

# Unitat 2 - Cinètica química

## 1. Introducció:

→ La cinètica és l'estudi de la velocitat ( $v$ ) de la reacció química i els factors que influeixen en ella.

## 2. Velocitat d'una reacció:

→ Considerem la següent reacció:  $A \longrightarrow B$

· A mesura que passi el temps i a una velocitat determinada:

- La quantitat d'A disminueix.
- La quantitat de B augmenta.

→ La velocitat de la reacció és la variació de concentració en la unitat de temps.

→ La seva unitat en el sistema internacional (S.I) és la següent:  $\frac{[\text{concentració}]}{[\text{temps}]}$

Concentració: mol

Temps: s (segons) · L (litre)

[ mol / (L · s) ]

→ En la majoria dels casos la velocitat de la reacció no es constant, sinó que varia amb el temps. Es defineix la **velocitat mitjana** com la variació de concentració respecte la variació del temps de la reacció:

$V_{\text{mitjana}} = [ \Delta [X] / \Delta T ]$  Aquesta fórmula s'utilitzarà per a calcular-la en un interval de temps **no gaire petit**.

Velocitat:  $v$  [ mol / (L · s) ]

Variació de concentració:  $\Delta[X] \rightarrow X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$  (mols) (X = concentració d'un element).

Variació de temps:  $\Delta T \rightarrow T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$  (s (segons)).

→ Si volem obtenir la velocitat en un instant determinat, hem de calcular la **velocitat mitjana**:

$V_{\text{mitjana}} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} [ \Delta [X] / \Delta T ]$  Aquesta fórmula s'utilitzarà per a calcular-la en un interval de temps **molt petit**.

Velocitat:  $v$  [ mol / (L · s) ]

Lím: Límit de la velocitat mitjana.

$\Delta T \rightarrow 0$ : Variació de temps quan tendeix a 0.

Variació de concentració:  $\Delta[X] \rightarrow X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$  (mols) (X = concentració d'un element).

Variació de temps:  $\Delta T \rightarrow T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$  (s (segons)).

→ Per a poder assignar una única velocitat de reacció aquesta es defineix com la derivada de la concentració respecte al temps dividida per el coeficient estequiomètric:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Velocitat directa



Velocitat inversa

→ Moltes reaccions poden ser directes i inverses. Nosaltres sols estudiarem les **directes**.

→ Experimentalment s'ha observat com canvia la velocitat ( $v$ ) si varien les concentracions ([ ]) de A, B, C i D. S'ha deduït la següent expressió:

$$V_{\text{directa}} = K_{\text{directa}} \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

Velocitat:  $v$  [ mol / (L · s) ]

Concentració: [X] (mols/L) (X = concentració d'un element).

Constant de velocitat: K (les unitats dependran de l'ordre de la reacció).

Ordres parcials:  $\alpha$  i  $\beta$  (la suma de  $\alpha + \beta$  s'obté l'ordre total de la reacció).

## 2.1 Com determinem l'ordre d'una reacció?

→ Per a saber l'ordre parcial i total d'una reacció haurem de calcular anteriorment  $\alpha$  i  $\beta$  per a saber els ordres parcials i, posteriorment per a saber l'ordre total, haurem de sumar els ordres parcials. Tal que així:

1.  $v_1 = K_1 \cdot [A]^1 \rightarrow$  Reacció de 1<sup>er</sup> ordre parcial respecte A. Reacció de 1<sup>er</sup> ordre total.
2.  $v_2 = K_2 \cdot [A]^1 \cdot [B]^1 \rightarrow$  Reacció de 1<sup>er</sup> ordre parcial respecte A i B. Reacció de 2<sup>on</sup> ordre total.
3.  $v_3 = K_3 \cdot [A]^2 \rightarrow$  Reacció de 2<sup>on</sup> ordre parcial respecte A. Reacció de 2<sup>on</sup> ordre total.
4.  $v_4 = K_4 \cdot [A]^2 \cdot [B]^1 \rightarrow$  Reacció de 2<sup>on</sup> ordre parcial respecte A i 1<sup>er</sup> respecte B. Reacció de 3<sup>er</sup> ordre total.
5.  $v_5 = K_5 \rightarrow$  Reacció d'ordre zero (perquè no tenim respecte A ni B).

