

Cinética y dinámica química

20-P

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

1. La teoría de las colisiones.

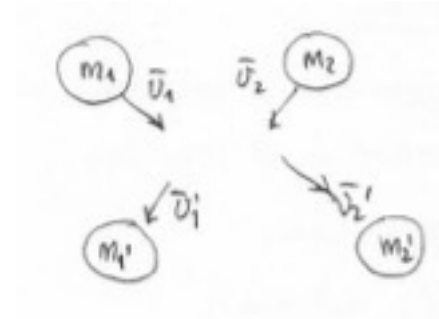
A nivel microscópico

Para que ocurra una reacción química, los reactivos debe estar en contacto.

Específicamente, las moléculas de los reactivos deben acercarse a distancias similares a las longitudes de enlace.

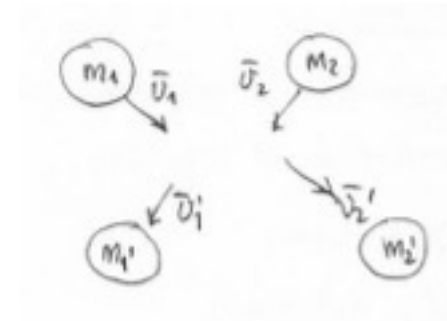
Este acercamiento es una colisión molecular.

Para estudiar las colisiones en la escala microscópica es necesario conocer la teoría clásica de las colisiones , las fuerzas intermoleculares y los efectos cuánticos.



Contenido

- 1.1. La cinemática de una colisión.
- 1.2. Los tipos de fuerzas y potenciales.
- 1.3. La dinámica de una colisión.
- 1.4. Algunos tipos de colisiones.
- 1.5. Las secciones transversales de una colisión.
- 1.6. La dispersión elástica de las esferas duras.
- 1.7. La dispersión elástica de los átomos.
- 1.8. La dispersión cuántica.



1.1. La cinemática de una colisión.

En la mecánica clásica:

LAS LEYES DE CONSERVACIÓN.

masa $m_1 + m_2 = m'_1 + m'_2$

ímpetu $m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 = m'_1\vec{v}'_1 + m'_2\vec{v}'_2$

energía $E = E'$

momento angular $m_1\vec{r}_1 \times \vec{v}_1 + m_2\vec{r}_2 \times \vec{v}_2 = m'_1\vec{r}'_1 \times \vec{v}'_1 + m'_2\vec{r}'_2 \times \vec{v}'_2$

Colisión no reactiva:

$$m_1 = m'_1, m_2 = m'_2$$

Colisión no reactiva elástica (sin interacción):

$$E = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}m'_1v'^2_1 + \frac{1}{2}m'_2v'^2_2 = E'$$

LA REDUCCIÓN DEL PROBLEMA DE DOS PARTÍCULAS.

La coordenada relativa.

$$\vec{r} \equiv \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

$$\vec{v} \equiv \frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d\vec{v}_2}{dt} - \frac{d\vec{v}_1}{dt} = \frac{\vec{F}_2}{m_2} - \frac{\vec{F}_1}{m_1}$$

$$\vec{F}_2 = -\vec{F}_1$$

$$\text{masa reducida: } \frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mu \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_2$$

problema de dos partículas \iff una partícula ficticia con masa μ bajo la acción de la fuerza \vec{F}_2 + el centro de masa

1.1.(2)

Transformar el caso de dos partículas al problema de una partícula.

1.1.(3)

El centro de masa del sistema es un punto geométrico que se mueve como una partícula libre.

Aquí, se usan letras mayúsculas para las propiedades del centro de masa.

El centro de masa.

Un punto geométrico con toda la masa que se mueve en el espacio.

$$\begin{aligned}M &\equiv m_1 + m_2 \\ \vec{R} &\equiv \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M} \\ \vec{V} &\equiv \frac{d\vec{R}}{dt} = \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{M} \\ M\vec{V} &= m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{V}}{dt} &= \frac{1}{M} \left(m_1 \frac{d\vec{v}_1}{dt} + m_2 \frac{d\vec{v}_2}{dt} \right) = \frac{\vec{F}_1 + \vec{F}_2}{M} = \vec{0} \\ \vec{0} &= \frac{d}{dt} (m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2) = \frac{d(M\vec{V})}{dt} \\ M\vec{V} &= \text{const.}\end{aligned}$$

Por lo tanto, el centro de masa se mueve como una partícula libre.

