

# Coordenada de reacció?

## Reaction coordinate?

Claudi Mans i Teixidó / Universitat de Barcelona. Facultat de Química. Departament d'Enginyeria Química



### resum

S'analitzen els continguts del tema Cinètica química de diversos llibres de text de batxillerat i universitaris, on es detecten algunes contradiccions, principalment quan s'exposa el concepte *energia d'activació*, especialment en forma gràfica. Es proposa que en la didàctica del tema es distingeixi clarament entre el nivell macroscòpic, termodinàmic, i el nivell atomicomolecular, mecanístic. Es discuteixen conceptes que indueixen a confusió entre els dos nivells, com ara *coordenada de reacció* i *camí de reacció*.

### paraules clau

Cinètica química, camí de reacció, coordenada de reacció, complex activat, energia d'activació.

### abstract

This article analyses the subject of Reaction kinetics in several high school and university textbooks. Some contradictions are detected, mainly related to the concept of energy activation, especially in how it is graphically presented. It is proposed that the didactics of the topic explicitly include the distinction between the macroscopic level of description, more related to thermodynamics, and the more mechanical atomic and molecular level of description. Other concepts which can produce confusion such as the reaction coordinate and reaction path are also discussed.

### keywords

Reaction kinetics, reaction path, reaction coordinate, activated complex, energy activation.

### El conflicte

En la química del batxillerat, la cinètica de les reaccions químiques és un tema important que se sol impartir després de parlar del canvi químic de forma qualitativa i descriptiva, i abans del tema de l'equilibri químic. Des del punt de vista de la lògica del procés, probablement caldria impartir-lo després de parlar de l'equilibri, perquè sembla que l'ordenació seria jutjar si un procés és possible (termodinàmica) i després a quina velocitat transcorre. Hi ha textos que ho fan així. Però no és aquest el tema de l'article, i aquesta idea es deixa aquí només apuntada.

Per tal que es produeixi una reacció, cal subministrar als reactants (terme més precís que *reactius*) una certa energia d'activació, i així arriben a donar productes. També els productes poden tornar a donar reactants, si se'ls subministra l'energia d'activació suficient. Segons si és una reacció exotèrmica o endotèrmica, cal subministrar més energia d'activació per a la reacció inversa o per a la directa, respectivament.

Com representen gràficament els llibres de text aquests fets experimentals? El més comú és un diagrama cartesià, on a les ordenades hi ha valors d'entalpies o energies, i hi ha dibuixat un perfil en què a l'esquerra sur-

ten els reactants; a la dreta, els productes, i al mig, un pic, que se sol etiquetar, quan s'etiqueta, com a «complex activat». El conflicte surt en considerar quina és la variable que hi ha a les absisses del diagrama. Una somera revisió bibliogràfica de llibres de text de batxillerat i dels primers cursos de la universitat ens ofereix diferents propostes: l'abscissa és etiquetada com a «coordenada de reacció», «transcurs de la reacció», «curs de la reacció», «avançament de la reacció» o «progrés de la reacció», entre altres denominacions. En cap cas no s'indiquen les unitats de la variable. Cap d'aquests conceptes no sol estar definit al text,

