

FOTOSÍNTESI ARTIFICIAL i nous catalitzadors

És una de les esperances principals de la Humanitat. S'hi utilitza nanotecnologia per captar llum, transportar e^- , trencar la molècula d' H_2O i capturar el CO_2 a fi de generar combustibles, hidrogen o compostos orgànics primaris com metà, metanol i metanal. S'hi esdevenen dues reaccions simultànies que cal realitzar:

A) Una és la ruptura de l' H_2O per donar O_2 i H^+ i posteriorment H_2

B) L'altra és la reducció del CO_2 a CH_4 i CH_3OH .

Cal l'ús de semiconductors i llum, en l'anomenada fotocàlisi heterogènia. Ací el semiconductor s'anomena fotocatalitzador. L'activació dels fotocatalitzadors es fa mitjançant UV i VIS. El fotocatalitzador té dues bandes energètiques: BV (banda de valència) i BC (banda de conducció).

Els e^- de la banda de valència BV absorbeixen llum i es promouen a la BC. Per aconseguir això cal superar la EBP o energia de banda prohibida. Aquesta EBP determina quina longitud d'ona de llum pot absorbir el semiconductor o fotocatalitzador. Quan els e^- són excitats de la BV i salten a la BC deixen espais buits que es comporten com una càrrega positiva, h^+ . Així doncs, llum a una λ determinada produeix e^- i h^+ alhora, els e^- per reduir i h^+ per oxidar. Un fotocatalitzador que s'està estudiant ara és el TiO_2 . Però n'hi han d'altres. Els e^- excitats poden fer moltes reaccions, entre altres, la de recombinar-se altra vegada amb els buits h^+ i desactivant-se i desprenent l'energia anteriorment absorbida. Això és la recombinació de càrregues, i cal evitar-la absolutament, ja que provoca la baixa eficiència del fotocatalitzador. Tenim doncs quatre fases:

1- Absorció de la llum

2- Separació de càrregues

3- Migració de càrregues a la superfície

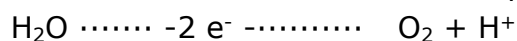
4- Recombinació de càrregues

La llum ha de ser VIS o I proper.

Estudiarem per separat: $H_2O \cdots \cdots H_2 + O_2$ i $CO_2 \cdots \cdots CH_4$ CH_3OH

Ruptura de l' H_2O per produir H_2

El trencament de l' H_2O s'esdevé en dos passos:



que exigeix un potencial redox de -2,3 eV.

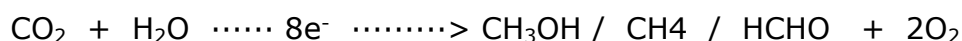
Això implica l'ús de semiconductors amb EBP > 1,23V (que és el valor de la suma de potencials elèctrics de les dues semireaccions anteriors). Hi han altres limitacions i requeriments. Per exemple, que BV i BC estiguin en el rang de λ per dur a terme la reacció.

Malauradament el TiO_2 pateix d'una alta recombinació d' e^- , i la seva gran EBP (3,2 eV) li exigeix treballar només amb llum UV (més energètica), no pot en VIS. És un inconvenient, car a la Terra només hi arriba un 4% d'UV solar (de VIS n'arriba un 43%). S'han estudiat altres semiconductors com $\text{TiO}_2 / \text{WO}_3$ i del tipus $\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_z$, on M són Na, K; i els N són Ta, Nb, Sr, La, In.

Les quantitats obtingudes d' H_2 són petites. Per millorar rendiment cal afegir-hi un agent de sacrifici, tipus molècula orgànica o sals minerals inorgàniques. Aquests agents rebleixen els buits h^+ generats evitant la recombinació dels e^- i augmentar la formació de H_2 . També s'hi empenen alcohols, aldehids, hexoses, $\text{S}_2^-/\text{SO}_3^{2-}$, Fe^{3+} , Ce^{4+} , I^{3-} .

Reducció del CO_2 per generar hidrocarburs

Realitzar la reacció



és força més complexa que trencar l' H_2O , degut als 8 e^- necessaris. Les dificultats són termodinàmiques i cinètiques:

- **Termodinàmiques** ja que hi cal una EBP mínima de -1,33 eV per realitzar alhora la reducció del CO_2 i l'oxidació de l' H_2O . La fotoreducció del CO_2 cal fer-la generant parells d' e^- -buit tot absorbint fotons d'energia igual o superior que la EBP del fotocatalitzador.
- **Cinètiques** atès que la recombinació dels e^- -buit és moltíssim més ràpida que el transport d' e^- . Cal inhibir, com sigui, la recombinació dels e^- -buit. La cinètica d'aquesta reacció depèn també de la intensitat de la llum, de la fracció absorbida de la llum, de la superfície específica,... del fotocatalitzador. Cal doncs un fotocatalitzador de gran EBP. Es treballa amb semiconductors òxids metàl·lics amb configuració electrònica d^0 com els Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , i òxids amb configuració d^{10} com In^{3+} , Ga^{3+} .

S'està fent recerca per poder treballar en la zona VIS mitjançant dopatges del semiconductor.

Per augmentar la superfície específica dels fotocatalitzadors s'està modificant l'arquitectura d'aquests, tot bastint nanotubs de TiO_2 dopats amb N i emprant Pt, Cu i Au com co-catalitzador per poder reduir el CO_2 amb vapor d'aigua. S'han aconseguit rendiments petits però amb una conversió ràpida del CO_2 . S'està treballant molt en aquest procés. Globalment, fins ara la conversió $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en CH_4 i CH_3OH és petita, del $\approx 1\%$, i amb baixa velocitat de reacció. A tot plegat cal tenir-hi present la reacció competitiva a la reducció del CO_2 , la reducció del H^+ a H_2 i emmagatzemar aquest. Tot plegat, de moment un problema encara no resolt. La fotosíntesi artificial s'aconseguirà però no pas a curt termini.

La cinètica cerca la transformació del metà en C i H₂

Aquest és un repte gros en el que s'hi està fent recerca. La transformació ha de ser senzilla i econòmica. S'eliminarà el metà, gas d'efecte hivernacle, i es generarà un combustible no nociu com l'H₂.

Enzims sintètics

Dissenyats per l'home basant-se en models dels naturals i que permeten treballar en condicions de temperatura, acidesa-alcalinitat, salinitat,... força allunyades de les habituals dels enzims tradicionals.

Així tenim com exemple, els nous enzims de disseny per a detergència. Aquests degraden les taques de sang, xocolata, vi, greixos i colorants en medis adversos, salins i/o alcalins, afegits a detergents molt forts. Un fet no assolible amb els enzims naturals tradicionals. Altres enzims treballen en bioeconomia, en el desenvolupament de nous polímers de característiques especials, o bé, per exemple, aprofitant la lignina dels arbres per elaborar nous productes. La recerca industrial es dirigeix també vers nous catalitzadors barats que treballin sobre superfícies (catàlisi heterogènia o entre diverses fases) i estalviïn l'ús dels actuals a base de metalls poc abundants i molt cars.

Activitats

1. L'equació de velocitat per a la reacció d'oxidació del monòxid de nitrogen, NO, amb l'oxigen:



- a) Escriu l'expressió de la seva velocitat a 523 K si en aquesta T la constant val $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$

$$v = 6,5 \cdot 10^{-3} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

- b) De quin ordre és aquesta reacció?

Reacció de tercer ordre.

2. La velocitat d'una reacció de primer ordre es pot expressar així: $v = k[A]$. Si es coneix la concentració inicial $[A]_0$ i es vol conèixer la concentració $[A]_t$ al cap d'un cert temps t , com t'ho faries per calcular la constant de la reacció k si poguessis calcular les $[A]$ en el decurs del temps t ?

Nota: llegeix el lateral *Més dades*.

Ho trobaria experimentant dues o tres $[A_t]$ a dos o tres temps diferents. Dibuixaria eixos coordenats: ordenades $\ln [A_t]$ i abscisses el temps t (minuts, hores). La representació de les dades em donaria la recta $\ln[A_t] = \ln [A_0] - k \cdot t$, on el pendent de la qual és k .

