

Cinética y dinámica química

22-I

Andrés Cedillo

Dept. Química, UAM-Iztapalapa, México

Cinética y dinámica química

- 1. La teoría de las colisiones.
 - 2. La teoría cinética de los gases y las propiedades de transporte.
 - 3. La cinética química.
 - 4. La teoría de la velocidad de reacción.
-
- Texto: Berry, Rice & Ross, Physical Chemistry, 2nd ed., Oxford (2000), caps. 27, 28 y 30.
-
- www.fqt.izt.uam.mx/cedillo

3. La cinética química.

Un objetivo de la cinética química es responder preguntas como la siguiente:

¿qué tan rápido ocurre una reacción?

↔ colisiones

La respuesta depende del contacto favorable entre las moléculas de los reactivos.

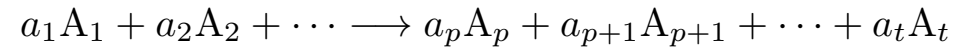
Contenido

- 3.1. Algunos conceptos generales.
- 3.2. La interacción entre las moléculas.
- 3.3. Las colisiones reactivas entre las moléculas.
- 3.4. La sección transversal reactiva de las esferas duras.
- 3.5. La velocidad de la reacción de las esferas duras.

¿qué tan rápido ocurre una reacción?

↔ colisiones

LAS REACCIONES QUÍMICAS.



$$\sum_{i=1}^{p-1} a_i A_i \longrightarrow \sum_{i=p}^t a_i A_i \quad \text{ó} \quad \sum_{i=1}^t \nu_i A_i = 0$$

A_i FÓRMULAS MOLECULARES

$a_i > 0$ COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

ν_i NÚMEROS ESTEQUIOMÉTRICOS

$$\nu_i \equiv \begin{cases} a_i, & i \geq p, & i = p, \dots, t, & > 0, & \text{PRODUCTOS} \\ -a_i, & i < p, & i = 1, \dots, p-1, & < 0, & \text{REACTIVOS} \end{cases}$$

3.1. Algunos conceptos generales.

Nomenclatura para las reacciones químicas.

Un ejemplo.

EJEMPLO	RL			i	A_i	a_i	ν_i
	$N_2(g) +$	$3H_2(g)$	\rightarrow		$2NH_3(g)$		
inicio	$n_{N_2}^0$	$n_{H_2}^0$		1	N_2	1	-1
reacciona	x	$3x$		2	H_2	3	-3
forma				3	NH_3	2	2
queda	$n_{N_2}^0 - x$	$n_{H_2}^0 - 3x$			$n_{NH_3}^0 + 2x$		

$$\begin{array}{l} \Delta n_i \\ \frac{\Delta n_i}{\Delta t} \end{array} \quad \begin{array}{l} -x \\ -\frac{x}{\Delta t} \end{array} \quad \begin{array}{l} -3x \\ -3\frac{x}{\Delta t} \end{array} \quad \begin{array}{l} 2x \\ 2\frac{x}{\Delta t} \end{array}$$

$$\frac{\Delta n_i}{\Delta t} = \nu_i \frac{x}{\Delta t}$$

VELOCIDAD DE REACCIÓN: $v \equiv \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$

3.1.(2)

La velocidad de la reacción.

La ley de la velocidad y el orden de la reacción.

$$\text{LA VELOCIDAD DE LA REACCIÓN: } v \equiv \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Se mide a través del cambio de la concentración de alguna especie:

- tiempo de detección corto,
- detener el avance de la reacción.

Cuando $t \rightarrow \infty$, $v \rightarrow 0$ (el estado de equilibrio).

La velocidad depende de T , P , C_i , el medio de reacción, catalizador, etc.

Las reacciones en una fase se denominan homogéneas. Mientras que, cuando hay varias fases presentes, son heterogéneas ¿contacto?.

En muchos casos, las reacciones son simples

y la ley EMPÍRICA de la velocidad tiene la forma:

$$v = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2} \dots$$

α_i el orden de la reacción con respecto al reactivo A_i

es una constante y en muchos casos es un entero

k la constante de la velocidad

$\sum_i \alpha_i$ el orden total de la reacción

3.1.(3)

Algunos casos sencillos.

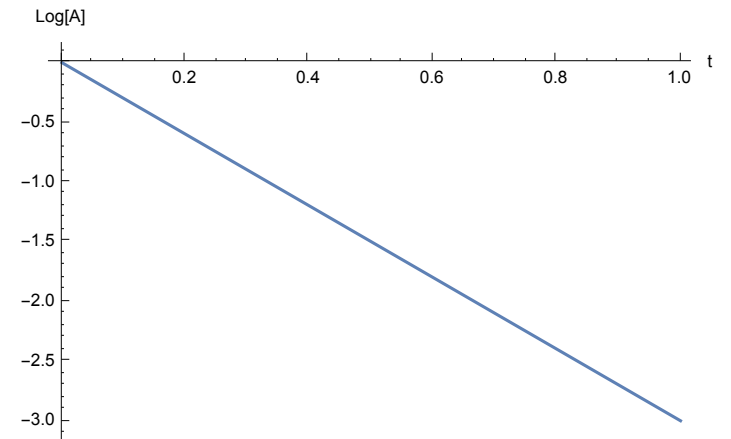
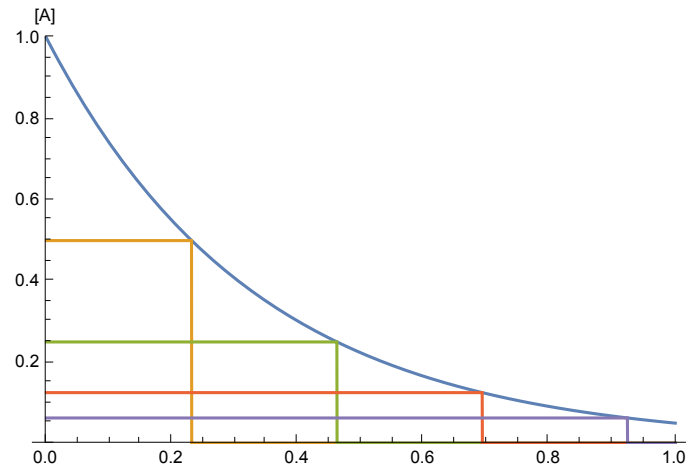
Las reacciones de primer orden.

LAS REACCIONES DE PRIMER ORDEN.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$



Ejercicio. Integrar la ecuación de velocidad y verificar los resultados.



3.1.(4)

Las reacciones de segundo orden.

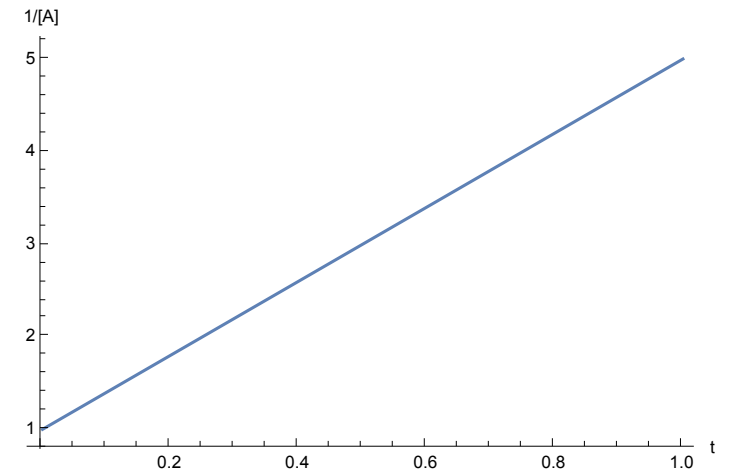
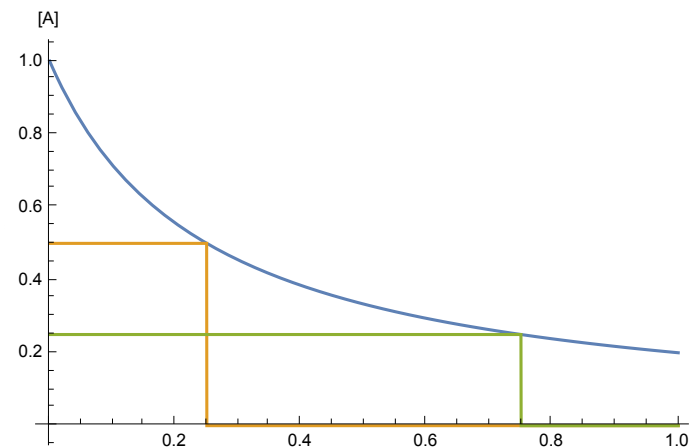
Caso 1.