1.1.(4)

Hay dos representaciones equivalentes para estudiar la dinámica del problema:

- a) las dos partículas reales;
- b) dos partículas ficticias, el centro de masa y la partícula con la masa reducida.

El cambio de variables.

$$\begin{aligned} \{\vec{v}_1, \vec{v}_2\} & \quad \quad \quad \{\vec{v}, \vec{V}\} \\ M\vec{V} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 & \quad \vec{v}_1 = \vec{V} - \frac{m_2}{M}\vec{v} \\ \vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 & \quad \vec{v}_2 = \vec{V} + \frac{m_1}{M}\vec{v} \end{aligned}$$

$$v^2 = \vec{v} \cdot \vec{v}$$

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2}MV^2$$

$$E_{\text{cin},1} + E_{\text{cin},2} = E_{\text{cin,CM}} + T_{\text{cin,rel}}$$

$$\frac{1}{2}MV^2 = \text{const.}$$

Ejercicios.

1. Verifique las ecuaciones del cambio de variables.

2. Demuestre que la ecuación siguiente es verdadera.

$$\frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 = \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2}MV^2$$

1.1.(5)

Ejemplo. Colisión elástica.

Una colisión elástica no reactiva.

$$MV = \text{const.}$$

$$\frac{1}{2}MV^2 = \text{const.}$$

$$E_{\text{cin}} = \text{const.}$$

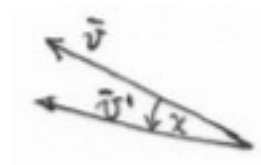
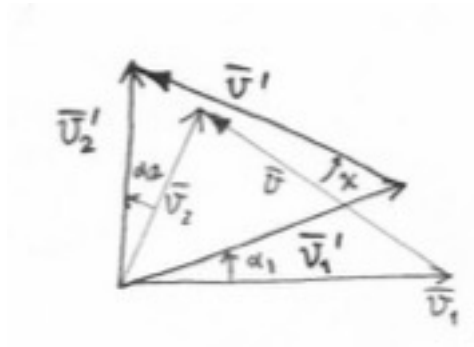
$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu v'^2$$

$$v = v'$$

v puede cambiar su dirección!

1.1.(6)

La colisión elástica no reactiva.



En una colisión elástica, se dice que:

- La partícula 1 es dispersada en α_1 por la partícula 2.
- La partícula 2 es dispersada en α_2 por la partícula 1.

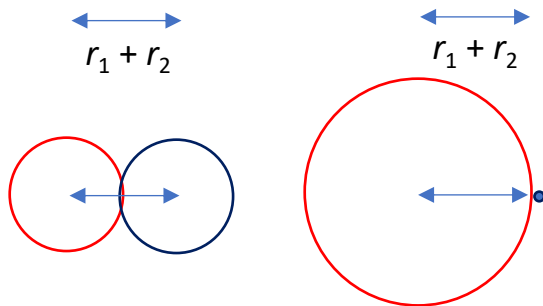
χ es el ángulo de dispersión.

1.1.(7)

La colisión puede ser desde frontal hasta tangencial.

En las esferas duras, el acercamiento máximo ocurre cuando la separación es igual a la suma de sus radios.

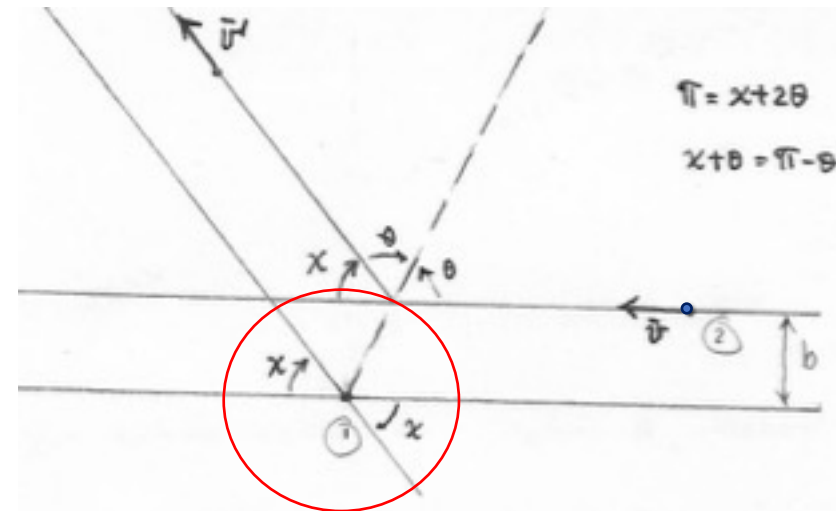
La colisión entre dos esferas es equivalente a una colisión entre una partícula puntual móvil y una estática con radio igual a $r_1 + r_2$ y con la velocidad relativa.



