

BLOC 5. CINÈTICA QUÍMICA

Organització del BLOC 5

5.1	Introducció. Velocitat de reacció.....	4
5.2	Mesures experimentals de la velocitat de reacció	7
5.3	Equació de velocitat. Ordre de reacció	9
5.4	Determinació de l'ordre de reacció	11
5.4.1.	Mètode de les velocitats inicials	11
5.4.2.	Mètode d'integració	12
5.4.2.1.	Reaccions d'ordre zero	13
5.4.2.2.	Reaccions de primer ordre.....	13
5.4.2.3.	Química nuclear. Radioactivitat	16
5.4.2.4.	Datació amb carboni-14	18
5.4.2.5.	Temps de semireacció en química.....	19
5.4.2.6.	Reaccions de segon ordre.....	20
5.5	Dependència de la velocitat amb la temperatura.....	23
5.6	Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes	25
5.6.1.	Models teòrics	25
5.6.2.	Mecanismes. Aproximació de l'estat estacionari.....	26
5.7	Catàlisi. Catàlisi enzimàtica	28
5.7.1.	Catàlisi en general.....	28
5.7.2.	Catàlisi enzimàtica	29
5.7.2.1.	Introducció.....	29
5.7.2.2.	Mecanisme de Michaelis-Menten.....	30
APÈNDIX	34
Què cal saber?	34
Què cal saber fer?	34
Paraules clau	35
Lectures recomanades	36
Llibres de text.....		36
Articles, altres llibres.....		36

5.1 Introducció. Velocitat de reacció

La disciplina de la cinètica química és la que estudia a quina velocitat i a través de quins mecanismes es produeixen les reaccions químiques. El coneixement de la velocitat en què es du a terme una reacció i dels paràmetres dels quals depèn aquesta velocitat és un problema clau en el camp de la química. No és el mateix que una reacció es dugui a terme en segles, que ho faci en hores o que esdevingui explosiva.

Cal diferenciar bé els conceptes propis de la cinètica química dels de la termodinàmica (que s'estudien en un altre tema). La termodinàmica estudia sistemes en equilibri. Això vol dir que estudia sistemes que no veuen modificades les seves variables macroscòpiques (concentració, temperatura, densitat...) al llarg del temps. La termodinàmica ens serveix per saber anticipar quina serà l'evolució d'un sistema davant d'un canvi en les seves condicions d'equilibri.¹ En certa manera, la termodinàmica ens indica cap on ha d'evolucionar un sistema, però no ens diu res de si aquesta evolució cap al nou estat d'equilibri serà ràpida o lenta. I tampoc no ens informa de quin procés molecular se seguirà per fer el canvi. Un exemple d'això és el cas de la reacció de combustió del carboni:



Com podem veure, el seu canvi de G estàndard és molt negatiu i això vol dir que la reacció està molt afavorida i desplaçada cap a la dreta (en condicions de temperatura i pressió constants). Tot i això, sabem per experiència que un tros de carbó vegetal no crema ràpidament en contacte amb l'atmosfera (per sort!).

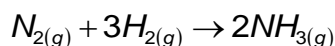
Exercici 5.1. Pel que fa a la reacció de combustió del carboni grafit, la cinètica (la velocitat) d'aquesta reacció és...

☐ ràpida ☐ lenta

en les condicions de pressió i temperatura estàndard.

Si aquesta reacció no fos tan lenta, no hi podria haver el tipus de vida que hi ha ara en el nostre planeta. De fet, tota la matèria orgànica que hi ha a la Terra s'està cremant molt a poc a poc, però aquesta combustió (oxidació) és tan lenta que surt de la nostra escala de temps.

Podem fer estimacions de la **velocitat d'una reacció química** avaluant quina és la variació de la concentració de reactius i productes per unitat de temps. Per exemple, considerem la reacció de formació de l'amoníac:



¹ Per exemple, sabem que quan un sistema evoluciona en condicions de pressió i temperatura constants ho fa fins aconseguir un mínim de la seva funció entalpia lliure (G).

Suposem que a partir d'un determinat moment deixem passar 10 s i observem que en aquest temps la concentració d' NH_3 ha augmentat en 2 M. Podem calcular quina és la velocitat mitjana d'obtenció d'amoniac en aquest interval de temps. Només ens cal dividir la variació de la seva concentració pel temps que ha transcorregut per tal que hi hagi aquesta variació. Ho aproximem a partir de la definició de velocitat instantània (derivades):

$$v_{\text{NH}_3} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \cong \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{2M}{10s} = 0,2 \text{ Ms}^{-1}$$

Exercici 5.2. Pel mateix exemple anterior, quina ha estat la velocitat de desaparició del nitrogen? (Marca la opció que creguis correcta)

☐ $v_{\text{N}_2} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \cong \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{-1M}{10s} = -0,1 \text{ Ms}^{-1}$

☐ $v_{\text{N}_2} = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} \cong \frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{-2M}{10s} = -0,2 \text{ Ms}^{-1}$

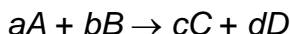
Calculeu quina ha estat la velocitat de desaparició de l'hidrogen.

Resposta: $-0,3 \text{ Ms}^{-1}$.

Podem observar a l'exemple anterior que la velocitat d'aparició de producte o de desaparició de reactiu és diferent en cada cas. Això és degut als coeficients estequiomètrics de la reacció. Es pot definir un valor únic de **velocitat de la reacció química** si es divideix cadascun dels resultats anteriors pel **coeficient estequiomètric** respectiu:

$$\frac{v_{\text{NH}_3}}{2} = 0,1 \text{ Ms}^{-1} \quad , \quad \frac{v_{\text{N}_2}}{-1} = 0,1 \text{ Ms}^{-1} \quad , \quad \frac{v_{\text{H}_2}}{-3} = 0,1 \text{ Ms}^{-1}$$

Així doncs, en general, per a una reacció química del tipus



definim la seva **velocitat instantània de reacció** com el terme

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

A la reacció química anterior els termes a , b , c i d són els coeficients estequiomètrics que ens indiquen les proporcions molars en les que es durà a terme la reacció. Per definició, els coeficients estequiomètrics dels reactius es prenen com a nombres negatius a la formulació, mentre que els dels productes són positius. Fixem-nos que segons aquesta definició la velocitat sempre té un valor positiu. Quan es tracta de reactius la seva velocitat és de desaparició i per

tant negativa, fet que ve compensat pel signe negatiu que s'afegeix a través del coeficient estequiomètric.²

Direm que una reacció és **no invertible** quan pràcticament es forma el cent per cent del producte que es pot arribar a obtenir a partir de les quantitats de reactius que hi ha presents abans de començar la reacció. Aquestes reaccions es representen posant una sola fletxa apuntant cap a la dreta (\rightarrow) entre reactius i productes. Direm que una reacció és **invertible** quan no es completa i troba una posició d'equilibri en la qual coexisteixen quantitats constants de reactius i productes al llarg del temps. Aquest tipus de reaccions es representen amb dues fletxes, una en sentit contrari a l'altra, entre els reactius i els productes (\rightleftharpoons o bé \rightleftharpoons).³

En definitiva, la termodinàmica ens dona informació de la posició d'equilibri que adoptarà una reacció, i també ens parla de la possibilitat que aquella reacció pugui o no ser viable. En canvi, la cinètica ens informa de quina manera i a quina velocitat el sistema evolucionarà fins arribar al seu estat d'equilibri. Una part d'aquesta informació és la velocitat de la reacció.

En aquest text estudiarem fonamentalment el que s'anomenen **processos elementals**, és a dir els processos o reaccions simples que, durant la conversió de reactius en productes, realment esdevenen tal i com s'escriuen. En realitat, a la gran majoria de les reaccions químiques es transformen els reactius en productes a través d'un **mecanisme de reacció** més o menys complex, el qual involucra diverses etapes, cadascuna d'elles essent un procés elemental. En veurem alguns exemples al final del tema.

² Pot semblar que aquest signe afegit s'ha de fer de manera forçada. En realitat no és així. En el context de la formulació termodinàmica aquests signes apareixen de manera totalment natural.

³ A molts llocs, la nomenclatura de reacció *invertible* i *no invertible* es canvia pels termes de reacció *reversible* i *irreversible*, respectivament. Aquesta nomenclatura no és correcta des del punt de vista termodinàmic, atès que els conceptes reversible i irreversible fan referència a altres aspectes que aquí no veurem. De fet, estrictament, des del punt de vista termodinàmic, totes les reaccions químiques que es duen a terme són irreversibles.

5.2 Mesures experimentals de la velocitat de reacció

A la secció anterior hem definit quina és la **velocitat instantània** d'una reacció química. En general, aquesta velocitat pot ser canviant amb el temps. Això es pot comprovar experimentalment. Per exemple, a les dues primeres columnes de la taula de sota es mostren valors de quina és la concentració d'àcid ascòrbic (vitamina C) a mesura que avança el temps i la reacció es va produint. La concentració d'àcid va minvant per efecte de la reacció amb l'oxigen atmosfèric (reacció d'oxidació).

Taula 5.1. Dades cinètiques per a l'oxidació de l'àcid ascòrbic. La velocitat en cada interval de temps és mitjana però s'aproxima a instantània.

[Àcid] (g / 100 ml)	Temps (h)	Velocitat (g 100 ml ⁻¹ h ⁻¹)
30,20	0	
		2,9
25,85	1,5	
		2,5
23,35	2,5	
		2,25
21,10	3,5	
		2,1
19,00	4,5	
		1,85
17,15	5,5	
		1,65
15,50	6,5	
		1,5
14,00	7,5	
		1,4
12,60	8,5	
		1,2
11,40	9,5	

Exercici 5.3. Calculeu les velocitats mitjanes (que aproximem a instantànies) que es mostren a la columna de la dreta.