## 2.2 Unitats de la constant de la velocitat (K):

→ Les unitats de K dependran de l'ordre total de la reacció. Tanmateix, la K només depèn de la temperatura (T°) (ni de les concentracions ([ ]) ni d'altres variables).

1. **ORDRE 1:**  $v = K \cdot [A]^1 \rightarrow K = 1/s \text{ o } s^{-1}$
2. **ORDRE 2:**  $v = K \cdot [A]^2 \rightarrow K = L / (mol \cdot s) \text{ o } l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
3. **ORDRE 3:**  $v = K \cdot [A]^3 \rightarrow K = L^2 / (mol^2 \cdot s) \text{ o } l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$

## 2.3 Propietats dels logaritmes:

- $\log_a 1 = 0$
- $\log_a a = 1$
- $\log_a a^x = x$
- $a^{\log_a x} = x$
- $\log_a (u \cdot v) = \log_a u + \log_a v$
- $\log_a \left( \frac{u}{v} \right) = \log_a u - \log_a v$
- $\log_a (u^n) = n \cdot \log_a u$

## 3. Models per a explicar les reaccions químiques:

→ Hi ha dos models per a explicar com transcorren les reaccions químiques i per què unes són més ràpides que d'altres.

### 3.1 Teoria de les col·lisions:

→ Aquesta teoria diu que totes les partícules tenen un grau d'Energia cinètica ( $E_c$ ), ja que es mouen a una gran velocitat ( $v$ ).

→ Defensa que contínuament es produeixen xocs eficaços i xocs ineficaços entre partícules o molècules.

- **Si els xocs són eficaços:** Sí es produeix la reacció. Això vol dir que té una Energia cinètica ( $E_c$ ) suficient i la concentració entre les partícules és correcta. L'Energia cinètica suficient s'anomena Energia d'activació ( $E_a$ ).
- **Si els xocs són ineficaços:** No es produeix la reacció.

### 3.2 Teoria de l'estat de Transició:

→ Aquesta teoria diu que existeix una espècie química entre els reactius i els productes d'una reacció que s'anomena: complex activat.

→ El complex activat és format per les partícules dels reactius que han xocat.

→ El complex activat es forma en el punt màxim d'Energia (E) que s'anomena: estat de transició. Llavors, complex activat és sinònim d'estat de transició.

## 4. Mètodes per a calcular les velocitats inicials ( $v_{inicial}$ ):

→ A partir de les dades experimentals de diferents assajos

→ Determinar els ordres parcials i  $k$ :

$$\alpha: \frac{v_2}{v_1} = \frac{5,67}{2,83} = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\alpha \rightarrow \underbrace{2 = 2^\alpha}_{\log 2 = \alpha \log 2} \rightarrow \alpha = 1$$
$$\beta: \frac{v_3}{v_1} = \frac{11,35}{2,83} = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\beta \rightarrow \underbrace{4 = 2^\beta}_{\log 4 = \beta \log 2} \rightarrow \beta = 2$$
$$k: 2,83 = k (0,25)(0,25)^2 \rightarrow 2,83 = k \cdot 1,56 \cdot 10^{-2} \rightarrow k = 181,4 \frac{l^2}{mol^2 \cdot s}$$

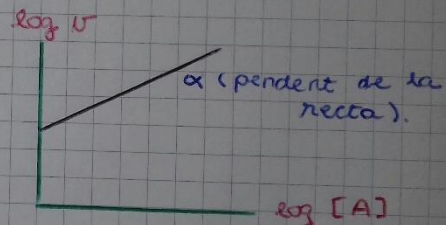
RESULTAT:  $v = 181,4 [CH_3Cl][H_2O]^2$

→ A partir de la representació gràfica de les dades experimentals

→ Determinem les dades experimentals en una gràfica:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \text{ si } [B] \text{ de } \rightarrow v = k'[A]^\alpha$$

- Fem logaritmes per obtenir l'expressió d'una recta:

$$\log v = \log k' + \alpha \log [A]$$
$$y = b + ax$$


$\log v$

$\alpha$  (pendent de la recta).

$\log [A]$

## 5. Factors que influeixen la velocitat ( $v$ ):

### 5.1 Temperatura:

→ Si augmenta la temperatura ( $T^\circ$ ), la velocitat augmenta.

