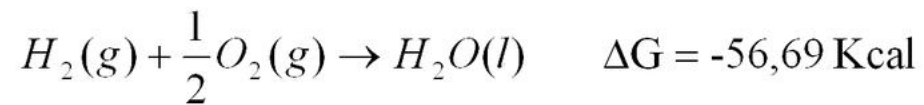


TEMA 4. CINÉTICA QUÍMICA

CINÉTICA QUÍMICA

A **cinética química** estuda a **velocidade** á que se producen as reaccións químicas, os **factores** que a modifican e o **mecanismo** a través do cal os reactivos se transforman en produtos.

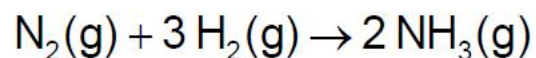
O coñecer a velocidade dunha reacción é moi importante, xa que unha reacción pode ser termodinamicamente viable, é dicir, espontánea a unha temperatura dada ($\Delta G < 0$), pero pode que a velocidade á que teña lugar sexa tan pequena, practicamente nula, facendo que, na práctica, o proceso non teña lugar.



Termodinamicamente favorable, pero moi lenta.

Denomínase **velocidade de reacción á rapidez coa que varía a concentración dunha substancia co tempo**. Pode medirse como a cantidade de reactivo consumido ou de produto formado.

Considerando o seguinte exemplo



t (s)	[N ₂]	[H ₂]	[NH ₃]
0	0,50	0,50	0,00
60	0,40	0,20	0,20

A partires dos datos obtidos pódese observar

- A **velocidade é negativa para os reactivos** (desaparecen) e **positiva para os produtos** (fórmanse)

- O seu **valor é diferente para cada unha das especies**, xa que a estequiometría da reacción determina que un mol de nitróxeno reacciona con tres de hidróxeno e fórmanse dous de amoníaco.

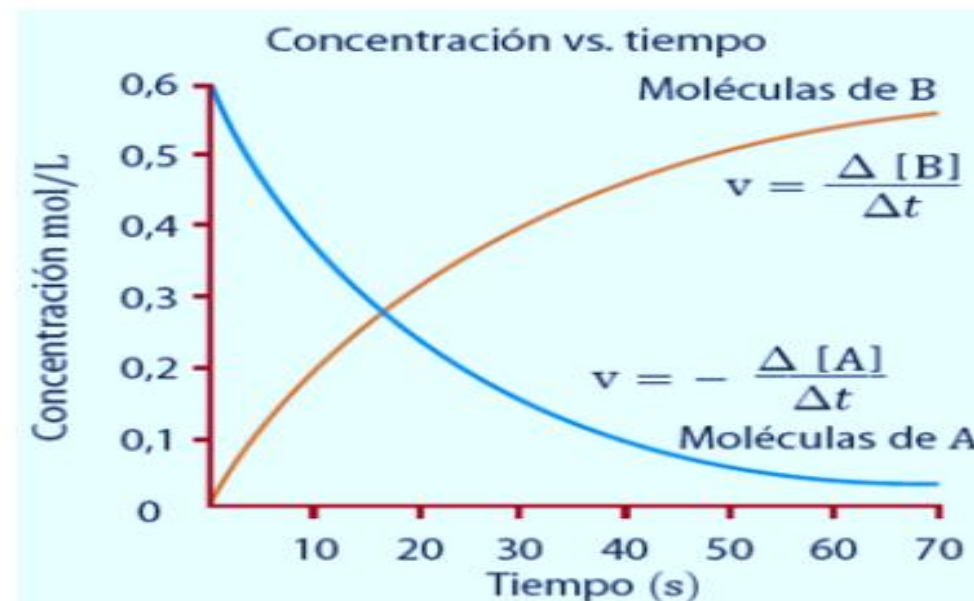
- O que se obtivo foi a velocidade media nun intervalo de tempo considerado (60 s), pero a concentración das substancias varía co tempo e o máis corrente é que a velocidade tamén sexa variable co tempo.

