

TEMA 5

CINÈTICA QUÍMICA

5.1 Introducció. Velocitat de reacció

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

- Radioactivitat. Datació amb ^{14}C

- Temps de semireacció

5.5 Dependència de la velocitat amb la temperatura

5.6 Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes

5.7 Catàlisi. Catàlisi enzimàtica

5.1 Introducció. Velocitat de reacció

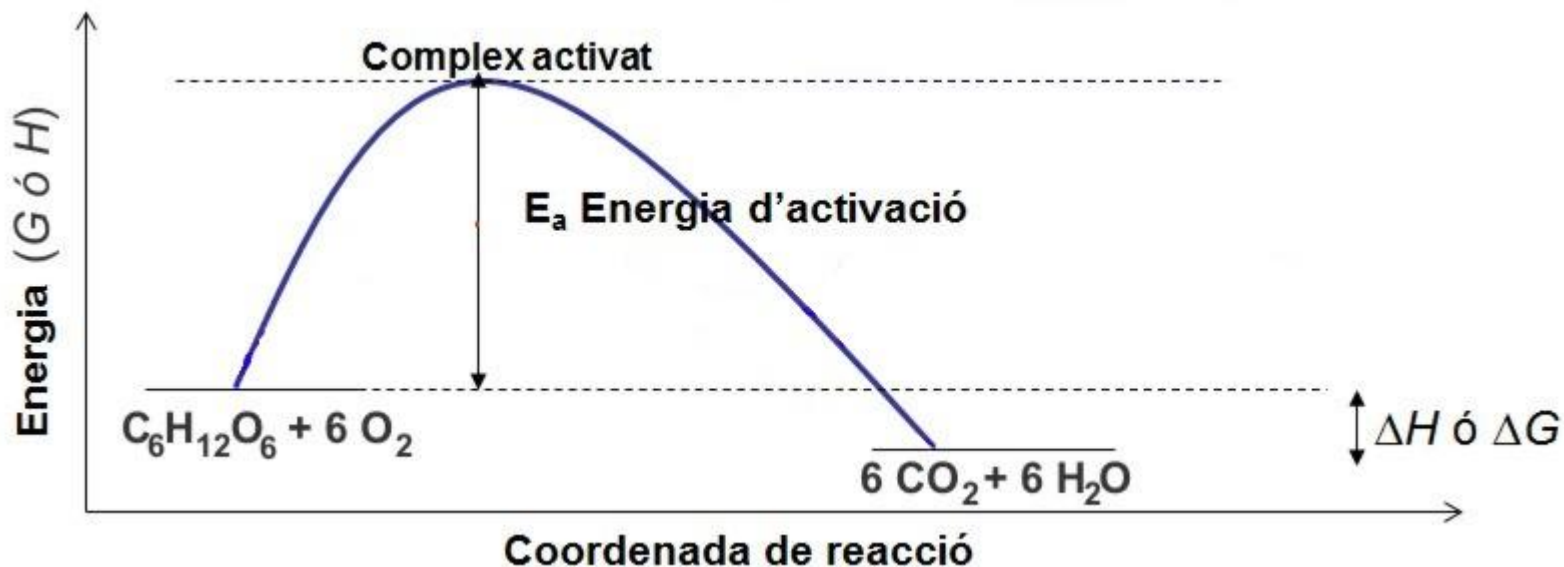
5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\cdot\Delta S^0 \quad \Delta H^0 = -2808 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \Delta S^0 = 259 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

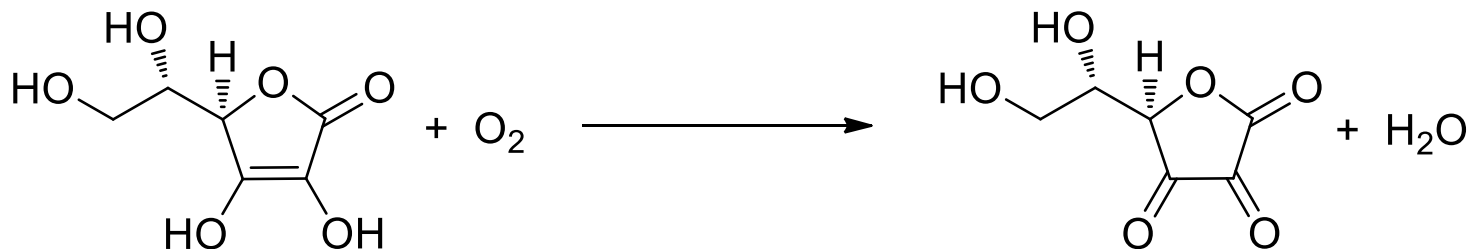
Cinètica Química



5.1 Introducció. Velocitat de reacció

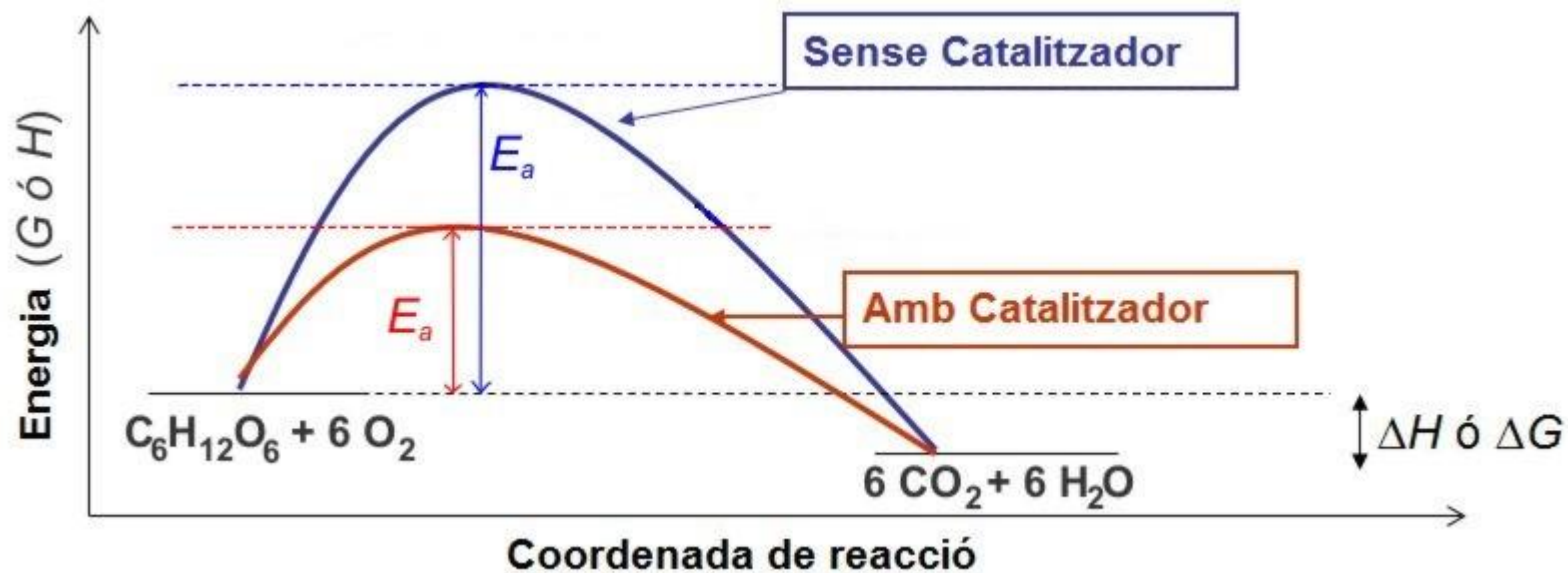
5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció



àcid *L*-ascòrbic (vitamina C)

(*R*)-3,4-dihidroxi-5-((*S*)-1,2-dihidroxietil)furan-2(5H)-ona

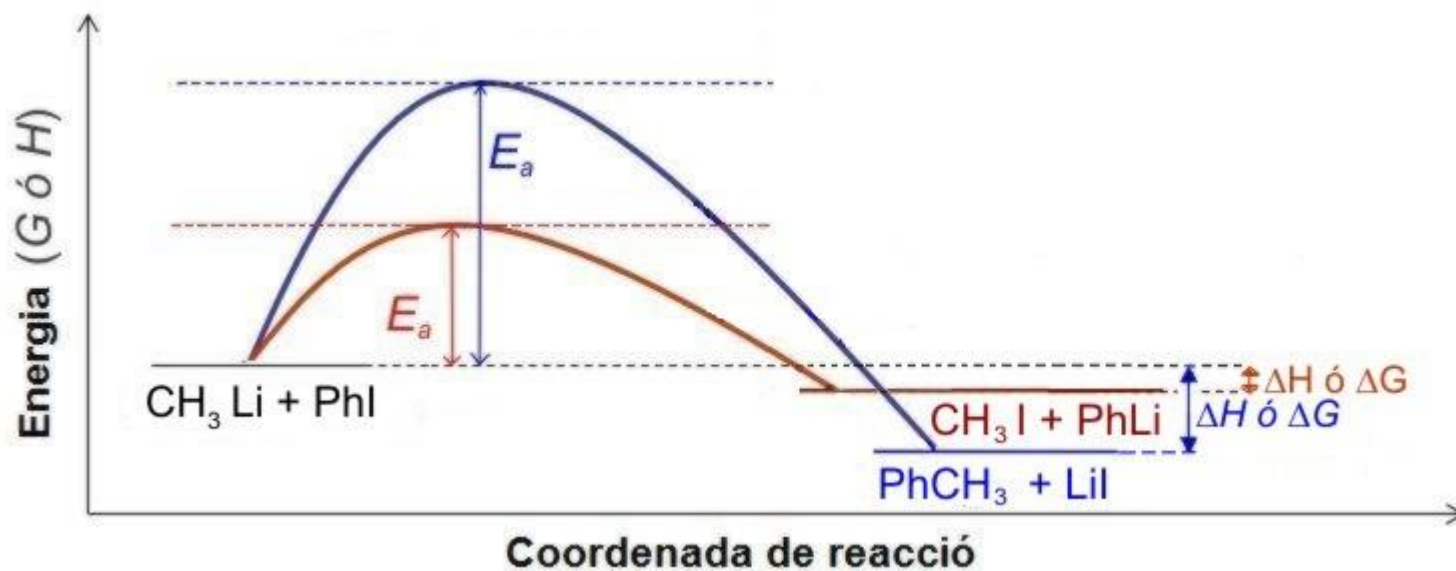
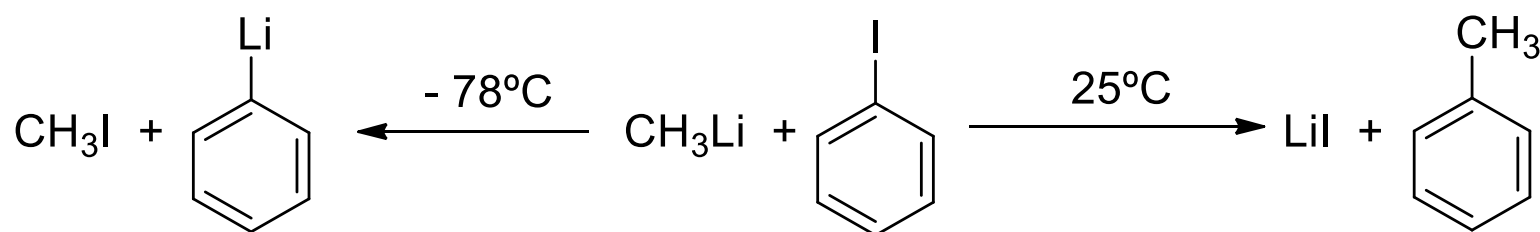


