

CINÈTICA QUÍMICA

Química 2n Batx

Rodrigo Alcaraz de la Osa. Traducció: Òscar Colomar (@ocolomar)

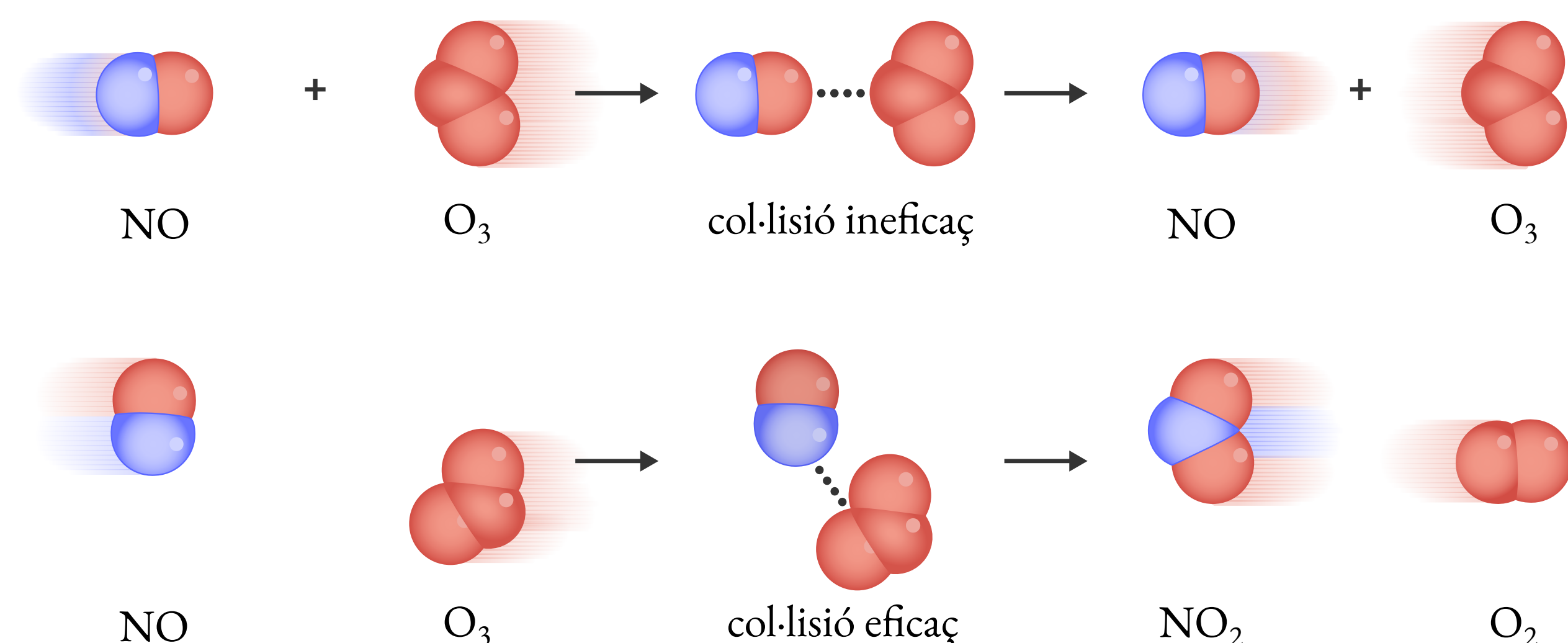


La **CINÈTICA QUÍMICA** és la **branca** de la **química física** que s'ocupa de **comprendre** les **velocitats** de les **reaccions químiques**.