Pódense calcular as velocidades das diferentes especies da seguinte forma:

$$v_{\text{N}_2} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{(0,40 - 0,50) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{60 \text{ s}} = -1,67 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$v_{\text{H}_2} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{(0,20 - 0,50) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{60 \text{ s}} = -5,00 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{(0,20 - 0,00) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{60 \text{ s}} = 3,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$



Polo tanto á hora de expresar a velocidade dunha reacción química adóptanse os seguintes convenios:

1. **A velocidade é sempre positiva.** Polo tanto, si se calcula a partir de datos dos reactivos engádesse un signo negativo, e positivo si os datos se refiren aos produtos.

$$V_A = \pm \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

2. **Divídese polo coeficiente estequiométrico** da reacción axustada, para **garantir que o seu valor sexa o mesmo**, con independencia de cal sexa a especie química que se emprega para a súa determinación.

$$V_A = \pm \frac{1}{v} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

3. **Velocidade instantánea**

$$V_A = \pm \frac{1}{v} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = \pm \frac{1}{v} \frac{d[A]}{dt}$$

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

De forma xeral para o proceso $aA + bB \rightarrow cC + dD$, a velocidade instantánea da reacción ven dada pola expresión:

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

ECUACIÓN DE VELOCIDADE

A expresión da velocidade en función da concentración dos reactivos denomínase **ecuación de velocidade** e determínase experimentalmente.

Para unha reacción do tipo: $A + B \longrightarrow C + D$

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

- $\alpha, \beta \dots$ Denomínanse **orde de reacción** respecto ao reactivo do que son o expoñente. Determínase de forma experimental e non teñen porque coincidir co seu coeficiente estequiométrico nin teñen que ser números enteiros.

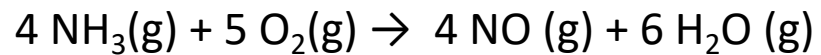
- A orde de reacción é a suma das ordes de cada un dos reactivos $n = \alpha + \beta + \dots$.
- K , é a **constante de velocidade** característica de cada reacción a unha temperatura dada é independente das concentracións dos reactivos. **As unidades de K dependerán do orde da reacción.**

Páxina 172 exercicios 4 e 5.
Páxina 175 exercicios 3,4 e 5.

Páxina 186 exercicios 4 e 5.
Páxina 175 exercicios 7,8 .
Páxina 190 exercicio 1

MECANISMOS DE REACCIÓN

Unha ecuación química representa un proceso químico global, nela non se explica o modo no que a reacción se leva a cabo, só se especifica a orixe e o resultado da mesma. Por exemplo, na fabricación industrial do ácido nítrico ten lugar a seguinte reacción:



Como vos podedes imaxinar é estatisticamente moi improbable que interaccionen á vez catro moléculas de amoníaco con cinco de osíxeno. Na maioría das reaccións químicas, transcorren por medio dun mecanismo de reacción.

Denomínase **mecanismo reacción** ao conxunto de reaccións sinxelas, denominadas etapas elementais, que representan o avance da reacción global. Este mecanismo depende das substancias que interveñen na reacción, reaccións aparentemente similares poden ter mecanismo moi diferentes. Por exemplo:

- O iodo reacciona co hidróxeno nunha soa etapa para dar ioduro de hidróxeno: $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$
- O bromo, reacciona co hidróxeno por medio dun mecanismo que comprende varias etapas: $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$

1. $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$
2. $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$
3. $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$
4. $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ (etapa lenta)
5. $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$

As reaccións elementais escríbense como ecuacións das moléculas ou átomos que chocan directamente para dar un produto. **Molecularidade** é o número de moléculas ou átomos independentes que se unen entre si nun proceso elemental. Cada unha das etapas ten unha velocidade de reacción diferente e unha ecuación de velocidade diferente que depende do número e tipo de especies que reaccionen.

MECANISMOS DE REACCIÓN

Nun mecanismo de reacción poden aparecer substancias que non están no proceso global, como no caso anterior serían as especies atómicas H e Br, estas substancias denomínanse **intermedios de reacción** e poden detectarse experimentalmente.

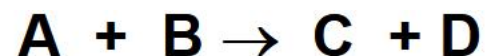
A **molecularidade** dunha reacción ou de cada etapa dun mecanismo é o número de especies químicas (moléculas, átomos ou ións) que interveñen nela como reactivos. É moi importante diferenciar orde e molecularidade. A **orde de reacción é un concepto experimental relacionado coa ecuación de velocidade do proceso global**, e a **molecularidade é un concepto teórico relacionado coas etapas elementais do mecanismo de reacción proposto para o proceso**.

Na práctica, o número de especies químicas que toman parte nun proceso elemental (molecularidade) é, como máximo tres. Isto débese a que a probabilidade de que choque máis especies, coa enerxía e orientación adecuadas é moi pequena.