Podem representar quina és la concentració de l'àcid per a cada valor del temps:

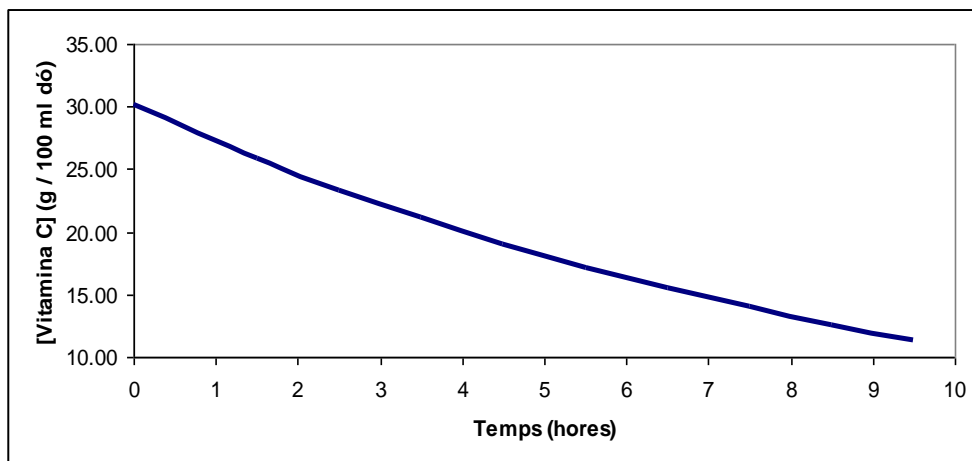


Figura 5.1. Representació gràfica de la variació d'un reactiu en funció del temps.

En aquest cas particular, aquesta corba obeeix a una equació ben definida:

$$[\text{Àcid}] = [\text{Àcid}]_0 e^{-0.102t}$$

on $[\text{Àcid}]_0$ és la concentració inicial d'àcid (en grams per a cada 100 ml de dissolució) i el temps s'especifica en hores.

A la tercera columna de la taula es mostra quina era la velocitat mitjana per a cada interval de temps estudiat. Podem prendre aquests valors de la velocitat mitjana com bones aproximacions dels valors de velocitat instantània de la reacció.

Exercici 5.4. Aquesta aproximació serà tant més bona com més ☐ grans ☐ petits siguin els intervals de temps considerats.

Resposta: Com més petits siguin els intervals de temps considerats, els quocients s'aproximaran millor als valors de derivades, les quals són les vertaderes definicions de velocitat instantània.

Els pendents de les rectes tangents a la corba de dalt són les derivades de la funció concentració d'àcid en funció del temps. Per tant, les velocitats instantànies, és a dir, els valors de les derivades $v_{\text{reacció}} = -\frac{d[\text{Àcid}]}{dt}$, són els pendents de les rectes tangents a la corba i per a cada temps.

Exercici 5.5. Exercici: Considera la funció de dependència de la concentració d'àcid amb el temps que s'ha indicat més amunt. Calcula de forma analítica quina és la funció velocitat instantània de la reacció.

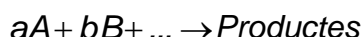
Resposta: Cal prendre l'equació i derivar-la pel temps. El resultat és el següent:

$$v_{\text{reacció}} = 0.102 \times [\text{Àcid}]_0 e^{-0.102t} \quad (\text{unitats de } \text{M} \cdot \text{h}^{-1})$$

5.3 Equació de velocitat. Ordre de reacció

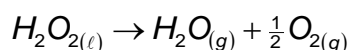
A la secció anterior hem vist com la velocitat de la reacció es pot expressar en funció del temps. De fet, aquesta funció en termes del temps és la solució d'una equació diferencial. Més endavant en resolldrem casos molt simples.

Per altra part, la velocitat instantània d'una reacció química com per exemple



es pot expressar en funció de les concentracions instantànies de cada reactiu.

Així per exemple, la reacció de descomposició de l'aigua oxigenada (H_2O_2):



pot ser o molt ràpida o molt lenta en funció de la concentració de l'aigua oxigenada que hi hagi en cada moment.

Exercici 5.6. Quan creus que la reacció anterior és més ràpida, en haver-hi una alta o una baixa concentració de reactiu? ☐ A alta concentració. ☐ A baixa concentració.

Resposta: Generalment, com més alta és la concentració de reactiu més ràpidament es produeix la reacció. En realitat, si l'aigua oxigenada és pura (concentració de 40 M) la reacció esdevé una explosió. En canvi, si la concentració és la d'aigua oxigenada comercial (concentració al voltant d'1 M) la dissolució en aigua és estable força setmanes (tot i que la reacció es va produint lentament).

Exercici 5.7. Hi ha gent que diu que l'aigua oxigenada de farmàcia, una vegada oberta, "s'esbrava" o es "gasta". Ho podeu explicar millor? Què succeeix?

L'equació general que relaciona la velocitat de reacció amb els reactius A , B ... és la següent:

$$v_{\text{reacció}} = k[A]^m[B]^n \dots$$

Aquesta **equació de velocitat** expressa que la velocitat és, en general, proporcional a potències de les concentracions de reactius. Aquesta llei no és generalitzable. Només és aplicable a reaccions simples o al que s'anomenen **processos elementals** d'un **mecanisme de reacció** més complicat, els quals estudiarem més endavant.

A l'equació anterior hi distingim diversos termes que donen peu a certes definicions importants:

- Els exponents m , n , ... s'anomenen **ordres de reacció** respecta a cada component (A , B , ...). Cal tenir present que els ordres de reacció...
 - No tenen per què ser nombres enters.
 - Generalment són nombres positius.

- No tenen per què coincidir amb els coeficients estequiomètrics de la reacció.
- La suma dels ordres de reacció s'anomena **ordre total de la reacció**.
- La constant k s'anomena **constant de velocitat**. Aquesta constant...
 - Té unitats depenent dels exponents $m, n...$ que apareixen a la fórmula.
 - Depèn de...
 - La reacció i les seves condicions.
 - La temperatura.
 - Si s'utilitza o no un catalitzador i de quin tipus.

L'equació de velocitat expressa una llei experimental⁴ que és ben lògica si pensem que la velocitat d'una reacció està directament lligada a la quantitat de xocs que poden haver-hi entre molècules de reactius. Naturalment, hi haurà més xocs com més concentració hi hagi de reactius. Podem també interpretar que la constant de velocitat k és una mesura de l'*eficàcia* d'aquests xocs, és a dir, d'un factor que informa sobre la fracció de xocs entre molècules de reactius que efectivament condueixen a obtenir els productes. Ateses les aproximacions que fem en aquest text, aquesta explicació microscòpica per nosaltres només té un valor qualitatiu.

S'anomena **molecularitat** d'un procés al nombre de molècules que han de col·lidir (xocar o entrar en contacte) entre elles per tal de produir-se la reacció i originar els productes.

Exercici 5.8. Creieu que la *molecularitat* d'un procés coincideix amb l'ordre de reacció total del procés? ☐ Sí ☐ No.

Resposta: Més amunt s'ha dit que els ordres de reacció respecte a cada reactiu no tenen per què ser un nombre enter, per tant...

De reaccions elementals n'hi ha bàsicament de tres tipus: unimoleculars, bimoleculars i trimoleculars. Aquestes impliquen el xoc (la presència com a reactius) d'una, de dues o de tres espècies. Pràcticament no hi ha processos tetramoleculars atès que és molt poc probable que quatre molècules conflueixin i xoquin en un mateix punt de l'espai.

⁴ És a dir, una llei fenomenològica. Es tracta d'una llei que descriu el que passa des del punt de vista extern de l'experimentador i que no té en compte els mecanismes interns reals que tenen lloc en el procés.

5.4 Determinació de l'ordre de reacció

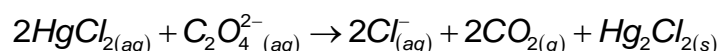
Hi ha diversos mètodes que serveixen per determinar quins són els ordres de reacció respecte a cadascun dels reactius. Aquí en veurem dos mètodes:

- El mètode de les velocitats inicials, que consisteix a avaluar quines velocitats de reacció s'assoleixen a l'inici de les reaccions quan es proven diferents concentracions inicials de reactius.
- El mètode d'integració, que consisteix a integrar l'equació de velocitat i ajustar-la posteriorment amb les dades experimentals.

5.4.1. Mètode de les velocitats inicials

El **mètode de les velocitats inicials** consisteix a calcular gràficament o numèrica les velocitats inicials de la reacció a partir de representacions gràfiques. La velocitat es coneix avaluant la derivada del gràfic en el punt d'inici de recompte del temps (per això rep el nom de mètode de les velocitats *inicials*). Cal esbrinar quant val aquesta velocitat per a diverses concentracions inicials dels reactius. Així doncs, cal fer diversos experiments.

Per exemple, per a la reacció del diclorur de mercuri amb l'anió oxalat,



es poden conèixer les velocitats inicials de la reacció per a diverses concentracions (inicials) del diclorur i de l'anió oxalat. Una vegada es coneixen aquestes velocitats es pot obtenir una taula com la següent:

Experiment	[HgCl ₂] (M)	[C ₂ O ₄ ²⁻] (M)	Velocitat inicial (M min ⁻¹)
1	0,106	0,15	1,8 · 10 ⁻⁵
2	0,106	0,30	7,2 · 10 ⁻⁵
3	0,053	0,30	3,6 · 10 ⁻⁵

A partir d'aquí es poden obtenir els valors numèrics dels ordres de reacció respecte a cada reactiu. D'aquesta manera podrem esbrinar quant valen els valors dels ordres de reacció *m* i *n* de l'expressió

$$v_{\text{reacció}} = k[\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

En aquest cas es pot aprofitar el fet que les concentracions inicials del diclorur en els experiments 1 i 2 són la mateixa. Amb aquestes dades dels dos primers experiments es pot arribar a veure fàcilment com l'ordre de la reacció respecte a l'anió oxalat és 2:

$$n = 2$$

Exercici 5.9. Obtingueu el valor $n = 2$ de l'exercici que s'acaba de comentar en el text.

