

U3. Cinètica química

1. Respon a les qüestions següents:

- a) Defineix el concepte de velocitat de reacció.
- b) En quines unitats s'expressa?
- c) Quins factors afecten la velocitat d'una reacció?
- d) Quina influència té un catalitzador sobre una reacció? Per què?

a) És el valor absolut de la variació de concentració d'un dels productes o reactius respecte del temps dividit pel seu coeficient estequiomètric.

b) S'expressa en mol/(l·s)

c) Els factors que afecten la velocitat són: la concentració dels reactius (o la pressió dels gasos reactants), la temperatura, l'estat físic dels reactius, la naturalesa química dels reactius, l'energia d'activació i la presència de catalitzadors.

d) Els catalitzadors modifiquen la velocitat de les reaccions perquè disminueixen l'energia d'activació necessària perquè es porti a terme.

2. Considera el procés $aA + bB \rightarrow cC + dD$. Indica com influeix la presència d'un catalitzador en:

- a) El calor de reacció.
- b) L'energia d'activació de la reacció.
- c) La quantitat de producte obtingut.
- d) La velocitat de la reacció.

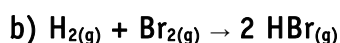
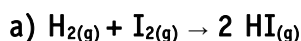
a) No influeix en la calor de la reacció, ja que és una funció d'estat.

b) Modifica l'energia d'activació disminuint-la, llevat dels casos en què el catalitzador sigui un inhibidor, ja que l'efecte serà invers.

c) Els catalitzadors no influeixen en la quantitat de producte obtingut sinó tan sols en la velocitat de la reacció.

d) Els catalitzadors modifiquen la velocitat de la reacció, perquè modifiquen l'energia d'activació. La majoria dels catalitzadors augmenten la velocitat de reacció, excepte els inhibidors o els catalitzadors negatius.

3. Determina els ordres de reacció totals i parcials de les següents reaccions i indica les unitats que tindran les seves constants:



a) L'equació de velocitat de la primera reacció és: $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$. Per tant, és una reacció de primer ordre respecte del H_2 i també respecte del I_2 . L'ordre total és 2 (1 + 1). Les unitats de k en aquest cas seran $\text{L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) L'equació de velocitat de la segona reacció és: $v = k \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}$. Per tant, és una reacció de primer ordre respecte del H_2 i d'ordre $1/2$ respecte del Br_2 . L'ordre total és $3/2$ (1 + $1/2$). Les unitats de k en aquest cas seran $\text{L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$.

4. Troba l'equació de velocitat de la reacció $\text{CH}_3\text{Cl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{HCl}_{(g)}$ a partir de les dades de la taula següent:

Experiment	$[\text{CH}_3\text{Cl}]$ (mol/L)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/L)	v (mol/(L·s))
1	0,25	0,25	2,83
2	0,50	0,25	5,67
3	0,25	0,5	11,35

L'equació de la velocitat de reacció tindrà la forma $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}]^\alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}]^\beta$. Ara cal trobar el valor de k , α i β . Per determinar l'equació de velocitat hem de trobar l'ordre de cada reactiu. Per això escriurem l'expressió de l'equació de velocitat dos cops, cadascun amb les dades d'un experiment diferent, amb la condició que ha de repetir-se la concentració d'un dels reactius en ambdós experiments:

$$\left. \begin{array}{l} 2,83 = k \cdot [0,25]^\alpha \cdot [0,25]^\beta \\ 5,67 = k \cdot [0,50]^\alpha \cdot [0,25]^\beta \end{array} \right\} \text{dividim les expressions i simplifiquem: } \frac{2,83}{5,67} = \left(\frac{0,25}{0,50} \right)^\alpha$$

De manera que ara podem trobar el valor d' α : $0,5 = (0,5)^\alpha$; $\alpha = 1$.

Repetim el mateix procés però amb els experiments 1 i 3, ja que es repeteix $[\text{CH}_3\text{Cl}]$:

$$\left. \begin{array}{l} 2,83 = k \cdot [0,25]^\alpha \cdot [0,25]^\beta \\ 11,35 = k \cdot [0,25]^\alpha \cdot [0,50]^\beta \end{array} \right\} \text{dividim les expressions i simplifiquem: } \frac{2,83}{11,35} = \left(\frac{0,25}{0,50}\right)^\beta$$

El valor de β serà: $0,25 = (0,5)^\beta$; $\beta = 2$.

Ara podem expressar l'equació de velocitat incloent els ordres parcials: $v = k \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$. L'ordre total de la reacció serà 3.

Per calcular el valor de k substituïrem les dades de qualsevol dels experiments en l'expressió que hem obtingut. Si utilitzem el primer, ens quedarà el següent:

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2; 2,83 = k \cdot 0,25 \cdot 0,25^2; k = 181 \text{ mol}^{-2}\text{L}^2\text{s}^{-1}$$

Per tant, l'equació de velocitat buscada serà: $v = 181 \cdot [\text{CH}_3\text{Cl}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$.

5. En una reacció química, la constant de velocitat es triplica quan la temperatura augmenta de 270 K fins a 308 K. Calcula l'energia d'activació de la reacció.

Per trobar l'energia d'activació utilitzarem l'equació d'Arrhenius: $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}$

Podem aplicar logaritmes neperians a cada costat de l'equació per facilitar el càlcul i ens queda:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

Com que amb l'augment de temperatura la constant de velocitat es triplica, podem escriure les següents expressions, una per a cada temperatura:

$$^{(1)} \ln k = \ln A - \frac{E_a}{8,31 \cdot 270}$$

$$^{(2)} \ln 3k = \ln A - \frac{E_a}{8,31 \cdot 308}$$

Si fem la resta de (2) - (1) podem obtenir una equació de primer grau amb l'energia d'activació com a única incògnita:

$$\text{Resta dels dos primers membres: } \ln 3k - \ln k = \ln \frac{3k}{k} = \ln 3$$

Resta dels dos segons membres:

$$\ln A - \frac{E_a}{8,31 \cdot 308} - \left(\ln A - \frac{E_a}{8,31 \cdot 270} \right) = -\frac{E_a}{8,31 \cdot 308} + \frac{E_a}{8,31 \cdot 270}$$

L'expressió que obtenim és: $\ln 3 = -\frac{E_a}{8,31 \cdot 308} + \frac{E_a}{8,31 \cdot 270}$

D'on s'obté que $E_a = 19\,979,12 \text{ J/mol}$.