

# CINÈTICA QUÍMICA

Fins ara hem estudiat l'espontaneïtat dels processos químics sense tenir en compte la velocitat a la que tenen lloc. És molt important tenir coneixement d'aquesta velocitat donat que una reacció molt termodinàmicament favorable pot resultar tant lenta que esdevingui inviable a la pràctica. Per fer un estudi complet de qualsevol reacció química és necessari el coneixement de la **cinètica química**, que és la branca de la ciència que estudia la velocitat a la que es produeixen les reaccions químiques.

La **velocitat de reacció** es mesura dividint la quantitat d'un dels reactius que es transforma [expressada en concentració molar ( $\text{mol/L}$ ) i en fracció molar ( $\frac{n_{\text{Solut}}}{n_{\text{Totals}}} \cdot 100$ ) en el cas dels gasos] entre el període de temps en que ho fa (expressat en segons).

La seva **unitat**, doncs, ve freqüentment donada en  $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

Manca remarcar el fet que **la velocitat d'una reacció no és constant** i que varia al llarg del procés donat que la concentració de productes augmenta a mesura que la de reactius minva.

Així doncs, donada la reacció  $A + B \rightarrow C$ , podem fer el **càlcul de les seves velocitats mitjana i instantània**:

1. **Velocitat mitjana de reacció:** 
$$V = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

2. **Velocitat instantània de reacció:** 
$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{d[A]}{d t} \quad \text{o bé} \quad V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{d[B]}{d t}$$

En general, per a qualsevol reacció  $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ , on  $a, b, c$  i  $d$  són els coeficients estequiomètrics, tindrem que:

$$V = \frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{d t} = \frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{d t} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{d t} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{d t}$$

En tota reacció química que té lloc a un sistema tancat s'arriba a un **equilibri dinàmic** en el que els reactius van reaccionant per produir productes i els productes van reaccionant entre ells per donar reactius. Hi ha, per tant, un procés directe que té una **velocitat de reacció directa ( $V_d$ )** i un procés invers que té una **velocitat de reacció inversa ( $V_i$ )**.

Prenent com a exemple la mateixa reacció que abans ( $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ ), es poden mantenir relacions entre ambdues magnituds de la manera següent:

## EQUACIÓ DE LA VELOCITAT DE REACCIÓ DIRETCA

$V_d = K_d [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ , on

- $\alpha, \beta$  són el que coneixem amb el nom d'**ordres parcials**.
- $\alpha + \beta$  és el que coneixem amb el nom d'**ordre total de la reacció**.
- $K$  és una constant de velocitat que només depèn de la temperatura i en la que la unitat depèn de l'ordre de la reacció.

## EQUACIÓ DE LA VELOCITAT DE REACCIÓ INVERSA

$V_i = K_i [C]^\pi \cdot [D]^\theta$ , on

- $\pi, \theta$  són **ordres parcials**.
- $\pi + \theta$  és l'**ordre total de la reacció**.
- $K$  és una constant de velocitat que només depèn de la temperatura i en la que la unitat depèn de l'ordre de la reacció.

Per exemple, en una reacció de primer ordre tindrem que:

$$k = \frac{v}{[A]} = \frac{\frac{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)}{\text{s}}}{\frac{\text{mol}}{\text{L}}} = \text{s}^{-1}$$

Si la velocitat d'una reacció s'expressa així:

$V_1 = k_1 [A]$  → 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 les equacions els coeficients  $k$  són les **constants de velocitat**.

© Mc. Graw Hill

Per **determinar da forma experimental els valors dels ordres de reacció  $\alpha$  i  $\beta$  d'una reacció** en què la velocitat s'expressa com  $V = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$ , es poden seguir diferents procediments. Tot i així, mètode més senzill consisteix a:

1. Fer que la concentració d'un dels reactius ( $[A]$ , per exemple), sigui tan elevada que es mantingui gairebé constant durant el procés i que, per tant, en acabar la reacció encara en quedi.

Tindrem, doncs, que:

$$K' = k [A]^\alpha$$

$$V = \overbrace{k [A]^\alpha}^{K'} \cdot [B]^\beta$$

$$V = k' [B]^\beta$$

2. A temperatura i concentració d'A constants, determinen experimentalment el valor de la velocitat per a dues o tres concentracions diferents de B:

$$V_1 = k' [B_1]^\beta$$

$$V_2 = k' [B_2]^\beta$$

3. Dividim membre per membre:  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{k' [B_1]^\beta}{k' [B_2]^\beta}$  i:

- Podem obtenir el valor de  $\beta$  perquè la resta de valors són coneguts experimentalment.

