

TEMA 50

Cinètica de les reaccions químiques.

Teories de xocs moleculars i teoria de l'estat de transició.

Velocitat de reacció i factors dels que depèn.

Mètodes pràctics per determinar la velocitat de les reaccions.

50.1 Cinètica de les reaccions químiques

50.2 Velocitat de reacció. Efectes de la concentració

50.2.1 Lleis integrades de la velocitat.

50.2.2 Vida mitjana

50.3 Mecanismes de reacció

50.3.1 Processos elementals

50.3.2 Mecanismes i lleis de velocitat: Reaccions amb un pas inicial ràpid

50.3.3 Reaccions amb un equilibri ràpid seguit d'un pas lent

50.3.4 Reaccions amb passos de velocitat semblant

50.3.5 Reaccions en cadena

50.3.6 Velocitats de reacció i equilibris

50.4 Teoria de les col·lisions per a reaccions bimoleculars i teoria de l'estat de transició

50.4.1 Càlcul de la freqüència dels xocs

50.4.2 Teoria de l'estat de transició

50.4.3 Velocitat d'una reacció bimolecular gasosa

50.5 Efectes de la temperatura

50.6 Mètodes pràctics per determinar la velocitat de les reaccions

50***Cinètica de les reaccions químiques. Teories de xocs moleculars i teoria de l'estat de transició. Velocitat de reacció i factors dels que depèn. Mètodes pràctics per determinar la velocitat de les reaccions.*****50.1 Cinètica de les reaccions químiques**

La cinètica química és l'àrea de la química que estudia la rapidesa amb que ocorren les reaccions. En general, quan es barregen els reactius hi ha moltes reaccions químiques possibles, però només la reacció o reaccions que en realitat s'observen són les que es realitzen més ràpidament. Les velocitats de reacció estan determinades en primera instància per la naturalesa dels reactius però hi ha altres factors que són controlables i que exerceixen una gran influència:

- La concentració dels reactius:* Quasi totes les reaccions químiques són més ràpides si s'augmenta la concentració d'un o més reactius.
- La temperatura a la que es duu a terme la reacció:* La rapidesa de les reaccions augmenta amb la temperatura.
- La presència d'un catalitzador:* La rapidesa de moltes reaccions es pot augmentar afegint unes substàncies que anomenem catalitzadors. Els catalitzadors augmenten la velocitat de la reacció, però no són consumits. En els sistemes biològics la gran majoria de reaccions químiques són catalitzades per unes macromolècules que reben el nom d'enzims.
- L'àrea superficial dels reactius o catalitzadors:* les reaccions en les que participen sòlids solen avançar més ràpidament conforme augmenta l'àrea superficial del sòlid.

50.2 Velocitat de reacció. Efectes de la concentració

Quan una reacció química comença s'observa un canvi ràpid en les concentracions dels reactius i productes. Aquest canvi esdevé progressivament més lent conforme les concentracions s'apropen a les concentracions límit que es produeixen en l'equilibri. Com que la velocitat de canvi de la concentració no és constant, és convenient expressar-la com la derivada respecte del temps, dc/dt , que dona el canvi en concentració per unitat de temps en un instant determinat.

En general, a mesura que es formen els productes de la reacció, aquests també reaccionen entre si tornant a formar reactius. Per tant la velocitat neta a la que ocorre la reacció d'esquerra a dreta és:

$$v_{reacció} = v_{directe} - v_{inversa}$$

Quan la reacció arriba a l'equilibri la velocitat de reacció neta és zero i per tant la velocitat de la reacció directa és igual a la velocitat de la reacció inversa. Quan la

composició de la barreja és lluny de l'equilibri predominarà la velocitat directa o la inversa segons sigui que la concentració dels reactius o la dels productes excedeixi al valor en l'equilibri.

Per simplificar, considerarem només els casos en què només és important la reacció directa: aquesta és la situació quan es reuneixen els reactius al començament i la barreja és lluny de l'equilibri.

Considerem la reacció general:



fàcilment arribem a la relació:

$$v_{\text{reacció}} \equiv -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

que defineix la velocitat de la reacció.

L'expressió matemàtica que indica en quina forma la velocitat de reacció depèn de la concentració s'anomena **lei diferencial de la velocitat**. En molts casos és possible expressar aquesta llei com a producte de les concentracions dels reactius, cadascuna elevada a una potència donada.

Per la reacció:



la llei diferencial de la velocitat pot tenir la forma:

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A]^n [B]^m$$

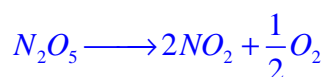
En general n i m és un nombre sencer o la meitat d'un nombre sencer. n s'anomena **ordre de la reacció respecte a A** i m s'anomena **ordre de la reacció respecte de B**. La **suma de $n+m$ s'anomena ordre total de la reacció**. L'ordre de cada reactiu pot ser trobat experimentalment. La **constant k s'anomena constant de velocitat** i depèn de la naturalesa dels reactius i de la temperatura.

Ni n ni m són necessàriament iguals als coeficients estequiomètrics de A i de B que figuren en la reacció neta. L'ordre respecte a cada reactiu ha de ser trobat experimentalment i no és possible deduir-lo ni pronosticar-lo a partir de l'equació de la reacció.

50.2.1 Lleis integrades de la velocitat.

Les lleis diferencials de la velocitat demostren la dependència de la velocitat de reacció respecte de la concentració dels reactius. També és útil saber quina és la dependència de les concentracions amb el temps. Aquesta informació s'obté per integració de la llei diferencial de la velocitat.

