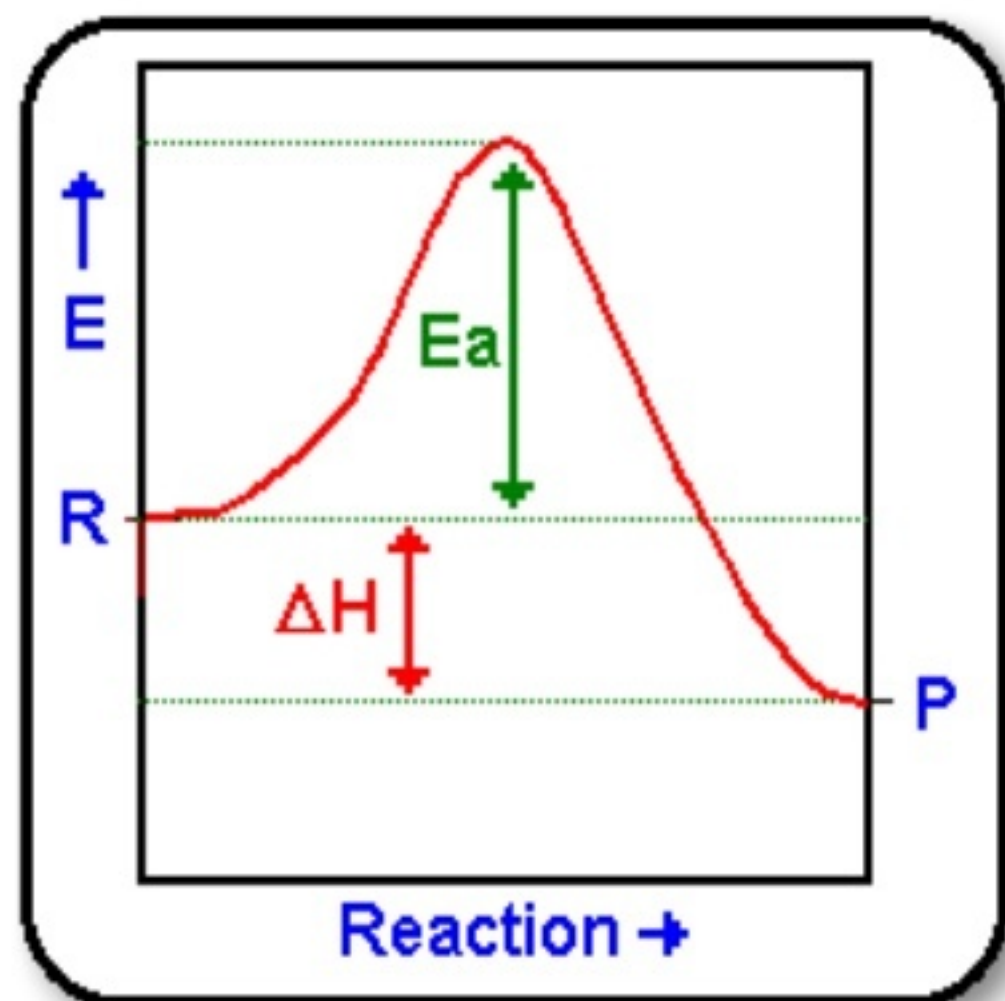
Naturalesa dels reactius



Segons la **teoria de l'estat de transició**, com més gran sigui el **nombre d'enllaços** hi hagi en les molècules dels reactius i **més forts siguin**, **més gran** serà l'**energia d'activació** i més lenta serà la reacció.

Si els reactius són **ions en dissolució** normalment no cal trencar enllaços i les **reaccions** acostumen a ser **més ràpides**.

Energia d'activació



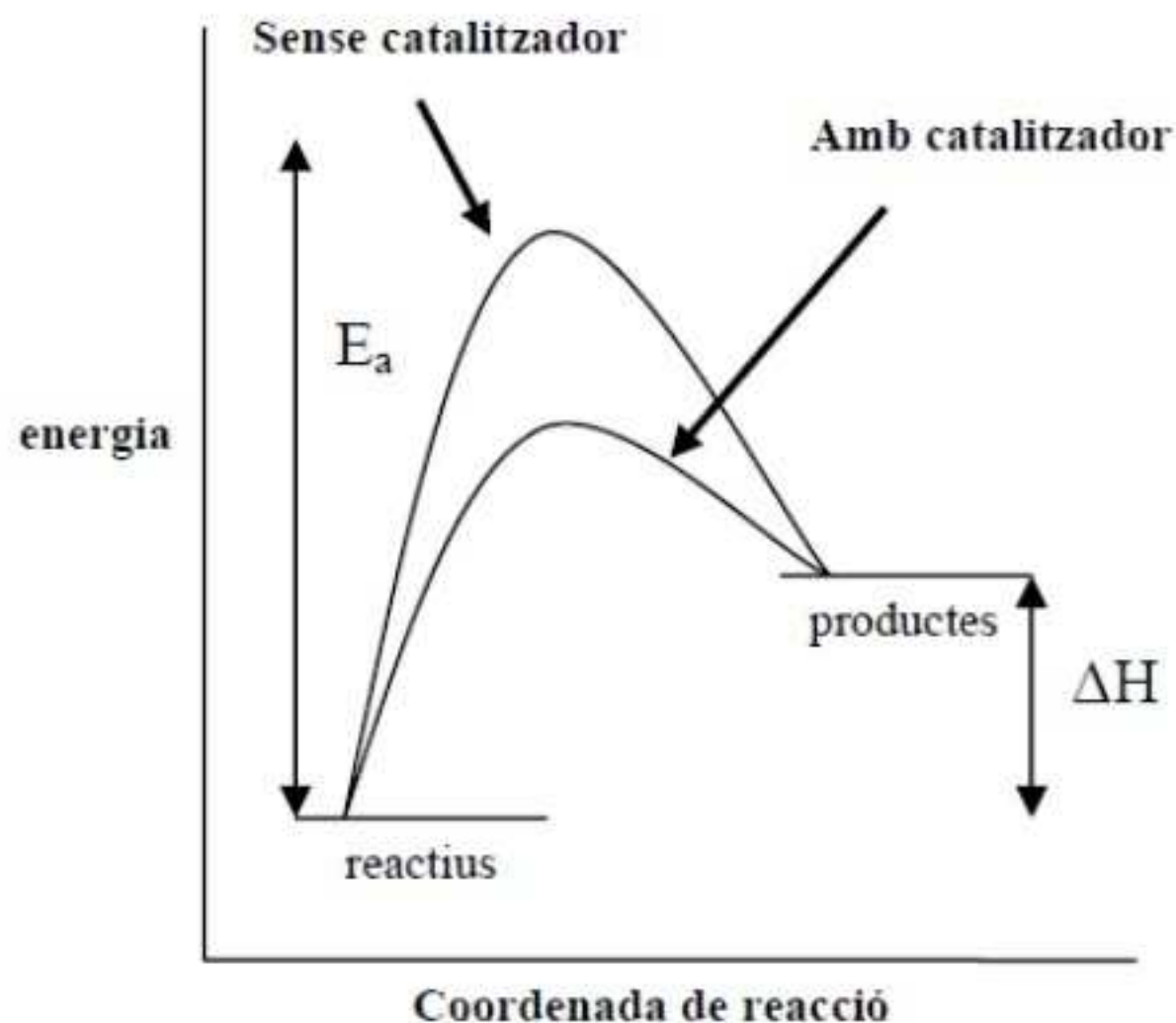
És l'energia addicional que han d'absorbir les molècules dels reactius perquè, en xocar, es puguin trencar els seus enllaços i es puguin acabar formant els productes.

Segons la teoria de l'estat de transició, quan més gran sigui l'energia d'activació més lenta serà la reacció.

Catalitzadors

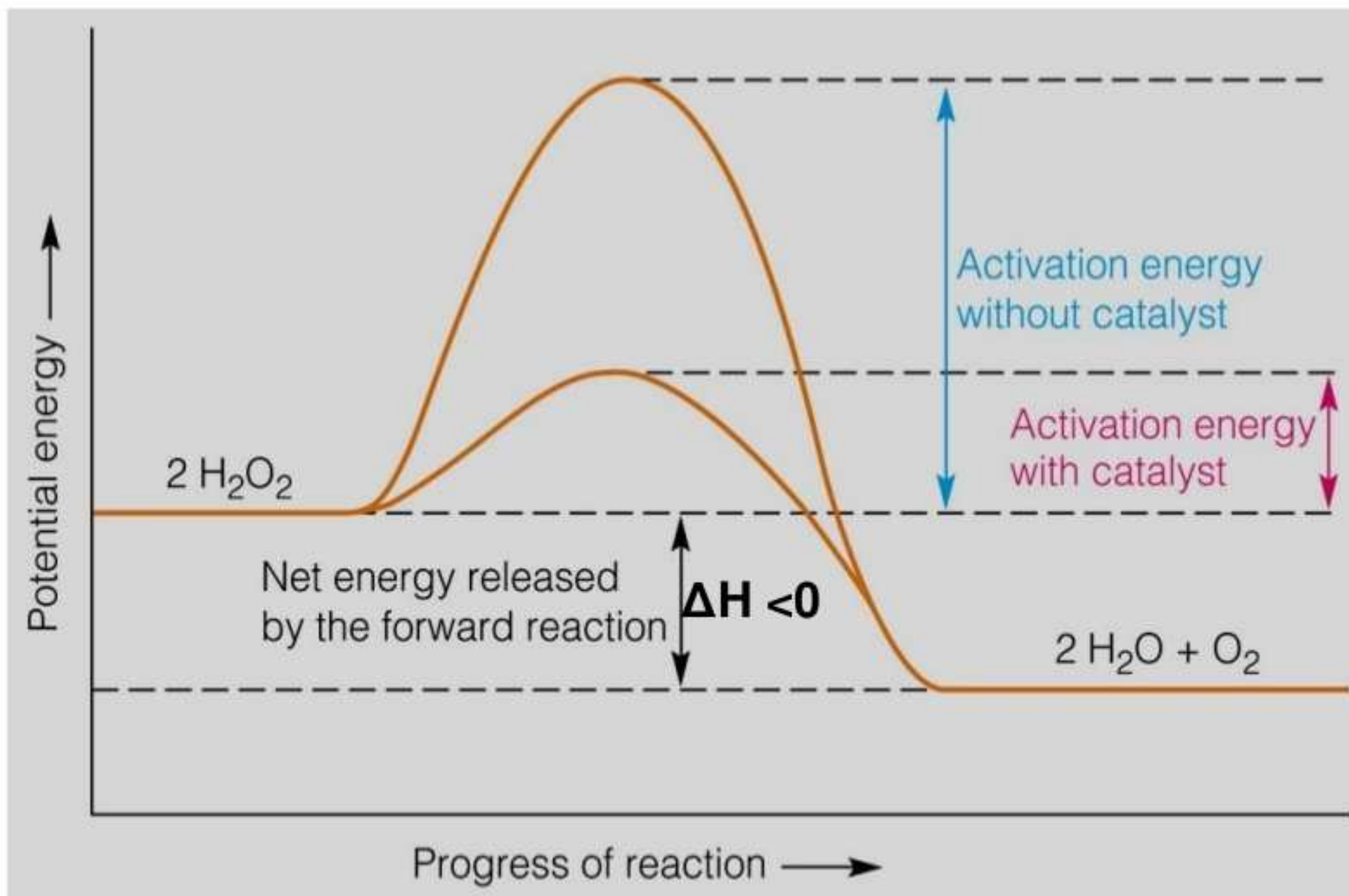
Un **catalitzador** és una substància que s'afegeix a la reacció (sense consumir-se) i **augmenta la velocitat de reacció**.