3. Basant-te en l'equació d'Arrhenius de l'apartat 3.2, i la figura 2.14, fes el càlcul de l'energia d'activació d'una reacció que a 550 K té una constant de velocitat de $k_{550} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ i que a 600 K és de $k_{600} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Apliquem l'expressió matemàtica que hem obtingut en l'activitat anterior:

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln 10^{-4} - \ln 2 \cdot 10^{-3} = \frac{E_a}{8,314 \cdot 600} - \frac{E_a}{8,314 \cdot 550} - 2,5 = \frac{E_a}{4,157 \cdot 10^3} - \frac{E_a}{4,572 \cdot 10^3}$$

$$E_a = 164,3124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Se t'acut un sistema senzill i ràpid d'aturar un procés de degradació enzimàtica d'una suspensió aquosa de farina de blat de moro, blat o patata?

Si s'hi afegeix una mica de sulfat de zinc dissolt o dispersat en aigua, la reacció enzimàtica s'atura en sec. També s'hi poden afegir sals d'altres metalls barats i no nocius.

Aquest és el procediment per obtenir midó com a lligant d'aprests per a paper i cartronet. Aquest midó s'aplica en la premsa encoladora o *size press*.

5. Actualment els detergents de molt bona qualitat per rentar roba aconseguixen eliminar taques difícils de sang, xocolata, colorants de fruita, greixos bruts, etc., cosa que antigament no era pas possible. Quins ingredients «màgics» llevataques contenen aquests detergents moderns?

Aquells detergents de bona qualitat i concretament els especials llevataques contenen una varietat d'enzims que poden actuar en condicions gens favorables notablement alcalines, calentes i salines sobre greixos, proteïnes i complexos productes orgànics. S'està fent recerca en biotecnologia de noves proteases, lipases i amilases. I altres enzims que puguin actuar com a llevataques, descomposant l'estructura química d'aquells compostos que embruten.

6. Com podries netejar amb substàncies proteïques els llocs d'accés difícil d'estris de laboratori fortament contaminats i bruts?

Podem introduir l'estri brut en una solució aquosa d'àcid clorhídric i pepsina i deixar-hi uns quants dies. La pepsina en medi àcid fort degrada totes les proteïnes. La pepsina és l'enzim natural que tenim a l'estómac. Si l'estri no resisteix el medi àcid, podem provar-ho amb altres enzims com la tripsina o la quimotripsina.

Per netejar els pH-metres s'utilitza pepsina en solució diluïda d'àcid clorhídric.

Activitats finals

1. En una reacció d'ordre zero, raona com evoluciona la velocitat de reacció en el decurs del temps, i si depèn de la concentració dels reactius.

Ordre zero: $v = k$, la velocitat no depèn de la concentració i és constant amb el temps.

2. Una reacció:



segueix a una temperatura T l'equació de velocitat $\log v = 3 + 1,5 \log [A]$.

Respon i raona:

a) Quin és el seu ordre de reacció? I la seva constant de velocitat?

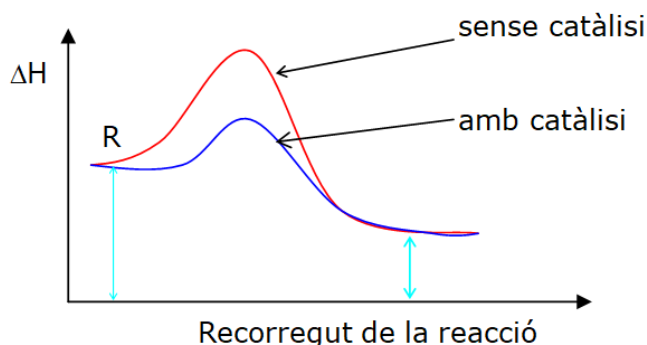
Una reacció segueix una equació cinètica del tipus $v = k [A]^n$ on, si en fem logaritmes, tenim: $\log v = \log k + n \log [A]$

que, si la comparem amb $\log v = 3 + 1,5 \log [A]$, ens dona que:

$$\log k = 3, \text{ és a dir, } k = 1000 \text{ i que } n = 1,5$$

Per tant, l'expressió de la velocitat d'aquella reacció és $v = 1000 [A]^{1,5}$

b) Dibuixa el perfil del recorregut de la reacció respecte a l'entalpia, en els casos que la reacció fos i no fos catalitzada.



c) És possible que l'ordre de reacció fos fraccionari? Per què?

L'ordre fraccionari de la reacció es deu al fet que hi ha diversos mecanismes que competeixen entre ells.

d) Si disminuïm la T de la reacció, com afectarà a la velocitat? Tingues-hi en compte la variació de k amb T i el valor de $\Delta H < 0$.

La reacció és exotèrmica, ja que $\Delta H_{\text{productes}} - \Delta H_{\text{reactius}} < 0$ o bé $\Delta H_p - \Delta H_{R0} < 0$. Si s'abaixés la temperatura, la cinètica seria menor, d'acord amb l'equació d'Arrhenius i, per tant, la velocitat hauria de minvar. Tanmateix, com que la reacció és exotèrmica, en refrigerar-la, l'equilibri es desplaçaria vers la dreta, cosa que afavoreix la producció de productes. Per tant, s'esdevenen dos efectes contraris entre si. S'hauria d'avaluar quin predominaria.

3. Hi pot haver reaccions amb energies d'activació, E_a , negatives? Raona la resposta.

Tal com hem explicat en la teoria cinètica, és del tot impossible que l'energia d'activació E_a sigui negativa. Altrament, en col·locar els reactius en contacte, aquestes reaccions es produirien sempre espontàniament i sense activar-les. Sabem que totes les reaccions, fins i tot les espontànies, amb $\Delta G < 0$, necessiten una E_a positiva. Recordeu el cas de l'obtenció d'aigua a partir de l'hidrogen i l'oxigen gasosos.

4. Quines unitats té la constant de velocitat per a les reaccions d'ordre 0? I per a les d'ordre 2 o les d'ordre 3?

Per a les reaccions d'ordre 0: $\text{mol}/(\text{L} \times \text{s})$

Per a les reaccions d'ordre 2: $\text{L}/(\text{mol} \times \text{s})$

Per a les reaccions d'ordre 3: $\text{L}^2/(\text{mol}^2 \times \text{s})$

5. En una reacció determinada, quan es duplica la concentració inicial d'un reactiu també es duplica la velocitat inicial de la reacció.

a) De quin ordre és la reacció respecte a aquest reactiu?

b) Si la velocitat augmentés vuit vegades, de quin ordre seria la reacció?

Si quan es duplica la concentració inicial d'un reactiu també es duplica la velocitat de la reacció, aleshores:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \text{ passa a } 2v = k [2 A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma$$

Això només succeeix quan $\alpha = 1$, és a dir, quan la reacció és de primer ordre respecte del reactiu A.

Si la velocitat augmenta vuit vegades, llavors:

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \text{ passa a } 8v = k [2 A]^\alpha [B]^\beta$$

Això només succeeix quan $\alpha = 3$. En aquest segon cas, β hauria de valer 0, ja que l'ordre total d'una reacció no pot ser superior a 3.

6. La sacarosa (el sucre habitual a les cuines) es pot degradar en sucres primaris mitjançant l'enzim invertasa, o bé mitjançant àcids. A temperatura constant, degradem una solució de sacarosa que té una concentració inicial de 0,15 M amb els enzims adients. Al cap de 10 hores, la concentració s'ha reduït a 0,075 M i, al cap de 20 hores, a 0,037 M.

Calcula l'ordre de la reacció i el valor de la constant de velocitat a la temperatura de l'assaig.

L'expressió general de la velocitat d'aquesta reacció és:

$$v = k [\text{sacarosa}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta$$

Com que hi ha una quantitat desproporcionada d'aigua respecte de la quantitat de sacarosa, podem considerar que la concentració d'aigua roman constant durant el procés. Per tant, podem escriure:

$$v = k [\text{sacarosa}]^\alpha$$

Observem que, quan es duplica el temps, la concentració es redueix a la meitat:

Temps (h)	0	10	20
Concentració (mol·L ⁻¹)	0,15	0,0 5	0,03

Això només succeeix si $\alpha = 1$. És una reacció de primer ordre (en realitat, és de pseudoprimer ordre).

L'equació que relaciona la variació de la concentració amb el temps en les reaccions de primer ordre és:

$$\ln \frac{\text{sacarosa}_{\text{inicial}}}{\text{sacarosa}_{\text{final}}} = k \cdot t$$

$$\ln \frac{0,15}{0,0 5} = k \cdot 10 \cdot 3 600 \text{ s}$$

$$\ln 2 = k \cdot 36 000 \text{ s}$$

$$k = 1, \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- 7. Tenim dues reaccions: A i B. L'energia d'activació de A és molt superior a la de B; és a dir, $E_a^A \gg E_a^B$. En augmentar la temperatura del sistema, com et sembla que evolucionaran les velocitats de les dues reaccions?**

Repasa l'apartat 3 d'aquesta unitat.

