



Cinètica química

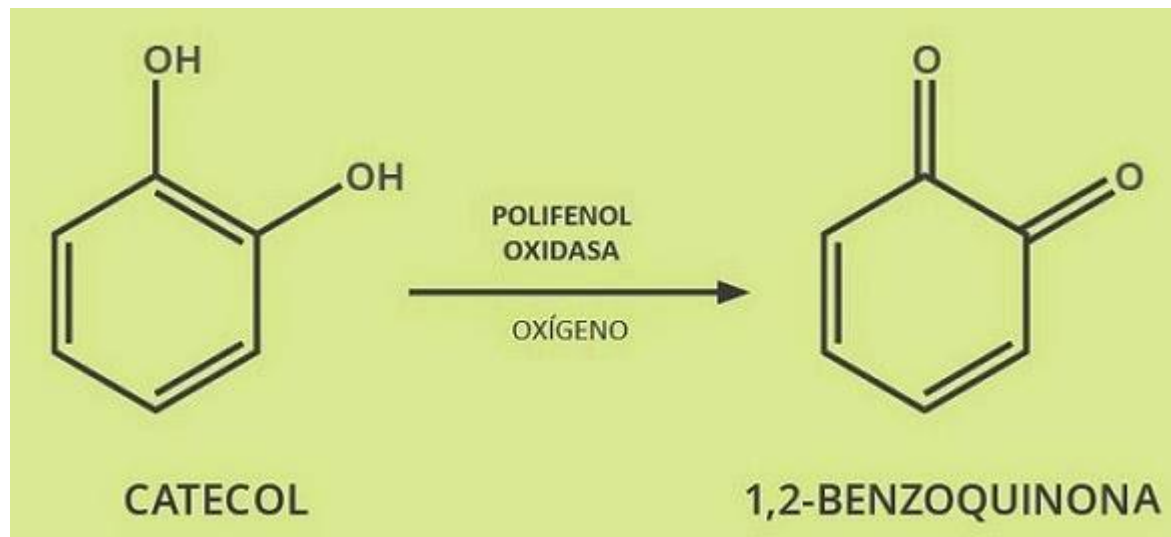
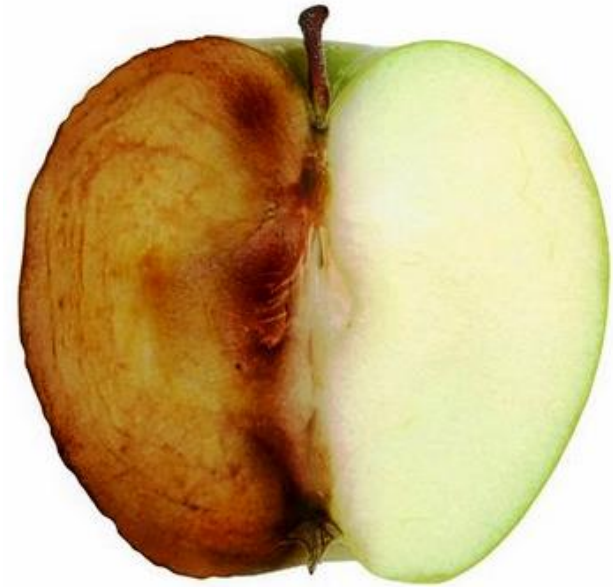


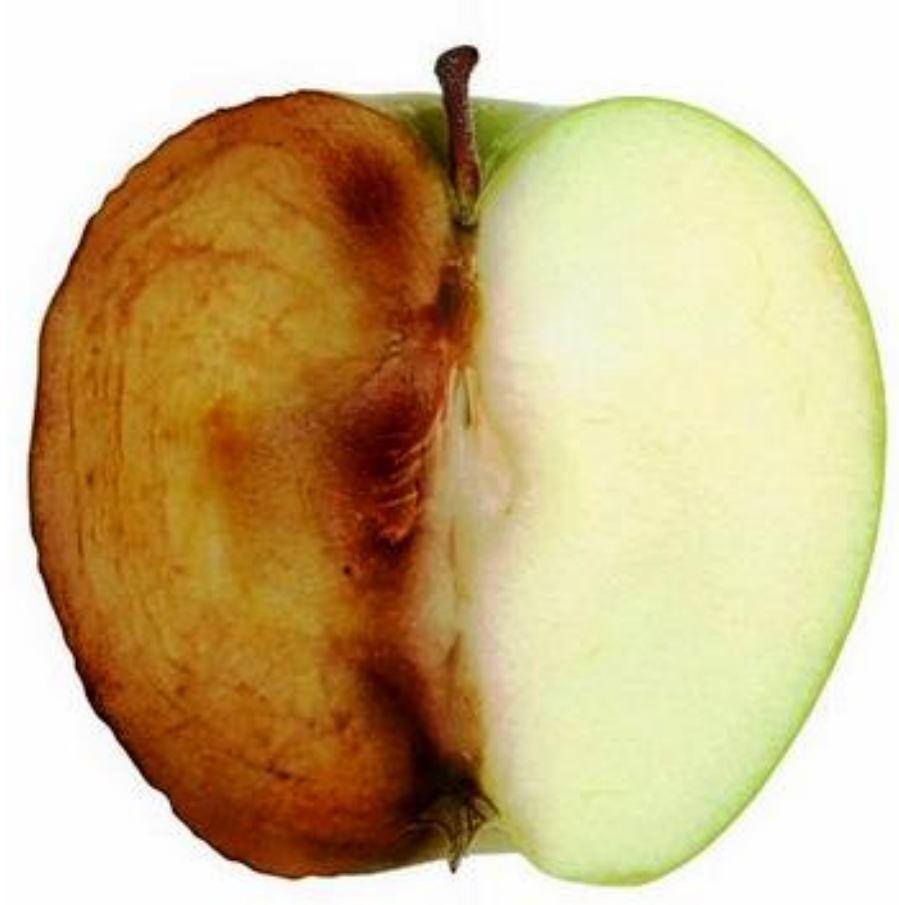
- **Cinètica química**
- **Teories de les reaccions químiques**
- **Velocitat de les reaccions**
- **Factors que influeixen en la velocitat**
- **Mecanismes de reacció**

Per què les pomes
s'enfosqueixen
ràpidament quan
les talles?



Per què les pomes
s'enfosqueixen
ràpidament quan
les talles?





Com es pot evitar
i/o retardar aquesta
oxidació?



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.



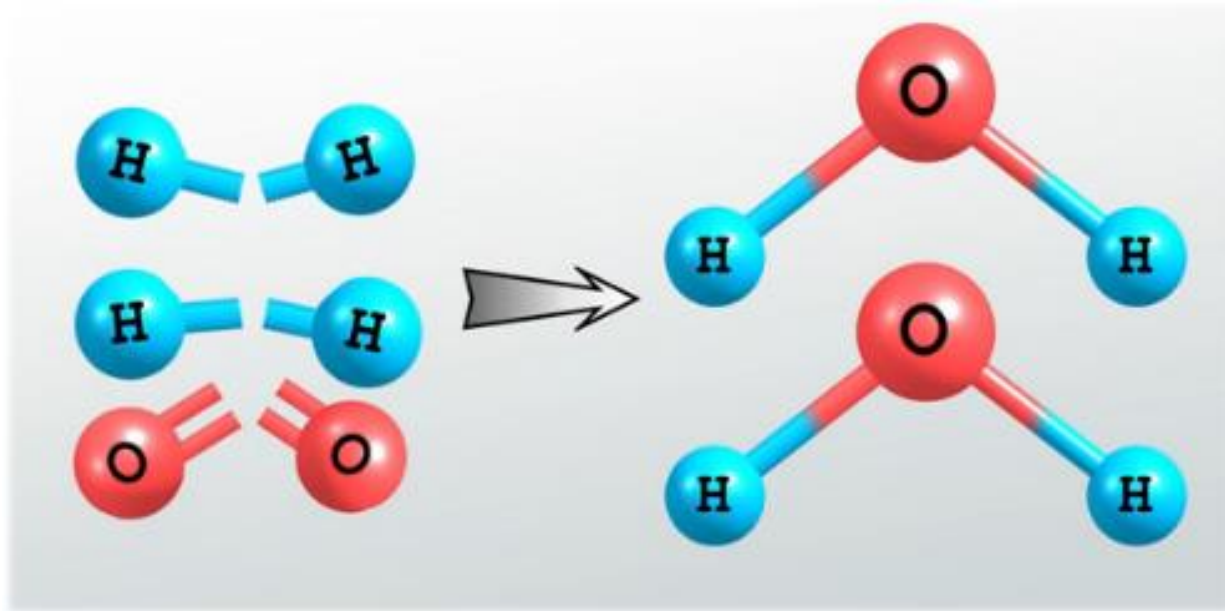
La **cinètica química** estudia la **velocitat de les reaccions** i els factors que la modifiquen.



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

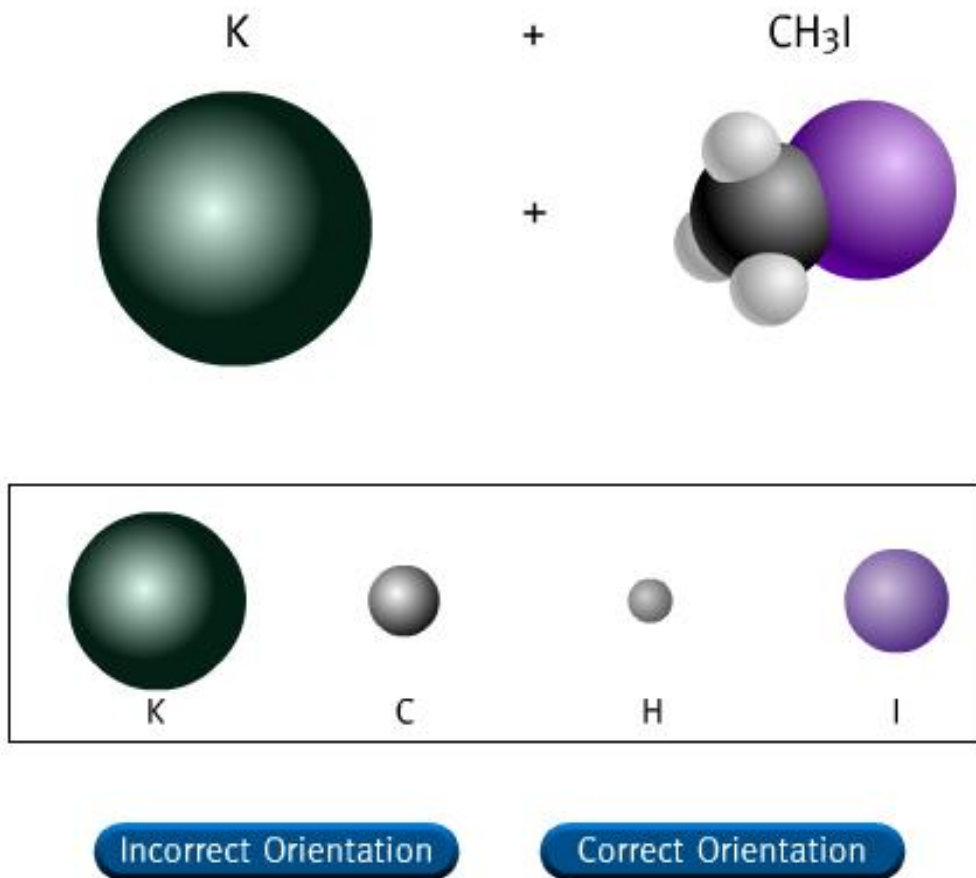
Per tal que es puguin trencar els enllaços inicials, **les molècules dels reactius han de xocar ...**

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



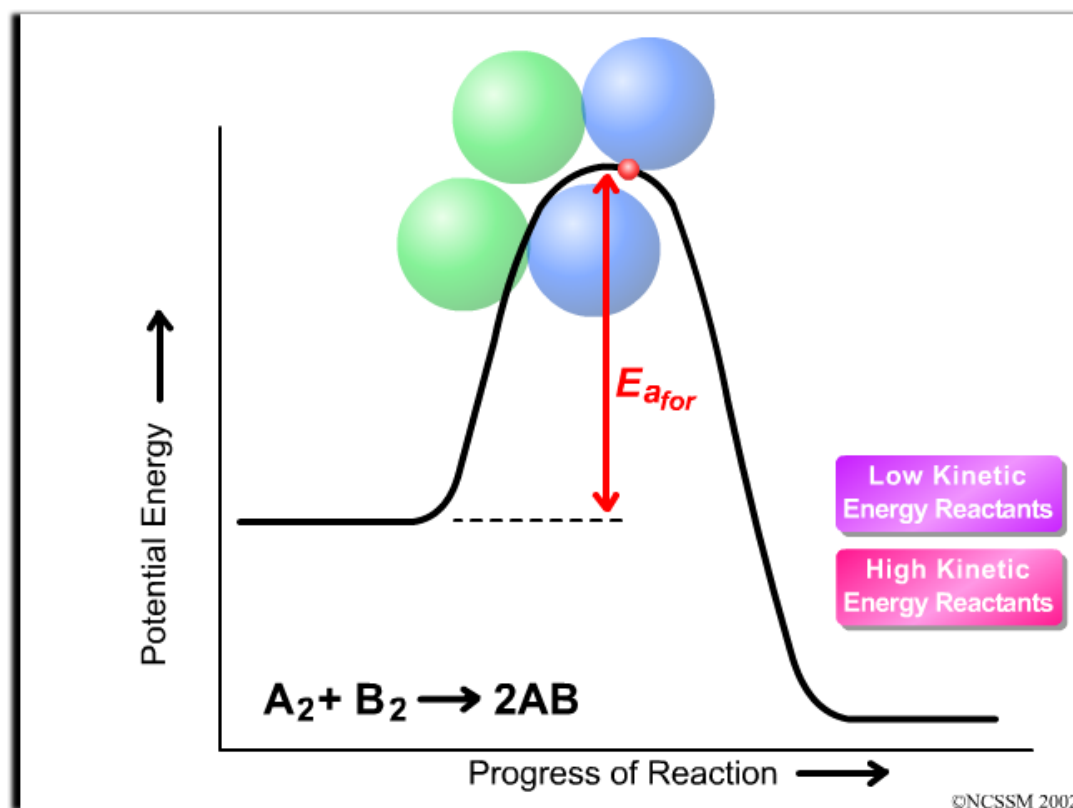
Teoria de les col·lisions

1. Orientació espacial adequada



Teoria de les col·lisions

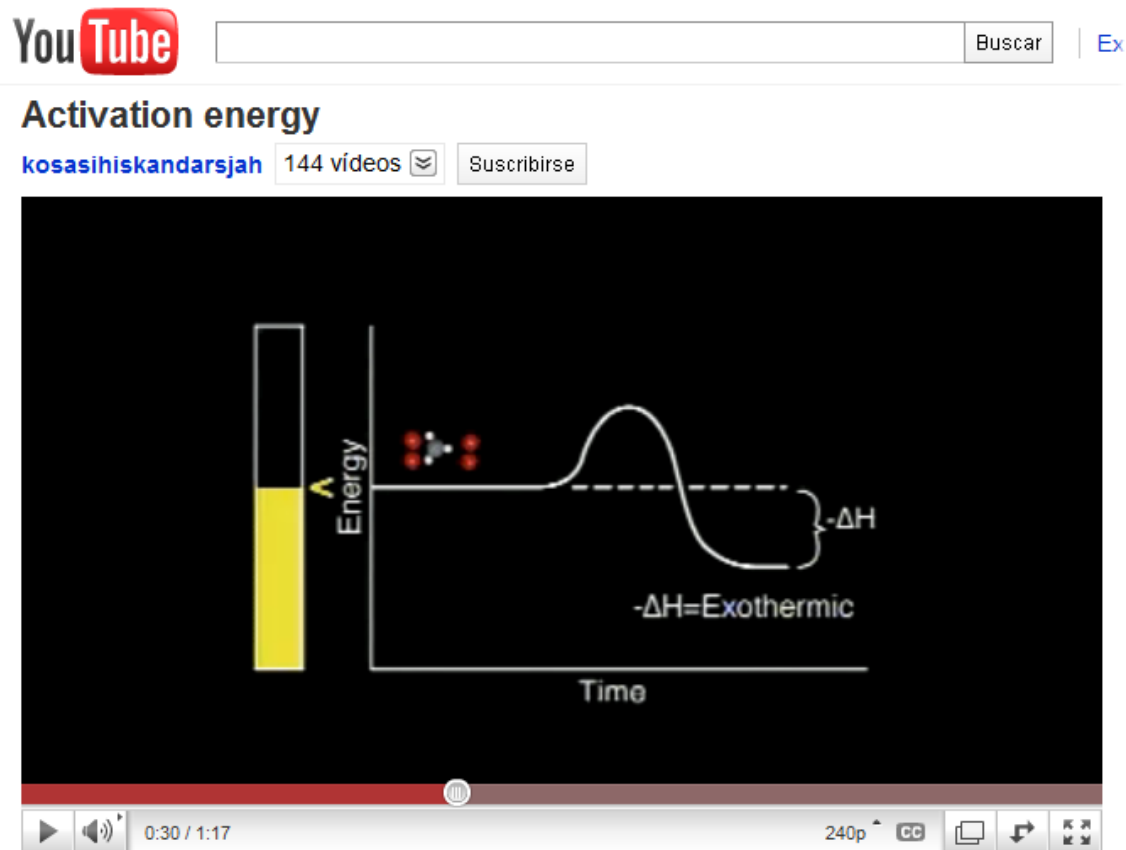
2. Energia del xoc ($E_{\text{xoc}} > E_{\text{activació}}$)



http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/Flash/kinetics/Molecular_collision_Ea.html