LAS REACCIONES DE SEGUNDO ORDEN.

$$\text{CASO 1. } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$



Ejercicio. Integrar la ecuación de velocidad y verificar los resultados.

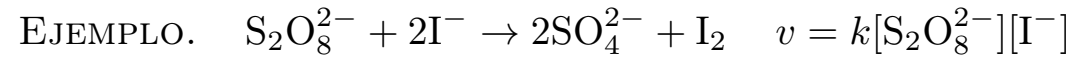


3.1.(5)

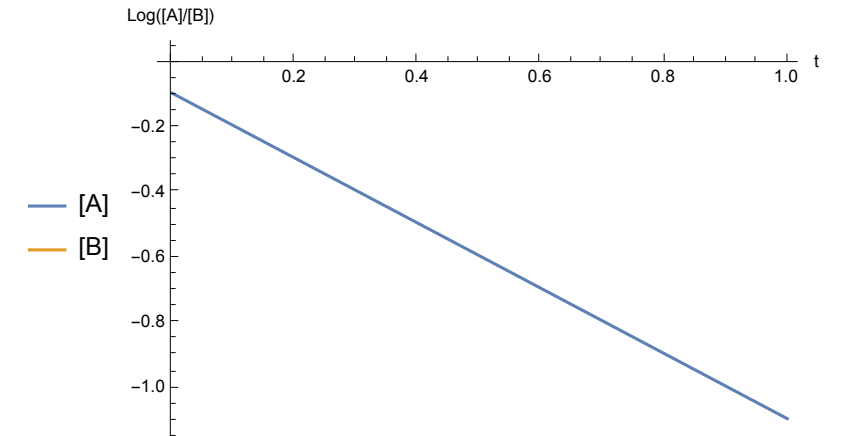
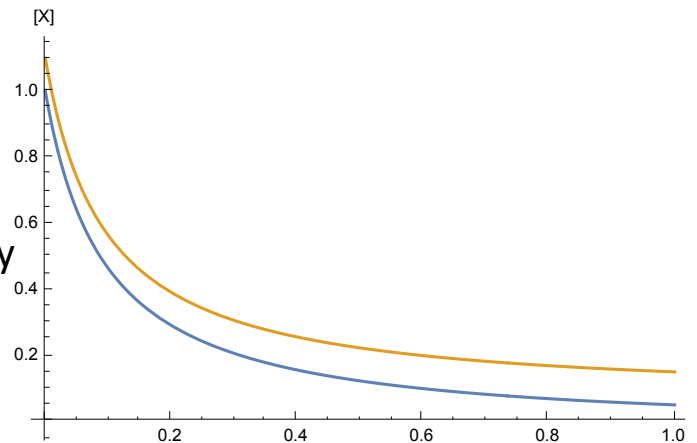
Las reacciones de segundo orden.

Caso 2.

$$\begin{aligned} \text{CASO 2.} \quad -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} &= k[A][B] & D \equiv aC_B^0 - bC_A^0 \\ & & D \neq 0 & \frac{[A]}{[A]_0} \frac{[B]_0}{[B]} = e^{-Dkt} \\ & & D = 0 & \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + bkt \end{aligned}$$



Ejercicio. Integrar la ecuación de velocidad y verificar los resultados.



3.1.(6)

La estequiometría de la reacción anterior.

	RL			
	aA	+	bB	\rightarrow PRODUCTOS
INICIO	n_A^0		n_B^0	
REACCIONA	x		$x \frac{b}{a}$	
QUEDA	$n_A^0 - x$		$n_B^0 - x \frac{b}{a}$	

$$[A] = C_A^0 - \frac{x}{\text{Vol}} \equiv u$$
$$[B] = C_B^0 - \frac{bx}{a\text{Vol}} = \frac{bu + D}{a}$$
$$D \equiv aC_B^0 - bC_A^0$$

Ejercicio. Verifique la estequiometría.

$$D = 0, \quad \frac{C_B^0}{C_A^0} = \frac{b}{a}, \quad \text{CONDICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA}$$

3.1.(7)

La determinación de la constante de la velocidad de la reacción.

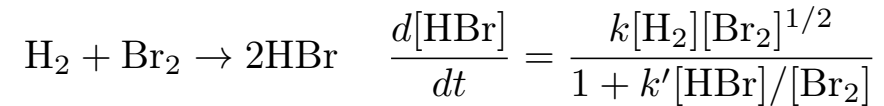
Las reacciones complejas.

La ley de la velocidad experimental es empírica. ¿CÓMO?

↓ por integración

DETERMINACIÓN de k

EJEMPLO DE UNA REACCIÓN COMPLEJA.



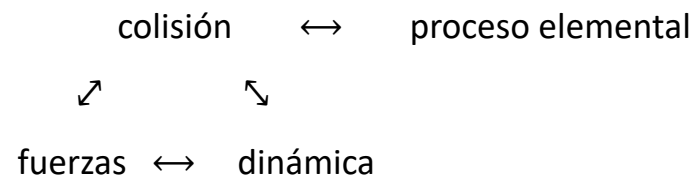
El orden de la reacción no coincide con los coeficientes estequiométricos.

Por lo tanto, la reacción ocurre en varias etapas.

Ni la estequiometría, ni el orden de la reacción, permiten saber como ocurre la reacción química a nivel molecular.

3.1.(8)

El mecanismo de una reacción química.



El mecanismo de una reacción es el conjunto de procesos elementales que conducen a los productos de la reacción química.

La molecularidad de un proceso elemental es el número de moléculas que están presentes en la colisión. (Procesos: unimoleculares, bimoleculares, termoleculares, etc.)

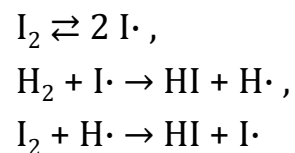
En un proceso elemental, el orden de reacción coincide con la estequiometría.

EJEMPLOS.

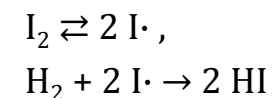
a) $K\cdot + Br_2 \rightarrow KBr + Br\cdot$, la reacción sucede en una etapa: proceso elemental.

b) $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$, la reacción es de segundo orden, pero no es un proceso elemental.

Mecanismo aceptado.

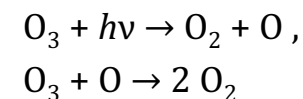
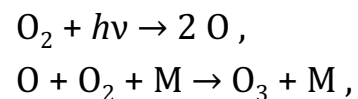


Contribuye a temperatura alta.



Ambos mecanismos son congruentes con la ecuación cinética.

c) $3 O_2 \rightarrow 2 O_3$, el mecanismo incluye a la radiación.



3.1.(9)

La propuesta de un mecanismo.

Los procesos bimoleculares.

La clasificación por el tipo de reactivos.

En una reacción pueden ocurrir simultáneamente varios mecanismos.

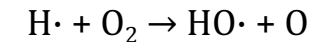
Diferentes mecanismos de una reacción pueden generar la misma ecuación cinética.

*Toda propuesta del mecanismo de la reacción **debe ser compatible con la ley de velocidad experimental.***

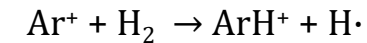
LOS PROCESOS BIMOLECULARES.

La clasificación por el tipo de reactivos.