→ **Equació d'Arrhenius**: Relaciona la constant de la velocitat ( $k$ ) amb la temperatura ( $T^\circ$ ).

$$K = A \cdot e^{-E_a/(RT)} \rightarrow \ln \cdot K = \ln \cdot A - [(E_a)/(R)] \cdot [(1/T)] \quad \text{Recta tangent} \quad (y = \ln \cdot K)$$

**Constant de velocitat**:  $k$

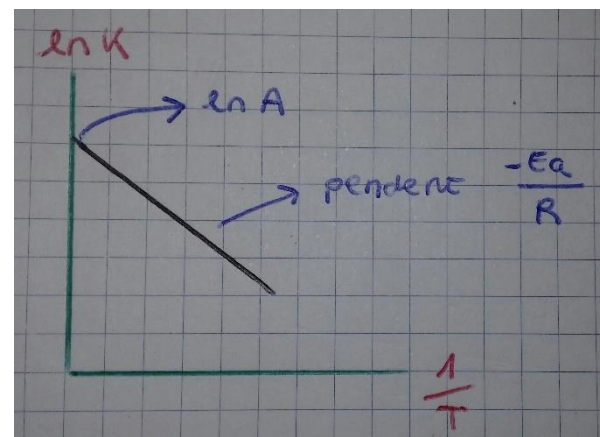
**Factor de col·lisions; constant d'Arrhenius**:  $A$  ( $n^\circ$  col·lisions / s (segons)).

**Número e**: 2,718  $e \rightarrow \ln$  (logaritme neperià)

**Energia d'activació**:  $E_a$  (Joules (J) / mol).

**Constant universal dels gasos**:  $R$  (Joules (J) / (mol · K (kelvin)) ).

**Temperatura**:  $K$  (kelvin).



## 5.2 Concentració de reactius: [R]

→ Si augmenta la concentració de reactius [R], augmenta la probabilitat de xoc i la velocitat (v) de la reacció.

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

## 5.3 Estat físic dels reactius:

→ Com més gran sigui la probabilitat de contacte entre partícules, més col·lisions, més velocitat (v) i, per tant, més ràpida és la reacció química.

- Així doncs, la reacció entre un sòlid i un líquid és més ràpida quan el sòlid es troba polvoritzat.
- Si la reacció és entre dos líquids immiscibles, cal agitar-los energèticament per a que sigui ràpida.
- Si la reacció és entre gasos i sòlids, la velocitat augmentarà si el sòlid es troba polvoritzat.
- Si la reacció és entre dos sòlids polvoritzats, la velocitat de la reacció augmentarà. Si són compactes, serà lenta.

## 5.4 Naturalesa dels reactius:

→ Com més gran sigui el número d'enllaços de les molècules dels reactius (R) i més forts siguin, es necessitarà més Energia d'activació ( $E_a$ ) i, per tant, serà més lenta la reacció.

→ Si tenim ions en dissolució no caldrà trencar els enllaços i la reacció serà més ràpida.

## 5.5 Energia d'activació: $E_a$

→ La Energia d'activació ( $E_a$ ) és una energia molt necessària per a que una reacció química funcioni. No obstant, l' $E_a$  d'una reacció química es caracteritza per la seva velocitat. Mentre major sigui l' $E_a$ , més lenta serà la reacció química perquè les molècules de la reacció sols podran completar la reacció química un cop hagin superat el cim de la barrera de l' $E_a$ .

→ **En resum:** Si en una reacció s'aplica o hi ha una Energia d'activació gran, la velocitat de la reacció disminueix.

→ És aquí quan apareixen substàncies proteiques-catalitzadores (enzims) i s'uneixen a la reacció.

## 5.6 Catalitzadors:

→ Són substàncies que s'afegeixen a la reacció i modifiquen la velocitat (v) de la reacció sense que apareguin als productes finals de la reacció.

→ Actuen modificant l'Energia d'activació ( $E_a$ ).

→ Si es vol augmentar la velocitat de la reacció, el catalitzador disminueix l'Energia d'activació ( $E_a$ ), ja que la reacció es dona seguint un mecanisme alternatiu.

→ Si els catalitzadors i els reactius (R) estan en la mateixa fase, serà CATÀLISI HOMOGÈNIA.

→ Si els catalitzadors i els reactius (R) estan en la diferent fase, serà CATÀLISI HETEROGÈNIA.