- Repetint el mateix procediment per a una concentració constant de B i dues o tres concentracions diferents de A, es calcula el valor de  $\alpha$  de manera anàloga.

- En conèixer els valors de  $\alpha$  i  $\beta$ , podem calcular el valor de la constant de velocitat  $k$  mitjançant l'equació  $k' = k [A]^\alpha$ .

Parlarem ara de les **teories de les reaccions químiques**.

Mentre es produeix una reacció química, els reactius es consumeixen i els productes es formen.

Perquè això es produeixi, cal que les molècules dels reactius topin. Si les partícules dels productes de reacció topen entre elles, formen altra vegada reactius, amb la qual cosa s'arriba a un **equilibri dinàmic** que pot estar més o menys desplaçat envers els productes o envers els reactius.

Per explicar com es produeixen les reaccions químiques els científics han elaborat diverses teories

## A. La teoria de les col·lisions

Aquesta teoria suposa que totes les partícules tenen una gran energia cinètica i col·lisionen les unes amb les altres contínuament. De tota manera, aquests xocs poden no ser eficaços i, per tant, no produir cap producte nou.

Hem de parlar, doncs, de l'eficàcia d'una col·lisió, la qual depèn de dos factors:

### 1. L'energia cinètica de les partícules

Per a cada temperatura hi ha una distribució estadística del nombre de partícules que tenen una certa energia. Per tant, les partícules dels reactius no tenen la mateixa  $E_c$ .

Només les partícules més energètiques, es a dir, les més ràpides, aconseguen, en topar amb altres partícules, trencar-se els enllaços mútuament i generar productes. Aquestes partícules s'anomenen **partícules activades**.

L'energia mínima necessària per obtenir aquests productes s'anomena **energia d'activació** ( $E_a$ ).

- Si l'energia d'activació és alta, la velocitat de reacció és lenta.
- Si l'energia d'activació és baixa, la velocitat de reacció és ràpida.

La unitat al SI de l'energia d'activació és el  $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 2. L'orientació de les partícules en els xocs

Les partícules han de topar en una direcció concreta si volen reaccionar.

## B. La teoria de l'estat de transició

Teoria que pressuposa l'existència d'un **complex activat o complex de transició** (una espècie química a mig camí entre els reactius i els productes), que té sempre una energia potencial superior a la dels reactius i els productes ja que té l'energia cinètica dels reactius. Aquest complex, donada la seva inestabilitat, té una vida molt curta.

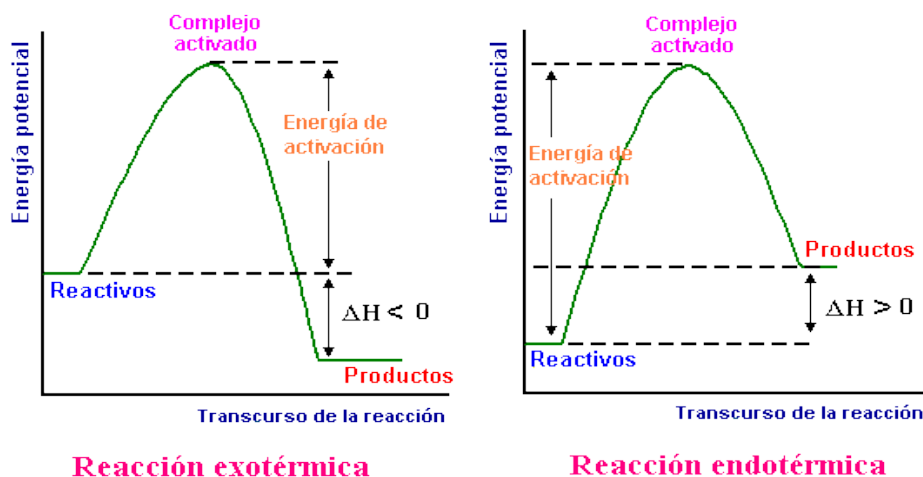
La condició inicial perquè es pugui formar el complex activat es que l'energia cinètica de les partícules dels reactius sigui superior a l'energia d'activació del complex.

Manca de que l'energia d'activació no modifica el balanç global energètic de la reacció, sinó que només afecta a la seva velocitat.