Teoria de les col·lisions

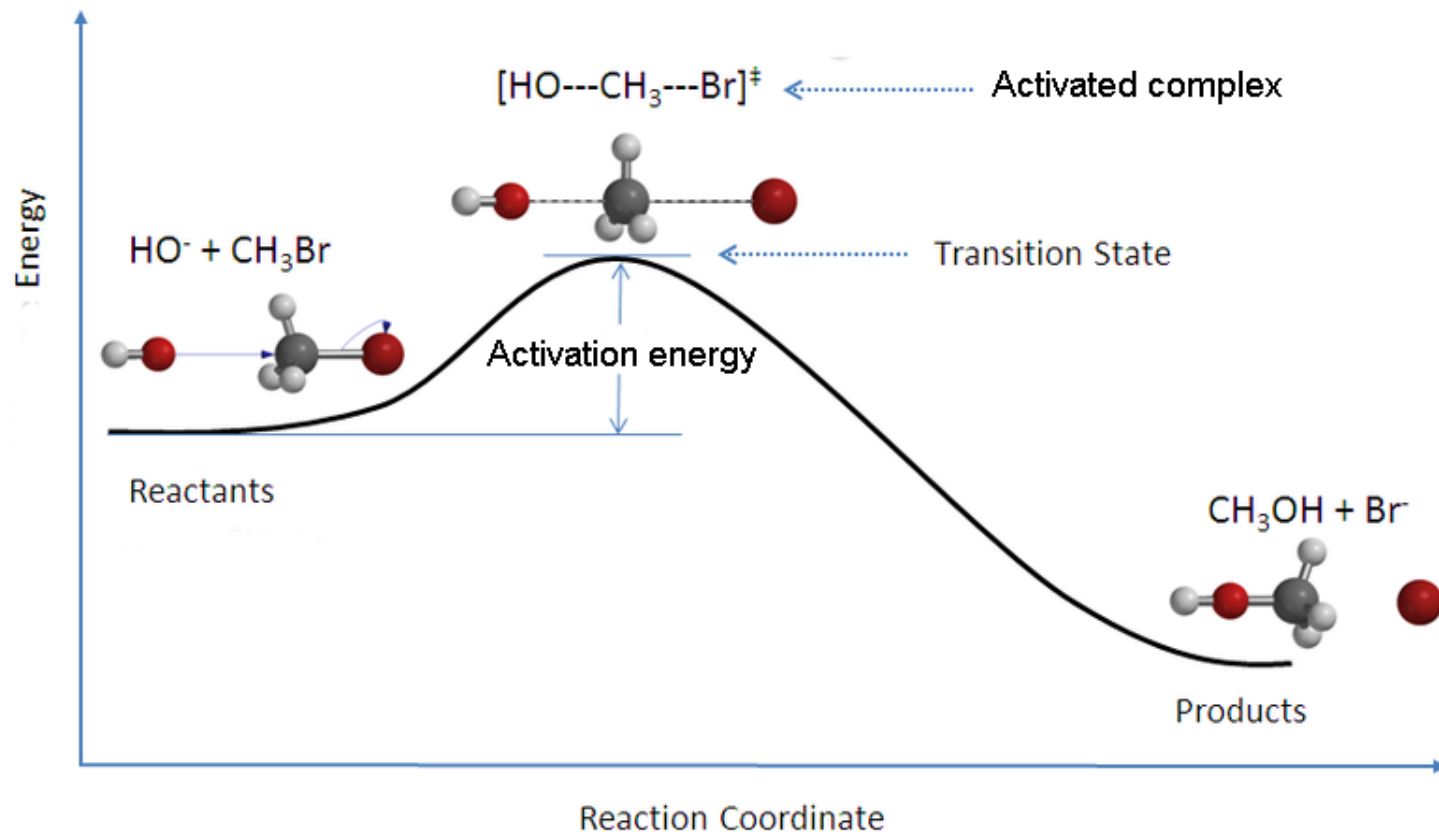
2. Energia del xoc ($E_{\text{xoc}} > E_{\text{activació}}$)



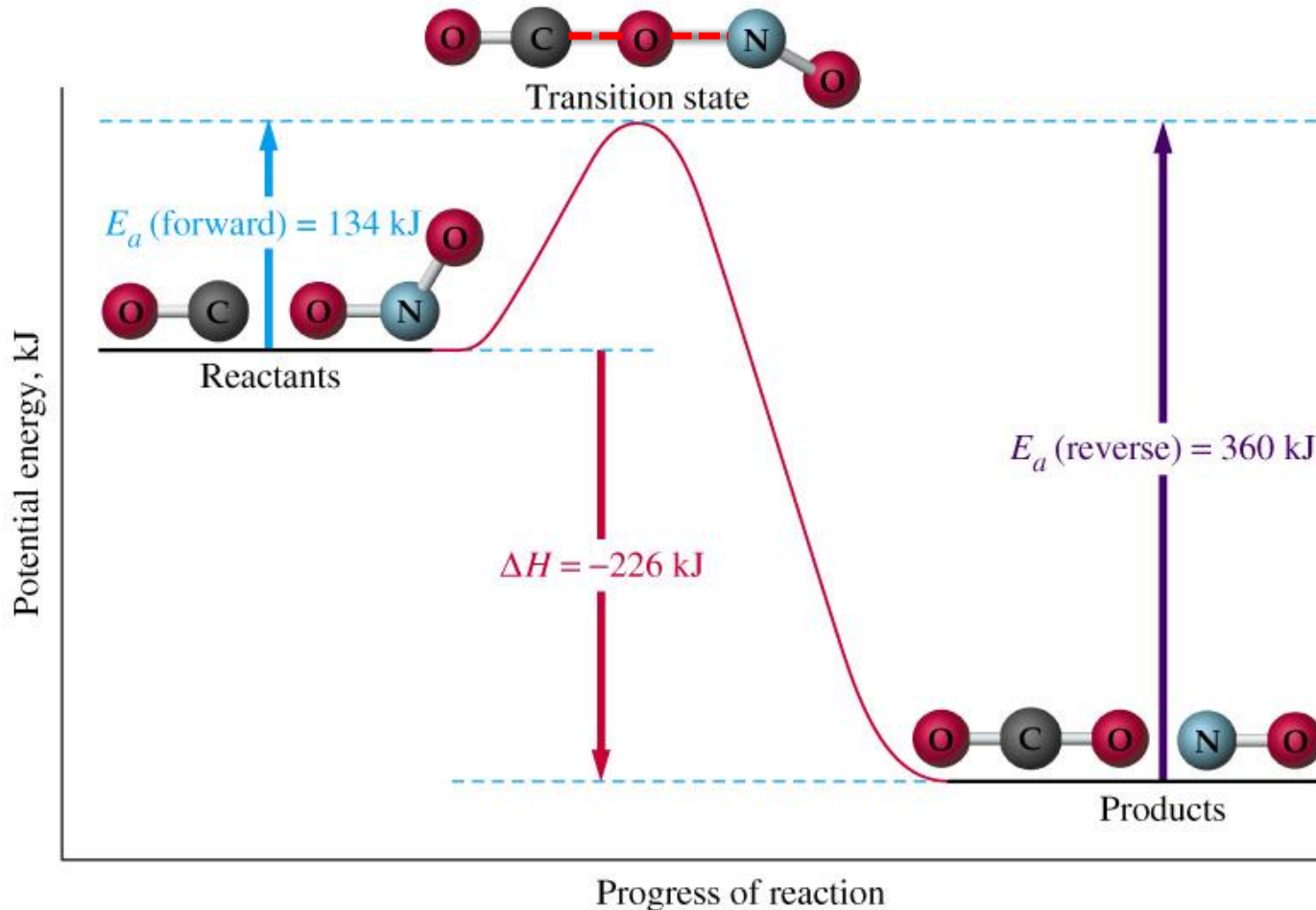
http://www.youtube.com/watch?v=VblaK6PLrRM&feature=player_embedded

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



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

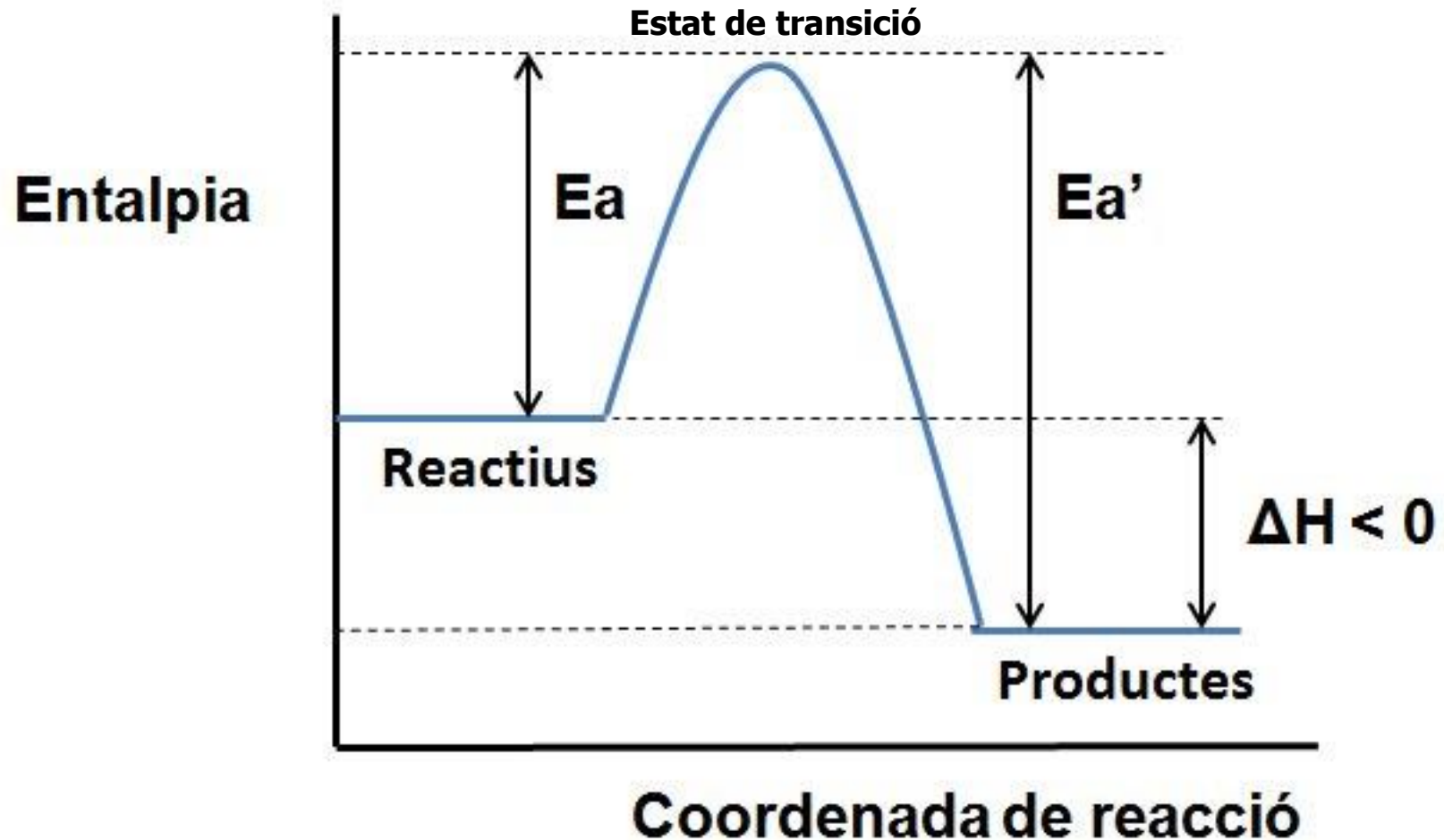


Diagrama d'energia de les reaccions
Reaccions endotèrmiques

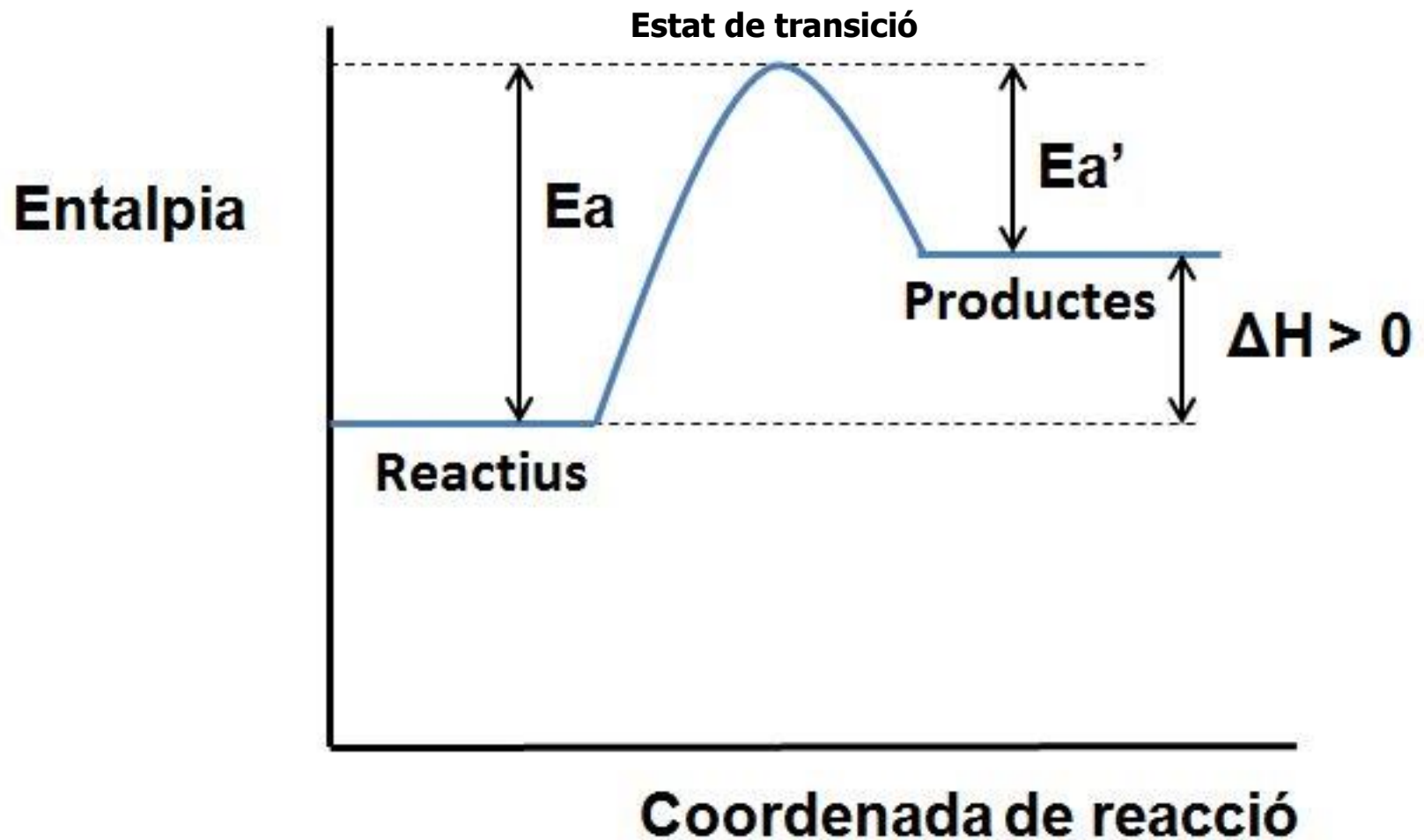
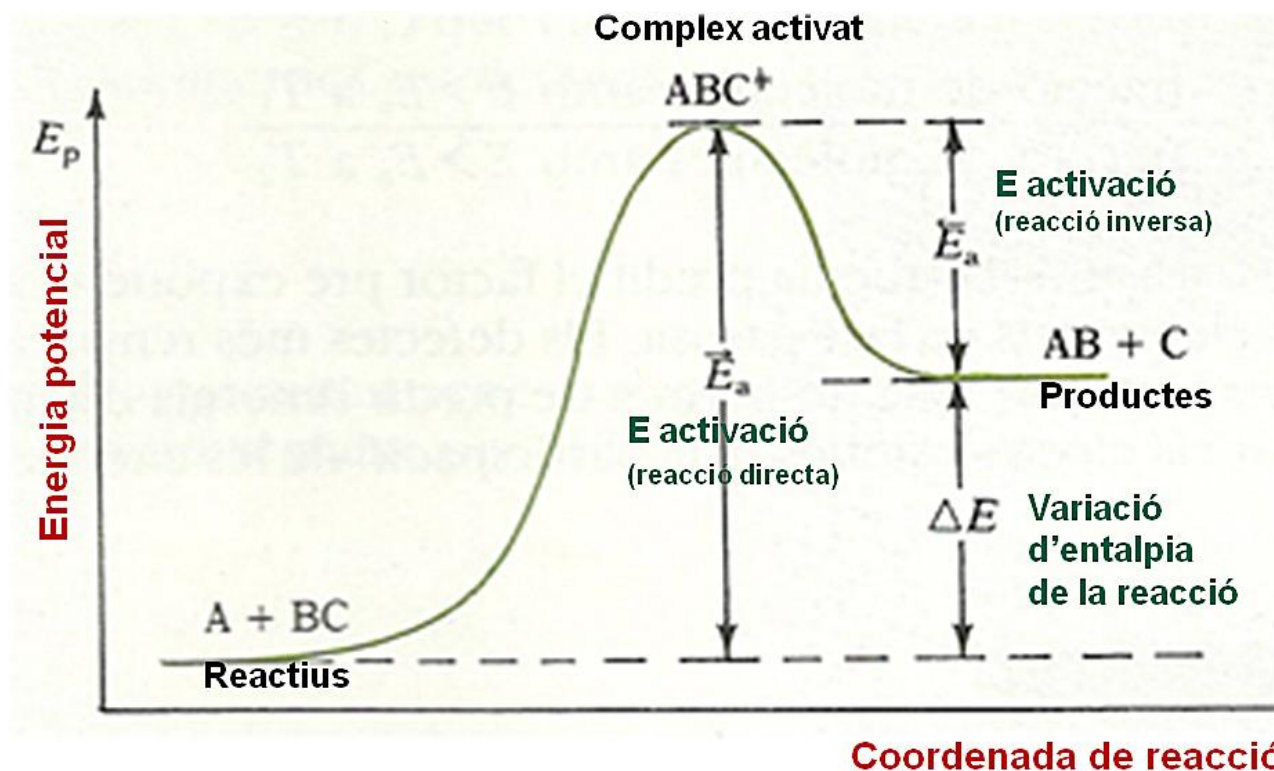


Diagrama d'energia de les reaccions Coordenada de reacció



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**.