E_a^B és molt menor que E_a^A i $T_1 < T_2$. En augmentar la temperatura, el percentatge de molècules amb energia major que E_a^B creix molt més ràpidament que el percentatge de molècules amb energia major que E_a^A . Per tant, en augmentar la temperatura, la velocitat de la reacció B creix més ràpidament que la velocitat de la reacció A.

- 8. Una reacció $A + B \rightarrow P$ ha donat, a una temperatura T , els valors següents de velocitat en funció de les concentracions de A i B:**

	[A] ₀ (mol/L)	[B] ₀ (mol/L)	Velocitat de formació P (mol/(L·s))
Assaig 1	0,2	0,1	$5 \cdot 10^{-6}$
Assaig 2	0,3	0,1	$7,5 \cdot 10^{-6}$
Assaig 3	0,4	0,2	$4 \cdot 10^{-5}$

Taula 2.5.

Raona l'expressió de la llei de velocitat a la temperatura T .

En l'assaig 1 i l'assaig 2, la concentració de B roman constant.

Quan la concentració de A augmenta un 50 %, la velocitat també creix un 50 %:

	[A] ₀ (mol/L)	Velocitat de formació v (mol/(L·s))
assaig 1	0,2	$,5 \cdot 10^{-6}$
assaig 2	0,3	$,5 \cdot 10^{-6}$

Per tant, l'ordre de reacció respecte de l'espècie A és 1.

En l'assaig 1 i l'assaig 3, dupliquem la concentració de A i de B. L'augment de velocitat de la reacció és de vuit vegades:

$$\frac{4 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-6}} =$$

L'expressió general de la velocitat d'aquesta reacció és:

$$v = k [A] [B]^{\beta}$$

Hem d'esbrinar el valor de β . Substituïm dades dels assaigs 1 i 3 en l'expressió general de la velocitat:

$$\begin{cases} 5 \times 10^{-6} = k(0,2)(0,1)^{\beta} \\ 4 \times 10^{-5} = k(0,4)(0,2)^{\beta} \end{cases}$$

Dividim la segona equació entre la primera i obtenim:

$$\begin{aligned} \frac{4 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-6}} &= \frac{0,4}{0,2} \cdot \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^{\beta} \\ 8 &= 2 \times 2^{\beta} \\ \beta &= 2 \end{aligned}$$

L'expressió general de la velocitat és:

$$v = k [A] [B]^2$$

A partir d'aquesta equació, i substituint en qualsevol dels tres assaigs, obtenim: $5 \times 10^{-6} = k \times 0,2 \times 0,1^2$

$$5 \times 10^{-6} = k \times 0,2 \times 0,01$$

$$k = \frac{5 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Per tant, l'expressió completa de la velocitat és:

$$v = 2,5 \times 10^{-3} [A] [B]^2$$

9. Una reacció del tipus:



ha donat els valors següents de velocitat en funció de la concentració:

Concentració en mol/L	Velocitat en mol/(L·s)
1,0	1,7
0,8	1,09
0,6	0,61
0,5	0,42
0,4	0,27
0,3	0,15
0,2	0,07
0,1	0,02

Taula 2.6.

a) Saps dir de quin ordre és aquesta reacció?

Quan la concentració passa d'1,0 a 0,8, la velocitat es redueix d'1,7 a 1,09 mol/(L·s):

$$v = k [A]^{\alpha}$$

$$\begin{cases} 1,7 = k \times 1^{\alpha} \\ 1,09 = k \times 0,8^{\alpha} \end{cases}$$

Dividim membre a membre i operem amb logaritmes:

$$\frac{1,7}{1,0} = \left(\frac{1}{0,8} \right)^{\alpha}$$

$$1,7 = 1,25^{\alpha}$$

Per tant, $\alpha = 2$.

Quan la concentració passa de 0,8 a 0,6, la velocitat es redueix d'1,09 a 0,61.

Anàlogament:

$$\begin{cases} 1,09 = k \times 0,8^{\alpha} \\ 0,61 = k \times 0,6^{\alpha} \end{cases}$$

Dividim membre a membre i operem amb logaritmes:

$$\frac{1,09}{0,61} = \left(\frac{0,8}{0,6} \right)^{\alpha}$$

$$1,79 = 1,33^{\alpha}$$

$$\log 1,79 = \alpha \log 1,33$$

$$\alpha = \frac{\log 1,79}{\log 1,33} = 2$$

I també obtenim $\alpha = 2$.

Podem repetir el mateix procediment amb la resta de velocitats i concentracions, i sempre obtenim el mateix resultat: $\alpha = 2$.

El valor de la constant es troba prenent qualsevol valor de la velocitat:

$$1,09 = k(0,8)^2 \rightarrow k = \frac{1,09}{0,8^2} = 1,7$$

$$0,07 = k(0,2)^2 \rightarrow k = \frac{0,07}{0,2^2} = 1,7$$

El valor de k aproximat és $1,7 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$

La reacció és de segon ordre.

L'expressió de la velocitat és: $v = 1,7 \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \cdot [\text{A}]^2$

10. Una reacció en fase gas $2 \text{ A}_{(g)} + \text{B}_{(g)} \rightarrow 2 \text{ C}_{(g)}$ té ordre 2 respecte a A, i ordre 1 respecte a B.

- a) Escriu l'equació de velocitat per a aquesta reacció. Indica, raonadament, les unitats amb què s'expressen la velocitat i la constant de velocitat d'aquesta reacció.**

La velocitat d'una reacció és igual a la constant de velocitat multiplicada per la concentració de cada reactiu elevada al seu ordre de reacció:

Equació de velocitat: $v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]$

La velocitat ens indica la variació de la concentració d'un reactiu o producte quan varia el temps. Per tant, tindrà unitats de concentració dividit per temps:

Unitat de la velocitat: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Les unitats de la constant de velocitat (k) depenen de l'ordre total de la reacció, que en aquest cas és 3:

$$k = \frac{v}{[\text{A}]^2 [\text{B}]}$$

$$\text{unitats de } k = \frac{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}{}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- b) Què succeeix amb la velocitat de la reacció si s'augmenta la temperatura i es manté constant el volum? I si s'augmenta el volum i es manté constant la temperatura?**

Justifica les respostes.

Efecte de la temperatura (*volum constant*)

Raonament 1r

Un augment de la temperatura, a volum constant, implica que tindrem més molècules amb una energia cinètica mínima per fer xocs efectius i, per tant, augmentarà la velocitat de la reacció (model de col·lisions).

Raonament 2n

L'augment de la temperatura provoca un augment de la constant de velocitat k . De l'equació de velocitat es dedueix que augmentarà la velocitat, ja que la constant de velocitat augmenta i les concentracions no s'han modificat perquè es manté el volum.

Efecte del volum (*a temperatura constant*)

Raonament 1r

Mitjançant el model de col·lisions, es pot dir que en augmentar el volum la probabilitat que xoquin les molècules disminueix i, per tant, disminueix la velocitat de la reacció (en mantenir la temperatura no ha variat l'energia cinètica de les molècules).

Raonament 2n

Si s'augmenta el volum, i es manté la temperatura, les concentracions dels reactius disminueixen (com que no varia la temperatura es manté la constant de velocitat, k). De l'equació de velocitat es dedueix que disminuirà la velocitat de la reacció.

11. Una reacció té una energia d'activació, E_a , de 60 kJ/mol. A 1000 K, la constant de velocitat val $9 \cdot 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

a) Quant valdrà la constant a 1200 K?

b) De quin ordre és aquesta reacció?

