

QUÍMICA PER FÍSICS

Pere Barber Lloréns

1 Termodinàmica

- Primer principi:** $dU = \partial Q + \partial W$

on $\partial W = -pdV$. Si prenem $C = \frac{\partial Q}{dT}$ tindrem:

- A p ct: $C_p = \frac{\partial Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \rightarrow Q_p = \Delta H$
- A V ct: $C_V = \frac{\partial Q_V}{dT} = \frac{dQ_V}{dT} \rightarrow Q_V = \Delta U$
- Remarquem que $Q_p > Q_V$

- Entalpia:** $H \equiv U + pV \xrightarrow{p \text{ ct}} Q_p = \Delta H$.

- Segon principi:** Tenim dues definicions:

- Macroscòpica:** $dS \equiv \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ on $dS \geq 0$, on = defineix un procés reversible i $>$ un d'irreversible. A més $dS_{\text{univers}} = dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{entorn}}$
- Microscòpica:** $S = K_B \ln(\Omega)$, on Ω representa el nombre de microestats.

- Equació de Gibbs:** $dU = TdS - pdV$. En un sistema obert: $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i$ on el terme del Σ fa referència al *potencial químic*

- Desigualtat de Clausius:** $dS_{\text{univ}} \geq 0$

- Energia Lliure de Helmholtz:** $A \equiv U - TS$. Diferenciant l'equació, T ct, arribem a $dA \leq 0$

- Energia Lliure de Gibbs:** Partint de que a p, T ct, tenim que $TdS - dH \geq 0$. Definim $G \equiv H - TS$. Així $dG \leq 0$ i tenim $dG = 0$ quan tenim un canvi d'estat (com ara H_2O d'estat líquid a vapor).

- Equacions Diferencials de G i $d'A$**

$$dA = -pdV - SdT \quad \text{i} \quad dG = Vdp - SdT$$

Composició variable: $\rightarrow \sum \mu_i dn_i$.

- Reacció espontània:** $dG \leq 0 \rightarrow \sum \mu_i dn_i < 0$
- Reacció en equilibri:** $\sum \mu_i dn_i = 0 = dG$

2 Matèria i transformacions

Reprent Gibbs amb dues fases (gas \rightarrow líquid):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{\alpha=1}^2 \mu^\alpha dn^\alpha < 0$$

Per tant tindrem: $\mu^l < \mu^g$ on $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_j \neq n_i}$. Amb un sol component $\mu = G_m$. Prenent T ct i $n = 1$ tindrem

$$\mu(T) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

amb 0 fa referència a *estàndard*. Els punts d'equilibri s'assoliran en el punt en què $\mu^l = \mu^g$ i $\mu^s = \mu^l$.

- Dissolució:** Mescla homogènia de 2 o més components (1 fase, n components). Amb 2 components:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

- Propietats molars parcials:** 2 components

- Potencial químic o *Energia Molar Parcial*:

$$\overline{G}_1 = \mu_1 = \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T, p, n_2} \rightarrow G_{\text{mescla}} = \overline{G}_1 n_1 + \overline{G}_2 n_2$$

- Fracció Molar*: $\chi_i^l = \frac{n_i}{\sum n_i}$

- Volum Parcial*: $\overline{V}_1 = \left. \frac{\partial V_{\text{mescla}}}{\partial n_1} \right|_{n_2}$ on tindríem $V_{\text{mescla}} = \overline{V}_1 n_1 + \overline{V}_2 n_2$

- Mescla de 2 Gasos Ideals:**

T i p_1 n_1	T i p_2 n_2	$\xrightarrow{\text{És espontani?}}$	T i p_T $n_1 + n_2$
----------------------	----------------------	--------------------------------------	----------------------------

Tindrem que $p_i = p_T \chi_i^g$ i que $n_i = n_T \chi_i^g$. Per tant $\Delta G_{\text{mescla}} = G_f - G_i < 0$.

Si $G_f = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$ i $G_i = \mu(T) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$, arribem a $\Delta G_{\text{mescla}} = n_T R (\chi_1 \ln(\chi_1) + \chi_2 \ln(\chi_2)) < 0$, cosa que vol dir que dos gasos sempre es mesclen. A més, $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0$.