Perfil d'una etapa de la Volta Ciclista

Teories de les reaccions químiques

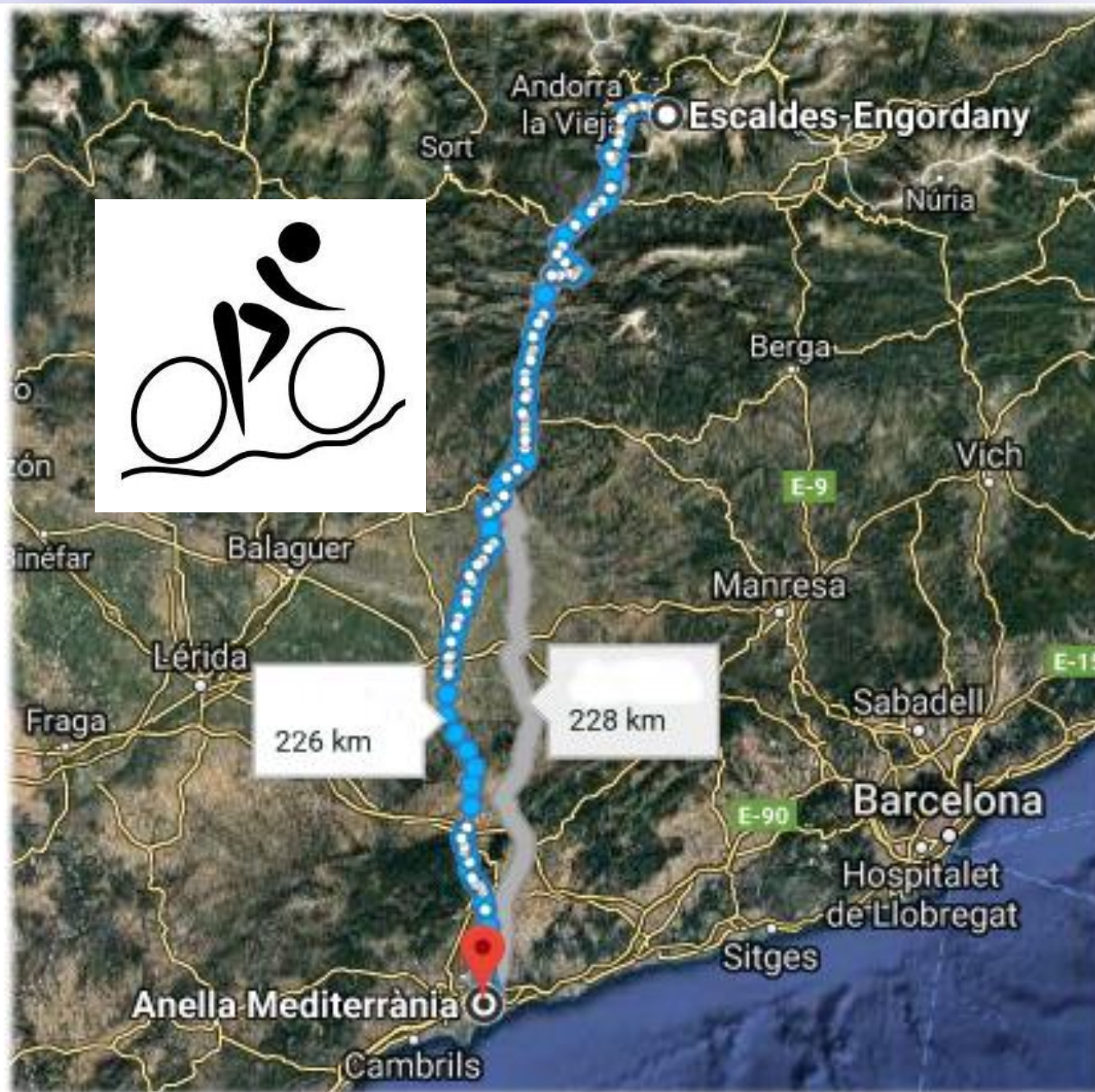


Diagrama d'energia de les reaccions

Coordenada de reacció

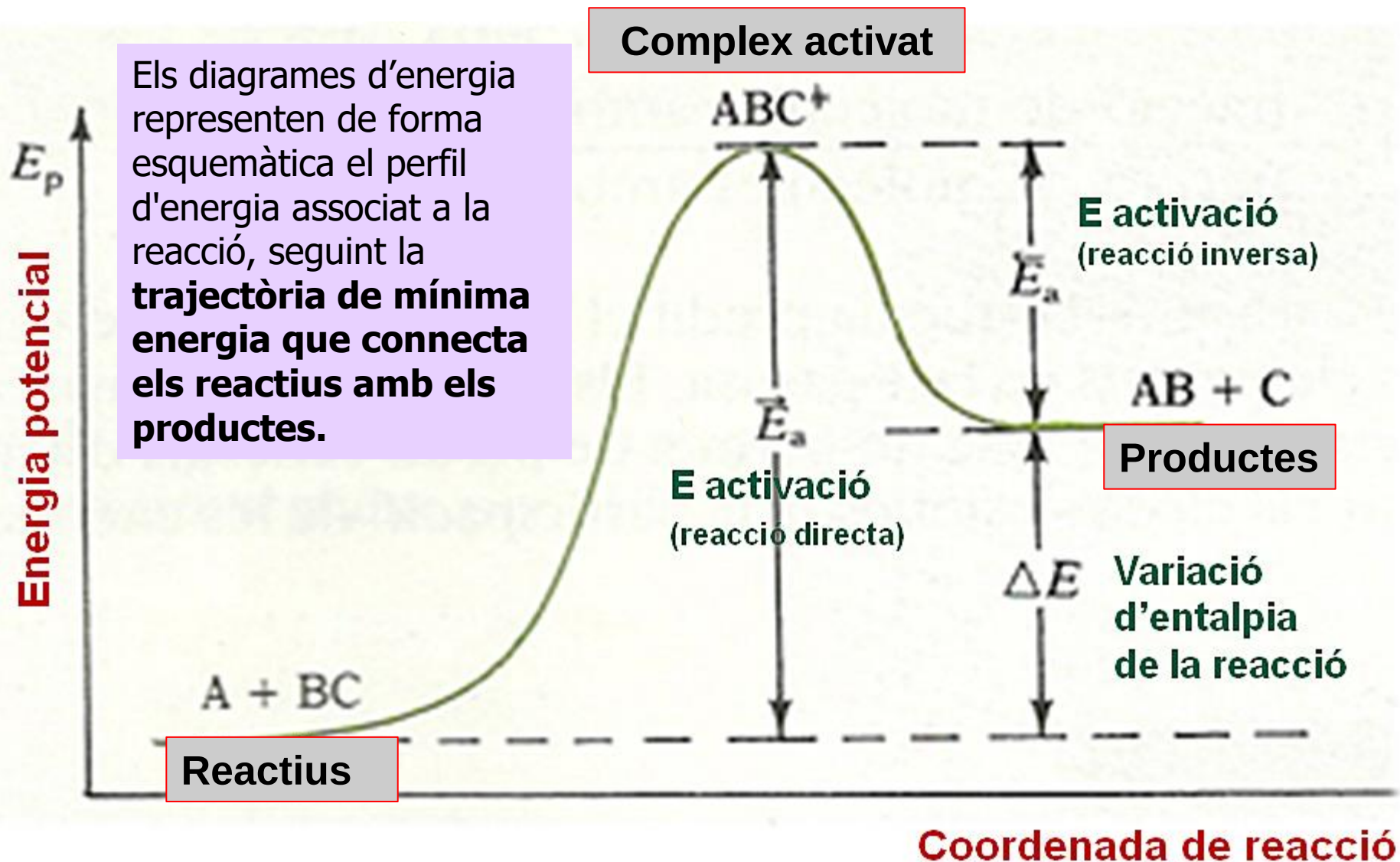


Diagrama d'energia de les reaccions

Coordenada de reacció

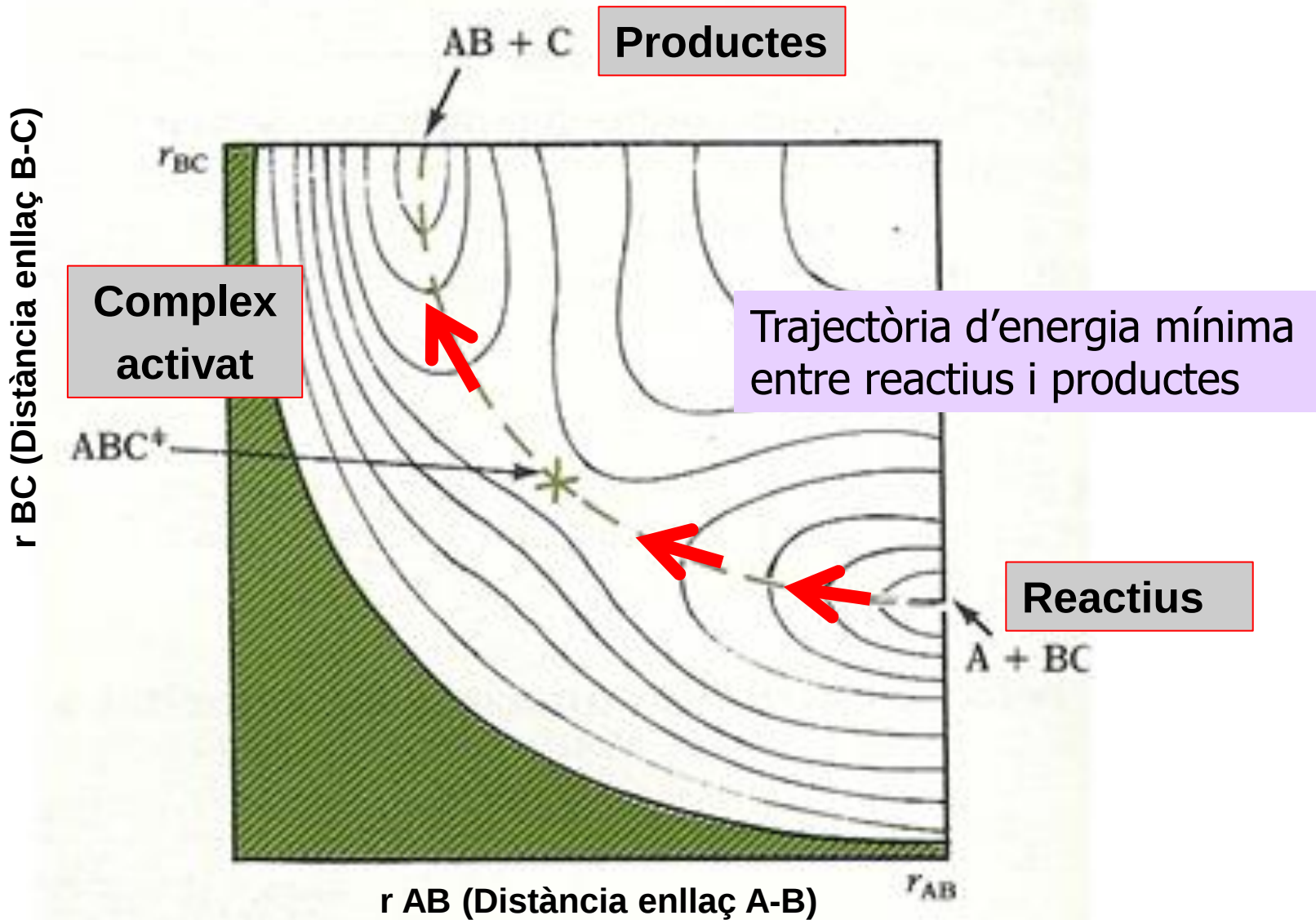
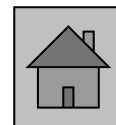
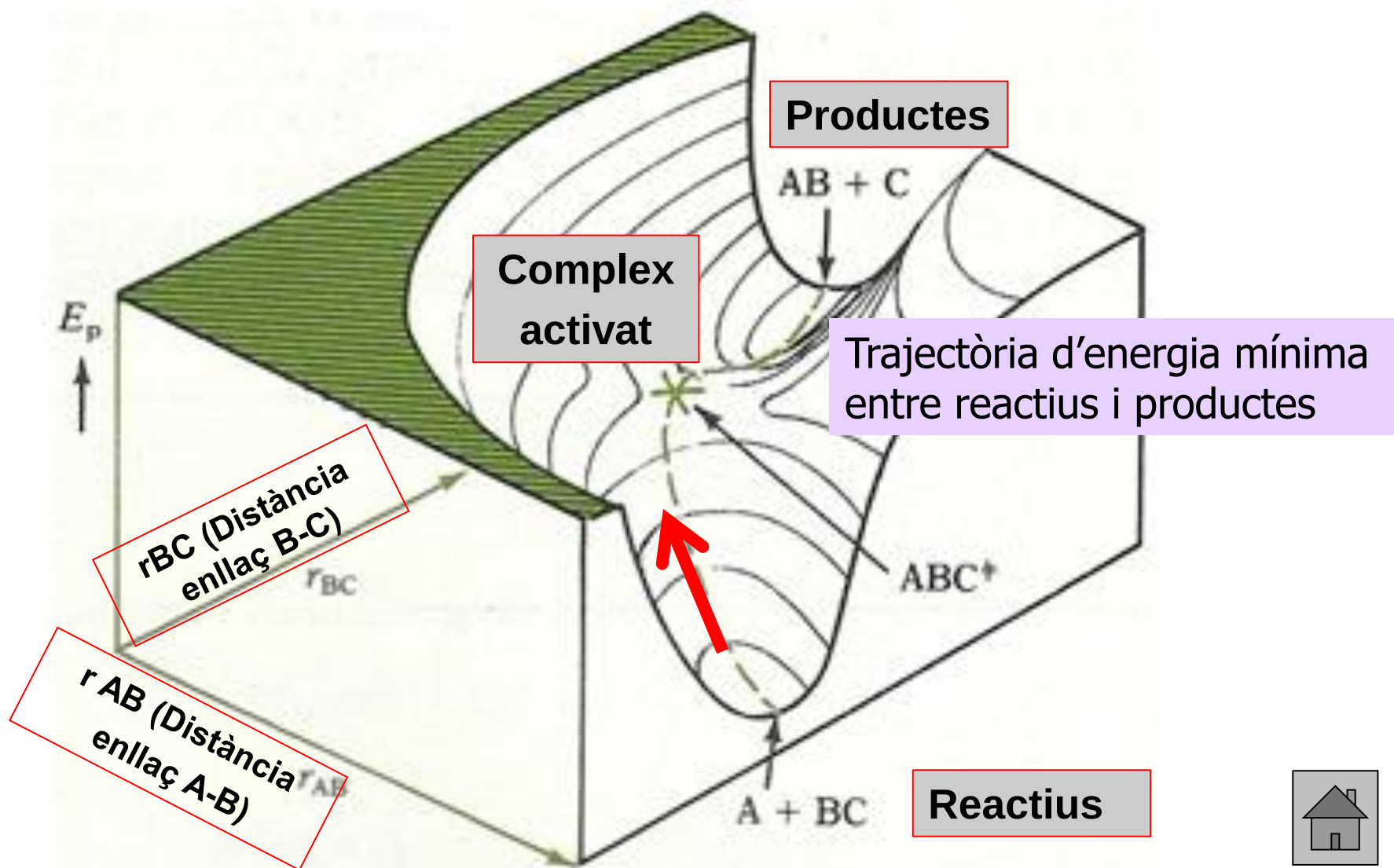
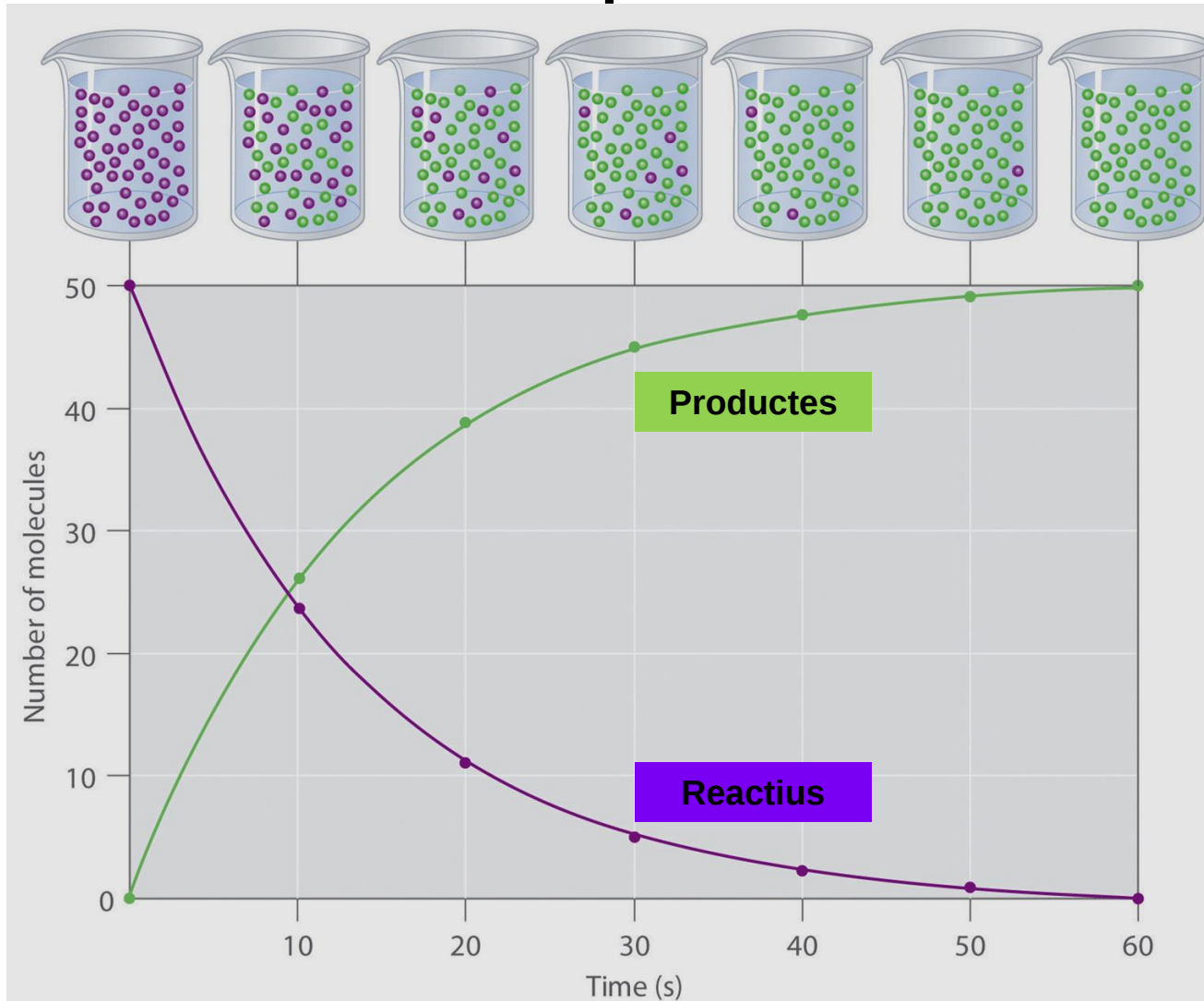


Diagrama d'energia de les reaccions Coordenada de reacció



Velocitat de reacció

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

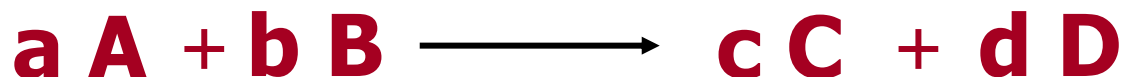


Velocitat de reacció

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

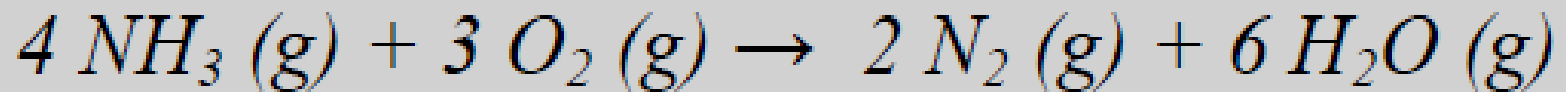


La **velocitat instantània** de la reacció es pot expressar en funció de la variació de la concentració dels reactius o dels productes:

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

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 (mol · L⁻¹ · s⁻¹)

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

[A], [B] = concentracions de reactius en cada moment (mol · 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
(α + β + ...)

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

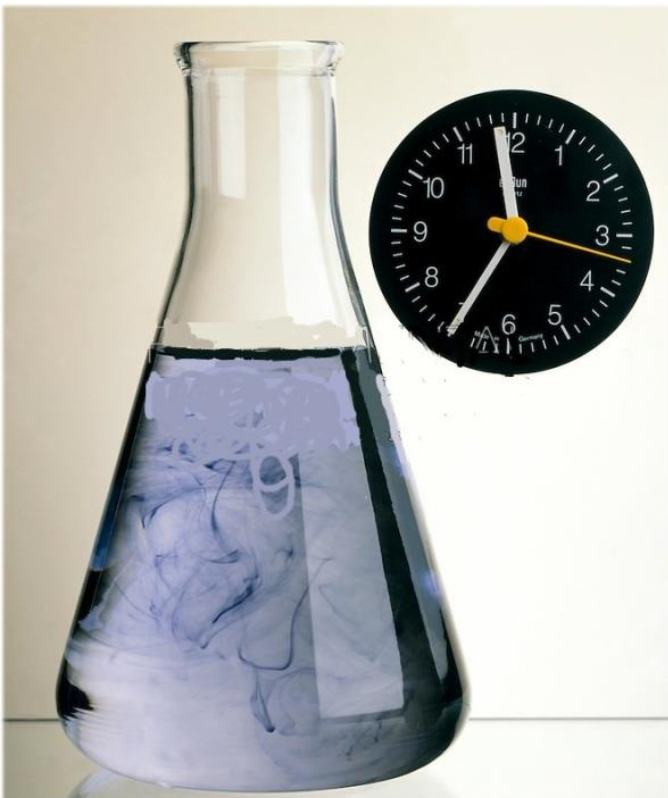
A = factor de col·lisions (n^o de col·lisions · s⁻¹)

e = 2,718...