Els catalitzadors modifiquen el mecanisme de reacció aconseguint una **disminució de l'energia d'activació**. Segons la **teoria de l'estat de transició** això provocarà que la velocitat sigui més gran.

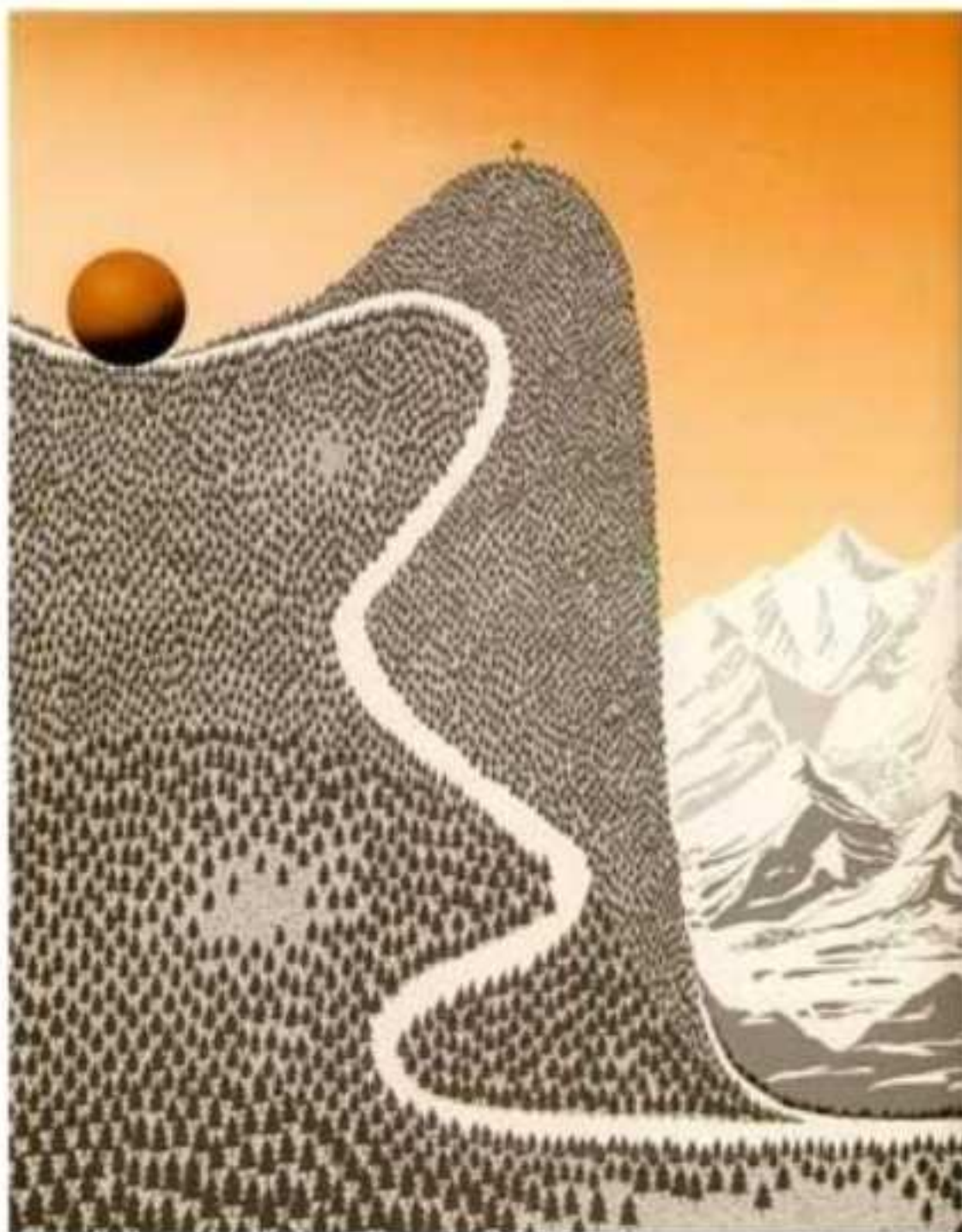


Catalitzadors

Els catalitzadors **no modifiquen** el valor de la **variació d'entalpia de la reacció (ΔH)**



Catalitzadors



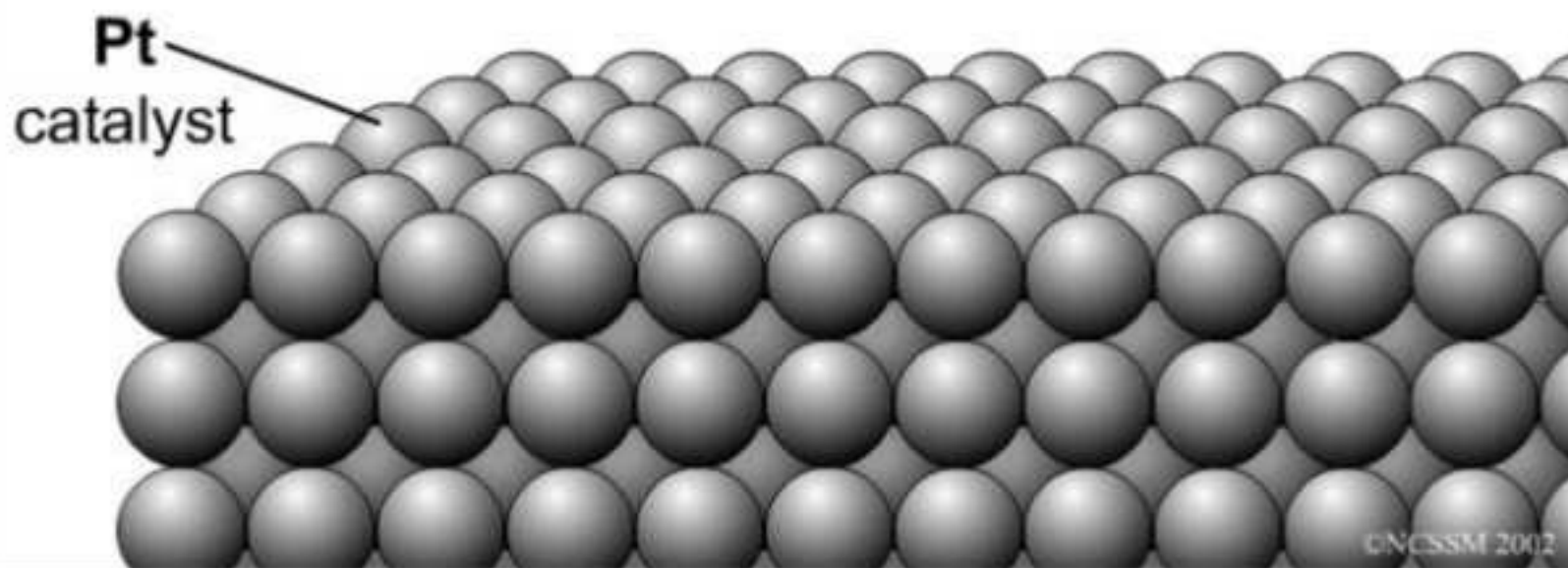
Els catalitzadors faciliten que la reacció tingui lloc seguint un **mecanisme alternatiu** amb una **energia d'activació més baixa**.

Catalitzadors

Catàlisi heterogènia

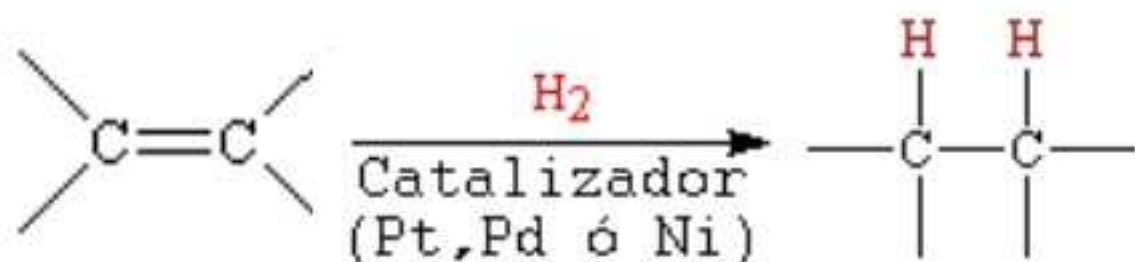
Normalment el catalitzador és sòlid i els reactius són gasos o estan en dissolució