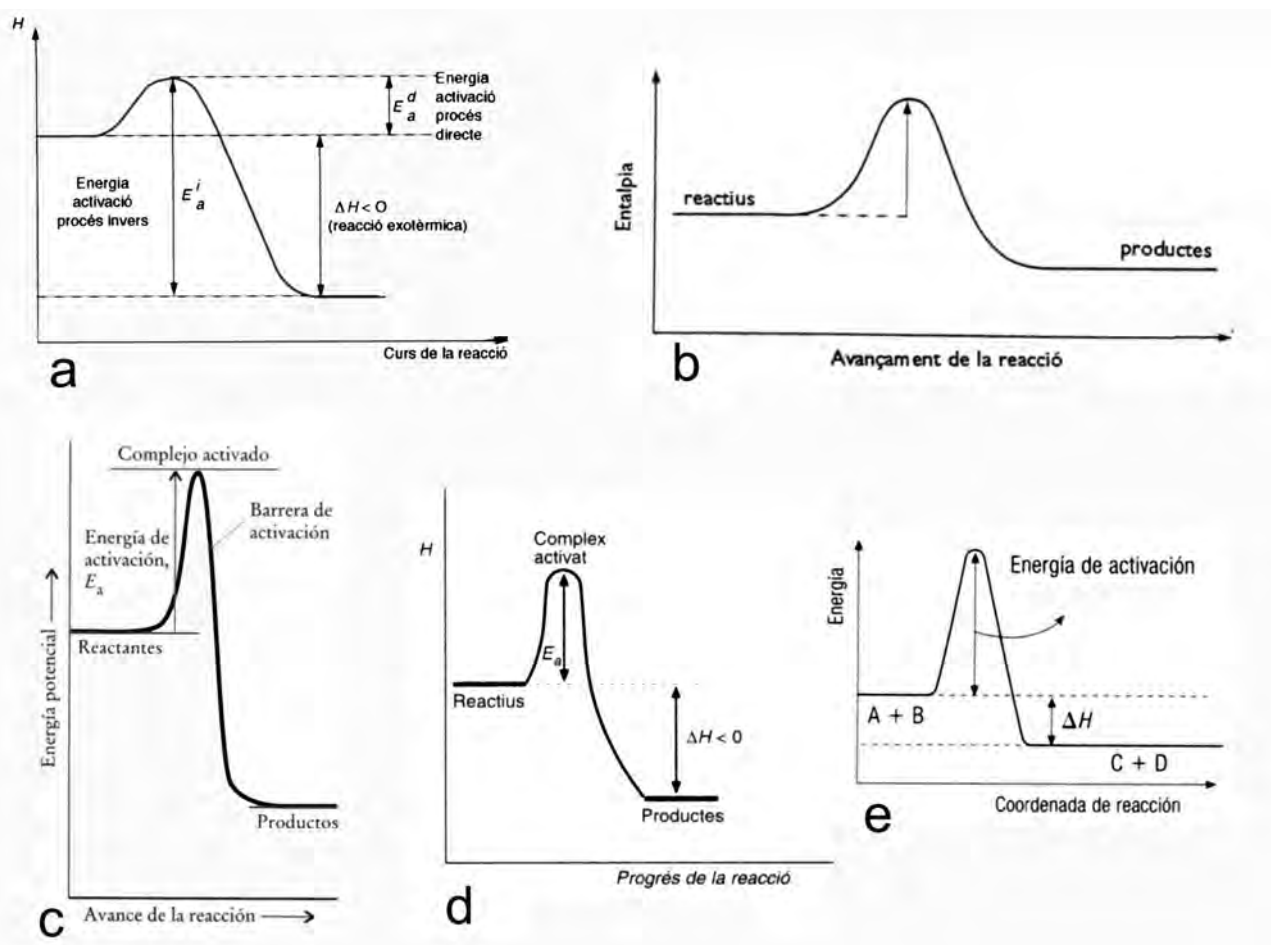


Figura 1. Diverses representacions de la cinètica d'una reacció exotèrmica. Visualment, totes les representacions s'assemblen, però les variables en abscesses i en ordenades difereixen en tots els casos. Font: diversos llibres de text actuals (2012) de batxillerat i del primer curs de la universitat.

i sol ser freqüent que al text hi hagi una terminologia; al peu de la figura, una altra, i a l'interior de la figura, encara una tercera, i això és senyal d'inconcreció i de dubte.

Quan, en alguna ocasió, he preguntat a professors de secundària i d'universitat en quines unitats s'expressava l'abscissa, les opinions diferien. «Temps», «mols», «distància» o «extensió de la reacció» han estat les respostes més comunes, sense poder precisar més. La pregunta de com és que invariablement a tots els diagrames la corba representada és totalment plana al començament i al final, als reactants i als productes, quan la reacció va avançant des del mateix inici, no té mai una resposta convincent. Tampoc no

té resposta la pregunta de si es tracta de reaccions en equilibri, atès que sempre es parla de la reacció directa i la inversa, i on estaria representat l'estat d'equilibri.

Per descomptat que l'aclariment d'aquestes qüestions, que és l'objectiu que es pretén en aquest text, no tindrà cap efecte sobre els resultats acadèmics de l'alumnat, perquè el fet de comprendre els temes no necessàriament redunda en un millor resultat en la resolució de problemes. Però, en aquest cas concret, la comprensió del fenomen passa per usar un concepte molt important, molt més que l'específic del tema. Aquest tema pot servir per il·lustrar els dos nivells de descripció en què la química se sol moure, i que no sempre estan

prou ben explicitats: el macroscòpic i l'atomicomolecular.