E_a = energia d'activació (J · mol⁻¹)

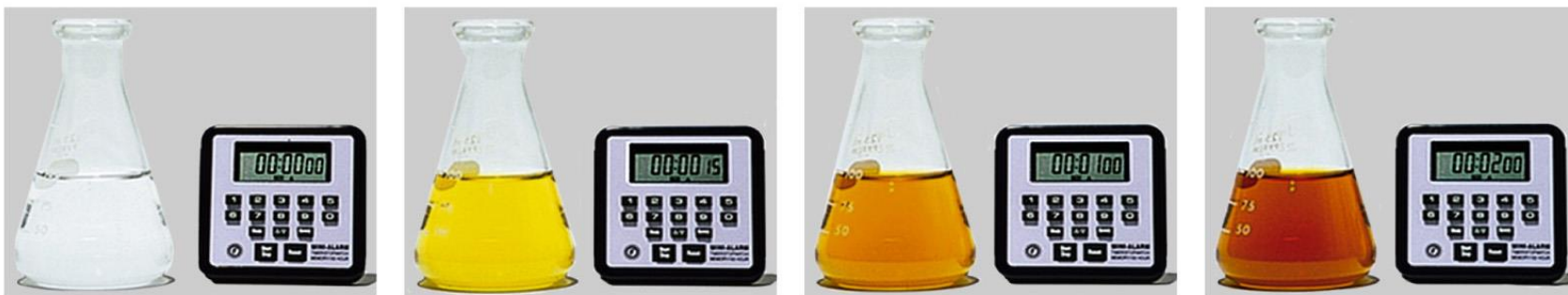
R = 8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹

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	[CH ₃ -Cl] (mol/l)	[H ₂ 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.

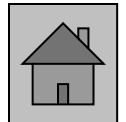
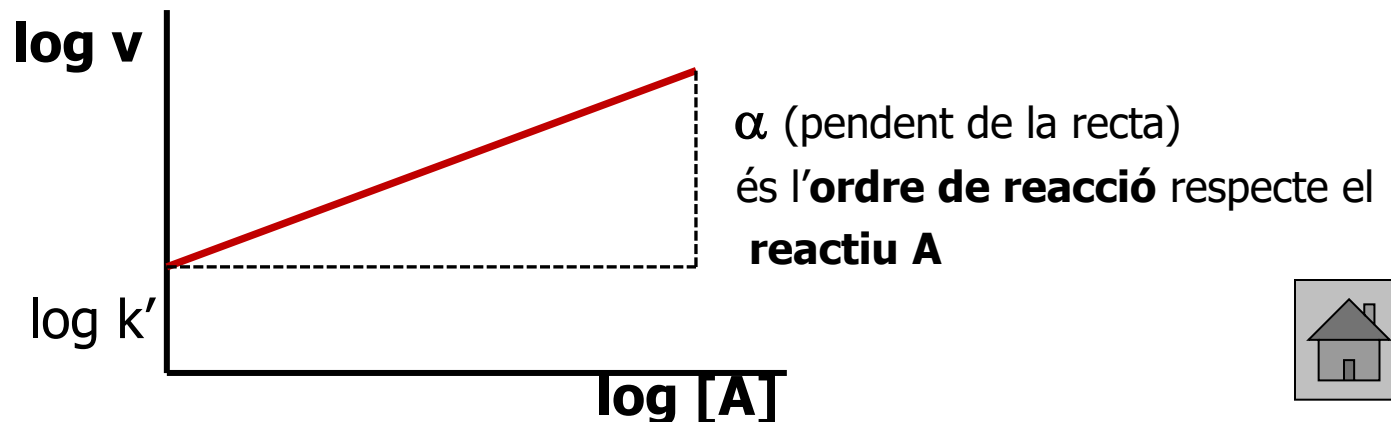
$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

Si mantenim constant una de les concentracions

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

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

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



Factors que influeixen en la velocitat

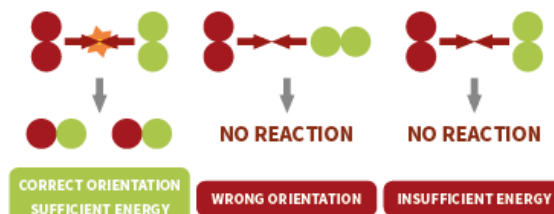


- **Temperatura**
- **Concentració dels reactius**
- **Estat físic dels reactius**
- **Naturalesa química dels reactius**
- **Energia d'activació (E_a)**
- **Catalitzadors**

MAKING CHEMICAL REACTIONS HAPPEN FASTER

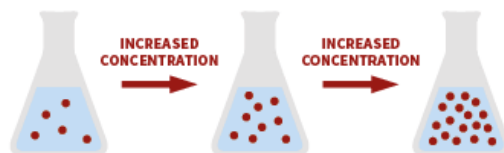
There are a number of different things that we can change to make a chemical reaction faster. Here, we explain the concept of collision theory, and how it can be used to explain the effects of five different factors on the rate of a chemical reaction.

COLLISION THEORY



Collision theory states that, for a reaction to occur, particles must collide with the correct orientation and with sufficient energy for a reaction to occur. Different factors affect the rate of the reaction by affecting the frequency of particle collisions, and/or the proportion of collisions that have enough energy to react.

INCREASE CONCENTRATION OF REACTANTS

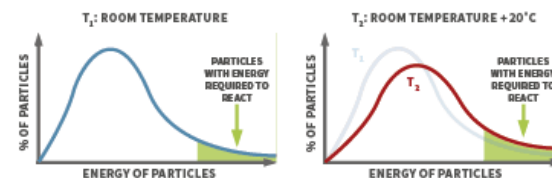


↑
FREQUENCY OF
COLLISIONS

–
% SUCCESSFUL
COLLISIONS

Increasing the concentration of reactants in solution increases the rate of reaction as there are a greater number of particles available to react. This increases the frequency of collisions between particles.

INCREASE TEMPERATURE OF REACTION



↑
FREQUENCY OF
COLLISIONS

↑
% SUCCESSFUL
COLLISIONS

Increasing the temperature increases the kinetic energy of particles. This increases the frequency of particle collisions, and a greater proportion of collisions will have the energy required to react.

INCREASE SURFACE AREA OF REACTANTS

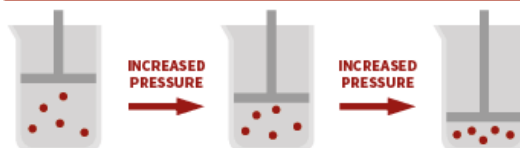


↑
FREQUENCY OF
COLLISIONS

–
% SUCCESSFUL
COLLISIONS

Increasing the surface area of solid reactants increases the number of particles that are exposed and available to react, and as a consequence this increases the frequency of particle collisions, increasing rate.

INCREASE PRESSURE OF REACTION

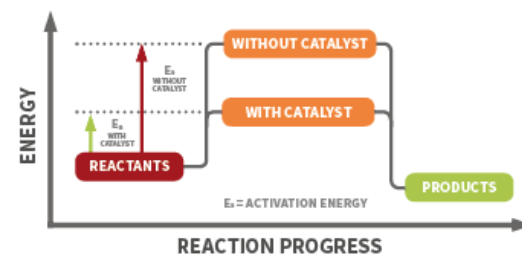


↑
FREQUENCY OF
COLLISIONS

–
% SUCCESSFUL
COLLISIONS

Increasing the pressure of a reaction involving gases forces the gas particles closer together. This will increase the frequency of particle collisions, and therefore increase the rate of reaction.

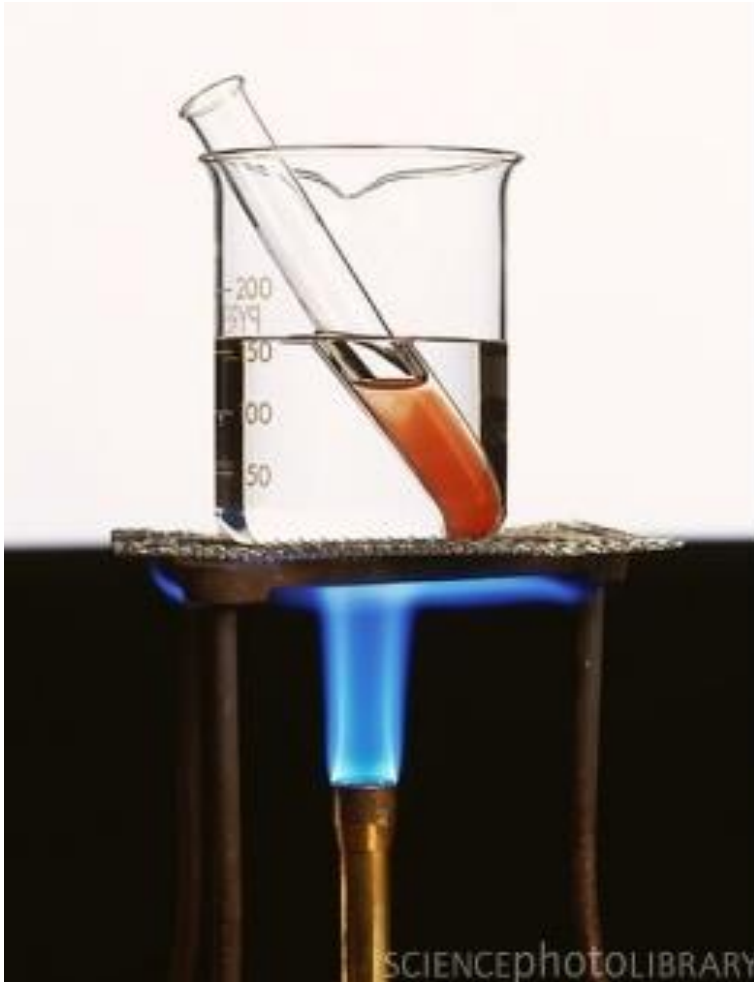
USE A CATALYST IN THE REACTION



A catalyst provides an alternative route for the reaction, with a lower activation energy. This means that particle collisions need less energy in order for a reaction to occur, increasing the rate of the reaction.



Temperatura



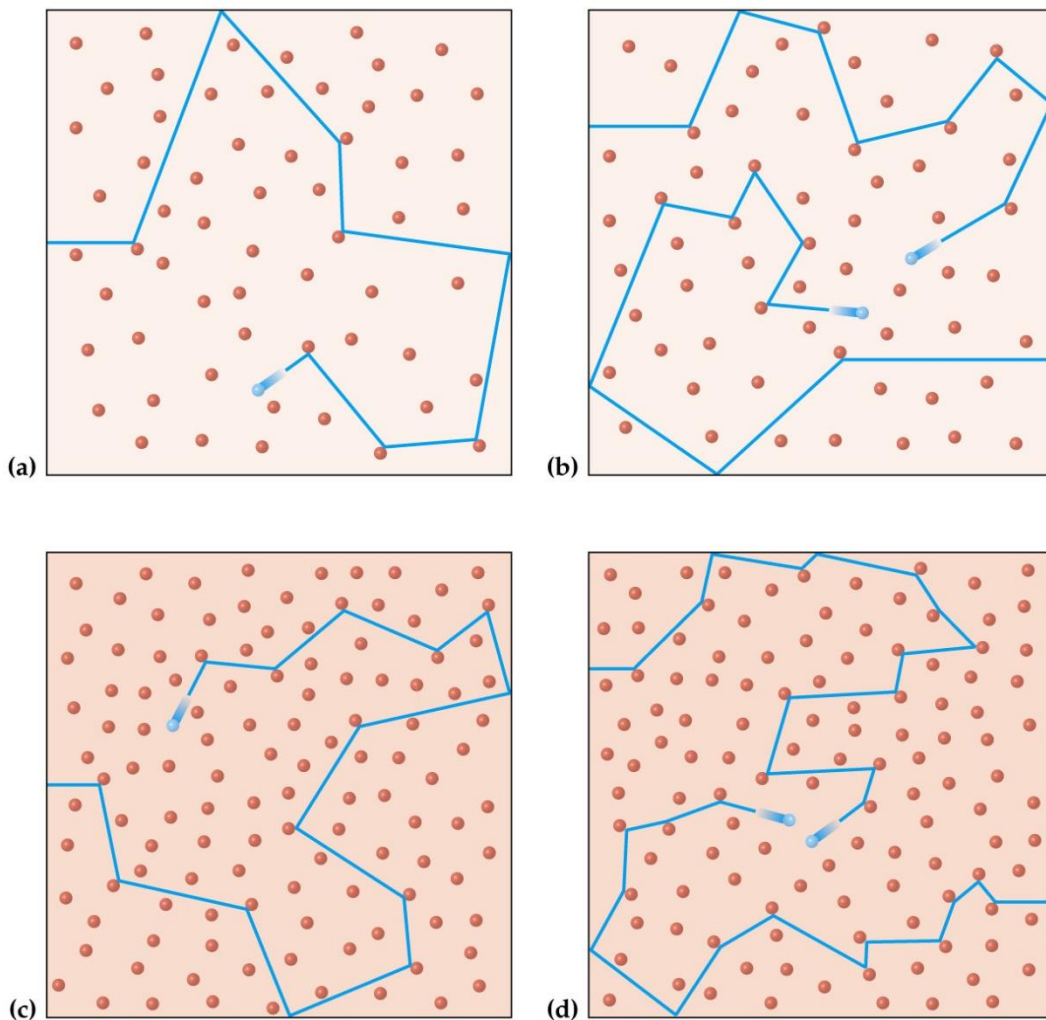
Un **augment de la temperatura** produeix un **augment de la velocitat de reacció**.

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.

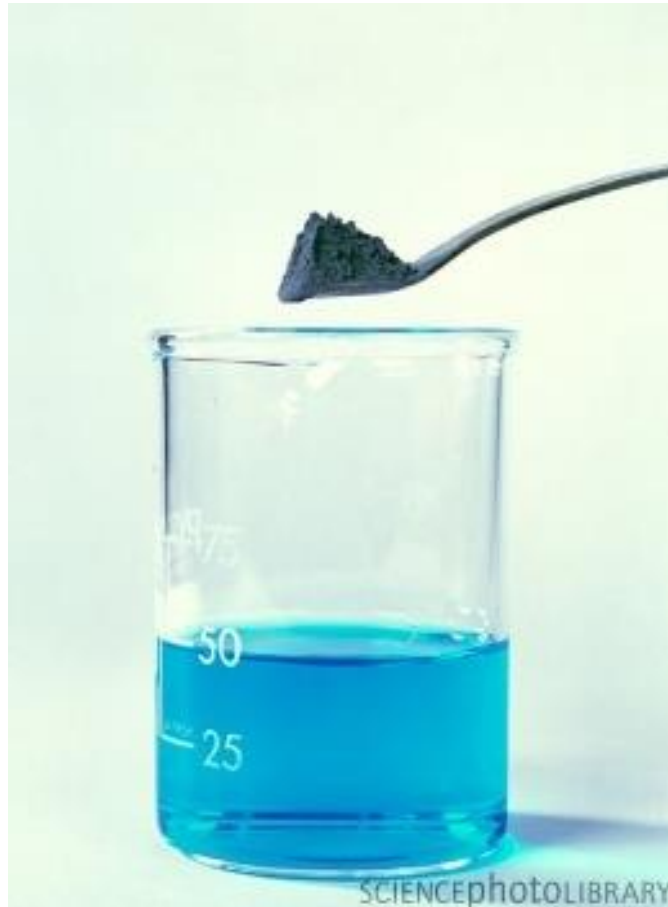
Concentració dels reactius

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

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



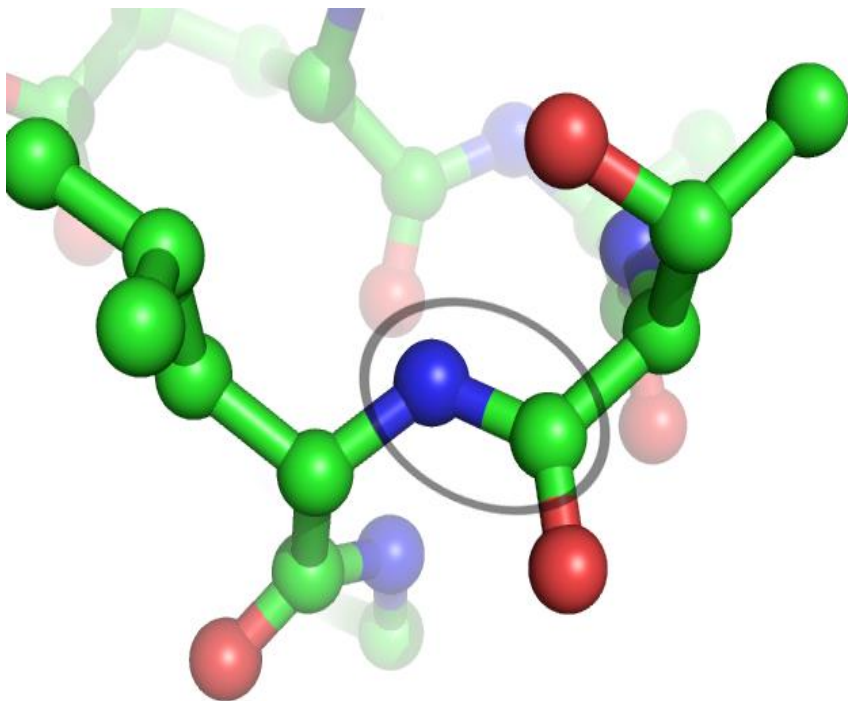
Estat físic dels reactius



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

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

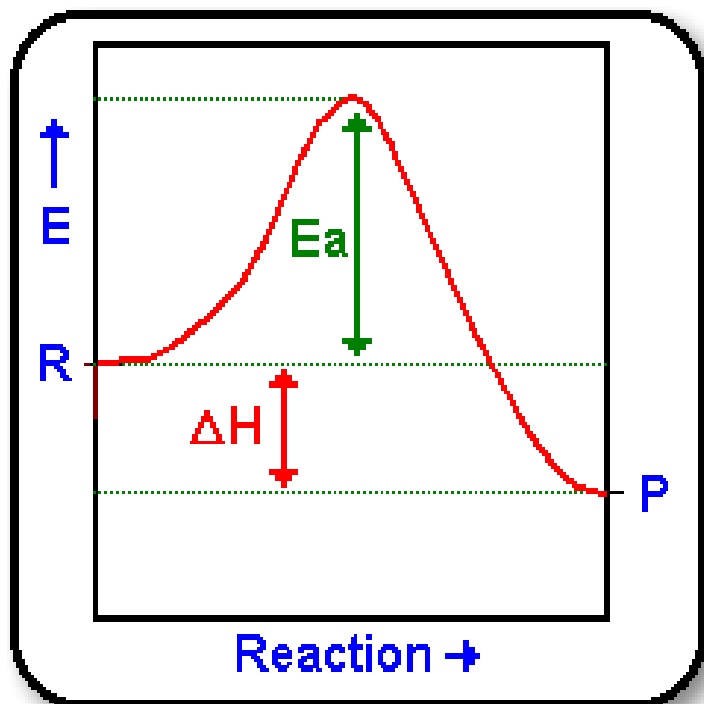
Naturalesa dels reactius



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



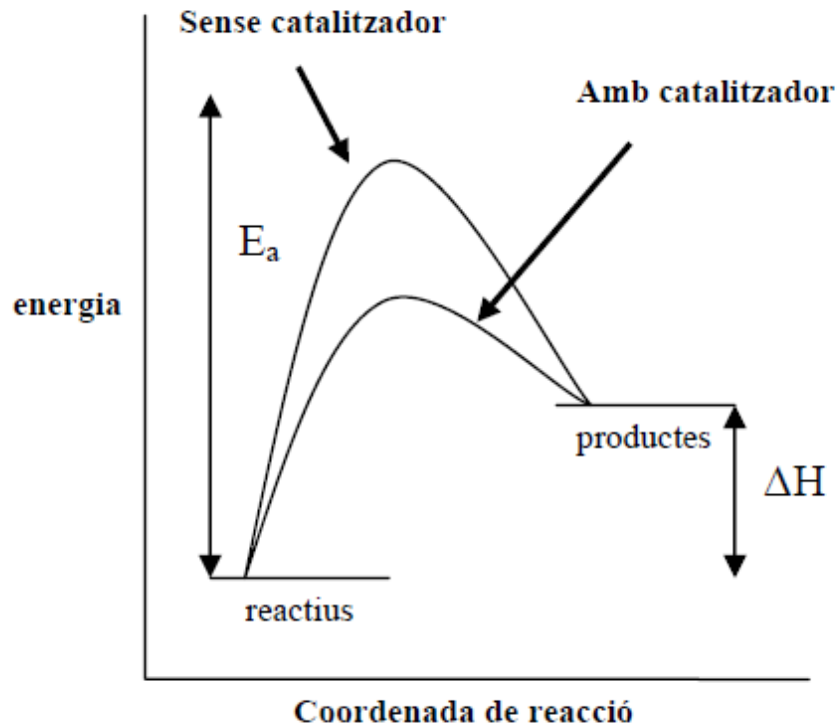
És l'energia addicional que han d'absorbir les molècules dels reactius perquè, en xocar, es puguin trencar els seus enllaços i es puguin acabar formant els productes.