Play



Catalitzadors

Catàlisi heterogènia



Elaboració de margarina

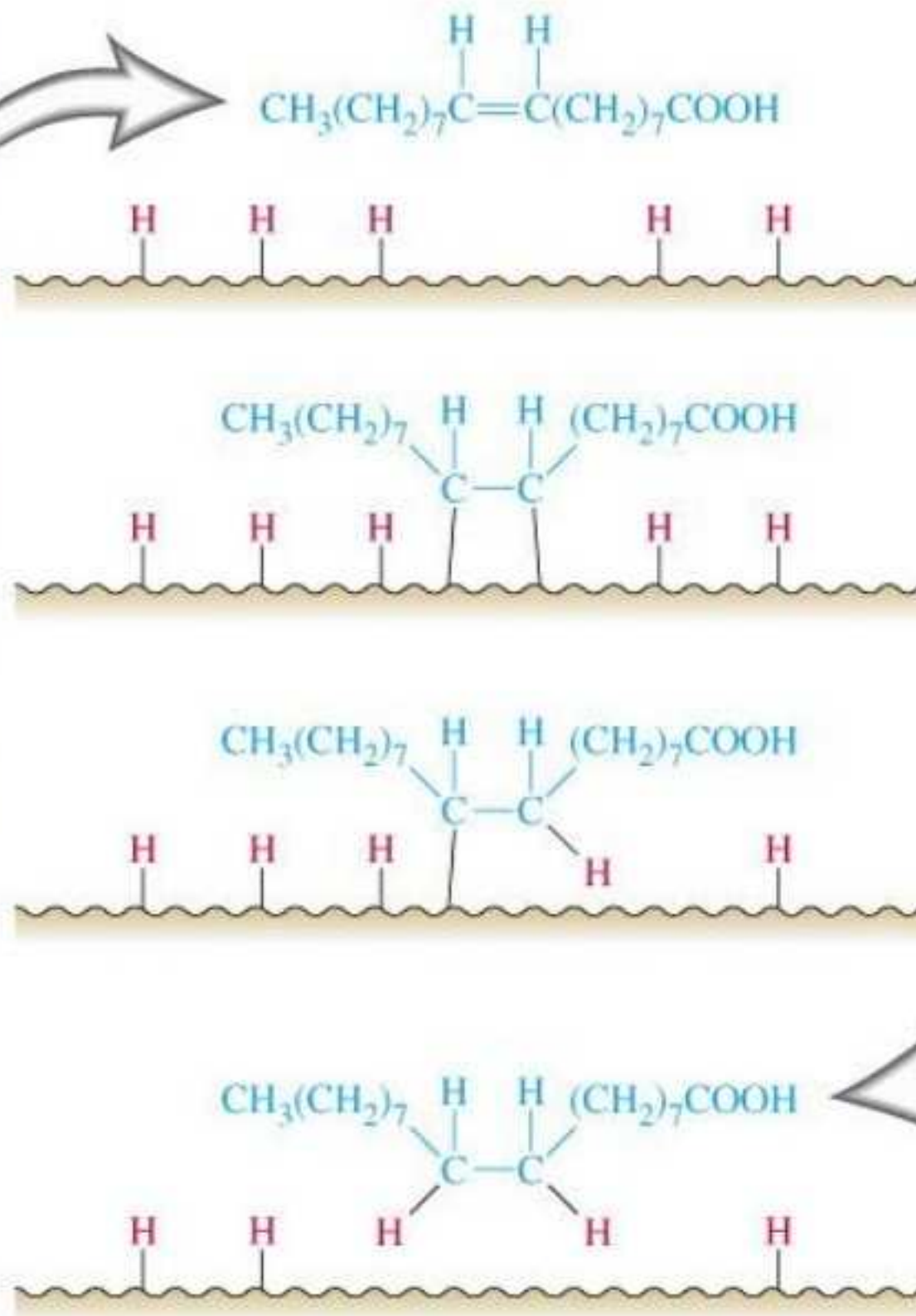
Els olis vegetals són sotmesos a un **procés d'hidrogenació** per millorar la conservació i tenir-los en estat sòlid. Els radicals no saturats dels àcids glicèrids es converteixen en glicèrids saturats.



La reacció té lloc injectant gas hidrogen en un reactor que conté un catalitzador de **níquel** en pols a una temperatura d'uns 150 °C.

Catalitzadors Catàlisi heterogènia

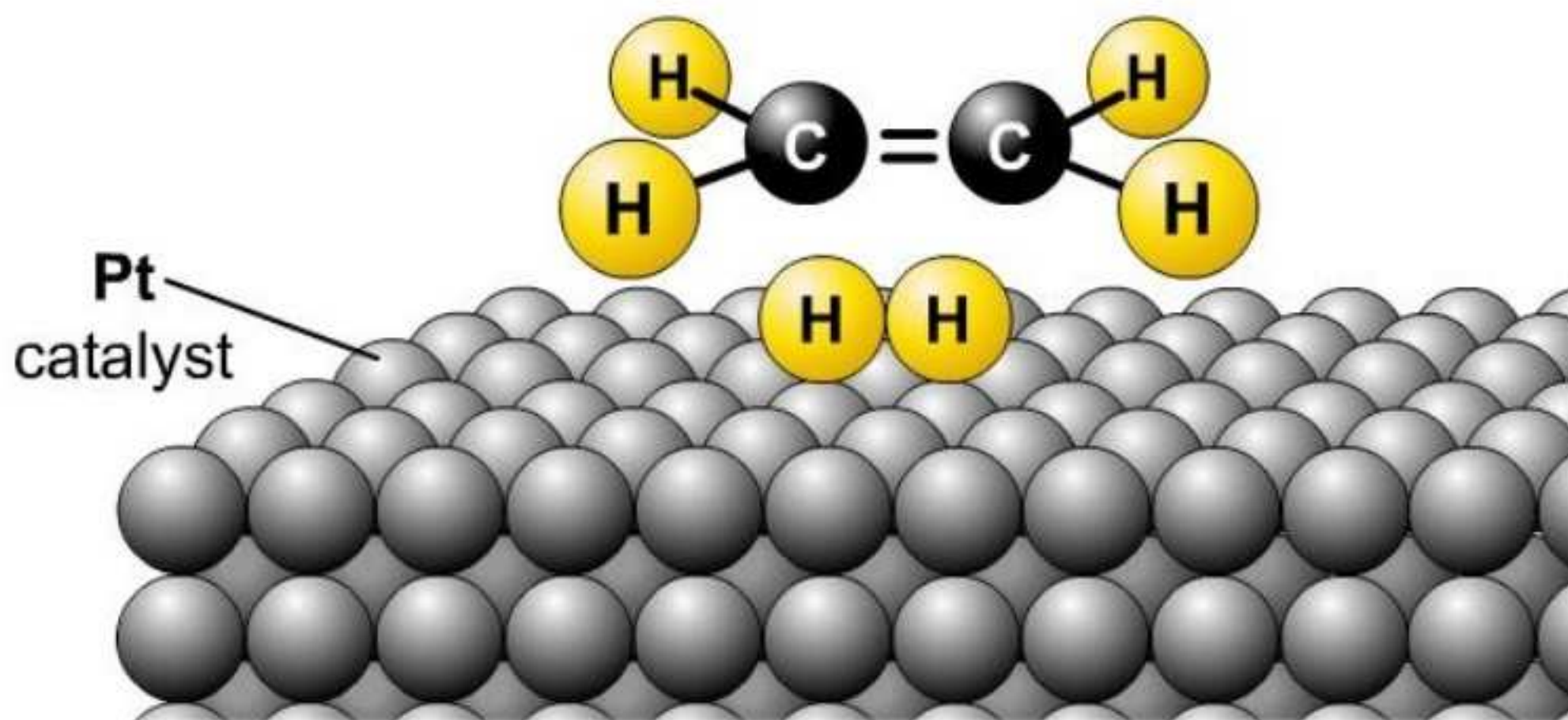
Elaboració de margarina



Catalitzadors

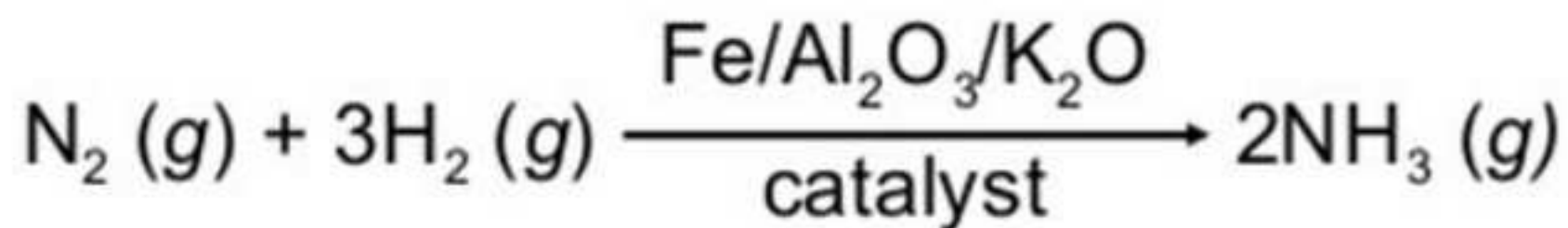
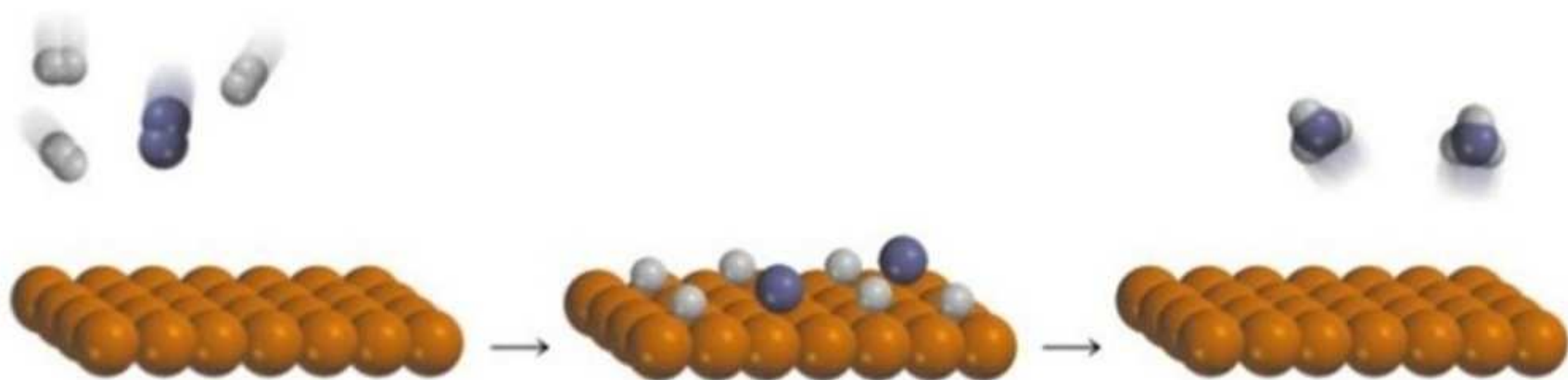
Catàlisi heterogènia

Elaboració de margarina



Catalitzadors
Catàlisi heterogènia

Procés Haber (fabricació de l'amoniac)