▣ Descomposición
mononuclear



▣ Descomposición binuclear



▣ Descomposición trinuclear



No mecanismo de formación do HBr, a primeira etapa ten molecularidade un, e nas restantes dous.

MECANISMOS DE REACCIÓN

- **Proceso elemental** é o que se leva a cabo nunha única etapa. Como a formación do HI.
- **Proceso non elemental** é o que se leva a cabo en varias etapas. Como a formación do HBr.

VELOCIDADE DE REACCIÓN EN VARIAS ETAPAS

Cando unha reacción química se leva a cabo en varias etapas, cada unha delas ten unha velocidade diferente e unha ecuación de velocidade particular. A **velocidade do proceso global está determinada pola velocidade da etapa lenta** do mecanismo, xa que esta marca o ritmo das demais.

Na formación do HI como ten lugar nun só paso, a súa ecuación da velocidade ven dada por: $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$

Na formación do HBr, sen embargo, a ecuación de velocidade está determinada pola velocidade da etapa máis lenta, que neste caso resulta ser a cuarta: $v_4 = k_4[\text{H}][\text{HBr}]$

1. $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$
2. $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$
3. $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$
4. $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ (etapa lenta)
5. $2\text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$

A **ecuación global de velocidade non se pode expresar en función de intermedios de reacción**, polo que débense empregar as demais ecuacións do mecanismo para chegar a ecuación de velocidade. Neste caso sería:

$$v = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' [\text{HBr}] [\text{Br}_2]}$$

MECANISMOS DE REACCIÓN

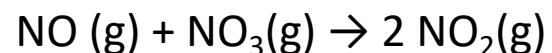
A velocidade de reacción dun proceso articulado en varias etapas elementais está determinada pola velocidade da etapa máis lenta (etapa determinante)

Pode demostrarse que os coeficientes α e β están ligados ao mecanismo (etapas elementais), só no caso de que a reacción sexa elemental (transcorre tal e como aparece escrita) os ordes de reacción coinciden cos coeficientes da ecuación.

A ecuación de velocidade dunha etapa elemental do tipo $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{Produtos}$, ten a forma

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

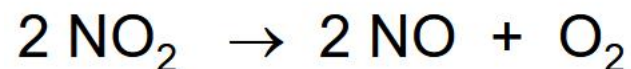
Sempre e cando os coeficientes estequiométricos a e b se reducen aos números enteiros menores posibles. Por exemplo, na reacción:



A ecuación de velocidade desta etapa sería: $v = k[\text{NO}][\text{NO}_3]$

MECANISMOS DE REACCIÓN

Velocidades e mecanismos



Páxina 173 exercicios 7, 8 e 9.

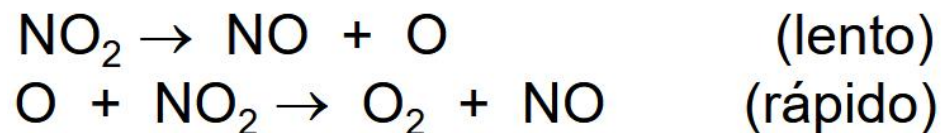
Lei de velocidade experimental

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

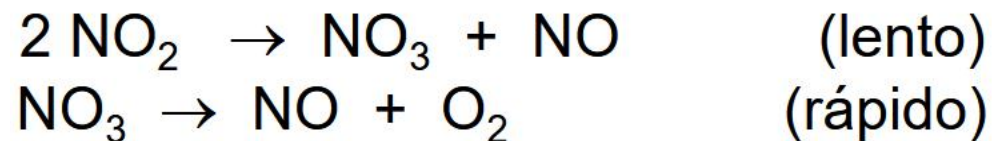
Páxina 187 exercicios 7, 8 e 9.