Una colisión entre dos esferas duras.

χ depende de las características de la colisión.

b es el parámetro de impacto.



$$\begin{aligned} \sin \theta &= \sin \frac{\pi - \chi}{2} \\ &= \sin \frac{\pi}{2} \cos \frac{\chi}{2} - \cos \frac{\pi}{2} \sin \frac{\chi}{2} \\ &= \cos \frac{\chi}{2}. \end{aligned}$$

1.1.(8)

El momento angular total es constante.



$$\sin \theta = \frac{b}{H} = \frac{b'}{H}$$
$$b = b'$$

Ejercicio.

Demuestre que la ecuación siguiente es verdadera.

$$m_1 \vec{r}_1 \times \vec{v}_1 + m_2 \vec{r}_2 \times \vec{v}_2 = M \vec{R} \times \vec{V} + \mu \vec{r} \times \vec{v}$$

¡El parámetro de impacto no cambia después de la colisión!

- Cuando b es mayor que el rango de la fuerza de interacción, la interacción es débil y la desviación es pequeña.
- Si b es pequeña, la interacción y la desviación pueden ser grandes.

En una colisión elástica, sólo son relevantes

b , μ y v , o bien, b y $\frac{1}{2}\mu v^2$

Además, se conservan

M , $M\vec{V}$, $M\vec{R} \times \vec{V}$, $\frac{1}{2}MV^2$,

v , $\mu \vec{r} \times \vec{v}$ y $\frac{1}{2}\mu v^2$.

1.2. Los tipos de fuerzas y potenciales.

La dinámica de un sistema de partículas está determinado por las fuerzas entre ellas.

LOS SISTEMAS CONSERVATIVOS.

La energía potencial (V): $\vec{F} = -\frac{dV(\vec{r})}{d\vec{r}}$

La constante de integración es arbitraria, ($\lim_{r \rightarrow \infty} V(\vec{r}) = 0$).

$$E = E_{\text{cin}} + V = \text{const.}$$

Ejemplo. La ley de Hooke: $F = -kx$, $V = \frac{1}{2}kx^2 + c$.

LA FUERZA CENTRAL.

$$V = V(|\vec{r}|)$$

Se conserva el momento angular!

Ejemplo. La ley de Coulomb: $V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow \vec{F} = \frac{q_1 q_2 \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$

Ejemplo. La ley de la gravitación: tiene la misma dependencia en r .

LA FUERZA ENTRE DOS MOLÉCULAS.

Proviene de la mecánica cuántica (aproximación de Born y Oppenheimer).

1.2.(2)

La fuerza entre las moléculas.

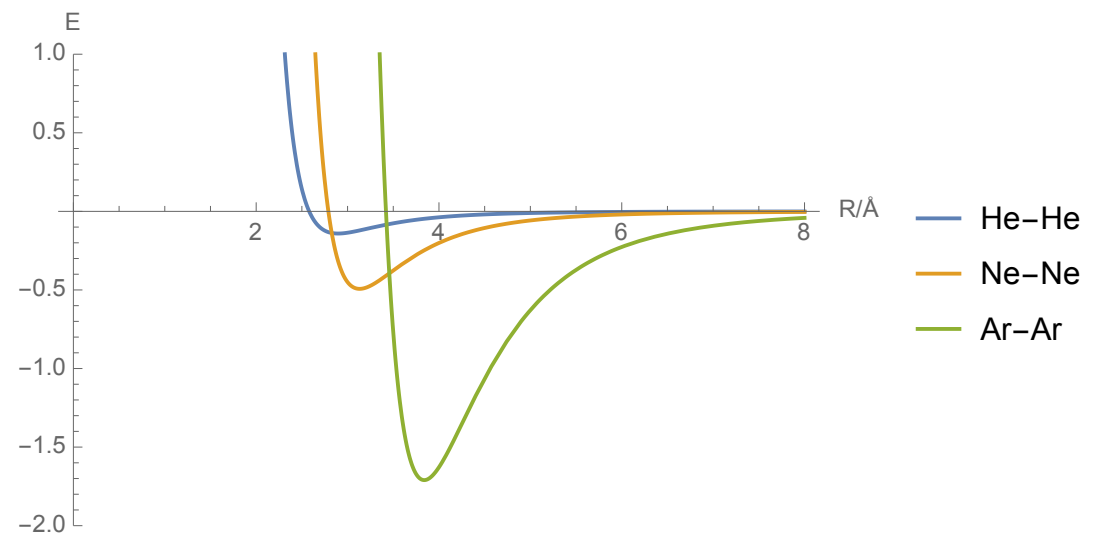
$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