Hem d'utilitzar l'equació d'Arrhenius: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$\begin{cases} k_{1000} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{1000 R}} \\ k_{1200} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{1200 R}} \end{cases}$$

Tot seguit, dividim i resollem els logaritmes:

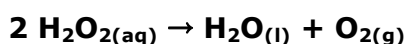
$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{k_{1200}}{k_{1000}} \right) &= \frac{E_a}{2,303} \cdot \frac{T_2 - T_1}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \\ \ln \left(\frac{k_{1200}}{k_{1000}} \right) &= \frac{6 \cdot 10^4}{2,303} \cdot \frac{1200 - 1000}{314 \cdot 1000 \cdot 1200} = 0,5223 \\ \ln \left(\frac{k_{1200}}{k_{1000}} \right) &= 0,5223 \\ \frac{k_{1200}}{k_{1000}} &= 10^{0,5223} = 3,33 \end{aligned}$$

Finalment, podem calcular la constant a 1200 K: $\frac{k_{1200}}{k_{1000}} = 3,33$

$$k_{1200} = 3,33 \cdot k_{1000} = 3,33 \cdot 9 \cdot 10^{-3} = 29,97 \cdot 10^{-3} \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}$$

Les unitats són L/(mol·s), que corresponen a una reacció de segon ordre.

12. L'enzim catalasa descompon el peròxid d'hidrogen segons la reacció:



La seva cinètica s'investiga experimentalment mesurant la quantitat d'oxigen gasós que es produeix en el decurs del temps. S'han obtingut les

dades següents:

Experiment	[O ₃] (mol L ⁻¹)	[NO] (μM·s ⁻¹)
1	0,1	4,2
2	0,2	8,5
3	0,3	12,7
4	0,4	16,8

Taula 2.7.

- a) **Justifiqueu quin és l'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen i calculeu la constant de velocitat de la reacció.**

L'expressió de la velocitat de la reacció amb la concentració dels reactius serà:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^x$$

on x és l'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen.

En les experiències 1 i 2, si comparem com augmenta la velocitat inicial en augmentar la concentració de peròxid, tenim:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}_2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}_1}} = \frac{0,20}{0,10} = 2 \rightarrow \frac{v_{\text{exp}_2}}{v_{\text{exp}_1}} = \frac{8,5}{4,2} = 2,02$$

En les experiències 1 i 3, si comparem com augmenta la velocitat inicial en augmentar la concentració de peròxid, tenim:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}_3}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}_1}} = \frac{0,30}{0,10} = 3 \rightarrow \frac{v_{\text{exp}_3}}{v_{\text{exp}_1}} = \frac{12,7}{4,2} = 3,02$$

En les experiències 1 i 4, si comparem com augmenta la velocitat inicial en augmentar la concentració de peròxid, tenim:

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}_4}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}_1}} = \frac{0,40}{0,10} = 4 \rightarrow \frac{v_{\text{exp}_4}}{v_{\text{exp}_1}} = \frac{16,8}{4,2} = 4,00$$

Observem que, en duplicar la concentració de peròxid d'hidrogen, es duplica (2₁) la velocitat; en triplicar-la, es triplica (3₁) la velocitat, i en quadruplicar-la, es quadruplica (4₁) la velocitat.

Això ens indica que l'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen és 1.

Escrivim, ara, l'equació de velocitat de la reacció:

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Aïllant la constant de velocitat:

$$k = \frac{v}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

Agafant qualsevol experiència, per exemple la primera, tenim:

$$v = 4,2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1 \text{ mol} / 10^6 \mu\text{mol} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$k = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

- b) Si duem a terme una segona sèrie d'experiments similar a l'anterior però amb concentracions de H_2O_2 més elevades obtenim el gràfic següent:

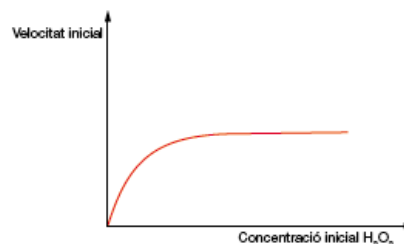


Fig. 2.26.

Justifica quin és l'ordre de reacció respecte a l' H_2O_2 a concentracions elevades. Escriu l'equació de velocitat en aquestes condicions i indica les unitats de la constant de velocitat.

Dades: La temperatura i la concentració de catalasa són constants en tots els experiments.

L'ordre de reacció respecte al peròxid d'hidrogen és zero quan la concentració de peròxid d'hidrogen és alta, ja que en el gràfic s'observa que quan la concentració de peròxid d'hidrogen és alta un augment de la concentració d'aquest reactiu no modifica la velocitat de la reacció (pendent zero en el gràfic).

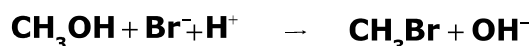
L'equació de velocitat de la reacció és: $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^0$

És a dir: $v = k$

Les unitats de la constant de velocitat seran les mateixes que les de la velocitat:

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (o $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

13. El bromur de metil s'obté del metanol mit-jançant una reacció de substitució catalitzada en un medi àcid:



El perfil de la cinètica d'aquesta reacció és el següent:

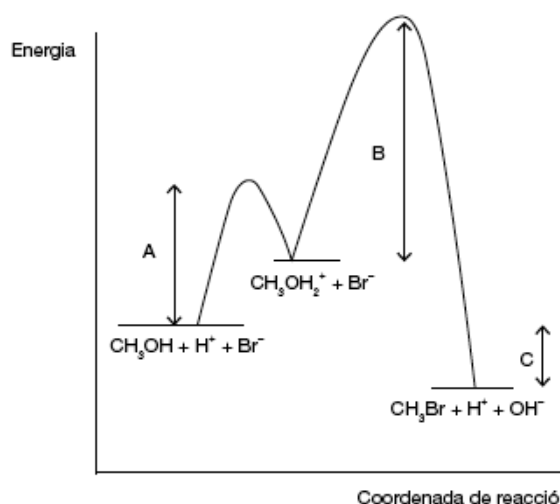


Fig. 2.27.

- a) Indiqueu quines magnituds representen les lletres A, B i C. Quina de les dues etapes del mecanisme de la reacció és la més lenta? La reacció

d'obtenció del bromur de metil a partir de metanol en un medi àcid és exotèrmica o endotèrmica?

Justifiqueu les respostes.

A és l'energia d'activació de la reacció intermèdia per arribar a l'intermedi de reacció, en aquest cas, $\text{CH}_3\text{-OH}_2^+$.

B és l'energia d'activació de la reacció definitiva per arribar de l'intermedi de reacció als productes.

L'etapa més lenta és la superació de l'energia B, que és més gran que A.

C és l'entalpia neta global de la reacció.

La reacció és exotèrmica, ja que el nivell entàlpic final (CH_3Br) és més baix que l'inicial (CH_3OH).

b) Expliqueu què s'entén per *intermedi de reacció* i per *estat de transició* (o *complex activat*). Quants intermedis de reacció i quants estats de transició hi ha en el mecanisme de la reacció d'obtenció del bromur de metil a partir de metanol?

Hi ha un sol intermedi de reacció i dos estats de transició o complexos activats, que són els dos pics.

14. La reacció ajustada de l'ozó amb el monòxid de nitrogen és la següent:



Hem dut a terme diferents experiments per determinar la velocitat inicial de reacció a diferents concentracions i hem obtingut els resultats següents:

Experiment	$[\text{O}_3]$ (mol L ⁻¹)	$[\text{NO}]$ (mol L ⁻¹)	Velocitat (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0,020	0,025	42,0
2	0,015	0,010	12,6
3	0,015	0,030	37,8
4	0,010	0,050	42,0

Taula 2.8.

a) Calculeu l'ordre de reacció respecte del NO i respecte de l'O₃.

$$v = k [\text{O}_3]^\alpha [\text{NO}]^\beta$$

Comparem ara les experiències 2 i 3. En triplicar la concentració de NO, es triplica la velocitat. La reacció és d'ordre 1 respecte de NO, $\beta = 1$.

Comparem ara les experiències 1 i 4. Observem que tenen igual velocitat. I fem:

$$42 = k [0,020]^\alpha [0,025]^1$$

$$42 = k [0,010]^\alpha [0,050]^1 \quad \text{i operant trobem que } \alpha = 1.$$

b) Determineu l'ordre total i la constant de velocitat de la reacció. Com varia l'energia d'activació quan s'afegeix un catalitzador al reactor i quina influència té això sobre la velocitat de reacció?

L'ordre total és $\alpha + \beta = 1 + 1 = 2$.

Ara podrem trobar la k agafant qualsevol de les experiències, per exemple la segona:

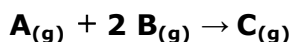
$$12,6 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s}) = k \cdot 0,015 \text{ (mol/L)} \cdot 0,010 \text{ (mol/L)}$$

$$k = 84\,000 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

Si afegim un catalitzador al reactor minvem l'energia d'activació de la reacció. Els 198,7 kJ que es desprenen en la reacció no es modifiquen, en absolut.