5.1 Introducció. Velocitat de reacció

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

Selectivitat



5.1 Introducció. **Velocitat de reacció**

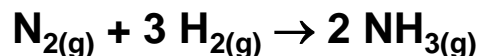
5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

Velocitat de reacció

Variació de la concentració de reactius i productes per unitat de temps.

Exemple



Suposem que en 10s la concentració de NH_3 ha augmentat en 2M:

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \cong \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{2M}{10s} = 0.2 \text{ Ms}^{-1}$$

$$v_{\text{N}_2} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \cong \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{-1M}{10s} = -0.1 \text{ Ms}^{-1}$$

$$v_{\text{H}_2} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \cong \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{-3M}{10s} = -0.3 \text{ Ms}^{-1}$$

5.1 Introducció. **Velocitat de reacció**

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

Velocitat de reacció

Obtenim un resultat únic si dividim les velocitats específiques de cada component pel coeficient estequiomètric adequat:

De l'exemple anterior: $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(g)}$

$$\frac{V_{\text{NH}_3}}{2} = 0.1 \text{ Ms}^{-1} \quad \frac{V_{\text{N}_2}}{-1} = 0.1 \text{ Ms}^{-1} \quad \frac{V_{\text{H}_2}}{-3} = 0.1 \text{ Ms}^{-1}$$

En general, per a una reacció $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ escrivim:

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

Unitats: Concentració temps⁻¹ (M s⁻¹, M min⁻¹, g ml⁻¹ s⁻¹, ...)

Reaccions Invertibles / No invertibles

5.1 Introducció. **Velocitat de reacció**

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

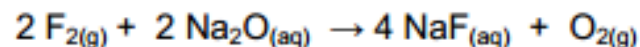
Pregunta 4 examen del 21/6/2012

Prova de recuperació de Química.

21/6/2012

NOM i COGNOMS GG GM DNI

4) (10 punts) En unes determinades condicions, per a la reacció:



el F_2 desapareix a una velocitat de 10^{-3} M s^{-1} . Contesteu de manera breu i raonada a les qüestions que segueixen:

- a) Quina és la velocitat de la reacció?
- b) Quina és la velocitat de desaparició de Na_2O ?
- c) Quina és la velocitat d'aparició de NaF ?
- d) Quina és la velocitat d'aparició de O_2 ?

Considereu que la reacció es de primer ordre respecte al F_2 i de primer ordre respecte al Na_2O .

- e) Quin és l'ordre total de la reacció?
- f) Quines seran les unitats de la constant de velocitat en el Sistema Internacional?

5.1 Introducció. Velocitat de reacció

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció



- a) Quina és la velocitat de la reacció?
- b) Quina és la velocitat de desaparició de Na_2O ?
- c) Quina és la velocitat d'aparició de NaF ?
- d) Quina és la velocitat d'aparició de O_2 ?

$$v_{\text{F}_2} = \frac{d[\text{F}_2]}{dt} = -10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

$$\text{a) } v_r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{F}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot (-10^{-3} \text{ M s}^{-1}) = +0.5 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

$$\text{b) } \frac{d[\text{Na}_2\text{O}]}{dt} = -2 v_r = -2 \cdot 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1} = -10^{-3} \text{ M s}^{-1}.$$

És a dir, el Na_2O desapareix a un ritme de 10^{-3} M s^{-1} .

$$\text{c) } \frac{d[\text{NaF}]}{dt} = 4 v_r = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M s}^{-1}.$$

$$\text{d) } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_r = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}.$$

5.1 Introducció. Velocitat de reacció

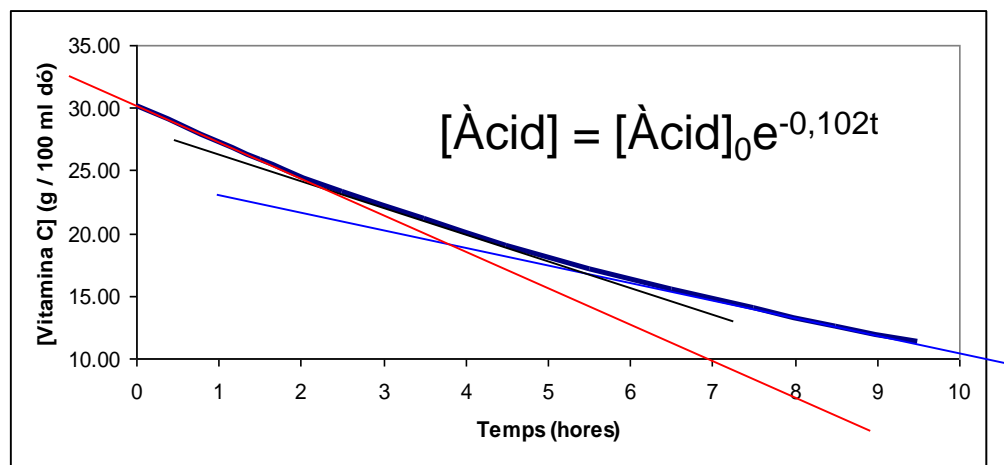
5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

Reacció d'oxidació de la Vitamina C o Àcid ascòrbic per l'O₂ de l'aire

[Àc. Ascòrbic] (g / 100 ml de dissolució)	temps (hores)	V _{reacció} (g ml ⁻¹ hores ⁻¹)
30.20	0	
		2.9
25.85	1.5	2.5
23.35	2.5	2.25
21.10	3.5	2.1
19.00	4.5	1.85
17.15	5.5	1.65
15.50	6.5	1.5
14.00	7.5	1.4
12.60	8.5	1.2
11.40	9.5	

- Velocitat de reacció va decreixent amb el temps.
- La velocitat de reacció és el pendent de la funció següent:



$$v_{\text{reacció}} = 0.102 \times [\text{Àc.asc}]_0 e^{-0.102t} \quad t(\text{hores})$$

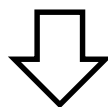
$$v_{\text{reacció}} = -\frac{d[\text{Àcid}]}{dt}$$

5.1 Introducció. Velocitat de reacció

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

Velocitat de reacció va decreixent amb el temps

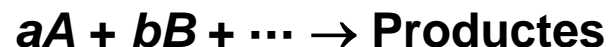


Velocitat de reacció depèn de la concentració dels reactius



Pur (40M) – Explosió molt ràpida

Comercial (1M) – Dissolució estable varis mesos



$$v_{\text{reacció}} = k [A]^m [B]^n \dots$$

[A], [B] concentracions (molaritat) de reactius.

***k* Constant de velocitat**

Depèn de $\left\{ \begin{array}{l} \text{Reacció i les seves condicions.} \\ \text{Temperatura.} \\ \text{Catalitzador.} \end{array} \right.$

***m*, *n* Ordres de reacció respecte el reactius A i B, respectivament.**

En general són coeficients positius i enters, però poden ser negatius o fraccionaris.
Són valors empírics. No han de coincidir amb els coeficients estequiomètrics.

5.1 Introducció. Velocitat de reacció

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

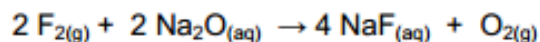
Pregunta 4 examen del 21/6/2012

Prova de recuperació de Química.

21/6/2012

NOM i COGNOMS GG GM DNI

4) (10 punts) En unes determinades condicions, per a la reacció:



el F_2 desapareix a una velocitat de 10^{-3} M s^{-1} . Contesteu de manera breu i raonada a les qüestions que segueixen:

- a) Quina és la velocitat de la reacció?
- b) Quina és la velocitat de desaparició de Na_2O ?
- c) Quina és la velocitat d'aparició de NaF ?
- d) Quina és la velocitat d'aparició de O_2 ?

Considereu que la reacció es de primer ordre respecte al F_2 i de primer ordre respecte al Na_2O .

- e) Quin és l'ordre total de la reacció?
- f) Quines seran les unitats de la constant de velocitat en el Sistema Internacional?

e) En aquest cas ens diuen que $v_r = k [\text{F}_2]^1 [\text{Na}_2\text{O}]^1$. Per tant: $n=1$ i $m=1$

Ordre total de reacció $1+1=2$

f) Les unitats depenen de l'ordre total de la reacció:

$$v_r = k [\text{F}_2]^1 [\text{Na}_2\text{O}]^1 \rightarrow \text{M s}^{-1} = [k] \cdot \text{M} \cdot \text{M} \rightarrow [k] = \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Mètode de les velocitats inicials



$$v_{\text{reacció}} = k [\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

Experiment	[HgCl ₂] (M)	[C ₂ O ₄ ²⁻] (M)	Velocitat inicial (M min ⁻¹)
1	0.105	0.15	1.8 · 10 ⁻⁵
2	0.105	0.30	7.1 · 10 ⁻⁵
3	0.052	0.30	3.5 · 10 ⁻⁵

$$v_1 = k [\text{HgCl}_2]_1^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n \quad v_2 = k [\text{HgCl}_2]_2^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = k [\text{HgCl}_2]_1^m (2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1)^n = 2^n v_1$$

$$7.1 \times 10^{-5} = 2^n 1.8 \times 10^{-5} \quad , \quad 2^n \cong 4 \quad \longrightarrow \quad \boxed{n=2}$$

$$\begin{aligned} v_3 &= k [\text{HgCl}_2]_3^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n = k (1/2 [\text{HgCl}_2]_1)^m (2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1)^n = (1/2)^m 2^n v_1 \\ \text{o} \quad v_3 &= k [\text{HgCl}_2]_3^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3^n = k (1/2 [\text{HgCl}_2]_2)^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n = (1/2)^m v_2 \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \boxed{m=1}$$

$$v_{\text{reacció}} = k [\text{HgCl}_2]^1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 \quad , \quad \text{Ordre total} = 3 \quad , \quad k = 7.62 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Pregunta 7 examen del 22/6/2011

Prova de recuperació de Química.