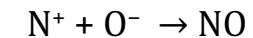
neutro-neutro



ion-neutro



neutralización



ion-ion (misma carga)

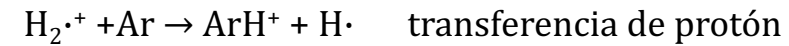
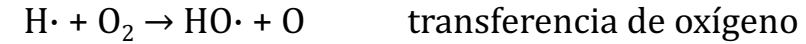
procesos poco favorecidos energéticamente.

3.1.(10)

La clasificación por el tipo de reacción.

La clasificación por el tipo de reacción.

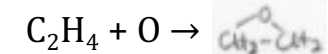
transferencia (metátesis): un átomo o grupo se transfiere de una especie a otra.



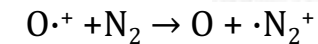
condensación



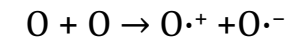
inserción



transferencia de carga



formación de un par iónico

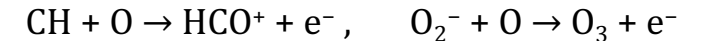


ionización

por colisión



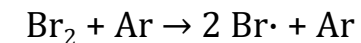
por asociación



de Penning



disociación

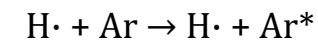


recombinación

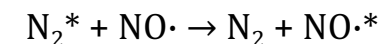


La formación de un enlace libera energía. Así, la molécula tiene energía en exceso. La energía en exceso se puede eliminar emitiendo radiación (quimioluminiscencia).

excitación por colisión



transferencia de excitación



etc.

3.1.(11)

Los procesos también ocurren en las fases condensadas.

Muchos procesos similares también ocurren en disolución.

transferencia de protón

reacción ácido-base

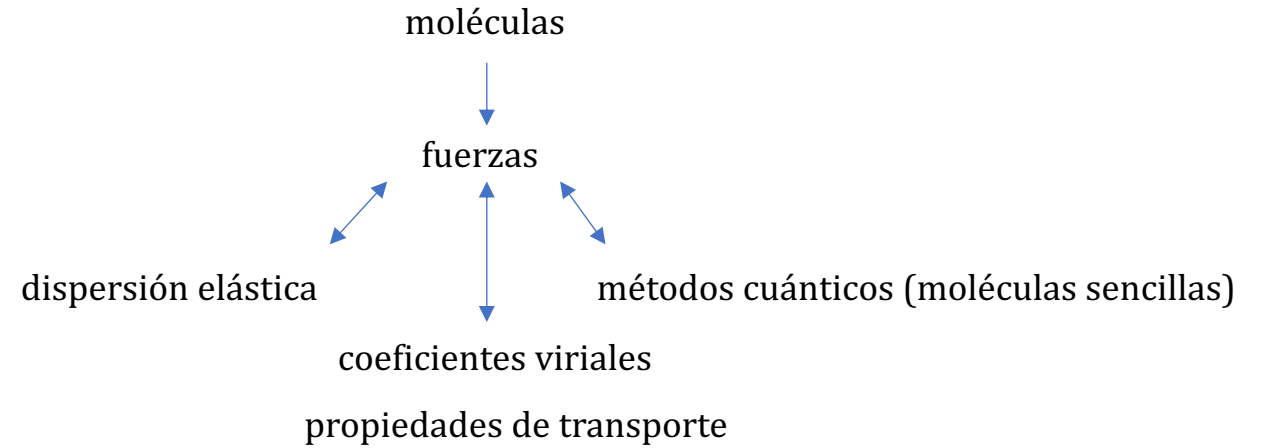
transferencia de carga

reacción de oxidación-reducción

etc.

3.2. La interacción entre las moléculas.

Una molécula ejerce una fuerza sobre las otras.



Las variables relevantes en la energía potencial..

entre átomos

R

entre moléculas

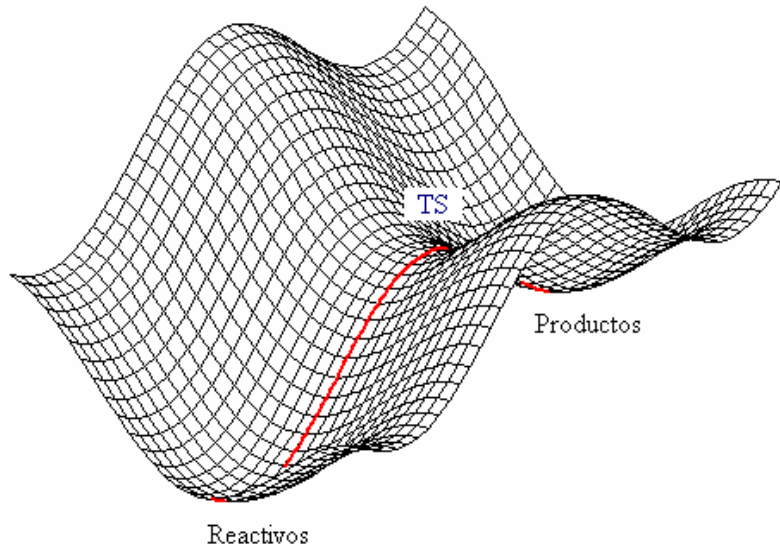
R y las orientaciones

reacción

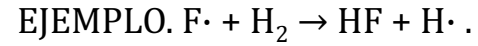
el cambio de la estructura interna

3.2.(2)

Un ejemplo sencillo. La abstracción de hidrógeno por un radical libre.



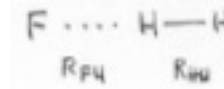
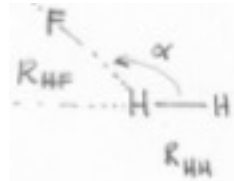
Revisar la viñeta en el texto, pp 886-888 y las referencias mencionadas.



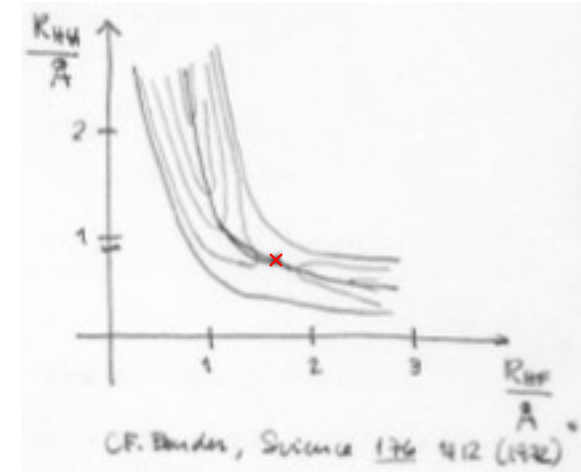
El caso más sencillo es la colisión colineal.

Grados de libertad: $3M - 6 = 3$

$\alpha = \pi = 180^\circ$

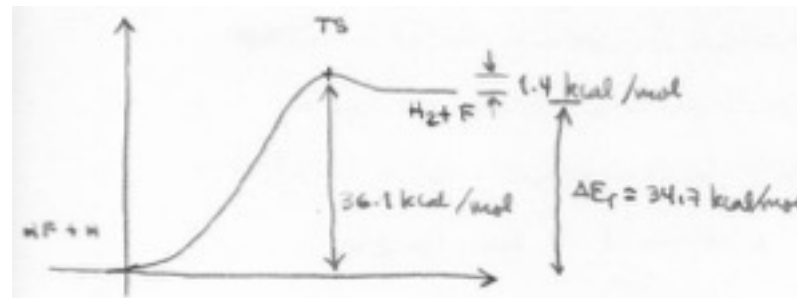


- Cuando R_{HF} y R_{HH} son grandes, los átomos están aislados (región plana).
- Cuando $R_{HH} \gg R_{HF}$, se parece a la curva de potencial del HF.
- Cuando $R_{HF} \gg R_{HH}$, se parece a la curva de potencial del H_2 .



El punto de silla (TS) es el punto de menor energía para pasar de un valle a otro.

La trayectoria de la reacción es la trayectoria de menor energía entre dos valles y pasa por el punto de silla.