- Mescla de 2 Líquids Volàtils:** Líquids amb fase vapor. Donat que $\mu^{g,*} = \mu^{l,*}$ on $*$ denota *pur*, sabent que a l'equilibri tindrem $\mu_1^l = \mu_1^g$

$$\mu_1^l = \mu_1^* + RT \ln \left(\frac{p_1}{p^*} \right)$$

- Llei de Raoult:** $p_i = p_i^* \chi_i^l$. Aplicant-la tindrem:

$$\mu_i^l(T) = \mu_i^{l,*}(T) + RT \ln(\chi_i^l)$$

- Dissolució Diluïda Ideal:** Quan en una mescla tenim que $\chi_2 \ll \chi_1$ es complirà la *Llei de Raoult* pel solvent (1) (anàlogament: $\chi_2 \rightarrow 0$ i $\chi_1 \rightarrow 1$)

- Llei de Henry:** $p_i = K \chi_i$ amb $[K] = [\text{atm}, \text{Torr}]$. O bé $p_i = K' m_i$, on m representa la *molalitat* ($m = \frac{n_s}{\text{kg}_{\text{dislv}}}$). En aquest cas, la nova constant: $[K'] = [\text{atm} \cdot \text{kg}_{\text{dislv}} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Atenent ara al solut ($\chi_2 \rightarrow 0$) en una *dissolució diluïda ideal*, fent servir la *Llei de Henry* ($p_2 = K \chi_2^l$) tindrem:

$$\begin{aligned} \mu_2^l &= \mu_2^{l,*} + RT \ln \left(\frac{K \chi_2^l}{p_2^*} \right) \\ &= \underbrace{\mu_2^{l,*} + RT \ln \left(\frac{K}{p_2^*} \right)}_{\mu_2^{0,l}} + RT \ln(\chi_2^l) \end{aligned}$$

I així, tenim doncs: $\mu_2^l = \mu_2^{0,l} + RT \ln(\chi_2^l)$. I amb l'altra versió de la *Llei de Henry*:

$$\mu_2^l = \mu_2^{l,0} + RT \ln \left(\frac{m_2}{m_2^0} \right) \quad \text{on} \quad m_i^0 = \frac{1 \text{ mol}}{\text{kg}_{\text{dislv}}}$$

- Dissolució Real:**

- Solvent**

Tindrem que $\frac{p_i}{p_i^*} = a_i \neq \chi_i$ on $a_i = \gamma_i \chi_i$ (a_i és l'*activitat* i γ_i el *coeficient d'activitat*). Per tant, pel *solvent* tindrem:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^{l,*} + RT \ln(a_1) \\ &= \mu_1^{l,*} + RT \ln(a_1) = \mu_1^{l,*} + RT \ln(\gamma_1) + RT \ln(\chi_1^l) \end{aligned}$$

– Solut

Tindrem que $\frac{p_2}{K_2} = a_2$ amb $a_2 = \gamma_2 \chi_2$. Per tant:

$$\boxed{\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln(a_2)} \quad \text{on} \quad a_2 = \gamma_2 \left(\frac{m_2}{m_2^0} \right)$$

3 Propietats Col·ligatives

- Disminució de la pressió-vapor en el solut

$$p_1 = p_1^* \chi_1 \longrightarrow p_1 = p_1^* (1 - \chi_2)$$

$$p_1 - p_1^* = p_1^* \chi_1 \longrightarrow \Delta p = p_1^* \chi_2$$

- Augment de la Temperatura d'Ebullició

$$\Delta T_{\text{eb}} = T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0 \quad \text{amb} \quad T_{\text{eb}} > T_{\text{eb}}^0$$

$$\Delta T_{\text{eb}} \propto m \longrightarrow \boxed{\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} m}$$

- Disminució de la Temperatura de Congelació

$$\Delta T_{\text{f}} = T_{\text{f}}^0 - T_{\text{f}} \quad \text{amb} \quad T_{\text{f}}^0 > T_{\text{f}}$$

$$\Delta T_{\text{f}} \propto m \longrightarrow \boxed{\Delta T_{\text{f}} = K_{\text{f}} m}$$