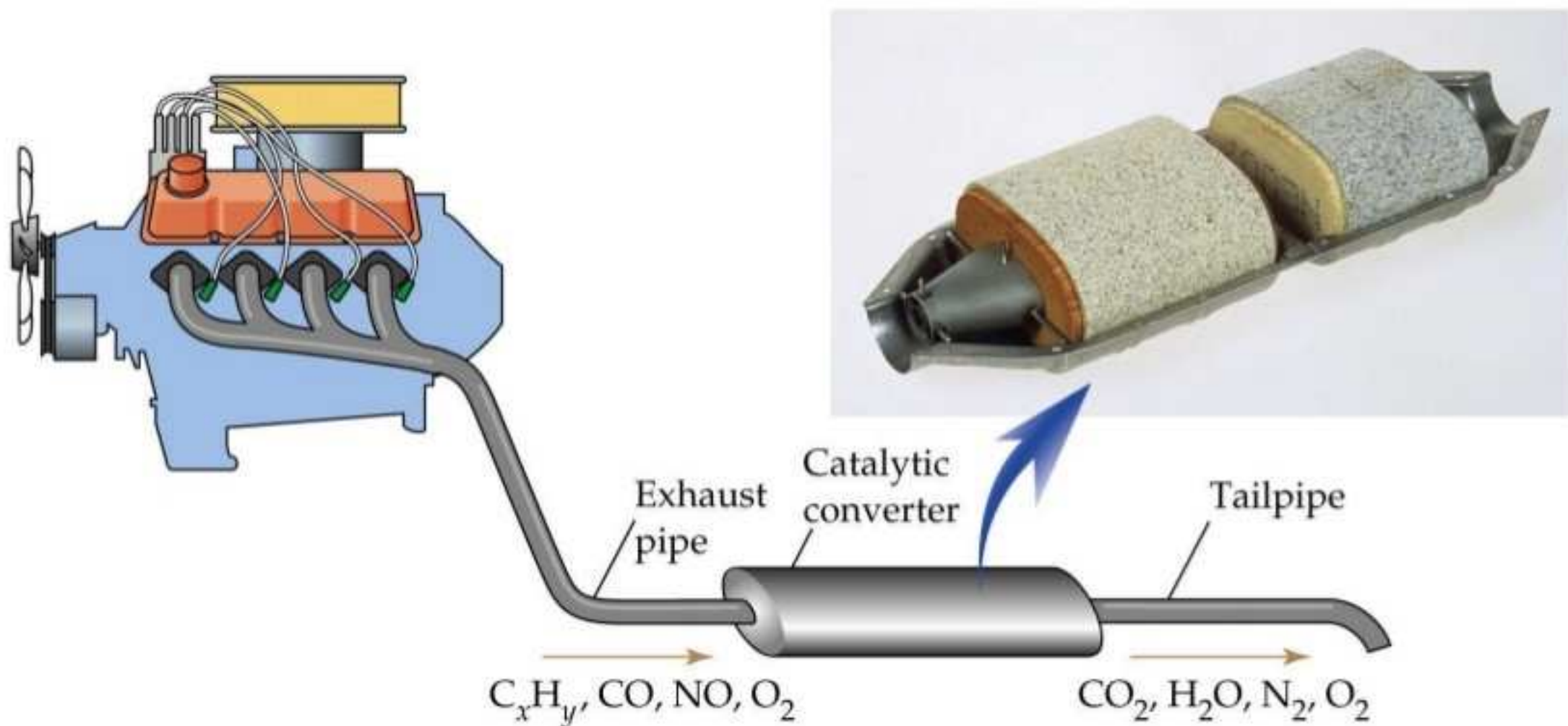


Catalitzadors

Catàlisi heterogènia

Convertidors dels automòbils

Són **catalitzadors heterogenis** de platí-òxid de níquel o de rodi (Rh) situats en els tubs d'escapament de manera que permeten accelerar l'eliminació de **$NxOy$, CO i hidrocarburs** no cremats, que es transformen en residus innocus (N_2 , CO_2 i H_2O). La benzina amb plom (antidetonant) inactiva aquests catalitzadors i per això s'ha d'utilitzar **benzina sense plom**.



Catalitzadors
Catàlisi heterogènia
Convertidors dels automòbils



<http://www.youtube.com/watch?v=OFLSOAi3S9Q>

Catalitzadors Catàlisi heterogènia Convertidors dels automòbils

Existeixen **verins o metzines dels catalitzadors** que anul·len completament la seva activitat.

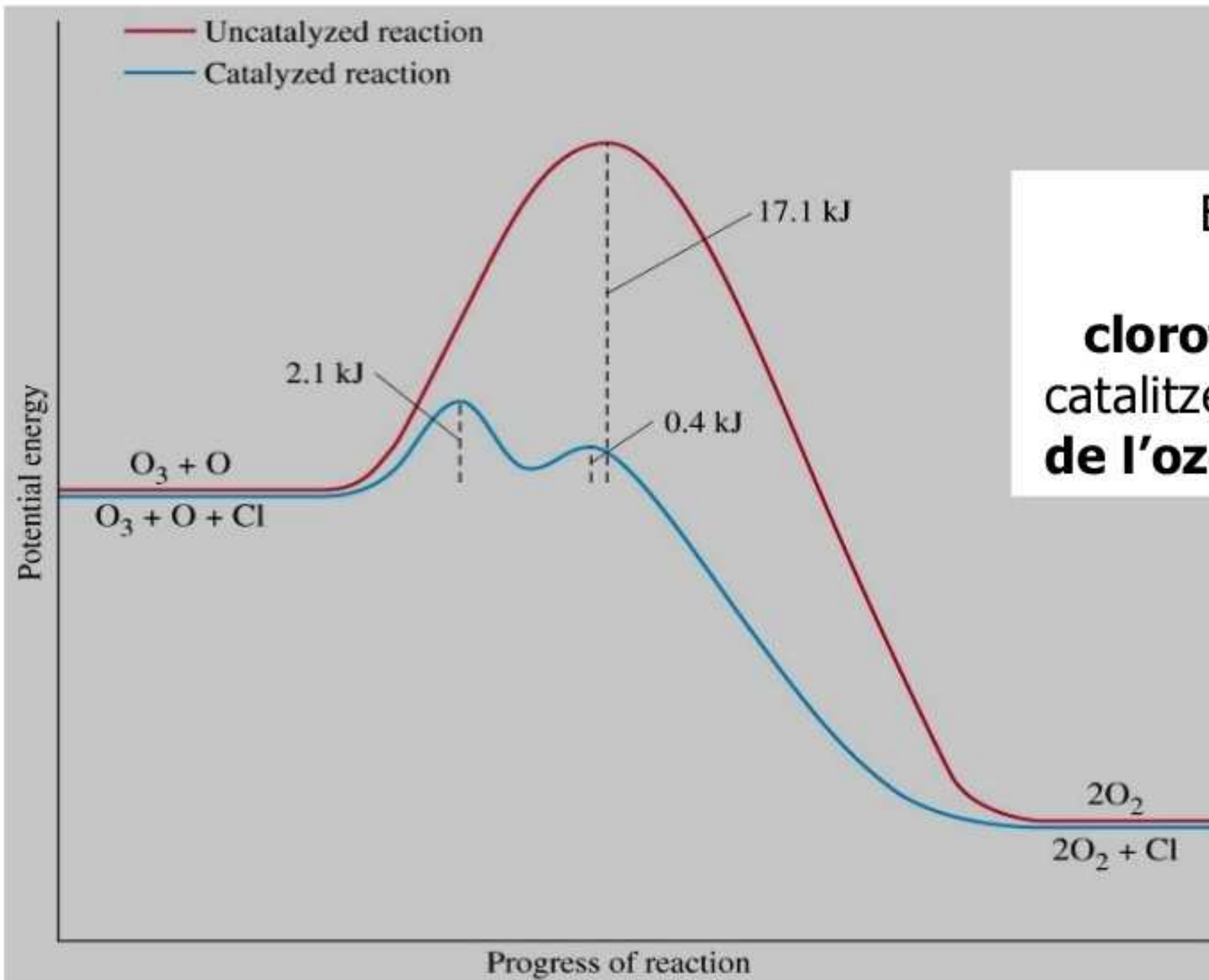


El plom (tetraetil plom) que s'utilitzava com a additiu antidetonant de les gasolines inactiva els convertidors catalítics dels automòbils.

Catalitzadors

Catàlisi homogènia

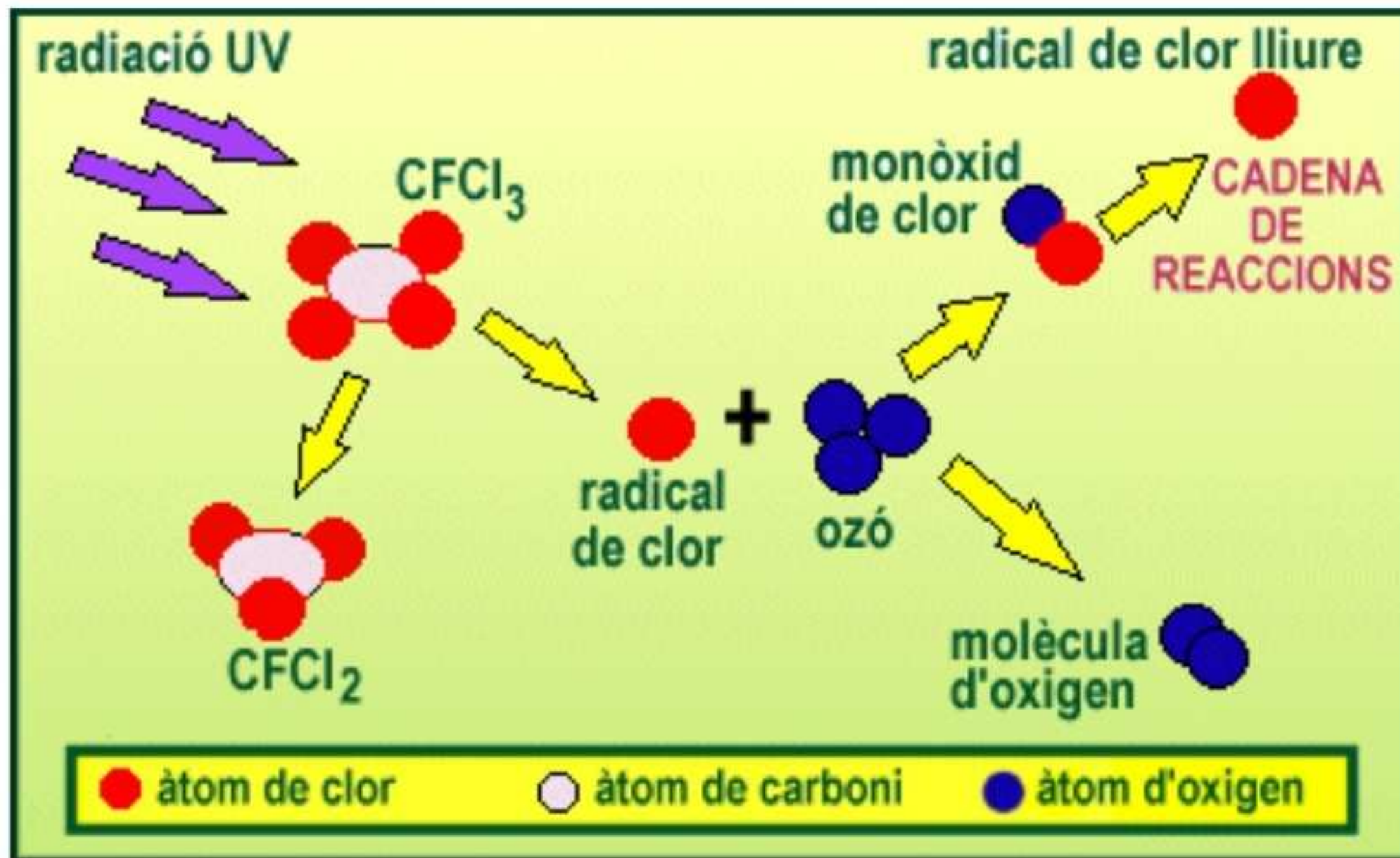
El catalitzador i els reactius estan en la mateixa fase.