En disminuir l'energia d'activació, la velocitat de la reacció augmentarà.

- 15. Conèixer la velocitat d'una reacció química i determinar de què depèn és molt útil quan es dissenya el procés de fabricació d'una substància nova. Els enginyers químics han de cercar, en cada cas, com es pot millorar el rendiment d'una reacció, però també com es pot accelerar la reacció. En un reactor, a volum constant i a la temperatura de 60°C, s'ha fet un estudi de la cinètica de la reacció següent:**



Les dades experimentals obtingudes demostren que la reacció és de primer ordre respecte de A i d'ordre zero respecte de B.

- a) Escriuiu l'equació de velocitat de la reacció.**

Calculeu la constant de velocitat d'aquesta reacció a 60°C si, per a una concentració inicial del reactiu A d' $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ i del reactiu B de $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, la velocitat inicial de la reacció és $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La velocitat de la reacció es mantindrà, disminuirà o augmentarà quan hauran transcorregut uns quants minuts després de l'inici de la reacció? Justifiqueu la resposta.

$$v = k [\text{A}]$$

$$4,1 \cdot 10^{-4} = k [1,6 \cdot 10^{-2}] \rightarrow k = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

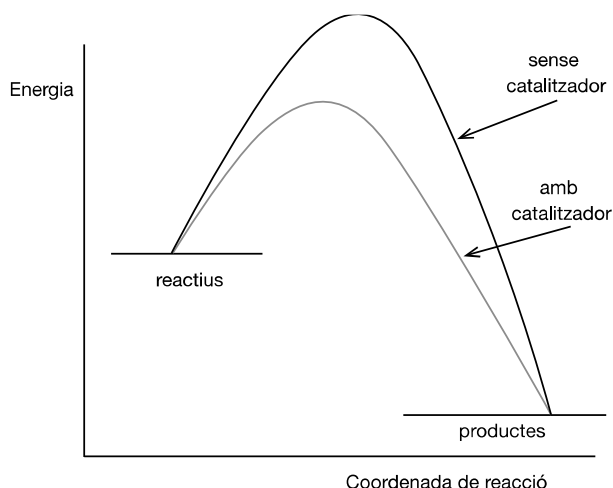
Transcorreguts uns minuts la velocitat de la reacció disminuirà perquè la concentració de A haurà disminuït.

- b) Què és un catalitzador? Expliqueu com actua un catalitzador en una reacció química a partir del model de l'estat de transició.**

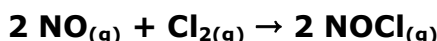
Un catalitzador és una substància que posem a la reacció, que no es consumeix, però que augmenta la velocitat de la reacció.

Segons el model de l'estat de transició, una reacció, per anar de reactius a productes, passa per un estat de transició de més energia que reactius i productes; la diferència d'energies entre l'estat de transició i els reactius s'anomena energia d'activació.

El catalitzador proporciona un mecanisme alternatiu a la reacció: passa per un altre estat de transició que fa que la reacció tingui una energia d'activació més petita i, per tant, una velocitat més alta.



16. El clorur de nitrosil (NOCl), compost que s'utilitza en síntesi química per introduir grups $-\text{NO}$ en diverses molècules orgàniques, es pot formar a partir de la reacció següent:



Hem estudiat la influència de la concentració dels reactius en la velocitat d'aquesta reacció a una temperatura determinada i hem obtingut els resultats següents:

Estudi experimental de la cinètica de la reacció		
Concentració inicial de NO (mol L^{-1})	Concentració inicial de Cl_2 (mol L^{-1})	Velocitat inicial de la reacció ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
0,0125	0,0255	$2,27 \cdot 10^{-5}$
0,0125	0,0510	$4,55 \cdot 10^{-5}$
0,0250	0,0255	$9,08 \cdot 10^{-5}$

Taula 2.9.

- a) Justifiqueu l'ordre de la reacció respecte a cada reactiu i calculeu la constant de velocitat.

$$v = k [\text{NO}]^\alpha [\text{Cl}_2]^\beta$$

En duplicar la concentració de Cl_2 també es duplica la velocitat. Per tant, ordre 1 respecte el clor: $\beta = 1$.

En duplicar la concentració de NO es quadruplica la velocitat. Per tant, ordre 2 respecte el NO : $\alpha = 2$.

$$v = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2] \quad \text{Ordre global: } 2 + 1 = 3$$

Per calcular la k agafem qualsevol d'aquelles experiències. Per exemple, amb la segona, tenim:

$$k = \frac{4,55 \cdot 10^{-5}}{(0,0125)^2 (0,051)} = 5,71 \text{ L}/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

I si ho fem amb la tercera experiència, tenim:

$$k = \frac{9,08 \cdot 10^{-5}}{(0,025)^2 (0,0255)} = 5,7 \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

Per tant, la constant val $k = 5,7 \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$

- b) Expliqueu en què es basa el model cinètic de col·lisions. Justifiqueu a partir d'aquest model cinètic l'efecte de la temperatura i del volum del reactor en la velocitat de la reacció.**

En augmentar la concentració i o la temperatura, creix el nombre de col·lisions entre molècules i per això la reacció és més ràpida.

En augmentar la T augmenta la constant de velocitat k i, per tant, també ho farà la velocitat.

Si disminuïm el volum del reactor augmentarà la concentració i, per tant, el nombre de xocs entre molècules, incrementant la velocitat.

- 17. L'oxigen i el nitrogen reaccionen a temperatures molt elevades i formen diferents òxids de nitrogen que, un cop alliberats a l'atmosfera, intervenen en processos de formació d'altres contaminants. Un d'aquests processos és l'oxidació del monòxid de nitrogen a diòxid de nitrogen:**



La taula següent mostra les dades d'un estudi experimental de la cinètica d'aquesta reacció, a 25 °C:

Prova	[NO] inicial (mol L ⁻¹)	[O ₂] inicial (mol L ⁻¹)	Velocitat inicial (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	1,0 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻³	7,0 · 10 ⁻⁶
2	1,0 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻³	1,4 · 10 ⁻⁵
3	1,0 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻³	2,1 · 10 ⁻⁵
4	2,0 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻³	8,4 · 10 ⁻⁵
5	3,0 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻³	1,9 · 10 ⁻⁴

Taula 2.10.

- a) Determineu l'ordre de reacció de cada reactiu i la constant de velocitat de la reacció.**

$$v = k [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{O}_2]^\beta$$

- Comparem les experiències 1 i 2 i observem que en duplicar la concentració d'O₂ també ho fa la velocitat. Si comparem les experiències 1 i 3, en triplicar la concentració d'O₂ es triplica la velocitat. Per tant, $\beta = 1$.

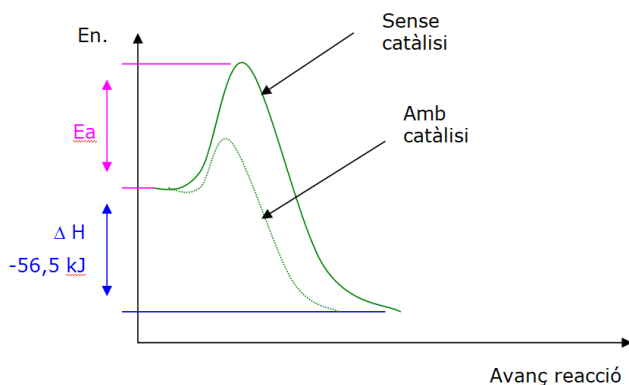
- Comparem les experiències 3 i 4. En duplicar la concentració de NO la velocitat es quadruplica. Si ho fem amb les experiències 3 i 5, en triplicar la concentració, la velocitat augmenta 9 vegades. El resultat de segon ordre respecte el NO, $\alpha = 2$, és correcte. L'ordre total és $2 + 1 = 3$. La constant es pot calcular amb qualsevol de les cinc experiències. Agafem la primera:

$$v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

$$7,0 \cdot 10^{-6} = k [1,0 \cdot 10^{-3}]^2 \cdot [1,0 \cdot 10^{-3}]$$

$$\text{Calculant } k = 7\,000 \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

- b) Feu una representació gràfica aproximada que mostri l'energia en funció de la coordenada de reacció, suposant que la reacció d'oxidació del monòxid de nitrogen es produeix en una sola etapa, i assenyaieu-hi l'energia d'activació i la variació d'entalpia de la reacció. Si hi afegim un catalitzador per accelerar la reacció, modificariem el valor de l'energia d'activació? I el valor de la variació d'entalpia de la reacció? Justifiqueu les respostes.

