

## CINÈTICA QUÍMICA

La velocitat d'una reacció en general ve donada en **mol/(L·s)**. En una reacció del tipus  $aA+bB=pP+qQ$ , l'equació de velocitat és:  $v=k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

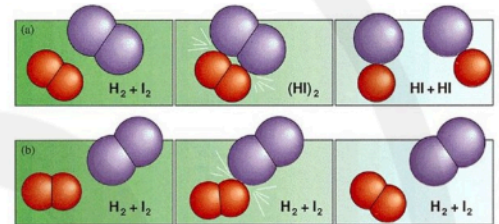
Els exponents  $\alpha$  i  $\beta$  s'anomenen ordres parcials, no han de coincidir necessàriament amb els coeficients estequiomètrics  $a$  i  $b$  de la reacció. Generalment són valors enters positius. La suma  $\alpha + \beta$  s'anomena ordre total de la reacció. La constant de velocitat,  $k$ , només depèn de la temperatura.

### TEORIES DE LES REACCIONS QUÍMIQUES

Per a que les reaccions es produeixin, cal que les molècules de reactius estiguin en contacte, topin. Per explicar com es produeixen hi ha diverses teories:

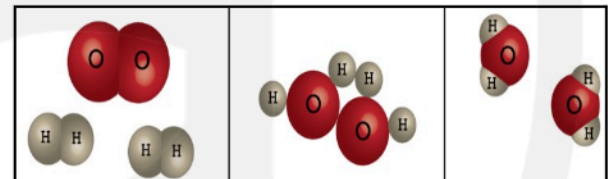
#### Teoria de les col·lisions

Totes les partícules es mouen a molta velocitat i col·lideixen les unes amb les altres contínuament. Aquests xocs no sempre són eficaços, depenen de l'energia cinètica de les partícules i de l'orientació de les partícules en el xoc. A una determinada temperatura, les partícules dels reactius no tenen la mateixa energia cinètica, les unes són més ràpides que les altres. De totes les partícules que hi ha, les més energètiques aconseguen, en topar-se amb altres, trencar-se els enllaços mutuament i generar productes. L'energia mínima necessària per obtenir els productes s'anomena **energia d'activació**, la qual es pot comparar amb una barrera que cal superar. Perquè puguin reaccionar, les partícules han de topar-se en una direcció concreta. Pot ser que partícules amb prou energia per generar una col·lisió eficaç, no l'originin perquè xoquen en direccions no adients.



#### Teoria de l'estat de transició

Pressuposa l'existència d'una espècie química a mig camí entre els reactius i els productes, que es coneix com a **complex activat** o **de transició**. Té una energia potencial superior a la dels productes i reactius i és molt inestable. Perquè es pugui formar el complex activat, l'energia cinètica de les partícules i dels reactius ha de ser superior a l'energia d'activació del complex. L'energia d'activació no modifica el balanç global energètic de la reacció, només n'afecta la velocitat.



### FACTORS QUE INTERVENEN EN LA VELOCITAT DE LES REACCIONS

#### Concentració

Si augmentem la concentració dels reactius, s'incrementa la possibilitat de col·lisions eficaçes. Si en una reacció entre dos reactius A i B es triplica la concentració de A, també es triplica la probabilitat de xocs i, així, la velocitat de reacció.

#### Temperatura

En augmentar 10°C la temperatura d'un sistema químic, la velocitat s'incrementa dues o tres vegades, ja que fa que creixi moltíssim el nombre de partícules activades amb energia igual o superior a l'energia d'activació.

#### Estat físic dels reactius

Com més gran sigui la superfície de contacte entre les partícules, més ràpidament transcorre la reacció. Per exemple, reaccions en que intervenen sòlids seran més ràpides si aquest està polvoritzat que no pas si està compacte.

#### Naturalesa química

Com més enllaços hi hagi i més forts siguin, més gran serà l'energia d'activació de la reacció. Si les espècies estan en forma iònica, normalment no cal trencar enllaços i per això, acostumen a ser reaccions ràpides.

#### Energia d'activació

Depèn de dos factors: la naturalesa dels reactius, ja que cada un té una energia d'activació diferent, i la influència de catalitzadors, els quals no modifiquen el resultat, solament la velocitat ja que fan la reacció per vies més ràpides.

