

CINÈTICA

1. Introducció.

2. Velocitat de reacció

3. Factors de què depèn la velocitat.

3.1. Dependència de la velocitat amb la concentració: llei de velocitat, ordre de reacció.

3.1.1. Determinació experimental de l'equació de velocitat.

3.1.1.a. Lleis integrades de velocitat

3.1.1.b. Temps de vida mitjana.

3.1.1.c. Temps de vida fraccionària (parcial).

3.1.2. Mètode d'aïllament d'Ostwald.

3.1.3. Determinació experimental de la concentració en funció del temps.

4. Mecanismes de reacció. Com tenen lloc les reaccions químiques?

4.1 Teoria de les col·lisions (gasos)

4.2 Teoria del complex activat o estat de transició (dissolucions)

5. Dependència de la velocitat respecte a la temperatura. Equació d'Arrhenius.

6. Catàlisi.

7. Mecanismes de reacció.

8. Reaccions complexes: reaccions reversibles.

1. Introducció

L'àrea de la química que estudia la velocitat o rapidesa amb què té lloc una reacció s'anomena **cinètica química**. La cinètica química abraça dos aspectes:

- predir la velocitat que tindrà una reacció en unes condicions determinades de pressió, temperatura, concentració, catalitzador..., i
- determinar i comprendre el mecanisme pel qual té lloc una reacció.

La velocitat d'una reacció química depèn de diversos factors, dels quals els més importants són:

1. Concentració dels reactius
2. Temperatura
3. Catalitzador
4. Estat físic dels reactius

2. Velocitat de reacció

La velocitat (v) indica la variació d'una propietat amb el temps.

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

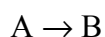
on: x = propietat (concentració, pressió, conductivitat...).

La velocitat de la reacció expressa la rapidesa amb què es consumeix un reactiu donat o es forma un producte.

Reactius: desapareixen amb el temps (signe negatiu).

Productes: apareixen amb el temps (signe positiu).

Per a la reacció següent:



per a un interval de temps donat, podem expressar la **velocitat mitjana** de reacció com l'augment del nombre de mols de B.

$$\text{Velocitat mitjana de formació de B} = + \frac{\Delta(\text{mols de B})}{\Delta t} = \frac{n_B^f - n_B^o}{t_f - t_o}$$

Podem també expressar la velocitat en funció dels mols de A.

$$\text{Velocitat mitjana de desaparició de A} = -\frac{\Delta(\text{mols de A})}{\Delta t} = -\frac{n_A^f - n_A^o}{t_f - t_o}$$

Velocitat mitjana **formació** de B = Velocitat mitjana de **desaparició** de A.

Velocitat en funció de la concentració. Si el volum no canvia, podem expressar la velocitat d'una reacció en termes de la concentració.

$$\text{Velocitat mitjana formació de B} = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$t_1 \rightarrow [A]_1 \quad t_2 \rightarrow [A]_2 \quad v_m = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$\text{Si } \Delta t \rightarrow 0 \text{ velocitat ins tan tània } v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt}$$

La velocitat de reacció en qualsevol instant t , es pot deduir del pendent de la línia tangent a la corba concentració-temps en aquest instant.

$$\text{Velocitat instantània de formació de B} = +\frac{d[B]}{dt}$$

La velocitat instantània s'aproxima a la velocitat mitjana quan l'interval de temps s'acosta a zero.

Normalment parlem de la velocitat instantània com de la velocitat d'una reacció.

Velocitat de reacció i estequiometria

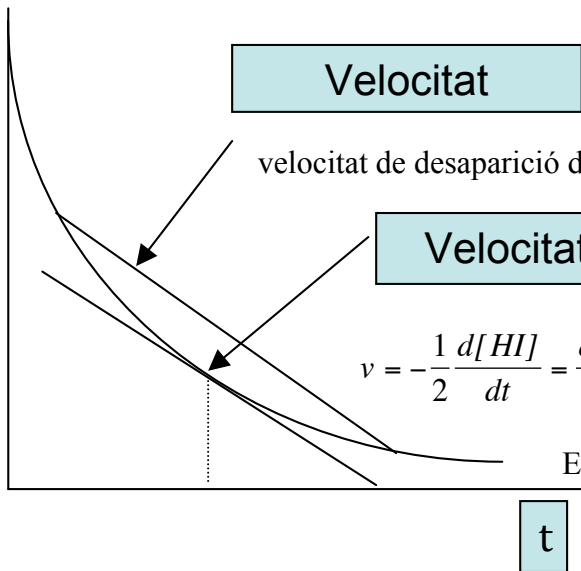
Què passa quan les relacions estequiomètriques no són un a un?

Per a la reacció: $2\text{HI (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{(g)} + \text{I}_2 \text{(g)}$

Com que desapareixen dos mols de HI per mol de iode i hidrogen formats, la velocitat de

desaparició de HI és el doble de la velocitat d'aparició de I₂ i H₂.