### La perspectiva macroscòpica

Des del punt de vista macroscòpic, els diagrames de la figura 1 posen de manifest un fet: una barreja de reactants d'una reacció exotèrmica no reaccionen fins que no se'ls subministra una certa quantitat d'energia. Després, en reaccionar, retornen al medi aquesta quantitat d'energia, i més encara. Si la reacció és endotèrmica, cal subministrar als reactants més energia que l'estrictament requerida per la termodinàmica, i l'excés és també retornat en el transcurs de la reacció. I tot això té lloc en reaccions de qualsevol tipus, irreversibles o d'equilibri. Les magnituds d'energia involucrades en aquests

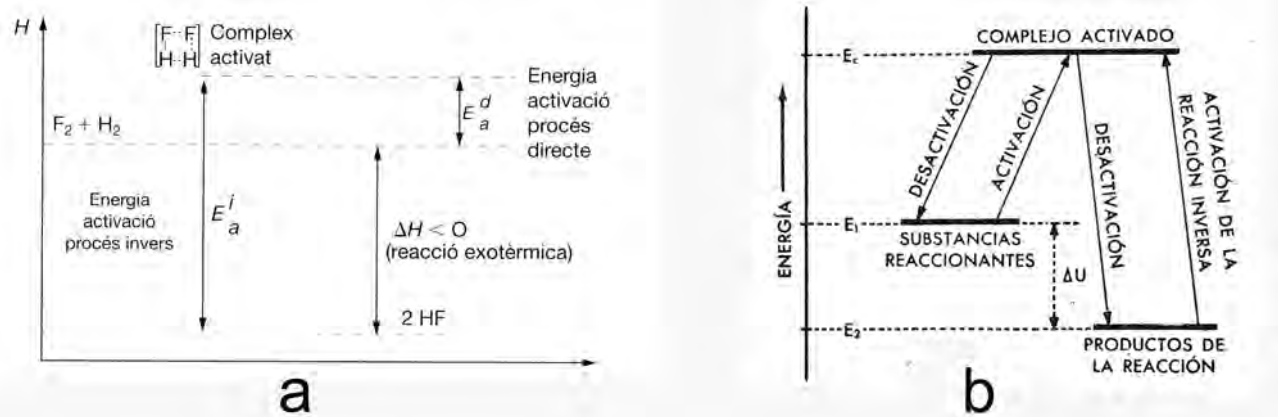


Figura 2. Dos diagrames termodinàmics macroscòpics d'energies de reactants, productes i complex activat. L'abscissa no té cap sentit físic. Font: a) Castells et al. (2009); b) Babor i Ibarz (1962).

processos se sol representar en diagrames similars als de la figura 1. Però es tracta de diagrames macroscòpics termodinàmics, en els quals simplement hi ha representats valors d'energia inicials, finals i l'energia addicional requerida per tal que la reacció tingui lloc: l'energia d'activació. No es tracta d'un diagrama cinètic, sinó que és simplement un diagrama d'energies (o d'entalpies, o d'energies lliures de Gibbs) de les diferents substàncies químiques presents en el sistema. Aquests diagrames són, en sentit estricte, unidimensionals: no cal dibuixar cap abscissa, i tampoc no té cap sentit físic la corba suau que sol unir els diferents punts. Alguns textos presenten representacions conceptualment correctes, com es pot veure a la figura 2. En els màxims dels diagrames, se sol etiquetar el concepte *complex activat*, que prové dels models cinètics microscòpics que es comentaran a continuació, però dels quals la termodinàmica no ens suggereix res, atès el seu caràcter fenomenològic, no mecanístic.

Aquests diagrames se solen denominar *diagrames d'energia de Gibbs*, si la variable en ordenades és l'energia lliure. Es poden usar també en seqüències de reaccions consecutives, en què els productes de la primera

reacció són, en total o en part, els reactants d'una reacció posterior.

Aquests tipus de diagrames d'energies no són estranys a la química. Els salts dels electrons des de nivells energètics alts a nivells més baixos, o els esquemes que mostren la combinació d'orbitals atòmics per donar orbitals moleculars, són del mateix tipus.