22/6/2011

NOM i COGNOMS GG GM DNI

7) (5 punts) Per a la reacció $A+B \rightarrow P$ s'han dut a terme tres assajos, en els quals s'han obtingut les dades següents:

	Velocitat inicial (M/s)	Concentració inicial d'A (M)	Concentració inicial de B (M)
Assaig 1	5.0×10^{-6}	0.2	0.1
Assaig 2	7.5×10^{-6}	0.3	0.1
Assaig 3	3.0×10^{-5}	0.3	0.2

Calculeu quins són els ordres de reacció respecte al reactiu A i respecte al reactiu B. Quin és l'ordre de reacció total?

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

Pregunta 7 examen del 22/6/2011

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

	Velocitat inicial (M/s)	Concentració inicial d'A (M)	Concentració inicial de B (M)
Assaig 1	5.0×10^{-6}	0.2	0.1
Assaig 2	7.5×10^{-6}	0.3	0.1
Assaig 3	3.0×10^{-5}	0.3	0.2

$$v_1 = k [A]_1^m [B]_1^n \quad 5,0 \times 10^{-6} = k [0,2]^m [0,1]^n$$

$$v_2 = k [A]_2^m [B]_2^n \quad 7,5 \times 10^{-6} = k [0,3]^m [0,1]^n$$

$$v_3 = k [A]_3^m [B]_3^n \quad 3,0 \times 10^{-5} = k [0,3]^m [0,2]^n$$

$$\text{Si fem } v_1/v_2 \quad \frac{5,0 \times 10^{-6}}{7,5 \times 10^{-6}} = \frac{k [0,2]^m [0,1]^n}{k [0,3]^m [0,1]^n} \quad 0,66 = [0,66]^m \quad \Rightarrow \quad m=1$$

$$\text{Si fem } v_2/v_3 \quad \frac{7,5 \times 10^{-6}}{3,0 \times 10^{-5}} = \frac{k [0,3]^m [0,1]^n}{k [0,3]^m [0,2]^n} \quad 0,25 = [0,5]^n \quad \Rightarrow \quad n=2$$

$$v_{\text{reacció}} = k [A]^1 [B]^2, \quad \text{Ordre total} = 3$$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

	Velocitat inicial (M/s)	Concentració inicial d'A (M)	Concentració inicial de B (M)
Assaig 1	5.0×10^{-6}	0.2	0.1
Assaig 2	7.5×10^{-6}	0.3	0.1
Assaig 3	3.0×10^{-5}	0.3	0.2

$$v_{\text{reac},0} = k[A]_0^m[B]_0^n$$

$$\ln(v_{\text{reac},0}) = \ln k + m \ln[A]_0 + n \ln[B]_0$$

Combinem els assajos 1 i 2:

$$\ln(v_{\text{reac},0,2}) - \ln(v_{\text{reac},0,1}) = m \{ \ln[A]_{0,2} - \ln[A]_{0,1} \}$$

$$m = \frac{\ln\left(\frac{v_{\text{reac},0,2}}{v_{\text{reac},0,1}}\right)}{\ln\left(\frac{[A]_{0,2}}{[A]_{0,1}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{7.5}{5.0}\right)}{\ln\left(\frac{3}{2}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{3}{2}\right)}{\ln\left(\frac{3}{2}\right)} = 1$$

Combinem els assajos 2 i 3:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{v_{\text{reac},0,3}}{v_{\text{reac},0,2}}\right)}{\ln\left(\frac{[B]_{0,3}}{[B]_{0,2}}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{30.0}{7.5}\right)}{\ln(2)} = \frac{\ln(4)}{\ln(2)} = \frac{2\ln(2)}{\ln(2)} = 2$$

És a dir que la reacció és de primer ordre respecte a A i segon ordre respecte a B. Per tant l'ordre total de la reacció és 3.

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Preguntes addicionals:

Quina és la constant de velocitat?

Podem utilitzar qualsevol dels experiments per calcular-la:

$$v = K[A][B]^2$$

$$5 \cdot 10^{-6} = K(0.2)(0.1)^2$$

$$K = 2.5 \cdot 10^{-3} M^{-2} s^{-1}$$

Quina és l'equació de velocitat completa?

$$v = 2.5 \cdot 10^{-3} M^{-2} s^{-1} [A][B]^2$$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)



$$v = k[A]^n$$

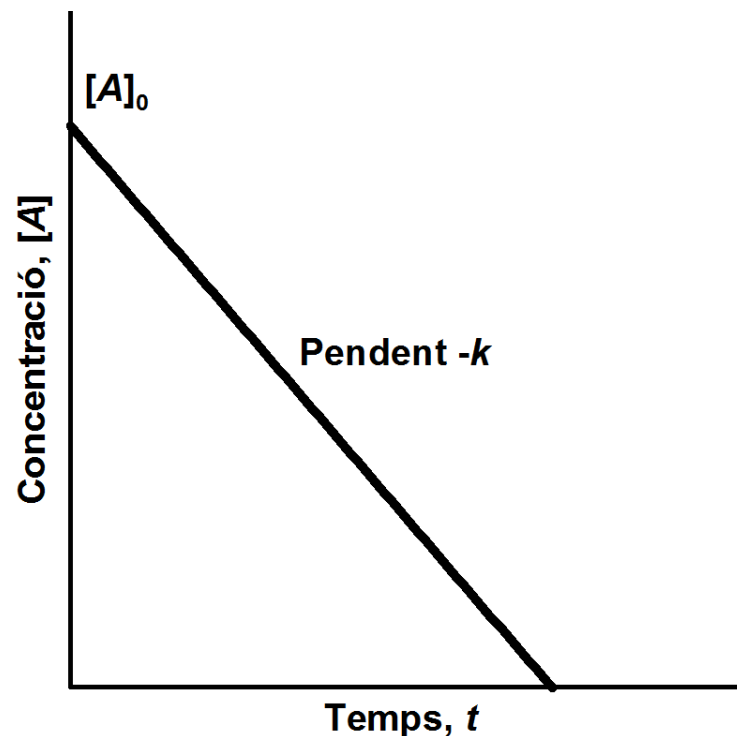
Reaccions d'ordre 0

$$v = k[A]^0 = k \quad v = \frac{-d[A]}{dt} = k$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = - \int_0^t k dt$$

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Equació integrada



Exemples: Algunes reaccions enzimàtiques.

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Reaccions de primer ordre



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

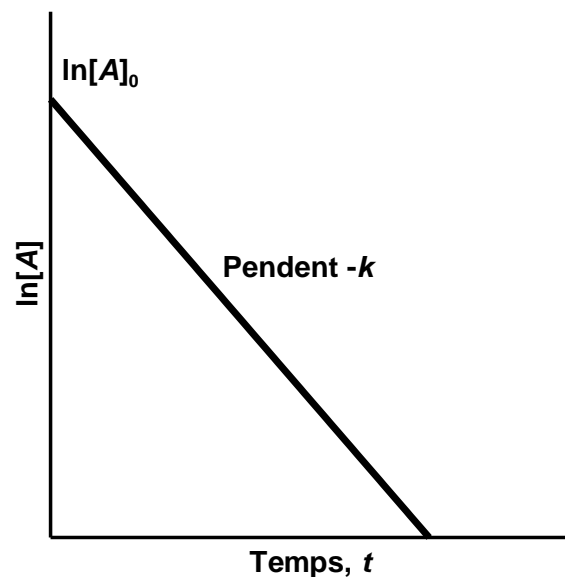
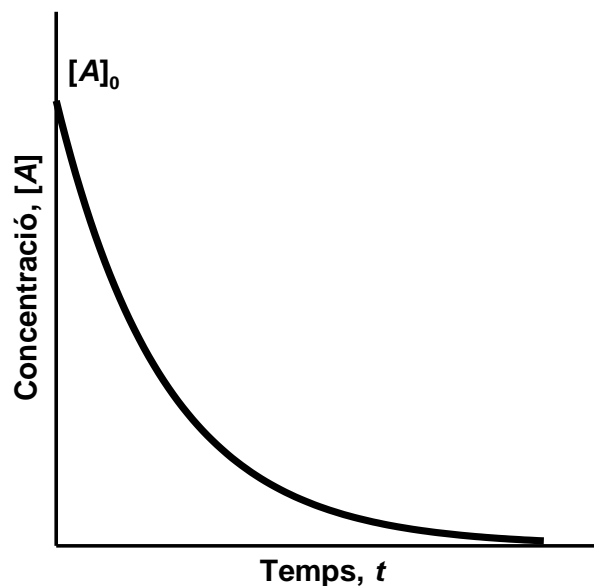
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Equació integrada

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

Equació linealitzada



5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

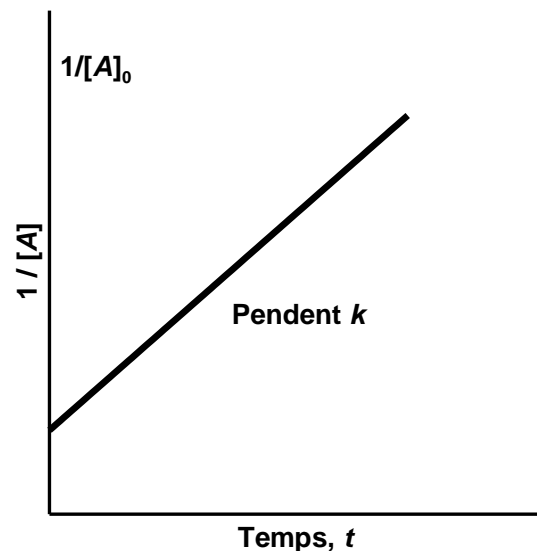
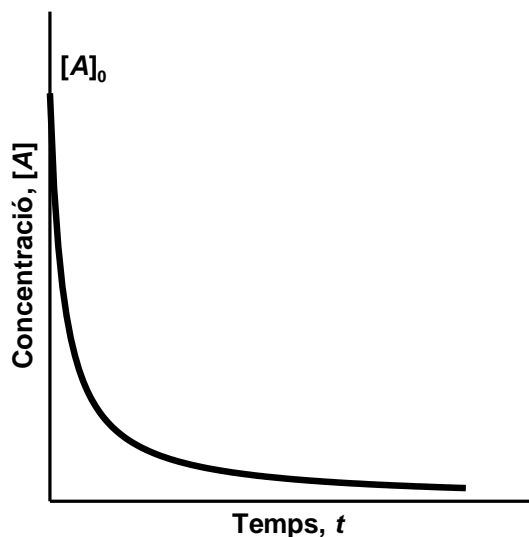
Reaccions de segon ordre



$$v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -kt$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}}$$

Equació integrada



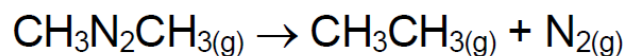
5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Pregunta R-1 examen del 20/2/2013

R-1) (10 punts) A 600 K la descomposició de l'azometà segueix aquesta reacció de primer ordre:



A la taula que segueix es mostra la concentració existent d'azometà en funció del temps.