Considerem la reacció:



Experimentalment es troba que aquesta reacció és de primer ordre:

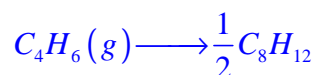
$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

Si representem la concentració amb la lletra c i integrem obtenim:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

Aquesta equació indica que, en una reacció de primer ordre, el logaritme de la concentració del reactiu disminueix linealment a mesura que augmenta el temps. Per tant si es representa la gràfica de $\ln(c/c_0)$ front a t obtindrem una línia recta de pendent k .

Considerem ara una reacció de segon ordre, la dimerització del butadiè:



Aquesta reacció segueix la llei diferencial de velocitat de segon ordre:

$$-\frac{d[C_4H_6]}{dt} = k[C_4H_6]^2$$

Integrant arribem a:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Per tant, en una reacció de segon ordre, la inversa de la concentració del reactiu és una funció lineal amb el temps, de pendent k i ordenada a l'origen $1/c_0$.

Es poden integrar altres lleis diferencials de velocitat més complicades, però de vegades el procés és difícil ja que moltes vegades es produeixen expressions algebraiques engorroses.

50.2.2 Vida mitjana

La vida mitjana d'una reacció, $t_{1/2}$, és el temps que es requereix per a que la concentració d'un reactiu baixi fins a la meitat del seu valor inicial.

Per a una reacció de primer ordre tindrem:

$$\ln \frac{\frac{1}{2}c_0}{c_0} = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = -\frac{\ln \frac{1}{2}}{k} = \frac{0.693}{k}$$

Per a una reacció de primer ordre, $t_{1/2}$ no depèn de la concentració inicial del reactiu. Per tant la vida mitjana és la mateixa al llarg de la reacció.

Per a una reacció de segon ordre tindrem:

$$\frac{1}{\frac{1}{2}c_0} = \frac{1}{c_0} + kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$$

Veiem que a diferència del cas anterior, la vida mitjana depèn de la concentració inicial de reactiu.

50.3 Mecanismes de reacció

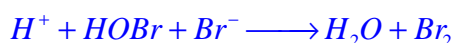
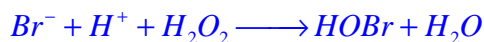
Ara volem obtenir una descripció química completa de com les molècules dels reactius esdevenen productes. En algunes reaccions, aquesta conversió succeeix en un sol pas: dos molècules de reactiu xoquen i com a resultat formen les molècules dels productes que s'observen. Un exemple és:



Però la majoria de reaccions químiques no segueixen un camí tan simple. Per exemple la reacció:



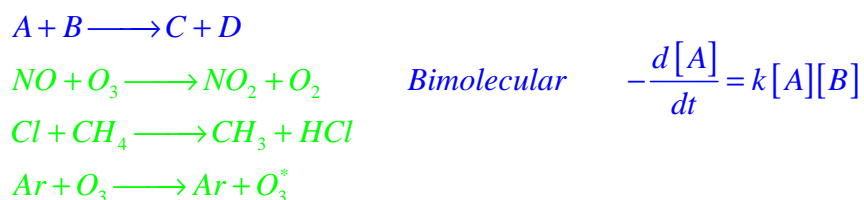
no és el resultat del xoc simultani de dos ions hidrogen, dos ions bromur i una molècula de peròxid d'hidrogen. La probabilitat de què 5 espècies arribin al mateix lloc i al mateix temps és molt petita. El veritable camí de la reacció consisteix en dos processos successius, cap dels quals implica la col·lisió de més de tres partícules:



cada pas rep el nom de procés elemental. Al conjunt de processos elementals s'els anomena mecanisme de reacció. El mecanisme de cada reacció ha de ser estudiat experimentalment. Primer però cal conèixer els tres tipus de processos elementals.

50.3.1 Processos elementals

Distingim entre aquests processos:



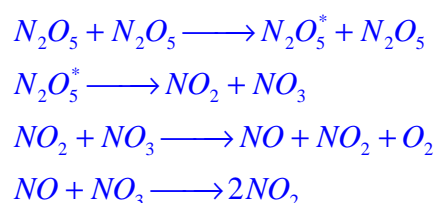
En els processos **unimoleculars** hi participa una sola molècula: la descomposició o el reordenament d'una molècula activada és un procés elemental unimolecular.

En els processos **bimoleculars** hi participen dues molècules de reactiu. L'últim dels exemples suposa l'administració d'un excés d'energia a la molècula d'ozó, que pot produir finalment la seva dissociació, com hem observat abans.

En els processos **termoleculars** hi participen tres molècules. Normalment s'associen o combinen dues molècules gràcies a que una tercera partícula n'absorbeix un excés d'energia.

L'ordre dels processos elementals és pronosticable. En un procés unimolecular tenim un conjunt de molècules descomponent-se independentment de les altres. Sembla evident doncs que si augmenta el nombre de molècules el nombre de les molècules que es descomponen augmentarà en el mateix grau, per tant, la velocitat de la reacció és raonablement proporcional al reactiu. En els processos bimoleculars, per a que una molècula A reaccionï amb una B, han de xocar entre si, la velocitat a la qual ocorren les col·lisions és directament proporcional a les concentracions d'A i de B. Per tant la velocitat és proporcional al producte de les concentracions. Un raonament similar és vàlid per als processos termoleculars.

