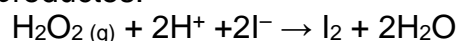


## **BLOC 5. Cinètica química**

### **5.1. Velocitat de Reacció**

**5.1.1.** Per la reacció següent, escriu la velocitat de reacció en funció de cada un dels reactius i productes.



### **5.2. Mesures experimentals de la velocitat de reacció**

**5.2.1.** En una reacció del tipus:



la concentració inicial de reactiu A és de 0.2643 M, i al cap de 35 minuts més tard aquesta és de 0.1832 M. Calcula la velocitat inicial de reacció, expressada en (a)  $\text{M s}^{-1}$  i (b)  $\text{M min}^{-1}$ .

### **5.3. Equació de velocitat. Ordre de reacció**

**5.3.1.** Per a la reacció  $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + 3\text{D}$ , es troba que el reactiu A reacciona amb una velocitat de  $6.2 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ .

- (a) Quant val la velocitat de reacció?
- (b) A partir de les unitats de la  $k$  ( $\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), pots justificar de quin ordre es tracta?
- (c) Quina és la velocitat de desaparició de B?
- (d) Quina és la velocitat d'aparició de C?
- (e) Quina és la velocitat d'aparició de D?

**5.3.2.** La reacció  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  és de segon ordre respecte a A i d'ordre zero respecte a B. El valor de la  $k$  és  $0.0103 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Quant val la velocitat de la reacció quan  $[\text{A}] = 0.116 \text{ M}$  i  $[\text{B}] = 3.83 \text{ M}$ ?

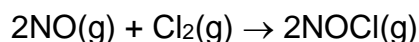
### **5.4. Determinació de l'ordre de reacció**

**5.4.1.** Per a la reacció  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  s'han realitzat els següents experiments:

Experiment	$[\text{A}]_0$ (M)	$[\text{B}]_0$ (M)	Velocitat Inicial ( $\text{M s}^{-1}$ )
1	0.185	0.133	$3.35 \cdot 10^{-4}$
2	0.185	0.266	$1.35 \cdot 10^{-3}$
3	0.370	0.133	$6.75 \cdot 10^{-4}$
4	0.370	0.266	$2.70 \cdot 10^{-3}$

- (a) Quin és l'ordre de reacció respecte A i respecte B?
- (b) Quin és l'ordre de reacció total?
- (c) Quant val la constant de velocitat?

**5.4.2.** En tres experiments diferents es varen obtenir les següents velocitats per a la reacció:



Experiment	[NO] <sub>0</sub> (M)	[Cl <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (M)	Velocitat inicial (M s <sup>-1</sup> )
1	0.0125	0.255	2.27·10 <sup>-5</sup>
2	0.0125	0.510	4.55·10 <sup>-5</sup>
4	0.0250	0.255	9.08·10 <sup>-5</sup>

Escriu l'equació de la velocitat, amb els ordres i constant correctes.

**5.4.3.** Per a la reacció  $A \rightarrow \text{Productes}$ , s'han obtingut els següents resultats:

t (s)	[A] (M)
0	0.600
100	0.497
200	0.413
300	0.344
400	0.285
600	0.198
1000	0.094

- Comproveu que es tracta d'una reacció de primer ordre
- Calculeu la constant de velocitat
- Quant valdrà [A] quan hagin passat 750 s?

**5.4.4.** L'àcid acetilacètic,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ , és un reactiu utilitzat en síntesi orgànica, i que es descompon en dissolució àcida, obtenint-se acetona i  $\text{CO}_2\text{(g)}$ .



Aquesta reacció és de primer ordre, i té una vida mitja de 144 minuts.

- Calculeu la constant de velocitat
- Quant de temps és necessari per a què es descompongui el 35% d'una mostra d'àcid? ( $[A]=0.65[A]_0$ )

**5.4.5.** El temps de semivida de l'isòtop radioactiu fòsfor-32 és de 14.3 dies. Quant temps necessita la mostra de fòsfor-32 per tal de perdre el 99 per cent de la seva radioactivitat?

**5.4.6.** La proporció natural, en % molar, de carboni-14 en els éssers vius és  $1.10 \cdot 10^{-13}$  i se suposa que ha romàs constant durant els darrers 10000 anys. En una excavació arqueològica hom ha trobat les cendres d'un foc. Les proves radioquímiques de les cendres han determinat que el percentatge molar de  $^{14}\text{C}$  és  $9.87 \cdot 10^{-14}$ . Determineu l'edat de les cendres si el temps de semivida de l'isòtop de carboni-14 és de 5700 anys

**5.4.7.** Per a la reacció  $A \rightarrow \text{Productes}$ , s'han obtingut els següents resultats:

t (s)	[A] (M)
0	0.715
22	0.605
74	0.345
132	0.055

- Determineu l'ordre de reacció
- Escriviu l'equació de velocitat de la reacció
- Calculeu el temps de semireacció (o temps de vida mitjana).