- Pressió Osmòtica:** Tenim un recipient, on E representa la part esquerra i D la dreta. Tenim que $\mu_E = \mu_1^{l,*}$ i $\mu_D = \mu_1^{l,*} + RT \ln(\chi_1)$. Per tant $(\mu_D - \mu_E) < 0$ i així $(\Delta\mu - \Delta G_m) < 0$. A l'equilibri deixa de passar solvent, i així $\mu_D = \mu_E$.

$$\text{Si } \mu_E < \mu_D \longrightarrow \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right|_{T, n_1, n_2} = \bar{v}_m. \text{ Així}$$

$\Delta\mu = v_m \Delta p$, on $\Delta p = \pi$, que és la *pressió osmòtica*. I per tant, en l'equilibri:

$$\mu_E = \mu_D = \mu_1^{l,*} + RT \ln(\chi_1) + \pi V_{m1}^l$$

$$\text{I així } \boxed{\pi = MRT}$$

- Equació de Clausius-Clapeyron:** Partint de què $\mu^l = \mu^g$ o equivalentment $G_m^l = G_m^g$ en el canvi d'estat:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}}$$

En el cas de *líquid-gas*, utilitzant $PV = nRT$ arribem a aquesta expressió:

$$\boxed{\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

on ΔH pot ser tant la de *vaporització* o la de *sublimació*. Per obtenir la de *fusió*, donat que H és una funció d'estat:

$$\Delta H_{\text{fusió}} = \Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}}$$

	< 0	= 0	> 0
ΔS	Mai	Equilibri	
ΔH	Exotèrmic	Equilibri	Endotèrmic
ΔG	Espontani	Equilibri	No espontani
ΔA		Equilibri	Mai

4 Canvi Químic

- Conservació de la massa (Lavoisier s. XVIII)
- Proporcions Múltiples (Dalton, s. XIX)
- Relació de Volums (Gay-Lussac, 1808)
- Hipòtesi d'Avogadro (1811)

- A p i T determinades (element, compost o barreja de gasos) tenim el mateix nombre de molècules
- $2.69 \cdot 10^{19}$ molèc./cm³ (Loschmidt, 1865)
- $6,022 \cdot 10^{23}$ molèc. $\equiv N_A \rightarrow$ mol (1909)

Recordant l'*energia de Gibbs*, definim ξ com *avanç de la reacció*. Tenint $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ en equilibri dinàmic, $dn_A = -d\xi$, $dn_B = d\xi$. A 1 fase, p, T constants i 2 components:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = \mu_A (-d\xi) + \mu_B (d\xi)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = -\mu_A + \mu_B$$

$$\boxed{\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p, T} = \Delta_r G} \quad \text{Energia lliure de Gibbs (r)} \quad \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

Recordant el potencial químic d'un gas pur: $\left(\mu_i(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^0} \right) \right)$ si tenim que $aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = -a\mu_A + b\mu_B = \Delta_r G$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= -a \left(\mu_A^0 + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^0} \right) \right) + b \left(\mu_B^0 + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^0} \right) \right) \\ &= \underbrace{-a\mu_A^0 + b\mu_B^0}_{\Delta_r G^0} + RT \ln \underbrace{\left(\frac{(p_B/p^0)^b}{(p_A/p^0)^a} \right)}_{Q_p} \end{aligned}$$

$$\text{I a l'equilibri, } \Delta_r G = 0: \quad \boxed{\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p}$$

$$\boxed{K_p = \frac{(p_B/p^0)^b}{(p_A/p^0)^a}} \quad \text{Quocient de reacció a l'equilibri}$$

$Q_p > K_p \rightarrow$ Cap a Reactius
 $Q_p < K_p \rightarrow$ Cap a Productes

Coneixent $\Delta_r G$, si tenim $\Delta_r G < 0$ la reacció va cap als productes, mentre que $\Delta_r G > 0$ va cap als reactius.