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

Catalitzadors

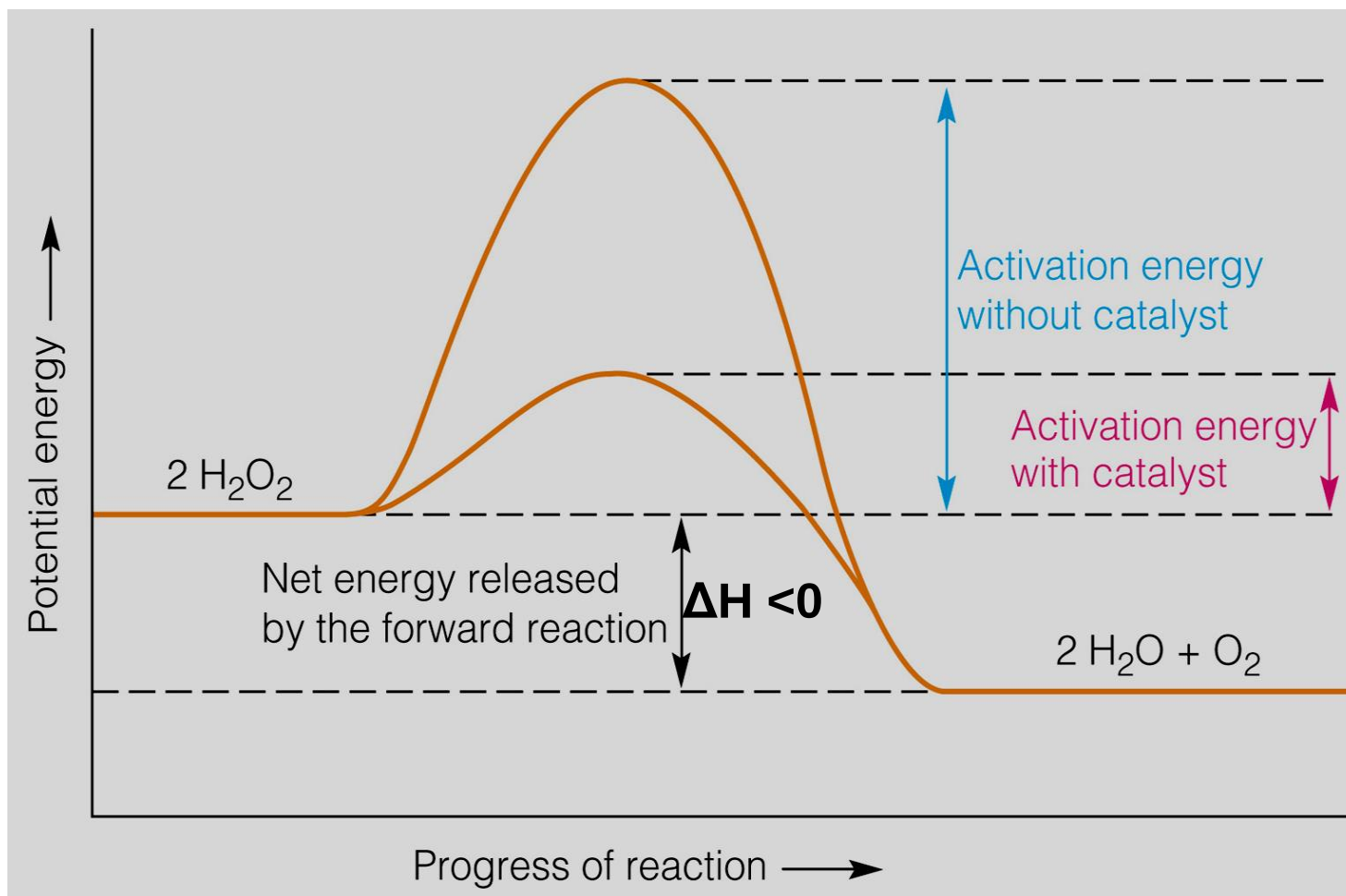
Un **catalitzador** és una substància que s'afegeix a la reacció (sense consumir-se) i **augmenta la velocitat de reacció**.

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.

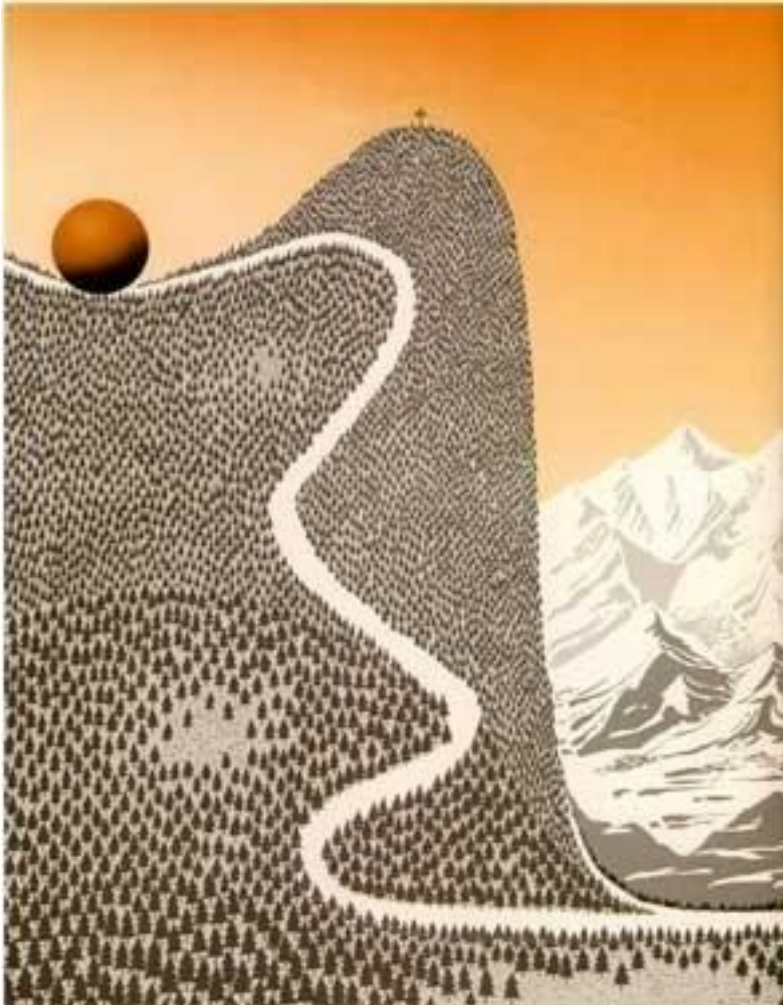


Catalitzadors

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



Catalitzadors



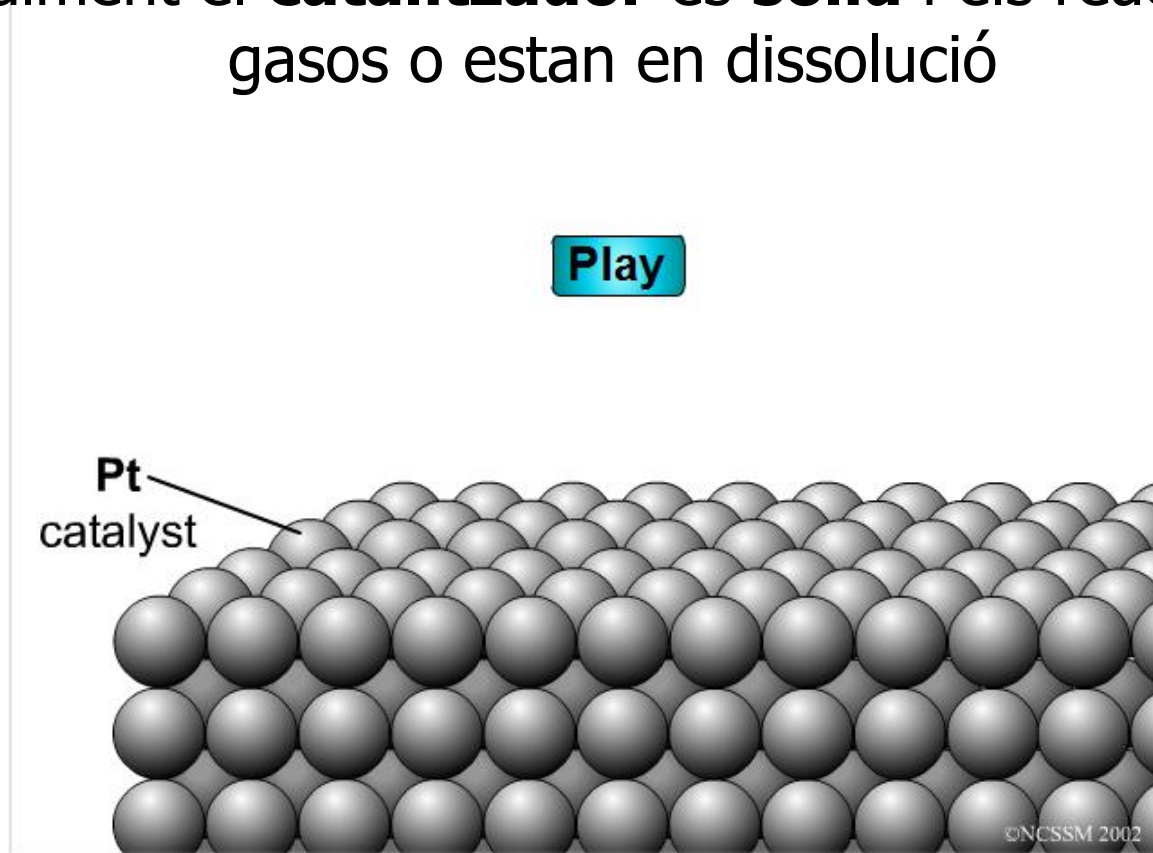
Els catalitzadors faciliten que la reacció tingui lloc seguint un **mecanisme alternatiu** amb una **energia d'activació més baixa**.

Catalitzadors

Tipus de catalitzadors	
Heterogenis (de contacte)	Catalitzadors sòlids. La majoria són metalls (Ir, Pt, Pd, Ni, etc)
Homogenis (transportadors)	Estan en la mateixa fase que els reactius (gasos o dissolució aquosa)
Negatius (inhibidors)	Disminueixen la velocitat de reacció.
Autocatalitzadors	Quan un producte de la reacció actua com a catalitzador
Biocatalitzadors (enzims)	Són proteïnes que intervenen en la catàlisi de reaccions bioquímiques

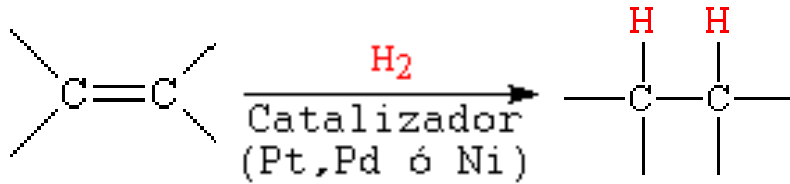
Catalitzadors (Catàlisi heterogènia)

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



Catalitzadors (Catàlisi heterogènia)

Elaboració de margarina

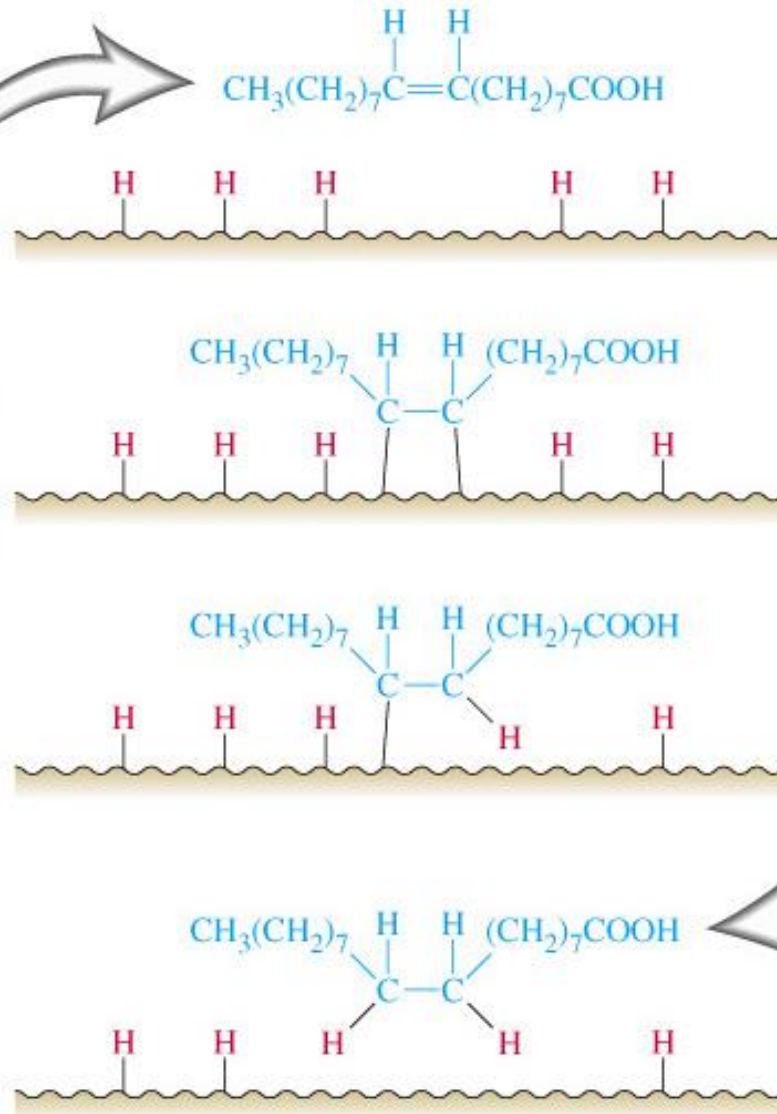


Els olis vegetals són sotmesos a un **procés d'hidrogenació** per millorar la conservació i tenir-los en estat sòlid. Els radicals no saturats dels àcids glicèrids es converteixen en glicèrids saturats.



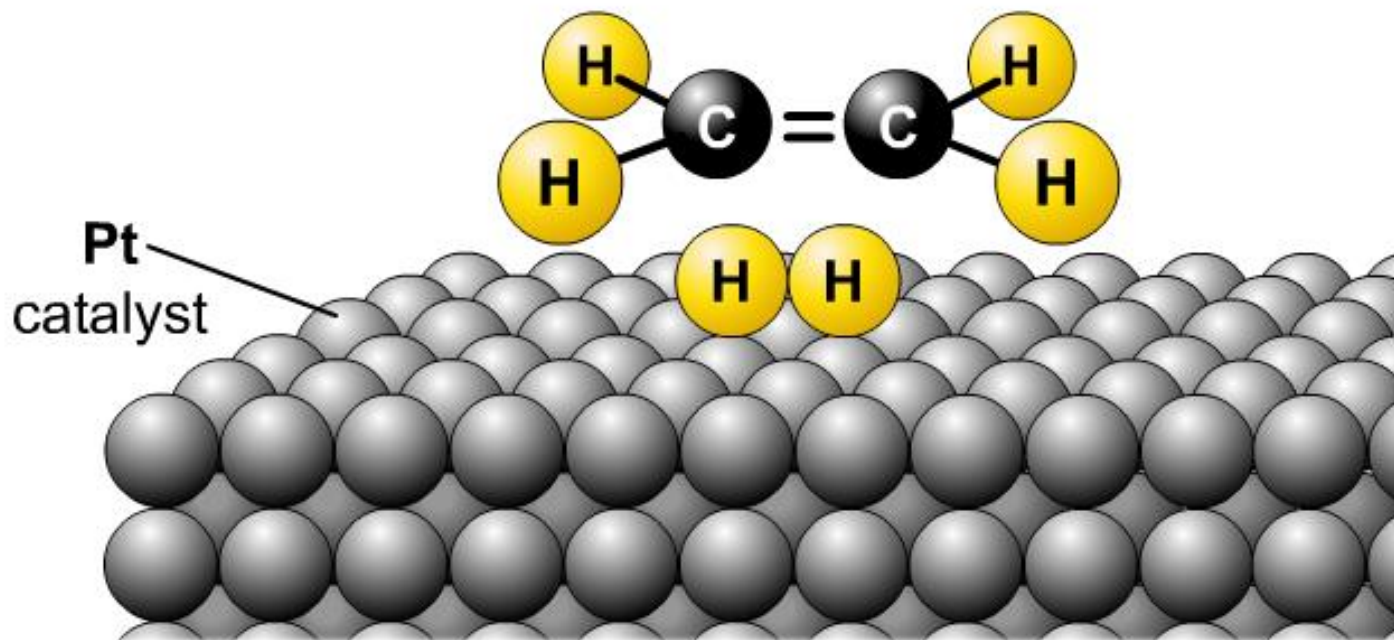
La reacció té lloc injectant gas hidrogen en un reactor que conté un catalitzador de **níquel** en pols a una temperatura d'uns 150 °C.