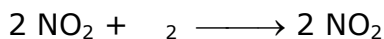


18. El fluorur de nitril (NO_2F) és un gas incolor que s'utilitza com a agent per a la fluoració, i el podem sintetitzar a partir de diòxid de nitrogen i fluor gasosos. El mecanisme d'aquesta reacció de síntesi es produeix en dues etapes elementals:

Etape 1 (lenta): $\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{F} + \text{F}$

Etape 2 (ràpida): $\text{NO}_2 + \text{F} \rightarrow \text{NO}_2\text{F}$

- a) Escriviu la reacció global de la síntesi del fluorur de nitril. Justifiqueu l'ordre de la reacció de l'etapa 1 respecte de cadascun dels reactius i escriviu l'equació de velocitat de la reacció de l'etapa 1. Indiqueu en quines unitats s'expressa la velocitat d'una reacció química.
- b) Emprant el model de col·lisions o el model de l'estat de transició (o complex activat), expliqueu el concepte energia d'activació i la influència de la temperatura en la velocitat d'una reacció química.
- reacció global: sumant membre aqelles anteriors i simplificant queda:



L'ordre de reacció pertany al de l'etapa lenta, i per tant serà ordre 2 respecte del NO_2 , i ordre 1 respecte del F_2 .

Ordre global: $2 + 1 = 3$.

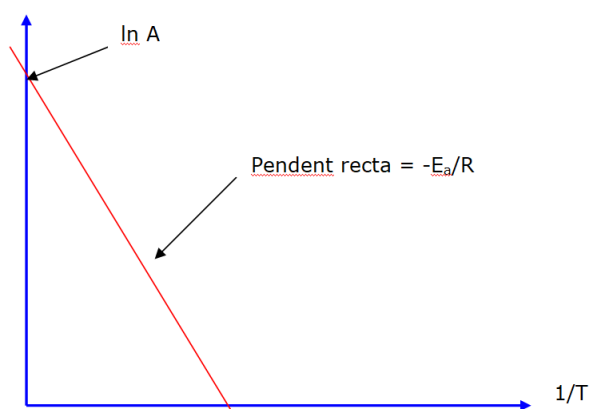
$$v = k [\text{NO}_2]^2 [\text{F}_2]$$

La velocitat d'una reacció s'expressa en $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$. També atm/s en gasos. Si agafem el model de l'estat de transició, i l'equació d'Arrhenius,

$$\ln k = \ln A - E_a / (RT) \quad (\text{o bé } k = A e^{-E_a/RT})$$

Això és l'equació d'una recta de pendent $-E_a/R$ i ens assenyalava que si l'energia d'activació E_a és petita, E_a/R també ho serà i, per tant, la recta serà poc inclinada i tindrà poc pendent. Això indica que la velocitat de la reacció (expressada indirectament a les ordenades per $\ln k$) creix poc en pujar la temperatura. Pel contrari, si el pendent de la recta és accentuat perquè E_a és

gran, la dependència de k (i per tant la velocitat) amb la temperatura també serà gran. Si E_a és gran, en pujar la T creix la velocitat de reacció més ràpidament que si E_a fos petita. La velocitat d'una reacció amb gran energia d'activació dependrà molt de la temperatura.



Una energia d'activació gran significa que per aconseguir la formació del complex activat (en el que anomenem estat de transició) a partir dels xocs entre molècules, hi caldrà també gran energia.

Prepara't per a la universitat

1. La majoria de les reaccions químiques són el resultat de diverses etapes. Per determinar l'equació de velocitat de la reacció química:



s'ha observat experimentalment que el mecanisme de la reacció química és el següent:

- Etapa 1 (lenta): $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$
- Etapa 2 (ràpida): $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

a) Quina de les dues etapes determina la velocitat de la reacció química?

Etapa 1 etapa lenta : $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

Etapa 2 etapa ràpida : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Reacció global $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

Etapa determinant: L'etapa més lenta determina la velocitat de la reacció global, per tant, l'etapa determinant és l'etapa 1.

b) Escriu l'equació de la velocitat i justifica la resposta.

Equació de velocitat i justificació $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$ (equació 1, lenta)

En les etapes d'un mecanisme de reacció, els exponents de cada concentració coincideixen amb els coeficients estequiomètrics.

c) Indica els ordres parcials de l'equació de la velocitat respecte a cada reactiu i l'ordre total de la reacció.

Ordres parcials i ordre total de la reacció : Segons l'equació de velocitat (equació 1), podem dir:

$v = k [\text{NO}]^\alpha \cdot [\text{H}_2]^\beta$ on $\alpha = 2$ i per tant és d'ordre 2 respecte a NO, i $\beta = 1$ i per tant és d'ordre 1 respecte a H_2 .

L'ordre total de la reacció és la suma dels ordres parcials ($\alpha + \beta$) de l'equació de velocitat:
Ordre total = $\alpha + \beta = 2 + 1 = 3$.

d) Justifica les unitats de la constant de velocitat.

Unitats de la constant de velocitat $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]$.

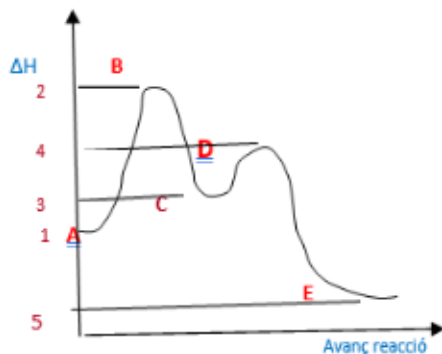
Les unitats de la velocitat sempre són les mateixes, $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ i, en aquest mecanisme, les unitats per a la concentració són mol L^{-1} . Per tant:

$$[\text{NO}]^2 = \text{mol}^2 \text{L}^{-2} \quad \text{i} \quad [\text{H}_2] = \text{mol L}^{-1}$$

$$v = (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = k (\text{mol}^2 \text{L}^{-2}) \cdot (\text{mol L}^{-1})$$

$$k = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

e) Representa en un gràfic l'energia de la reacció en funció de la coordenada de la reacció i indica-hi l'energia d'activació de les dues etapes, la variació de l'entalpia, els complexos activats i l'intermedi de la reacció.



$Ea^1 = \Delta H_{12}$ (etapa 1) 1a Energia activació (1ª etapa)

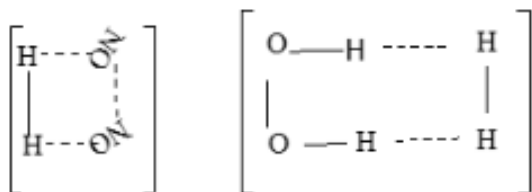
$Ea^2 = \Delta H_{34}$ (etapa 2) 2a Energia activació (2ª etapa)

$\Delta H_{\text{global}} = \Delta H_{15} < 0$ (reacció exotèrmica)

Estats de transició o complexos activats: B, D

Estat intermedi: C

Inici, final: A, E



Els dos complexos activats B i D:

$[\text{H}_2 \text{ amb NO}]$ i $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ amb H}_2]$

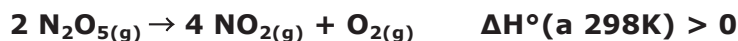
L'estat intermedi C consta de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ junts sense formar complexe activat.

f) Justifica, a partir del model cinètic de l'estat de transició, quina de les dues etapes tindrà una energia d'activació més elevada.

La formació del complexe activat entre un H_2 i dues molècules de NO no esdevé tan senzilla com la del H_2O_2 amb una molècula d' H_2 . Hi han consideracions de dos tipus:

- Les termodinàmiques, ja que el primer entre l' H_2 i el NO exigeix una energia una mica superior (el balanç entàlpic amb major nombre d'enllaços provisionals de força similar exigeix més energia).
- Les raons estadístiques de probabilitats de trobada entre tres molècules (primer cas, dues de NO i una d' H_2), o bé de només dues molècules (segon cas, amb H_2O_2 i H_2). Per això, ΔH_{12} (etapa 1, $\text{A} \rightarrow \text{B}$) és major que ΔH_{34} (etapa 2, $\text{C} \rightarrow \text{D}$).