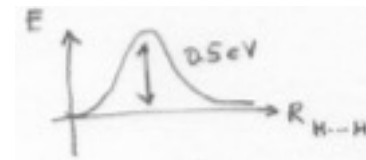
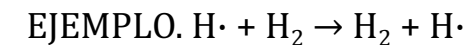


En una trayectoria de la reacción hay dos barreras.

- (1) $R \rightarrow TS$
- (2) $P \rightarrow TS$

$\Delta_r E = E(P) - E(R)$

Una reacción es **adiabática** si todos los cambios estructurales están asociados sólo con una superficie de potencial.



3.2.(3)

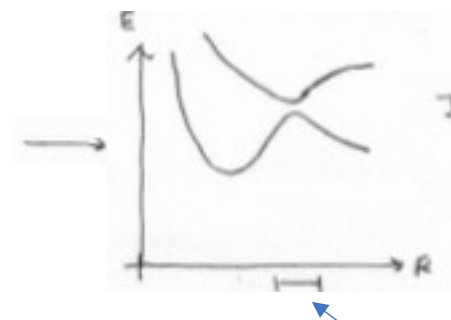
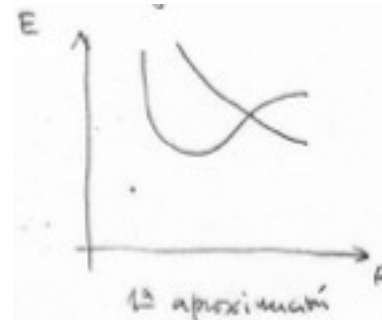
La superficie de la energía potencial (PES: potential energy surface).

Cada estado electrónico tiene una superficie de energía potencial (PES).

Cuando hay varios estados electrónicos implicados en un proceso, cada uno tiene su PES y se pueden presentar transiciones entre las PES. Incluso pueden ocurrir cruces o intersecciones entre ellas.



Si ambos estados tienen la misma simetría, entonces, no hay cruce entre las superficies del potencial.



Ésta es la región con mayor probabilidad de transición.

3.2.(4)

La interacción con superficies.

LAS REACCIONES CON SUPERFICIES.

$M (\text{gas}) \rightarrow M (\text{superficie})$

Fisorción: interacción débil con la superficie (tipo van der Waals).

Quimisorción: fuerte con la superficie (formación y ruptura de enlaces).

Cuando $E_{\text{cin}}(M)$ es grande, no hay adsorción, sólo colisión con la superficie (rebote).

También pueden ocurrir reacciones entre las moléculas adsorbidas en la superficie. En este caso se sabe muy poco sobre las interacciones entre las moléculas adsorbidas, ya que la superficie modifica a las moléculas depositadas.

Cuando la adsorción favorece ciertas orientaciones moleculares, la superficie actúa como un catalizador.

LAS REACCIONES EN DISOLUCIÓN.

En disolución, algunos solutos interactúan fuertemente con el disolvente (por ejemplo, los compuestos iónicos en disolvente polares). En este caso se esperan cambios grandes (superficie de potencial diferente).

Cuando la interacción soluto-disolvente es débil, se espera que la reacción sea similar a la de la fase gaseosa.

Las reacciones en disolución.

3.3. Las colisiones reactivas entre las moléculas.

Los cambios a nivel microscópico.

Los detalles microscópicos de la dinámica de la reacción los describe la mecánica cuántica (ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo).

En muchos casos, no es necesario llegar a este grado de detalle.

Una aproximación muy buena consiste en realizar una colisión clásica en la superficie de potencial cuántica.

En la PES se pueden realizar muchas trayectorias (colisiones) y los resultados se analizan estadísticamente.

Los detalles más relevantes.

El efecto de los estados microscópicos inicial y final en la reactividad.

La duración del acercamiento.

La redistribución de la energía durante y después de la colisión.

La identificación de los grados de libertad relevantes en la reacción.

Identificación del tipo colisiones.

Elástica: se redistribuye la energía cinética.

Inelástica: cambia el estado microscópico de las moléculas.

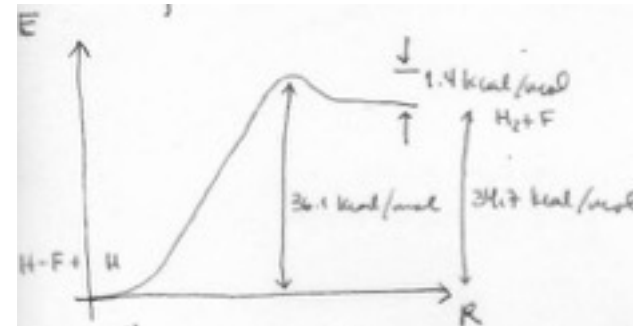
Reactiva: cambia la naturaleza de las moléculas.

3.3.(2)

Un ejemplo sencillo.

EJEMPLO. La colisión lineal $\text{H}\cdot + \text{HF}$.

(En el estado basal rotacional y vibracional.)

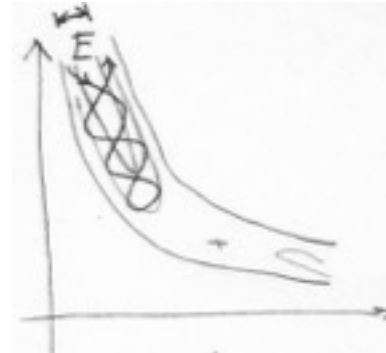


Si la energía disponible al inicio de la reacción ($E_{\text{cin}}^{\text{rel}}$ o E_{interna}) es menor que 36.1 kcal/mol , la colisión no es reactiva (en el modelo clásico no hay efecto tunnel).

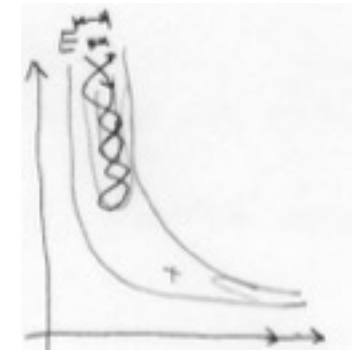
Por lo tanto, la colisión puede ser sólo elástica o inelástica.

3.3.(3)

Algunos ejemplos de trayectorias en la PES.



Colisión elástica no reactiva



Colisión inelástica no reactiva

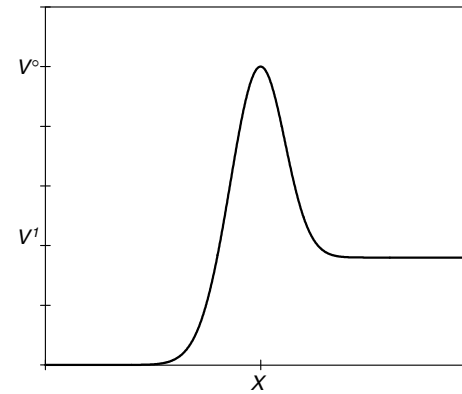
$$E_{\text{cin}} \rightarrow E_{\text{vibr}}$$



Colisión reactiva y colisión elástica no reactiva con $E_{\text{cin}} > E_{\text{TS}}$.

3.3.(4)

Algunos comentarios adicionales.

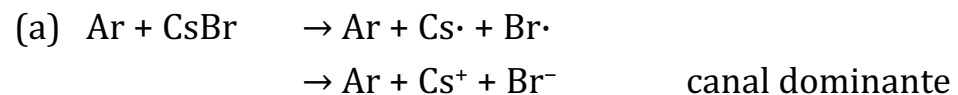


Si la energía inicial es mayor que la energía de la barrera, la reacción puede ocurrir. Pero, no toda colisión con energía suficiente para sobrepasar la barrera es reactiva. Además, las colisiones no reactivas pueden ser elásticas o inelásticas.

Un objetivo de la cinética es determinar la probabilidad de la reacción como función de la energía y su dependencia con los estados internos de los reactivos.

En el ejemplo previo, no se consideran los estados rotacionales ni electrónicos. Además, otros canales pueden estar disponibles para la reacción.

EJEMPLOS. La disociación por colisión.