La conclusió general és que **en els processos elementals la molecularitat i l'ordre són iguals**. L'expressió inversa però, no és certa, no podem deduir la molecularitat a partir de l'ordre sense més consideracions. Un exemple és la descomposició del N_2O_5 , que és un procés de primer ordre, però...:

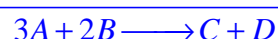
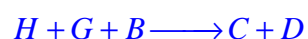


50.3.2 Mecanismes i lleis de velocitat: Reaccions amb un pas inicial ràpid

Anem a veure ara com es relaciona l'ordre que s'observa experimentalment i la velocitat d'una reacció amb l'ordre i la velocitat dels processos elementals. Suposem una reacció tal com aquesta:



i suposem que segueix el mecanisme :



Els productes C i D són el resultat d'una seqüència de quatre processos elementals i és indiscutible que els productes es formen a una velocitat no major que la del pas més lent de la seqüència. Per tant, si un dels passos és molt més lent que els altres la velocitat de la reacció resultant serà igual a la velocitat del pas més lent. S'anomena, doncs, etapa limitant de la velocitat al més lent dels processos elementals de la seqüència.

Suposem ara que el primer pas és el més lent i que la constant de velocitat és k_1 . Aleshores, com que es tracta d'un procés elemental bimolecular, la velocitat és de segon ordre en total i la llei de la velocitat resultant serà:

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A][B]$$

Exemple 1

Considerem la reacció:



Aquesta reacció segueix una llei de velocitat de segon ordre que s'observa experimentalment:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_{\text{exp}} [NO_2][F_2]$$

A partir d'aquesta llei podem arribar a la conclusió que el mecanisme de la reacció és:



Per tant, el primer procés bimolecular és l'etapa determinant de la velocitat. La llei de velocitat i la de la reacció resultant és de segon ordre.

Exemple 2

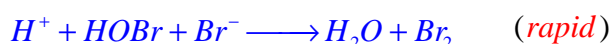
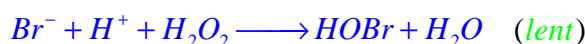
Considerem la reacció:



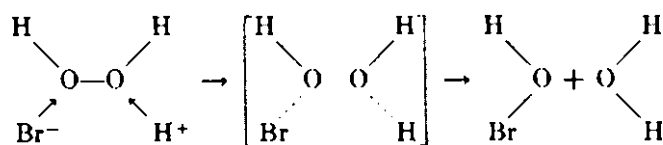
Aquesta reacció obeeix la llei:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

A partir d'aquí podem pensar que el que passa és que:



Per determinar els productes del pas determinant cal imaginació i coneixements previs. Una consideració de l'estructura molecular dels reactius indica que es pot formar HOBr i H₂O sense una desviació dràstica de la geometria molecular, és a dir, el pas lent es pot representar com:



Les espècies entre corxets representen una situació intermitja en la qual s'està trencant l'enllaç O-O, mentre es formen els enllaços Br-O i H-O. Aquestes estructures inestables s'anomenen **complexes activats** i duren de l'ordre de 10^{-13} s.

Per justificar el pas final, se sap que és possible preparar solucions neutres o alcalines de HOBr i Br que al ser acidificades donen brom molt ràpidament. Això és una evidència, doncs de que el segon pas és molt ràpid.

Exemple 3

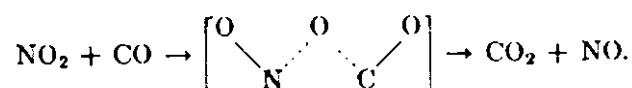
És possible fer variar el mecanisme d'una reacció si se'n modifiquen les condicions sota les que es realitza. A temperatures superiors a 500 °K la reacció entre el monòxid de carboni i el biòxid de nitrogen:



segueix la llei de velocitat:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{CO}]$$

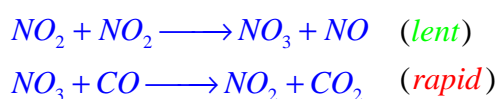
El mecanisme de reacció és un procés elemental simple pel qual un àtom d'oxigen és transferit:



A temperatures inferiors, la llei de velocitat canvia:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k'[\text{NO}_2]^2$$

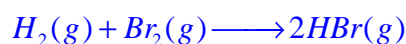
L'explicació és que el mecanisme a baixa temperatura és diferent:



A temperatures elevades, el pas lent és molt més lent que la reacció directa entre NO_2 i CO , però a temperatures menors passa el contrari.

50.3.3 Reaccions amb un equilibri ràpid seguit d'un pas lent

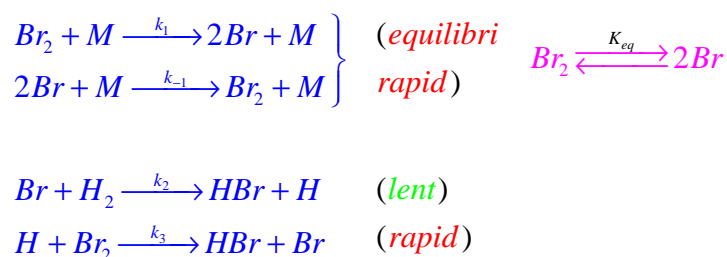
Prendrem com a exemple d'aquesta situació la següent reacció entre l'hidrogen i el brom gasós:



Aquesta reacció segueix una llei de velocitat d'ordre 3/2:

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

Nombrosos experiments demostren que el mecanisme és:



Els dos primers processos elementals constitueixen un equilibri que s'estableix ràpidament entre el brom molecular i els àtoms de brom (M representa a qualsevol molècula capaç de xocar amb Br_2 i causar-ne la dissociació, i de prendre l'excés d'energia d'un parell d'àtoms de manera que puguin combinar-se). Com que l'equilibri és ràpid podem escriure:

$$K_{eq} = \frac{[Br]^2}{[Br_2]} \Rightarrow [Br] = K_{eq}^{1/2} [Br_2]^{1/2}$$

L'etapa determinant de la velocitat és la reacció entre un àtom de brom i una molècula d'hidrogen i per tant la velocitat de la reacció vindrà donada per:

$$\frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [H_2][Br]$$

Substituint l'equació anterior tindrem que:

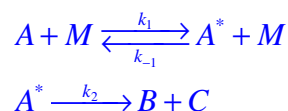
$$\frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = k_2 K_{eq}^{1/2} [H_2][Br_2]^{1/2}$$

Fixem-nos que és important entendre els mecanismes de la reacció per entendre i interpretar la magnitud de la constant de velocitat determinada experimentalment.

50.3.4 Reaccions amb passos de velocitat semblant

Suposem ara que tots els passos del mecanisme prossegueixen a velocitats comparables. La deducció exacta de la llei en aquestes condicions pot ser molt complicada, però en molts casos es pot trobar una bona aproximació: l'aproximació de l'estat estacionari.

Considerem el mecanisme general següent, aplicable a moltes descomposicions tèrmiques i isomeritzacions:



En el primer pas, la molècula A xoca amb qualsevol molècula M i en resulta A*, una molècula amb una considerable energia interna. També és possible que A* es desactivi per un xoc amb M. Finalment, si A* queda sola, es pot descompondre donant els productes B i C.

La molècula excitada A* comença a formar-se quan les molècules A són escalfades per començar la reacció. Al començament la concentració de A* augmentarà ràpidament, però a mesura que augmenta la concentració comença a descompondre's donant productes. Com més quantitat de A* s'acumula, més ràpida és la descomposició, doncs la velocitat de descomposició de A* és proporcional a la seva concentració:

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k_2 [A^*]$$

Per tant, s'arribarà a una condició en la qual la velocitat a la qual es crea A* és compensada exactament per la velocitat a la que es destrueix. En aquest punt, la

concentració de A^* serà finita i molt pròxima a ser constant en el temps. Podem trobar aquesta concentració de l'estat estacionari escrivint:

$$\text{Velocitat de producció de } A^* = \text{Velocitat de destrucció de } A^*$$

Mirant els processos elementals això es traduirà en:

$$k_1[A][M] = k_{-1}[A^*][M] + k_2[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

La velocitat de la reacció s'escriurà, doncs:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1k_2[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

Aquesta equació conté com a casos particulars els apartats 1 i 2:

1. Si el primer pas és molt lent (per exemple, perquè treballem a una pressió molt baixa), aleshores $k_{-1}[M] \ll k_2$ i naturalment es converteix en el pas limitant, aleshores:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1k_2[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \approx \frac{k_1k_2[A][M]}{k_2} = k_1[A][M]$$

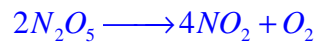
2. Si el primer pas és un equilibri ràpid (per exemple, perquè hem augmentat la pressió), i el segon és el pas limitant, aleshores $k_{-1}[M] \gg k_2$ i per tant:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1k_2[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \approx \frac{k_1k_2[A][M]}{k_{-1}[M]} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A]$$

L'aproximació de l'estat estacionari consisteix, doncs, en seleccionar un intermediari en el mecanisme de la reacció i calcular la seva concentració suposant que es destrueix tant ràpidament com es forma. Aquest procediment no pot ser estrictament exacte en qualsevol moment durant la reacció, doncs implica que la concentració de l'intermediari és constant. Això no és cert al començament de la reacció, quan la concentració de l'intermediari s'eleva des de zero fins al valor de l'estat estacionari. A pesar d'això, quan la concentració de l'intermediari és petita, l'aproximació és suficientment exacta com per ser de gran utilitat i importància en l'anàlisi dels mecanismes.

Exemple

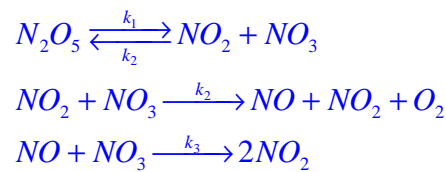
Considerem la descomposició del N_2O_5 gasós:



que té com a llei de velocitat:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k[N_2O_5]$$

Moltes evidències indiquen que el mecanisme es pot escriure com:



La molècula NO_3 és un intermediari i la seva concentració pot ser calculada per l'aproximació de l'estat estacionari. El mateix es pot dir per a NO :

$$\begin{aligned} k_2[NO_2][NO_3] &= k_3[NO][NO_3] \\ k_2[NO_2] &= k_3[NO] \\ [NO] &= \frac{k_2}{k_3}[NO_2] \end{aligned}$$

Per al NO_3 :

$$\begin{aligned} k_1[N_2O_5] &= k_{-1}[NO_3][NO_2] + k_2[NO_3][NO_2] + k_3[NO_3][NO] \\ k_1[N_2O_5] &= (k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO])[NO_3] \end{aligned}$$

Si ara substituïm el resultat que hem trobat per a NO trobem que:

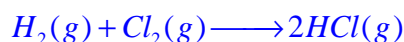
$$\begin{aligned} k_1[N_2O_5] &= (k_{-1} + 2k_2)[NO_3][NO_2] \\ [NO_3] &= \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[NO_2]} \end{aligned}$$

La velocitat de producció d'oxigen és la mateixa que la de la reacció, per tant:

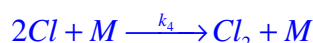
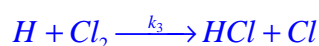
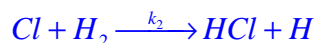
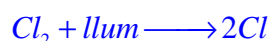
$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_3][NO_2] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [N_2O_5]$$

50.3.5 Reaccions en cadena

Hem vist mecanismes de reacció en els que els intermediaris que són creats en un pas i destruïts en un pas següent. Hi ha reaccions, però en les que això no passa, per exemple:



que té el mecanisme:

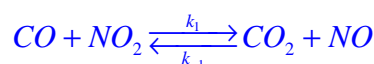


En el primer pas es produeix l'intermediari Cl, però en els passos 2 i 3 es produeixen dos molècules de HCl sense consum de l'àtom de clor intermig. La possibilitat de que els passos 2 i 3 es repeteixin indefinidament és la causa del nom reacció en cadena. Al primer pas se l'anomena **reacció d'iniciació**, els passos 2 i 3 són les reaccions de **propagació de cadena** i el pas 4 és una reacció de **terminació de cadena**.

Les reaccions en cadena ocorren en les flames, les explosions i en els processos atmosfèrics i vitals.

50.3.6 Velocitats de reacció i equilibris

En un estat d'equilibri químic les velocitats de les reaccions directa i inversa són exactament iguals. Aquest principi permet establir una relació entre les constants d'equilibri i les constants de velocitat. Considerem la reacció:



Quan s'arriba a l'equilibri s'ha de verificar que:

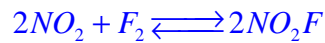
$$k_1 [CO]_e [NO_2]_e = k_{-1} [CO_2]_e [NO]_e \Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[CO_2]_e [NO]_e}{[CO]_e [NO_2]_e}$$

El cocient de les concentracions en l'equilibri és igual a la constant d'equilibri, per tant:

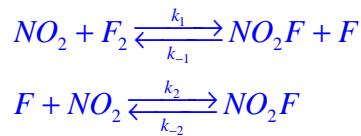
$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Aquesta és la relació general que vincula la constant d'equilibri amb les constants de velocitat de les reaccions directa i inversa de qualsevol procés elemental.

Si tenim una reacció que es produeix en diverses etapes:



amb un mecanisme tal com aquest:



La condició d'equilibri en un sistema d'aquest tipus és que cada procés elemental i la seva inversa es realitzen a la mateixa velocitat:

$$\left. \begin{array}{l} k_1 [NO_2]_e [F_2]_e = k_{-1} [NO_2F]_e [F]_e \\ k_2 [F]_e [NO_2]_e = k_{-2} [NO_2F]_e \end{array} \right\} k_1 k_2 [NO_2]_e^2 [F_2]_e = k_{-1} k_{-2} [NO_2F]_e^2$$

Per tant:

$$K_{eq} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}$$

Així doncs, el principi que estableix que en l'equilibri cada procés elemental i el procés invers es fan a la mateixa velocitat dona la relació entre la constant d'equilibri d'una reacció i les constants de velocitat dels processos elementals.

50.4 Teoria de les col·lisions per a reaccions bimoleculars i teoria de l'estat de transició

50.4.1 Càlcul de la freqüència dels xocs

Fins ara hem trobat la connexió entre els mecanismes de reacció, les constants de velocitat i les constants d'equilibri. Anem a fer ara una anàlisi teòrica dels factors que determinen la magnitud de la constant de velocitat.

Per a que dues molècules A i B puguin reaccionar, és una condició mínima que els seus centres de massa s'apropin l'un a l'altre una certa distància crítica que anomenarem ρ . El valor de ρ depèn de la naturalesa de les molècules que reaccionen. És d'esperar que el seu valor no sigui més gran que la longitud d'un enllaç químic, és a dir, de l'ordre de 2-3 Å.

El nombre de col·lisions que una molècula experimenta cada segon és:

$$\text{colisions / molecula - seg} = \pi \rho^2 \cdot \bar{v} \cdot n$$

on n és el nombre de partícules per m^3 i \bar{v} és la velocitat relativa mitjana de les molècules en m/s. A partir d'aquesta expressió es pot calcular la velocitat total a la que xoquen les molècules A amb les molècules B. Si la concentració de B és n_B , aleshores el nombre de xocs per segon que realitza una molècula A amb molècules B és $\pi \rho^2 \bar{v} n_B$. Si

la concentració de molècules A és n_A aleshores el nombre de xocs per segon i per m^3 entre A i B és:

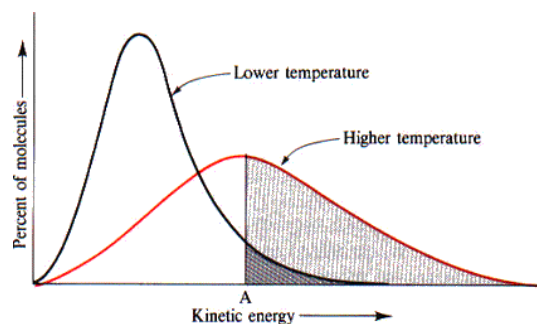
$$\text{col·lisions} / \text{cm}^3\text{-seg} = \pi \rho^2 \cdot \bar{v} \cdot n_A n_B$$

Aquesta és la velocitat total de col·lisió, que seria la mateixa que la velocitat de reacció química si totes les molècules reaccionessin després de cada col·lisió. En condicions normals, la velocitat de col·lisió és de l'ordre de $1,8 \cdot 10^8$ mols/litro-seg. Aquesta velocitat és enorme i no es correspon amb la de la majoria de les reaccions químiques.

