

QUÍMICA 2 BATXILLERAT

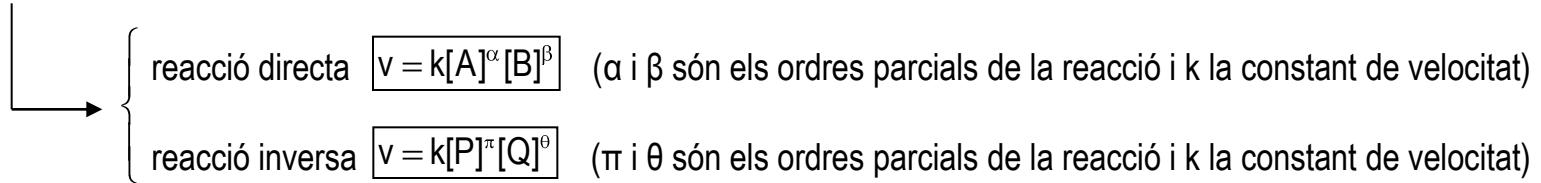
Unitat 3 CINÈTICA QUÍMICA



La velocitat de les reaccions

La **VELOCITAT** d'una reacció es mesura per la quantitat d'un dels reactants que es transforma per unitat de temps.

Equació de la velocitat de la reacció $aA + bB \rightarrow pP + qQ$:



L'ordre total o global de la reacció és la suma dels ordres parcials:

$v_1 = k_1[A]$ és una reacció de primer ordre respecte a **A**, i de primer ordre total.

$v_2 = k_2 [A][B]$ és una reacció de primer ordre respecte a **A** i a **B**, i de segon ordre total.

$v_3 = k_3 [A]^2$ és una reacció de segon ordre respecte a **A** i total.

$v_4 = k_4 [A]^2[B]$ és una reacció de segon ordre respecte de **A** i de primer ordre respecte de **B**, i de tercer ordre total.

$v_5 = k_5$ és una reacció d'ordre zero.

En totes aquestes equacions els coeficients **k** són les **constants de velocitat**.
Les unitats de la constant de velocitat, k, depenen de l'ordre de la reacció.

La velocitat de les reaccions. Resolució de problemes

Per resoldre problemes on s'hagi de determinar l'equació de velocitat d'una reacció a partir de dades de diferents concentracions de reactius cal trobar l'ordre de cada reactiu. Per això cal:

- Escriure l'expressió de l'equació de velocitat dues vegades, cadascuna amb les dades d'un experiment diferent amb la condició que ha de repetir-se la concentració d'un dels reactius en ambdós experiments.
- Dividir una expressió entre l'altra i simplificar de forma que aïllem el valor d'un dels ordres parcials de la reacció.
- Repetir aquest procés per a cada ordre parcial

Exemple:

Calcula l'equació de velocitat i el valor de la constant de velocitat sabent que la velocitat que s'ha obtingut en tres experiments en els que s'ha variat les concentracions inicials dels reactius en la reacció:

$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ han estat:

Experiment	[NO] (mol·L ⁻¹)	[O ₃] (mol·L ⁻¹)	v (mol/L·s)
1	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{-2}$
2	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-2}$
3	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-2}$

$$\left. \begin{array}{l} 3,08 \cdot 10^{-2} = k \cdot [2 \cdot 10^{-5}]^{\alpha} \cdot [7 \cdot 10^{-5}]^{\beta} \\ 2,20 \cdot 10^{-2} = k \cdot [2 \cdot 10^{-5}]^{\alpha} \cdot [5 \cdot 10^{-5}]^{\beta} \end{array} \right\} \text{dividim les expressions i simplifiquem} \quad \frac{3,08 \cdot 10^{-2}}{2,20 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{7 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-5}} \right)^{\beta} \Rightarrow 1,4 = 1,4^{\beta}; \beta = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} 2,20 \cdot 10^{-2} = k \cdot [2 \cdot 10^{-5}]^{\alpha} \cdot [5 \cdot 10^{-5}]^{\beta} \\ 4,40 \cdot 10^{-2} = k \cdot [4 \cdot 10^{-5}]^{\alpha} \cdot [5 \cdot 10^{-5}]^{\beta} \end{array} \right\} \text{dividim les expressions i simplifiquem} \quad \frac{2,20 \cdot 10^{-2}}{4,40 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{2 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-5}} \right)^{\alpha} \Rightarrow 0,5 = 0,5^{\alpha}; \alpha = 1$$

Per tant, l'equació de velocitat buscada és: $v = k \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]$

Utilitzarem les dades d'un dels experiments per trobar k:

$$k = \frac{v}{[\text{NO}][\text{O}_3]} = \frac{3,08 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 7 \cdot 10^{-5}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{Ls}^{-1}$$

Teories de les reaccions químiques

LA TEORIA DE LES COL·LISIONS: les partícules tenen una gran energia cinètica i col·lideixen les unes amb les altres contínuament. Aquests xocs, però, poden no ser eficaços; és a dir, que no hi hagi reacció química. L'eficàcia d'una col·lisió depèn de dos factors:

- De l'energia cinètica de les partícules: cal que les partícules tinguin una energia cinètica prou gran. Aquestes s'anomenen **partícules activades** i trenquen els enllaços mutus i originen productes nous. Si dues partícules tenen velocitats insuficients, reboten en un xoc que és aproximadament elàstic i no hi ha reacció química.

L'energia mínima necessària que cal per què una reacció tingui lloc s'anomena **Energia d'activació**. Aquesta no modifica el balanç global energètic de la reacció, sinó que només n'afecta la velocitat. Es es dona en kJ/mol^{-1} .

