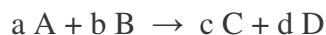


## 1.1 CONCEPTE DE LA VELOCITAT DE REACCIÓ

La **velocitat d'una reacció química** indica la variació de la concentració d'un determinat reactiu o producte per unitat de temps.

→ per a una reacció química genèrica,



les expressions possibles de la velocitat són:

$$v_A = -d[A] / dt; \quad v_B = -d[B] / dt; \quad v_C = d[C] / dt; \quad v_D = d[D] / dt$$

valors sempre *positius* amb unitats, en sistema internacional:  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

### BIBLIOGRAFIA

Feu una consulta bibliogràfica dels següents apartats, relacionats tots ells amb la *velocitat de reacció*:

- × La llei de la velocitat.
- × Els mecanismes de reacció:
  - (i) les reaccions elementals,
  - (ii) les reaccions per etapes.
- × Teories de les reaccions químiques:
  - (i) la teoria de les col·lisions,
  - (ii) la teoria de l'estat de transició o del complex activat.

## 1.2 FACTORS QUE REGULEN LA VELOCITAT D'UNA REACCIÓ

Els **factors que modifiquen la velocitat d'una reacció** són quatre: la concentració dels reactius, la superfície de contacte entre reactius (sòlids), la temperatura i la presència de catalitzadors.

### Concentració de reactius

Com més gran sigui la concentració de reactius, major serà la probabilitat que hi hagi col·lisions entre les partícules que han de reaccionar.

→ en el cas dels gasos, es pot augmentar la concentració incrementant la pressió.

$$\uparrow [\text{reactius}] \Leftrightarrow \uparrow \text{velocitat de reacció}$$

### Superfície de contacte entre reactius sòlids

Les reaccions en què intervenen sòlids són més ràpides com més fragmentats estiguin.

→ per exemple: en l'oxidació del ferro (rovell), la velocitat de reacció és més gran en llimadures que en peces grans.

No existeix cap tipus de modificació quan els reactius són gasosos o es troben en dissolució.

$$\uparrow \text{superfície de contacte (sòlids)} \Leftrightarrow \uparrow \text{velocitat de reacció}$$

### Temperatura

Un augment de la temperatura provoca sempre un increment de la velocitat de reacció.

Com més alta sigui la temperatura, més gran serà la velocitat de les partícules dels reactius. Com més gran és aquesta velocitat, més elevat serà el nombre de col·lisions. A més, en xocar les partícules amb una energia cinètica superior, s'afavoreix la rapidesa de la reacció.

$$\uparrow \text{temperatura} \Leftrightarrow \uparrow \text{velocitat de reacció}$$

### Presència de catalitzadors

Un catalitzador és una substància (element químic, compost o mescla) que fa augmentar considerablement la velocitat d'una reacció química determinada.

Els catalitzadors es recuperen íntegrament en acabar la reacció (no apareixen en l'equació estequiomètrica).

S'utilitzen petites quantitats de catalitzador, tanmateix, s'obtenen notables increments de la velocitat.

Hi ha catalitzadors que, en lloc d'augmentar la velocitat d'una reacció, la disminueixen. Reben el nom de *catalitzadors negatius o inhibidors*.

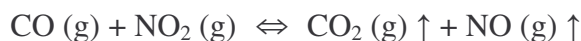
També es poden classificar en:

- ◆ catàlisi homogènia: catalitzador i reactius es troben en la mateixa fase,
- ◆ catàlisi heterogènia: catalitzador i reactius es troben en fases diferents,
- ◆ catàlisi enzimàtica: presència d'un enzim.

### 1.3 L'EQUILIBRI QUÍMIC

#### Reaccions reversibles

S'anomenen reaccions reversibles aquelles en què els productes reaccionen entre ells per donar novament els reactius de partida, per exemple:



→ és necessari un recipient tancat, per tal que no s'alliberi cap producte gasós.

#### La constant d'equilibri de concentracions, $K_c$

Ens trobem en situació d'equilibri químic quan, en una reacció reversible, la velocitat de la reacció directa *s'igual*a a la velocitat de la reacció inversa, és a dir,

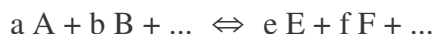


→ en equilibri:  $v$  (reacció directa  $\rightarrow$ ) =  $v$  (reacció inversa  $\leftarrow$ )

Es tracta d'un *equilibri dinàmic*, malgrat que no s'observen canvis macroscòpics, les dues reaccions tenen lloc simultàniament, però amb la mateixa velocitat.