$$W = E + V_{nn}$$

$$\vec{F}_\alpha = -\frac{dW}{d\vec{R}_\alpha}$$

Entre especies neutras:

- Repulsión a distancias cortas: compresibilidad de la materia.
- Atracción a distancias grandes: la condensación de los gases.



Revisar la viñeta de la p. 886.

1.2.(3)

Ejercicio.

Para el potencial de Lennard-Jones, obtenga:

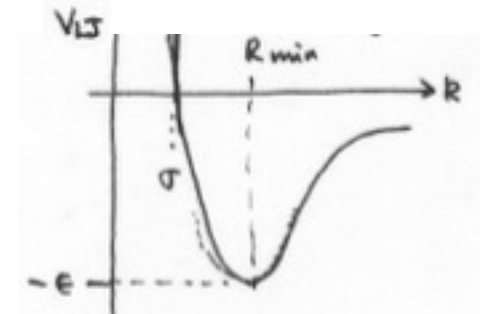
- la distancia en donde el potencial toma el menor valor posible;
- el valor de la segunda derivada del potencial en el mínimo (la constante de fuerza de la interacción).

En el modelo de las esferas duras (HS: hard spheres), el potencial es infinito para $R < d$, en donde el parámetro d representa el máximo acercamiento.

(Recordatorio: una barrera de altura infinita es impenetrable.)

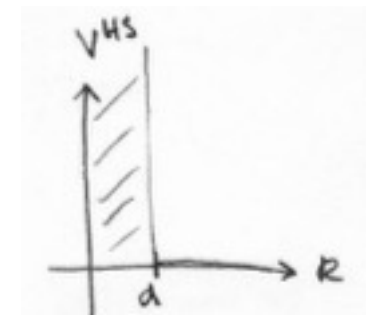
El modelo de Lennard-Jones.

$$V^{LJ}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$



El modelo de las esferas duras (HS).

Repulsión infinita cuando $R < d$.



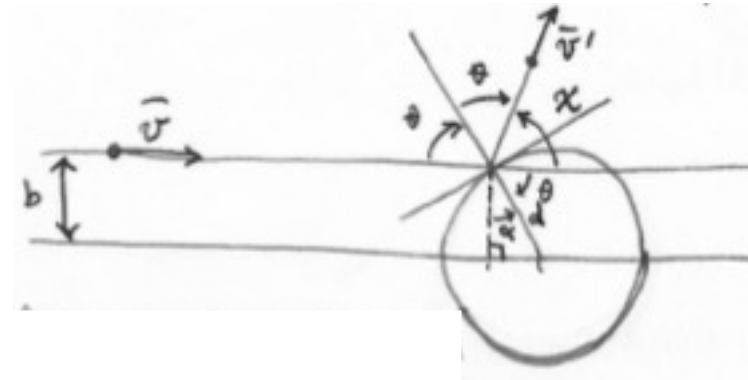
1.3. La dinámica de una colisión.

En las esferas duras:

- a) la energía cinética inicial y el parámetro de impacto determinan el ángulo de dispersión.
- b) el ángulo de dispersión no depende de la energía de la colisión.
- c) la fuerza es cero antes y después de la colisión. Por lo tanto, la partícula móvil se desplaza con velocidad constante.

La colisión entre dos esferas duras de radio r : $E_{cin}, b \rightarrow \chi$.

