

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: $\frac{[\text{concentració}]}{[\text{temps}]}$
 $\frac{\text{Concentració: mol}}{\text{Temps: s (segons)} \cdot \text{L (litre)}}$

[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)]

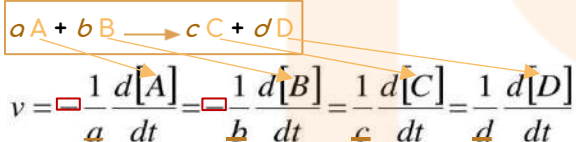
Lím: Límit de la velocitat mitjana.

$\Delta T \rightarrow 0$: 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:



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: α i β (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'orde parcial i total d'una reacció haurem de calcular anteriorment α i β per a saber els ordres parcials i, posteriorment per a saber l'ordre total, haurem de sumar els ordres parcials. Tal que així:

1. $v_1 = K_1 \cdot [A]^1$ → Reacció de 1^{er} ordre parcial respecte A. Reacció de 1^{er} ordre total.
2. $v_2 = K_2 \cdot [A]^1 \cdot [B]^1$ → Reacció de 1^{er} ordre parcial respecte A i B. Reacció de 2^{on} ordre total.
3. $v_3 = K_3 \cdot [A]^2$ → Reacció de 2^{on} ordre parcial respecte A. Reacció de 2^{on} ordre total.
4. $v_4 = K_4 \cdot [A]^2 \cdot [B]^1$ → Reacció de 2^{on} ordre parcial respecte A i 1^{er} respecte B. Reacció de 3^{er} ordre total.
5. $v_5 = K_5$ → 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:** $v = K \cdot [A]^1$ → $K = 1/s$ o s^{-1}
2. **ORDRE 2:** $v = K \cdot [A]^2$ → $K = L / (mol \cdot s)$ o $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
3. **ORDRE 3:** $v = K \cdot [A]^3$ → $K = L^2 / (mol^2 \cdot s)$ 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 :

$$\alpha: \frac{v_2}{v_1} = \frac{5,67}{2,83} = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\alpha \rightarrow 2 = 2^\alpha \rightarrow \alpha = 1$$

$$\log 2 = \alpha \log 2$$

$$\beta: \frac{v_3}{v_1} = \frac{11,35}{2,83} = \left(\frac{0,5}{0,25}\right)^\beta \rightarrow 4 = 2^\beta \rightarrow \beta = 2$$

$$\log 4 = \beta \log 2$$

$$v = k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$k: 2,83 = k (0,25) (0,25)^2 \rightarrow 2,83 = k \cdot 1,56 \cdot 10^{-2} \rightarrow k = 181,4 \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}}$$

RESULTAT: $v = 181,4 [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{H}_2\text{O}]^2$

→ A partir de la representació gràfica de les dades experimentals

→ Determinem les dades experimentals en una gràfica:

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

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

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

$$y = b + ax$$

$\log v$

α (pendent de la recta).

$\log [A]$

5. Factors que influeixen la velocitat (v):

5.1 Temperatura:

→ Si augmenta la temperatura (T°), la velocitat augmenta.

→ **Equació d'Arrhenius**: Relaciona la constant de la velocitat (k) amb la temperatura (T°).

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

Constant de velocitat: k

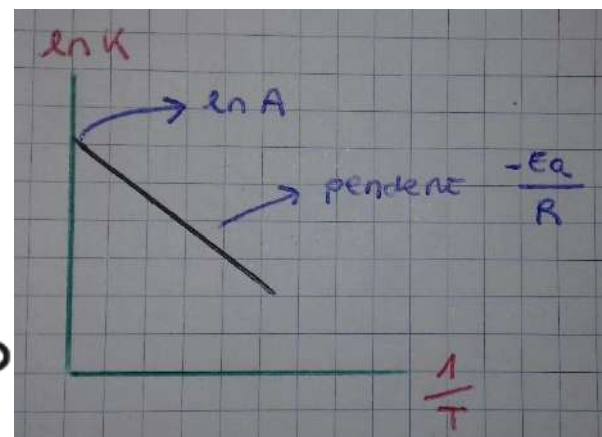
Factor de col·lisions; constant d'Arrhenius: A (n° col·lisions / s (segons)).

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.

$$v = K \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

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:

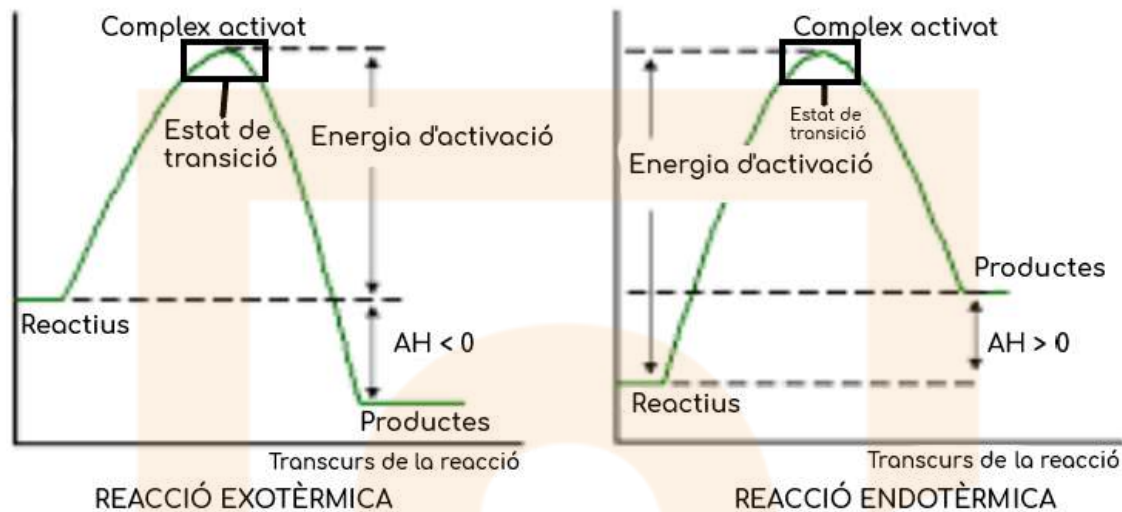
→ Moltes reaccions es produeixen a través d'una sèrie d'etapes o reaccions elementals. Aquest conjunt de reaccions parcials s'anomenen: mecanisme de reacció.

→ 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 altre 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.