- Reaccions amb Dissolució (Diluïda Ideal):** Amb la mateixa metodologia prèvia, però aplicant *Henry* amb $aA(l) \rightleftharpoons bB(l)$:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \underbrace{\left(\frac{(m_B/m^0)^b}{(m_A/m^0)^a} \right)}_{K_m}$$

A l'equilibri: $\Delta_r G = 0$ i trobem:

$$\boxed{K_C = \frac{(C_B/C^0)^b}{(C_A/C^0)^a}} \quad \text{Ct de [] a l'equilibri}$$

- Dissolucions Reals (Equilibri):** Partint de $aA \rightleftharpoons bB$, si no compleixen *Henry*, tindrem doncs $p_i = K \gamma_i m_i = K a_i$ i així $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$:

$$\boxed{K_a = \frac{(a_B)^b}{(a_A)^a} = \frac{\left(\gamma_B \frac{m_B}{m^0} \right)^b}{\left(\gamma_A \frac{m_A}{m^0} \right)^a} = K_{\gamma_m} \cdot K_m}$$

Anàlogament, prenent K_C tindrem una K_{γ_C} per obtenir la mateixa K_a . (**constant d'activitat**). En els casos en tinguem diferents soluts o diferents fases, es defineix un *coeficient de fugacitat* $f_i = \gamma_i p_i$ i n'apareix una nova constant, que acura més el resultat de la K_p :

$$\boxed{K_f = \frac{(f_B/p^0)^b}{(f_A/p^0)^a}} \quad \text{Ct de fugacitat}$$

• Dependència de K amb T :

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

- Entalpies:
 - * $\Delta_r H^0 < 0$, exotèrmica \rightarrow si $T \uparrow$, $K \downarrow$
 - * $\Delta_r H^0 > 0$, endotèrmica \rightarrow si $T \uparrow$, $K \uparrow$
- Pressions: Si $p \uparrow$ l'equilibri es desplaça cap on disminueixen els mols gasosos

5 Reaccions Àcid-Base

Segons Brønsted, un **àcid** és l'espècie que *dóna* H^+ i una **base** és l'espècie que *rep* H^+ . Segons Lewis, un *àcid* és l'espècie que **agafa un parell d'e⁻**. Partint de: $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Estudiant la constant d'activitat K_a , arribem a:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{Producte iònic de l'aigua}$$

K_w és una constant que depèn de la temperatura i val 10^{-14} a $T = 298^\circ K$. Distingim:

- $[H_3O^+] = [OH^-]$ Dissolució Neutra
- $[H_3O^+] > [OH^-]$ Dissolució Àcida
- $[H_3O^+] < [OH^-]$ Dissolució Bàsica

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] \\ pOH &= -\log[OH^-] \end{aligned} \quad 14 = pH + pOH$$

Aquestes reaccions, segons siguin àcides o bàsiques consten d'una constant:

• Àcid Dèbil: Partint de $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{H_2O} \cdot a_{HA}} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Ct d'acidesa}$$

òbviament sempre i quan suposem un comportament ideal i $a_{H_2O} = 1$. K_a ens indica la fortaleza d'un àcid. Podem també definir el *grau de dissociació* com

$$\% \text{ dissociació} = \frac{[H_3O^+]}{[HA]} \cdot 100$$

• Base Dèbil: Partint de $B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HB^+$:

$$K_b = \frac{[OH^-][HB^+]}{[B]} \quad \text{Ct de basicitat}$$

Per tant, tindrem la relació $K_w = K_a \cdot K_b$. A partir de K_a i K_b també trobem:

$$\begin{aligned} pK_a &= -\log[K_a] \\ pK_b &= -\log[K_b] \end{aligned}$$

• Àcid/Base Forta: La concentració de l'àcid/base coincideix amb la de H^+/OH^- respectivament.

• Dissolució Amortidora: És un tipus de dissolució que presenta un petit canvi en el pH a l'afegir una quantitat d'un àcid a una dissolució. Quan $[HA_{aq}] \approx [A^-_{aq}]$, donat que $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ tindrem que el nou pH serà

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

6 Reaccions de Precipitació

Solubilitat de compostos:

- Solubles: $NO_3^-, ClO_4^-, Li^+, Na^+, NH_4^+$
- Insolubles: $X(OH), CO_3^{2-}, PO_4^{3-}$
- Mitjanament solubles: Cl^-, Br^-, I^-

En les reaccions de solubilitat, parlem de nou d'una nova constant: partint de $AB \rightleftharpoons A^- + B^+$:

$$K_{PS} = [A^-][B^+] \quad \text{Ct de producte de solubilitat}$$

Direm que una dissolució està **saturada** quan tenim la màxima quantitat de solut dissolt. També parlem del **producte iònic** $Q = [A^-][B^+]$ que quan és major que la K_{PS} implica que el compost precipita.