Resposta: Cal plantejar les equacions de velocitat dels experiments 1 i 2 amb les respectives dades numèriques conegudes (velocitat i concentracions). En dividir ambdues equacions se simplifiquen el terme de concentració de diclorur i també la constant de velocitat k . De l'equació logarítmica resultant es troba que $n = 2$.

De forma similar, treballant amb les equacions dels experiments 2 i 3 es troba que l'ordre de la reacció respecte al diclorur és

$$m = 1$$

Exercici 5.10. Obtingueu el valor $m = 1$.

Resposta: Tal com s'ha dit, es pot operar de manera similar al cas anterior. També es pot jugar amb el fet que el valor de n ja es coneix. Això també permet emprar l'equació de l'experiment 1.

Finalment es calcula l'ordre total de la reacció:

$$\text{ordre total} = m + n = 3$$

Llavors també es pot aïllar quan val la constant de velocitat:

$$k = 7,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Exercici 5.11. A partir de les dades ja aïllades, obtingueu el valor de k . Vigileu amb les unitats.

Finalment es pot escriure l'equació de velocitat de la reacció:

$$v_{\text{reacció}} = k[\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n = 7.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} [\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

Podem dir ara que la reacció és d'ordre total 3 i que ho és d'ordre 1 i 2 respecte a cada reactiu.⁵

5.4.2. Mètode d'integració

El mètode d'integració consisteix a pressuposar que la reacció té un ordre predefinit (generalment ordre enter 1 o 2). Després s'integra l'equació de velocitat i així s'obté l'equació teòrica a la qual s'haurien d'ajustar les dades experimentals si és que la reacció realment és de l'ordre que s'ha suposat inicialment. Si les dades s'ajusten bé al model teòric l'ordre ja es dona per trobat, tot i que aquest fet no queda demostrat. Si les dades no s'ajusten bé, cal provar amb altres ordres de reacció.

En aquest text veurem com s'integren les reaccions que són d'ordre 0, 1 i 2.

⁵ L'exercici numèric que s'ha realitzat està preparat. Normalment les dades no es cancel·len de manera exacta i cal fer ajustos més complicats (lineals logarítmics).

5.4.2.1. Reaccions d'ordre zero

La reacció química elemental amb cinètica d'ordre zero és el procés



on la velocitat de la reacció obeeix a l'expressió

$$v = k[A]^0 = k$$

Això vol dir que la velocitat de reacció és constant. De la relació general

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

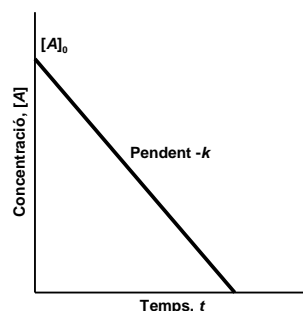
per integració trobem que la funció que expressa la velocitat de reacció respecte al temps és

$$[A] = [A]_0 - kt$$

on $[A]_0$ és la concentració inicial del reactiu A.

Exercici 5.12. Deduïu aquesta expressió. Per fer-ho cal integrar la relació $-d[A]/dt = k$ entre un temps inicial zero i un temps final t . A aquests temps els correspon una concentració $[A]_0$ i $[A]$, respectivament.

Per aquests tipus de reaccions, la representació de la concentració del reactiu A enfront del temps és una recta amb pendent negatiu i igual a la constant k en valor absolut. Això es pot apreciar al gràfic de la dreta. Evidentment no es poden assolir concentracions negatives, amb la qual cosa la cinètica avança en el temps fins a exhaurir tot el reactiu A.



Exercici 5.13. Quines unitats té la constant de velocitat k en aquestes equacions?

☐ temps^{-1} ☐ $\text{Concentració}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$ ☐ $\text{Concentració} \cdot \text{temps}^{-1}$

Les reaccions d'ordre zero no es corresponen mai a una reacció elemental, sinó que són producte d'un cert mecanisme de reacció més complex. Solen anar associades a processos heterogenis (reaccions sobre superfícies) i enzimàtics.

5.4.2.2. Reaccions de primer ordre

Una reacció del tipus



que segueix una cinètica de primer ordre, compleix la condició de velocitat següent:

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

Exercici 5.14. Creieu que la velocitat d'una reacció de primer ordre és constant amb el temps?

- ☐ Sí. La velocitat de la reacció es manté amb el temps, igual com succeeix amb les reaccions d'ordre zero.
- ☐ No. L'expressió ja indica que la velocitat és proporcional a la concentració, la qual minvarà amb el temps.

Per integració trobem la funció que expressa la velocitat de reacció respecte al temps:

$$\int_{[A]_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

o bé

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Això és el mateix que dir que la concentració varia amb el temps segons una expressió exponencial a partir del valor de la concentració inicial:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Exercici 5.15. Quines unitats té la constant de velocitat k en aquestes equacions?

☐ Temps⁻¹

☐ Concentració⁻¹ · temps⁻¹

☐ Concentració · temps⁻¹

A la figura de sota a l'esquerra podem observar quina és la representació de la concentració del reactiu A enfront del temps. Veiem com la concentració va decaient exponencialment. La velocitat (la derivada de la funció respecte al temps, és a dir, el pendent de la corba en cada punt) és variable i va minvant amb el temps, a mesura que s'esgota el reactiu. Moltes reaccions de desintegració radioactiva segueixen aquesta pauta de variació temporal.

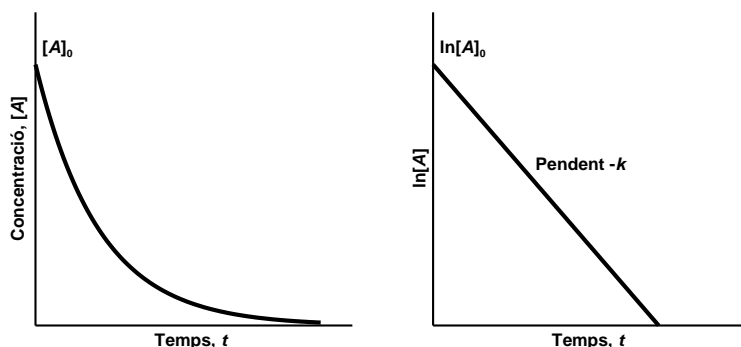
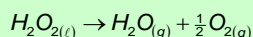


Figura 5.2. Variació de la concentració de reactiu en funció del temps i per a una reacció de primer ordre.

A la part dreta de la figura anterior s'ha representat la funció que permet linealitzar les dades. D'aquesta manera, efectuant una regressió lineal amb les variables $\ln[A]$ i el temps t es pot comprovar si les dades experimentals s'ajusten bé al model de primer ordre.

Exercici 5.16. Identifiqueu més amunt en aquest text quina és l'equació representada a la dreta i que permet linealitzar el model.

Exercici 5.17. A una determinada temperatura es disposa d'una dissolució d'aigua oxigenada, la qual es descompon seguint la reacció de primer ordre següent:



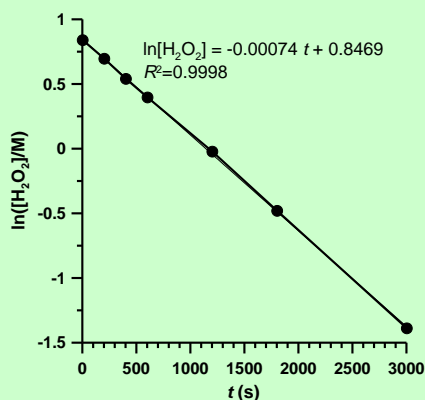
La taula següent mostra quina és la concentració d'aigua oxigenada per a diversos temps:

Temps (s)	0	200	400	600	1200	1800	3000
[H ₂ O ₂] (M)	2.32	2.01	1.72	1.49	0.98	0.62	0.25

Contesteu a les qüestions següents:

- Quina és la concentració inicial d'aigua oxigenada?
- Comproveu que la reacció segueix una cinètica de primer ordre.
- Calculeu quina és la constant de velocitat a la temperatura referida.

Resposta: La concentració inicial és la del temps zero, és a dir, 2.32M. Per comprovar que la reacció segueix una cinètica de primer ordre cal ajustar les dades segons el model linealitzat. Els valors experimentals es representen a continuació:



La regressió lineal del logaritme neperià de la concentració (M) d'aigua oxigenada respecte al temps (segons) ens aporta l'equació següent:

$$\ln[H_2O_2] = 0,8469 - 0,00074 t$$

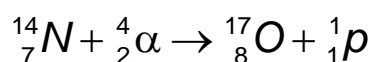
El coeficient de determinació és molt proper a la unitat ($R^2 = 0,9998$): es pot observar a dalt que la recta s'ajusta molt bé a les dades experimentals. Això vol dir que el model de primer ordre encaixa bé amb les dades experimentals. Per tant, la reacció possiblement és de primer ordre.

El terme 0,8469 es correspon amb el valor ajustat del $\ln[H_2O_2]_0$ (d'aquesta manera es dedueix, si no ho coneguéssim, que la concentració inicial era aproximadament $e^{0.8469} M = 2,33M$). El valor numèric del pendent canviat de signe és la constant de velocitat: $k = 0,00074 s^{-1} = 2,664 h^{-1}$.

5.4.2.3. Química nuclear. Radioactivitat

El nucli atòmic conté pràcticament tota la massa de l'àtom i està format per partícules elementals com els neutrons i els protons, a les quals anomenem **nucleons**. Es pot calcular quina és l'energia d'unió dels nucleons a partir de la relació $E=mc^2$. De fet, aquí la massa és sempre un **defecte de massa** mesurat per a cada nucli. Per exemple, el nucli de l'àtom d'heli-4 (${}^4\text{He}$) hauria de tenir una massa de 4.03188 uma si es considera la suma de les masses (en repòs i aïllades) de dos protons i dos neutrons. En canvi, la massa real del nucli és de 4.00150 uma. El defecte de massa és la diferència de $m=0.03038$ uma i es correspon en haver alliberat una energia igual $E=mc^2=28.30$ MeV en el moment de formar i estabilitzar el nucli.