La *constant d'equilibri de concentracions*,  $K_c$ , és igual al quocient del producte de les concentracions d'equilibri dels productes de la reacció elevada cada una a un exponent igual al seu coeficient estequiomètric, i el producte de les concentracions d'equilibri dels reactius elevada cada una al seu corresponent coeficient estequiomètric.

Per a una reacció química genèrica,



$$K_c = \frac{[\text{E}]^e \cdot [\text{F}]^f \dots}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \dots}$$

→ en la reacció de l'exemple anterior, s'estableix la següent constant d'equilibri de concentracions,  $K_c$ ,



$$K_c = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{NO}_2]}{[\text{O}_3] \cdot [\text{NO}]}$$

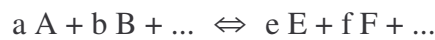
### Característiques de la constant d'equilibri

- ✓ Si el valor de  $K_c$  és *elevat*, la reacció en equilibri es troba molt desplaçada cap a la *dreta*; contràriament, si el valor de  $K_c$  és petit, la reacció està poc desplaçada cap a la *dreta*,
- ✓  $K_c$  és *característica* de cada reacció,
- ✓  $K_c$  només varia amb la *temperatura*,
- ✓ es considera  $K_c$  com *adimensional*, per tant, s'expressa sense unitats.

### Quocient de reacció: sentit d'una reacció

Quan un sistema químic no està en equilibri, l'expressió de la constant d'equilibri no es compleix.

La relació entre les concentracions de productes i reactius, en situació de no equilibri, s'anomena *quocient de reacció*,  $Q_c$ ,



$$Q_c = \frac{[E]^e \cdot [F]^f \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots}$$

(i) Quan es compleix  $Q_c = K_c \Rightarrow$  EQUILIBRI

(ii) Quan es compleix  $Q_c \neq K_c \Rightarrow$  NO EQUILIBRI, llavors pot ser:

- $Q_c < K_c \Rightarrow$   $[\text{productes}] / [\text{reactius}] < K_c \Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{elevada concentració de reactius} \\ \text{baixa concentració de productes} \end{array} \right.$

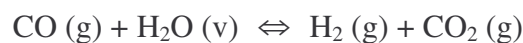
Per tal d'assolir l'equilibri, el sentit de la reacció serà *cap a la dreta* ( $\rightarrow$ ).

- $Q_c > K_c \Rightarrow$   $[\text{productes}] / [\text{reactius}] > K_c \Rightarrow$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{elevada concentració de productes} \\ \text{baixa concentració de reactius} \end{array} \right.$

Per tal d'assolir l'equilibri, el sentit de la reacció serà *cap a l'esquerra* ( $\leftarrow$ ).

#### ● EXERCICIS

Un recipient tancat a una temperatura de 1000°C, conté 1 mol de CO, 0,5 mols de vapor d'aigua, 0,55 mols d'hidrogen i 0,75 mols de CO<sub>2</sub>. A aquesta temperatura la constant d'equilibri de la reacció és  $K_c = 1,59$ . Aquesta mescla està en equilibri? En cas negatiu, en quin sentit evolucionarà el sistema?



## 1.4 REACCIONS D'EQUILIBRI ENTRE SUBSTÀNCIES GASOSES

### La constant d'equilibri referida a les pressions parcials, $K_p$



$$K_p = \frac{p_E^e \cdot p_F^f \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \dots}$$

→  $K_p$  també es considera una constant *adimensional*.

### Relació entra $K_p$ i $K_c$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

on  $\Delta n$  és l'increment de mols de gas que es produeix en la reacció,

$$\Delta n = \text{mols gasosos (productes)} - \text{mols gasosos (reactius)}$$

### La constant d'equilibri referida a les fraccions molars, $K_x$



$$K_x = \frac{x_E^e \cdot x_F^f \dots}{x_A^a \cdot x_B^b \dots}$$

→ Igualment,  $K_x$  també es considera una constant *adimensional*, i la relació entre constants s'estableix com:

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta n}$$

En tots els casos, si es compleix que la variació del número de mols de gas no varia en la reacció, és a dir:  $\Delta n = 0$ , llavors, les constants d'equilibri sempre prenen el mateix valor:

$$K_c = K_p = K_x$$

☞ EXEMPLES DE PROBLEMES RESOLTS:

REACCIONS D'EQUILIBRI ENTRE SUBSTÀNCIES GASOSES.