2. El pentaòxid de dinitrogen és un compost altament reactiu que pot donar lloc a diferents reaccions de descomposició en fase gasosa, com, per exemple:



a) Raona, qualitativament, si la variació d'entropia estàndard (ΔS°) de la reacció anterior, a 298 K, és positiva o negativa. Calcula el valor a partir de les dades de la taula termodinàmica següent:

Substància	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{NO}_{2(\text{g})}$	$\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}$
Entropia estàndard absoluta (S°) ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	205,0	240,1	355,7

Calculem:

$$\Delta S^\circ = \sum np \Delta S_p - \sum np \Delta S_r$$

$$[205 + (4 \cdot 240,1)] - (2 \cdot 355,7) = + 454,0 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$\Delta S^\circ = + 454,0 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

b) Digues si la reacció de descomposició del N_2O_5 en NO_2 i O_2 és espontània a temperatures altes o baixes. Justifica, qualitativament, la teva resposta. Suposa que els valors d'entalpia i d'entropia estàndard no varien amb la temperatura.

Sabem que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ i que si $\Delta G^\circ < 0$, la reacció és espontània.

Si la T és molt alta, el producte ($T\Delta S^\circ$) assolirà un valor important. Donat que ΔH° és positiu, si la T és molt alta pot arribar un moment que ΔG° esdevingui negatiu i aleshores, la reacció sigui espontània.

Si la reacció és fortament endotèrmica, ΔH és molt positiu i caldrien molts graus kelvin per aconseguir que ΔG fos negatiu. Per exemple, si la T de la reacció fos d'uns 500 K (227°C), $T\Delta S = 500\text{K} \cdot 0,454 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)} = 227 \text{ kJ/mol}$, que és una entalpia típica de moltes reaccions endotèrmiques.

Aleshores en $\Delta G = \Delta H - T\Delta S^\circ$ bastantes reaccions endotèrmiques podrien ser espontànies a aquella temperatura de 500K ja que ΔG assoliria potser ésser negatiu.

c) En estudiar la cinètica de descomposició del N_2O_5 en NO_2 i O_2 , a la temperatura de 298K, hem obtingut les dades experimentals següents:

$[\text{N}_2\text{O}_{5(g)}] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$
Velocitat de reacció ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$

• **Determina l'ordre de reacció i calcula el valor de la constant de velocitat.**

- Determinació de l'ordre de reacció

L'equació de la velocitat de la reacció es pot escriure: $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^\alpha$ on α és l'ordre de reacció respecte al pentaòxid de dinitrogen.

De la taula de dades experimentals podem deduir que quan la concentració de N_2O_5 passa de $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ a $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ tenim un factor multiplicatiu de 0,6. I que la velocitat passa de $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$ a $5,1 \cdot 10^{-5} \text{ M/s}$: factor multiplicatiu de 0,6. Tenim que $\alpha = 1$, per tant, la reacció serà d'ordre 1.

Procediment alternatiu:

Segon experiment:	$5,1 \cdot 10^{-5}$	=	k	$(3,00 \cdot 10^{-2})^\alpha$
Primer experiment:	$8,5 \cdot 10^{-5}$	=	k	$(5,00 \cdot 10^{-2})^\alpha$

En dividir tenim: $0,6 = (0,6)^\alpha$; $\alpha = 1$, per tant, la reacció serà d'ordre 1.

- Càlcul de la constant de velocitat

Agafant la velocitat inicial de la reacció i les concentracions inicials de cada reactiu en un dels experiments, el primer per exemple, tenim que:

Experiment 1: $8,5 \cdot 10^{-5} = k (5,00 \cdot 10^{-2})^1$; $k = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Cal indicar sempre les unitats de k)

- **Raona, a partir d'un model cinètic, quin efecte té sobre la velocitat de reacció l'addició d'un catalitzador.**

Un catalitzador és una substància que s'afegeix a la reacció, sense consumir-se, i augmenta la velocitat de la reacció. Un catalitzador modifica el mecanisme de la reacció, aconseguint que en el nou mecanisme disminueixi l'energia d'activació i augmenti la velocitat de reacció. Emprant un dels dos models per a justificar-ho:

Model cinètic de l'estat de transició, o bé el complex activat. La velocitat d'una reacció depèn de l'energia d'activació o energia que han d'assolir les molècules de reactius per arribar a l'estat de transició: com més petita sigui més alta serà la velocitat.

Model cinètic de col·lisions. La velocitat d'una reacció és proporcional al nombre de xocs entre les molècules de reactius per unitat de volum i temps. L'energia d'activació és l'energia cinètica mínima que cal que assolixin les molècules de reactius per reaccionar quan xoquen: com més petita sigui, més alta serà la velocitat.

- 3. El monòxid de dinitrogen o òxid nítrós (N₂O) és conegut com a gas hilarant (*gas del riure*). El fan servir els dentistes com a agent sedant, segur i eficaç, per aconseguir que els pacients se sentin més còmodes i relaxats durant determinats procediments dentals. En certes condicions, aquest òxid es pot descompondre segons la reacció següent:**



- a) Justifica, quantitativament, que aquesta reacció no serà espontània en condicions estàndard i a 25 °C. A partir de quina temperatura ho seria, suposant que els valors d'entalpia i d'entropia estàndards no varien amb la temperatura?**

Calculem l'entropia de la reacció a 25 °C, partir de les entropies absolutes:

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S^\circ (\text{productes}) - \sum n_r S^\circ (\text{reactius})$$

$$\Delta S^\circ = [(2 \cdot S^\circ_{\text{nitrogen}}) + (1 \cdot S^\circ_{\text{oxigen}})] - [(2 \cdot S^\circ_{\text{monòxid de dinitrogen}})]$$

$$\Delta S^\circ = [(2 \cdot 191,6) + (1 \cdot 205,0)] - [(2 \cdot 220,0)] \text{ J / K} \cdot \text{mol}, \quad \Delta S^\circ = 148,2 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

L'espontaneïtat depèn de l'energia lliure de la reacció, ΔG° , que a p i T constant, es pot calcular a partir de la variació d'entalpia i entropia de la reacció:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Tenim les dades: $\Delta H^\circ = 86,0 \text{ kJ/mol}$; $S^\circ = 148,2 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$; $T = 25^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$.

Homogeneïtzem les unitats, passant de J a kJ (entropia): $\Delta S^\circ = 148,2 \text{ J / K} \cdot \text{mol} = 0,1482 \text{ kJ / K} \cdot \text{mol}$.

Calculem la variació d'energia lliure de la reacció:

$$\Delta G^\circ = (86,0) - [298 \times (0,1482)] \quad \Delta G^\circ = 41,8 \text{ kJ/mol} > 0$$

Si $\Delta G^\circ > 0$ la reacció no és espontània, per tant, la reacció no és espontània en condicions estàndard, a 25 °C.

Sabem que $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, i que si $\Delta G^\circ < 0$ la reacció serà espontània.

Suposem que $\Delta G^\circ = 0$ i que ΔH° i ΔS° no varien amb la temperatura, tenim que:

$$0 = 86,0 - T \cdot 0,1482, \quad T = 580,3 \text{ K}$$

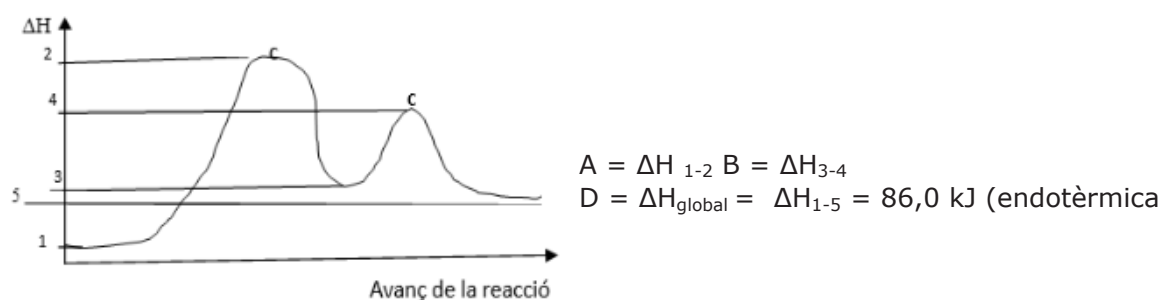
Per tant, a una temperatura superior a 580,3 K la reacció ja serà espontània.

b) La descomposició en fase gasosa de l'òxid nitrós es produeix mitjançant el mecanisme de reacció següent, que consta de dues etapes elementals:

Etapa 1 (lenta): $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$

Etapa 2 (ràpida): $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

Dibuixa, d'una manera aproximada, un gràfic de l'energia respecte a la coordenada de reacció; indica en el gràfic les energies d'activació, els estats de transició i la variació d'entalpia de la reacció global.