## 6. Mecanismes de reacció:

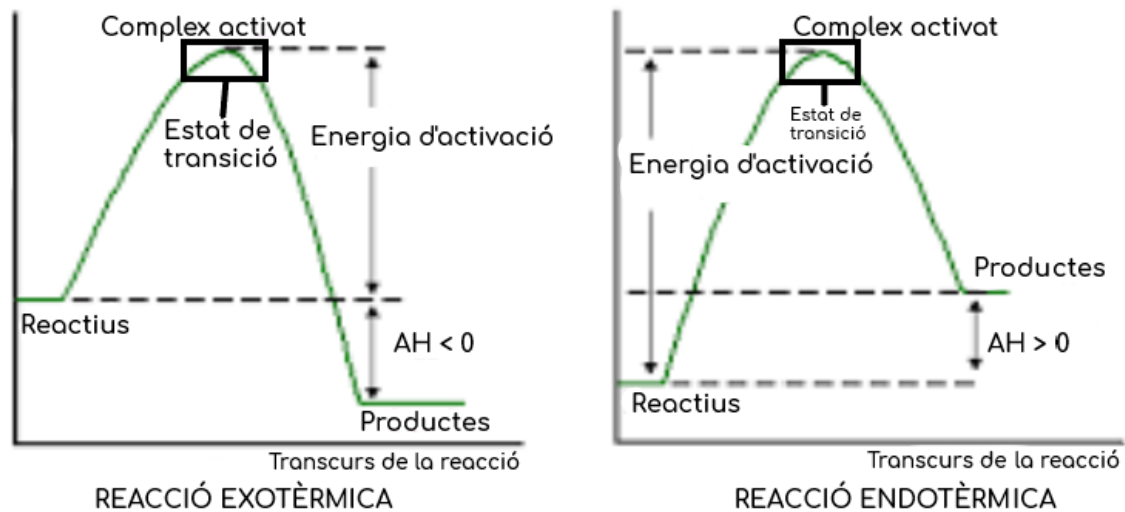
→ Moltes reaccions es produeixen a través d'una sèrie d'etapes o reaccions elementals. Aquest conjunt de reaccions parcials s'anomenen: mecanisme de reacció.

→ En les reaccions elementals, els ordres parcials coincideixen amb els coeficients estequiomètrics.

→ La reacció elemental més lenta serà la que determinarà la velocitat (v) de la reacció global. Així doncs, la reacció elemental més lenta serà l'etapa limitant.

## 7. Conceptes a dominar:

- Les reaccions d'ordre zero, la K serà:  $s^{-1}$
- La constant de la velocitat (K) sols depèn de la temperatura (T). Tanmateix, la velocitat (v) d'una reacció sols augmentarà si augmenta la temperatura (T).
- Sempre que ens preguntin quin serà el mecanisme de la reacció més lenta en un gràfic cinètic amb varies reaccions i una sigui més petita respecte l'altre, aquesta última (la més gran), serà el mecanisme de reacció més lenta.
- Per determinar si la reacció és endotèrmica o exotèrmica, hem d'observar en el gràfic cinètic si:



- Si  $\Delta H < 0$  → Exotèrmica (el nivell entàlpic final és més baix que l'inicial).
- Si  $\Delta H > 0$  → Endotèrmica (el nivell entàlpic final és més alt que l'inicial).
- Un intermedi de reacció són les reaccions d'una reacció final (reacció global) que es donen en diferents etapes per tal d'obtenir uns productes. Apareix al final d'una reacció com a producte i a l'inici d'una altra com a reactiu i en la global no hi surt.
- L'estat de transició: Representa els "pics" que pot tindre una reacció. És el punt màxim de l' $E_a$  on es forma el **complex activat**. Hi poden haver més d'un estat de transició. Aquests, es determinaran a partir d'un gràfic cinètic.
- Mai pot haver reaccions amb una Energia d'activació ( $E_a$ ) negativa perquè al col·locar els reactius en contacte, la reacció serà espontània. Totes reaccions químiques necessitaran una Energia d'activació ( $E_a$ ) positiva per a que es puguin produir.
- Si l'energia d'activació ( $E_a$ ) és gran, en augmentar la temperatura (T), la velocitat (v) de la reacció augmenta. Si l'energia d'activació ( $E_a$ ) és petita, en augmentar la temperatura (T), la velocitat (v) de la reacció disminueix.
- L'ordre de la reacció pot ser un valor enter positiu, fraccionari positiu, zero i, fins i tot, un valor enter negatiu.