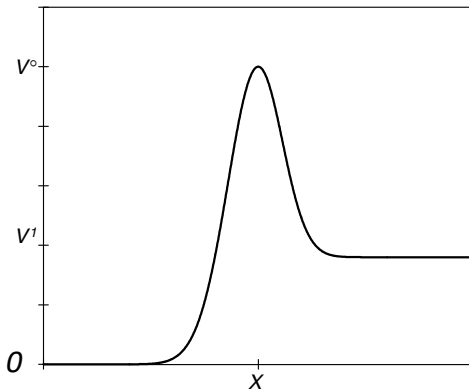


Al analizar las distintas trayectorias en la PES, la reacción en sentido opuesto (reacción inversa) también es posible. (LA REVERSIBILIDAD MICROSCÓPICA.)

3.3.(5)

Los diferentes parámetros energéticos de la cinética química.

En el ejemplo de la figura, $\Delta E_f^* > \Delta E_b^*$.



La ALTURA DE LA BARRERA ENERGÉTICA se denota por ΔE^* .

$$\Delta E^* = E(\text{punto de silla}) - E(\text{mínimo}) \quad f : \text{reacción directa}$$

$$\Delta_r E = \Delta E_f^* - \Delta E_b^* \quad b : \text{reacción inversa}$$

La ENERGÍA UMBRAL (E_{umbral}) es la energía cinética relativa inicial mínima para que ocurra la reacción. Esta propiedad se determina experimentalmente.

Cuando $E_{\text{umbral}} < \Delta E^*$, hay efecto tunel.

Frecuentemente, $E_{\text{umbral}} > \Delta E^*$, ya que

no todas las colisiones son reactivas.

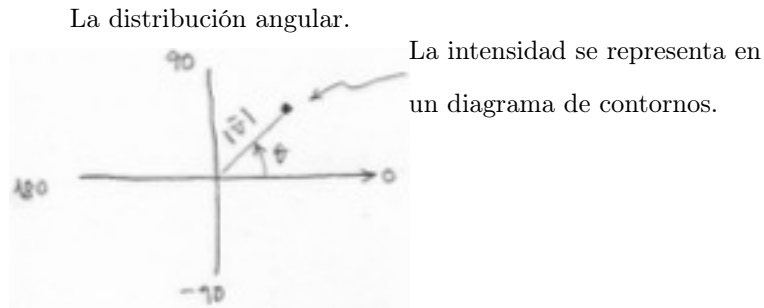
$$\text{La ENERGÍA DE ACTIVACIÓN se define como } E_{\text{act}} \equiv \frac{d \ln k}{d(1/T)}.$$

Las propiedades E_{umbral} , E_{act} , y ΔE^* son del mismo orden. Sin embargo,

todas son propiedades distintas.

3.3.(6)

La distribución angular de los productos.



Mapa polar.

El origen de coordenadas es el centro de masa (CM).

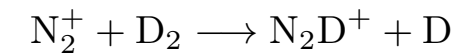
Así que, las propiedades son relativas al CM.

LA DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LOS PRODUCTOS.

En un experimento de colisiones se determinan:

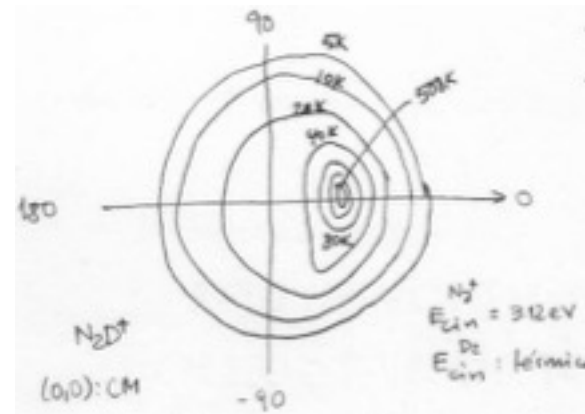
- la distribución angular de los productos
- la energía cinética de la moléculas
- los estados internos (complicado)

EJEMPLO



- La distribución es asimétrica.

- El máximo está en 0° , poca desviación (colisiones tangenciales).



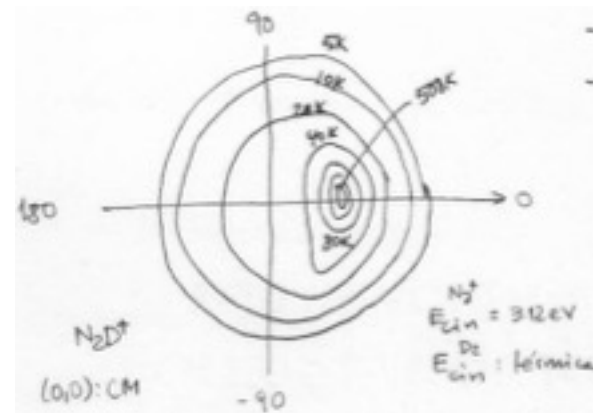
3.3.(7)

El mecanismo de interacción.

EL MECANISMO CON LA FORMACIÓN DE UN AGREGADO.

En una colisión con un tiempo de contacto relativamente largo, el agregado existe durante un tiempo mayor a su período rotacional ($\approx 10^{-12}s$). Después de orbitar, se fragmenta y se pierde el detalle del estado inicial de los reactivos. Por lo tanto, los productos terminan con una distribución angular aleatoria.

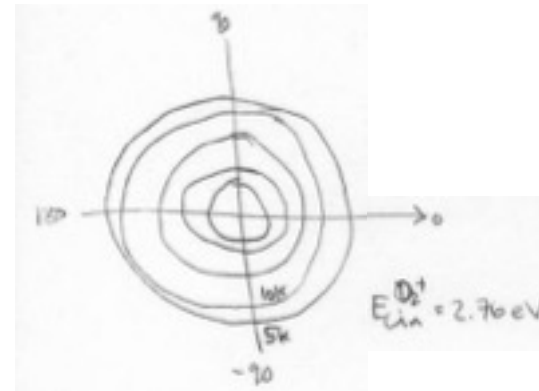
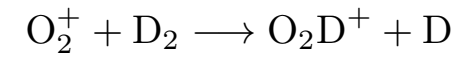
Entonces, la colisión anterior, $N_2^+ + D_2$, es un proceso de duración corta
(MECANISMO DE INTERACCIÓN DIRECTA).



3.3.(8)

Un caso diferente.

Una colisión con el mecanismo de formación de agregado.



- La distribución es casi simétrica.
- Se forma el complejo O_2D_2^+ y posteriormente se fragmenta.

También existen colisiones con casos intermedios.

EL BALANCE DE ENERGÍA.

3.3.(9)

Algunos detalles energéticos.

Cálculos de la colisión:

$$\langle E_{\text{cin, D}_2} \rangle_{300 \text{ K}} = 0.0388 \text{ eV}$$

$$E_{\text{cin, N}_2^+} = 25.0 \text{ eV}$$

$$\Delta E_{\text{cin}}^{\text{rel}} = -1.6 \text{ eV}$$

$$\Delta_r E = -2.6 \text{ eV}$$

Para la colisión $\text{N}_2^+ + \text{D}_2$, con $E_{\text{cin}}^{\text{rel}} = 3.12 \text{ eV}$:

- el pico indica que $\Delta E_{\text{cin}}^{\text{rel}} = -1.3 \text{ eV}$

- la energía de la reacción es $\Delta_r E = -1 \text{ eV}$

Así, 2.3 eV se transforman en energía interna de los productos.

La medición no identifica los estados internos de las moléculas.

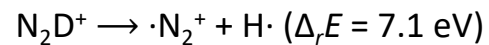
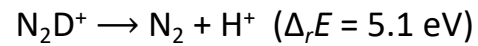
En la colisión previa $\text{O}_2^+ + \text{D}_2$:

- el pico está en el origen.

- la energía cinética se transforma en energía interna.