### MECANISMES DE REACCIÓ

És la seqüència de xocs intermoleculars i descomposicions que tenen lloc a escala molecular. Moltes reaccions no es produeixen per mitjà d'un sol mecanisme de reacció, sinó que n'hi ha uns quants que competeixen entre ells.

## EQUILIBRI QUÍMIC

Una reacció està en equilibri quan es compleix que:

- la reacció directa i inversa són termodinàmicament possibles
- la velocitat de la reacció directa i la velocitat de la reacció inversa s'igualen
- es formen tants reactius com productes, i a l'inrevés
- la temperatura a què es duu a terme la reacció marca les proporcions entre els components del sistema

Una reacció química reversible es pot escriure de la manera següent:  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ . La constant d'equilibri es

defineix com:  $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , no té unitats! El valor numèric de la constant d'equilibri ens informa de si està

afavorida la reacció directa o bé la inversa. Quan  $K_c < 1$ , la reacció es desplaça cap als reactius; quan  $K_c > 1$ , la reacció es desplaça cap als productes. La constant d'equilibri solament ens informa de l'equilibri, si volem saber la

situació en la qual ens trobem en una reacció, hem d'utilitzar el quocient de reacció:  $Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ .

Si  $Q_c < K_c$ , la reacció es desplaça cap als productes; si  $Q_c > K_c$ , la reacció es desplaça cap als reactius; si  $Q_c = K_c$ , la reacció es troba en equilibri.

$$P_i = x_i \cdot P_{total}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$P_i V = n_i RT$$

La constant d'equilibri d'una reacció de reactius i productes en estat gasós es pot expressar en funció de les pressions parcials i

s'anomena constant d'equilibri de pressió:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

La  $K_c$  i la  $K_p$  es relacionen de la següent manera:  $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

### GRAU DE DISSOCIACIÓ

El rendiment d'una reacció també es pot obtenir a partir del grau de transformació dels reactius a productes, el que s'anomena grau de dissociació. El definim com:

$$\alpha = \frac{\text{mols dissociats (que reaccionen)}}{\text{mols inicials}}$$

$$\Delta H > 0 \text{ endotèrmic } \Delta H < 0 \text{ exotèrmic}$$

### FACTORS QUE MODIFIQUEN L'EQUILIBRI. LE CHÂTELIER

Si un sistema químic està en equilibri i rep una pertorbació des de l'exterior que modifica qualsevol dels factors que determinen l'equilibri, el sistema evoluciona contrarestant l'efecte de la pertorbació.

#### Efecte de les concentracions

Quan en un sistema en equilibri s'augmenta la concentració d'una substància, el sistema evoluciona cap a un nou equilibri en sentit en què es disminueix la concentració. Si la concentració disminueix, l'equilibri es desplaça cap al sentit en què augmenti la concentració.

#### Efecte de la pressió i el volum

Si disminueix el volum, augmenta la pressió i l'equilibri es desplaça cap al sentit en què el nombre de mols gas és menor. Si augmento el volum, disminueix la pressió i l'equilibri es desplaça cap a on el nombre de mols gas és major.

#### Efecte de la temperatura

Si augmento la temperatura del sistema, l'equilibri es desplaça cap al sentit endotèrmic. Si la disminueixo, es desplaça cap al exotèrmic.

#### Efecte dels catalitzadors

Els catalitzadors aconseguen que s'arribi a l'equilibri més aviat, però **NO** el modifiquen.

### Variaciones en el equilibrio

- $\Delta [\text{reactivos}] > 0$   $\longrightarrow$
- $\Delta [\text{reactivos}] < 0$   $\longleftarrow$
- $\Delta [\text{productos}] > 0$   $\longleftarrow$
- $\Delta [\text{productos}] < 0$   $\longrightarrow$
- $\Delta T > 0$  (exotérmicas)  $\longleftarrow$
- $\Delta T > 0$  (endotérmicas)  $\longrightarrow$
- $\Delta T < 0$  (exotérmicas)  $\longrightarrow$
- $\Delta T < 0$  (endotérmicas)  $\longleftarrow$
- $\Delta p > 0$  Hacia donde menos nº moles de gases
- $\Delta p < 0$  Hacia donde más nº moles de gases