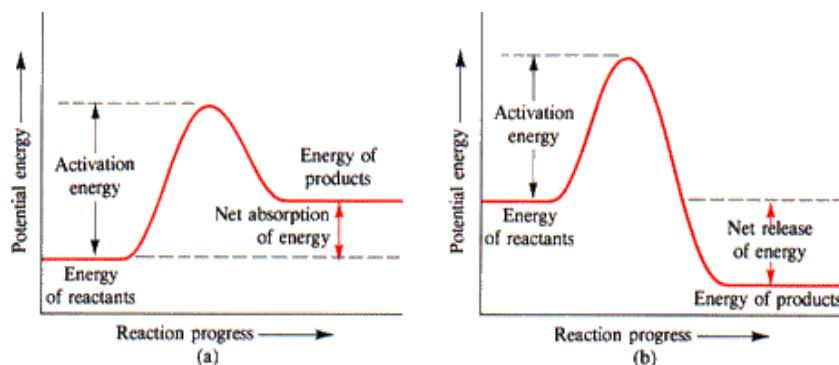
50.4.2 Teoria de l'estat de transició

La teoria de l'estat de transició estudia que ocorre durant les col·lisions en termes de les energies de les partícules que xoquen i la seva orientació durant el xoc. Justifica doncs perquè només un nombre relativament petit de col·lisions resulta ser efectiu.

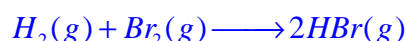
Les molècules només reaccionen si xoquen amb una energia major d'un cert mínim E_a . L'energia de les molècules es correspon amb la distribució de Maxwell-Boltzmann. Aquesta distribució permet calcular fàcilment la fracció de molècules amb energies superiors a qualsevol E_a i s'observa que aquesta fracció té una dependència molt gran amb la temperatura. L'energia mínima E_a s'anomena energia d'activació i constitueix doncs un factor molt important per determinar la magnitud de la velocitat de reacció.



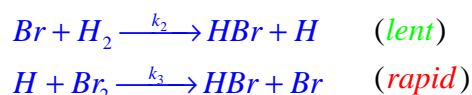
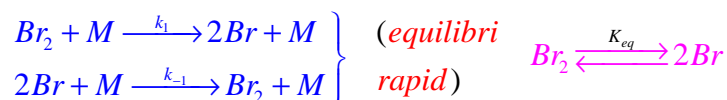
En qualsevol col·lisió reactiva, l'energia total de les partícules que col·lionen es manté constant, però aquesta energia total pot ser convertida de cinètica en potencial i viceversa. L'origen d' E_a el trobem en el fet que entre els agrupaments atòmics que anomenem productes i els que anomenem reactius s'ha de produir un agrupament d'àtoms intermitja que anomenem **complex activat** i que **posseeix una energia potencial superior a la dels reactius i productes**. E_a serà l'energia que han de guanyar les molècules de reactiu per poder crear el complex activat. A les figures hi veiem representat un procés endotèrmic i un d'exotèrmic.



Com a exemple recordem la reacció:



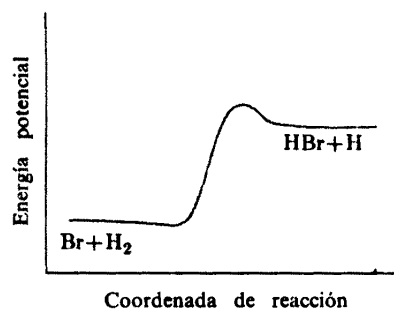
amb el mecanisme:



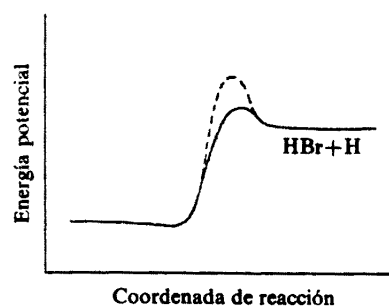
Anem a estudiar amb detall el pas lent:



Farem una simplificació i suposarem que els tres àtoms estan en línia recta quan xoquen. La variació d'energia potencial conforme s'apropa l'àtom de Br es veu a la figura. Al començament es noten les forces d'atracció de Van der Waals, però a mesura que s'apropa més l'energia potencial del sistema augmenta. En la regió on els tres àtoms són a prop, la coordenada de reacció representa un encolliment de la distància Br-H i una expansió de la distància H-H. Els càlculs teòrics suggereixen que s'arriba a la màxima energia potencial quan les distàncies Br-H i H-H són comparables, sent les dues aproximadament de 1,5 Å. En aquesta situació l'àtom central d'hidrogen està unit als dos àtoms terminals. **Aquesta configuració d'energia potencial màxima és el complex activat. El complex activat és altament inestable. També rep el nom de estat de transició.** El complex activat es destrueix a mesura que l'àtom d'hidrogen es va allunyant i es forma la molècula de HBr. A la dreta del màxim d'energia potencial la coordenada de reacció és la distància entre els centres de massa del HBr i H i l'energia potencial es manté substancialment constant.