La capa d'ozó

Els **radicals clor ($Cl\cdot$)** alliberats pels **clorofluorocarbons (CFC)** catalitzen la **descomposició de l'ozó (O_3) estratosfèric**.

Catalitzadors
Catàlisi homogènia
La capa d'ozó



Mecanisme de destrucció de l'ozó (reacció en cadena)

Catalitzadors

Inhibidors

Els **inhibidors** o **catalitzadors negatius** són substàncies que **disminueixen la velocitat de reacció**.

Actuen **augmentant molt l'energia d'activació** del procés i això provoca que la reacció sigui molt lenta.



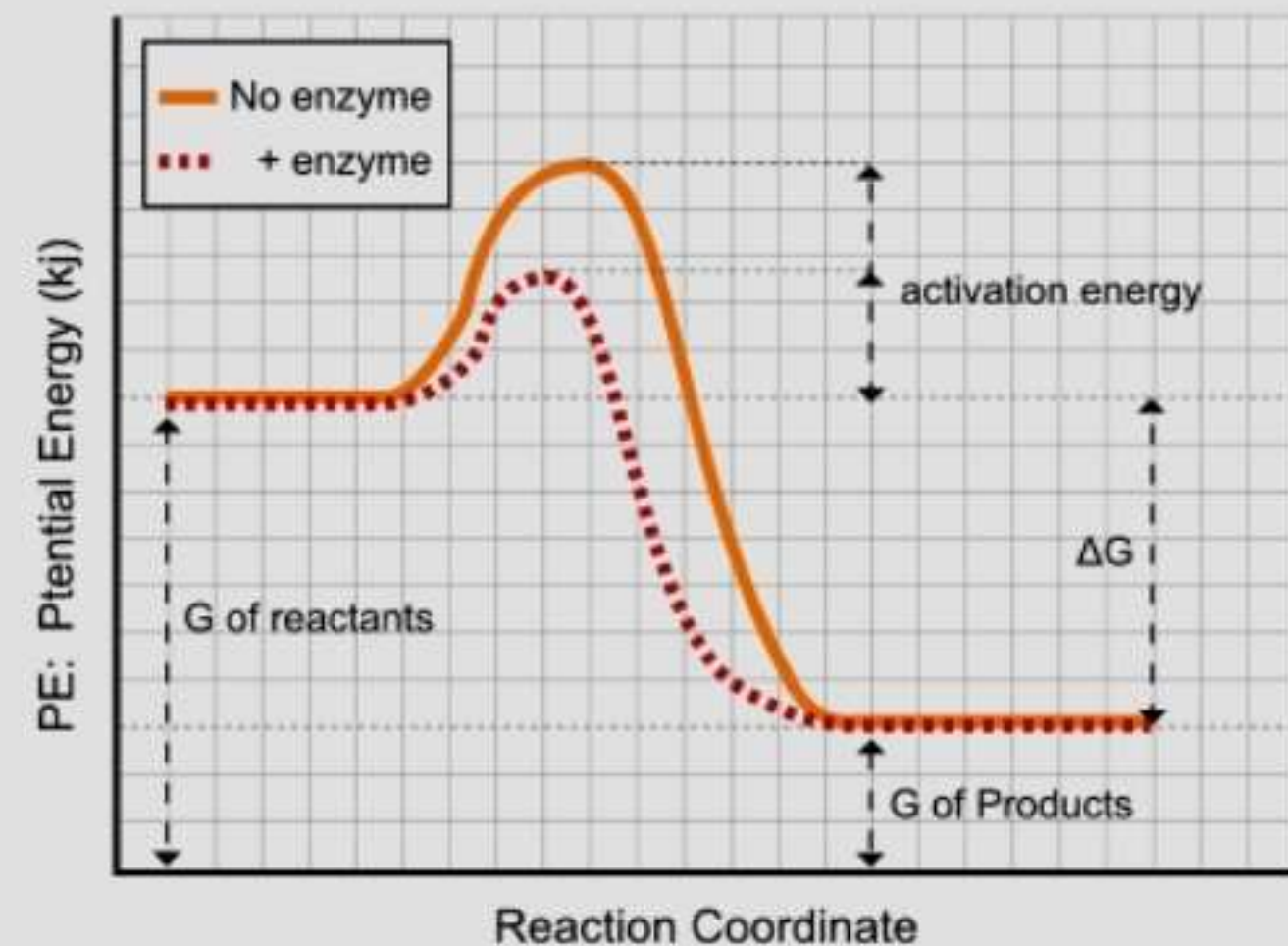
Catalitzadors

Enzims

Els **biocatalitzadors o enzims** són proteïnes que catalitzen moltíssimes **reaccions bioquímiques**.

Els enzims **disminueixen l'energia d'activació** de la reacció.

Són molt **específics**; cada enzim actua sobre un **substrat** concret i en unes condicions determinades de temperatura, acidesa i concentració.

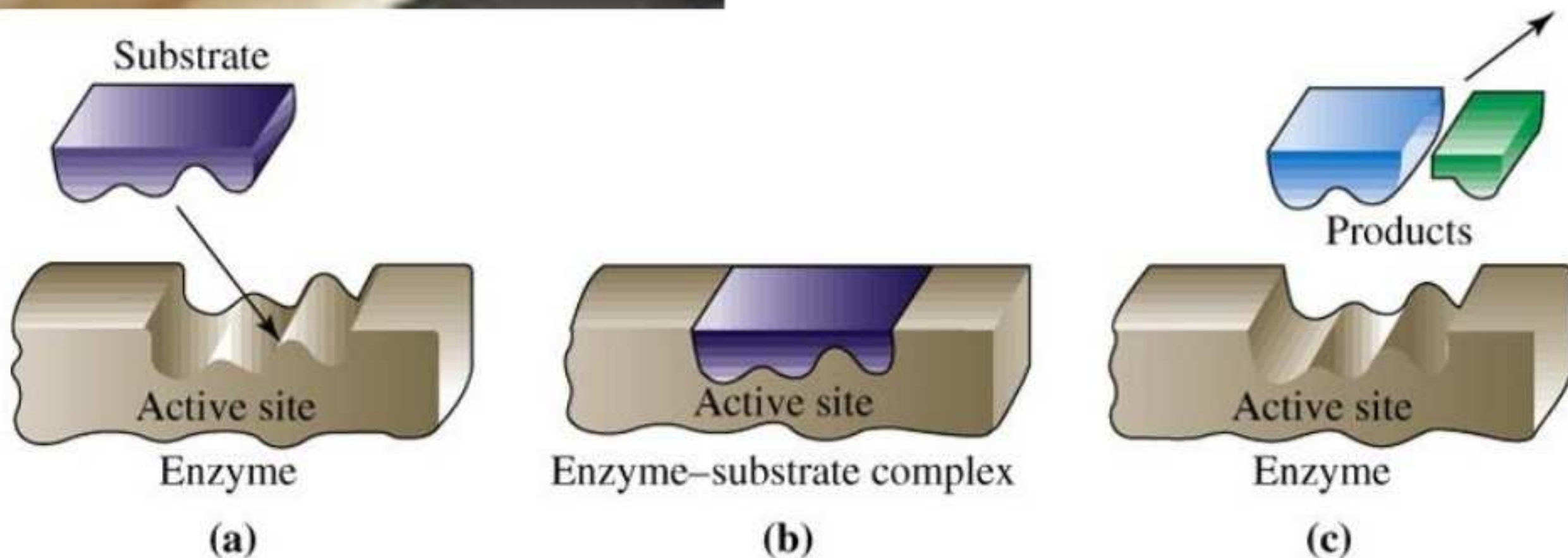


Catalitzadors



Enzims

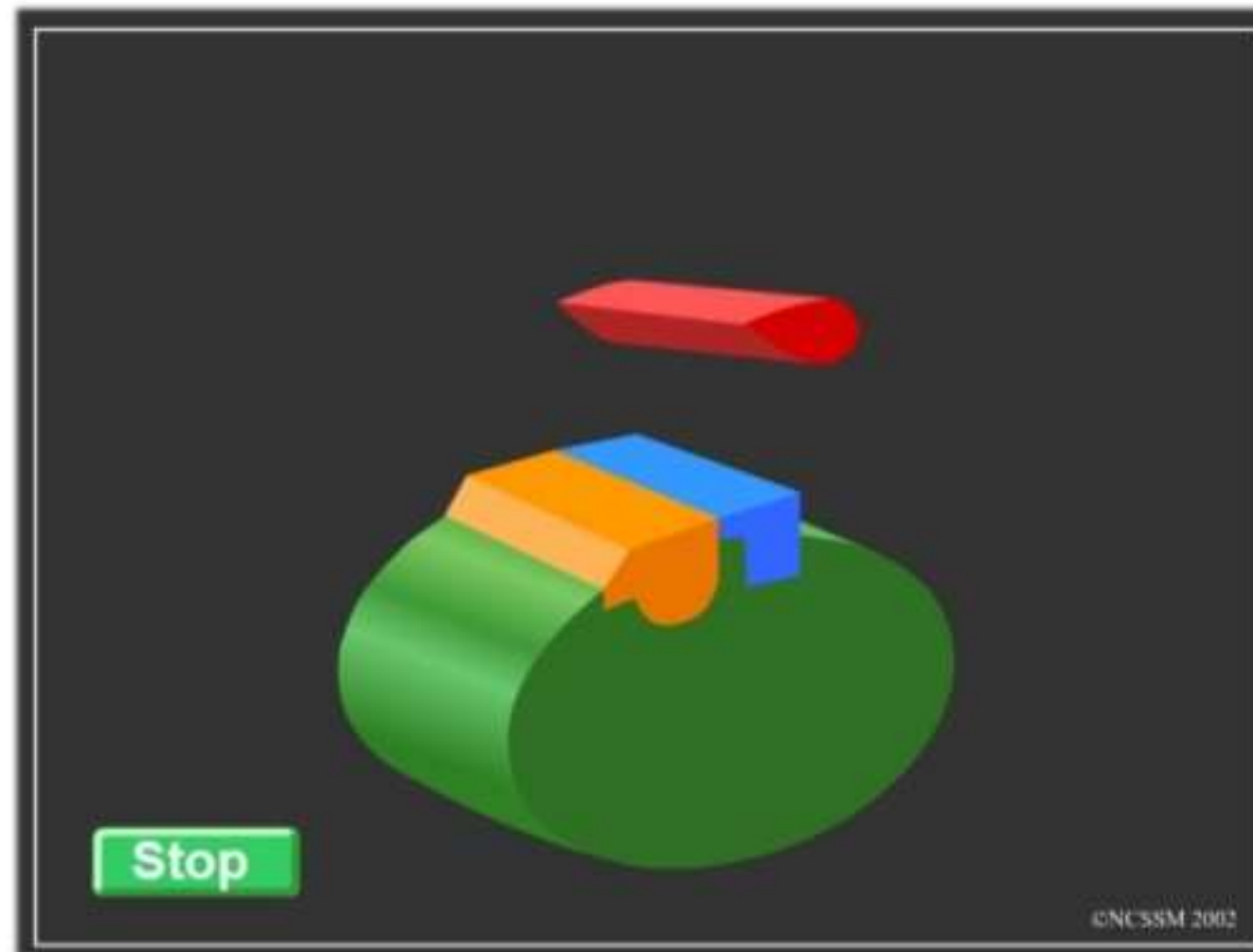
Model clau-pany: el substrat i l'enzim han d'encaixar perfectament perquè tingui lloc la catàlisi.