Les partícules amb una energia cinètica prou gran per reaccionar s'anomenen **Partícules activades**.

- De l'orientació de les partícules en els xocs: perquè puguin reaccionar, les partícules han de topar en una direcció concreta.

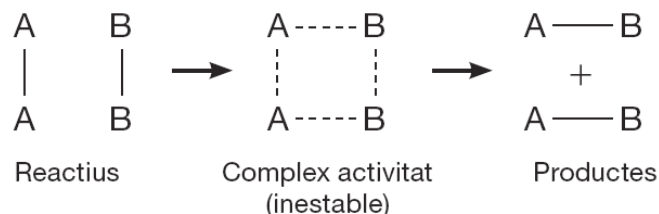
Animació sobre l'orientació de les partícules en els xocs

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/collis11.swf>

Teories de les reaccions químiques

LA TEORIA DE L'ESTAT DE TRANSICIÓ pressuposa l'existència d'una espècie química entre els reactius i els productes que s'anomena **complex activat** o **complex de transició** i està format per les partícules de reactius que han col·lidit.

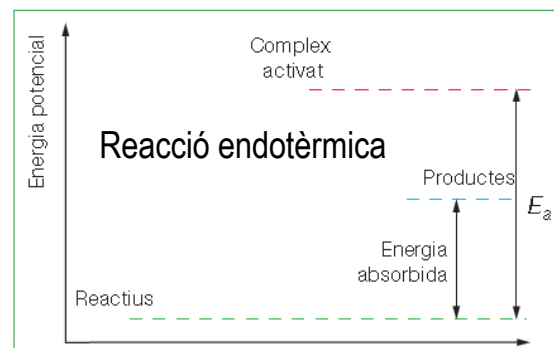
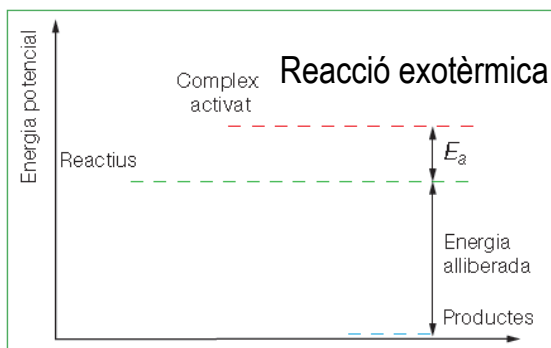
En aquesta teoria imaginem que la reacció química es produeix per un camí establert que anomenem **camí de reacció**.



En les gràfiques següents podem veure que l'energia d'activació que inicialment s'ha d'aportar es retorna íntegrament després. En conseqüència, l'**energia d'activació no modifica el balanç global energètic de la reacció i només n'afecta la velocitat**.

Animació que mostra l'energia d'activació

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/activa2.swf>



Factors que intervenen en la velocitat de les reaccions (I)

1. **Concentració dels reactius:** a més concentració (o pressió en els gasos) més velocitat

Influència de la concentració

http://employees.oneonta.edu/viningwj/sims/concentration_dependence_s.html

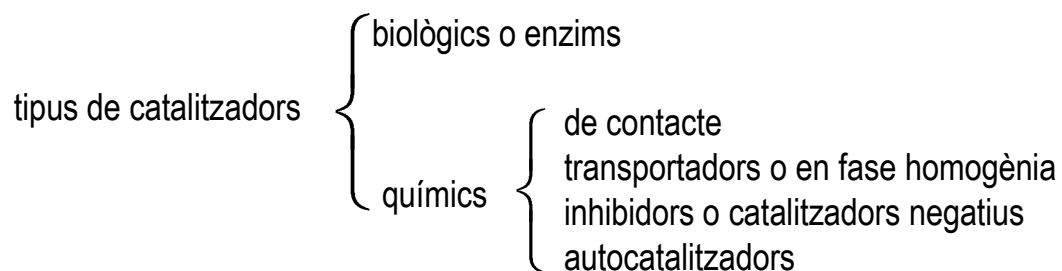
2. **Temperatura:** a més temperatura més velocitat. L'equació d'Arrhenius relaciona la constant de velocitat amb la temperatura:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ on } \begin{cases} k = \text{constant de velocitat} \\ A = \text{factor que té en compte la freqüència de les col·lisions} \\ E_a = \text{energia d'activació (kJ mol}^{-1}\text{)} \\ R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ T = \text{temperatura absoluta en K} \end{cases}$$

3. **Estat físic dels reactius:** com més contacte hi hagi entre partícules, més velocitat.
 1. La reacció entre un sòlid i un líquid és més ràpida si el sòlid es troba en forma de pols.
 2. Si la reacció és entre dos líquids immiscibles, cal agitar-los enèrgicament.
 3. La reacció entre gasos i sòlids depèn de la mida de les partícules del sòlid.
 4. La velocitat de reacció entre dos sòlids augmenta si augmentem la superfície de contacte entre ells.

Factors que intervenen en la velocitat de les reaccions (II)

4. **Naturalesa química dels reactius:** que fa que l'**energia d'activació** sigui major o menor; a més energia d'activació, menys velocitat.
5. **Catalitzadors:** modifiquen l'energia d'activació i, per tant, la velocitat de la reacció.



El **MECANISME D'UNA REACCIÓ** és la seqüència de xocs intermoleculars i descomposicions que té lloc a escala molecular. En algunes reaccions n'hi ha més d'un.

Dins del mecanisme, el pas que determina l'ordre de reacció global és el de la reacció o reaccions parcials més lentes, donat que actuen com a coll d'ampolla.

Animació sobre l'acció enzimàtica

<http://highered.mcgraw-hill.com/sites/dl/free/0072495855/291136/enzymes.swf>