Propóñense dous mecanismos

- Mecanismo 1



- Mecanismo 2



Un mecanismo é posible se:

- Dá a correcta estequiometría global.
- Predí a lei de velocidade correcta.
- Parece quimicamente razoable

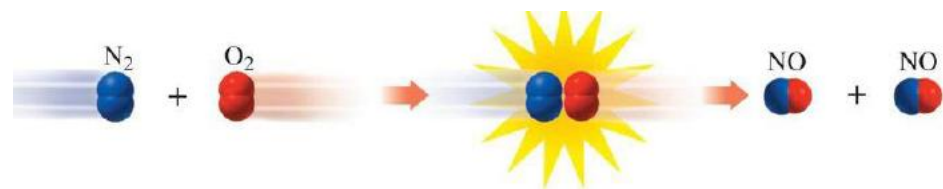
TEORÍA DAS REACCIÓNS QUÍMICAS

TEORÍA DAS COLISIÓNS

Segundo esta teoría para que unha reacción ocorra é preciso que os átomos, moléculas ou ións que reaccionan choquen entre si, non todos o choques producirán reacción, para que un choque sexa eficaz é preciso que se cumpran dúas condicións:

As partículas teñen que chocar con **enerxía suficiente** para romper os enlaces, esta enerxía ten que ser superior a enerxía de activación (E_a).

O choque debe de ter lugar coa **orientación adecuada**, polo que é máis complexo que o choque sexa eficaz en moléculas complicadas (factor estérico)