En conseqüència, per tal de separar els nucleons entre sí, s'ha de vèncer l'energia d'unió. I això és el que va fer Rutherford el 1919 en bombardejar nuclis de nitrogen amb partícules α (nuclis d'heli): es tractava de la primera reacció nuclear provocada per l'home. Com a resultat de la reacció va obtenir un àtom d'oxigen i un protó. La reacció es la següent:

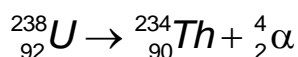


Podem observar que en aquestes reaccions per a cada espècie s'indiquen els seus números màssic i atòmic. S'ha de satisfer que la suma total de números màssics dels reactius ha de ser igual a la suma del costat dels productes.

Les reaccions nuclears poden ser de **fisió** (el producte de la qual és un nucli inestable que posteriorment origina noves reaccions)⁶, de **fusió** (quan dos nuclis es fusionen en haver assolit prou energia com per vèncer les forces de repulsió que hi ha entre ells) i d'**absorció** (quan després del bombardeig s'origina un nucli estable). També es poden establir reaccions entre nuclis i les partícules elementals (neutrons, protons o electrons).

Algunes reaccions nuclears es poden donar de manera espontània. Es tracta de la **radioactivitat**. En un procés radioactiu el nucli d'un àtom allibera una partícula i esdevé un seu isòtop o un altre àtom diferent. Les radiacions emeses poden ser de tres tipus:

- **Alfa** (α): Quan la partícula emesa és un nucli d'heli ($A=4$ i $Z=2$, ${}^4_2\alpha = {}^4_2\text{He}^{2+}$), amb la qual cosa l'àtom emissor veu disminuït el seu número màssic en 4 unitats i en 2 el seu número atòmic (i, conseqüentment, esdevé un altre àtom). Un exemple el tenim en el cas de transformació de ${}^{238}\text{U}$ a ${}^{234}\text{Th}$:



⁶ Aquestes són les reaccions típiques que esdevenen dins el reactor d'una central nuclear.

- **Beta (β):** La partícula emesa és un electró ($e^- = {}^0_{-1}e$) o un positró ($e^+ = {}^0_{+1}e$).⁷ En el primer cas augmenta en una unitat el nombre de protons i disminueix en una unitat el nombre de neutrons. En el segon cas succeeix el contrari. D'aquesta manera el nombre total de nucleons no varia. En podem veure un parell d'exemples:



- **Gamma (γ):** S'emeten fotons d'alta energia a partir d'espècies excitades que poden provenir de desintegracions prèvies. No canvia el nombre de protons ni de neutrons. Per exemple ${}^{60}\text{Ni}^* \rightarrow {}^{60}\text{Ni} + \gamma$

Els processos d'emissió radioactiva obeeixen a regles estadístiques i de l'atzar⁸, amb la qual cosa s'observa que la seva taxa d'ocurrència és proporcional a la quantitat de matèria. D'aquesta manera l'activitat radioactiva d'una mostra disminueix exponencialment amb el temps. I això es correspon amb un **procés cinètic de primer ordre**.

Si la variació del nombre d'àtoms radioactius, N , és negativa i proporcional al canvi de temps escrivim

$$dN = -\lambda N dt$$

on la constant de proporcionalitat λ s'anomena **constant de desintegració** i és el tant per u d'àtoms desintegrats per unitat de temps. Integrant resulta que

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

on N_0 és el nombre d'àtoms radioactius disponibles en el temps inicial. Comparant aquesta darrera equació amb la d'un procés cinètic de primer ordre aquí es fa palès que la constant de desintegració és el mateix que la constant cinètica de velocitat k :

$$\lambda = k.$$

L'invers de λ (i de k) té unitats de temps i és l'anomenat **temps de vida mitjana radioactiva**:

$$\tau = 1 / \lambda = 1 / k.$$

És el temps que, de mitjana, un àtom passa sense emetre radiació (és a dir, sense desintegrar-se) des del moment en què ha estat creat.

Exercici 5.18. Se sap que, per al plutoni-240, la constant cinètica de velocitat de primer ordre per al seu procés de desintegració és $k=1,0534 \cdot 10^{-4}$ anys⁻¹. De mitjana, quant temps un nucli de ${}^{240}\text{Pu}$ roman sense desintegrar-se des de la seva formació?

Resposta: Ens hem de remetre a la interpretació del temps de vida mitjana radioactiva que

⁷ Un positró és una partícula que té la mateixa massa que l'electró però presenta una càrrega positiva, com la d'un protó. Un positró és l'antipartícula (antimatèria) de l'electró. Si col·lisionen entre ells s'aniquilen mútuament, transformant tota la seva massa en energia de nou segons la relació $E=mc^2$.

⁸ Concretament, segueixen la llei de distribució de Poisson.

acabem de veure. El temps que ens demanen és l'invers de k , uns 9500 anys.

El **període de semidesintegració** o **temps de semivida**, $t_{1/2}$, és el temps que ha de passar per tal que la meitat dels àtoms que encara no s'han desintegrat ho facin. És a dir:

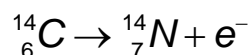
$$N_0 / 2 = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}}$$

d'on

$$t_{1/2} = (\ln 2) / \lambda = (\ln 2) / k = 0.6931 \tau$$

5.4.2.4. Datació amb carboni-14

El Carboni 14 ($^{14}_6\text{C}$) és un isòtop del carboni amb 6 protons i 8 neutrons. Es tracta d'un element que té un nucli radioactiu, el temps de semivida del qual és de 5730 anys en el procés de desintegració beta següent:



Degut a la presència natural de carboni en les espècies orgàniques, aquest element s'empra per fer datacions de restes de fòssils animals o vegetals. El mètode de datació es basa en el fet que, mentre la mostra és viva, la proporció de carboni-14 radioactiu es manté constant (per aportacions de l'exterior, com l'alimentació) i, en canvi, quan la mostra mor, el carboni radioactiu es va desintegrant sense que hi hagi reposició. Així, a partir del moment de la mort, la concentració de carboni-14 va disminuint exponencialment seguint una cinètica de primer ordre i caracteritzada pel seu temps de semivida. D'aquesta manera, avaluar la taxa de radiació d'una mostra permet calcular quan temps fa que aquesta va morir.

Exercici 5.19. Una mostra d'1 g de massa de fusta trobada en un jaciment arqueològic va emetre 8000 desintegracions de ^{14}C en 1 dia. En aquest mateix temps, un tros de fusta contemporània en va emetre 20000. Quina edat té la mostra antiga? El temps de semivida del ^{14}C és de 5730 anys.

Resposta: Hem vist que l'expressió cinètica del procés de desintegració (primer ordre) es pot escriure també en termes del nombre de nuclis que romanen per desintegrar: $N = N_0 e^{-kt}$, on N_0 és el nombre de nuclis inicial. Així, podem aïllar el temps:

$$t = \frac{-1}{k} \ln \frac{N}{N_0} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{N_0}{N}$$

on s'ha substituït la constant de velocitat k pel temps de semivida. El nombre de desintegracions en un temps (curt⁹) donat (n) és proporcional al nombre de nuclis que encara s'han de desintegrar (N): en general, $n = aN$, essent a una constant fixa de proporcionalitat. Si assumim que l'activitat de la fusta contemporània és la que tenia inicialment la resta arqueològica, podem aproximar el quocient N_0/N com igual a la proporció del nombre de desintegracions en les dues mostres: $N_0/N = (an_0)/(an) = n_0/n = 20000/8000 = 5/2$. D'aquesta manera s'obté que $t \approx 7500$ anys.

⁹ El temps d'1 dia és menyspreable respecte al temps que ha transcorregut per la mostra antiga. Es pot prendre el nombre de desintegracions per dia com un valor instantani i proporcional al nombre de nuclis que no s'han desintegrat.

5.4.2.5. Temps de semireacció en química

En una reacció química, el **temps de semireacció**, $t_{1/2}$, és el temps necessari que ha de passar per tal de consumir-se la meitat d'un reactiu. En el context de les reaccions químiques de primer ordre al temps de semireacció també se l'anomena **temps de vida mitjana** o **període de semireacció** i cal evitar confondre'l amb el tems de vida mitjana radioactiva definit més amunt.¹⁰

El concepte de temps de semireacció s'aplica especialment a les reaccions de primer ordre perquè **el temps de vida mitjana d'una reacció de primer ordre sempre és constant**. Tot i que ho hem vist més amunt en el context de la física nuclear, ho podem comprovar en termes de notació de concentracions químiques en un procés cinètic de primer ordre:

Si de l'equació integrada de primer ordre $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$ forcem que la concentració del reactiu A esdevingui la meitat de l'inicial, escrivim $\ln \frac{[A]_0 / 2}{[A]_0} = -kt_{1/2}$ i obtenim el valor del temps de vida mitjana per a una reacció de primer ordre:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Exercici 5.20. Quines unitats tenia la constant de velocitat k per una reacció de primer ordre? Quines unitats té el seu valor de $t_{1/2}$?

Hem demostrat que, per a una reacció de primer ordre, el seu temps de vida mitjana és constant i no depèn de la concentració inicial de reactiu.

Exercici 5.21. Quin és el temps de vida mitjana de l'aigua oxigenada de l'exercici de més amunt on la constant cinètica de velocitat val $k=0.00074 \text{ s}^{-1}$? Què indica aquest temps?

Resposta: El temps de vida mitjana és $t_{1/2} = \ln 2 / (0.00074 \text{ s}^{-1}) = 937 \text{ s}$. Això indica que cada 937 segons la concentració d'aigua oxigenada passa a ser la meitat.