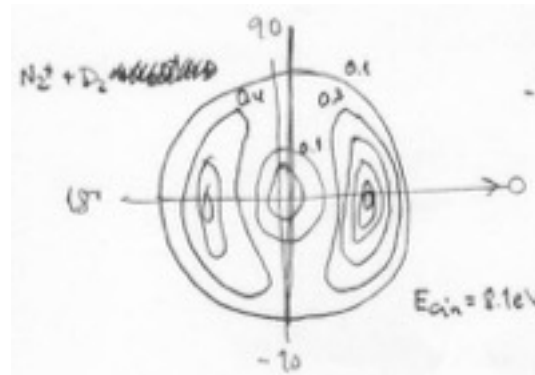
3.3.(10)

Otro caso.



$$E_{\text{exc}} = -\Delta E_{\text{cin}}^{\text{rel}} - \Delta_r E$$

Cuando la energía cinética de la colisión es muy grande, el diagrama también muestra cráteres.



- La distribución es asimétrica con un mínimo en el origen..
- La energía cinética final pequeña es poco probable.
- La energía interna es mayor que la energía de disociación.

Algunos detalles experimentales.

- El haz de un reactivo impacta sobre otro gas en equilibrio con una densidad baja. Esto minimiza las colisiones con los productos.
- La detección de los estados internos requiere de la espectroscopía de alta velocidad (antes de la relajación).

LA DETECCIÓN DE LOS ESTADOS INTERNOS.

3.3.(11)

Los estados internos de los productos.

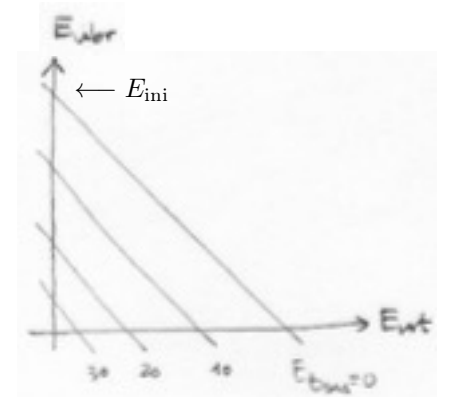
$$\omega_{\text{HCl}} = 2990.95 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{vibr, HCl}} = 8.6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

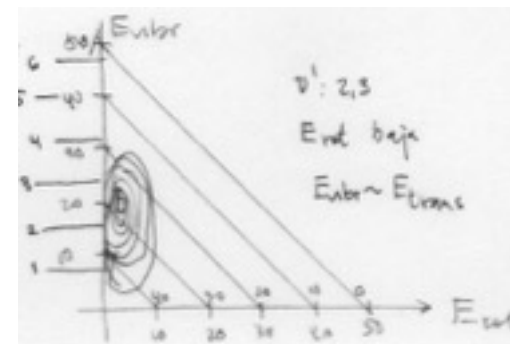
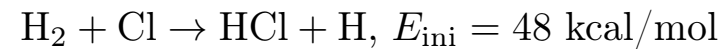
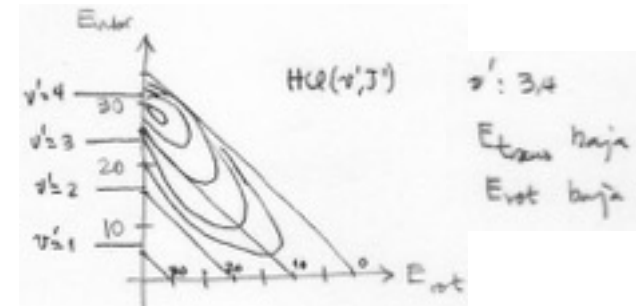
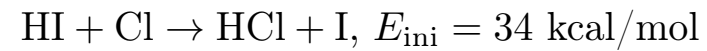
Revisar la viñeta de la femtoquímica, pp 896-904.

Cuando $\Delta E_{\text{elect}} = 0$, $E_{\text{ini}} = E_{\text{tras}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}}$.

Entonces, $E_{\text{vibr}} = E_{\text{ini}} - E_{\text{tras}} - E_{\text{rot}}$.



EJEMPLOS.



3.3.(12)

La distribución de los estados internos.

$$\omega_{\text{HF}} = 4138.32 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{vibr, HF}} = 11.9 \text{ kcal mol}^{-1}$$

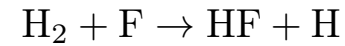
$$E_{\text{exc}} = -\Delta E_{\text{cin}}^{\text{rel}} - \Delta_r E$$

$$\Delta_r E = -34.7 \text{ kcal mol}^{-1}, \Delta E_f^* = 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

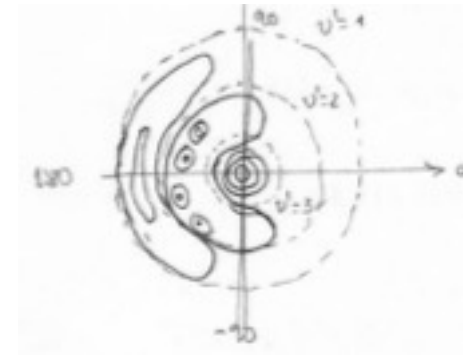
$$E_{\text{exc}}^{\text{max}} = 46.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

LA DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LOS ESTADOS INTERNOS.

Ver la figura 30.14.



$$E_{\text{ini}} = 11.5 \text{ kcal/mol}$$

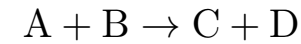


El estudio de haces moleculares de alta resolución muestra que:

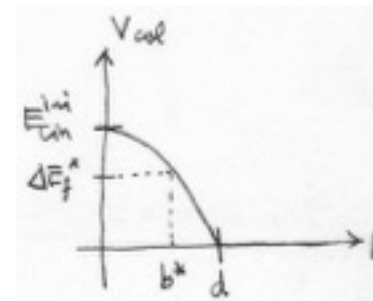
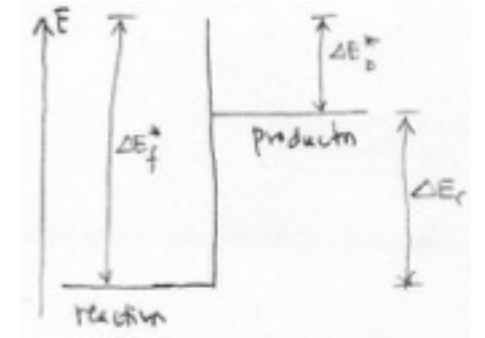
- $\nu' = 1, \nu' = 2$ aparecen en la colisión frontal.
- $\nu' = 3$ es isotrópico (interacción de mayor duración).

3.4. La sección transversal reactiva de las esferas duras.

El modelo de las esferas duras es un modelo clásico.



En la colisión reactiva de dos esferas duras (A, B), ocurre una transformación instantánea en las dos esferas de los productos (C, D).



En la colisión, $b \leq d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$,

$$\cos \frac{\chi}{2} = \frac{b}{d}$$

$$V_{\text{col}}(b) = E_{\text{cin}}^{\text{ini}} [1 - (b/d)^2]$$

Cuando $V_{\text{col}} \geq \Delta E_f^*$, puede ocurrir la reacción ($0 \leq b \leq b^*$).

Si $V_{\text{col}} < \Delta E_f^*$, la colisión es elástica y no reactiva ($b^* < b \leq d$).

Ejercicio. Verifique el procedimiento.

El valor crítico del parámetro de impacto (b^*) satisface $\Delta E_f^* = V_{\text{col}}(b^*)$.

$$b^* = d \sqrt{1 - \frac{\Delta E_f^*}{E_{\text{cin}}^{\text{ini}}}}$$

3.4.(2)

La sección transversal diferencial reactiva.

$$\sigma^{\text{HS}} = d^2/4$$

Sea $P(b, E_{\text{cin}}^{\text{ini}})$ la probabilidad de que la reacción ocurra.