Concentraci



$$v_{HI} = 2 v_{I_2} = 2 v_{H_2}$$

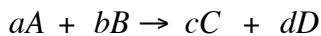
$$v_{HI} = -\frac{d[HI]}{dt} \quad v_{I_2} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

Per a igualar velocitats hem de dividir la velocitat de desaparició de HI per dos:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt}$$

En general per a una reacció : $a A + b B \rightarrow c C + d D$

t



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

3. Factors de què depèn la velocitat

A partir d'una sèrie d'experiències es pot determinar que la velocitat d'una reacció depèn dels factors següents:

Naturalesa dels reactius

Concentració de les espècies reactives

Temperatura

Estat físic dels reactius, dissolvent

Presència d'un catalitzador

3.1. Dependència de la velocitat amb la concentració: llei de velocitat, ordre de reacció

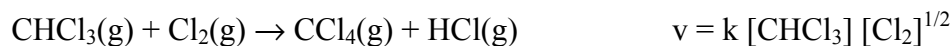
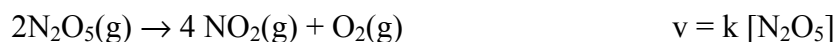
Equació de velocitat. Equació que relaciona la velocitat de la reacció amb les concentracions dels reactius.

Les equacions de velocitat per a quasi totes les reaccions tenen la forma

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

Els exponents *m* i *n* reben el nom d'ordres de reacció i la seua suma és l'ordre global (total) de reacció.

Ordre de reacció: l'ordre de reacció és el factor exponencial que acompanya la concentració (o qualsevol propietat que es mesure, ex. pressió) en l'equació de velocitat, i no està relacionat amb l'estequiometria de la reacció. Exemples:



L'ordre de reacció no correspon als coeficients estequiomètrics. En moltes reaccions l'ordre de reacció és 0, 1, 2 o un nombre fraccionari.

Constant de velocitat. Constant que relaciona la velocitat amb les concentracions dels reactius en l'equació de velocitat.

$k = \text{velocitat} / (\text{concentració})^{(n)}$

Unitats de les constants de velocitat: $k = \text{M t}^{-1} / \text{M}^n = \text{M}^{1-n} \text{t}^{-1}$

3.1.1. Determinació experimental de l'equació de velocitat

L'equació de velocitat ens indica com canvia la velocitat d'una reacció a una temperatura específica a mesura que modifiquem les concentracions dels reactius.

L'equació de velocitat per a qualsevol reacció química s'ha de determinar de forma experimental. Hi ha diferents mètodes per a obtenir la llei de velocitat d'una reacció:

3.1.1.a. Lleis integrades de velocitat

Procedeix d'integrar la llei diferencial de velocitat per a un ordre de reacció donat. Cal suposar l'ordre de reacció.

Lleis integrades per a un únic reactiu. Considerarem l'obtenció de la llei de velocitat per a reaccions de tipus $A \rightarrow B$, és a dir, aquelles en què la velocitat es pot expressar com a funció de la concentració d'un únic reactiu.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A]^n$$

Esquema

Es proposa una llei de velocitat (un ordre).

S'integra i s'obté una expressió analítica que indica la dependència de la $[A] = f(t)$.

Normalment, les dades experimentals són: $[A] = f(t)$

Comprovació de si les dades experimentals s'ajusten a l'expressió teòrica obtinguda.

Si és així: comprovació (confirmació) de l'ordre i obtenció de la constant de velocitat.

Si no ho és: suposició d'un ordre diferent i repetició del procés.

Limitacions: $T=ct$, $volum=ct$ i reacció irreversible

Exemples: ordre zero, ordre 1 (primer ordre), ordre 2, ordre n .

Reaccions d'ordre zero: $A \rightarrow$ Productes

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad n=0 \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{separ. variables} \quad d[A] = -k dt \quad \text{integración}$$

Integrant l'equació diferencial per a una concentració inicial $[A]_0$ a temps zero, s'obté:

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

$$[A] = [A]_0 - k t$$

Equació que segueix l'equació general d'una recta.

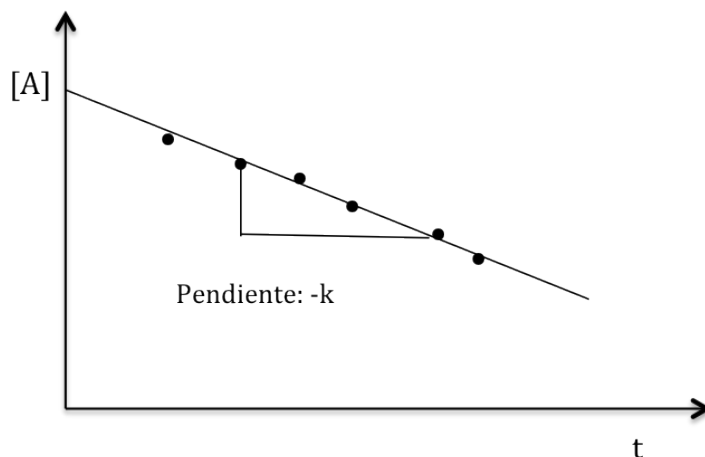
$$y = b + a x$$

b = ordenada en l'origen (o.o.) = $[A]_0$

a = pendent = $-k$ ($M t^{-1}$)

Representant $[A]_{\text{exp}}$ en funció del temps s'obté una recta de pendent $-k$, si la reacció és d'ordre zero.