Hem vist que els temps de vida mitjana poden ser molt variats. Per exemple, en el cas d'algunes reaccions de primer ordre obtenim els resultats següents:

- Temps de vida mitjana de l'aigua oxigenada (a una determinada temperatura): 937 s.
- Temps de vida mitjana de la vitamina C (a temperatura ambient): 6.8 h.
- Temps de semivida del ^{14}C : 5730 anys.

¹⁰ És per això que hem afegit l'adjectiu 'radioactiva' a la definició que prové de la física nuclear: per tal de diferenciar-lo del concepte de temps de vida mitjana que es fa servir en cinètica química. Ambdós estan relacionats per un factor de $\ln 2$, tal i com s'ha vist abans. El temps de vida mitjana químic es correspon amb el temps de semivida definit més amunt.

Exercici 5.22. Si es prepara un suc de taronja natural, minva la concentració de vitamina C? A quina taxa de velocitat?

Exercici 5.23. Se sap que el plutoni 240, produït pels reactors nuclears, té un temps de semivida de 6580 anys. Calculeu:

- La constant de velocitat de la seva descomposició (és una reacció de primer ordre).
- Quant de temps ha de transcórrer per tal que la seva concentració sigui la meitat de l'original.
- La quantitat de mostra radioactiva que roman al cap de 100 anys.

Respostes:

a) El temps de vida mitjana es relaciona amb la constant de velocitat segons l'expressió $k = \ln 2 / t_{1/2}$. D'aquesta manera $k = 1,0534 \cdot 10^{-4} \text{ anys}^{-1}$.

b) El ^{240}Pu tarda 6580 anys a reduir la seva concentració a la meitat per un procés radioactiu.

c) A partir de l'expressió exponencial d'una reacció de primer ordre podem escriure que

$$[^{240}\text{Pu}] / [^{240}\text{Pu}]_0 = e^{-kt}$$

Substituint el valor de la constant de velocitat k i el temps per 100 anys trobem que la relació de concentracions és $[^{240}\text{Pu}] / [^{240}\text{Pu}]_0 = 0,9895$. Això indica que al cap de 100 anys encara roman el 98,95% del plutoni original. Aquesta és una de les dificultats de l'emmagatzemament de substàncies radioactives de vida mitjana alta: en 100 anys la radioactivitat del reactiu es troba pràcticament inalterada.

Exercici 5.24. Per a les reaccions de primer ordre, al temps $\tau = 1/k$ se l'anomena també *temps de relaxació* (decay time). Demostreu que aquest és el temps necessari perquè la concentració del reactiu A disminueixi en un factor d' $1/e$.

5.4.2.6. Reaccions de segon ordre

Una reacció del tipus $A \rightarrow \text{Productes}$ és de segon ordre si la seva velocitat ve donada per l'expressió

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

Exercici 5.25. La velocitat de la reacció de segon ordre és constant amb el temps?

☐ Sí. ☐ No.

L'equació integrada és

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Exercici 5.26. Deduïu l'equació anterior per integració entre un interval de temps $[0, t]$ i les respectives concentracions $[A]_0$ i $[A]$ en els extrems de l'interval.

Exercici 5.27. Quines unitats té la constant de velocitat k per una reacció de segon ordre?

☐ Temps⁻¹ ☐ Concentració⁻¹ · temps⁻¹ ☐ Concentració · temps⁻¹

A la banda esquerra de la figura següent podem observar quina és la representació de la concentració del reactiu A enfront del temps. Veiem com la concentració decau hiperbòlicament. La velocitat de la reacció és variable i va minvant amb el temps a mesura que s'esgota el reactiu.

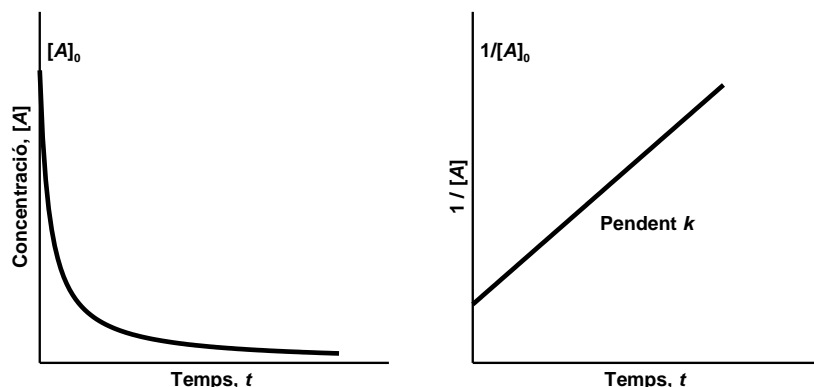


Figura 5.3. Variació de la concentració de reactiu en funció del temps i per a una reacció de segon ordre.

A la banda dreta de la figura s'han representat els termes $1/[A]$ enfront del temps t , la qual cosa permet linealitzar les dades. És amb aquestes dades que cal realitzar una regressió lineal per comprovar si el reguitzell de dades experimentals de què disposem s'ajusta al model de segon ordre.

Exercici 5.28. Determinació de l'ordre de reacció. La taula que hi ha a continuació mostra, en funció del temps, quina és la taxa de descomposició del HI. Esbrineu de quin ordre és la reacció.

Temps (h)	[HI] (M)	$\ln [HI]$ (lnM)	$1/[HI]$ (M^{-1})
0	1	0.00	1.00
2	0.5	-0.69	2.00
4	0.33	-1.11	3.03
6	0.25	-1.39	4.00

Resposta: Cal realitzar els tres ajustos lineals suposant que l'ordre és 0, 1 o 2. Només en el cas de l'ordre 2 s'obté un bon ajust lineal ($R^2 = 0.9999$). Possiblement la reacció és de segon ordre en les condicions en què s'ha realitzat.

Exercici 5.29. A l'exercici anterior, inspeccioneu les dades de la taula i basant-vos en el concepte de temps de vida mitjana comproveu ràpidament que la reacció no pot ser de primer ordre.

A la taula següent es mostra un resum de les equacions cinètiques que hem vist.

Taula 5.2. Taula resum segons els ordres de reacció per a un procés $A \rightarrow \text{Productes}$.

Ordre	Equació velocitat	Equació integrada	Bon ajust (Línia recta).	Unitats de k
0	$v = k[A]_0 = \text{cte}$	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A]$ vs t	$\text{Mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
1	$v = k[A]^1$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\ln[A]$ vs t	s^{-1}
2	$v = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$1/[A]$ vs t	$\text{Mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$
$n \neq 1$	$v = k[A]^n$	$\frac{1}{(n-1)[A]^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)[A]_0^{n-1}}$	$1/(n-1)[A]^{n-1}$ vs t	$\text{Mol}^{-(n-1)} \text{L}^{n-1} \text{s}^{-1}$
$t_{1/2}(n \neq 1) = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}}$ També per ordres no enters! $t_{1/2}(n=1) = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$				

Exercici 5.30. Demostreu que, en general i per a una reacció elemental del tipus $A \rightarrow \text{Productes}$ d'ordre n diferent d'1, la seva equació de velocitat integrada és $\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$. Demostreu també que el seu temps de vida mitjana ve donat per l'expressió $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}}$ ($n \neq 1$), la qual és *dependent de la concentració inicial de reactiu*.

5.5 Dependència de la velocitat amb la temperatura

En el text anterior s'ha procurat esmentar que els valors de la constant de velocitat per a les reaccions químiques són funció, entre altres, de la temperatura a la qual esdevé la reacció. Experimentalment s'ha vist que les reaccions són més ràpides com més alta és la temperatura. Al 1889, el químic suec Svante Arrhenius (premi Nobel de Química el 1903) va demostrar que en molts casos, i per processos simples, la constant de velocitat segueix aquesta pauta:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{equació d'Arrhenius})$$

En aquesta expressió, el terme A no és una concentració, sinó una constant que té les mateixes unitats que k i s'anomena **factor preexponencial** o factor de freqüència.¹¹ El terme E_a té unitats d'energia i s'interpreta com una **energia d'activació**.¹² La temperatura T es posa *sempre* en l'escala Kelvin i R és la constant universal dels gasos ideals.

Exercici 5.31. A la vista de l'equació d'Arrhenius comproveu qualitativament que la constant de velocitat de la reacció augmenta amb la temperatura (en el cas d'energies d'activació positives).

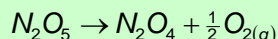
A partir de l'expressió exponencial en podem trobar una altra que ens relaciona dues constants de velocitat a dues temperatures diferents. Es tracta de l'anomenada **equació d'Arrhenius integrada**:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{o bé} \quad \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Exercici 5.32. Deduïu l'equació d'Arrhenius integrada.

Resposta: Es parteix de l'expressió exponencial i després es prenen logaritmes. Així s'obté que $\ln k = \ln A - E_a/RT$. Cal aplicar aquesta expressió en dos casos: en el primer per a una constant de velocitat k_1 a la temperatura T_1 i la segona per a una constant de velocitat k_2 a la temperatura T_2 (per a la mateixa reacció i si les temperatures no són molt diferents, el factor preexponencial i l'energia d'activació són constants). Restant les expressions s'elimina el terme $\ln A$ i s'arriba a l'equació final.

Exercici 5.33. Es coneix que per a la reacció de descomposició (en medi de tetraclorur de carboni, CCl_4)



la constant de velocitat a 298 K és $k_1 = 3.46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ i que la seva energia d'activació val 106 kJ mol^{-1} . Responen a les qüestions següents:

- a) De quin ordre és la reacció?
- b) Quant ha de valer la seva constant de velocitat perquè el temps de vida mitjana sigui

¹¹ Aquest factor té les mateixes unitats de k i s'interpreta a nivell microscòpic com el nombre de xocs efectius per unitat de temps i volum. Aquest factor té valors elevats, de prop de 10^{13} .

¹² L'energia d'activació es pot interpretar com l'excés d'energia que ha de tenir una molècula de reactiu respecte al valor mitjà per tal que pugui reaccionar.

de 2,00 hores? Expressen la constant en h^{-1} i en s^{-1} .