Catalitzadors

Enzims

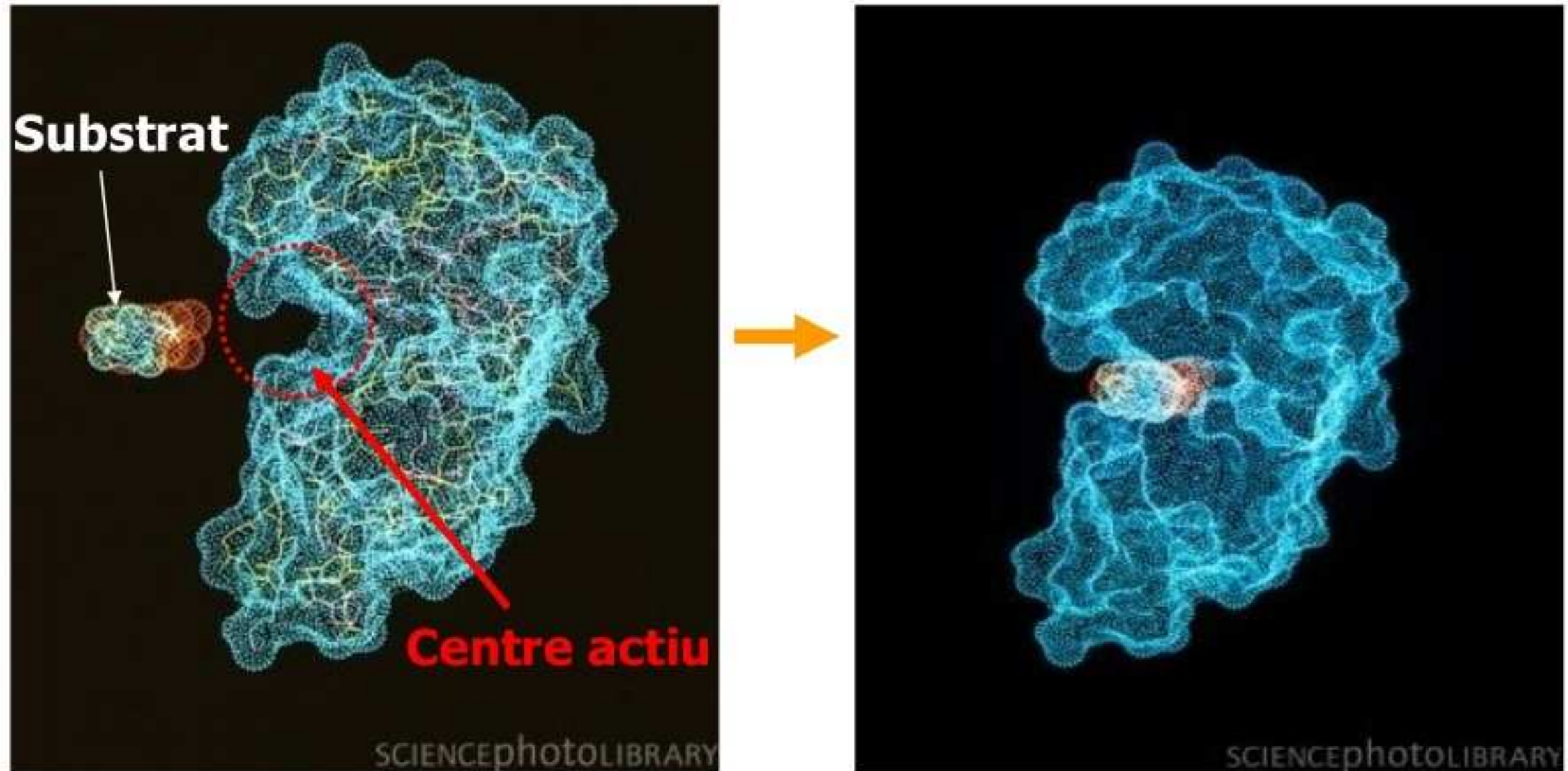
Model clau-pany



<http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/Flash/kinetics/EnzymeCatalyst.html>

Catalitzadors
Enzims

Model clau-pany

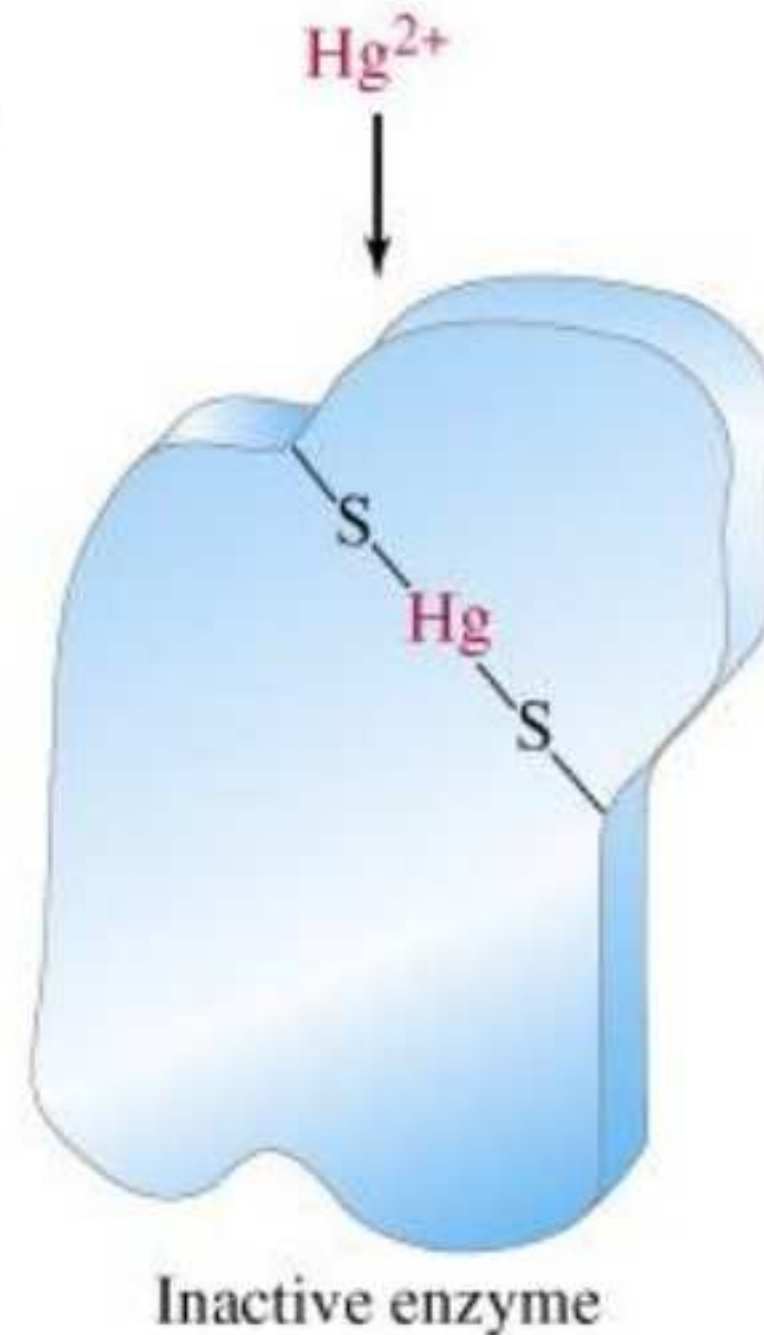
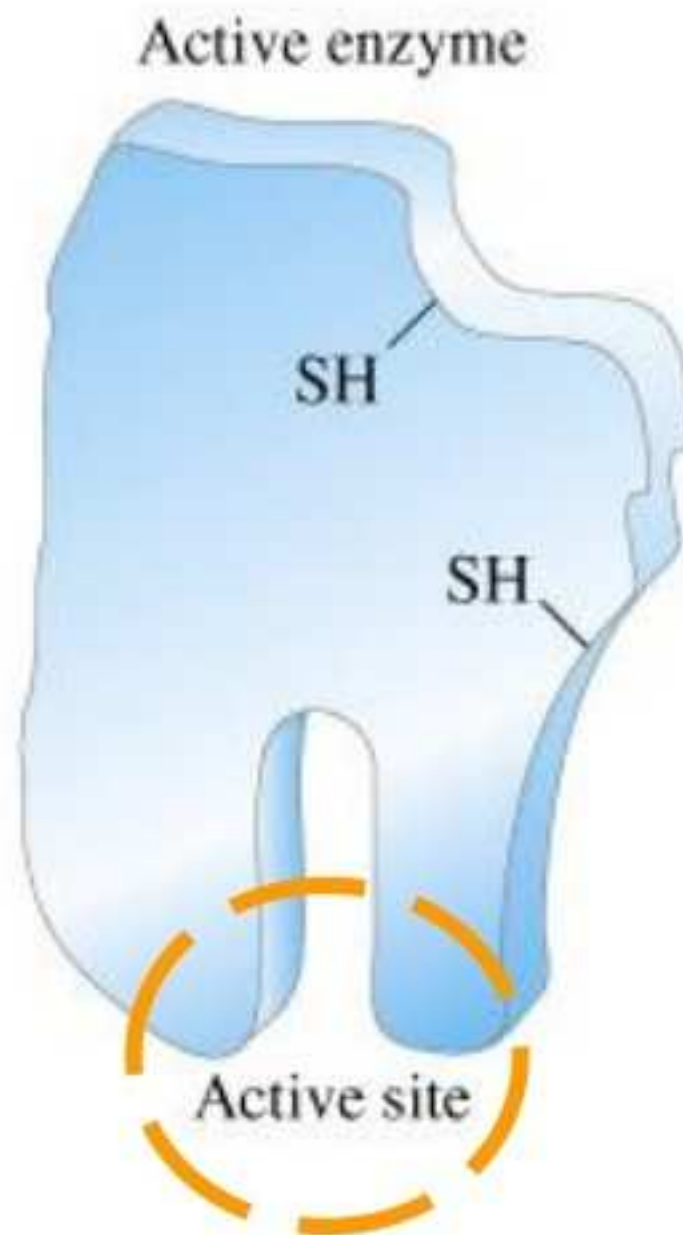


Enzim ribonucleasa A

Catalitzadors

Enzims

Inhibició



La inhibició de l'**enzim colina acetiltransferasa** pot produir deficiència d'**acetilcolina**, contribuint a una simptomatologia de disfuncions motores.