Suponga que $P(b, E_{\text{cin}}^{\text{ini}}) \approx p < 1 : \text{const.}$

Entonces, la SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL REACTIVA (la que está relacionada con la formación de los productos) es:

$$\sigma_{\text{R}}^{\text{HS}}(v, \chi, \phi) = \begin{cases} \frac{1}{4}pd^2 & , \quad 0 \leq b \leq b^* \\ 0 & , \quad b^* < b \end{cases}$$

LA SECCIÓN TRANSVERSAL TOTAL REACTIVA.

$$\sigma_{T,R}(E) \equiv \int \sigma_R(v, \chi, \phi) d\Omega$$

Cuando $V_{col} > \Delta E_f^*$, la colisión puede ser reactiva y

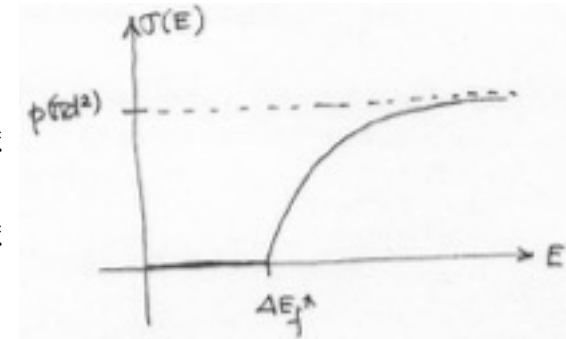
3.4.(3)

La sección transversal total reactiva.

$$\begin{aligned} \sigma_{T,R}^{HS}(E) &= \int \sigma_R^{HS}(v, \chi, \phi) \sin \chi d\chi d\phi = 2\pi \int_0^\pi \sigma_R^{HS}(v, \chi(b), \phi) \sin \chi d\chi \\ &= \frac{8\pi}{d^2} \int_0^d \sigma_R^{HS}(v, \chi(b), \phi) b db = \frac{8\pi}{d^2} \int_0^{b^*} \frac{1}{4} p d^2 b db = 2\pi p \frac{b^{*2}}{2} \\ \sigma_{T,R}^{HS}(E) &= p\pi d^2 \left(1 - \frac{\Delta E_f^*}{E_{cin}^{ini}}\right) \end{aligned}$$

Así,

$$\sigma_{T,R}^{HS}(E) = \begin{cases} p \cdot \pi d^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta E_f^*}{E}\right) & , E \geq \Delta E_f^* \\ 0 & , E < \Delta E_f^* \end{cases}$$

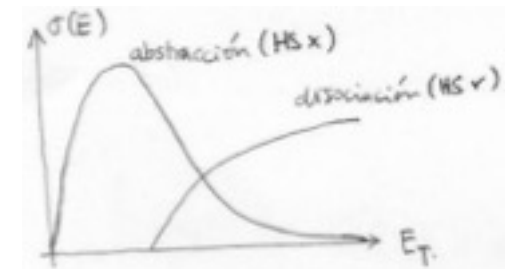
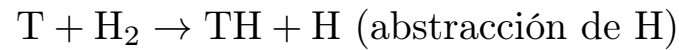


Ejercicio. Verifique la integración.

Un ejemplo.

$$\begin{aligned} b &= d \cos \frac{\chi}{2} \\ db &= -\frac{1}{2} d \sin \frac{\chi}{2} d\chi \\ \sin \chi &= \sin 2\frac{\chi}{2} = 2 \sin \frac{\chi}{2} \cos \frac{\chi}{2} \end{aligned}$$

EJEMPLO.



3.5. La velocidad de la reacción de las esferas duras.

Usando la expresión de los haces moleculares.

colisiones \rightarrow colisiones reactivas \rightarrow velocidad de la reacción

Para la reacción elemental bimolecular $A + B \rightarrow C + D$ en fase gaseosa diluida, sólo hay colisiones binarias. Además, se asume que sólo hay energía traslacional de las moléculas y que tienen una distribución de equilibrio.

El número de moléculas C que llegan al detector por unidad de tiempo, en el ángulo sólido $d\Omega$, debido a las colisiones reactivas de A con B, con velocidades

entre \vec{v}_A y $\vec{v}_A + d\vec{v}_A$ y \vec{v}_B y $\vec{v}_B + d\vec{v}_B$ es:

$$dN_C(\alpha, \beta, \vec{v}_A, \vec{v}_B) = \sigma_R(v, \chi, \phi) v n_A n_B \tau f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) d\Omega d\vec{v}_A d\vec{v}_B$$

3.5. (2)

Usando la expresión de los haces moleculares.

La variación en la densidad de partículas por unidad de tiempo es:

$$\begin{aligned}\frac{dn_C}{dt} &= \int_{\Omega} \int_{\vec{v}_A} \int_{\vec{v}_B} \frac{dN_C(\alpha, \beta, \vec{v}_A, \vec{v}_B)}{\tau} \\ &= n_A n_B \int_{\vec{v}_A} \int_{\vec{v}_B} v f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) \int_{\Omega} \sigma_R(v, \chi, \phi) d\Omega d\vec{v}_A d\vec{v}_B\end{aligned}$$

$$\frac{dn_C}{dt} = n_A n_B \int_{\vec{v}_A} \int_{\vec{v}_B} v f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) \sigma_{T,R}(E) d\vec{v}_A d\vec{v}_B$$

Comparando con la ecuación cinética, $\frac{dn_C}{dt} = \kappa_f n_A n_B$,

el coeficiente de velocidad es

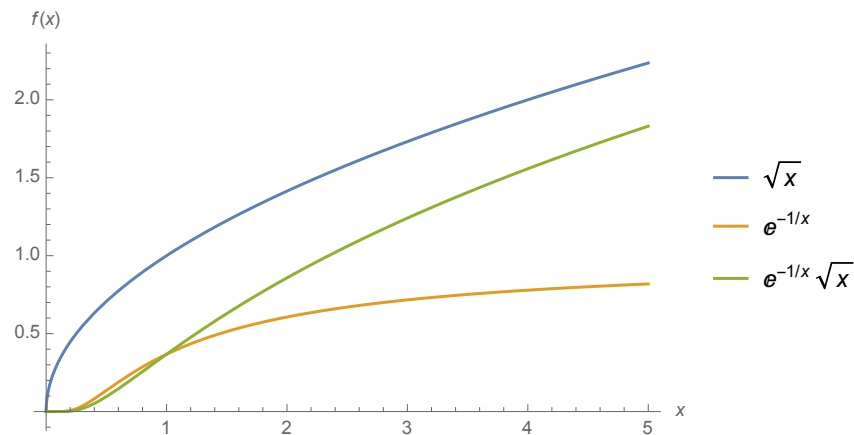
$$\kappa_f = \int_{\vec{v}_A} \int_{\vec{v}_B} v f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) \sigma_{T,R}(E) d\vec{v}_A d\vec{v}_B$$

Para la distribución de equilibrio de Maxwell-Boltzmann:

$$\kappa_f = \int_{\vec{v}} \int_{\vec{V}} v f_{\text{rel}}(\vec{v}) f_{\text{CM}}(\vec{V}) \sigma_{T,R}(E_{\text{rel}}) d\vec{v} d\vec{V} = \int v f_{\text{rel}}(\vec{v}) \sigma_{T,R}(E_{\text{rel}}) d\vec{v}$$

3.5.(3)

Con una distribución de Maxwell-Boltzmann.



Ejemplo. El factor estérico.

Para las esferas duras,

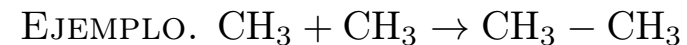
$$\kappa_f^{\text{HS}} = \int v f_{\text{rel}}(\vec{v}) \sigma_{\text{T,R}}^{\text{HS}}(E_{\text{rel}}) d\vec{v} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\mu}} \cdot 2pd^2 \cdot e^{-\Delta E_f^*/k_B T}$$

$$\text{Así, } \kappa_f^{\text{HS}} = p \cdot \pi d^2 \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \cdot e^{-\Delta E_f^*/k_B T}$$

El factor estérico (p) está relacionado con la fracción de colisiones con la orientación apropiada. En general, p puede depender de E_{rel} y, en este caso, la integración es más complicada.