- c) A 298 K la reacció té un temps de vida mitjana superior o inferior a 2 hores? Caldrà augmentar o disminuir la temperatura per assolir aquest temps de vida mitjana?
- d) A quina temperatura cal fer la reacció per reproduir experimentalment aquest temps de vida mitjana?

Respostes:

- a) La constant de velocitat té unitats d'invers de temps. Això vol dir que la reacció és de primer ordre.
- b) Aplicant la relació $k = \ln 2 / t_{1/2}$ (equació vàlida només per a reaccions de primer ordre) s'obté que $k = 0,347 \text{ h}^{-1} = 9,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- c) A 298 K el temps de vida mitjana de la reacció és *major* de 2 hores, atès que la constant de velocitat és menor que el valor de l'apartat anterior. Així, per assolir un temps de vida mitjana de 2 hores caldrà realitzar la reacció a una temperatura superior a 298 K.
- d) Basant-nos ara en l'equació d'Arrhenius escrivim:

$$\ln \frac{3,46 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}{9,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = \frac{106000 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

Aïllant s'obté que $T_2 = 305 \text{ K}$. Pel que havíem vist a l'apartat c), cal fer la reacció a una temperatura superior als 298 K.

Experimentalment, les energies d'activació se solen determinar obtenint les constants de velocitat a diferents temperatures i després fent la representació dels logaritmes de k enfront de l'invers de la temperatura a la qual s'ha fet cada experiment. Això correspon a aplicar la regressió segons l'equació d'Arrhenius linealitzada següent:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right).$$

5.6 Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes

En aquesta secció veurem alguns aspectes generals aplicables a les reaccions químiques complexes, que són les que esdevenen en vàries etapes.

5.6.1. Models teòrics

Hi ha dos models teòrics importants en cinètica química:

- La teoria de les col·lisions.
- La teoria de l'estat de transició (TET).

La teoria de col·lisions es fonamenta en el fet que, perquè tingui lloc una reacció química, les molècules han de col·lidir les unes amb les altres. Tal com ja s'ha dit abans, el nombre de col·lisions bé fortament determinat per la concentració de les espècies. Per altra banda, no totes les col·lisions són efectives, depenen de diferents factors com ara l'orientació de les molècules, l'energia cinètica que porten, etc...

En el context del model de la teoria de l'estat de transició es proposa la formació d'una espècie intermèdia entre reactius i productes anomenada **complex activat**. Aquesta espècie té una energia més alta que els reactius i productes i és inestable. S'anomena **energia d'activació** a la barrera energètica que cal vèncer per passar dels reactius al complex activat. A la següent es representa això:

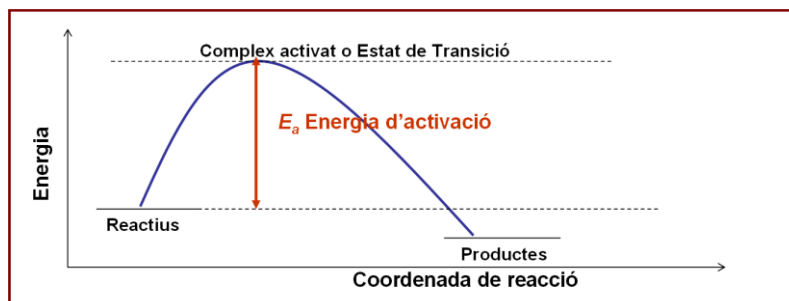


Figura 5.4. Representació del concepte d'energia d'activació a la teoria de l'estat de transició: per passar de reactius a productes prèviament cal augmentar l'energia del reactiu fins a un llindar, i es forma el complex activat o estat de transició.

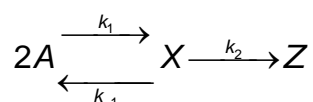
El camí energètic que se segueix s'anomena *perfil de reacció* al llarg d'una *coordenada de reacció*.

Exercici 5.34. Se sap que la reacció del N_2O amb el NO per donar N_2 i NO_2 a 298 K és una reacció exotèrmica amb una calor de reacció a pressió constant de 139 kJ mol^{-1} . Per a la reacció inversa (de dreta a esquerra) es coneix que l'energia d'activació és de 348 kJ mol^{-1} . Amb aquestes dades i amb el diagrama de dalt, feu el següent:

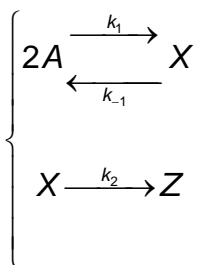
- Escriuiu la reacció química.
- Dibuixeu el perfil de reacció (com en el diagrama de dalt).
- Calculeu quant val l'energia d'activació de la reacció directa.

5.6.2. Mecanismes. Aproximació de l'estat estacionari

Moltes vegades una reacció que podem escriure de manera senzilla i que aparenta produir-se en un sol pas realment consta de diverses **etapes** o processos. Aquí com a exemple considerarem una reacció $2A \rightarrow Z$ que en realitat transcorre a través d'un compost intermedi X , de tal manera que el conjunt de reaccions completes és el següent:



Aquestes reaccions ens descriuen que el procés global transcorre a través d'un **mecanisme** en dues **etapes elementals**, la primera de les qual consta també de dos processos elementals:



Exercici 5.35. Comprova que la suma dels processos elementals de sobre donen com a resultat el procés global $2A \rightarrow Z$.

En la primera etapa es podria arribar a establir un equilibri entre les concentracions de les espècies A i X , tot i que això no sempre és així, sobretot quan la constant de velocitat k_2 és més gran que les constants k_1 i k_{-1} . En cada etapa elemental l'ordre de reacció és el mateix que indica l'estequiometria del procés (en general, no es pot dir el mateix per a la reacció global). Això ens permet plantejar el sistema d'equacions diferencials que descriuen exactament l'evolució temporal del procés:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A] + 2k_{-1}[X] \\ \frac{d[X]}{dt} = +k_1[A]^2 - k_{-1}[X] - k_2[X] \\ \frac{d[Z]}{dt} = +k_2[X] \end{array} \right.$$

No és el nostre objectiu aquí resoldre aquest sistema d'equacions de manera analítica. En canvi, l'anomenada **aproximació de l'estat estacionari** ens permet buscar ràpidament una solució aproximada al nostre problema. En aquest cas el que s'assumeix és que la concentració de l'intermedi, atesa la seva naturalesa de compost transitori, és petita i gairebé constant o, com a mínim, que es manté constant bona part del temps mentre dura el procés

reactiu. En assumir aquesta aproximació podem igualar a zero la derivada amb el temps de la concentració d'X:

$$[X] \approx \text{ctt} \Rightarrow 0 \approx \frac{d[X]}{dt} = +k_1[A]^2 - k_{-1}[X] - k_2[X]$$

D'aquesta manera aïllem que la concentració de l'intermedi la podem aproximar a

$$[X] \approx \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2}$$

Si ara combinem aquesta expressió amb la darrera equació diferencial del sistema de tres que tenim més amunt, obtenim una aproximació a la velocitat del procés global:

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = k_2[X] \approx k_2 \frac{k_1[A]^2}{k_{-1} + k_2}$$

En aquest cas el que podem fer és englobar totes les constants de velocitat en una sola **constant cinètica de velocitat aparent**:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$$

Això ens permet veure que la reacció global es podria comportar com un procés de **segon ordre aparent**:

$$v = \frac{d[Z]}{dt} \approx k[A]^2$$

En altre paraules, encara que en aquest cas l'expressió final és la d'una reacció de segon ordre, aquest comportament és aparent i, tal i com veiem, de cap manera es pot dir que es correspongui amb un procés elemental de molecularitat 2.

5.7 Catàlisi. Catàlisi enzimàtica

Un **catalitzador** és una espècie que proporciona a la reacció un camí (mecanisme) alternatiu amb una energia d'activació menor. Això comporta que la reacció es pugui dur a terme més ràpidament.¹³

5.7.1. Catàlisi en general

Si bé un catalitzador intervé en el mecanisme de la reacció, aquest no forma part dels productes que es transformen en reactius. Per tant, el catalitzador no es consumeix durant la reacció i es pot recuperar al final del procés.¹⁴

Els catalitzadors no modifiquen les característiques termodinàmiques dels processos químics (graú d'espontaneïtat, valors de ΔG , etc.). No modifiquen l'estat final d'equilibri (és a dir, el valor de la constant d'equilibri) d'un procés. En canvi, sí que modifiquen el mecanisme de realització de la reacció, la qual cosa implica disminuir l'energia d'activació i accelerar en gran mesura la velocitat de la reacció (fins i tot milers o milions de vegades).

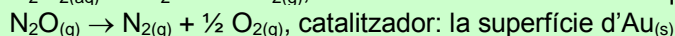
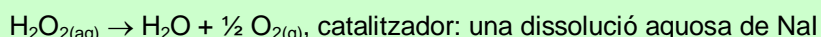
Exercici 5.36. De la llista que es dóna a continuació, marqueu les frases que són correctes:

- ☐ Els catalitzadors modifiquen el mecanisme d'una reacció química.
- ☐ Els catalitzadors modifiquen l'estat final d'equilibri d'una reacció química.
- ☐ Els catalitzadors modifiquen el valor de la constant d'equilibri (K_{eq}) d'una reacció.
- ☐ Els catalitzadors modifiquen el valor de ΔG d'una reacció química.
- ☐ Si s'empra un catalitzador, l'estat d'equilibri químic final s'assoleix més ràpidament.

Resposta: Només són certes la primera i darrera afirmacions.

Distingim entre **catalitzadors homogenis** i **catalitzadors heterogenis**. Els primers es troben en la mateixa fase que els reactius (generalment en fase líquida, en dissolució) i els segons en una fase distinta (normalment es troben en fase sòlida mentre que els reactius es troben en fase líquida o gas).

Exercici 5.37. Considereu les dues reaccions que hi ha a continuació:



Indiqueu en quin cas es fa servir un catalitzador homogeni i en quin cas el catalitzador és heterogeni.