Si les dades experimentals no s'ajusten a una línia recta ($[A] = [A]_0 - k t$), la reacció no és d'ordre zero i provarem amb un altre ordre.



Reaccions de primer ordre

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n \quad n=1 \rightarrow v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \text{separ. variables} \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

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

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$$

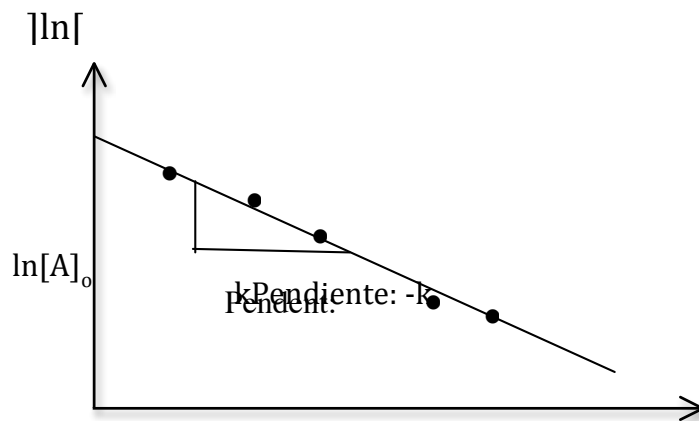
$$y = b + a x$$

$$\text{o.o.} = \ln[A]_0$$

$$\text{pendent} = -k \text{ (t}^{-1}\text{)}$$

Representant $\ln[A]_{\text{exp}}$ en funció del temps s'obtindrà una recta de pendent $-k$, si la reacció és d'ordre un.

Si les dades experimentals no s'ajusten a una línia recta la reacció no és d'ordre un i provarem amb un altre ordre.

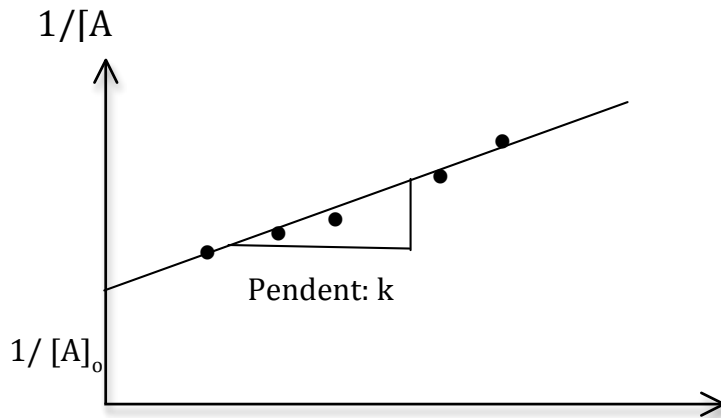


Reaccions de segon ordre

$$n = 2 \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A]^n = k [A]^2 \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^2} = [A]^{-2} d[A] = k dt$$

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

En representar $\frac{1}{[A]}$ enfront del temps, si la reacció és de segon ordre respecte a A donarà una recta de pendent $k \text{ (M}^{-1} \text{ t}^{-1}\text{)}$ i ordenada en l'origen $\frac{1}{[A]_0}$. Se segueix el mateix procediment.



Reaccions d'ordre n

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

$$-\left\{ \frac{1}{-n+1} [A]^{-n+1} - \right\}_{[A]_0}^{[A]} = k t \rightarrow \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\} = k t$$

3.1.1.b. Temps de vida mitjana

Temps de vida mitjana ($t_{1/2}$): temps necessari perquè la concentració d'una substància es reduïska a la meitat del valor inicial. $t = t_{1/2} \rightarrow [A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2$

Solament té sentit parlar de $t_{1/2}$ quan la velocitat es pot expressar com a: $v = k [A]^n$

Substituir en les equacions integrades, $[A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2$ i deduir $t_{1/2}$

$$\left(\text{ordre zero: } t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \right) \left(\text{ordre 1: } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \right)$$

$$\left(\text{ordre 2: } t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \right) \left(\text{ordre } n: t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}} \right)$$

Si disposem de dades $[A]_{0,i}$ i $(t_{1/2})_i$, com que els temps de vida mitjana depenen de forma diferent de la concentració inicial, podem obtenir l'ordre de la reacció i la constant de velocitat.