$$\begin{cases} Q_{PS} = K_{PS} \rightarrow \text{Equilibri. Dissolució Saturada} \\ Q_{PS} > K_{PS} \rightarrow \text{Precipita. Cap als Reactius} \\ Q_{PS} < K_{PS} \rightarrow \text{No precipita} \end{cases}$$

• Solubilitat: És la capacitat d'una determinada substància de dissoldre a una altra. $s = (g/l)$. De vegades trobem *solubilitat molar* $s = (g/mol)$.

• Efecte Ió Comú: En un solut poc soluble, disminueix la solubilitat a l'afegir un ió comú.

• pH/Equilibri de Solubilitat: Quan tenim un pH elevat implica una concentració elevada de OH^- . Per tant, per un augment del pH, tindrem una disminució de la solubilitat. Amb sals amb caràcter bàsic:

$$\begin{aligned} pH \downarrow &\rightarrow \uparrow \text{Solubilitat} \\ pH \uparrow &\rightarrow \downarrow \text{Solubilitat} \end{aligned}$$

7 Reaccions Red-Ox

Són reaccions amb compartició d' e^- . Quan s'oxida una espècie *perd* e^- (en la semireacció té els e^- a la dreta) i quan es redueix en *guanya* (e^- a l'esquerra).

• Pila Daniell: Cal destacar:

- Dues “cubetes”: Ànode OXIDACIÓ i Càtode REDUCCIÓ. Els e^- van de l'ànode al càtode.

$$\varepsilon_{\text{cel·la}}^0 = \varepsilon_{\text{càtode}}^0 - \varepsilon_{\text{ànode}}^0$$

$$Zn(s)/Zn_{aq}^{+2}(1M) \parallel Cu_{aq}^{+2}(0,5M)/Cu(s)$$

• Termodinàmica del la Cel·la/Espontaneïtat

$$W_{\text{elect}} = -VQ = -\varepsilon \nu F$$

on $\nu = \frac{n^0 \text{ mols } e^-}{\text{mols reacció}}$ i F és la constant de Faraday ($F = q_e \cdot N_A = 96500 \frac{C}{\text{mol} \cdot e^-}$).

Si tenim una cel·la reversible:

$$-\nu F \varepsilon^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K \rightarrow \varepsilon^0 = \frac{RT}{\nu F} \ln K$$

En aquest cas:

$$\begin{cases} \Delta_r G^0 < 0 \rightarrow K > 1 \rightarrow \varepsilon^0 > 0 \rightarrow \text{Espontani} \\ \Delta_r G^0 > 0 \rightarrow K < 1 \rightarrow \varepsilon^0 < 0 \rightarrow \text{No Espontani} \end{cases}$$

Fora de l'estat estàndard, amb $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q \quad \text{on} \quad Q = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

I així $-\nu F\varepsilon = \nu F\varepsilon^0 + RT \ln Q$ i obtenim:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad \text{Equació de Nernst}$$

I recordant el cas de la *Pila Daniell*: $Q = \frac{[\text{Ànode}]}{[\text{Càtode}]}$.

Per tant, si ens donen un cas i hem d'estudiar la seva espontaneïtat, mirem:

- $\varepsilon > 0$ serà espontània mentre que $\varepsilon < 0$ no funcionarà.
- $Q < K$ tindrem reacció espontània ($K = e^{\frac{\nu F \varepsilon^0}{RT}}$)

• **Dependència de ε respecte de T :**

$$\Delta_r H = -\nu F \varepsilon + T \nu F \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p$$

• **Tipus de cel·les:**

- **Cel·les de concentració:** La mateixa espècie és la que s'oxida i es redueix, però ha d'haver-hi una diferència de concentració. Ens interessa que $[\text{càtode}] > [\text{ànode}]$. Té aplicació a les cèl·lules amb el potassi.
- **Cel·les de combustible**

8 Cinètica Química

Part de la química que s'encarrega de l'estudi de la velocitat en una reacció química. Parlem de diversos tipus de reaccions:

- **Reacció elemental:** $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

i amb concentracions imposant, que $d\xi = \left(-\frac{dn_A}{a}\right)$

$$v' = \frac{1}{v} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{[A]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{[C]}{dt}$$

- **Reacció complexa:** $aA + bB \xrightarrow{v_1} I \text{ i } I \xrightarrow{v_2} cC + dD$.
Tindrem velocitats diferents per etapes diferents.