Teories de les reaccions químiques

Teoria de col·lisions

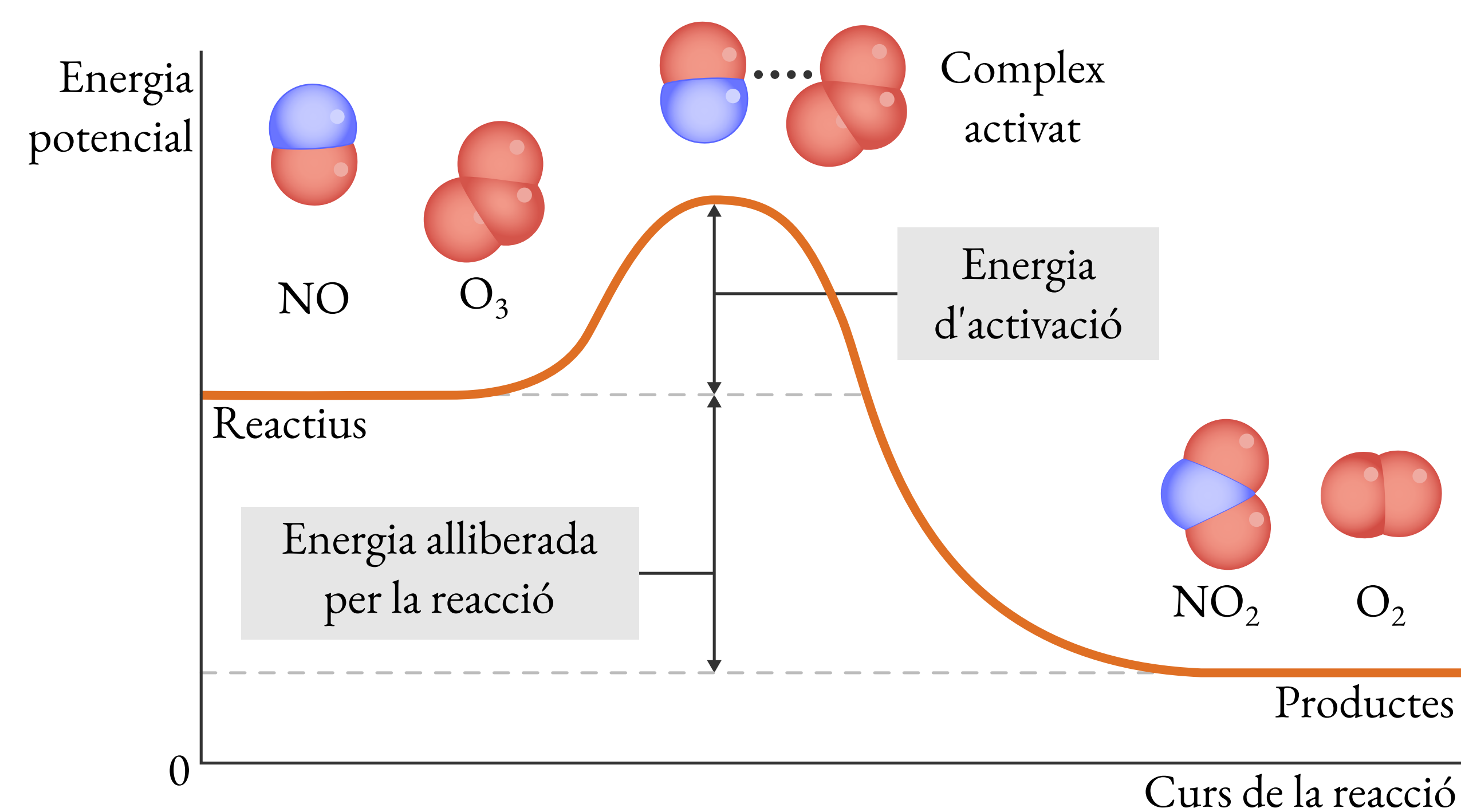
La **TEORIA DE COL·LISIONS**, proposada per Lewis en 1918, explica una reacció des del punt de vista dinàmic. Ens diu que les reaccions es produeixen a partir de xocs entre les molècules dels reactius. Per a que aquests xocs siguin **EFICAZOS**, les molècules han de tenir suficient energia (**ENERGIA D'ACTIVACIÓ**) i una orientació adequada.



Adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/collision-theory/>

Teoria de l'estat de transició o del complex activat

La **TEORIA DE L'ESTAT DE TRANSICIÓ**, proposada per Henry Eyring en 1935, explica una reacció química des del punt de vista energètic. Quan les molècules dels reactius xoquen, donen lloc a un **ESTAT DE TRANSICIÓ**, molt inestable, on es forma un **COMPLEX ACTIVAT**, en el qual uns enllaços s'estan formant i uns altres trencant.



Quant menor sigui l'energia d'activació, més ràpida serà la reacció química.