Al gràfic que hi ha a continuació a sota es mostra qualitativament com la presència d'un catalitzador rebaixa l'energia d'activació d'un procés i modifica el mecanisme de la reacció:

¹³ Els catalitzadors que obren noves vies reactives competitives o que incrementen l'energia d'activació (fent més lenta la reacció) s'anomenen *inhibidors*, però no els considerarem en aquest text.

¹⁴ Això no impedeix que es pugui anar deteriorant a mesura que es va emprant, tal com succeeix per a catalitzadors sòlids (metalls, aliatges, polímers, ...) que experimenten degradació gradual de les seves superfícies.

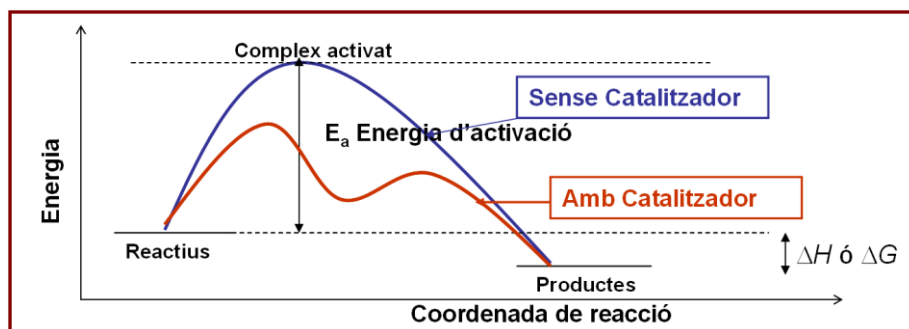


Figura 5.5. Perfils de reacció amb catalitzador i sense.

També s'ha representat en el gràfic com l'acció del catalitzador *no* modifica els paràmetres termodinàmics del procés (ΔH , ΔS , ΔG , K_{eq} ...).

Exercici 5.38. Indiqueu de quina manera s'ha representat a la figura anterior que l'ús del catalitzador

- redueix l'energia d'activació.
- modifica el mecanisme de la reacció.
- deixa inalterats els paràmetres termodinàmics del procés.

5.7.2. Catàlisi enzimàtica

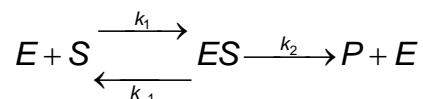
5.7.2.1. Introducció

En el context biològic i bioquímic tenen especial rellevància els **enzims**. Els enzims són compostos proteics que catalitzen reaccions químiques que de forma natural es produeixen en els sistemes biològics. Atesos els nivells d'espontaneïtat termodinàmica i les temperatures (dels éssers vius) a les quals es realitzen determinades reaccions bioquímiques, els enzims tenen un paper més que decisiu en el moment d'accelerar la velocitats d'aquests processos. Si no fos pels enzims la gran majoria de les reaccions biològiques no es podrien dur a terme amb prou velocitat. Així, moltes reaccions bioquímiques i biològiques són reaccions enzimàtiques. Per altra banda, els enzims són catalitzadors molt selectius, és a dir, que intervenen en processos específics. És per això que són determinants a l'hora de definir el *metabolisme* de les cèl·lules.

Els enzims actuen sobre els reactius, que en aquest context s'anomenen **substrats**, i es poden fer intervenir en el context de reaccions 'no naturals', en els camps de la biotecnologia, la química mèdica o en tecnologies farmacèutiques, de l'enginyeria química, etc.

5.7.2.2. Mecanisme de Michaelis-Menten

Un mecanisme senzill però molt important i que descriu prou bé moltes reaccions enzimàtiques és el de Michaelis-Menten.¹⁵ En aquest mecanisme l'enzim (E) i el substrat (S) es troben en equilibri amb el complex enzim-substrat (ES). Simultàniament, el complex ES pot originar els productes (P) alliberant de nou (recuperant) l'enzim. Aquest mecanisme es pot representar de la manera següent:



En aquesta representació, les constants k_1 , k_{-1} i k_2 són les de velocitat dels processos (pseudo)elementals indicats.

En aquest mecanisme, en augmentar la concentració de substrat S es desplacen els equilibris cap a la dreta i augmenta la velocitat de la reacció. Aquest augment, però, no és sempre lineal atès que l'enzim s'arriba a saturar perquè es troba en el medi en una quantitat prefixada i finita. A partir del moment de la saturació, la velocitat de la reacció es fa constant. Això queda reflectit a la figura següent:

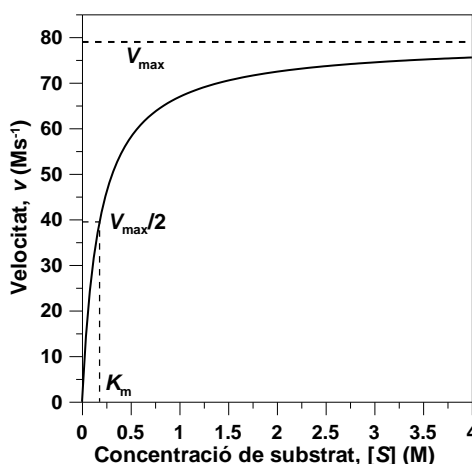


Figura 5.6. Representació gràfica de l'equació de Michaelis-Menten.

Si bé analíticament no és immediat trobar expressions exactes per a processos complexes com els catalitzats, sí que es pot recórrer a l'**aproximació de l'estat estacionari**. Aquí, aquesta aproximació accepta el fet que, la major part del temps, el sistema presenta una concentració baixa del complex enzim-substrat (ES) i que es manté gairebé constant amb el temps.¹⁶ Tal i com s'ha comentat a la secció anterior, això darrer implica dir que la seva variació temporal és gairebé nul·la. En altre paraules, és dir que la seva derivada respecta al temps és zero:

¹⁵ Leonor Michaelis i Maud Leonora Menten.

¹⁶ Això aquí és molt plausible pel fet que la concentració total d'enzim pot ser petita, i és finita. No es tracta d'un compost que es generi de nou o que vagi desapareixent, atès que és un catalitzador.

$$0 = \frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

d'aquí es dedueix que

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2}$$

Si es defineix ara la **constant de Michaelis** com

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

llavors

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m}$$

En ser la concentració total d'enzim $[E]_0$ igual a la suma de l'enzim lliure, $[E]$, i l'enzim formant el complex, $[ES]$, escrivim

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

i ara tenim que

$$[ES] = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{K_m}$$

i d'aquí aïllem

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

Per altra banda, la velocitat global de la reacció es pot definir a partir de la velocitat d'obtenció del producte final P :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

Per tant,

$$v = k_2[E]_0 \frac{[S]}{K_m + [S]}$$

Es defineix el producte $V_{\max} = k_2[E]_0$ com la velocitat màxima que pot arribar a assolir la reacció i podem escriure finalment l'**equació de Michaelis-Menten**:

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

La Figura 5.6 mostra aquesta funció velocitat v com a dependent de la concentració de substrat, $[S]$.

La **constant de Michaelis**, K_m , que es defineix també com la concentració de substrat, $[S]$, a la qual la velocitat de la reacció enzimàtica és la meitat que la màxima, V_{max} .

Exercici 5.39. A partir de l'equació de Michaelis-Menten, demostreu analíticament que quan la velocitat es fa igual a la meitat de la màxima (V_{max}) llavors la concentració de substrat coincideix amb el valor de la constant K_m . Observeu que aquest fet s'ha representat gràficament a la Figura 5.6.

El gràfic de velocitat respecte a la concentració de substrat que s'ha representat a la Figura 5.6 no és lineal. Aquesta equació es pot linealitzar i s'obté l'equació de Lineweaver-Burk:¹⁷

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}} \frac{1}{[S]}$$

Exercici 5.40. Obtingueu la relació de Lineweaver-Burk a partir de la de Michaelis-Menten.

La relació de Lineweaver-Burk permet trobar fàcilment, mitjançant una regressió lineal, els paràmetres K_m i V_{max} del sistema estudiat. El gràfic que s'obté per a un cas experimental és el de la figura següent:

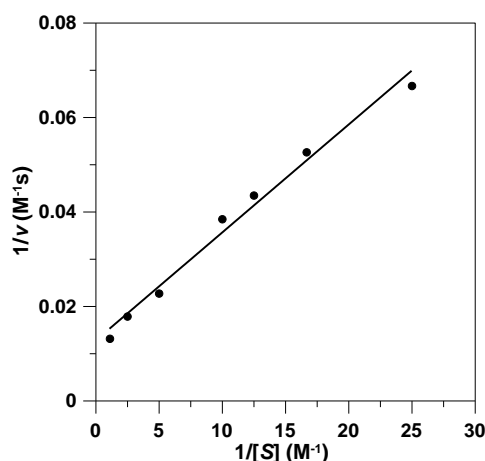


Figura 5.7. Representació gràfica de Lineweaver-Burk. Els punts són dades experimentals.

Exercici 5.41. Atesa l'equació de Lineweaver-Burk i la Figura 5.7 podem veure que per obtenir els valors experimentals de K_m i V_{max} cal fer una regressió lineal amb les dades següents:

- ☐ Cal representar les dades de v contra els valors de $[S]$.
- ☐ Cal representar els valors de $1/v$ contra els valors de $[S]$.
- ☐ Cal representar els valors de $1/v$ contra els valors de $1/[S]$.
- ☐ Cal representar els valors de $1/[S]$ contra els valors de $1/v$.
- ☐ Cal representar els valors de K_m contra els valors de v .

Després, el pendent de la recta obtinguda i l'ordenada a l'origen són, respectivament, els valors de...

- ☐ K_m/V_{max} i $1/V_{max}$
- ☐ K_m i V_{max}
- ☐ V_{max} i $1/K_m$

¹⁷ També hi ha altres linealitzacions possibles, com les de Eadie-Hofstee o Hanes-Woolf.