### La perspectiva atomicomolecular

El nivell atomicomolecular permet visualitzar el mecanisme pel qual es produeixen les reaccions químiques i és complementari a la visió macroscòpica. Aquest és un nivell que es va abordar inicialment només amb perspectiva teòrica, en què es van postular mecanismes de reacció amb poc o cap ajut inicial de dades experimentals. Inicialment, Arrhenius va presentar la seva teoria del complex activat. Posteriorment, Lewis, el 1918, en la seva teoria de col·lisions, va destacar el fet que les reaccions tenen lloc pels xocs intermoleculars. Posteriorment es va postular l'existència, en una reacció química elemental, d'una estructura quasi molecular que es va denominar *estat de transició*, d'una durada estimada de l'ordre d'uns quants femtosegons ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ). Les dades experimentals actualment disponibles procedeixen

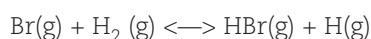
d'experiments fets amb tècniques de caracterització ultraràpides —la femtoquímica desenvolupada per Zewail (1991, 2010) li va donar el Premi Nobel de Química 1999— i han anat corroborant els postulats teòrics, alhora que han anat donant noves dades a les teories.

En la teoria de l'estat de transició, se suposa que el contacte entre molècules reactants genera xocs de prou energia perquè els àtoms constituents s'acostin prou i formin una nova espècie química (espècie de transició o, molt freqüentment i en terminologia antiga, complex activat) que té més energia que les molècules de reactants per separat i també que les molècules de productes. Aquest intermediari té una certa estabilitat (femtosegons), és observable amb microscòpia d'impulsos làser i pot descompondre's donant reactants o productes, tot cedint part de l'energia involucrada en la seva formació.

La modelització del fenomen és complexa. En primer lloc, cal tenir en compte que la representació macroscòpica de les reaccions químiques no dóna informació dels mecanismes detallats que tenen lloc al sistema. Una reacció qualsevol sol constar de moltes etapes elementals, que solen ser unimole-

culars o bimoleculars i involucren tot tipus d'àtoms, molècules, intermediaris, ions o radicals. La reacció més lenta de la seqüència d'etapes elementals determina la velocitat de la reacció global.

L'anàlisi de cadascuna de les etapes elementals és força o molt complexa, i aquí només se'n donarà una idea somera, tot seguint un exemple tret de la referència Brillas *et al.* (1992) que descriu teòricament la reacció elemental bimolecular reversible entre un àtom de brom i una molècula d'hidrogen per donar una molècula de bromur d'hidrogen i un àtom d'hidrogen:



En primer lloc, es postula un cert mecanisme de reacció. Per exemple, en la reacció indicada, se suposa que la molècula  $\text{H}_2$  i l'àtom Br, si xoquen amb prou energia, donaran pas a un intermediari lineal  $[\text{Br}\cdots\text{H}\cdots\text{H}]$  que es descompondrà donant HBr i H, o novament els reactants Br i  $\text{H}_2$ . Inicialment es tenen els dos àtoms d'hidrogen a la distància de l'enllaç H-H de la molècula d'hidrogen. S'acosta en la direcció de l'eix de l'enllaç un àtom de brom i l'energia cinètica que porta li permet acostar-se a un dels àtoms d'H, interaccionar-hi i transformar l'energia cinètica en energia potencial d'enllaç  $\text{Br}\cdots\text{H}$ , fins a formar l'espècie de transició  $[\text{Br}\cdots\text{H}\cdots\text{H}]$ .

Per tal de determinar quines són les configuracions estables possibles del sistema, cal calcular les energies potencials del sistema format pels tres àtoms en línia recta Br H H per a totes les distàncies possibles dels tres àtoms entre ells. Normalment aquest és un càlcul difícil de fer i, per poc complex que sigui el sistema estudiat, impossible de visualitzar en un diagrama bidi-

dimensional. En aquest cas, és possible, perquè es tracta només de tres àtoms i es mouen (suposem) només al llarg d'un sol eix. La figura 3, tretada de la referència Dickerson *et al.* (1974), mostra la representació dels diferents valors d'energia potencial del sistema Br H H per a una àmplia gamma de valors de distàncies  $r_{\text{H-Br}}$  i  $r_{\text{H-H}}$ , representades, respectivament, en ordenades i en abscisses. S'hi pot observar que hi ha unes zones de baixes energies potencials, indicades a la figura en vermell, al llarg del camí que uneix els punts 1 i 3. Les energies potencials són mesurades en kcal per mol d'enllaços, i les distàncies, en àngstroms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-1} \text{ nm}$ ).