Ordre zero ($t_{1/2}$ hauria de \downarrow quan $[A]_o \downarrow$)

Ordre 1 ($t_{1/2}$ hauria de ser ct)

Ordre 2 ($t_{1/2}$ invers. proporcional a la concentració, si $[A]_o$ es redueix a la meitat, $t_{1/2}$ es duplica)

3.1.1.c. Temps de vida fraccionària: t_α (t_p)

Solament té sentit parlar de t_α quan la velocitat es pot expressar coma : $v = k [A]^n$

Temps de vida fraccionària (parcial), $t_\alpha(t_p)$: temps necessari per a consumir un determinada quantitat de reactiu.

Exemple: $t_\alpha \rightarrow$ temps necessari perquè $[A] = \alpha [A]_o \rightarrow [A] = [A]_o - [x] \rightarrow [x] = [A]_o - [A]$

ha reaccionat $\rightarrow [x] = [A]_o - \alpha [A]_o = [A]_o(1 - \alpha)$. Exemple

temps de vida mitjana

$$t_\alpha = t_{1/2} \rightarrow \alpha = \frac{[A]}{[A]_o} \quad \alpha = \frac{1}{2} \rightarrow [A] = \frac{1}{2} [A]_o \rightarrow \text{ha reaccionat } \frac{1}{2} [A]_o \text{ i ens queda } \frac{1}{2} [A]_o$$

temps de vida 3/4

$$t_\alpha = t_{3/4} \rightarrow \alpha = \frac{[A]}{[A]_o} \quad \alpha = \frac{3}{4} \rightarrow [A] = \frac{3}{4} [A]_o$$

$$[A] = [A]_o - [x] \rightarrow [x] = [A]_o - \frac{3}{4} [A]_o = \frac{1}{4} [A]_o \rightarrow \text{ha reaccionat } \frac{1}{4} [A]_o \text{ i ens queda } \frac{3}{4} [A]_o$$

Substituir en les equacions integrades $[A] = \alpha [A]_o$ i deduir $t_\alpha(t_p)$:

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \right\} = k t \quad t_\alpha \rightarrow [A] = \alpha [A]_o$$

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{(\alpha [A]_o)^{n-1}} - \frac{1}{[A]_o^{n-1}} \right\} = \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{\alpha^{1-n} - 1}{([A]_o)^{n-1}} \right\} = k t_\alpha \rightarrow t_\alpha = \frac{\alpha^{1-n} - 1}{([A]_o)^{n-1} (n-1)k}$$

$$\text{Ordre } n=1 \rightarrow \ln \frac{[A]_o}{[A]} = kt \rightarrow \ln \frac{[A]_o}{\alpha [A]_o} = \ln \left(\frac{1}{\alpha} \right) = kt_\alpha \rightarrow t_\alpha = \frac{\ln(1/\alpha)}{k} \quad t_{1/2} = \frac{\ln(1/0.5)}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

Quocient de temps f raccionais o parcials

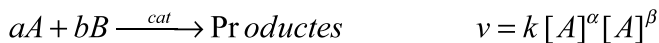
$$\frac{t_{\alpha_1}}{t_{\alpha_2}} = \frac{k_2}{k_1} \qquad \frac{t_{p_1}}{t_{p_2}} = \frac{k_2}{k_1}$$

3.1.2. Mètode d'aïllament d'Ostwald

Si la velocitat de la reacció depèn de més d'un component, les expressions de les equacions integrades es poden complicar i és difícil utilitzar-les per a comparar amb els valors experimentals.

El que es fa és simplificar la llei de velocitat plantejada utilitzant el mètode d'aïllament d'Ostwald. Consisteix a planificar les experiències de manera que la concentració d'un reactiu es mantinga constant mentre que la d'altre va canviant.

Això s'aconsegueix normalment fent que les concentracions de tots els reactius, **excepte un**, estiguen en excés, de forma que no varien durant la reacció, es puguin considerar constants i englobar en una constant aparent.



$$\text{si } [B]_0 \gg [A]_0 \rightarrow [B] = [B]_0 \rightarrow v = \left(k [B]_0^\beta \right) [A]^\alpha = k' [A]^\alpha \qquad k' = k [B]_0^\beta$$

k' s'anomena constant aparent de velocitat

Això simplifica l'equació de velocitat, de manera que aquesta depenga només de la concentració d'un reactiu, $[A]$, $v = k' [A]^\alpha$. I s'utilitza algun dels mètodes descrits anteriorment per a obtenir l'ordre de reacció respecte al reactiu A.

3.1.3. Determinació experimental de la concentració en funció del temps

Per a determinar la llei de velocitat d'una reacció utilitzant qualsevol dels mètodes descrits anteriorment cal seguir l'evolució de la concentració d'algun dels reactius o productes amb el temps. Hi ha diferents mètodes que els podem classificar en:

Mètodes químics o discontinus. Consisteix a extraure a diferents temps una mostra de la reacció, s'atura la reacció i es valora la mostra per obtenir la concentració de reactiu.

La reacció es pot aturar per diversos procediments:

- refredant,
- eliminant el catalitzador
- diluïnt

-afegint espècies que reaccionen amb els reactius...

Mètodes físics o continus. Consisteix a mesurar una propietat que depèn de la concentració d'un reactiu al llarg del temps.