En general, l'expressió de la velocitat:

$$v = K_n [A]^\alpha [B]^\beta$$

on α és l'ordre de la reacció respecte d'A i β el de B. $n = \alpha + \beta$ és l'ordre global i ens indica com de reguladores són les concentracions

- **Ordre de la reacció i K :** Partint de la reacció següent $aA \rightarrow bB$, com es comporta la concentració enfrontada amb el temps?. Tenint $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K_n [A]^{\alpha=n}$:

- $n = 0$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K_n \rightarrow [A] = [A]_0 - aKt$$

- $n = 1$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K_n [A] \rightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - aKt$$

- $n > 1$

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} - a(n-1)Kt$$

Les unitats de k en funció de n : $[K] = M^{1-n} \cdot t^{-1}$

- **Mètode de les equacions integrades de velocitat:** Si tenim en tots els casos $[A]$, $\ln[A]$ i $1/[A]$ en cada t en un únic experiment, estudiar cadascuna de les regressions lineals per separat i la que ajusti millor aquesta, tindrà aquest ordre (veure r).

- **Mètode del període de semireacció:** $t_{1/2}$ on $[A] = [A]_0/2$. Prenent l'equació anterior arribem a:

$$t_{1/2} \begin{cases} n = 0 \rightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2aK} \\ n = 1 \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \\ n = 2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{aK[A]_0} \\ n > 2 \rightarrow t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{K(n-1)} - (n-1) \ln[A]_0 \end{cases}$$

- **Mètode Diferencial (Vant Hoff):** Amb diversos experiments dels quals, a partir de la concentració inicial, podem trobar velocitats inicials.

• **Mètodes d'acceleració d'una reacció:**

- **Efecte de la T sobre la v :** Segons la teoria d'Arrhenius, la T afecta a la K :

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

on A és el factor pre-exponencial i E_a l'energia d'activació (valors empírics). Experimentalment es poden trobar (aplicació de logaritmes). Si tenim dues reaccions, si $E_{a2} > E_{a1} \rightarrow K_1 > K_2$. Amb més energia d'activació, una reacció és més lenta.

La Teoria de l'estat de transició prediu que

$$K = \frac{K_B T}{h} e^{\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)}$$

Aplicant aquestes dues equacions

$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ i que $E_a - RT = \Delta H^\ddagger$ trobem la correspondència entre ambdues teories:

$$K = \frac{K_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- **Catalitzadors:** La G disminueix amb la presència d'un catalitzador. $E_{a, \text{cat}} < E_{a, \text{no cat}}$ i així la $K_{\text{cat}}/K_{\text{no cat}} = e^r$ on $r \geq 0$ (K prèvia).

- **Mecanismes de Reacció:** Si tenim una reacció complexa $aA \rightarrow P$ tenim 3 mecanisme complexes simples segons les reaccions siguin:

$$1. \text{ Reversibles: } A \rightleftharpoons B \begin{cases} A \xrightarrow{K_1} B \quad v = K_1[A]^1 \\ B \xrightarrow{K_{-1}} A \quad v = K_{-1}[B]^1 \end{cases}$$

Imposant que aquestes condicions i la conservació de la massa ($a = [A] + [B]$ on $[A]_0 = a$ i $[B]_0 = 0$):

$$[A] = \frac{[A]_0 (K_{-1} + K_1 e^{-(K_1 + K_{-1})t})}{K_1 + K_{-1}}$$

$$[B] = \frac{[A]_0 (1 - e^{-(K_1 + K_{-1})t})}{K_1 + K_{-1}}$$

$$2. \text{ Paral·leles } \begin{cases} A \xrightarrow{K_1} B \\ A \xrightarrow{K_2} C \\ A \xrightarrow{K_3} D \end{cases}$$

$$3. \text{ Consecutives: } A \xrightarrow{K_1} I \xrightarrow{K_2} B$$