Resposta: Cal marcar la tercera opció a dalt i la primera a sota.

Adicionalment, extrapolant la recta obtinguda, el punt de tall amb l'eix d'abscisses ens dona també directament el valor de la constant $-1/K_m$.

Exercici 5.42. Les dades que hi ha a la taula de sota s'han obtingut per a la hidròlisi del diòxid de carboni (CO_2) catalitzada per l'anhidrasa carbònica¹⁸ en unes determinades condicions de temperatura, pressió i concentracions inicials. Calculeu, emprant l'equació de Lineweaver-Burk, la constant de Michaelis-Menten i la velocitat límit (V_{max}) per a la reacció.

[S] / M	0,04	0,06	0,08	0,10	0,20	0,40	0,90
v / Ms^{-1}	15	19	23	26	44	56	76

Resposta: Efectuant la regressió s'obté un pendent de $0,00229 \text{ s} = K_m/V_{max}$ i una ordenada a l'origen igual a $0,01267 \text{ M}^{-1} \text{ s} = 1/V_{max}$ ($R^2 = 0,99$). Amb aquestes noves dades es determinen els valors numèrics de $V_{max} = 78,95 \text{ M s}^{-1}$ i $K_m = 0,18 \text{ M}$. El gràfic de Michaelis-Menten i la línia i els punts representats al gràfic de Lineweaver-Burk (Figura 5.7) es corresponen amb les dades d'aquest exercici.

Actualment hi ha programes informàtics que permeten obtenir els valors de K_m i V_{max} de manera molt fiable, emprant regressions no lineals.

¹⁸ La seva funció principal en animals és catalitzar la conversió del diòxid de carboni i el bicarbonat per tal de mantenir l'equilibri àcid-base a la sang. També intervé en el mecanisme de transport del CO_2 cap a fora dels teixits.

APÈNDIX

Què cal saber?

- Que la termodinàmica estudia aspectes diferents de la cinètica química i quins són aquests aspectes.
- Quin és el concepte de velocitat de reacció, tant mitjana com instantània.
- Què és una reacció invertible o no invertible.
- Quin és el concepte de mecanisme d'una reacció.
- Què és un procés elemental.
- Què és una equació de velocitat.
- Què són la constant de velocitat, els ordres de reacció i la molecularitat.
- En què consisteixen els mètodes de les velocitats inicials i d'integració.
- Què són les reaccions d'ordre 0, 1 o 2.
- Quin és el concepte de temps de vida mitjana, especialment per al cas de les reaccions de primer ordre.
- Quins són els dos models teòrics de la cinètica química.
- Quin és el concepte d'energia d'activació.
- Què és l'equació d'Arrhenius i per què serveix.
- Quin és el concepte general de catàlisi i catalitzador.
- Què és catàlisi homogènia i heterogènia.
- Què és un catalitzador enzimàtic.
- Les característiques pròpies del mecanisme de Michaelis-Menten.
- Entendre el significat de l'aproximació de l'estat estacionari.
- Comprendre la deducció de l'equació de Michaelis-Menten.

Què cal saber fer?

- Efectuar el càlcul de la velocitat d'una reacció ja sigui en un interval de temps (increments, velocitat mitjana) o instantània (expressió diferencial).
- Ponderar adequadament pels coeficients estequiomètrics i obtenir una expressió única de la velocitat d'una reacció.
- Saber fer les representacions gràfiques relacionades i saber-les interpretar.
- Saber plantejar equacions de velocitat.
- Saber calcular constants de velocitat i ordres de reacció a partir de dades experimentals, ja sigui emprant el mètode de les velocitats inicial o el d'integració.
- Manipular bé les unitats de les constants de velocitat, en funció de l'ordre total de la reacció.
- Fer el tractament i les representacions gràfiques associades a processos elementals d'ordre 0, 1 o 2.
- En el context dels mètodes d'integració, saber efectuar les regressions lineals escaients per tal de determinar els valors de la constant de velocitat i els ordres de reacció.
- Saber resoldre problemes relacionats amb el concepte de vida mitjana, especialment en el cas de les reaccions químiques de primer ordre i els processos de desintegració radioactiva.
- Saber calcular constants de velocitat a diferents temperatures d'acord amb les relacions d'Arrhenius (equació explícita o integrada).

- Saber distingir entre processos que van per una via directa o bé catalitzada (diagrames de perfil de reacció).
- Saber plantejar les equacions cinètiques sota l'aproximació de l'estat estacionari.
- Saber resoldre problemes estàndard relacionats amb el mecanisme de Michaelis-Menten. Realitzar la regressió lineal amb el mètode de Lineweaver-Burk. Calcular els paràmetres V_{max} i K_m .

Paraules clau

- velocitat d'una reacció química
- velocitat instantània de reacció
- reacció invertible
- reacció no invertible
- procés elemental
- mecanisme de reacció
- equació de velocitat
 - ordre de reacció
 - constant de velocitat
- molecularitat d'un procés elemental
- mètode de les velocitats inicials
- mètode d'integració
 - reacció d'ordre zero
 - reacció de primer ordre
 - reacció de segon ordre
- temps de vida mitjana
- models teòrics de la cinètica química
 - teoria de les col·lisions
 - teoria de l'estat de transició (TET)
 - complex activat
- equació d'Arrhenius
 - factor preexponencial
 - energia d'activació
 - equació d'Arrhenius integrada
- catalitzador
 - catalitzadors homogenis
 - catalitzadors heterogenis
- enzim
- catàlisi enzimàtica
- estat estacionari
- mecanisme de Michaelis-Menten
 - substrat
 - complex enzim-substrat
 - constant de Michaelis, K_m
 - velocitat màxima, V_{max}
 - equació de Lineweaver-Burk

Lectures recomanades

Llibres de text

- Atkins, P. W. *General Chemistry*. Scientific American Books, 1989. La cinètica química es tracta en el capítol 12. Considera els processos elementals i també alguns mecanismes. També presenta els processos en cadena. Posa exemples de diversos problemes, com els de l'equació d'Arrhenius. Dóna més detalls de la teoria de col·lisions. Al final explica el tema de la catàlisi i deixa només un petit apartat dedicat als enzims, però no entra en detall en el concepte de la catàlisi enzimàtica.
- Atkins, P.; Jones, L. *Principios de Química*. Editorial Médica Panamericana, 2006. La cinètica es tracta en el capítol 13. Aquest text segueix un esquema general força similar al d'aquest manual. Tracta amb més detall els mecanismes de reacció i les reaccions en cadena. Després de l'equació d'Arrhenius també dóna més detalls sobre la teoria de col·lisions i la teoria del complex activat. A l'apartat de catàlisi fa una dissertació sobre la capa d'ozó de la Terra. En aquest llibre sí que es parla i estén conceptes sobre enzims, catàlisi enzimàtica i el mecanisme de Michaelis-Menten.
- Laidler, K. J. *Cinética de reacciones*. Editorial Alhambra, 1971. Aquest llibre és un clàssic sobre cinètica química. És un llibre de petit format. Hi ha versions en anglès, com la tercera de l'any 1987: *Chemical kinetics*, Harper Collins Publishers, Nova York.

Articles, altres llibres...

Cinètica formal

Nonlinear Fitting to First-Order Kinetic Equations

Ian J. McNaught

Journal of Chemical Education, 76(10) (octubre 1999) 1457

Old Rule of Thumb and the Arrhenius Equation

Ilya A. Leenson

Journal of Chemical Education, 76(10) (octubre 1999) 1459-1460

A New Look at Reaction Rates

Tomislav Cvitas

Journal of Chemical Education, 76(11) (novembre 1999) 1574-1577

Spreadsheet Investigation of First-Order Kinetics

Glenn V. Lo

Journal of Chemical Education, 77(4) (abril 2000) 532-533

A Unified Equation for Chemical Kinetics

Xinyi Tan, Siegfried Lindenbaum i Noel Meltzer

Journal of Chemical Education, 71(7) (juliol 1994) 566-567

Using Scientific Calculators in Teaching Half-Life

David Olney

Journal of Chemical Education, 63(10) (octubre 1986) 849-850

Why the Arrhenius Equation Is Always in the "Exponentially Increasing" Region in Chemical Kinetic Studies

Harvey F. Carroll

Journal of Chemical Education, 75(9) (setembre 1998) 1186-1187

Rate Laws for Elementary Chemical Reactions

R. S. Perkins

Journal of Chemical Education, 51(4) (abril 1974) 254

Radioactivity in the Classroom

Enrique A. Hughes i Anita Zalts

Journal of Chemical Education, 77(5) (maig 2000) 613-614

A Simple Method for Analyzing First-Order Kinetics

B. Borderie, D. Lavabre, G. Levy i J. C. Micheau

Journal of Chemical Education, 67(6) (setembre 1990) 459-460

Catàlisi enzimàtica

K_m as an Apparent Dissociation Constant

J. A. Cohlberg

Journal of Chemical Education, 56(8) (agost 1979) 512-514

Simplified Treatment of Two-Substrate Enzyme Kinetics

A. G. Splittgerber

Journal of Chemical Education, 60(8) (agost 1983) 651-655

Four Convenient Methods for the Determination of Enzyme Inhibitor Constants

J. A. Hurlbut, C. V. Bishop, P. C. Brittain i C. W. Preheim

Journal of Chemical Education, 52 (febrer 1975) 100

Analysis of Receptor-Ligand Interactions

Alan D. Attie i Ronald T. Rainess

Journal of Chemical Education, 72(2) (febrer 1995) 119-124

Lecture Demonstrations in Kinetics Relevant to the Biology Student

Dennis M. Pederson

Journal of Chemical Education, 51(4) (abril 1974) 268

On the Meaning of K_m and V/K in Enzyme Kinetics

Dester B. Northrop

Journal of Chemical Education, 75(9) (setembre 1998) 1153-1157

Understanding Enzyme Inhibition

Raymond S. Ochs

Journal of Chemical Education, 77(11) (setembre 2000) 1453-1456