Colisións que producen reacción



Enerxía insuficiente



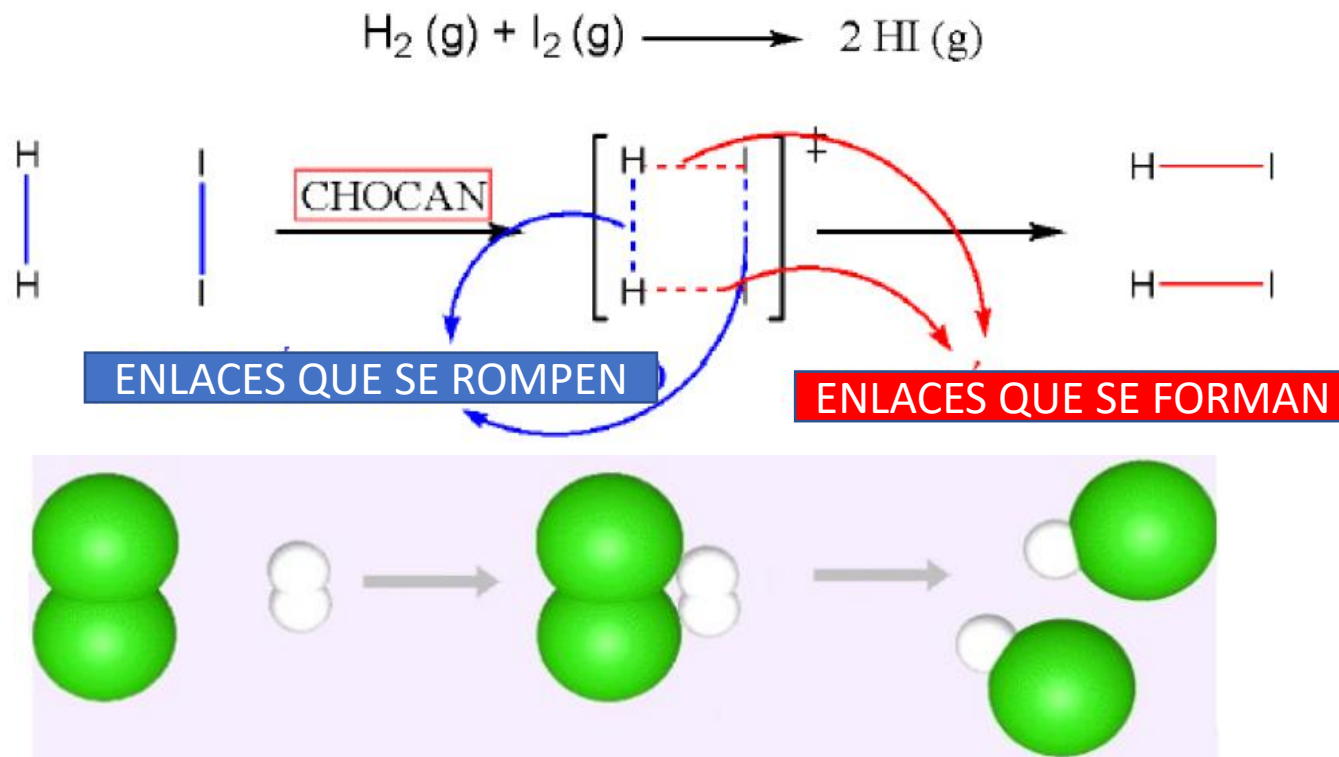
Orientación inadecuada

Colisións que non producen reacción

TEORÍA DAS REACCIÓNS QUÍMICAS

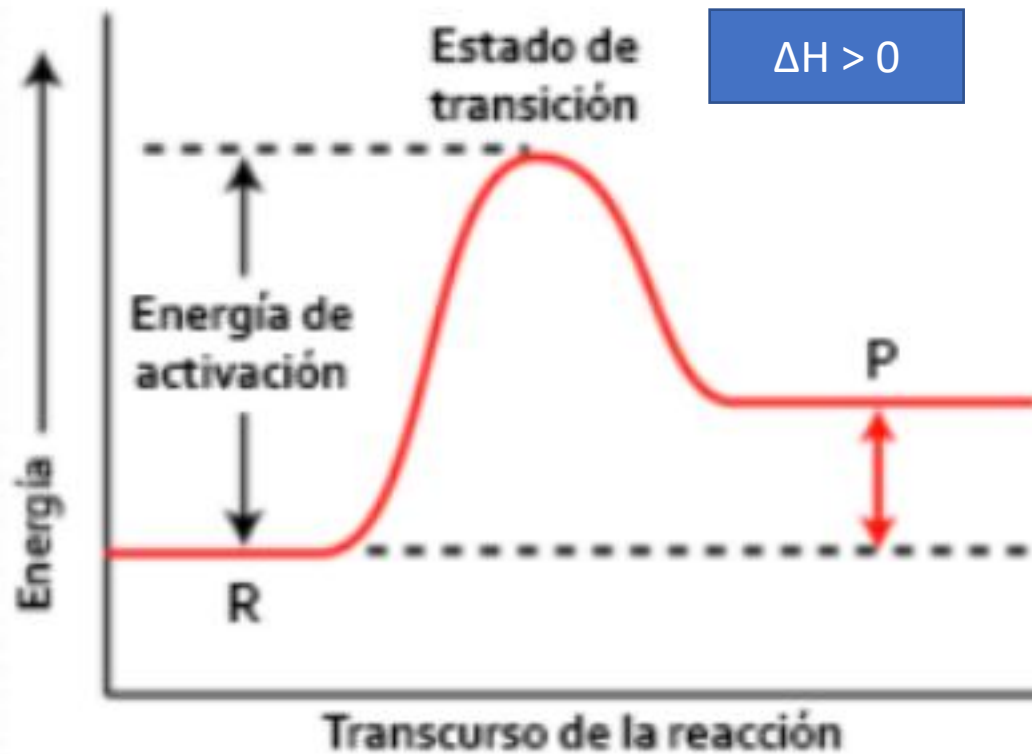
TEORÍA DO ESTADO DE TRANSICIÓN

Esta teoría supón que a reacción transcorre pasando por un estado intermedio ou estado de transición, denominado complexo activado, que está formado polas partículas dos reactivos cos seus enlaces debilitados e por aquelas que comezan a formar os enlaces novos. O complexo activado é inestable e con alto contido enerxético e é onde se debilitan os enlaces dos reactivos, ao mesmo tempo que comezan a formarse os produtos. Este complexo tamén se forma cando se producen choques entre as partículas dos reactivos, polo que deben de posuír un mínimo de enerxía e unha orientación adecuada.