Exemple de propietats físiques:

- Pressió a volum constant.
- Propietats òptiques: espectroscòpia, polarimetria, refracció.
- Mètodes electroquímics: mesures conductimètriques, potenciomètriques..

Aquestes tècniques són aplicables a reaccions no molt ràpides; per a reaccions molt ràpides s'utilitzen tècniques específiques.

Problema: si la propietat depèn de la concentració de diverses espècies.

4. Mecanismes de reacció. Com tenen lloc les reaccions químiques?

4.1 Teoria de les col·lisions (gasos)

4.2 Teoria del complex activat o estat de transició (dissolucions)

De quina manera les molècules de reactiu es converteixen en productes?

4.1 Teoria de les col·lisions

Una reacció química suposa la ruptura de determinats enllaços en els reactius i la formació de nous enllaços per a originar els productes.

Per a aconseguir-ho cal que les molècules dels reactius entren en contacte, xoquen o col·lidisquen entre si.

Gasos: gran nombre de xocs/seg i les reacc. no són instantànies.

Perquè un xoc siga eficaç es necessita una orientació adequada i l'energia suficient.

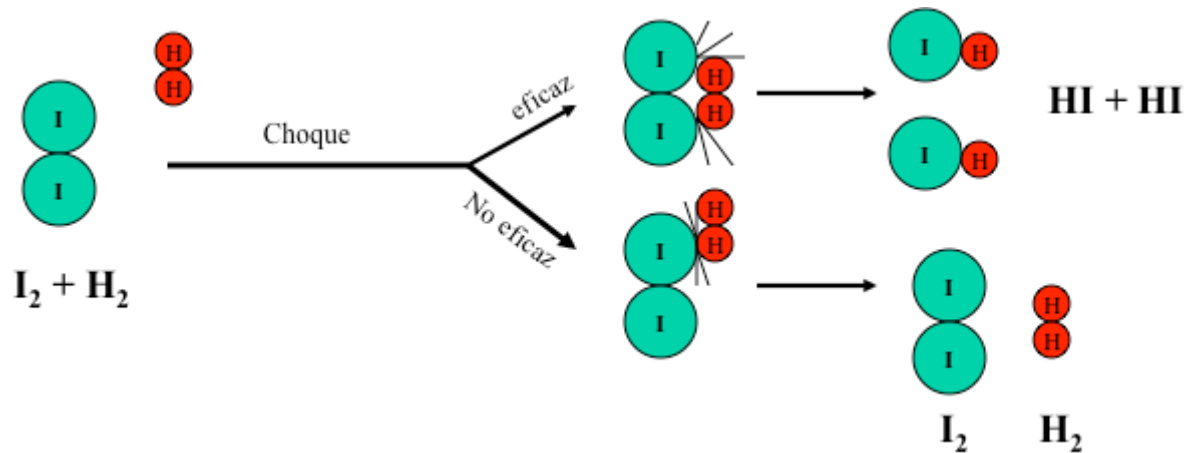
Energia mínima: **Energia d'activació**

Suposa que la reacció transcorre a través d'una espècie intermèdia, anomenada complex activat o estat de transició. Requereix una elevada energia per a formar-se, és molt inestable i es descompon ràpidament per originar els productes.

És un agregat format per les molècules dels reaccionants, en què s'han debilitat o trencat alguns enllaços i ha començat a formar-se'n de nous.

S'ha de superar una barrera energètica (E d'activació) i s'han d'aproximar amb una determinada orientació.

És l'energia d'activació (E_a) i no l'entalpia allò que determina la velocitat de la reacció.



4.2 Teoria del complex activat o estat de transició (dissolucions)

Suposa que la reacció transcorre a través d'una espècie intermèdia, anomenada complex activat o estat de transició. Requereix una elevada energia per a formar-se, és molt inestable i es descompon ràpidament per originar els productes.

És un agregat format per les molècules dels reaccionants, en què s'han debilitat o trencat alguns enllaços i ha començat a formar-se'n de nous.

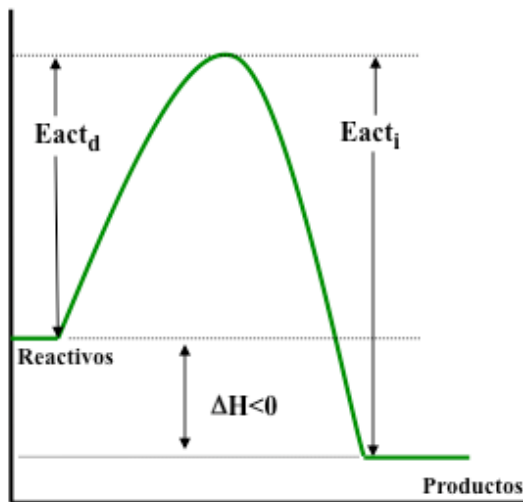
Se ha de superar una barrera energètica (E d'activació) i s'han d'aproximar amb una determinada orientació.