Adaptada de <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/collision-theory/>

Mecanismes de reacció

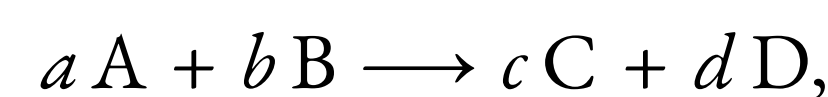
El **mecanisme** d'una **reacció** és el conjunt de processos o reaccions elementals pels quals es produeix el canvi químic global.

Les espècies que no apareixen a la reacció global es denominen **intermedis de reacció**, donat que es produeixen en un procés elemental però es consumeixen en un altre.

La velocitat d'una reacció ve determinada per la reacció elemental més lenta, anomenada **etapa limitant** de la **velocitat**.

Velocitat de reacció

És la **velocitat** a la qual **ocorre** una **reacció química**. En una **equació química** general:



a, b, c i d representen els **coeficients estequiomètrics** mentre que A, B, C i D representen els **símbols químics** dels àtoms o la **fórmula molecular** dels compostos que reaccionen (costat esquerre) i els que es produeixen (costat dret).

Definim la **velocitat instantània de reacció**, v , com:

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt},$$

on $[]$ representa la **concentració**, mesurada en mol L^{-1} . En general, la velocitat d'una reacció química disminueix amb el temps i es determina experimentalment, mesurant la concentració a intervals de temps coneguts.

Equacions cinètiques

Relacionen la velocitat de reacció amb la **concentració dels reactius**:

$$v = k[A]^n[B]^m,$$

on k és la constant de velocitat ($\uparrow k \rightarrow \uparrow v$); $[A]$ i $[B]$ les concentracions (molars) dels reactius; i n i m són els ordres de reacció parcials (ordre total = $n + m$). En el cas de **reaccions elementals** (una sola etapa), els ordres parcials coincideixen amb els coeficients estequiomètrics, pel que l'ordre total coincideix amb la **molecularitat**.

Ordre	Reacció	Equació	Exemple
Zero	$A \rightarrow \text{Productes}$	$v = k[A]^0 = k$	Oxidació de metalls Reaccions catalitzades per enzims
U	$A \rightarrow \text{Productes}$	$v = k[A]$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$
Dos	$A + B \rightarrow \text{Productes}$	$v = k[A][B]$	$\text{NO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $v = k[\text{NO}_3][\text{NO}]$
	$A \rightarrow \text{Productes}$	$v = k[A]^2$	$\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g})$ $v = k[\text{HI}]^2$
	$A + B + C \rightarrow \text{Productes}$	$v = k[A][B][C]$	
Tres	$A + B \rightarrow \text{Productes}$	$v = k[A]^2[B]$	$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NOCl}(\text{g})$ $v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$
	$A \rightarrow \text{Productes}$	$v = k[A]^3$	

Vida mitjana o període de semireacció $t_{1/2}$

Definim la **VIDA MITJANA** o **PERÍODE DE SEMIREACCIÓ**, $t_{1/2}$, com el temps necessari per a que la concentració d'un determinat reactiu es redueixi a la meitat.

Ordre	0	1	2
Integració	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$	$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$
$t_{1/2}$	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Factors que afecten a la velocitat de reacció

Naturalesa dels reactius

La **naturalesa** i la **força dels enllaços** en les molècules **reactives** influeixen en gran mesura en la velocitat de transformació en productes. Les substàncies iòniques solen reaccionar més ràpidament que les covalents a temperatura ambient.

Estat d'agregació i grau de divisió dels reactius

Quan els reactius estan en estats diferents, la reacció només pot ocórrer en la seva àrea de contacte. Això significa que **quant més finament dividit** estigui un **reactiu** sòlid o líquid, **major** serà la seva **àrea de superfície** per unitat de volum i **major** serà el **contacte** amb l'altre reactiu, pel que la **reacció** serà **més ràpida**.

$$v_{\text{gas}} > v_{\text{líquid}} > v_{\text{sòlid}}$$

Concentració dels reactius

La velocitat de reacció depèn de les concentracions dels reactius:

$$v = k[A]^n[B]^m$$

Quant major sigui la **concentració**, més molècules hi haurà i més probable serà que col·lideixin i reaccionin entre si, donant lloc a un **augment** de la **velocitat de reacció**.