**5.4.8.** Per a la reacció de desproporció de l'àcid *p*-toluensulfínic:



S'han obtingut els següents resultats:

t (min)	[ArSO <sub>2</sub> H] (M)
0	0.1000
15	0.0863
30	0.0752
45	0.0640
60	0.0568
120	0.0387
180	0.0297
300	0.0196

- Calculeu l'ordre de reacció
- Calculeu la constant de velocitat
- Per quin temps  $[\text{ArSO}_2\text{H}] = 0.0500 \text{ M}$ ? Quin nom té aquest temps?

## 5.5. Dependència de la velocitat amb la temperatura

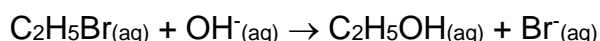
**5.5.1.** Se sap que la reacció de primer ordre  $A \rightarrow \text{Productes}$  té una vida mitja de 46.2 min a 25 °C i 2.6 min a 102 °C.

- Calculeu l'energia d'activació
- A quina temperatura la vida mitja serà de 10.0 minuts?

**5.5.2.** A temperatura ambient (20 °C) la meitat de la llet es torna àcida en 64 hores, aproximadament. En la nevera (a 3 °C) la llet es pot guardar tres vegades més. Suposem que es tracta d'una reacció de primer ordre.

- (a) Calculeu de forma aproximada l'energia d'activació corresponent a la reacció que fa tornar agra la llet
- (b) Quant de temps tardarà la meitat de la llet a fer-se malbé si ens trobem a 40°C?

**5.5.3.** A temperatures moderades, la reacció del bromur d'etil amb els ions hidroxil en medi aquós segueix una cinètica de segon ordre. La reacció és:



i s'han mesurat les constants de velocitat cinètiques a diferents temperatures, tal i com es mostra a la taula següent:

$T / ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45	50
$k / 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	8.8	16	28	50	85	140

A partir d'aquestes dades calculeu quina és l'energia d'activació de la reacció de dalt així com també el valor numèric del factor pre-exponencial d'Arrhenius, A.

## 5.6. Models teòrics de la cinètica química. Mecanismes

**5.6.1.** Per la reacció  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$  l'energia d'activació i l'energia de Gibbs de reacció són respectivament 251 kJ/mol i -375 kJ/mol.

- (a) Calculeu l'energia de Gibbs de reacció de la reacció inversa.
- (b) Calculeu l'energia d'activació de la reacció inversa.
- (c) Dibuixeu de manera esquemàtica el perfil de l'energia de Gibbs de la reacció incloent en el dibuix el reactius, complexa activat i els productes.
- (d) Quina reacció és més ràpida, la reacció directa o la reacció inversa? Justifiqueu la vostra resposta.

**5.6.2.** Per a una reacció en fase gasosa que segueix el mecanisme:



- (a) Escriviu l'equació de la reacció global.
- (b) Escriviu totes les equacions diferencials de velocitat de totes les espècies.
- (c) Quan es pot aplicar l'aproximació de l'estat estacionari?
- (d) Determineu la velocitat del procés global (i.e. velocitat de formació de D)
- (e) Justifiqueu perquè, a concentracions molt altes de C, aquesta reacció segueix aproximadament una cinètica de primer ordre, mentre que a

pressions molt baixes, segueix aproximadament una cinètica de segon ordre.

### 5.7. Catàlisi enzimàtica

**5.7.1.** Una reacció pot seguir els dos possibles mecanismes següents, un mecanisme correspon a la reacció no catalitzada, i l'altre a la reacció catalitzada:

Mecanisme 1:  $A + C \rightarrow D$  ;  $D \rightarrow B + C$

Mecanisme 2:  $A \rightarrow B$

- (a) Quin dels dos mecanismes correspon a la reacció catalitzada? Quina substància actua com a catalitzador? Justifiqueu les vostres respostes. Justifiqueu les vostres respostes
- (b) Dibuixeu de manera aproximada la forma del perfil de l'energia de Gibbs dels dos mecanismes.

**5.7.2.** Les dades que s'adjunten a sota s'han obtingut per a la hidròlisi del diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ) catalitzada per l'anhidrasa carbònica. Calculeu, emprant l'equació de Lineweaver-Burk, la constant de Michaelis-Menten i la velocitat límit ( $V_{\text{max}}$ ) per a la reacció.

[S] / M	0.04	0.06	0.08	0.10	0.20	0.40	0.90
v / Ms <sup>-1</sup>	15	19	23	26	44	56	76