És l'energia d'activació (E_a) i no l'entalpia allò que determina la velocitat de la reacció.

Perfil de reacció

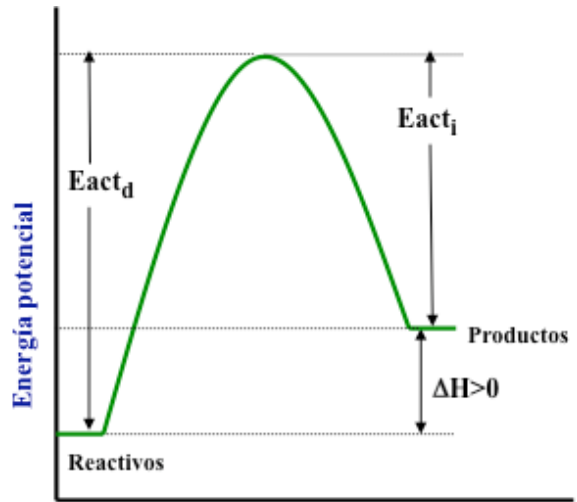
Complex activat

Complex activat



Transcurso de la reacción

$\Delta H = E_{a,d} - E_{a,i} < 0$ exotèrmica
endotèrmica



Transcurso de la reacción

$\Delta H = E_{a,d} - E_{a,i} > 0$

5. Dependència de la velocitat respecte a la temperatura. Equació d'Arrhenius

La velocitat de quasi totes les reaccions químiques augmenta en augmentar la temperatura.

Com reflecteixen les expressions de velocitat aquestes observacions experimentals? Atès que la temperatura no afecta molt la concentració, la constant de velocitat de reacció ha d'augmentar en elevar-se la temperatura. La constant de velocitat, i per tant la velocitat, augmenta amb la temperatura. Com a regla general un augment de 10 graus en la temperatura duplica la velocitat de reacció.

Arrhenius va trobar que la major part de les dades de velocitats de reacció obeeixen a l'equació següent:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Aquesta equació es coneix com a **equació d'Arrhenius**, on k és la constant de velocitat.

E_a és l'energia d'activació,

R: és la constant dels gasos, T: la temperatura absoluta.

A: és el factor de freqüència, que es pot suposar constant amb la temperatura.

Prenent logaritmes en l'equació d'Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT} \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Aquesta equació ens permet determinar E_a coneixent k a dues temperatures.

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

així com determinar k a una temperatura si coneixem E_a i k a una altra temperatura.

D'altra banda, l'equació $\ln k = \ln A - E_a/RT$ és l'equació d'una recta de pendent $-E_a/R$ i ordenada en l'origen $\ln A$.

6. Catàlisi

Un catalitzador és una substància que modifica la velocitat de reacció sense sofrir un canvi permanent en el procés. L'ús de catalitzadors és molt freqüent; la major part de les reaccions que tenen lloc en l'organisme, l'atmosfera, els oceans o en química industrial són afectades per catalitzadors.

Segons l'equació d'Arrhenius, $k = A \exp(-E_a/RT)$, la constant de velocitat està determinada per l'energia d'activació, E_a , pel factor de freqüència, A , i per la temperatura. Un catalitzador pot alterar la velocitat de reacció modificant A o E_a .

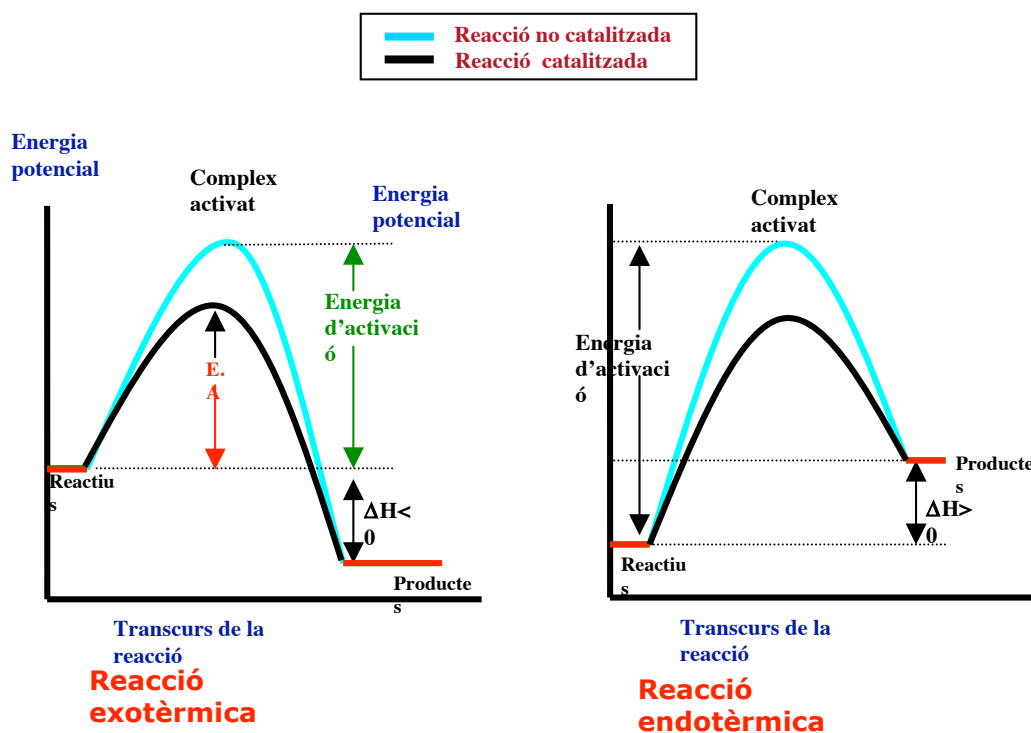
Els efectes catalítics més espectaculars provenen de reduir l'energia d'activació. Com a regla general, un catalitzador redueix l'energia d'activació de la reacció.