Catalitzadors (Catàlisi heterogènia) Elaboració de margarina



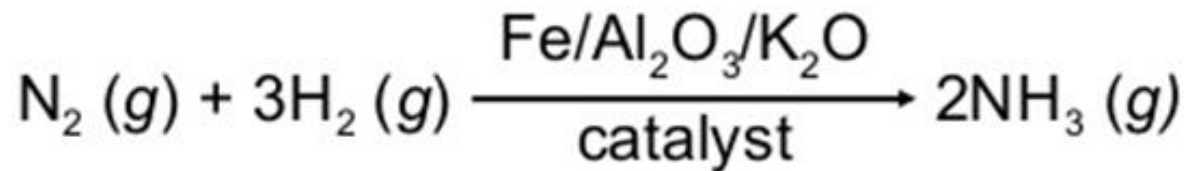
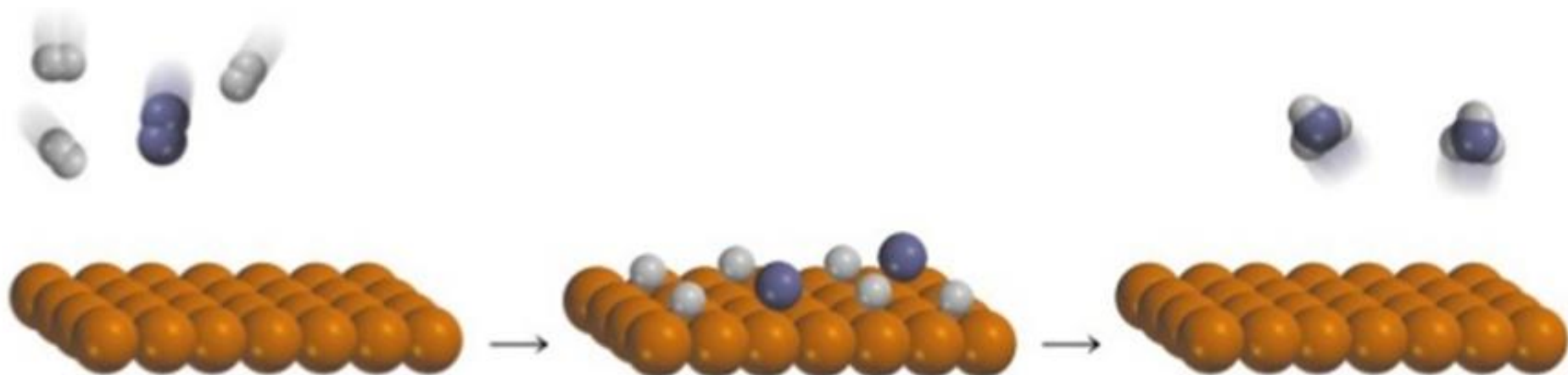
Catalitzadors (Catàlisi heterogènia)

Elaboració de margarina



Catalitzadors (Catàlisi heterogènia)

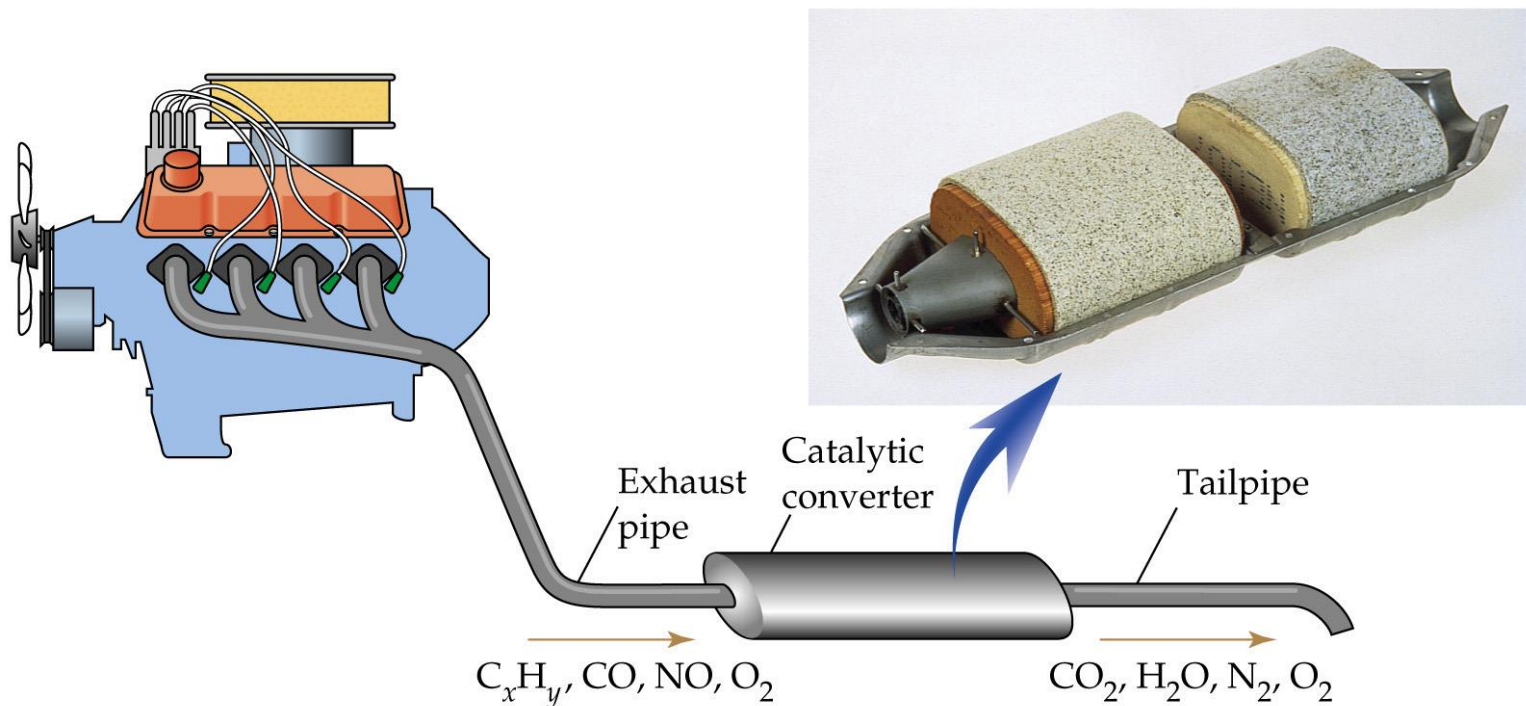
Procés Haber (fabricació de l'amoníac)



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 **N_xO_y , 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>

REDUCING VEHICLE EMISSIONS WITH CHEMISTRY

Millions of Volkswagen cars have been found to emit up to 40 times more nitrogen oxides in normal operation than they did during emissions testing, miring the company in controversy. This graphic looks at the devices present in a vehicle to help reduce pollution, and how they work.

POLLUTING COMPOUNDS

NO_x

NITROGEN OXIDES
E.G. NITRIC OXIDE, NITROGEN DIOXIDE

CO

CARBON MONOXIDE

HC

UNBURNT HYDROCARBONS
(FROM FUEL)



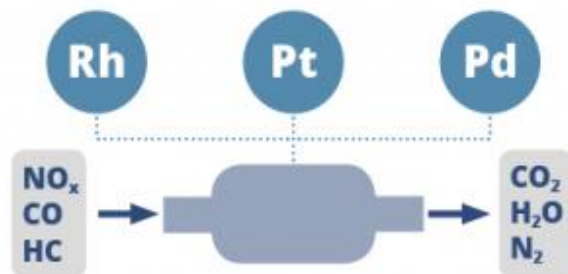
THE 'DEFEAT DEVICE'

The 'defeat device' found in Volkswagen cars is not a physical device, but a piece of software that detects when the car is being tested. When it detected this, it tuned the engine's performance reducing the NO_x emissions. In normal driving conditions they were much higher.



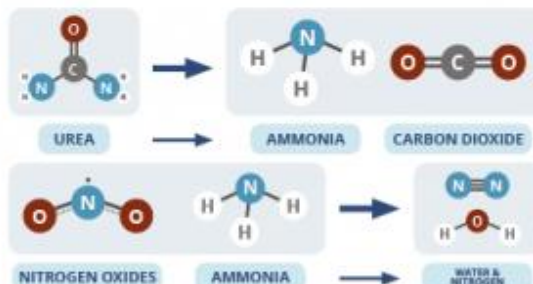
The car detected when it was in test conditions (potentially by monitoring steering wheel movement or traction control deactivation).

CATALYTIC CONVERTERS



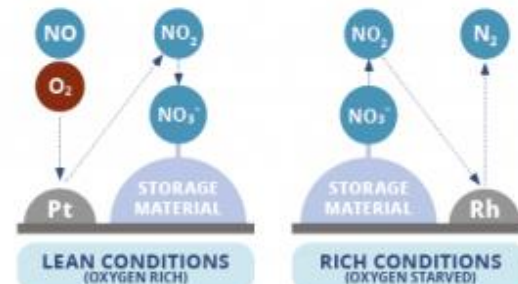
Three-way catalytic converters are present in all petrol-powered cars, and help remove carbon monoxide, unburnt hydrocarbons, and nitrogen oxides. They contain precious metals such as rhodium, platinum, and palladium to accomplish this. Three-way catalytic converters can't be used in diesel engines, as diesel's oxygen-rich exhaust gases make their removal of NO_x inefficient.

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION



Selective catalytic reduction (SCR) is a method for NO_x removal that is utilised in some diesel engines. It involves the injection of urea into the exhaust stream of the vehicle, where it produces ammonia, which is adsorbed onto a catalyst. The ammonia can then react with the nitrogen oxides in the exhaust stream to produce nitrogen and water. SCR is capable of achieving NO_x reductions of up to 90%.

NO_x ADSORBERS



NO_x adsorbers can also be used in diesel engines. The majority of NO_x emissions from the diesel engines are NO, and this is converted to NO₂ by reaction with oxygen using a platinum catalyst. The NO₂ is then adsorbed in the form of nitrates by the storage material (often barium oxide). Once the trap is full, the nitrate can be desorbed, converted to nitrogen over a rhodium catalyst, and released.



Catalitzadors (Catàlisi heterogènia) Convertidors dels automòbils

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

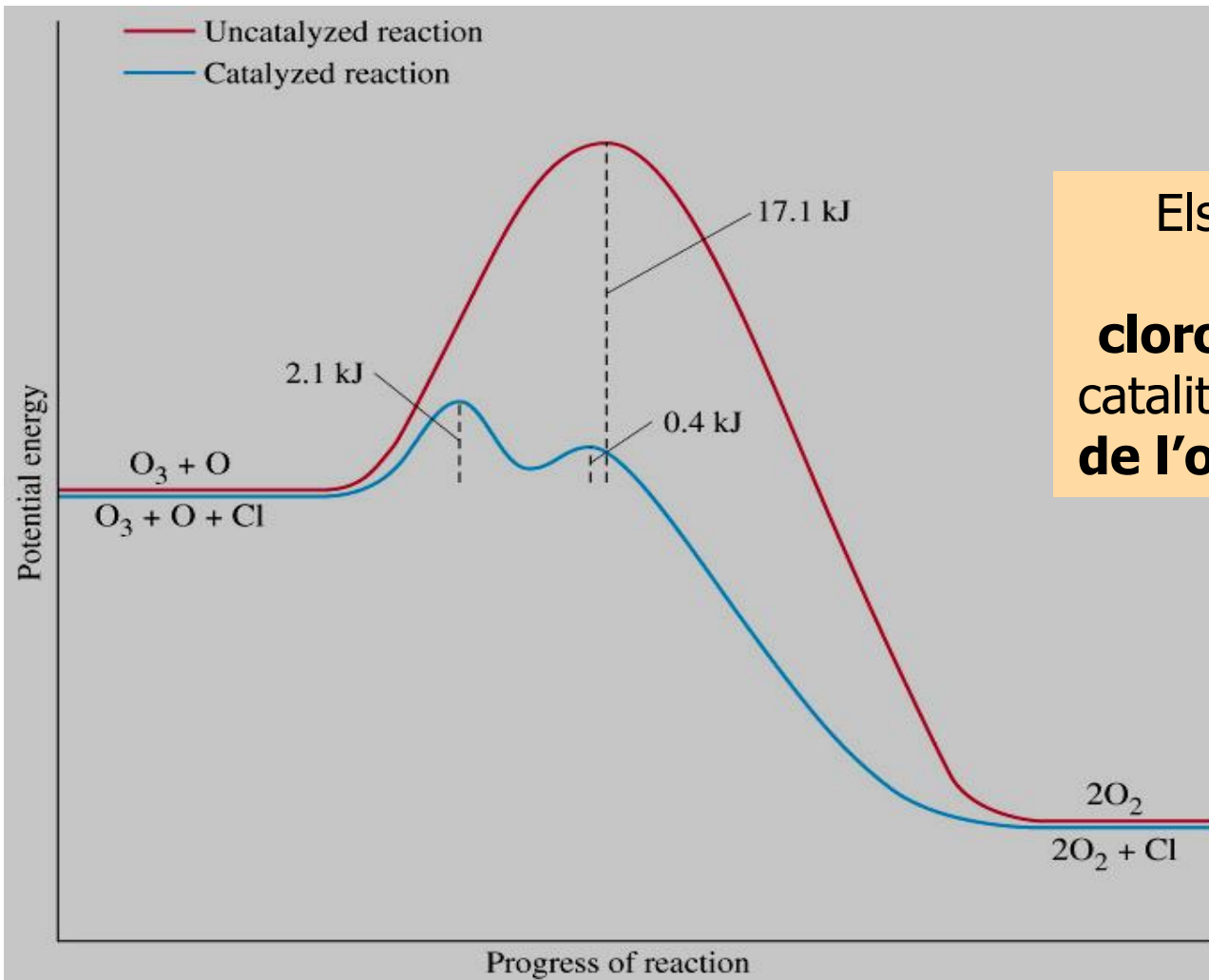


El plom (tetraetil plom) que s'utilitzava com a additiu antidetonant de les gasolines inactiva els convertidors catalítics dels automòbils.

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.**

STORIES FROM CHEMISTRY HISTORY

SUSAN SOLOMON & THE OZONE HOLE



SUSAN SOLOMON

BORN

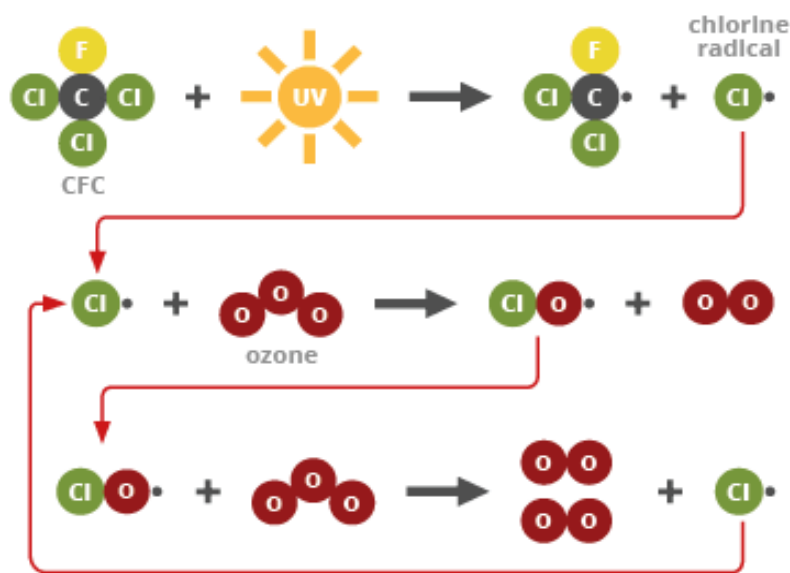
1956

Provided first direct evidence of chlorine compounds breaking down ozone



Solomon's work confirmed that ozone could react with chlorofluorocarbons on the surface of polar stratospheric clouds. Her work informed the Montreal Protocol, legislation which regulates chemicals that damage the ozone layer.

OZONE AND CHLOROFLUOROCARBONS



OVERALL



In the stratosphere, CFCs are broken down by UV radiation, releasing highly reactive chlorine radicals. These react with and break down ozone molecules. The chlorine radicals are regenerated, so they can go on to react with thousands of ozone molecules.

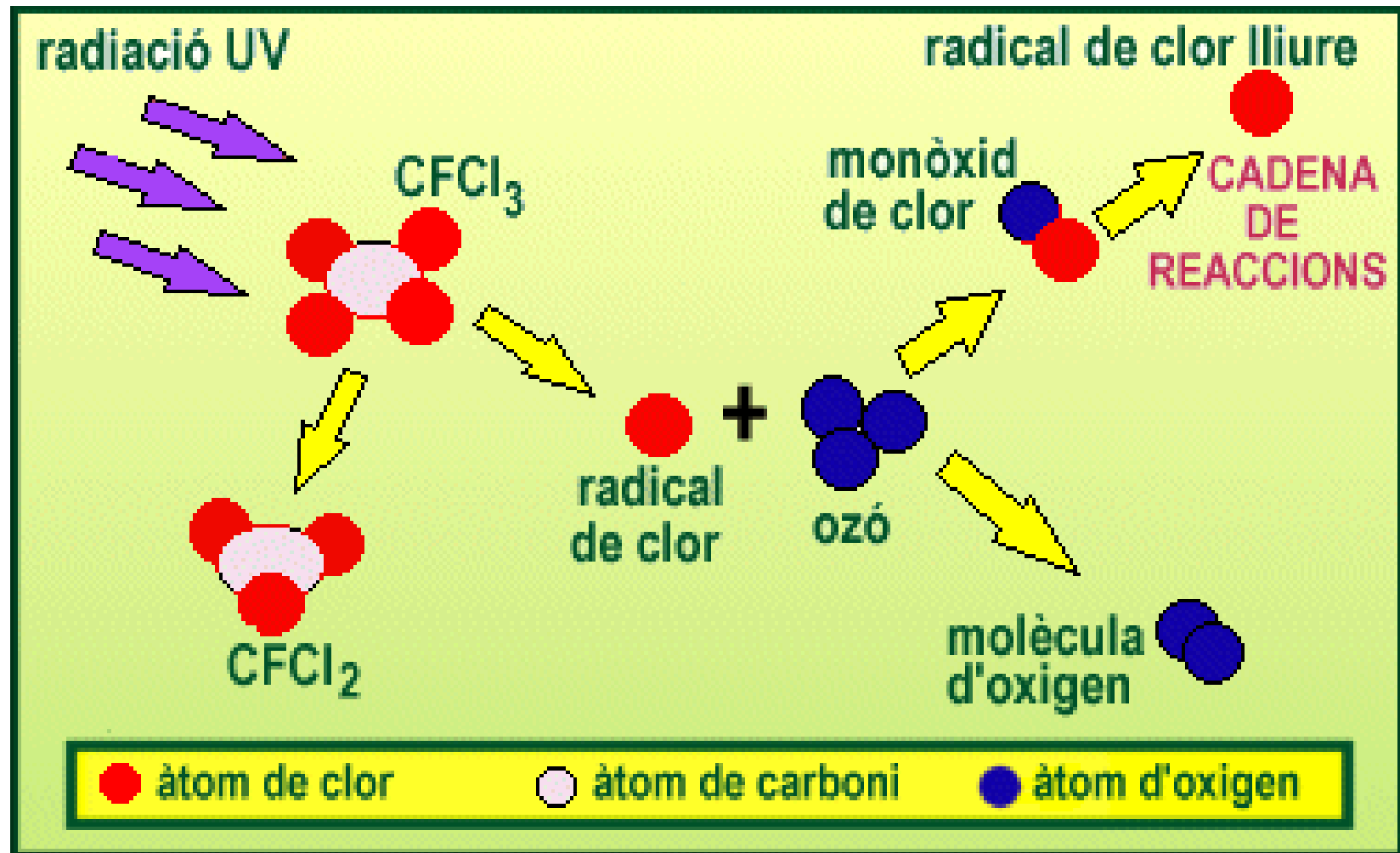


© Andy Brunning/Compound Interest 2018 - www.compoundchem.com
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



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.