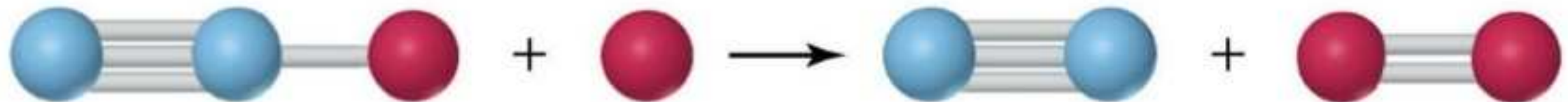
Mecanisme de reacció

Normalment les reaccions es produeixen a través d'una sèrie d'**etapes** o **reaccions elementals**. Aquest conjunt de reaccions parcials constitueix l'anomenat **mecanisme de la reacció**.

Step 1.



Step 2.



Mecanisme de reacció en dues etapes

Mecanisme de reacció

- En les **etapes** o **reaccions elementals** els **ordres parcials** de reacció coincideixen amb els **coeficients estequiomètrics**.
- L'ordre de l'**etapa més lenta** (etapa limitant) determina l'**ordre global de la reacció**.

Exemple:

Mecanisme de la reacció de síntesi del fluorur de nitril (NO_2F)

Etapa 1 (lenta): $\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$

Etapa 2 (ràpida): $\text{NO}_2 + \text{F} \rightarrow \text{NO}_2\text{F}$

- a) Escriviu l'equació química de la reacció global
- b) De quin ordre serà la reacció global?
- c) Escriviu l'equació de velocitat de la reacció de l'etapa 1

Etapa limitant

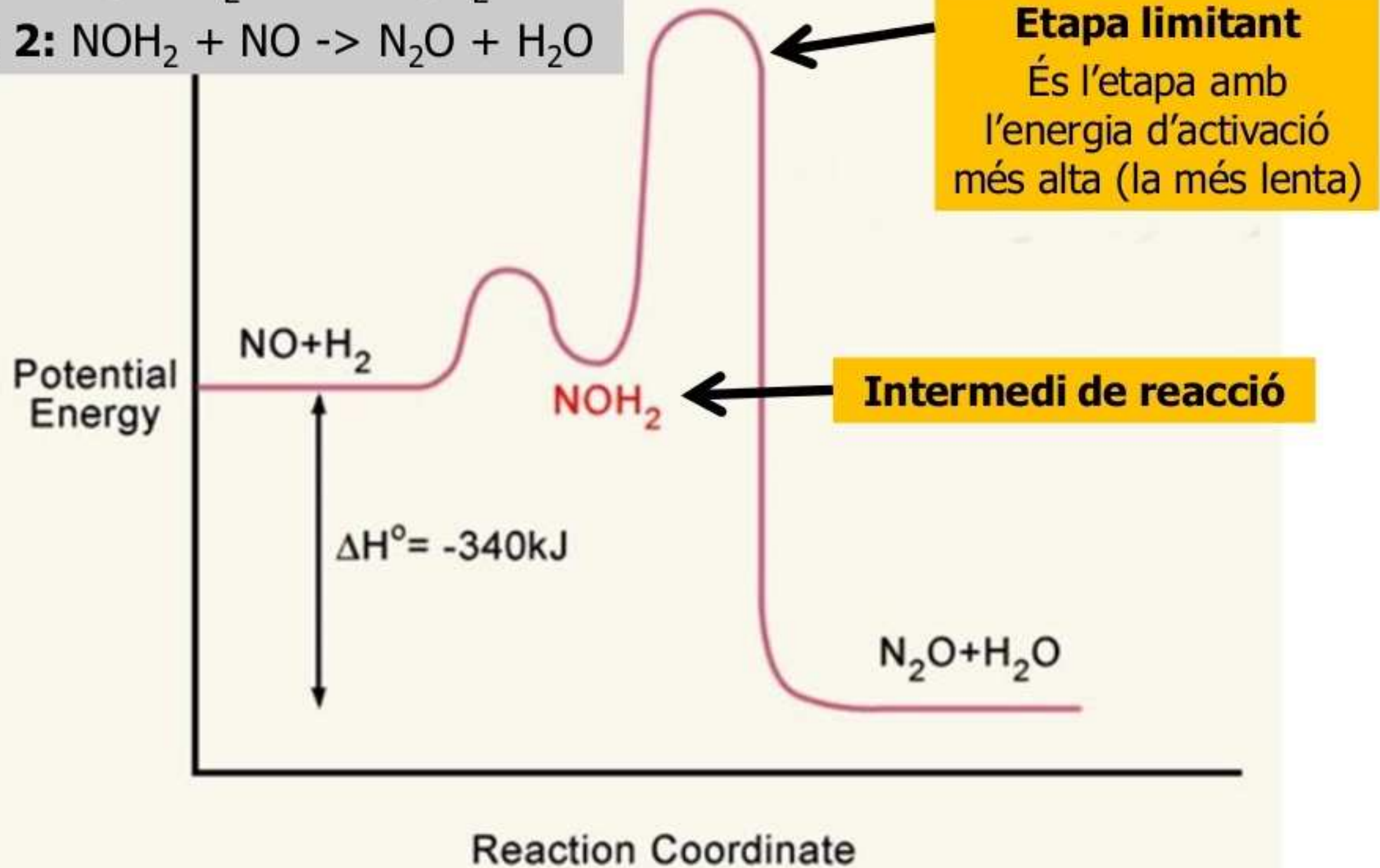
És la **reacció elemental més lenta** i és la que determina la velocitat de la reacció global, ja que fa de coll d'ampolla de tot el procés (**és l'etapa amb l'energia d'activació més alta**)



Diagrama d'energia d'una reacció amb un **mecanisme format per dues etapes**

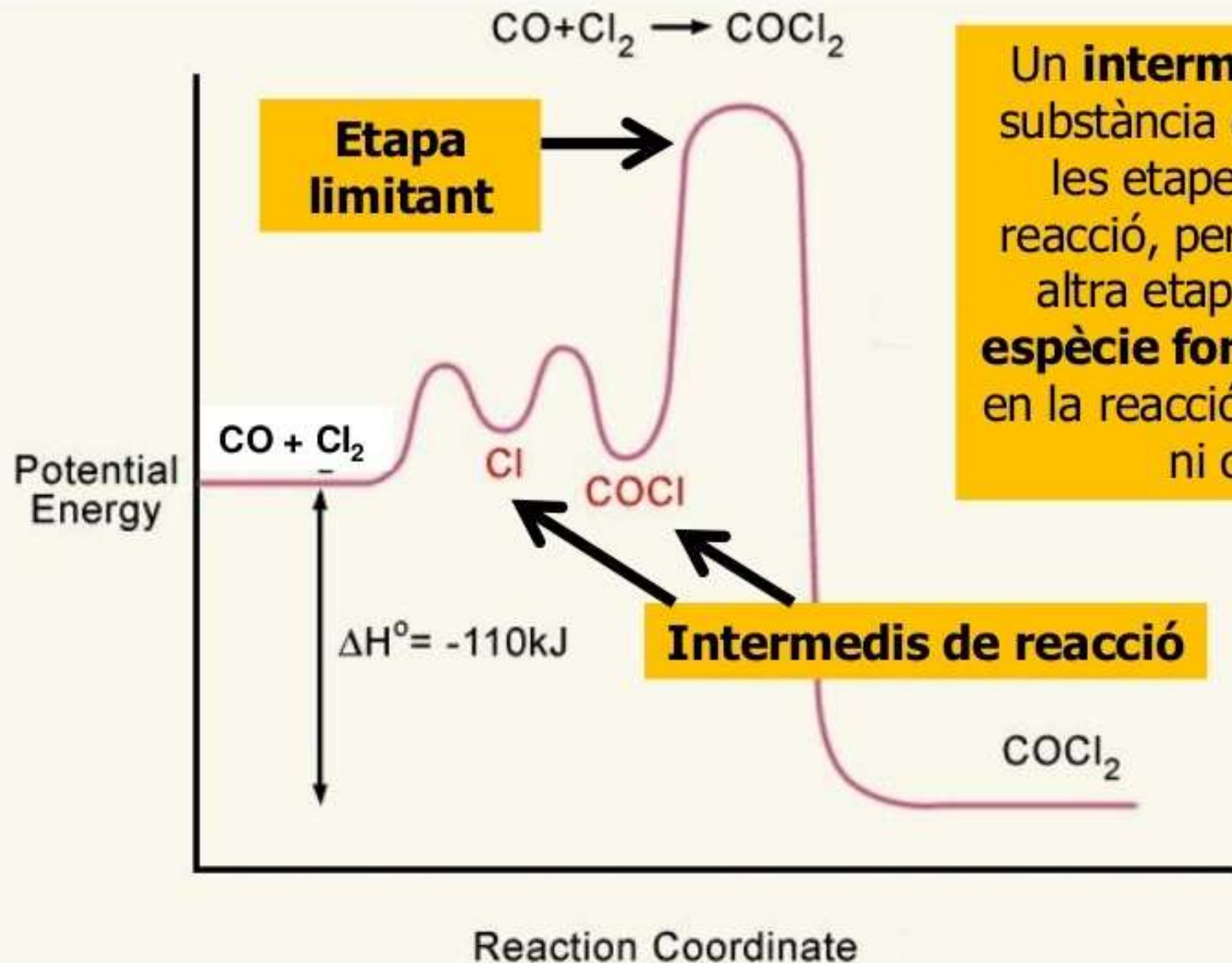
Etapa 1: $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NOH}_2$