Es equivalente a la colisión entre una partícula puntual con la masa reducida (μ) y una esfera fija de radio $2r = d$.



$$2\theta + \chi = \pi$$

$$\alpha + \theta = \pi/2$$

$$\alpha = \frac{\pi - 2\theta}{2} = \frac{\chi}{2}$$

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

No hay ninguna fuerza antes de la colisión!

- Si $b > d$, no hay colisión.
- Cuando $b \leq d$, $\cos \frac{\chi}{2} = \frac{b}{d}$

En las esferas duras, χ es independiente de E_{cin}^{ini} .

1.3.(2)

Estimación de la energía potencial en la colisión de dos esferas duras.

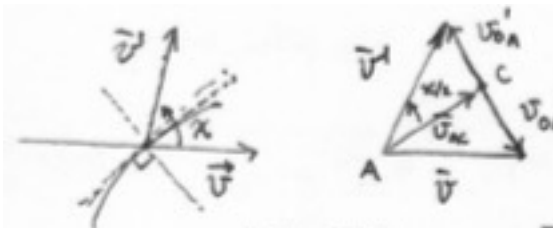
El punto C del triángulo es el punto medio del segmento.

En la colisión entre dos esferas duras, se tienen las opciones siguientes:

$$b = d \quad \cos \frac{\chi}{2} = 1 \quad \chi = 0 \quad \text{no hay dispersión}$$

$$b < d \quad 0 < \cos \frac{\chi}{2} < 1 \quad 0 < \chi < \pi \quad \text{hay dispersión}$$

$$b = 0 \quad \cos \frac{\chi}{2} = 0 \quad \chi = \pi \quad \text{reflexión total}$$



$$\text{antes} \quad \vec{v} = \vec{v}_{AC} + \vec{v}_{OA} \quad E_{\text{cin}} = \frac{1}{2}\mu v^2$$

$$\text{después} \quad \vec{v}' = \vec{v}_{AC} - \vec{v}_{OA} \quad E'_{\text{cin}} = \frac{1}{2}\mu v'^2$$

$$\text{"en"} \quad \vec{v}^{\text{col}} = \vec{v}_{AC} \quad E_{\text{cin}}^{\text{col}} = \frac{1}{2}\mu v_{AC}^2$$

$$|\vec{v}| = |\vec{v}'| \quad \vec{v}'_{OA} = -\vec{v}_{OA}$$

$$\cos \frac{\chi}{2} = \frac{|\vec{v}_{AC}|}{v}$$

Así, se puede asignar una energía potencial en la colisión:

$$V^{\text{col}} = E_{\text{cin}}^{\text{ini}} - E_{\text{cin}}^{\text{col}} = \frac{1}{2}\mu v^2 \left[1 - \left(\frac{b}{d} \right)^2 \right]$$

$$b = d \quad V^{\text{col}} = 0 \quad \text{colisión tangencial}$$

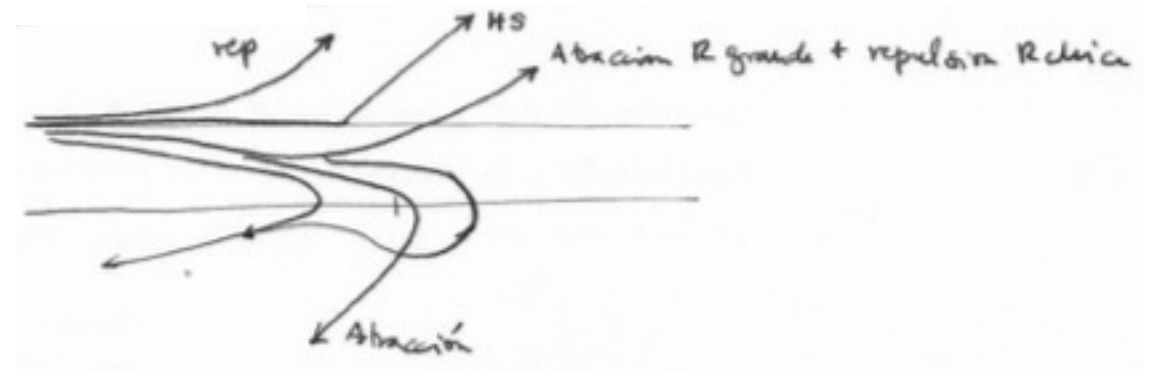
$$b < d \quad V^{\text{col}} = \frac{1}{2}\mu v^2 \left[1 - \left(\frac{b}{d} \right)^2 \right] \quad \text{colisión}$$

$$b = 0 \quad V^{\text{col}} = E_{\text{cin}}^{\text{ini}} = \frac{1}{2}\mu v^2 \quad \text{colisión frontal}$$

1.3.(3)

Trayectorias posibles para varios tipos de potenciales.