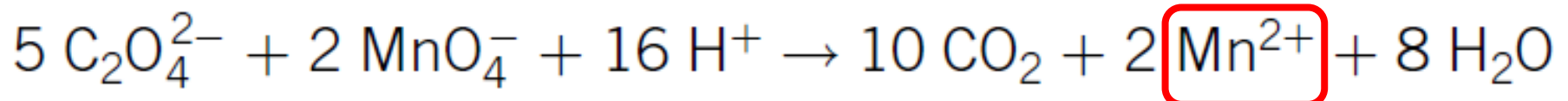


Catalitzadors

Autocatalisi

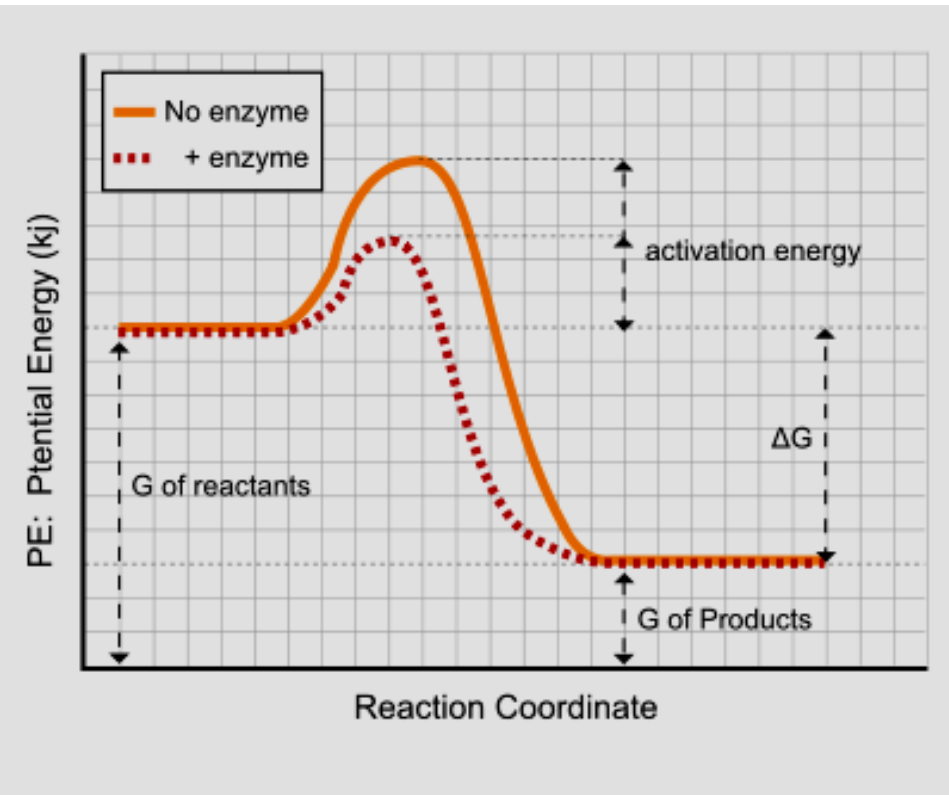
Un **producte de la reacció** pot actuar com a catalitzador de la mateixa reacció.

Exemple: reacció entre l'ió oxalat i l'ió permanganat (es forma l'ió **Mn²⁺** que catalitza la reacció)



Catalitzadors

Enzims



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

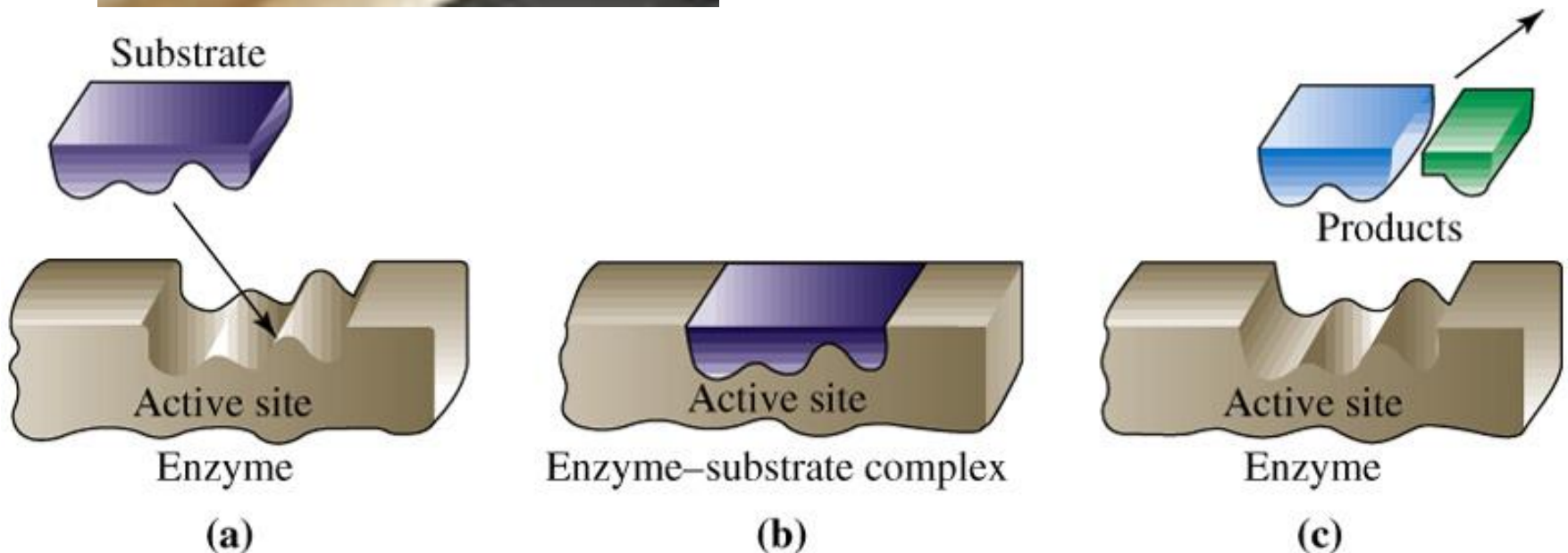
Els enzims **disminueixen l'energia d'activació** de la reacció.

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

Catalitzadors Enzims



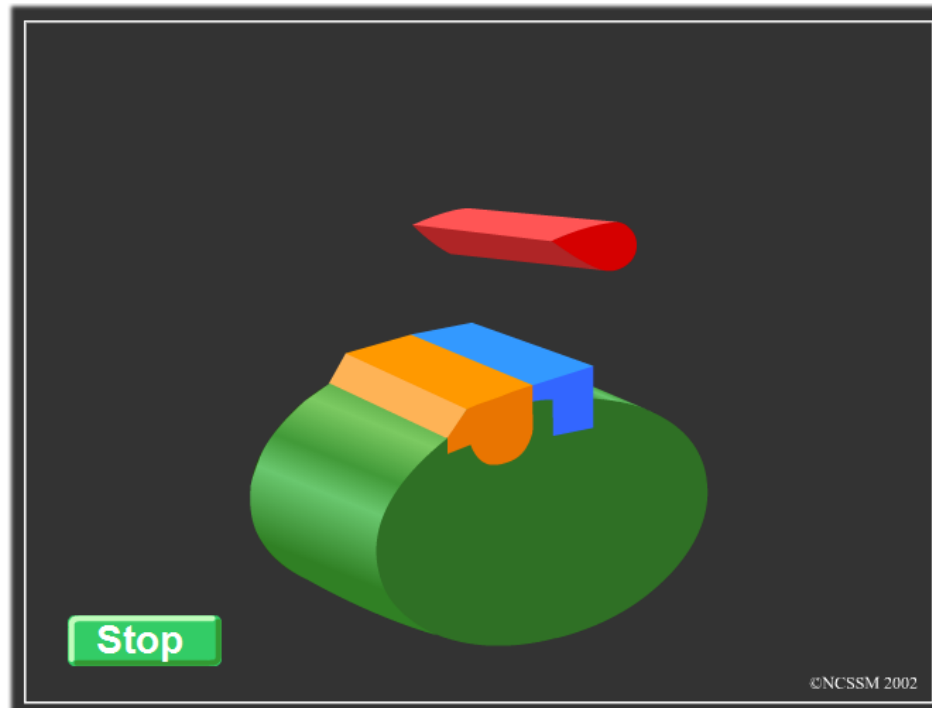
Model clau-pany: el substrat i l'enzim han d'encaixar perfectament perquè tingui lloc la catàlisi.



Catalitzadors

Enzims

Model clau-pany

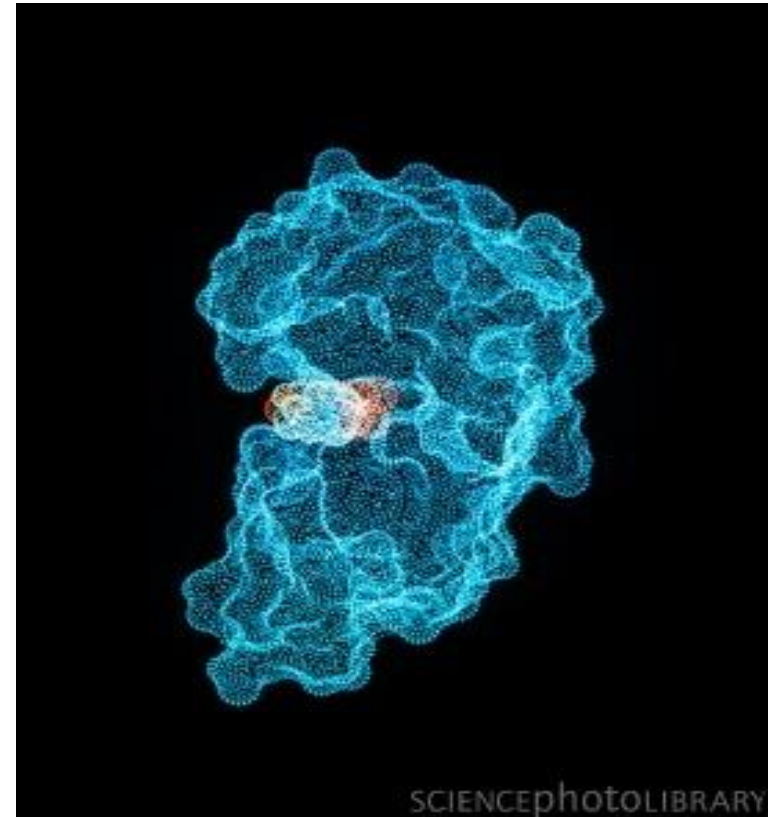
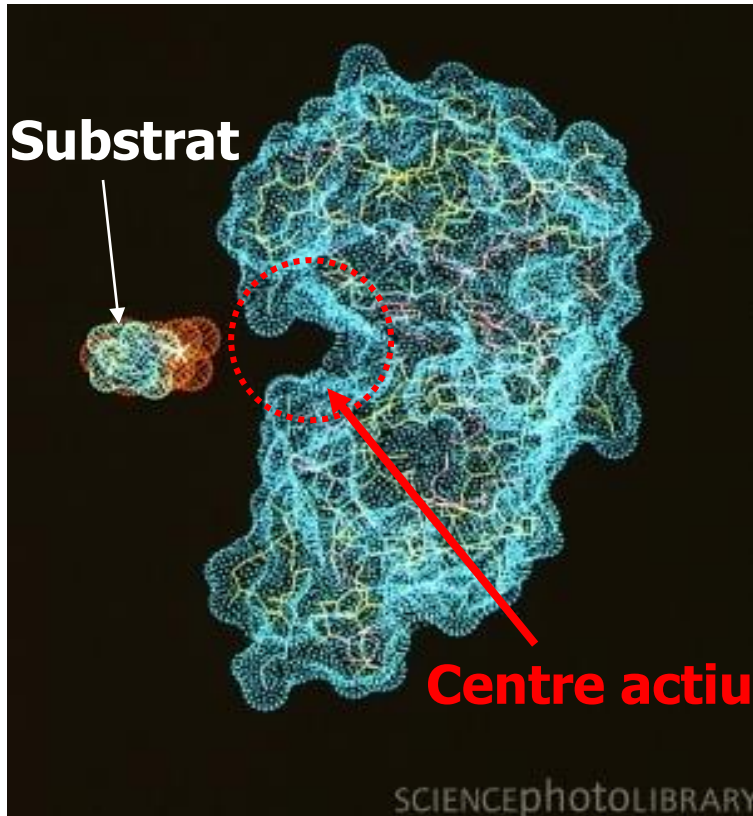


<http://www.dlt.ncssm.edu/tiger/Flash/kinetics/EnzymeCatalyst.html>

Catalitzadors

Enzims

Model clau-pany

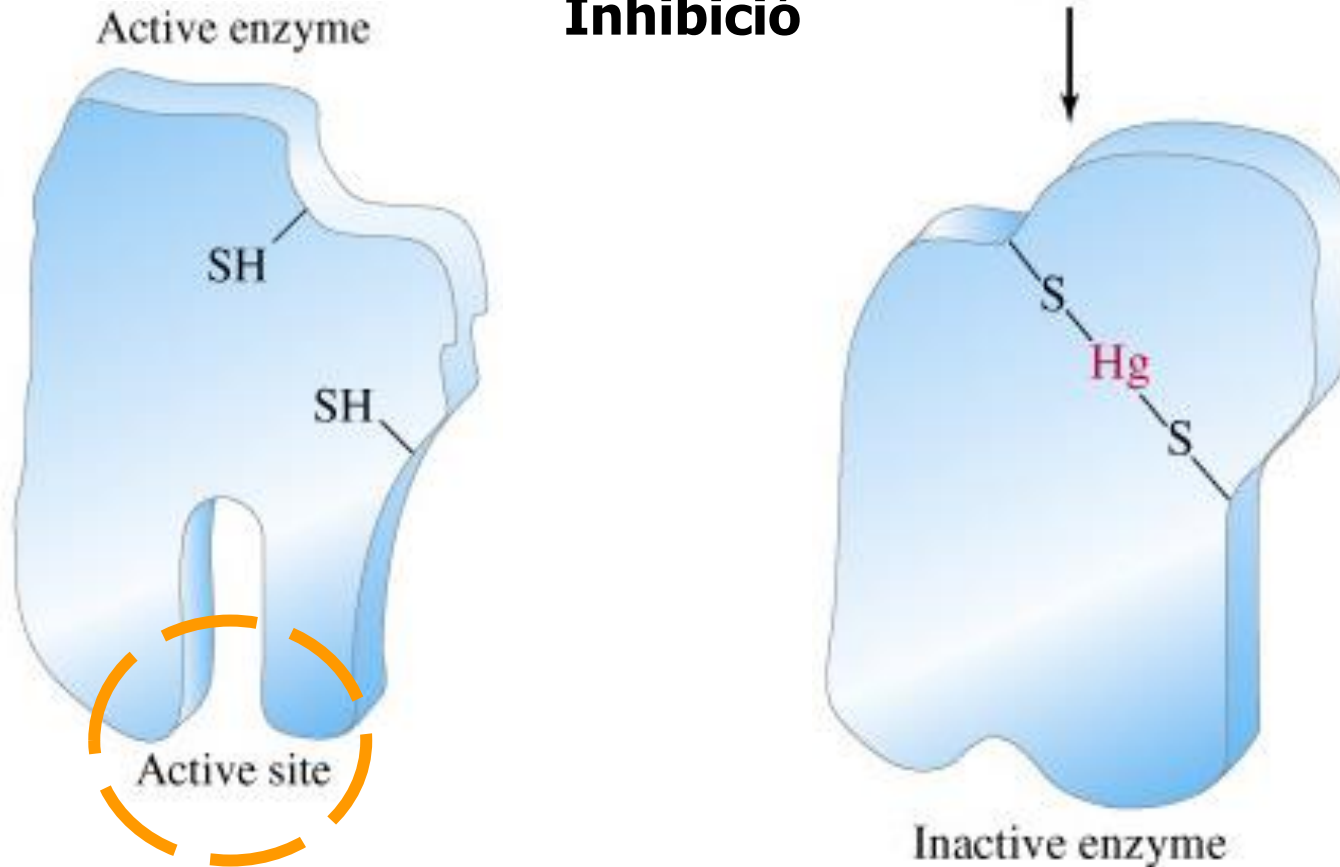


Enzim ribonucleasa A

Catalitzadors

Enzims

Inhibició



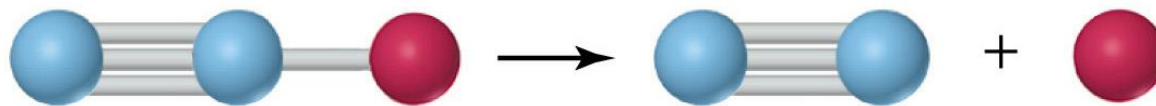
La inhibició de l'**enzim colina acetiltransferasa** pot produir deficiència d'**acetilcolina**, contribuint a una simptomatologia de disfuncions motores.



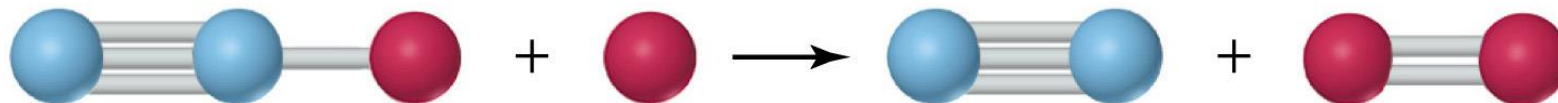
Mecanisme de reacció

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.