El factor preexponencial es proporcional a $T^{1/2}$ y está relacionado con el número de colisiones.

Esta expresión para el coeficiente de velocidad funciona bien cuando la energía de la barrera no es muy grande.

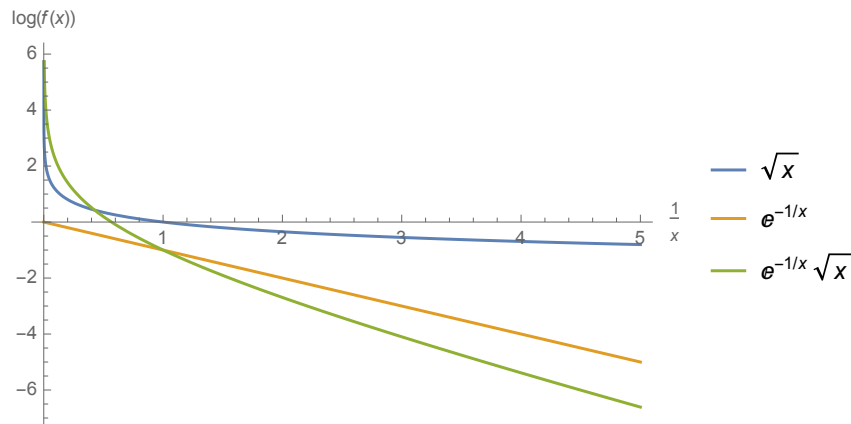


$\Delta E_f^* \approx 0$, $p = \frac{1}{4}$, $S_{\text{CH}_3} = \frac{1}{2}$, $S_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0$, sólo un cuarto de las posibilidades!

La dependencia del factor preexponencial con T es correcta, pero el valor numérico no. Así, la predicción del coeficiente de la velocidad es imprecisa.

3.5.(4)

El modelo de Arrhenius.



EL MODELO DE ARRHENIUS.

Arrhenius propone un modelo empírico para la dependencia de la constante de la velocidad con la temperatura:

$$k = Ae^{-E_{\text{act}}/RT}.$$

Al término A se le denomina factor preexponencial o factor de frecuencia y está relacionado con el número de colisiones. El factor E_{act} es la energía de activación y es una propiedad empírica y macroscópica. Ambos parámetros se obtienen mediante el ajuste de los datos experimentales a una forma funcional.

Tradicionalmente se usa $\ln k$ en función de $1/T$.

En muchos casos, la forma funcional $k = AT^m e^{E_{\text{act}}/RT}$, con m pequeña (positiva o negativa), mejora la calidad del ajuste. En el modelo de las esferas duras, $m = \frac{1}{2}$, Con otros modelos, el factor varía. Cuando $E_{\text{act}} \gg RT$, el exponente m no es muy relevante.

3.5.(5)

El ejemplo combinando el modelo de las esferas duras.

EJEMPLO. La reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ tiene $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$.

En el intervalo $300 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$, dos ajustes

diferentes proporcionan valores similares.

$$\ln k \text{ vs } 1/T, E_{\text{act}} = 165 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln \frac{k}{\sqrt{T}} \text{ vs } 1/T, E_{\text{act}} = 163 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Con } A^{\text{exp}} = 1 \times 10^{11} \text{ L/mol s.}$$

LA PREDICIÓN DEL MODELO DE LAS ESFERAS DURAS.

$$d = r_{\text{H}_2} + r_{\text{I}_2} = 3.2 \times 10^{-10} \text{ m}, p = 1, T = 600 \text{ K.}$$

$$A^{\text{HS}} = 4.9 \times 10^{11} \text{ L/mol s} = 8.1 \times 10^{-13} \text{ L/molec s}$$

El valor de p se puede fijar a partir de A^{exp} . Así, $p = 0.2$.

Sin embargo, el modelo deja de ser predictivo.

Con este valor se obtiene:

$$k^{\text{HS}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ L/mol s,}$$

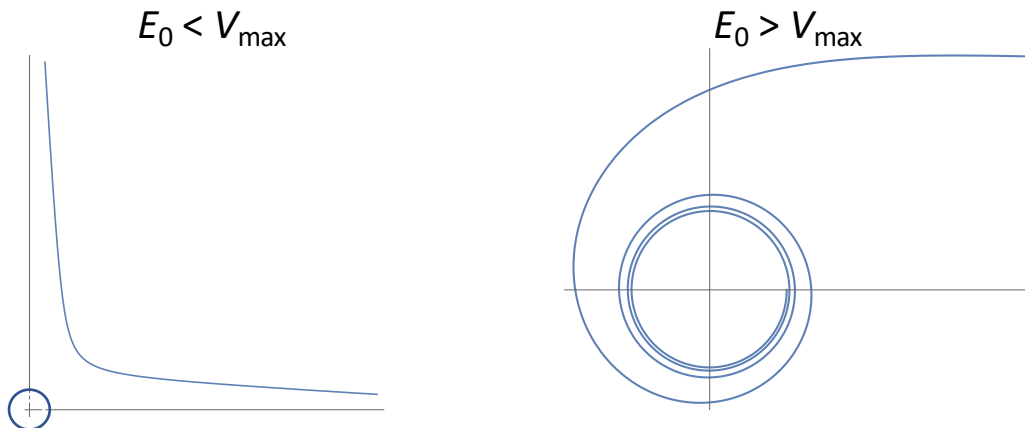
$$\text{mientras que } k^{\text{exp}} = 5.4 \times 10^{-4} \text{ L/mol s.}$$

Un error de hasta tres ordenes de magnitud se considera razonable.

3.5.(6)

Un modelo simplificado para la interacción entre un ion y una molécula neutra.

Ejemplos de las trayectorias.

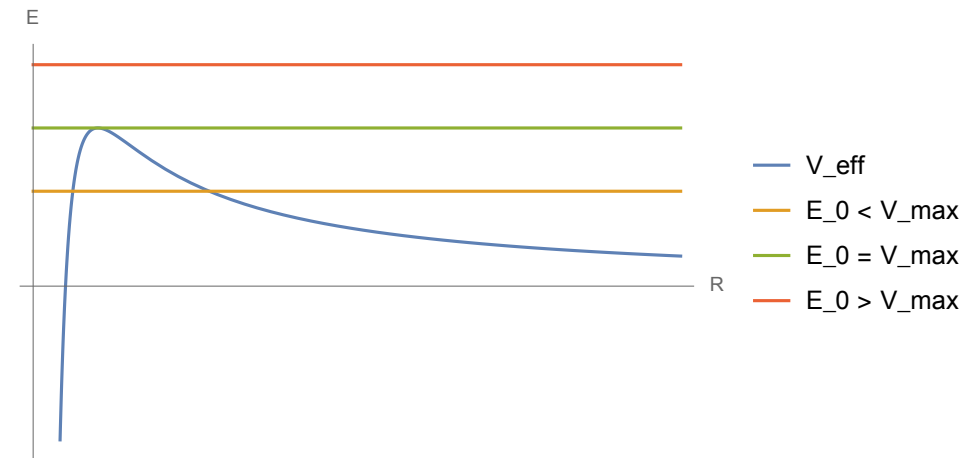


LA INTERACCIÓN ENTRE UN ION Y UNA MOLÉCULA NEUTRA.

El potencial de inducción: $V_{\text{ind}}(R) = -\frac{a}{2R^4}$, $a \equiv \alpha \left(\frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$;

el potencial efectivo radial: $V_{\text{eff}}(R) = V(R) + \frac{l^2}{2mR^2}$,

$$l^2 = 2mE_0b^2, E_0 > 0, V_{\text{max}} = \frac{E_0^2b^4}{2a^2};$$



- Cuando $E_0 < V_{\text{max}}$, la colisión no es reactiva (muy lejos!).
- Si $E_0 > V_{\text{max}}$, hay una órbita y la reacción puede ocurrir.

La condición para que exista una órbita es $b < b^\ddagger$.

La sección transversal total reactiva queda así: $\sigma_{T,R} = \pi b^{\ddagger 2}$.