Gràfic: energia (entalpia H) respecte a la coordenada de reacció (avanç reacció)

Assignació de magnituds:

- A: Energia d'activació de l'etapa 1 (reacció lenta)
- B: Energia d'activació de l'etapa 2 (reacció ràpida)
- C: Estats de transició o complex activat
- D: Entalpia de la reacció global

c) A partir de les etapes del mecanisme de reacció, justifica que la reacció global és de primer ordre.

Dades d'entropia estàndard absolutes a 25 °C:

$S^\circ(\text{N}_2) = 191,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

$S^\circ(\text{O}_2) = 205,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

$S^\circ(\text{N}_2\text{O}) = 220,0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

En un mecanisme de reacció, l'etapa lenta determina la velocitat de la reacció. Les etapes d'un mecanisme de reacció són reaccions elementals (com diu l'enunciat) i, en aquest cas, el coeficient estequiomètric coincideix amb l'ordre de reacció.

L'etapa lenta és la primera: $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$

v (reacció global) = v (etapa 1) = $k [\text{N}_2\text{O}]^1$

Es tracta d'una reacció de 1r ordre perquè l'exponent de la concentració de N_2O és 1.

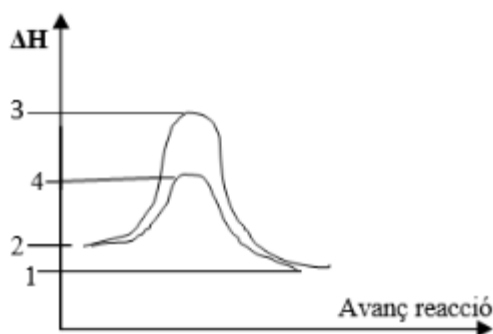
4. En moltes sèries policiaques hem vist que els detectius utilitzen un líquid que produeix luminescència quan s'aplica sobre els llocs on hi ha restes de sang. Aquest líquid és una solució de luminol amb peròxid d'hidrogen en un medi bàsic. La reacció luminescent es produeix quan el luminol és oxidat per l'oxigen que es forma en descompondre's l'aigua oxigenada:



Un requisit imprescindible és la presència d'un catalitzador per a la reacció anterior. En la detecció de sang, el catalitzador és el ferro de l'hemoglobina present als glòbuls vermells.

Per a la reacció de descomposició de l'aigua oxigenada:

- a) Dibuixa el diagrama energètic de la reacció catalitzada i de la no catalitzada; i compara la variació d'entalpia de la reacció catalitzada i de la no catalitzada.



$$\Delta H_{12} = \Delta H^\circ < 0$$

$$\Delta H_{23} = \text{Energia activació} > 0 \quad \text{no catàlisi}$$

$$\Delta H_{24} = \text{Energia activació} > 0 \quad \text{sí catàlisi}$$

La catàlisi de la reacció no influeix en la variació d'entalpia global de reacció:

$$\Delta H_{21} = H_1 - H_2$$

Per tant, l'energia de reactius i productes és la mateixa amb o sense catalitzador.

- b) Tenint en compte el model de l'estat de transició:

- Què és l'energia d'activació?
- Compara les energies d'activació de la reacció catalitzada i de la no catalitzada.
- Com es modifica la velocitat de reacció si augmentem la temperatura?

Descripcions d'acord al model de l'estat de transició

- Quan les molècules dels reactius s'aproximen, experimenten una deformació que, en el xoc, origina un estat intermedi d'alta energia i curta durada anomenat estat de transició. L'energia addicional que han d'absorbir les molècules dels reactius perquè en xocar formin l'estat de transició és l'energia d'activació.
- L'energia d'activació E_a o ΔH_a de la reacció catalitzada és menor que per a la no catalitzada.
- L'augment de temperatura fa que un percentatge més alt de molècules tinguin una Energia $> E_a$ i puguin superar la barrera energètica per passar a productes, per tant, la reacció és més ràpida.

Desenvolupa les teves competències

Embruniment enzimàtic i no enzimàtic

1. Embruniment enzimàtic

Els fenols, mitjançant l'oxigen i els enzims polifenol oxidases, es transformen a ortoquinones, les quals poden polimeritzar i donar melanines i pigments bruns. Es pot controlar el possible l'avenç de l'embruniment tot mesurant la quantitat de polifenols, els quals són el substrat d'aquella reacció.

Les polifenoloxidases són metaloenzims amb un 0,2% de coure i on l'oxigen hi actua com un acceptor d'H₂. El seu pH òptim de treball és 5,5.

L'embruniment enzimàtic és imprescindible en el tè i el cacau. Els dona el seu aspecte tradicional. És desitjat en els dàtils i l'assecat del tabac. Però no és desitjat majoritàriament

Embruniment enzimàtic **desitjat**: transformació de raïm a panses



Embruniment enzimàtic **no desitjat**: maduració excessiva de plàtans

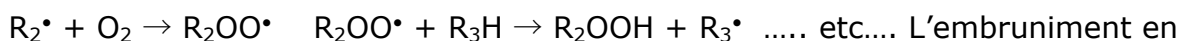
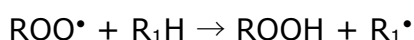


2. Embruniment no enzimàtic

S'esdevé amb reaccions químiques complexes de diferents tipus, entre elles les de Maillard, entre sucres reductors i aminoàcids, formant-se glucosamines, que segons les condicions arriben a polimeritzar i formar melanoidines nitrogenades i altres pigments foscos. L'embruniment no enzimàtic es controla mitjançant l'assaig quantitatiu de compostos intermedis de les reaccions de Maillard.

3. El deteriorament dels aliments també pot ésser degut per **oxidació dels lípids**

greixos . S'hi esdevenen reaccions de tipus radicalari donant compostos de sabor ranci. Posem un exemple possible de reaccions on es transmeten radicals lliures:



L'embruniment en **aliments animals** no s'esdevé ja que no tenen productes fenòlics.

4. Prevenció de l'embruniment de diverses maneres:

- Escaldat amb H_2O bullint o vapor d'aigua: s'inhibeix els enzims. Nogensmenys es modifica el substrat.
- Inactivar els enzims oxidases mitjançant pasteurització o bé esterilització. Amb molt aliments no es pot realitzar; en altres hi resten modificades llurs característiques organolèptiques.
- Addició de compostos reductors, com àcid ascòrbic (= vitamina C) o àcid cítric.
- Immersió de fruita i verdura pelada o trocejada en aigua, per a que no li toqui l'oxigen de l'aire.
- Envasatge al buit.
- Addició de sulfits o bisulfits que absorbeixen l'oxigen dels aliments; l'addició bloqueja les quinones i les polifenol oxidases.
- Els enzims són afectats pel pH, la temperatura, els coenzims i la concentració de substrat. La majoria d'enzims treballen de forma òptima entre 25 i 40°C. Els pH òptims acostumen a estar entre 6,5 i 10,5.

5. El radical hidroxil $\text{OH}^\bullet$

És l'oxidant natural més important de la troposfera. Reacciona amb molts contaminants eliminant-los. Ajuda a eliminar els gasos CO_2 i CH_4 . Desinfecta millor que el clor, àlcalis i mesclures d'amoni-alcohol-àlcali. Té un molt alt poder oxidant, quasi com el fluor. La seva velocitat de reacció oxidativa és enorme, moltíssim superior a l'ozó, el clor o el peròxid. Els radicals hidroxil $\text{OH}^\bullet$ en descompondre's no deixen residus, només H_2O i O_2 . Els radicals hidroxil ataquen els bacteris i n'eliminen hidrogen de llurs proteïnes (formant-se residu aigua), restant els bacteris desnaturalitzats i inhibint-ne llur activitat.

6. Concentració del peròxid d'hidrogen o aigua oxigenada

Aigua oxigenada de 10 volums indica que 1 L de solució lliura 10 L d' O_2 en C.N. de pressió i temperatura.

Aigua oxigenada al 3% (30‰) significa que conté 30 mL de H_2O_2 en 970 mL d'aigua.

Concentració al 8% = 30 volums

Concentració al 30% = 110 volums

Concentració al 35% = 130 volums

Concentració al 50% = 200 volums