Es posen 0,60 mols de  $\text{CO}_2$  i 1,20 mols d' $\text{H}_2$  en un recipient, al qual prèviament s'hi ha fet el buit. S'escalfen fins a  $100^\circ\text{C}$  i s'estableix l'equilibri:



La constant  $K_c$  d'aquest equilibri és 1,30.

Calculeu el nombre de mols de cada espècie en l'equilibri.

	$\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{v})$
INICI	0,60 mols		1,20 mols		0 mols		0 mols
EQUILIBRI	$0,60 - x$		$1,20 - x$		$x$		$x$

La constant d'equilibri referida a les concentracions,  $K_c$ , per aquesta reacció és:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

i, en substituir per les corresponents dades numèriques, s'obté:

$$1,30 = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,60 - x}{V} \cdot \frac{1,20 - x}{V}} = \frac{x^2}{(0,60 - x) \cdot (1,20 - x)}$$

En resoldre l'equació de segon grau resultant, s'obtenen dues solucions:  $x_1 = 7,4$  (no vàlida),  $x_2 = 0,42$  (vàlida). Per tant, la composició en equilibri serà:

**0,18 mols de  $\text{CO}_2$ , 0,78 mols d' $\text{H}_2$ , 0,42 mols de  $\text{CO}$  i 0,42 mols d' $\text{H}_2\text{O}$**

☞ EXERCICIS

Un recipient d' $1 \text{ dm}^3$  conté  $2,2 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{I}_2$ ,  $2,2 \cdot 10^{-3}$  mols d' $\text{H}_2$  i  $15,5 \cdot 10^{-3}$  mols de  $\text{HI}$ . La temperatura és de  $448^\circ\text{C}$ . Si el sistema està en equilibri, calculeu  $K_c$  i  $K_p$  a aquesta temperatura.



Un matràs d' $1 \text{ dm}^3$  conté una mescla formada per 0,10 mols de  $\text{N}_2\text{O}_4$  i 0,12 mols de  $\text{NO}_2$ . La temperatura de la mescla és de  $373 \text{ K}$ . A aquesta temperatura la constant d'equilibri,  $K_c$ , és de 0,212.

Aquesta mescla, està en equilibri químic? En cas negatiu, com evolucionarà el sistema? Quina serà la concentració de cada component quan s'arribi a la situació d'equilibri?



## 1.5 ELS EQUILIBRIS HETEROGENIS

Quan les substàncies que intervenen en una reacció es troben en *fases diferents* (sòlid, líquid, gas), l'equilibri és **heterogeni**. Les reaccions més freqüents són entre sòlids i gasos, i en les solucions entre líquids i sòlids.

En els equilibris d'aquests tipus de reaccions, les concentracions dels *sòlids purs no* s'acostumen a *incloure* en les expressions de les constants d'equilibri.

→ per exemple, en la reacció de descomposició del carbonat de calci, les constants d'equilibri s'estableixen com:



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

$$K_x = x_{\text{CO}_2}$$

### ◆ EXERCICIS

Quan l'òxid de mercuri (sòlid) s'escalfa en un recipient tancat, al qual prèviament s'hi ha fet el buit, es descompon en mercuri i oxigen. A 380°C la pressió d'equilibri és de 18,8 kPa. A aquesta temperatura, el mercuri i l'oxigen es troben en estat gasós. Trobeu:

- l'equació química corresponent a aquest equilibri,
- les pressions parcials del mercuri i l'oxigen,
- la constant d'equilibri referida a les pressions.

Es posen 0,1 mols de carbonat de calci en un cilindre de 10 dm<sup>3</sup>, al qual prèviament s'hi ha fet el buit. S'escalfen fins a 800°C de manera que es descompon en òxid de calci i diòxid de carboni. Quan s'assoleix l'equilibri, la pressió en el cilindre és de 0,22 atm. Calculeu:

- La constant d'equilibri,  $K_p$ , de la reacció:



- la concentració de CO<sub>2</sub> en equilibri,
- la constant d'equilibri referida a les concentracions,  $K_c$ ,
- la massa de carbonat de calci residual.