Un catalitzador redueix l'energia d'activació de la reacció fent normalment que la reacció tinga lloc per un camí (mecanisme) diferent.

Segons que el catalitzador es trobe en la mateixa fase que els reactius o no, la catàlisi es divideix en:

CATÀLISI HOMOGÈNIA. El catalitzador està present en la mateixa fase que els reactius.

CATÀLISI HETEROGÈNIA. El catalitzador està present en una fase diferent de les molècules que reaccionen, normalment un sòlid en contacte amb reactius gasosos o en dissolució.



7. Mecanismes de reacció

El procés (conjunt d'etapes) pel qual es du a terme una reacció s'anomena mecanisme de reacció.

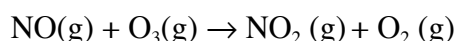
El mecanisme de reacció descriu el trencament i la formació d'enllaços i els canvis de les posicions relatives dels àtoms al llarg de la reacció.

És a dir, ens proporciona informació dels diferents **passos o etapes elementals** pels quals transcorre la reacció. A més a més, el mecanisme d'una reacció pot canviar si varia la temperatura i per la presència d'un catalitzador.

Un dels objectius de la cinètica química és determinar el mecanisme pel qual té lloc una reacció.

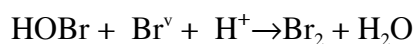
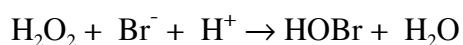
Hem de construir un mecanisme consistent amb la llei de velocitat experimental.

Les reaccions poden tenir lloc en una sola etapa o procés (xoc de molècules):



o en diverses etapes: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

(el xoc de 5 partícules al mateix temps i amb l'orientació adequada és molt poc probable, per tant tindrà lloc en diverses etapes).



Mecanisme: Conjunt d'etapes per les quals transcorre una reacció.

Cada etapa del mecanisme és un **procés (etapa) elemental**

S'anomena **molecularitat** el nombre de molècules que participen en un procés elemental. Si hi intervé una sola molècula es diu que la reacció és unimolecular; si hi intervenen dues, bimolecular. Si hi ha una col·lisió simultània de tres molècules s'anomenen trimoleculares.

Els passos trimoleculares són molt menys probables i es presenten rares vegades. La probabilitat que xoquen quatre o més molècules amb algun grau de regularitat és encara molt més remota.

Per a reaccions que transcorren en més d'un pas, la reacció sol expressar-se en una sèrie de passos elementals coneguts com a mecanisme de reacció.

La suma dels passos elementals ha de donar la reacció global.

Intermedi de reacció: apareix en els passos elementals del mecanisme de reacció però no és un reactiu o producte. En els mecanismes de passos múltiples intervé un o diversos intermedis.

L'equació de velocitat per a pas elemental es dedueix de la molecularitat de cada pas. És important recordar, però, que no podem deduir l'ordre de reacció de l'estequiometria de l'equació química ajustada.

En la llei de velocitat: ordre # coeficient estequiometria.

Passos elementals: ordre = molecularitat.

La majoria de les reaccions tenen lloc per mitjà de mecanismes en diverses etapes. Un dels passos sol ser molt més lent. **La velocitat de la reacció no pot ser superior a la velocitat de l'etapa més lenta.**

Com que el pas més lent determina la velocitat de la reacció, aquesta etapa rep el nom d'**etapa determinant (limitant) de la velocitat de reacció**. La velocitat de les etapes més ràpides anteriors o posteriors a l'etapa determinant no influeixen en la velocitat de la reacció. *És a dir, el pas determinant de la velocitat governa l'equació de velocitat per a la reacció global.*

Aproximació de l'etapa limitant (determinant) de la velocitat.

Prendre com a velocitat de la reacció global, la velocitat de l'etapa elemental més lenta (etapa determinant).