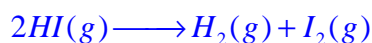
El perfil de l'energia potencial canvia si la reacció no succeeix en línia recta. L'alçada del màxim augmenta a mesura que el complex activat es va doblegant, tal i com mostra la figura. Per tant en aquests casos el requeriment d'energia és superior i haurà un nombre menor de col·lisions que podrà produir la reacció.



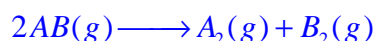
Per tant hi ha dos factors que estan molt relacionats i que afecten a la cinètica de la reacció. Les molècules han de xocar amb prou energia cinètica relativa com per poder superar una barrera d'energia potencial que suposa la formació del complex activat i que depèn en gran mesura de l'angle del xoc. Per tant només els xocs que estiguin dins

d'un cert marge d'angles contribuiran a la velocitat de reacció. Hi ha casos en què la reacció pot ser totalment impossible per a determinats angles de xoc.

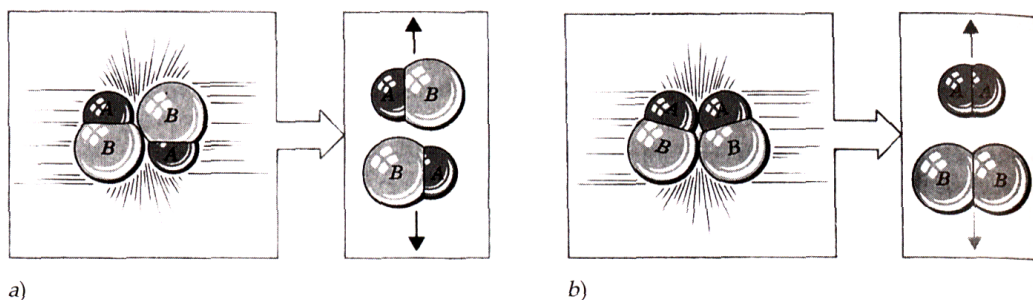
Un altre exemple pot ser la descomposició de l'àcid iodhídric:



Com que hi ha altres molècules que segueixen el mateix mecanisme (el mecanisme està representat per la pròpia reacció, que és de segon ordre), representarem aquesta reacció d'una manera més general com:

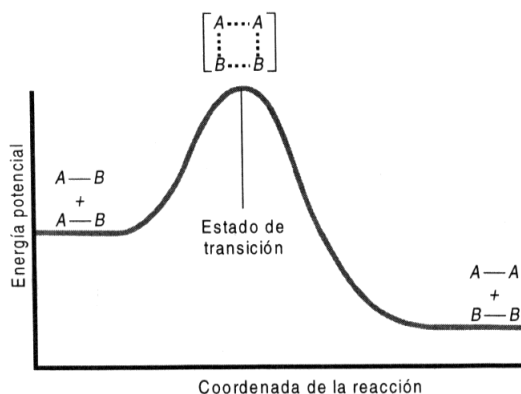


A fi de que es formin els productes els àtoms A i els àtoms B s'hauran d'apropar l'un amb l'altre de manera que es puguin formar enllaços A-A i B-B. Per tant les colisions que realment seran efectives són:



Colisiones entre las moléculas A — B. a) Una colisión que no puede producir ningún cambio químico neto, aun cuando se intercambien los valores de A y B. b) Colisión que se puede deber a una reacción neta.

El canvi que té lloc al llarg de la coordenada de reacció quan la geometria i l'energia del xoc és favorable es pot representar com en la figura de l'esquerra. En aquesta figura s'han utilitzat línies sòlides per designar enllaços covalents comuns i línies puntejades per designar enllaços parcialment trencats i parcialment formats en l'estat de transició.



50.4.3 Velocitat d'una reacció bimolecular gasosa

Quan s'apliquen els criteris d'energia i orientació, l'expressió teòrica per la velocitat d'una reacció bimolecular gasosa es converteix en:

$$v = p \left(\frac{8\pi KT}{\mu} \right)^{1/2} \rho^2 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] n_A n_B$$

on μ ve donat per:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

K és la constant de Boltzmann i R és la constant del gas ideal. p s'anomena factor estèric i està relacionat amb els requisits d'orientació. El valor de p depèn de la complexitat de les molècules reactius i de com és de sensible l'alçada de la barrera d'energia potencial a les distorsions produïdes pel complex activat. En general p és de l'ordre de 10^{-1} per a les reaccions entre àtoms i molècules simples però pot arribar a ser tant petit com 10^{-5} per les reaccions entre dos molècules complicades. El factor exponencial prové de la distribució d'energies de Maxwell-Boltzmann.

Si escrivim la velocitat de reacció com $k n_A n_B$ podem trobar l'expressió de k :

$$k = p \left(\frac{8\pi KT}{\mu} \right)^{1/2} \rho^2 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$$

Aquesta és l'expressió de k per a un procés bimolecular. Aquesta equació mostra que la constant de velocitat està determinada per la temperatura i per la naturalesa dels reactius a través dels factors p , ρ , μ i E_a . Les velocitats de reacció, però, no es poden calcular teòricament, doncs el càlcul de E_a és difícil i incert, i petites variacions d'aquesta energia produeix grans canvis en el valor de la velocitat.