OTROS TIPOS DE POTENCIALES ("SUAVES").



EL MOVIMIENTO EN DOS DIMENSIONES.

Coordenadas polares.

$$R^2 = x^2 + y^2 \quad x = R \cos \theta$$

$$\tan \theta = y/x \quad y = R \sin \theta$$

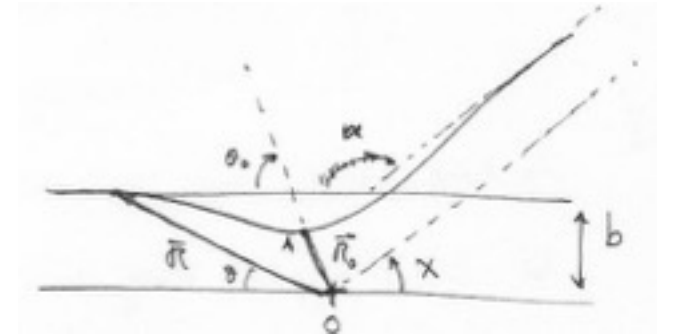
$$v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 = \dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2$$

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} \mu (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2)$$

$$E = \frac{1}{2} \mu (\dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2) + V(R)$$

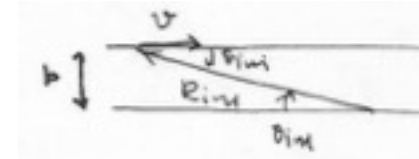
$$\vec{L} = (0, 0, L_z) = \text{const.}$$

$$L_z = \mu(x\dot{y} - y\dot{x}) = \mu R^2 \dot{\theta}$$



$$E_{\text{cin}}^{\text{ini}} = \frac{1}{2} \mu v_{\text{ini}}^2$$

$$L_z^{\text{ini}} = \mu R_{\text{ini}} v_{\text{ini}} \sin \theta_{\text{ini}}$$



$$b = R_{\text{ini}} \sin \theta_{\text{ini}}$$

$$L_z^{\text{ini}} = \mu b v_{\text{ini}} \quad \dot{\theta} = \frac{L_z^{\text{ini}}}{\mu R^2} = \frac{b v_{\text{ini}}}{R^2}$$

1.3.(4)

Las ecuaciones de movimiento.

Para dos partículas con un potencial central, el problema sólo requiere de dos coordenadas. En este caso, se usan coordenadas polares.

Ejercicios.

Calcule las componentes de la velocidad en las direcciones x y y.

Verifique las expresiones de esta transparencia.

$$E = E_{\text{cin}}^{\text{ini}} = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + \frac{1}{2} \mu v_{\text{ini}}^2 \frac{b^2}{R^2} + V(R)$$

$$E_{\text{cin}}^{\text{ini}} = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + E_{\text{cin}}^{\text{ini}} \left(\frac{b}{R} \right)^2 + V(R)$$

$$E_{\text{cin}}^{\text{ini}} = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + V_{\text{eff}}(R)$$

$$\dot{R}^2 = \frac{2}{\mu} \left[E_{\text{cin}}^{\text{ini}} \left(1 - \frac{b^2}{R^2} \right) - V(R) \right]$$

Éste es un potencial efectivo radial.

1.3.(5)

Solución de la ecuación de movimiento.

$$\dot{R} = \pm \sqrt{\frac{2}{\mu} \left[\left(1 - \frac{b^2}{R^2}\right) E_{\text{cin}}^{\text{ini}} - V(R) \right]}$$