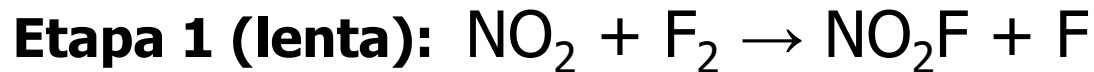
Mecanisme de reacció en **dues etapes**

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)



- a) Escriuiu l'equació química de la **reacció global**
- b) De quin **ordre** serà la reacció global?
- c) Escriuiu 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: $\text{NOH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

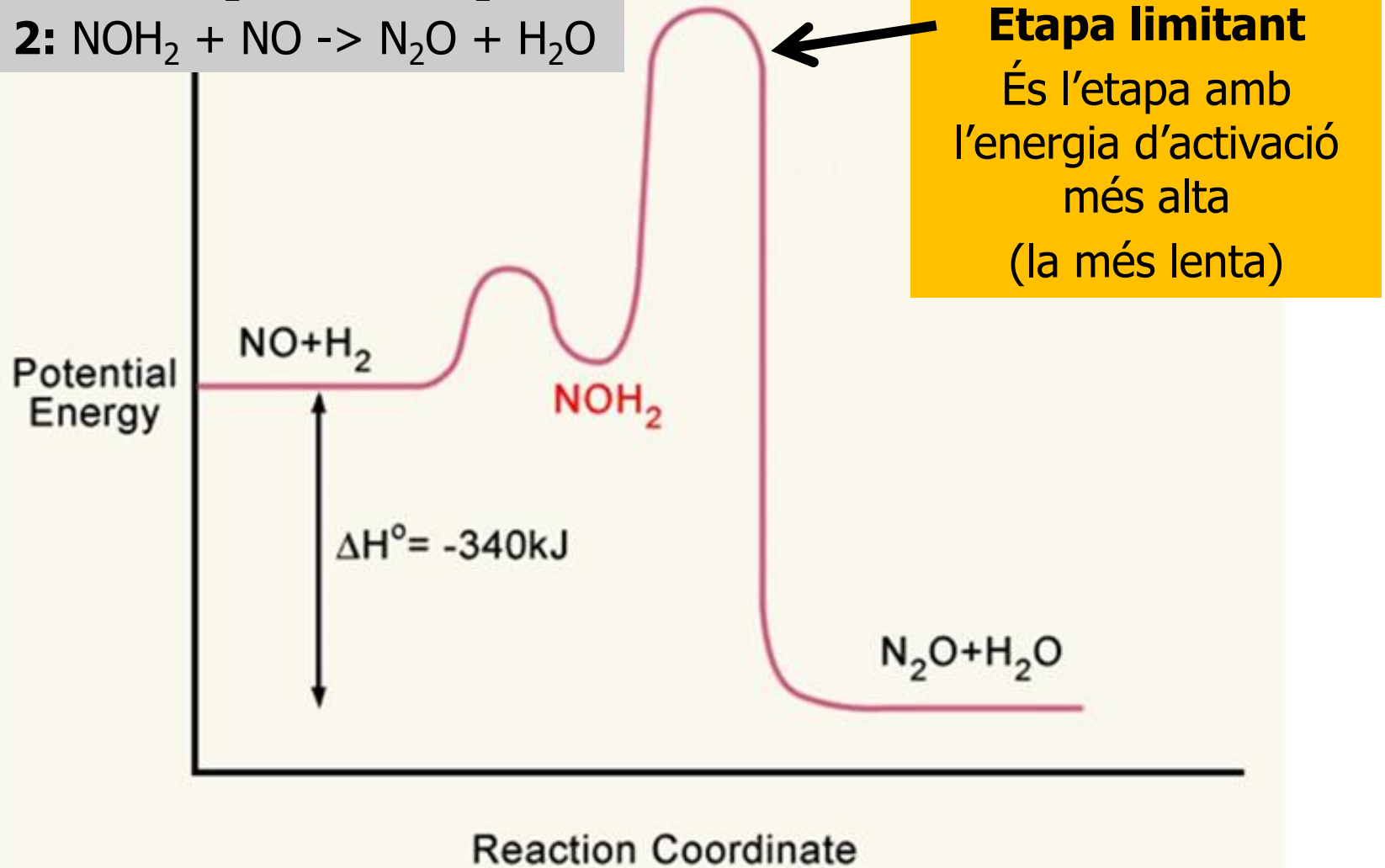
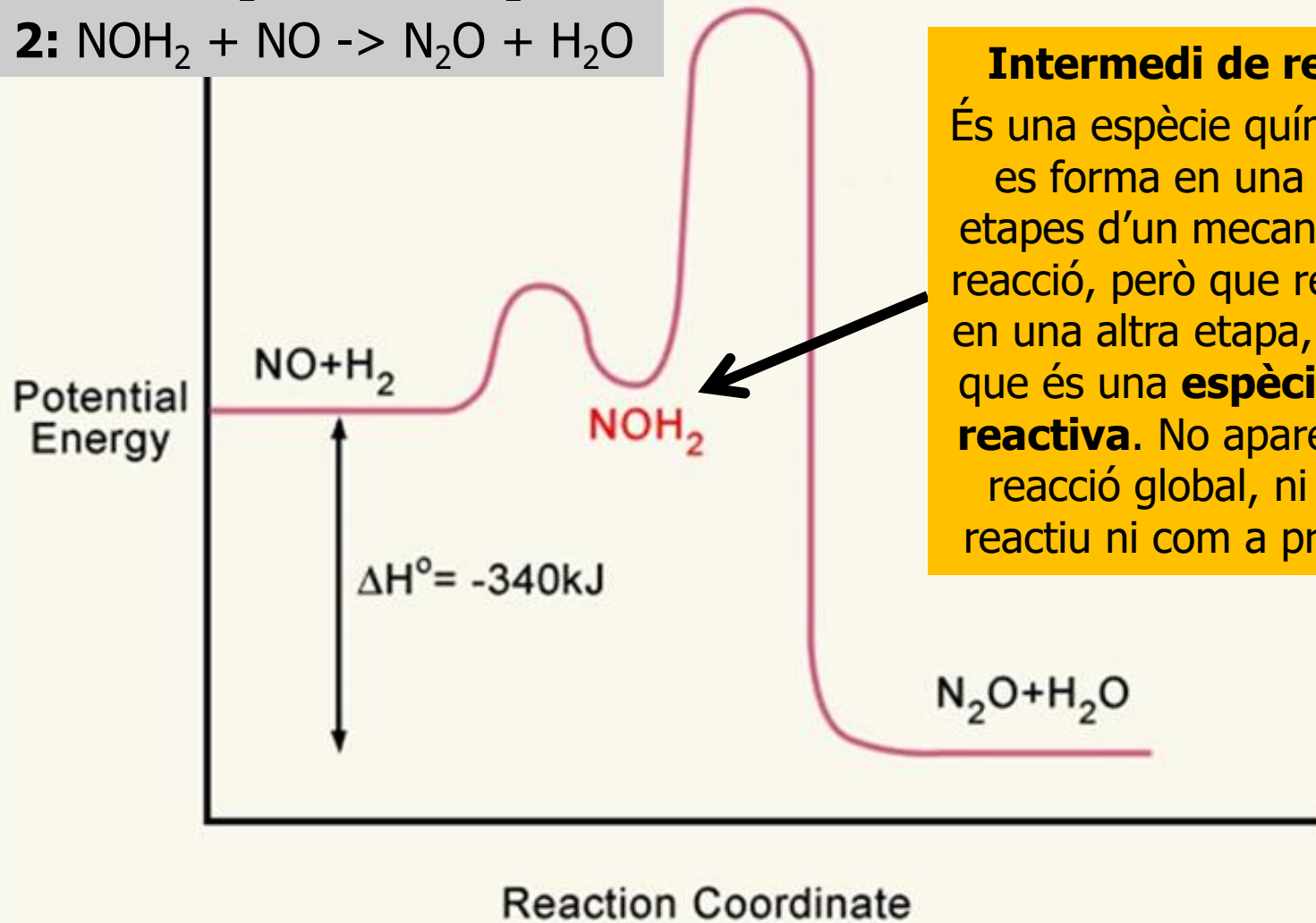
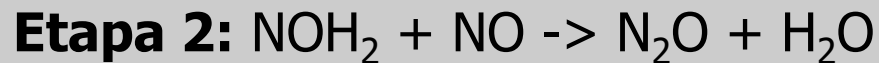
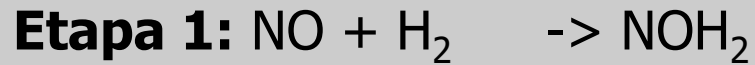


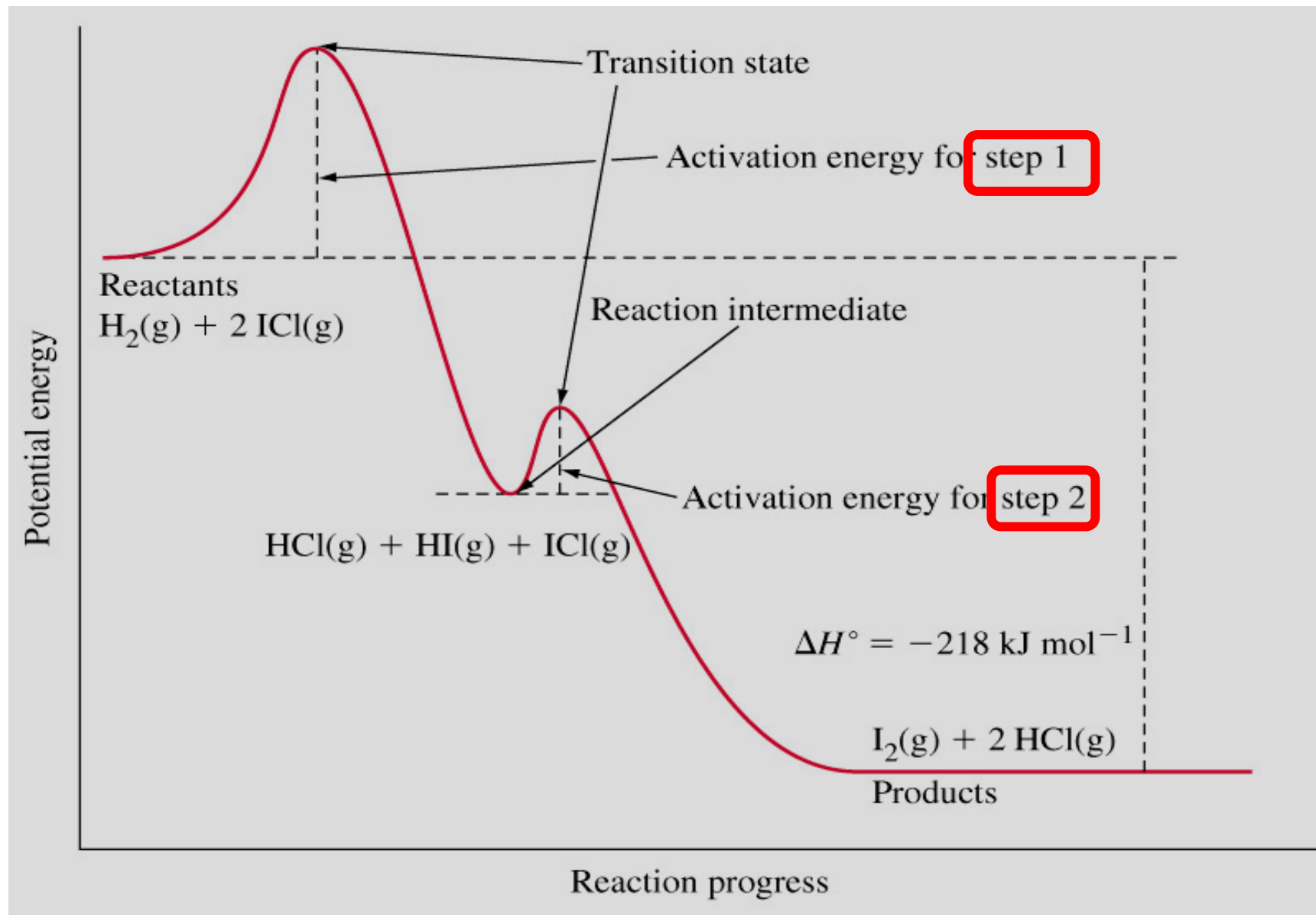
Diagrama d'energia d'una **reacció amb un mecanisme format per dues etapes**



Intermedi de reacció

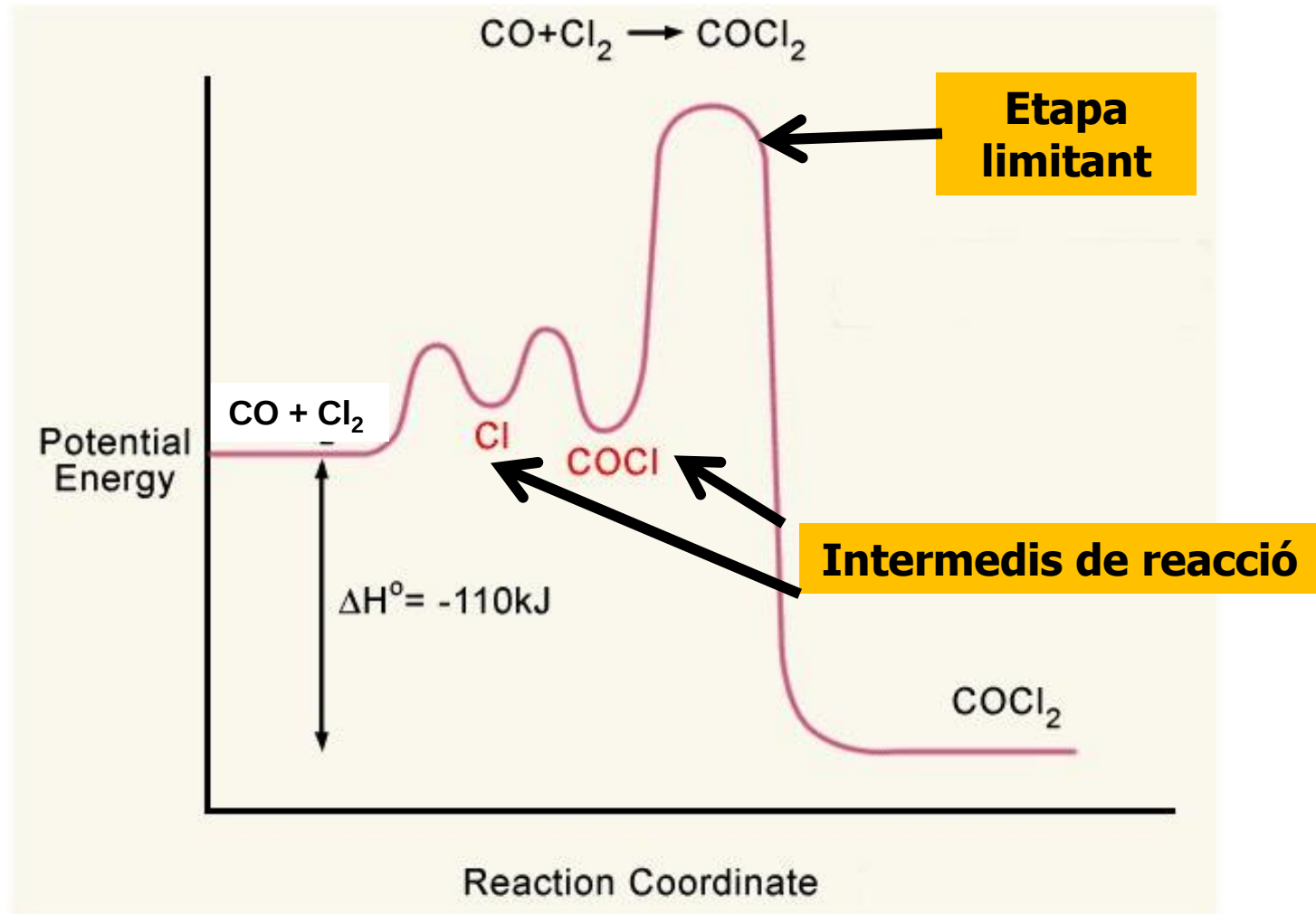
És una espècie química que es forma en una de les etapes d'un mecanisme de reacció, però que reacciona en una altra etapa, degut a que és una **espècie força reactiva**. No apareix en la reacció global, ni com a reactiu ni com a producte.

Mecanisme de reacció en **dues etapes**



Intermedi de reacció

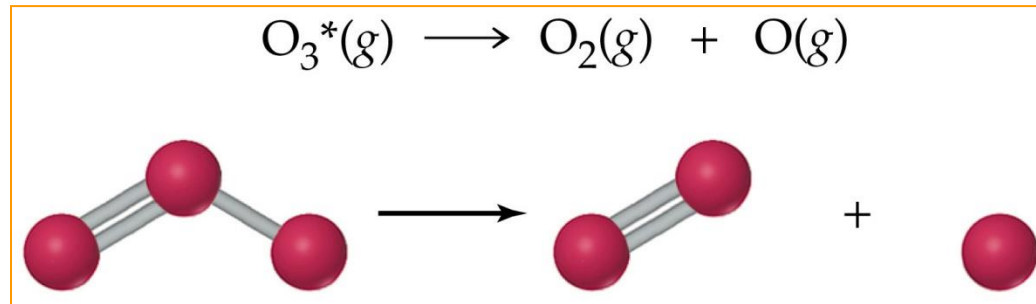
Diagrama d'energia d'una **reacció amb un mecanisme format per tres etapes** (hi apareixen dos **intermedis de reacció**)



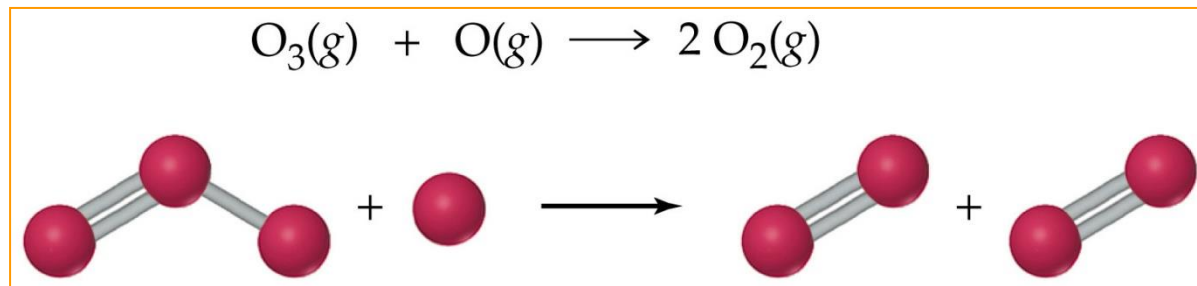
Molecularitat d'una reacció elemental

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

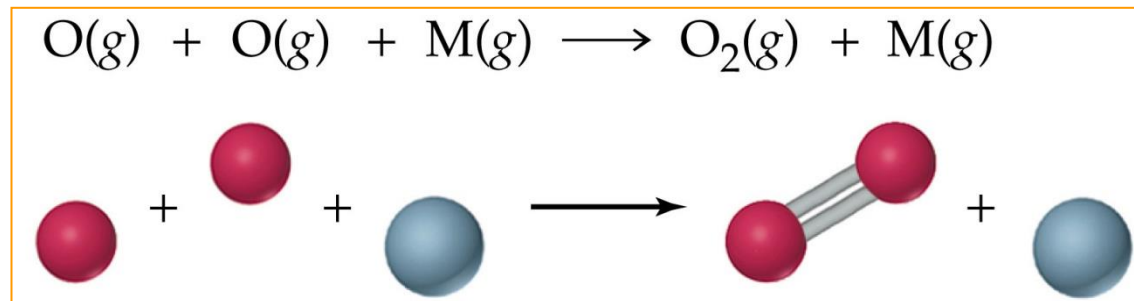
Etapa
unimolecular



Etapa
bimolecular



Etapa
trimolecular



Molecularitat d'una reacció elemental

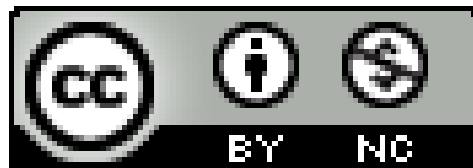
Bimolecular Reaction

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/)