Temperatura

A **major temperatura**, les molècules tenen més energia tèrmica i són més susceptibles de xocar eficaçment, **augmentant** la **velocitat de reacció**. L'**equació d'Arrhenius** relaciona la constant de velocitat k amb la temperatura T :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

on A és el factor de freqüència, que reflexa la freqüència de les col·lisions, E_a és l'energia d'activació i $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ és la constant universal dels gasos ideals.

Catalitzadors

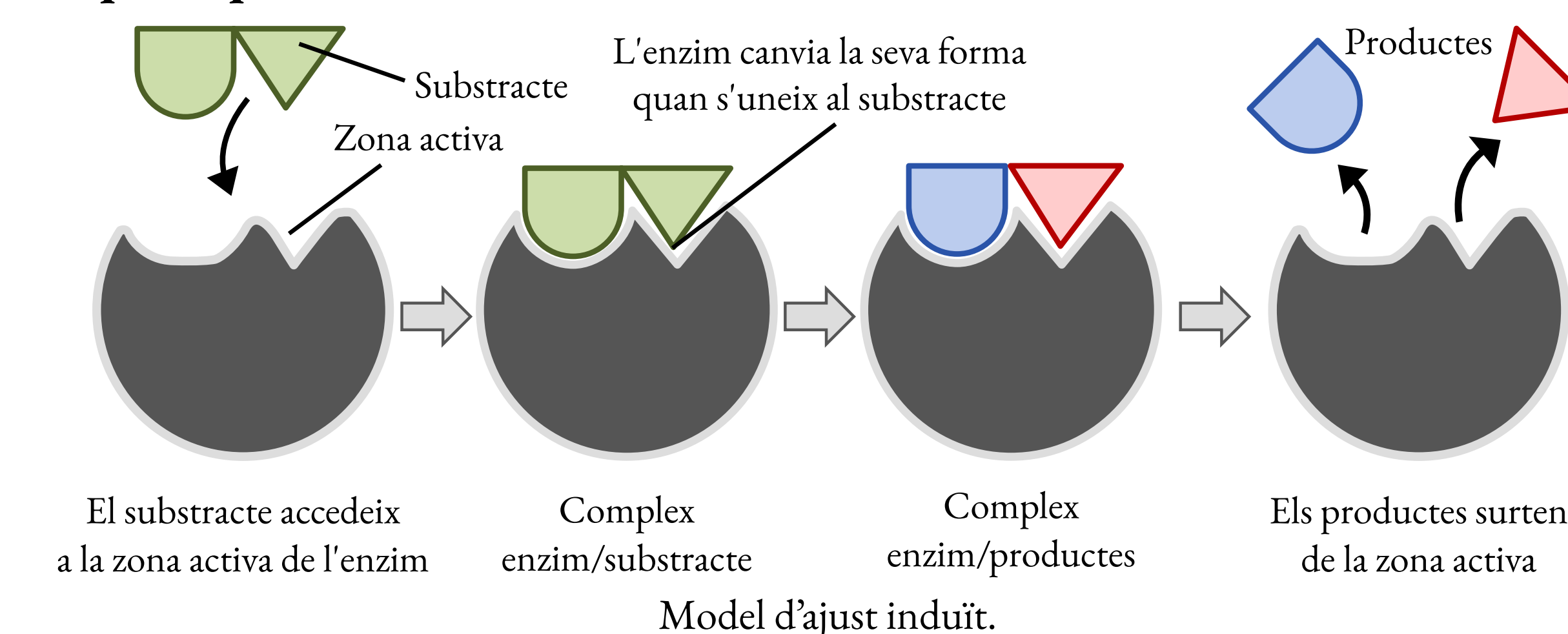
Un **catalitzador** és una **substància** que **altera** la **velocitat** d'una **reacció** química sense consumir-se durant la mateixa. Distingim entre **catalitzadors**:

Positiu **Augmenten** la **velocitat** de reacció disminuint l'energia d'activació.

Negatiu (inhibidors) **Disminueixen** la **velocitat** de reacció augmentant E_a .

Distingim també entre **catalisi homogènia** o **heterogènia** depenent de si la fase del catalitzador és la mateixa o no que la dels reactius.

Catalisi enzimàtica Les **proteïnes** que actuen com **catalitzadors** en les **reaccions bioquímiques** es diuen **enzims**.



Adaptada de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Induced_fit_diagram_es.svg