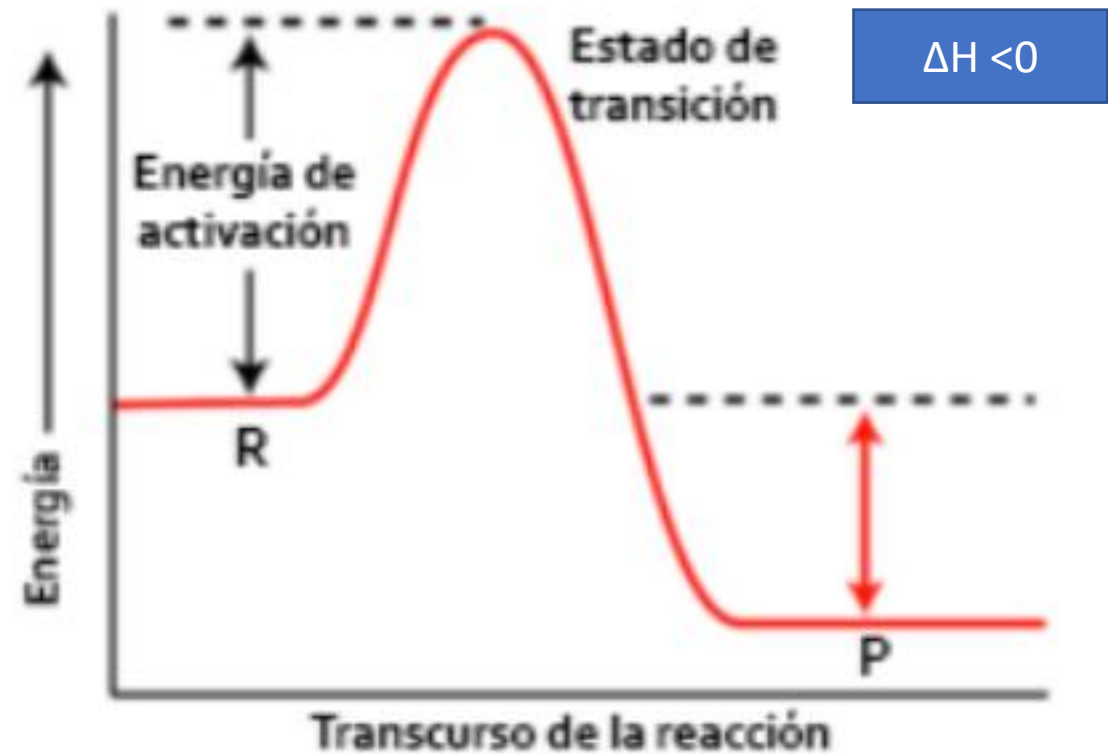


A enerxía que necesitan os reactivos para chegar a formar o complexo activado é a enerxía de activación, independentemente de que a reacción sexa endotérmica ou exotérmica, é preciso que os reactivos venzan a barrera da enerxía de activación para que a reacción se produza. Canto maior sexa a enerxía e activación menor será a velocidade de reacción, xa que poucos choques serán eficaces.

Reacción endotérmica



Reacción exotérmica



A enerxía de activación representa a cantidade de enerxía necesaria para alcanzar o estado de transición e formar o complexo activado ou romper os enlaces entre os átomos dos reactivos. Pódese falar dunha enerxía de activación para a reacción directa (reactivos $\rightarrow$ produtos) e de outra para a inversa (produtos $\rightarrow$ reactivos). A diferenza entre as ambas é a entalpía da reacción, nun proceso exotérmico a enerxía de activación da reacción directa é maior que a enerxía de activación da reacción inversa, ao contrario do que sucederá nunha reacción exotérmica.

FACTORES QUE INFLÚEN NA VELOCIDADE

- **Natureza química**

A natureza dos diferentes enlaces que se teñen que romper condiciona a velocidade da reacción, cantos máis fortes sexan os enlaces e máis enlaces se teñan que romper máis lenta será a reacción. As reaccións que requiren a ruptura e formación de enlaces son lentas, mentres que as reaccións de transferencia de electróns son rápidas.

- **Estado físico**

As reaccións homoxéneas entre gases ou en disolución soen ser máis rápidas que con reactivos sólidos, ou con reactivos en fases diferentes (reaccións heteroxéneas). Na fase gasosa e en disolución son máis fáciles os choques entre moléculas o que favorece a velocidade.

- **Grao de división dos reactivos.**

En reactivos sólidos a maior grao de división das partículas que reaccionan favorecen un aumento de velocidade de reacción, debido a que se aumenta a superficie de contacto entre os reactivos, facendo máis probable que se produzan choques eficaces, aumentando así a velocidade.

- **Concentración dos reactivos.**

Da ecuación de velocidade dedúcese que un aumento das concentracións dos reactivos implica un aumento da velocidade da reacción. Pódese xustificar a partir da teoría de colisións, ao aumentar a concentración dun gas fanse máis frecuentes os choques, e polo tanto o número de choques eficaces o que dará lugar a un aumento da velocidade.

- **Presión**

En reacción entre gases, un aumento da presión implica un aumento da concentración, e polo tanto un aumento da velocidade.

FACTORES QUE INFLÚEN NA VELOCIDADE

● Temperatura.

Ao aumentar a temperatura aumenta a enerxía cinética das moléculas e polo tanto aumentará a velocidade da reacción química, non só porque se producen máis choques, senón que tamén hai máis moléculas con enerxía superior á de activación, polo que aumentará o número de choques eficaces e como consecuencia a velocidade de reacción.