P.ex.: reacció global: $2 \text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2\text{F}$ $v_{\text{exp}} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$

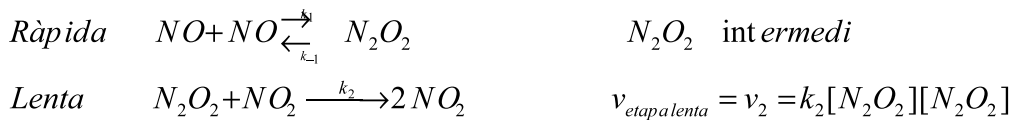
possible mecanisme

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

$\text{NO}_2 + \text{F} \rightarrow \text{NO}_2\text{F}$ (ràpida) $v_{\text{et. determ.}} = k_1 [\text{NO}_2][\text{F}] = v$

p.ex.: reacció global: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ $v_{\text{exp}} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

Mecanisme amb una primera etapa ràpida i reversible, seguida d'una etapa lenta:



equilibri primera etapa: $v_d = v_i \quad k_1 [\text{NO}]^2 = k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2]$

$$\text{N}_2\text{O}_2 \text{ int } \text{intermedi} \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

$$v_2 = v = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] \quad v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Aproximació de estat estacionari. Suposa que la concentració dels intermedis de reacció ([I]) es manté constant durant la major part de la reacció.

$$[I] = \text{cte} \quad v = \frac{d[I]}{dt} = 0 = v_{\text{formació}} - v_{\text{desaparició}} = 0 \rightarrow v_{\text{form}} = v_{\text{desap}}$$

reacció global: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ $v_{\text{exp}} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$

triem una etapa simple (no reversible) $v_2 = k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = 0 = k_1 [\text{NO}]^2 - k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] = 0$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \approx \frac{k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1}}$$

Perquè coincidisca amb la informació experimental cal suposar que $k_2 [\text{O}_2] \ll k_{-1}$;

és a dir, $k_1, k_{-1} \gg k_2$,

preequilibri ràpid (ct. de velocitat elevada) i etapa lenta (ct. de velocitat petita)

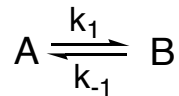
8. Reaccions complexes

Fins ara només hem considerat les reaccions com a irreversibles. Aquesta suposició és vàlida si la K_{eq} és molt elevada i és estrictament correcta durant els primers moments de la reacció.

Representació corba: $[] = f(t)$.

Reaccions reversibles

Hi ha reaccions en què la conversió de productes en reactius és important i per tant cal considerar la reacció directa i la inversa. Temps elevats.



Tant la reacció directa com la inversa són de primer ordre

$$v_t = v_d - v_i = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$$

$t = 0$	$[A]_0$	0	$[A]_0$ i x_e	coneguts	
$t = t$	$[A]_0 - x$	x	$[A] = [A]_0 - x$	$[A]_e =$	
	$[A]_0 - x_e$				
$t = \infty$	$[A]_0 - x_e$	x_e	$x = [A]_0 - ([A]_0 - x) = [A]_0 - [A]$		
			$x_e = [A]_0 - ([A]_0 - x_e) = [A]_0 - [A]_e$		
			$x_e - x = [A] - [A]_e$		

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B]$$

$$-\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = k_1 ([A]_0 - x) - k_{-1} x = \frac{dx}{dt} \quad \frac{dx}{dt} = k_1 [A]_0 - (k_1 + k_{-1}) x$$

$$\text{en l'eq. } v_d = v_i \quad v = 0 = \frac{dx}{dt} = k_1 ([A]_0 - x_e) - k_{-1} x_e$$

$$k_1 [A]_o = (k_1 + k_{-1})x_e \rightarrow (k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 [A]_o}{x_e}$$

substituïm $(k_1 + k_{-1})$, simplifiquem, separem variables, integrem:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [A]_o \frac{x_e}{x_e} - \frac{k_1 [A]_o}{x_e} x = k_1 [A]_o \frac{(x_e - x)}{x_e} \rightarrow \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} dt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} \int_0^t dt \quad \left\{ -\ln(x_e - x) \right\}_0^x \quad \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} t = (k_1 + k_{-1}) t$$

$$x_e = [A]_o - [A]_{eq} \quad x = [A]_o - [A] \quad x_e - x = [A] - [A]_{eq}$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1}) t = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} t = \ln \frac{[A]_o - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} = \frac{k_1 [A]_o}{[A]_o - [A]_{eq}} t$$

$$\ln([A] - [A]_{eq}) = \ln([A]_o - [A]_{eq}) - (k_1 + k_{-1}) t \quad (k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 [A]_o}{[A]_o - [A]_{eq}}$$

representem: $\ln \frac{x_e}{x_e - x}$ (en funció de dades experimentals, productes)

o si disposem de dades de reactius, representem: $\ln([A] - [A]_{eq})$ en funció de t

del pendent calculem $(k_1 + k_{-1})$ i si coneixem: $[A]_o$ i x_e ($[A]_{eq}$), calculem k_1 (k_{-1});

$$(k_1 + k_{-1}) = \frac{k_1 [A]_o}{x_e} = \frac{k_1 [A]_o}{[A]_o - [A]_{eq}}$$