A 73°C, un recipient d'1 dm<sup>3</sup>, conté 1,08 mols de COBr<sub>2</sub>, 1,17 mols de CO i 0,173 mols de Br<sub>2</sub>.

- Calculeu la constant d'equilibri referida a les concentracions.
- Quina serà la composició de la mescla si, a temperatura constant, es redueix el volum a la meitat?



### Reaccions de dissociació: grau de dissociació, $\alpha$

Una *reacció de dissociació* és aquella on un compost se separa en dues o més substàncies.

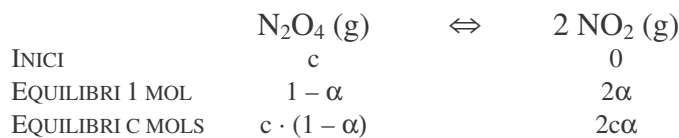
El *grau de dissociació* és el tant per u de mols dissociats. S'obté dividint el nombre total de mols dissociats pel nombre total de mols inicials. S'acostuma a representar per  $\alpha$ ,

$$\alpha = \text{nombre de mols dissociats} / \text{nombre de mols inicials}$$

A la pràctica, s'aplica el grau de dissociació en l'equilibri químic quan:

- hi ha un mol de reactiu (de coeficient estequiomètric, 1),
- es tracta d'una típica reacció de descomposició,
- els compostos que participen en la reacció són gasosos.

→ Per exemple, en la reacció de descomposició del tetraòxid de dinitrogen, s'estableix el següent equilibri:



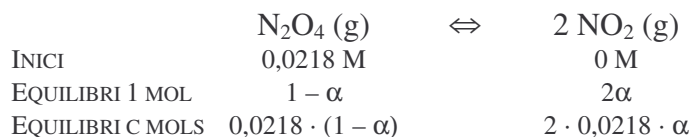
#### EXEMPLES DE PROBLEMES RESOLTS:

##### GRAU DE DISSOCIACIÓ.

---

Es posen 0,0218 mols de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en un recipient d'un litre, al qual prèviament s'hi ha fet el buit. S'escalfen fins a  $45^\circ\text{C}$  i s'estableix l'equilibri. El tetraòxid es descompon en  $\text{NO}_2$ . La constant  $K_c$  d'aquest equilibri és 0,0258.

Calculeu el grau de dissociació de la reacció.



La constant d'equilibri referida a les concentracions,  $K_c$ , per aquesta reacció és:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

i, en substituir per les corresponents dades numèriques, s'obté:

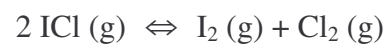
$$0,0258 = \frac{(0,0218 \cdot 2 \cdot \alpha)^2}{0,0218 \cdot (1 - \alpha)}$$

En resoldre l'equació de segon grau resultant, s'obtenen dues solucions:  $\alpha_1 = -0,712$  (no vàlida),  $\alpha_2 = 0,416$  (vàlida). Per tant, el grau de dissociació és: **0,416 = 41,6 %**.



\* EXERCICIS

La constant d'equilibri de la reacció,



a una determinada temperatura, és  $K_c = 0,11$ .

Quin és el grau de dissociació del ICl?

## 1.6 MODIFICACIÓ DE L'ESTAT D'EQUILIBRI: PRINCIPI DE LE CHATELIER

El principi de Le Chatelier diu: “*qualsevol modificació dels factors que determinen l'equilibri n'origina un desplaçament en el sentit contrari que contraresta aquesta modificació*”.

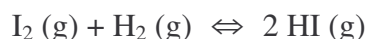
Els factors que influeixen en l'equilibri químic són la *concentració*, la *temperatura* i la *pressió*.

Els catalitzadors modifiquen la velocitat de reacció i poden fer que s'arribi més aviat o més tard a l'estat d'equilibri, però *no* influeixen en les condicions ni en les pròpies constants d'equilibri.