[Azometà] / M	8.20	5.75	4.00	2.75	1.95
Temps / s	0	1000	2000	3000	4000

A partir d'aquestes dades troba:

- Quina és la constant de velocitat de la reacció a la temperatura esmentada.
- Quina serà la concentració disponible d'azometà al cap de 2 hores d'haver-se iniciat la reacció.

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

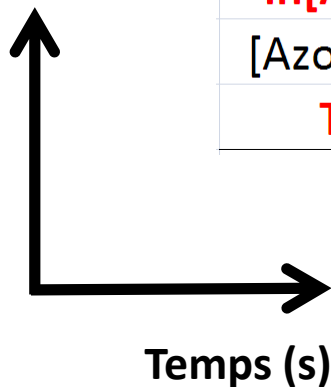
5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Respostes:

Pregunta R-1 examen del 20/2/2013

a) A l'enunciat ja s'informa del fet que la reacció és de 1er ordre. Per tant, cal emprar la fórmula linealitzada del logaritme:

$\ln[\text{Azometà}]$
($\ln M$)



$\ln[\text{Azometà}]$	2.104	1.749	1.386	1.012	0.668
$[\text{Azometà}]/M$	8.20	5.75	4.00	2.75	1.95
Temps / s	0	1000	2000	3000	4000

Resultat de la regressió:

- $R^2=0.99985$.
- Ordenada a l'origen: 2.106
- Pendent $m=-3.61 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

La constant de velocitat és **$k = -m = 3.61 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$** .

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Respostes:

Pregunta R-1 examen del 20/2/2013

b) De l'ordenada a l'origen aïllem la concentració inicial teòrica d'azometà:

$$[\text{Azometà}]_0 = e^{2.106} \text{ M} = 8.215 \text{ M}$$

L'equació completa és (temps en segons)

$$[\text{Azometà}]_t = [\text{Azometà}]_0 e^{-kt}$$

$$[\text{Azometà}]_t = 8.215 \text{ M} e^{-0.000361 t(\text{s})}$$

d'on

$$[\text{Azometà}]_{2\text{h}=7200\text{s}} = 0.61 \text{ M}$$

Cal passar el temps de 2h a segons!

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Pregunta 5 examen del 16/6/2010

5. Per a la reacció de descomposició $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ s'han obtingut els resultats següents:

t (hores)	$[\text{SO}_2\text{Cl}_2]$ (M)
0	0.2500
10	0.1437
20	0.0826
30	0.0474
40	0.0273
50	0.0157
60	0.0090
70	0.0052
80	0.0030
90	0.0017

- (a) Calculeu l'ordre de reacció.
- (b) Calculeu la constant de velocitat.

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

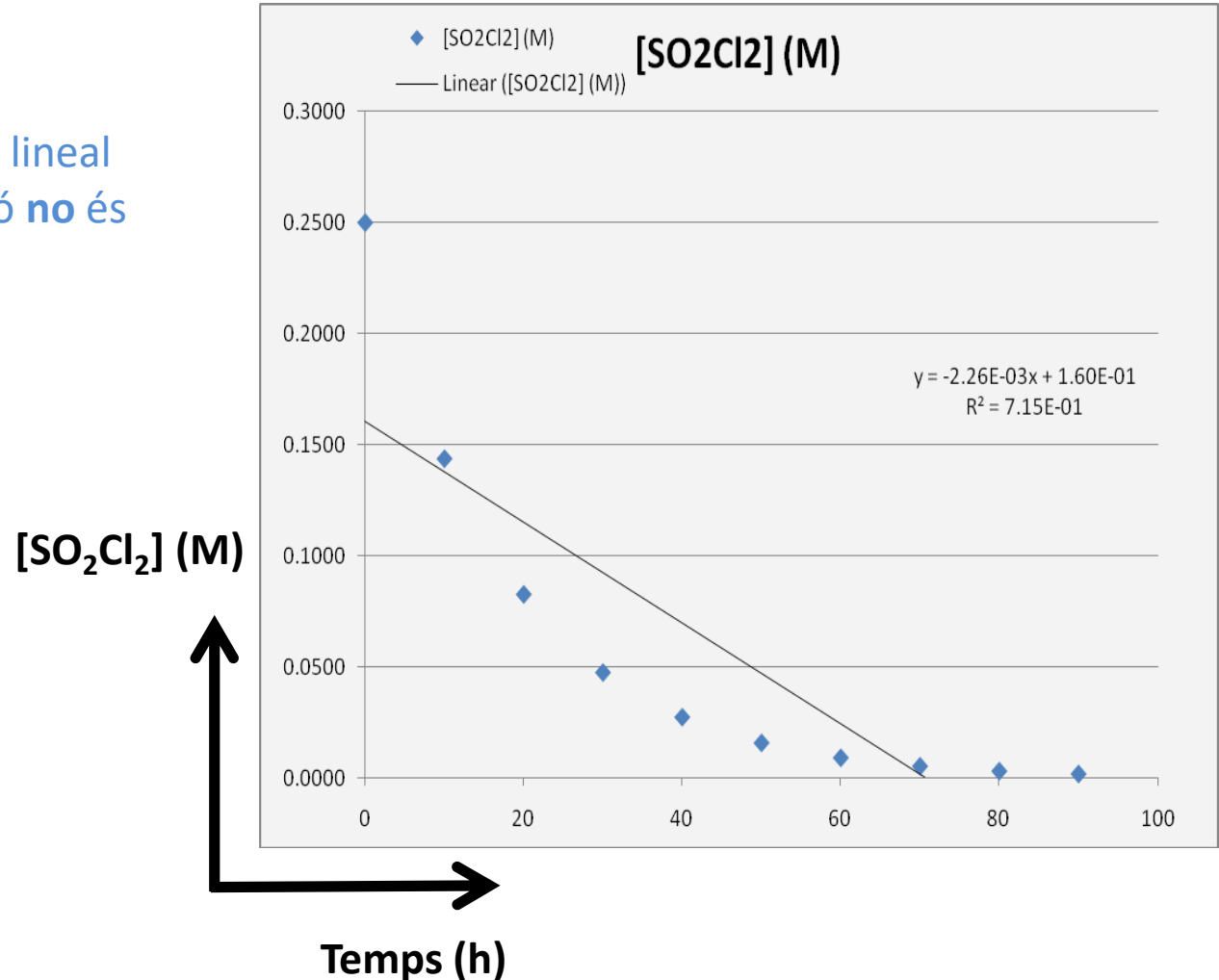
5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Pregunta 5 examen del 16/6/2010

Resposta:

La gràfica i la regressió lineal indiquen que la reacció **no** és d'ordre zero ($R^2=0.7$).



5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

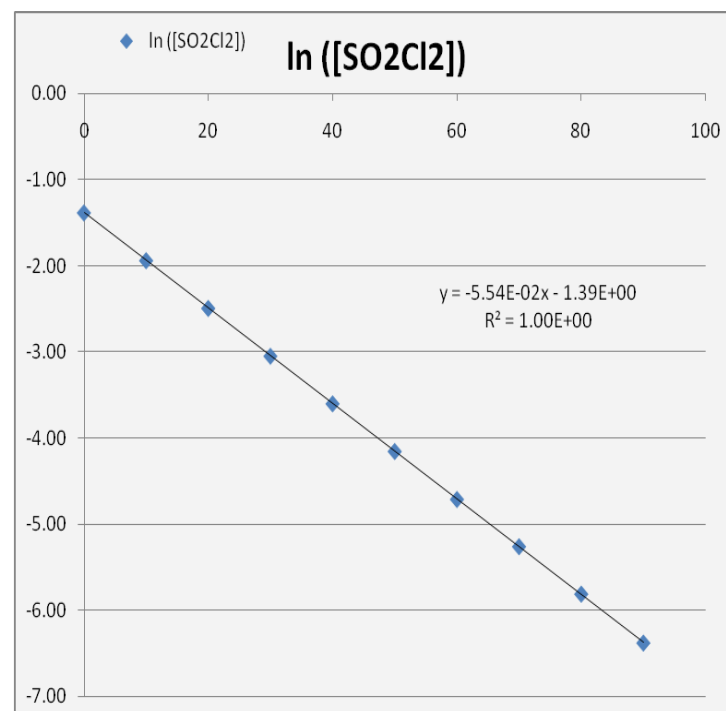
5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Pregunta 5 examen del 16/6/2010

Resposta: En canvi, la gràfica i la regressió lineal indiquen que la reacció **possiblement** és d'ordre u ($R^2=1.0$).

t (hores)	<u>ln ([SO₂Cl₂])</u>
0	-1.39
10	-1.94
20	-2.49
30	-3.05
40	-3.60
50	-4.15
60	-4.71
70	-5.26
80	-5.81
90	-6.38

ln [SO₂Cl₂]
(lnM)



Temps (h)

Del pendent obtenim que la constant de velocitat és $k = 0.0554 \text{ h}^{-1} = 1.54 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Pregunta R-1 examen del 28/3/2011

Segona prova parcial de Química.

28/3/2011

NOM Grup..... DNI.....