Etapa 2: $\text{NOH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

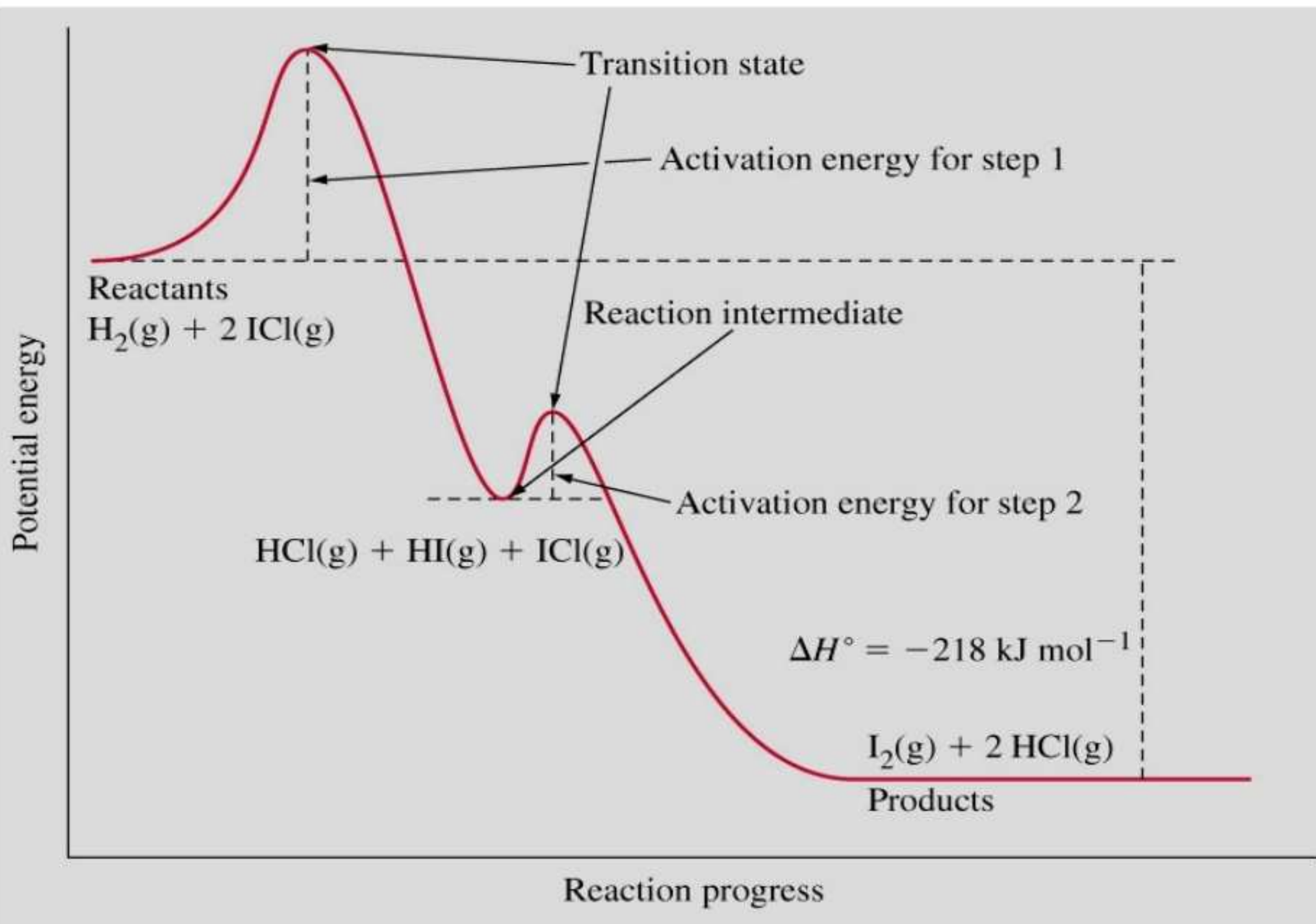


Intermedi de reacció

Diagrama d'energia d'una reacció amb un mecanisme format per **tres etapes** (hi apareixen dos **intermedis de reacció**)



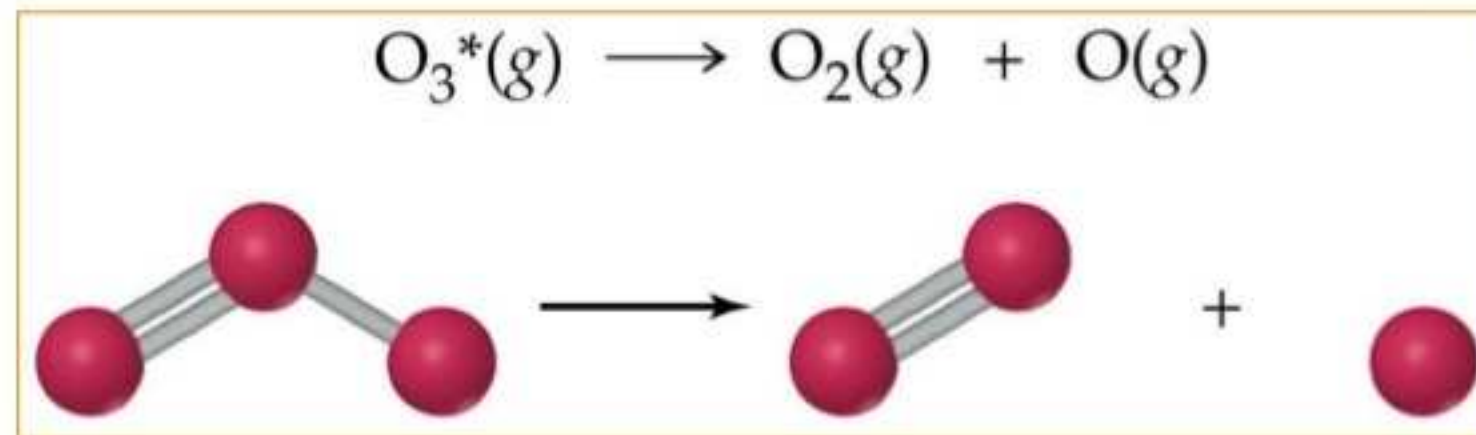
Un **intermedi de reacció** és una substància que es forma en una de les etapes d'un mecanisme de reacció, però que reacciona en una altra etapa, degut a que és una **espècie força reactiva**. No apareix en la reacció global, ni com a reactiu ni com a producte.



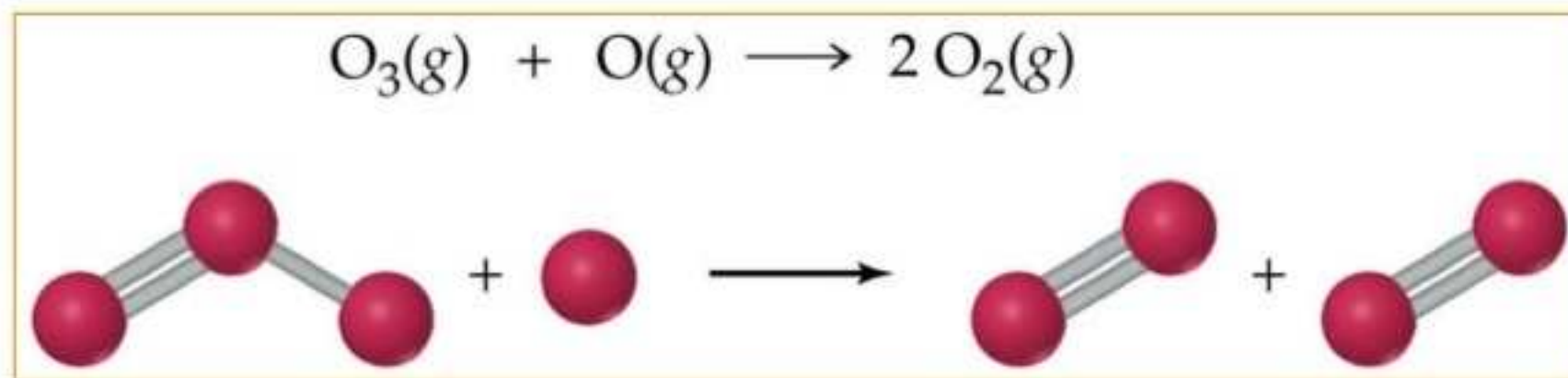
Molecularitat d'una reacció elemental

És el **nombre d'àtoms o molècules** independents que hi intervenen.

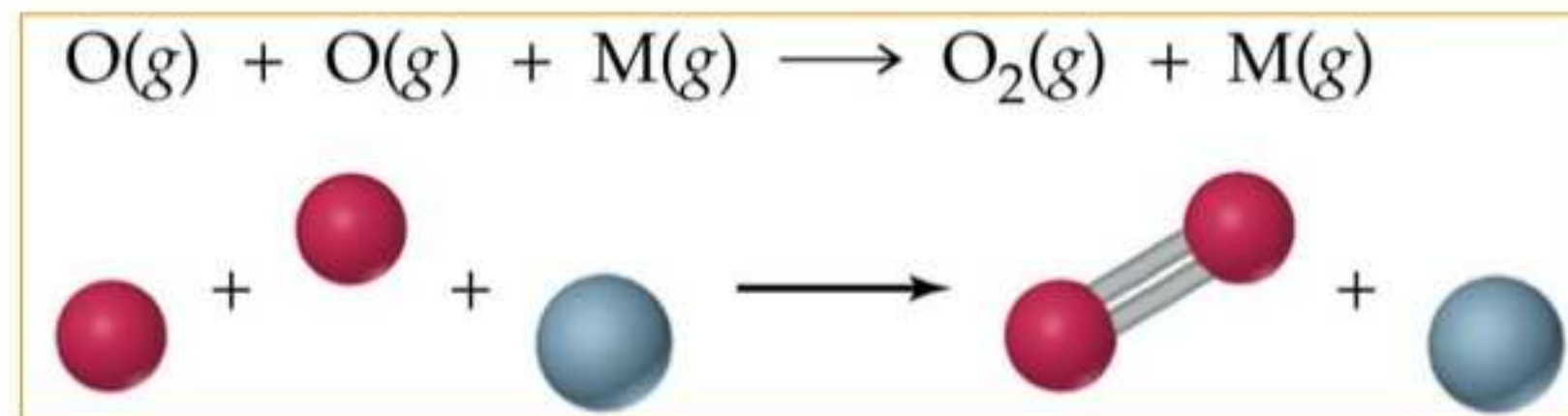
Etapa
unimolecular



Etapa
bimolecular



Etapa
trimolecular



Molecularitat d'una reacció elemental

Bimolecular Reaction

http://www.youtube.com/watch?v=va6l_o3Dato





José Ángel Hernández Santadaría
jherna24@xtec.cat



“**Cinètica química**” de José Ángel Hernández Santadaría està subjecta a una llicència de [Reconeixement-NoComercial 3.0 No adaptada de Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/)