Quan es representa el valor de l'energia potencial del sistema al llarg del camí entre 1 i 3 de la figura 3, s'obté un gràfic com el de la figura 4. Quan l'àtom de brom està separat de la molècula d'hidrogen, aquest valor és baix: és el punt 1 de la figura 3.

A mesura que s'hi acosta, l'energia potencial és superior, i assolix un màxim relatiu en l'espècie de transició, però hi ha moltes altres configuracions de posicions relatives dels tres àtoms, d'energies potencials molt superiors, com es constata de la figura 3. El complex activat és un màxim relatiu en la línia de valors mínims, i es pot descompondre allunyant l'àtom de Br i tornant a la situació inicial, o allunyant-se un dels àtoms d'H i creant-se una molècula HBr: és el punt 3. La representació gràfica d'aquests valors d'energia potencial davant de la distància entre l'àtom de brom i el centre de masses dels dos àtoms d'hidrogen té la forma de la figura 4. El paràmetre geomètric que descriu el sistema atòmic elemental rep el nom de *coordenada de reacció*, i en aquest cas és la distància entre àtoms.

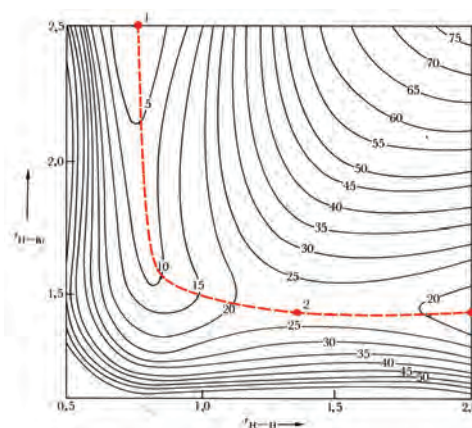


Figura 3. Diagrama d'energia potencial del sistema lineal format per dos àtoms d'hidrogen i un de brom. El punt 1 correspon a un sistema constituït per dos àtoms d'hidrogen propers ( $r_{\text{H-H}}$  baix) i allunyats de l'àtom de brom. El punt 3 indica que els dos àtoms d'hidrogen estan separats entre ells, i un és proper a l'àtom de brom. La línia vermella segueix els punts de menors energies potencials de tot el sistema. El punt 2 correspon a un punt d'inflexió (un «coll de muntanya») en el camí d'1 a 3. És el punt corresponent a l'espècie de transició  $[\text{Br}\cdots\text{H}\cdots\text{H}]$ . Energies potencials en kcal / mol i distàncies en àngstroms. Font: Dickerson *et al.* (1974).

L'evolució del sistema des de la situació 1 fins a la situació 3 és el que en anglès es denomina *reaction path*, que se sol traduir, amb evidents imprecisió i ambigüitat, per *camí de reacció*. Indica la seqüència de geometries que el sistema d'àtoms va agafant al llarg de la reacció, tot agrupant-se en molècules, intermediaris o altres espècies. És, a la figura 3, el lloc geomètric dels mínims de les superfícies d'energia potencial entre els àtoms. En anglès, *reaction path* és també sinònim de *mecanisme de reacció*.

Per a una reacció elemental més complexa que la presentada, amb quatre o més àtoms, o amb tres àtoms diferents, els càlculs de les superfícies de potencial són molt més complexos, i les representacions gràfiques com

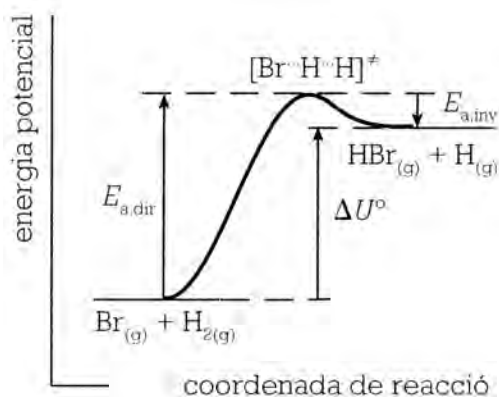


Figura 4. Formació d'un intermediari de reacció. Font: Brillas et al. (1992).

les presentades aquí no són possibles perquè involucren més dimensions. Els conceptes aquí descrits, però, s'apliquen de forma aproximadament similar. Per a altres reaccions, la coordenada de reacció pot ser un angle d'enllaç, i en casos més complexos, una combinació d'angles i distàncies característiques del sistema en estudi.