PART RECUPERABLE

R-1) (5 punts) Les següents dades corresponen a la reacció de descomposició del iodur d'hidrogen en iode i Hidrogen molecular. Per tal d'anar seguint la reacció es va mesurar la quantitat de iodur d'hidrogen que quedava a mesura que passava el temps.

Temps / h	0	2	4	6
[HI] / M	1,00	0,50	0,33	0,25

a) Utilitzant el mètode de les regressions lineals, troba l'ordre de reacció.

b) Calcula la constant de velocitat.

c) ¿Quin es el temps de vida mitja de la reacció en el moment en que han transcorregut 2 hores des de l'inici de la mateixa?

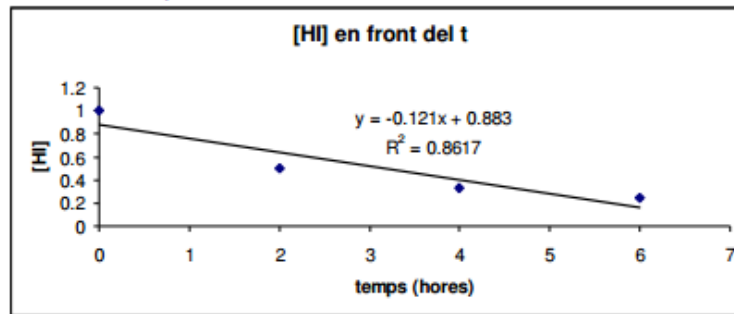
Ordre	Equació integrada
0	$[A] = [A]_0 - kt$
1	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
2	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.1 Mètode de les velocitats inicials

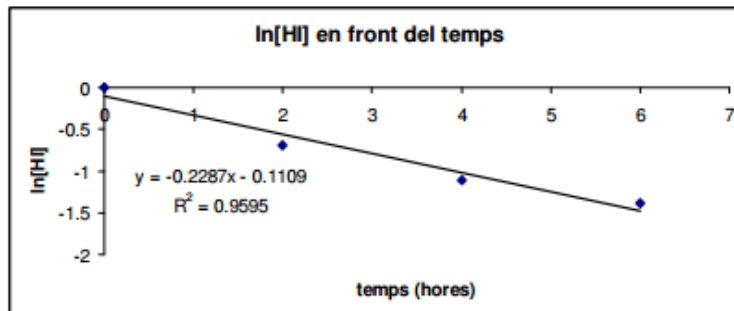
5.4.2 Mètode d'integració (reaccions d'ordre 0, 1 i 2)

Ordre 0:



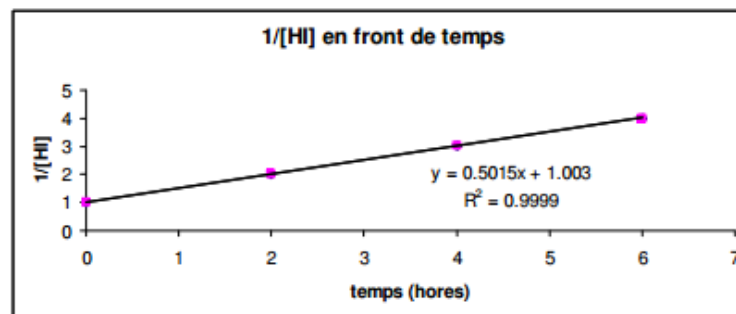
$$R^2 = 0.8617$$

Ordre 1:



$$R^2 = 0.9595$$

Ordre 2:



$$R^2 = 0.9999$$

Possiblement es tracta d'una reacció de 2n ordre amb valor de

$$k = 0.5015 \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.5 Temps de vida mitjana o de semireacció

El temps de vida mitja d'una reacció és el temps necessari per consumir-se la meitat del reactiu, és a dir, el temps necessari perquè la concentració de reactiu es redueixi a la meitat. El concepte s'aplica especialment a les reaccions de primer ordre:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad , \quad \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad , \quad \ln\left(\frac{[A]_0/2}{[A]_0}\right) = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

Per a una reacció de primer ordre, $t_{1/2}$ és constant i no depèn de la concentració inicial.

Exemple H_2O_2 : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 949 \text{ segons}$

Exemple Vitamina C: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{0.102 \text{ h}^{-1}} = 6.8 \text{ hores}$

Exemple descomposició ^{14}C : $t_{1/2} = 5730 \text{ anys}$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.5 Temps de vida mitjana o de semireacció

Exemples de temps de semivida

Uranio-235	$7,038 \cdot 10^8$ años	Uranio-238	$4,468 \cdot 10^9$ años	Potasio-40	$1,28 \cdot 10^9$ años
Rubidio-87	$4,88 \cdot 10^{10}$ años	Calcio-41	$1,03 \cdot 10^5$ años	Carbono-14	5760 años
Radio-226	1620 años	Cesio-137	30,07 años	Bismuto-207	31,55 años
Estroncio-90	28,90 años	Cobalto-60	5,271 años	Cadmio-109	462,6 días
Yodo-131	8,02 días	Radón-222	3,82 días	Oxígeno-15	122 segundos

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.5 Temps de vida mitjana o de semireacció

El concepte de temps de vida mitja s'aplica especialment a les reaccions de primer ordre perquè **el temps de vida mitja d'una reacció de primer ordre sempre és constant.**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad n = 1$$

Per a **altres ordres** de reacció:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad n \neq 1$$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.5 Temps de vida mitjana o de semireacció

Pregunta R-1 examen del 28/3/2011

Segona prova parcial de Química.

28/3/2011

NOM Grup..... DNI.....

PART RECUPERABLE

R-1) (5 punts) Les següents dades corresponen a la reacció de descomposició del iodur d'hidrogen en iode i Hidrogen molecular. Per tal d'anar seguint la reacció es va mesurar la quantitat de iodur d'hidrogen que quedava a mesura que passava el temps.

Temps / h	0	2	4	6
[HI] / M	1,00	0,50	0,33	0,25


- a) Utilitzant el mètode de les regressions lineals, troba l'ordre de reacció.
b) Calcula la constant de velocitat.

c) ¿Quin és el temps de vida mitja de la reacció en el moment en què han transcorregut 2 hores des de l'inici de la mateixa?

Ordre	Equació integrada
0	$[A] = [A]_0 - kt$
1	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
2	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.5 Temps de vida mitjana o de semireacció



Temps / h	0	2	4	6
[HI] / M	1,00	0,50	0,33	0,25

(c) La concentració en el temps de 2 hores és 0.5 M. Cal esbrinar a quin temps ens trobem quan passem a tenir-ne la seva meitat (0.25 M): en el temps de 6 hores. Per tant, el temps de vida mitjana en aquell moment era de $6-2=4$ hores. Dit d'una altra manera: quan ens trobem en el temps 2 h, cal que transcorrin 4 hores per tal que la concentració de HI es redueixi fins a la seva meitat.

Matemàticament

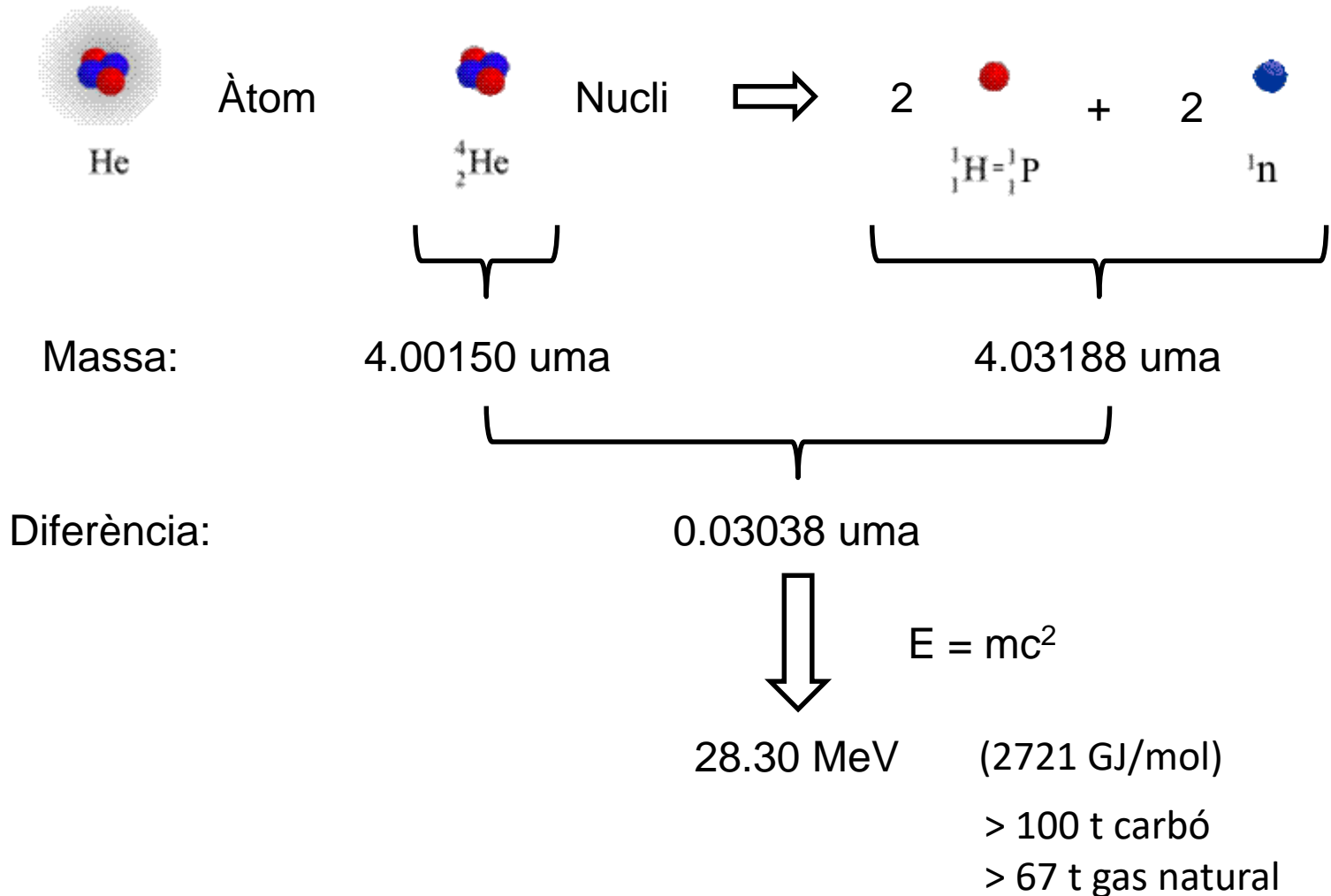
Recordem que en aquest cas: $n=2$, $[A]_0=0.5 \text{ M}$ i $k=0.5015 \text{ M}^{-1}\text{h}^{-1}$:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad n \neq 1$$

$$t_{1/2} = \frac{2^1 - 1}{0.5015 \text{ M}^{-1} \text{ h}^{-1} 0.50 \text{ M}} = 4 \text{ h}$$