Na ecuación de Arrhenius pódese observar a relación entre a temperatura e a velocidade de reacción.

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

K: constante de velocidade, canto maior sexa o seu valor maior será a velocidade.

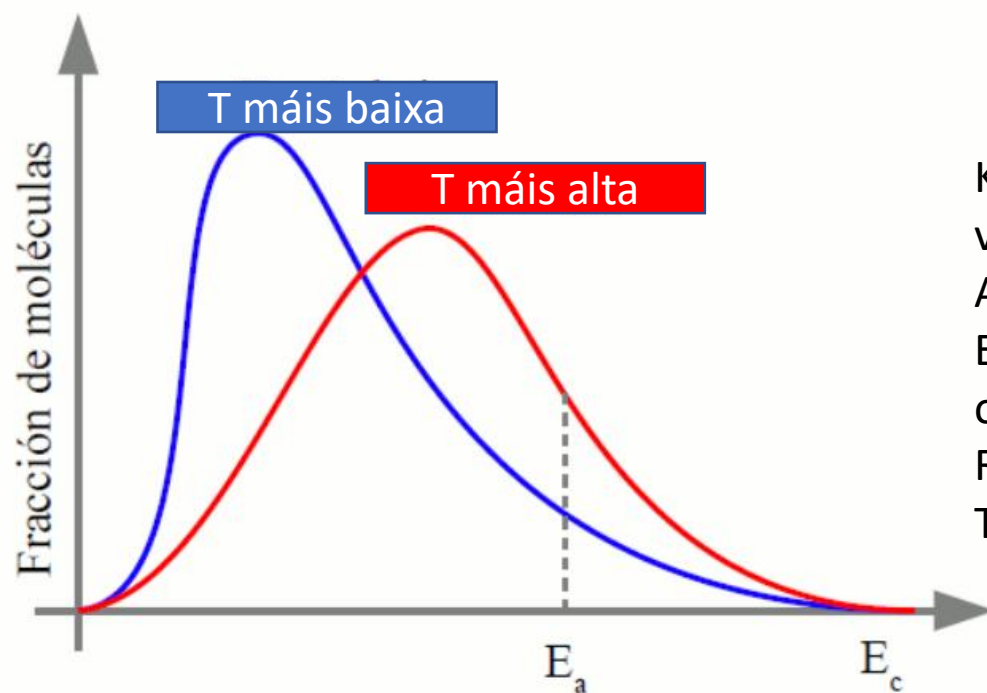
A: factor frecuencia, está relacionada coa frecuencia das colisións.

E_A : enerxía de activación. Un valor alto de enerxía de activación fai que o valor de k sexa baixo.

R: constante dos gases, (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T: temperatura (K)

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



FACTORES QUE INFLÚEN NA VELOCIDADE

- Temperatura.

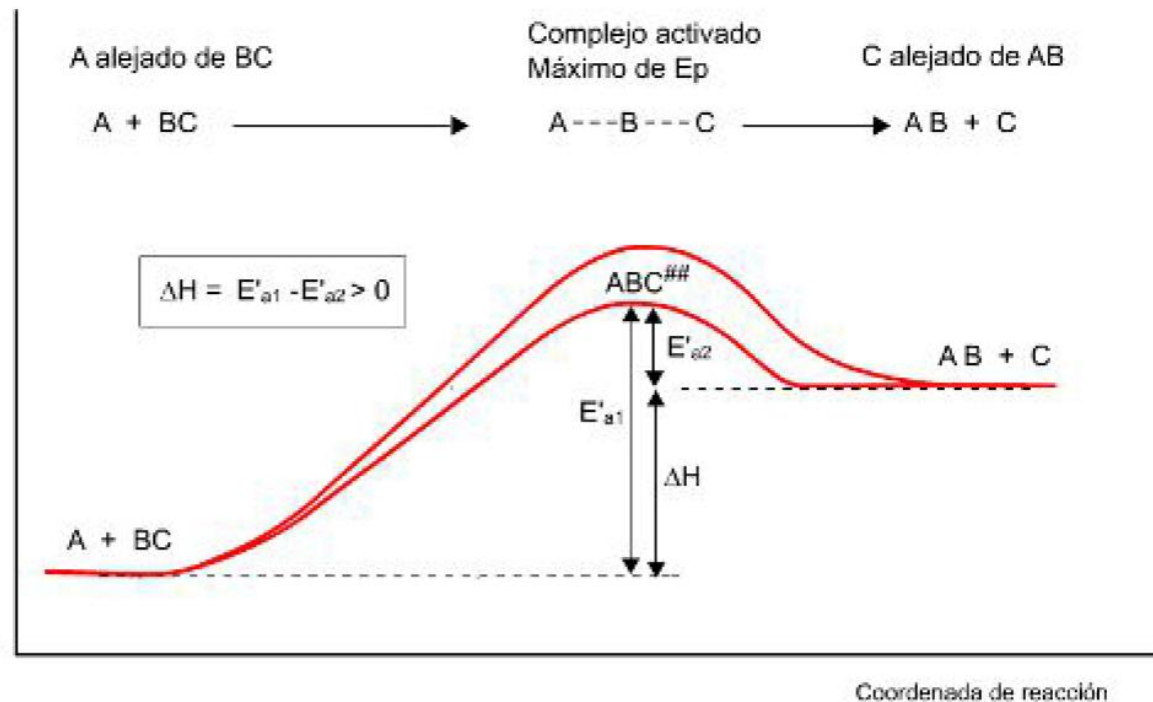
Da ecuación de Arrhenius $k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ pódese deducir que a constante de velocidade k é:

- Directamente proporcional á frecuencia dos choques.
- Maior canto menor é a enerxía de activación.
- Maior coa temperatura absoluta.

FACTORES QUE INFLÚEN NA VELOCIDADE

- **Catalizadores.** Son substancias que, incluso en cantidades moi pequenas , modifican a velocidade dunha reacción química sen sufrir elas mesmas ningunha alteración química permanente. Os catalizadores positivos, ou activadores, aumentan a velocidade de reacción, mentres que os catalizadores negativos, ou inhibidores, diminúena.

Os catalizadores positivos subministran un camiño de reacción alternativo ao facilitar a formación dun complexo activado con menor enerxía de activación. Os catalizadores negativos actúan bloqueando os centros activos dos reactivos.



O que fai un catalizador é subministrar un camiño de reacción alternativo, coa formación dun complexo activado que ten unha enerxía de activación menor, polo que modifícanse as enerxías de activación directa e inversa, pero a variación de entalpía permanece inalterada.

FACTORES QUE INFLÚEN NA VELOCIDADE

• Catalizadores

Distinguimos tres tipos de catálise: **homoxénea** o catalizador está na mesma fase que os reactivos, **heteroxénea** catalizador e reactivos están en diferentes fases, xeralmente os reactivos en estado líquida ou gas e o catalizador é un sólido ou **enzimática**, reaccións biolóxicas catalizadas por enzimas, proteínas que catalizan reaccións bioquímicas específicas no metabolismo dos seres vivos.

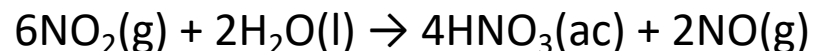
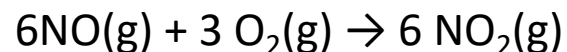
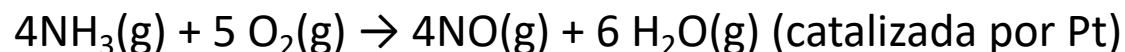
Algunhas reaccións catalíticas de importancia

- Fixación do nitróxeno atmosférico para dar amoníaco segundo o proceso de Haber-Bosch



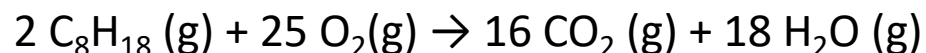
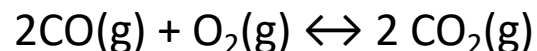
O amoníaco emprégase como fertilizante e tamén en produtos de limpeza, así como, na fabricación de plásticos e explosivos.

- O amoníaco oxídase para obter ácido nítrico. O proceso comprende tres etapas, a primeira require dun catalizador



O ácido nítrico emprégase para fabricar fertilizantes e explosivos.

- Convertidores catalíticos dos coches usan un catalizador de platino e de óxido de níquel (II) que convirte os gases como o octano (gasolina que non se queimou), monóxido de carbono ou monóxido de nitróxeno noutros menos contaminantes.



Páxina 173 ex 15, páxina 174 ex 18

Páxina 187 ex 15, páxina 188 ex 18