### ◆ L'efecte de la variació de la concentració de components a l'equilibri

Quan un sistema està en equilibri, un augment en la concentració dels reactius origina un desplaçament del sentit de la reacció cap a la dreta fins restablir de nou l'equilibri; contràriament, un increment de la concentració de productes provoca un desplaçament del sentit cap a l'esquerra.

→ Per exemple,



$\uparrow [\text{H}_2]$  i/o  $\uparrow [\text{I}_2] \rightleftharpoons$  desplaçament cap a la dreta

$\downarrow [\text{H}_2]$  i/o  $\downarrow [\text{I}_2] \rightleftharpoons$  desplaçament cap a l'esquerra

$\uparrow [\text{HI}] \rightleftharpoons$  desplaçament cap a l'esquerra

$\downarrow [\text{HI}] \rightleftharpoons$  desplaçament cap a la dreta

### ◆ L'efecte de la variació de la temperatura

Segons el principi de Le Chatelier, si la temperatura d'un sistema químic augmenta, la reacció es desplaça en el sentit en què té lloc una absorció d'energia. En canvi, si disminueix la temperatura, l'equilibri es mou en el sentit en què es desprèn energia.

A la pràctica, en reaccions exotèrmiques ( $\Delta H < 0$ ), un augment de la temperatura provoca un desplaçament cap a l'esquerra, i una disminució de temperatura cap a la dreta. Òbviament, els canvis són contraris en reaccions endotèrmiques ( $\Delta H > 0$ ).

*Una variació de la temperatura afecta el valor de la constant d'equilibri.* Si la reacció és exotèrmica, en augmentar la temperatura, la constant d'equilibri disminueix. Si la reacció és endotèrmica, en augmentar la temperatura, la constant d'equilibri augmenta.

→ Per exemple,



a 400°C:  $K_c = 59,4$

a 450°C:  $K_c = 50,4$

En augmentar la temperatura (de 400°C a 450°C) l'equilibri es desplaça cap a l'esquerra, perquè és una reacció exotèrmica,  $\Delta H < 0$ .

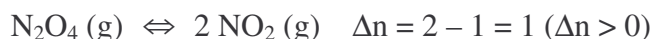
### ◆ L'efecte de la variació de la pressió

Una variació de la pressió *només* modificarà l'estat dels *sistemes gasosos*. En el cas de sòlids i líquids, la influència de la pressió és negligible.

Segons el principi de Le Chatelier, l'equilibri es desplaça en el sentit en què contraresta la variació de la pressió.

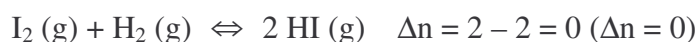
Si s'augmenta la pressió d'un sistema gasós en equilibri, aquest reacciona en el sentit en què disminueix el nombre de molècules; en canvi, una disminució de la pressió fa que l'equilibri es desplaci en el sentit en què augmenta el nombre de molècules gasoses.

→ Exemples,

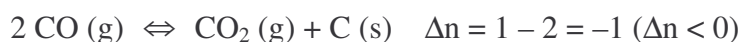


$\uparrow p \rightleftharpoons$  desplaçament cap a l'esquerra

$\downarrow p \rightleftharpoons$  desplaçament cap a la dreta



*la pressió no fa variar l'equilibri*



$\uparrow p \rightleftharpoons$  desplaçament cap a la dreta

$\downarrow p \rightleftharpoons$  desplaçament cap a l'esquerra

#### 📌 RECORDATORI

*concentracions:*

$\uparrow$  [reactius]  $\rightleftharpoons$  desplaçament cap a la dreta

$\uparrow$  [productes]  $\rightleftharpoons$  desplaçament cap a l'esquerra

*temperatura:*

$\Delta H < 0 \rightleftharpoons \uparrow T \rightleftharpoons$  desplaçament cap a l'esquerra

$\Delta H > 0 \rightleftharpoons \uparrow T \rightleftharpoons$  desplaçament cap a la dreta

*pressió:*

$\Delta n > 0 \rightleftharpoons \uparrow p \rightleftharpoons$  desplaçament cap a l'esquerra

$\Delta n = 0 \rightleftharpoons$  la pressió no modifica l'equilibri químic

$\Delta n < 0 \rightleftharpoons \uparrow p \rightleftharpoons$  desplaçament cap a la dreta