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.3. Química nuclear. Radioactivitat

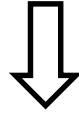


Energia de formació (estabilització) del nucli

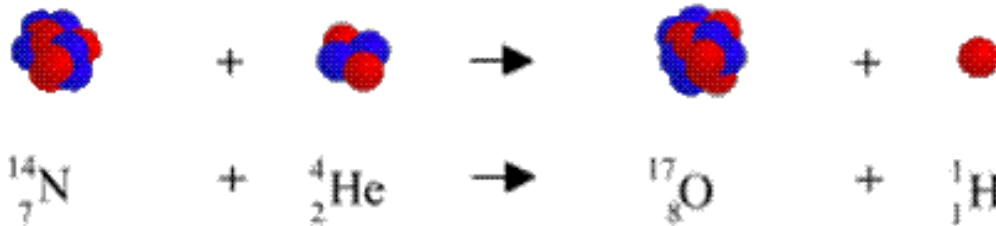
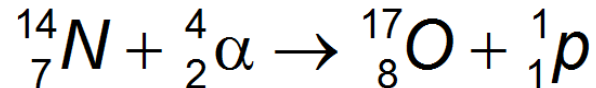
5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.3. Química nuclear. Radioactivitat

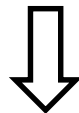
Si el nucli és estable, s'ha de donar energia per modificar-lo



Bombardeig amb partícules subatòmiques



Dos tipus de situacions segons el nou nucli obtingut

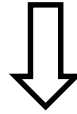


- El nou nucli és inestable i evoluciona trencant-se (reaccions de fissió)
- El nou nucli és estable (reaccions de fusió)

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

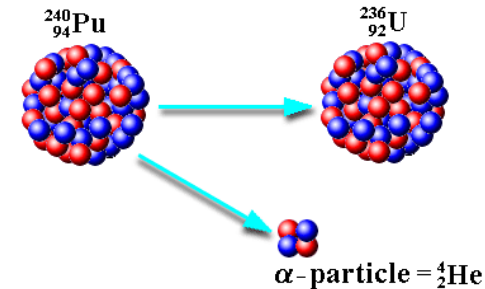
5.4.2.3. Química nuclear. Radioactivitat

Si el nucli no és estable, descompon



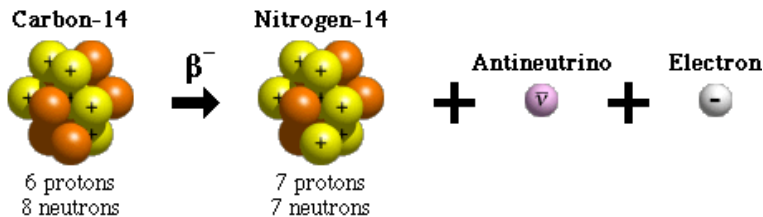
Emissió espontània de partícules: Radioactivitat

- Emissió α : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\alpha$



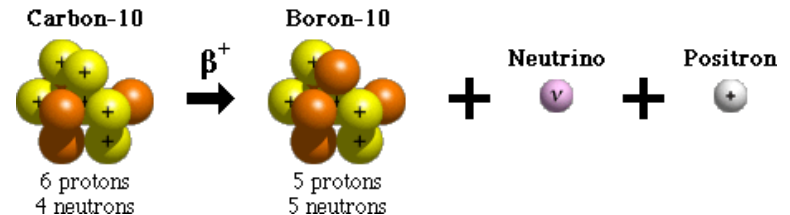
- Emissió β^- : ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + e^-$

Beta-minus Decay

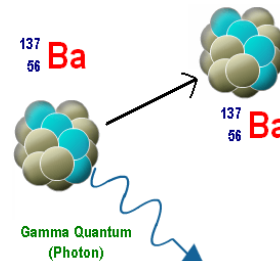


${}^{23}_{12}\text{Mg} \rightarrow {}^{23}_{11}\text{Na} + e^+$

Beta-plus Decay



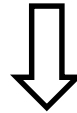
- Emissió γ : ${}^{60}\text{Ni}^* \rightarrow {}^{60}\text{Ni} + \gamma$



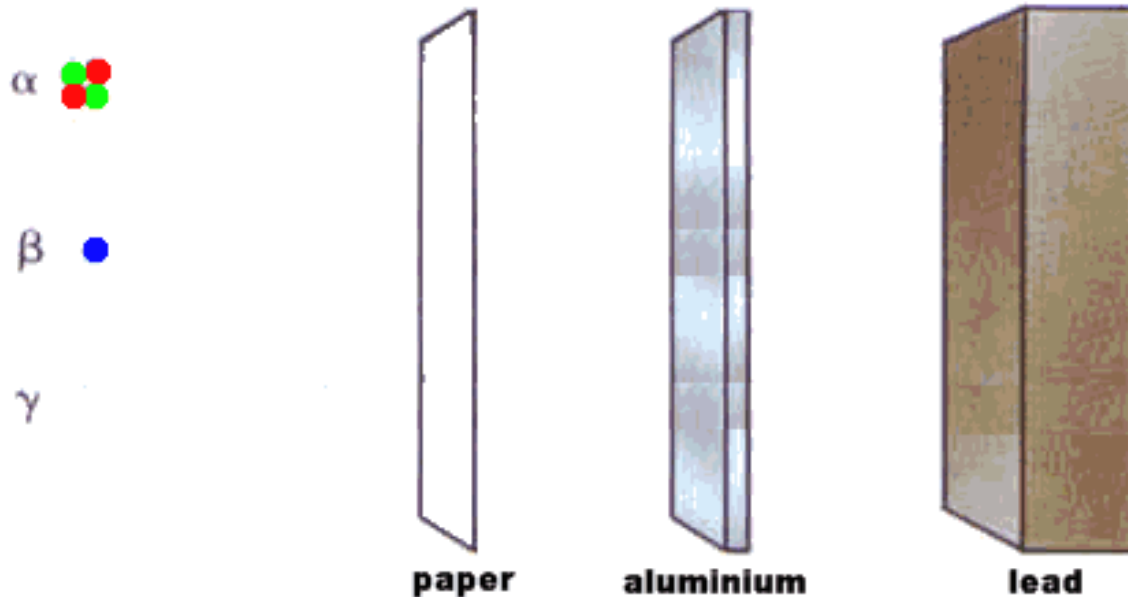
5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.3. Química nuclear. Radioactivitat

Perillositat de les radiacions



Depèn del tipus de partícules irradiades



5.4 Determinació de l'ordre de reacció

5.4.2.4. Temps de vida mitjana radioactiva. Datació amb ^{14}C

Els processos d'emissió radioactiva segueixen la següent llei de distribució estadística

$$dN = - \lambda N dt$$

N = nombre d'àtoms radioactius

λ = constant de desintegració (tant per u d'àtoms desintegrats per unitat de temps)

Integrant: $N = N_0 e^{-\lambda t} \iff [A] = [A]_0 e^{-kt} \implies \lambda = k$

Unitats de k en una reacció de primer ordre: $\text{temps}^{-1} \implies 1/k = 1/\lambda = \tau$ unitats: temps

τ : temps de vida mitjana radioactiva



Temps que, de mitjana, un àtom passa sense emetre radiació (sense desintegrar-se)