- Si l'energia d'activació ( $E_a$ ) és molt gran, poques partícules poden assolir la barrera d'energia, hi ha pocs xocs eficaços i la reacció s'alenteix.
- Si l'energia d'activació és petita, succeeix tot el contrari: moltes partícules passen la barrera i hi ha moltes col·lisions eficaços, que donaran una reacció ràpida.

L'entalpia de reacció ( $\Delta H$ ) equival a la diferència entre les energies d'activació directa i inversa. Ja hem trobat una **manera indirecta de calcular les entalpies**.

Als gràfics següents podem veure la variació de l'energia potencial de reaccions endotèrmiques i exotèrmiques.



També escau parlar **dels factors que intervenen en la velocitat de les reaccions químiques**.  
Els factors principals que influeixen en la velocitat de les reaccions químiques són:

### A. La concentració dels reactius

Si augmentem la concentració dels reactius és lògic pensar que la quantitat de xocs eficaços perquè es doni la reacció química també s'incrementarà. Per tant, la velocitat de la reacció és proporcional a la concentració dels reactius tal i com s'expressa matemàticament en l'equació:

$$V = k [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$$

### B. La temperatura a la que es dona la reacció

La velocitat de les reaccions augmenta molt amb l'increment de temperatura ja que, aquest, fa augmentar la velocitat de les partícules i, per tant, el nombre de col·lisions.

### C. L'estat físic dels reactius

Hi ha estats físics de la matèria que permeten una major possibilitat de contacte entre les partícules, cosa que fa augmentar la velocitat de reacció.

- Reacció entre SÒLID - LÍQUID és més ràpida si el sòlid es troba en estat pulverulent perquè la superfície de contacte d'un sòlid en pols és més gran que no pas la d'un sòlid compacte.
- Reacció entre DOS LÍQUIDS IMMISCIBLES és més ràpida si s'agiten energèticament els dos líquids per tal que la seva superfície de contacte sigui major.
- Reacció entre GASOS I SÒLIDS és més ràpida si el sòlid es troba en estat pulverulent.
- Reacció entre DOS SÒLIDS COMPACTES és sempre lenta i només pot augmentar-se polvoritzant-los.

### D. La naturalesa química dels reactius

Com més enllaços hi hagi i més forts siguin major serà l'energia d'activació de la reacció. Els ions, doncs, al no tenir enllaços que trencar tindran una energia d'activació molt baixa i protagonitzaran reaccions ràpides.

### E. L'energia d'activació

Aquesta energia d'activació depèn de dos factors:

#### 1. Influència dels reactius

Segons sigui l'energia d'activació, la reacció transcorrerà més o menys ràpidament.

$E_a \uparrow \rightarrow V_{\text{Reacció}} \downarrow$

$E_a \downarrow \rightarrow V_{\text{Reacció}} \uparrow$

#### 2. Influència dels catalitzadors

Els **catalitzadors** són substàncies que tenen la capacitat de modificar la velocitat de les reaccions químiques fent variar les condicions llindar de l' $E_a$  sense aparèixer als posteriors productes de la reacció y sense variar l'entalpia ( $\Delta H$ ) ni l'energia lliure de Gibbs ( $\Delta G$ ).

De catalitzadors hi ha de diversos TIPUS:

##### (a) Biocatalitzadors o enzims

Són substàncies que acompleixen les dues característiques de tots els catalitzadors:

- Acceleren molt la reacció, fins i tot en concentracions molt petites.
- No es consumeixen durant la reacció; (quan aquesta acaba n'hi ha la mateixa quantitat que al principi).

A més, presenten les quatre característiques següents:

- Són molt específics.
- Sempre actuen a temperatura ambient.
- Són molt actius.
- Tenen un pes molecular molt elevat.

(a) Catalitzadors químics

Poden ser:

- **Catalitzadors de contacte**: sòlids amb molta superfície de contacte per la seva porositat que s'utilitzen molt en les reaccions entre gasos i líquids.
- **Catalitzadors transportadors**: substàncies que estan en la mateixa fase que els reactius i formen productes intermedis de menys energia d'activació, tot modificant, d'aquesta manera, la velocitat de la reacció.
- **Catalitzadors transportadors**: substàncies que disminueixen l'activitat d'un enzim o bé li impedeixen actuar per la qual cosa, causen una disminució en la velocitat de la reacció.

De forma més clara però menys acurada en quant a la informació donada, tenim com a suport aquest gràfic en el que podem veure com varia l'energia potencial de les reaccions segons hi actuïn o no catalitzadors.