50.5 Efectes de la temperatura

Comencem considerant processos bimoleculars elementals. En aquest cas ja hem vist que la constant k de la reacció es pot expressar com:

$$k = k_0 \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$$

Aquesta equació rep el nom d'equació d'Arrhenius. k_0 s'anomena factor de freqüència i depèn poc de la temperatura. Hem vist que depèn del nombre de col·lisions que tenen lloc i de la fracció que tenen lloc amb l'orientació adequada. E_a rep el nom d'energia d'activació. Aquests factors es poden calcular experimentalment. Prenent logaritmes en resulta:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k \approx -\frac{E_a}{RT} + \text{constant}$$

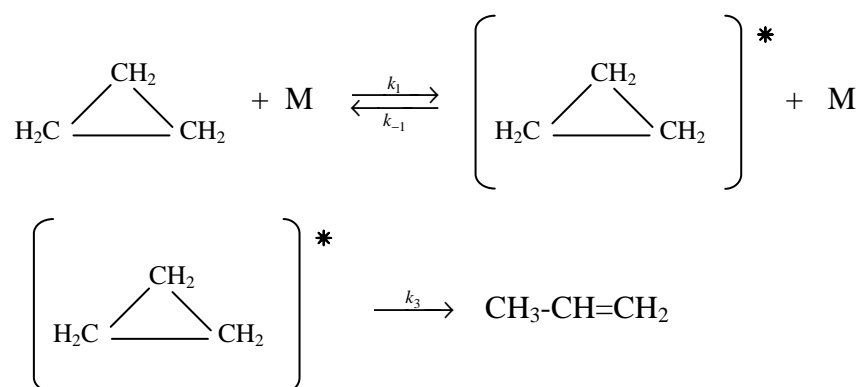
Per tant la gràfica del $\ln(k)$ en funció de $1/T$ ha de ser una línia recta i això es troba experimentalment. El pendent de la recta és $-E_a/R$ i per tant les energies d'activació experimentals es poden obtenir mesurant k a diferents temperatures, fent les gràfiques i calculant el pendent.

Si es coneix l'energia d'activació i el valor de la constant de velocitat a una temperatura és possible calcular la constant de velocitat per qualsevol altra temperatura. Per veure això prenem logaritmes i escrivim l'expressió per dues temperatures diferents:

$$\left. \begin{array}{l} \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_2} \\ \ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT_1} \end{array} \right\} \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Per tant si es coneix T_1 , k_1 , i E_a es pot calcular k_2 per qualsevol altre valor T_2 .

Un tipus de reacció senzilla, on hi ha un pas bimolecular, és una reacció unimolecular de reordenament. En aquest tipus de reacció sempre es produeixen col·lisions que produeixen i destrueixen espècies activades. En el reagrupament del ciclopropà a propilè, els passos importants són:



on M és una molècula qualsevol, incloent-hi el propi ciclopropà. El cocient de concentracions entre el ciclopropà activat i el normal ha de donar:

$$K_{eq} = \frac{[\text{ciclopropa}]^*}{[\text{ciclopropa}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Per raonaments generals de la termodinàmica, aquesta constant d'equilibri, haurà de ser proporcional a $\exp(-E_a/RT)$ on E_a és l'energia mínima que ha de guanyar la molècula de ciclopropà per a que pugui ser considerada com a activada. La descomposició de les molècules activades es realitza amb una constant de velocitat k_3 que és característica de

l'estructura de la molècula i que no depèn gaire de la temperatura. Així doncs, per a la dependència de la reacció resultant de primer ordre respecte de la temperatura s'obté:

$$k = \frac{k_1}{k_2} k_3 = \text{constant} \times \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]$$

Així doncs, per a les reaccions que impliquen un pas de descomposició s'obté una relació exponencial amb la temperatura.

La validesa de la llei d'Arrhenius és molt general. En els passos elementals que constitueixen els mecanismes de reacció els reactius es converteixen en productes mitjançant la **formació d'un estat de transició**, anomenat **complex activat**, que té una energia superior als reactius i productes. La diferència entre l'energia dels reactius i la del complex activat s'anomena **energia d'activació** i es representa com E_a . Aquesta energia és proporcionada per l'energia cinètica de les molècules que xoquen. Només una fracció del total de molècules xocarà amb prou energia i aquesta fracció és proporcional a $\exp(-E_a / RT)$. A més cal que les molècules xoquin amb l'orientació adequada, cosa que ocasiona l'aparició d'un altra factor que redueix el valor del factor de freqüència.

50.6 Mètodes pràctics per determinar la velocitat de les reaccions

Qualsevol estudi cinètic d'una reacció química implica la determinació de la concentració d'un o més reactius en diferents moments al llarg d'un temps determinat.

Hi ha dues classes de mètodes principals per determinar experimentalment la concentració de qualsevol de les substàncies presents: hi ha mètodes químics i mètodes físics.

1. Els mètodes químics impliquen retirar una mostra del sistema en reacció a intervals fixos de temps. S'atura la reacció de la mostra refredant-la i aleshores s'analitza. Aquests mètodes tenen l'inconvenient que alteren el sistema i que la composició de la mostra pot variar durant el temps d'extracció i anàlisi.
2. Els mètodes físics no impliquen l'extracció de mostres i l'alteració del sistema és normalment negligible. Consisteix en mesurar alguna magnitud física proporcional a la concentració de les substàncies: pressió en el cas que hi participin gasos, activitat òptica (polarimetria), absorció de radiació (espectrofotometria), conductivitat elèctrica (conductimetria), etc.