$t_{1/2}$: Període de semidesintegració o temps de semivida

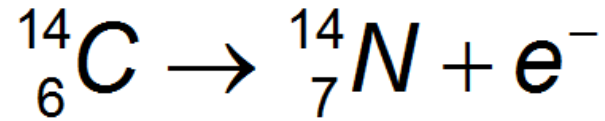


$$t_{1/2} = (\ln 2) / k = (\ln 2) / \lambda = 0.6931 \tau$$

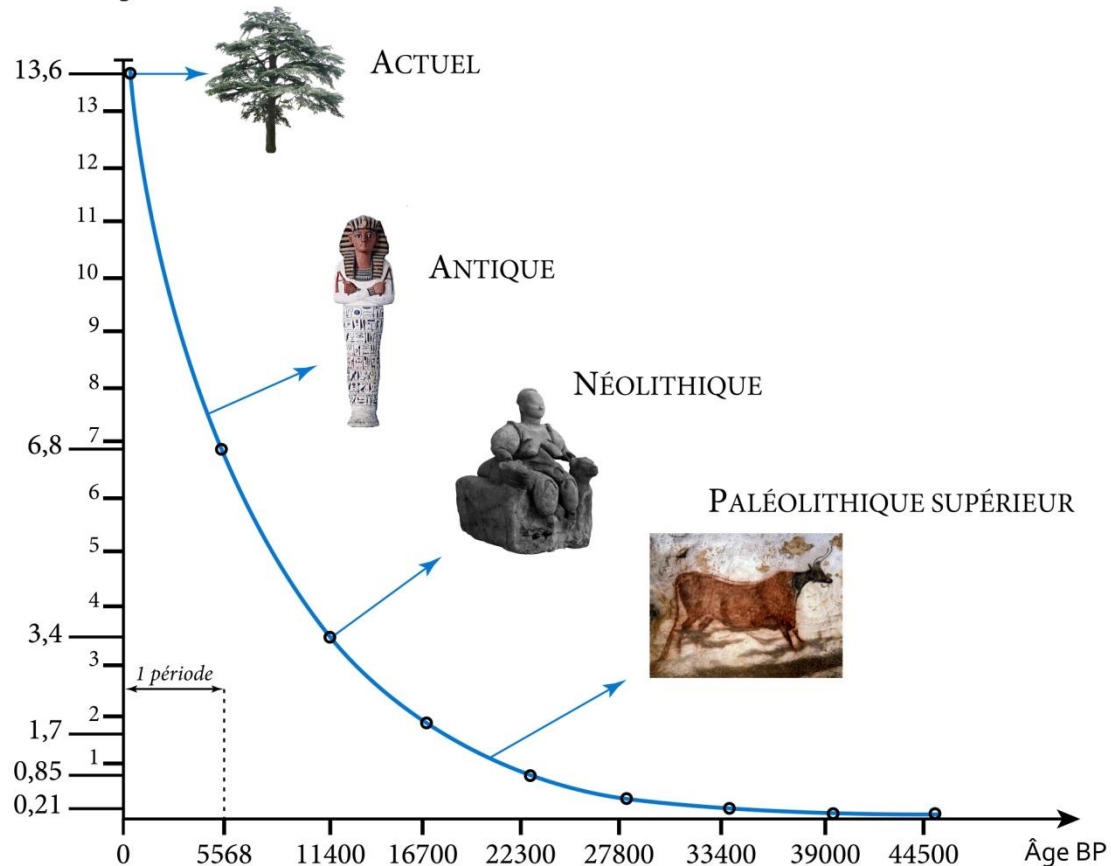
5.4 Déterminació de l'ordre de reacció

5.4.2.4. Datació amb ^{14}C

Datació amb ^{14}C : Desintegració beta
Temps de semivida: ~5730 anys



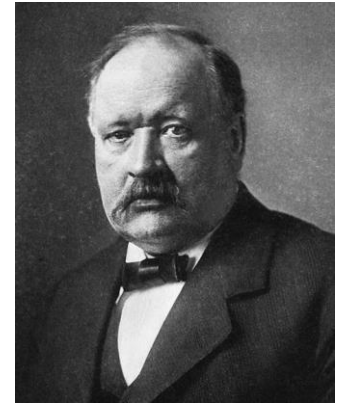
Nombre de désintégration
par min. et g. de carbone



5.5 Dependència de la velocitat amb la temperatura

Experimentalment s'ha vist que les reaccions són més ràpides quan més alta és la temperatura. El 1889, Arrhenius va demostrar que les constants de velocitat seguien aquesta expressió:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equació d'Arrhenius}$$



Svante Arrhenius

A: factor preexponencial o factor de freqüència (constant amb les unitats de k)

E_a : energia d'activació (unitats d'energia)

T : temperatura (Kelvin)

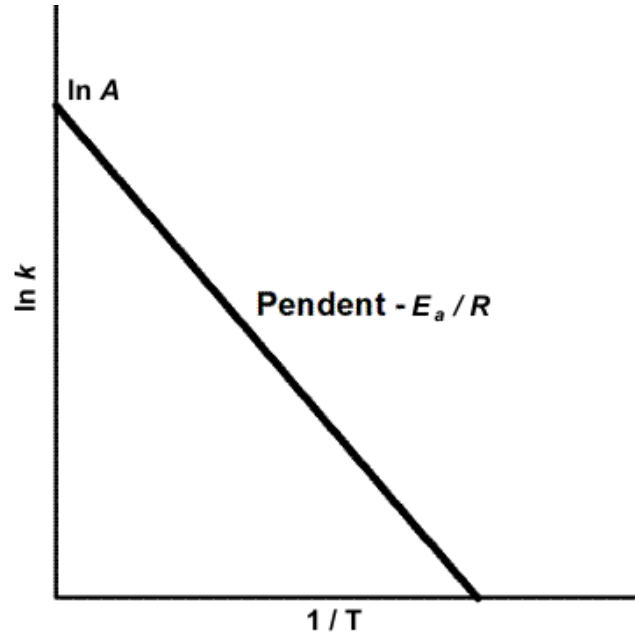
R : constant universal dels gasos ideals

$$\text{Equació d'Arrhenius linealitzada} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

5.5 Dependència de la velocitat amb la temperatura

Equació d'Arrhenius linealitzada

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$



A partir d'aquesta expressió podem trobar-ne una altra que ens relacioni dues constants de velocitat a dues temperatures diferents.

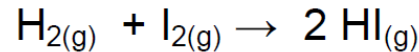
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Equació d'Arrhenius integrada

5.5 Dependència de la velocitat amb la temperatura

Pregunta 4 de l'examen del 20/6/2013

4) (10 punts) Per a la reacció:



les constants de velocitat a 326 °C i a 410 °C són, respectivament, $5.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ i $2.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

- Calculeu l'energia d'activació.
- Assumint que l'equació d'Arrhenius és vàlida per a totes les temperatures, per a quina temperatura la constant de velocitat és màxima? Calculeu la constant de velocitat a aquesta temperatura.

5.5 Dependència de la velocitat amb la temperatura

Respostes:

Pregunta 4 de l'examen del 20/6/2013

a) Es podria fer una regressió lineal, però no és recomanable fer-ho amb només dos punts experimentals. El millor és substituir directament a la fórmula:

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

$$T_1 = 326 \text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 599 \text{ K}; \quad T_2 = 410 \text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 683 \text{ K};$$

$$\ln \frac{2.8 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5.4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} = -\frac{E_a}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{683 \text{ K}} - \frac{1}{599 \text{ K}} \right) \quad \rightarrow \quad E_a = 160 \text{ kJ/mol}$$

b) Segons l'expressió d'Arrhenius, la constant de velocitat augmenta amb la temperatura. Per tant, s'assoleixen grans velocitats a temperatures grans (mentre es mantingui el mecanisme i no es descomposin els reactius). Formalment la màxima velocitat s'assoleix a temperatura infinita:

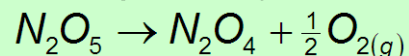
$$\begin{aligned} \ln k_2 - \ln k_1 &= -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \rightarrow \ln k_2 - \ln (5.4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}) &= -\frac{160 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{599 \text{ K}} \right) \end{aligned}$$

$$\rightarrow \ln k_2 = 24.60 \quad \rightarrow \quad k_2 = e^{24.60} = 4.85 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

5.5 Dependència de la velocitat amb la temperatura

Exercici 5.33 del llibre PDF del Bloc 5

Es coneix que per a la reacció de descomposició (en medi de tetraclorur de carboni, CCl_4)



la constant de velocitat a 298 K és $k_1 = 3.46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ i que la seva energia d'activació val 106 kJ mol^{-1} . Responen a les qüestions següents:

a) De quin ordre és la reacció?

La constant de velocitat té unitats d'invers de temps. Això vol dir que la reacció és de primer ordre.

b) Quant ha de valer la seva constant de velocitat perquè el temps de vida mitjana sigui de 2,00 hores? Expresseu la constant en h^{-1} i en s^{-1} .

Aplicant la relació $k = \ln 2 / t_{1/2}$ (equació vàlida només per a reaccions de primer ordre) s'obté que $k = 0,347 \text{ h}^{-1} = 9,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

c) A 298 K la reacció té un temps de vida mitjana superior o inferior a 2 hores? Caldrà augmentar o disminuir la temperatura per assolir aquest temps de vida mitjana?

A 298 K el temps de vida mitjana de la reacció és *major* de 2 hores, atès que la constant de velocitat és menor que el valor de l'apartat anterior. Així, per assolir un temps de vida mitjana de 2 hores caldrà realitzar la reacció a una temperatura superior a 298 K.

d) A quina temperatura cal fer la reacció per reproduir experimentalment aquest temps de vida mitjana?

Basant-nos ara en l'equació d'Arrhenius escrivim:

$$\ln \frac{3,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{9,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = \frac{106000 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

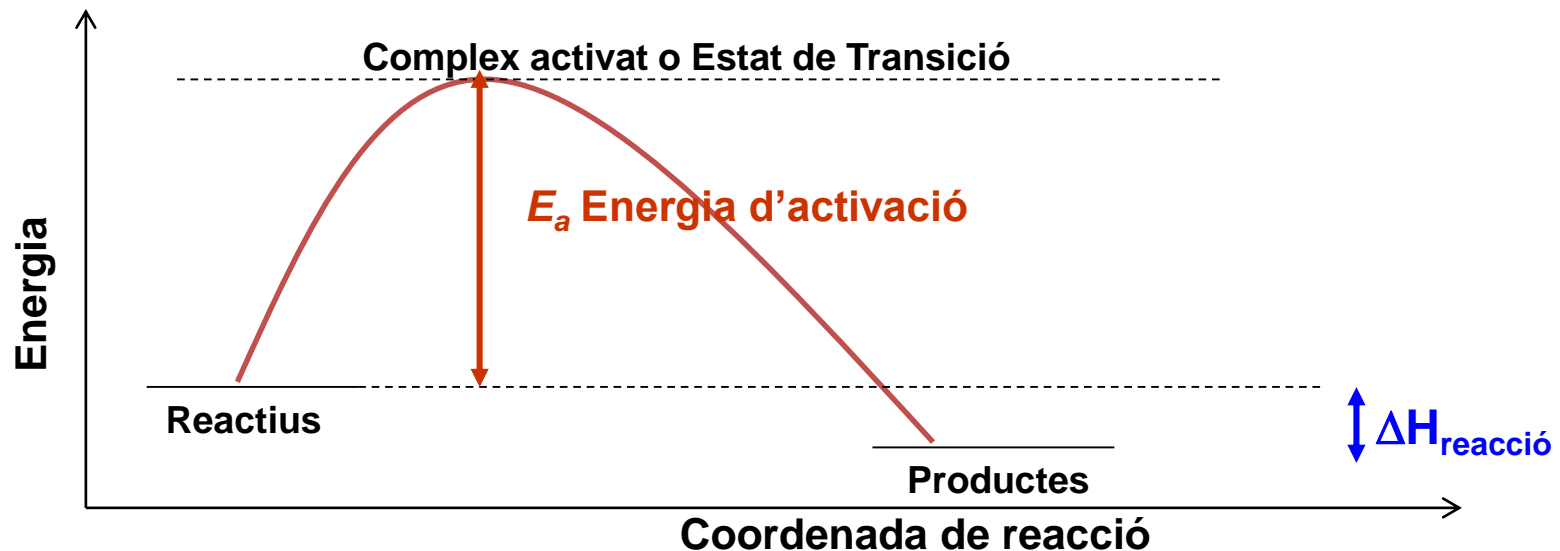
Aïllant s'obté que $T_2 = 305 \text{ K}$. Pel que havíem vist a l'apartat c), cal fer la reacció a una temperatura superior als 298 K.

5.6 Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes

5.7 Catàlisi. Catàlisi enzimàtica

Teoria de col·lisions Per tal de que tingui lloc una reacció química les molècules han col·lisionar unes amb les altres. No totes les col·lisions són efectives, depenen de diferents factors com ara la orientació de les molècules, l'energia cinètica que porten, ...

