

Cinetica chimică

Științe ale naturii - Chimie

www.enciclopul.ro

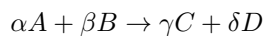
1 Ce este cinetica? Viteza de reacție

Cinetica chimică este ramura *chimiei fizice* care studiază evoluția proceselor chimice în timp. Conceptul fundamental al cineticii este **viteza de reacție**, care, ca și în cinematică (ramura mecanicii clasice care studiază mișcarea și repausul corpurilor, fără a ține seama de interacțiunile dintre ele), poate fi definită în două moduri.

Viteza medie a unui proces chimic pe un anumit interval de timp este definită ca raportul variației concentrației unei substanțe (reactant sau produs) pe acel interval:

$$\overline{v_s} = \left| \frac{\Delta c_s}{\Delta t} \right|$$

Pentru o reacție cu ecuația cinetică generală:



Există raportul între vitezele medii:

$$\frac{\overline{v_A}}{a} = \frac{\overline{v_B}}{b} = \frac{\overline{v_C}}{c} = \frac{\overline{v_D}}{d}$$

Viteza instantanee a unui proces chimic la un anumit moment de timp este definită ca derivata funcției $v(t)$ în timp evaluată la momentul de timp dorit.

$$v = \left| \frac{dc_s}{dt} \right|$$

Dacă reprezentăm grafic funcția $c_s(t)$, viteza în punctul respectiv se poate calcula ca panta tangentei la grafic (proprietățile derivatei), adică:

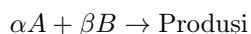
$$v = \tan \alpha(t)$$

2 Factorii care influențează cinetica reacțiilor chimice anorganice

Cinetica reacțiilor chimice este influențată de mai mulți factori externi și interni. O reacție poate să își păstreze *mecanismul* la modificări ale parametrilor de sistem în anumite limite prestabilite, însă *viteza* cu care se va petrece va fi diferită. Spre exemplu, o reacție poate avea o desfășurare mai rapidă la o temperatură mai ridicată și o desfășurare mai lentă la o temperatură mai scăzută, de asemenea, viteza de reacție, în general, crește pe măsură ce concentrația inițială a reactanților crește.

Concentrația reactanților

Pentru o reacție de tipul:



Viteza are forma generală:

$$v = k[A]^{n_A}[B]^{n_B}$$

Unde:

- k este constanta de viteză (viteza specifică);
- n_A, n_B sunt ordinele parțiale de reacție;
- $n = n_A + n_B$ este ordinul de reacție sau numărul cinetic;
- $m = a + b$ este molecularitatea reacției;
- $[S]$ reprezintă concentrația molară a substanței S .

Temperatura

Pentru a studia variația constantei de viteză cu temperatura, avem ecuația lui Arrhenius-Van't Hoff:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Unde:

- k este constanta de viteză (viteza specifică);
- A este o constantă-factor (constantă de integrare logaritmică);
- E_a este energia de activare;
- R este constanta gazului ideal;
- T este temperatura absolută.

În Teoria Complexului Activat (fundamentul cineticii, o voi detalia în alt material), avem:

$$A = \rho z$$

Unde:

- A este constanta-factor introdusă anterior;
- ρ este fracțiunea din ciocnirile dintre molecule care sunt eficace, adică care duc la reacția chimică;
- z este numărul de ciocniri în unitatea de timp.

Logaritmic, ecuația Arrhenius-Van't Hoff se scrie:

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

De asemenea, din proprietățile funcțiilor, $\frac{E_a}{R}$ este opusul pantei graficului $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, o funcție care este liniară, descrescătoare.

Dacă avem un set de valori (k_1, T_1) , (k_2, T_2) :

$$E_a = -R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Alți factori care influențează cinetica

Pentru reacțiile în fază solidă, gradul de mărunțire mărește viteza de reacție, fiindcă mărește suprafața de contact dintre substanțe și, prin urmare, mărește numărul de ciocniri. Intensitatea luminoasă crescută duce la o mărire a intensității reacției chimice dacă procesul este unul fotochimic, iar presiunea influențează cinetica reacțiilor care se desfășoară în fază gazoasă, fiindcă concentrațiile gazelor pot fi considerate *presiuni parțiale*.

Catalizatorii au două roluri pentru o reacție chimică:

- Modifică **cinetica** reacțiilor *redox* și nu numai, prin accelerarea proceselor de reacție (mărește viteza de reacție);
- Modifică **mecanismul** reacțiilor *redox*, ducând la un proces care are o cinetică mai rapidă.

3 Tipuri de reacții în cinetică

În cinetică, reacțiile pot fi evaluate după:

- ordin (n): 0, 1, 2, 3 etc.
- molecularitate (m): monomoleculare, dimoleculare etc.

Reacții de ordin zero

În acest caz, viteza nu depinde de concentrația reactanților. De exemplu, la reacțiile enzimactice, fotochimice și electrochimice. Vom demonstra legile care guvernează acest tip de reacții:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \cdot c^0 = k$$

Integrând definit prin separarea variabilelor:

$$-\int_{c_0}^c dc = k \int_0^t dt$$

Așadar, legea este:

$$c = c_0 - kt$$

Iar constanta de viteză se poate scrie:

$$k = \frac{c_0 - c}{t}$$

Unitatea de măsură fiind:

$$[k] = \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Timul de înjumătățire se poate defini ca:

$$t_2 = \frac{c_0 - \frac{c_0}{2}}{k} = \frac{c_0}{2k}$$

Reacții de ordin 1

Aceste reacții sunt adesea cele monomoleculare, fiind cel mai simplu tip de cinetică în reacțiile chimice standard (ce nu depind de procese energetice externe). Demonstrația este similară:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

Integrând definit prin separarea variabilelor:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt$$

Evaluând, găsim că:

$$\ln c_0 - \ln c = kt$$

Așadar legea este:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Iar constanta de viteză:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

Unitatea de măsură fiind:

$$[k] = \text{s}^{-1}$$

Timpul de înjumătățire este în acest caz:

$$t_2 = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{\frac{c_0}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

Așadar, indiferent de concentrația inițială a reactanților, timpul de înjumătățire este același, similar reacțiilor radiochimice (ex. descompunerea radioactivă a nucleelor de uraniu, toriu, protactiniu etc.)

Reacții de ordin 2

Aceste reacții sunt cele dimoleculare sau de molecularitate superioară, fiind o cinetică complexă. Vom evalua viteza similar:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^2$$

Integrând definit, prin separarea variabilelor:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt$$

Așadar, legea este:

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

Iar constanta de viteză se scrie:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

Unitatea de măsură devine:

$$[k] = \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Iar timpul de înjumătățire:

$$t_2 = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

Observație: Reacțiile de ordin superior sau fracționar au legi similare, ce pot fi deduse integral sau diferențial. Constanta de viteză are unități de măsură diferite pentru fiecare ordin de reacție. Legile și formulele ordinelor de reacție 0, 1, 2 pot fi aplicate fără demonstrație în probleme.