No es comentaran aquí els aspectes de cinètica formal, com la determinació experimental de la velocitat d'una reacció, l'ordre de reacció, la influència de la temperatura en la velocitat de la reacció o la teoria i l'equació d'Arrhenius de la velocitat de reacció. Normalment, els llibres tracten bé aquests aspectes, al nivell que toqui en cada cas.

### Conclusió

Un enfocament correcte del tema que ens ocupa passarà per distingir clarament els dos nivells d'aproximació: el macroscòpic, termodinàmic, i l'atomicomolecular, relacionat amb mecanismes de reacció, més directament relacionable amb la cinètica de la reacció. Les gràfiques de la figura 1 són confuses, perquè contenen una barreja de la informació del sistema macroscòpic i elements només aplicables a les reaccions elementals atomicomoleculares. La similitud de les formes de les

figures 2 i 4 és el que porta a la confusió. És més incompreensible la seva persistència al llarg dels anys, una confusió que la mateixa IUPAC detecta també en textos anglosaxons. De fet, una de les gràfiques de la figura 1 correspon a un famós text universitari de referència.

## Un enfocament correcte del tema que ens ocupa passarà per distingir clarament els dos nivells d'aproximació: el macroscòpic, termodinàmic, i l'atomicomolecular, relacionat amb mecanismes de reacció, més directament relacionable amb la cinètica de la reacció

Un dels motius fonamentals que potser explica la persistència d'aquest i d'altres errors és el fet que en la docència immediatament s'abandona el contacte amb la realitat per passar-se a pensar només en termes del model simplificat que ajuda a explicar-la. La manca de connexió entre el món real i el món dels models simplificats és molt notable i perniciososa, i es dona en totes les disciplines i en tots els camps de la química. Per citar-ne només un altre que lliga també amb el món de la reacció química, tota la química de la secundària i bona part de la universitària treballa amb sistemes tancats, quan a la realitat quotidiana són predominants els sistemes oberts (qualsevol ésser vivent), amb entrades i sortides de reactants i de productes, que no arriben mai a l'equilibri, en què no es treballa amb valors de massa, sinó de cabals, i en els quals les lleis de conservació de la matèria i de l'energia agafen formalismes dife-

rents. És una mancança que s'hauria de pal·liar.

### Referències

- BABOR, J. A.; IBARZ, J. (1962). *Química general moderna*. 7a ed. Barcelona: Marín.
- BRILLAS, E.; BASTIDA, R. M.; CENTELLAS, F.; DOMÈNECH, X. (1992). *Fonaments de termodinàmica, electroquímica i cinètica*. Barcelona: Publicacions de la Universitat de Barcelona: Barcanova.
- CASTELLS, P.; RIBA, N.; ANDREU, F. (2009). *Química 2*. Barcelona: McGraw-Hill.
- DICKERSON, R. E.; GRAY, H. B.; HAIGHT JR., G. P. (1974) [1980]. *Principios de química*. Barcelona: Reverté.
- ZEWAIL, A. H. (1991). «La formación de las moléculas». *Investigación y Ciencia*, 173 (febrer).
- (2010). «Microscopía electrónica ultrarrápida». *Investigación y Ciencia*, 409 (octubre).

### Referència general per a terminologia química

- IUPAC *compendium of chemical terminology: The gold book* [en línia]. Durham, NC: IUPAC. <<http://goldbook.iupac.org/index.html>> [Consulta: febrer 2012]



### Claudi Mans i Teixidó

És catedràtic emèrit d'enginyeria química al Departament d'Enginyeria Química de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona. A més de diferents tasques al servei de la Universitat, es dedica principalment a la divulgació de la química, especialment en allò més relacionat amb la vida quotidiana, mitjançant llibres, articles, conferències, cursos i blocs. A. e.: [cmans@ub.edu](mailto:cmans@ub.edu).