Teoria de l'estat de Transició Aquest model proposa la formació d'una espècie intermedia entre reactius i productes anomenada **complex activat**. Aquesta espècie té una energia més alta que els reactius i productes i és inestable.



5.6 Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes

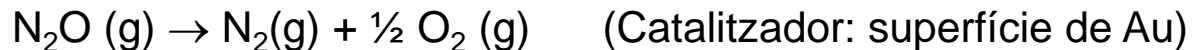
5.7 Catàlisi. Catàlisi enzimàtica

Un **catalitzador** és una espècie que normalment proporciona a la reacció un camí alternatiu amb una energia d'activació menor. Això pot comportar que la reacció es realitzi més ràpidament.

Catalitzadors homogenis: Es troben en la mateixa fase que els reactius.



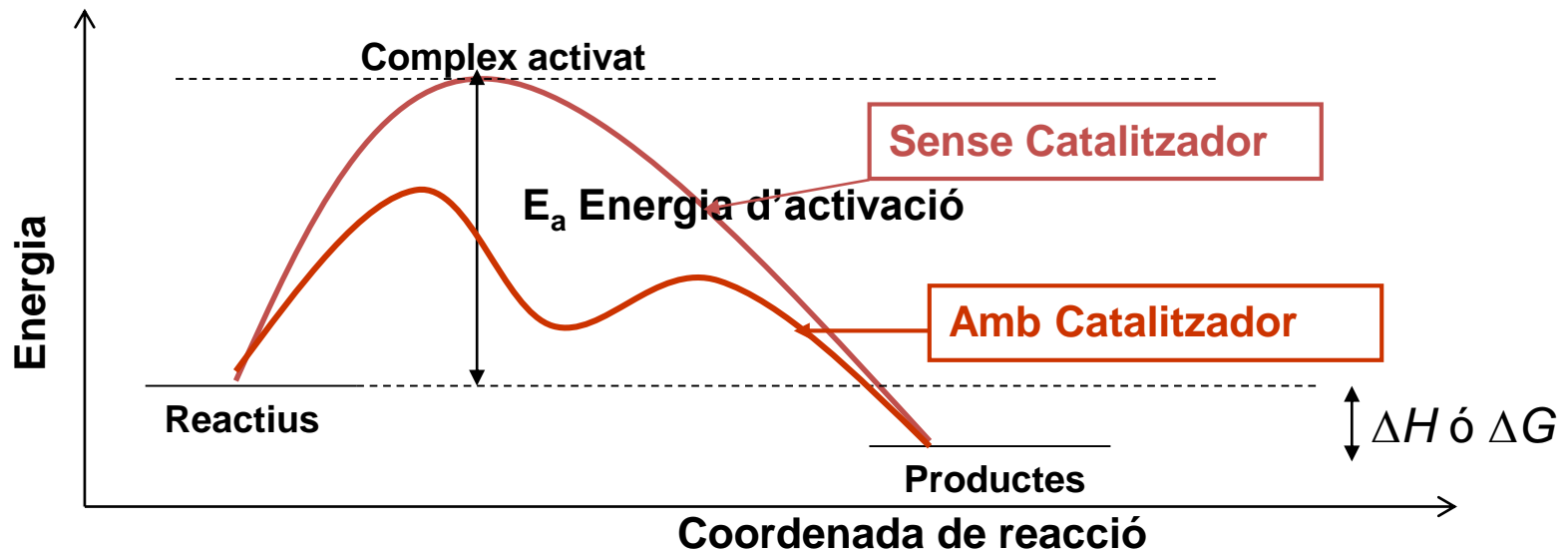
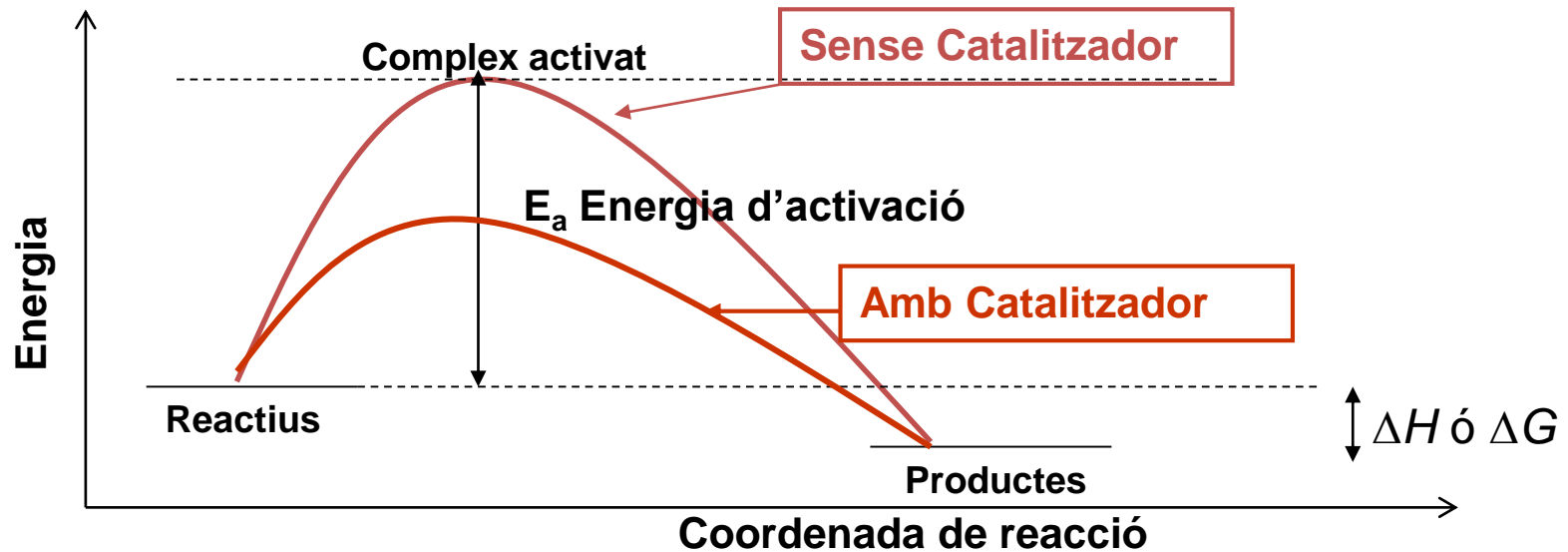
Catalitzadors heterogenis: Es troben en una fase diferent als reactius. Normalment se solen trobar en estat sòlid.



Enzims: $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$ (enzima catalasa que es troba a la sang)

5.6 Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes

5.7 Catàlisi. Catàlisi enzimàtica



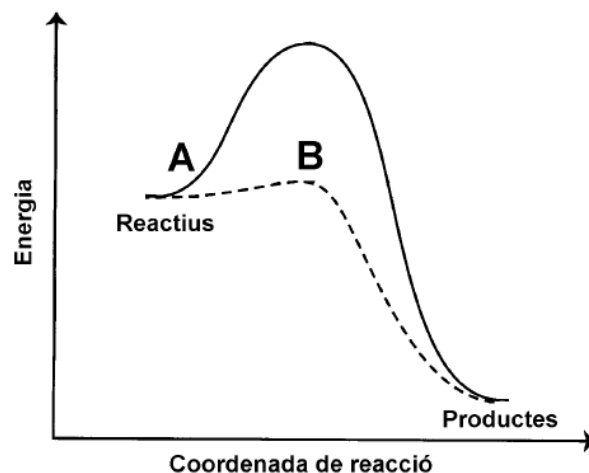
5.6 Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes

5.7 Catàlisi. Catàlisi enzimàtica

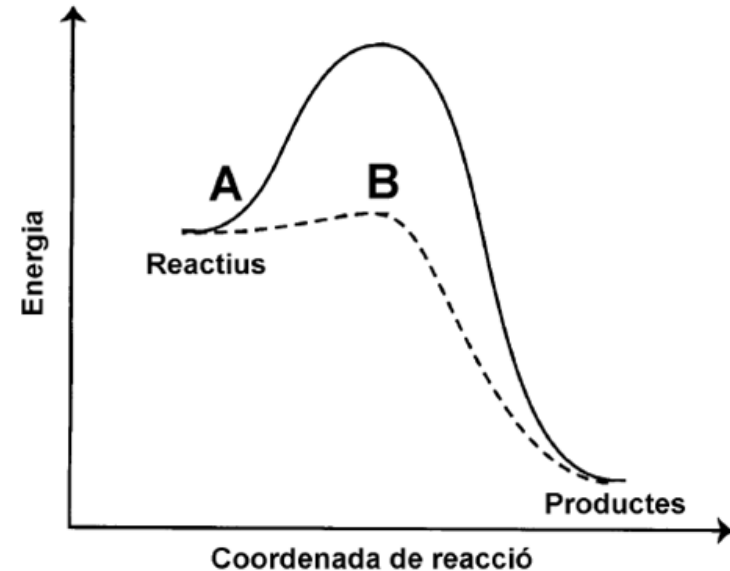
Pregunta NR3 de l'examen del 28/03/2011

NR-3) (5 punts) Pregunta test. Cada qüestió mal contestada resta la seva puntuació. No es pot treure nota negativa de la pregunta. Un apartat deixat en blanc ni suma ni resta punts. Cal marcar a dins de la casella adequada. No es corregiran les respostes considerades ambigües o dubtoses.

Una reacció pot transcórrer mitjançant dos mecanismes diferents, **A** i **B**, amb els perfils de reacció següents:



Considerant que un dels mecanismes correspon a una reacció de segon ordre, en un sol pas, i l'altre a la reacció catalitzada, quines de les següents afirmacions són correctes i incorrectes?



Correcte

Incorrecte

- | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | La reacció transcorre més lentament pel mecanisme A . |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | Quan la reacció transcorre pel mecanisme A , el temps de vida mitjana dels reactius és una constant. |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | El temps de vida mitjana dels reactius en el procés catalitzat és menor al que tenen en el procés no catalitzat. |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Pel mecanisme A , la velocitat de la reacció es major quan més alta es la temperatura. |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | La reacció directa transcorre preferentment mitjançant el mecanisme B mentre que la inversa ho fa preferentment mitjançant el mecanisme A . |
| <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | La reacció, tant sigui la directa com la inversa, serà més ràpida mitjançant el mecanisme B . |