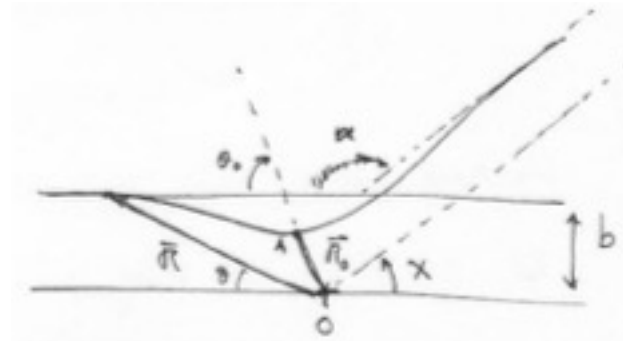
Antes de R_0 : $\dot{R} < 0$

Después de R_0 : $\dot{R} > 0$

$$\frac{d\theta}{dR} = \frac{d\theta}{dt} \frac{dt}{dR} = \frac{\dot{\theta}}{\dot{R}} = \pm \frac{bv_{\text{ini}}/R^2}{\sqrt{\frac{2}{\mu} \left[\left(1 - \frac{b^2}{R^2}\right) E_{\text{cin}}^{\text{ini}} - V(R) \right]}}$$

$$\frac{d\theta}{dR} = \pm \frac{b/R^2}{\sqrt{1 - b^2/R^2 - V(R)/E_{\text{cin}}^{\text{ini}}}}$$

→ $\theta = \theta(R)$ trayectoria



$$\theta_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \theta = \lim_{R \rightarrow \infty} \theta$$

$$\chi + \theta_{\infty} = \pi$$

$$\chi = \pi - \theta_{\infty} = \pi - \lim_{R \rightarrow \infty} \theta$$

En el punto de acercamiento máximo, $\vec{R}_0 = \min \vec{R}$,

$$\dot{R} = 0 \Rightarrow 1 + \frac{b^2}{R_0^2} = \frac{V(R_0)}{E_{\text{cin}}^{\text{ini}}} : \text{ecuación implícita para } R_0$$

1.3.(6)

Ejemplo.

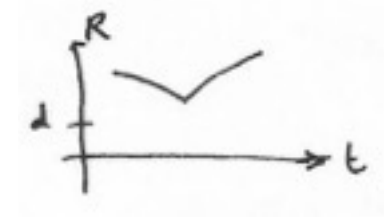
Una colisión entre dos esferas duras.

ESFERAS DURAS

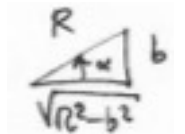
Al inicio: $R = \infty, \theta = 0, \dot{R} < 0$

En el acercamiento máximo: $R_0 = d, \theta = \theta_0$

pero $\dot{R} \neq 0$.



$$\int_{\infty}^{R_0} \frac{d\theta}{dR} dR = - \int_{\infty}^{R_0} \frac{b/R^2 dR}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{V(R)}{E_{cin}^{ini}}}} = -b \int_{\infty}^{R_0} \frac{dR/R^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{R^2}}}$$

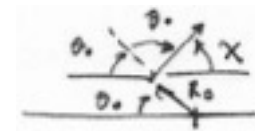


$$\sin \alpha = b/R$$

$$\cos \alpha = \sqrt{\frac{R^2 - b^2}{R^2}}$$

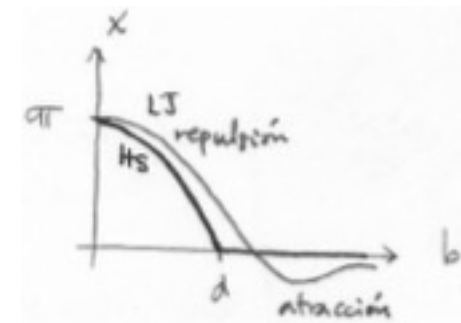
$$\cos \alpha d\alpha = -\frac{b}{R^2} dR$$

$$\int_0^{\theta_0} d\theta = \int_0^{\arcsin b/R_0} \frac{\cos \alpha d\alpha}{\cos \alpha} \Rightarrow \theta_0 = \arcsin \frac{b}{R_0}$$



$$\sin \theta_0 = \frac{b}{d} = \sin \frac{\pi - \chi}{2} = \sin \frac{\pi}{2} \cos \frac{\chi}{2} - \sin \frac{\chi}{2} \cos \frac{\pi}{2}$$

$$\text{HS: } \cos \frac{\chi}{2} = \frac{b}{d} \Rightarrow \text{OK!}$$



1.4. Algunos tipos de colisiones.

Colisión elástica



sin estructura interna



no hay niveles de energía

Estados cuánticos \Rightarrow números cuánticos {

- electrónicos

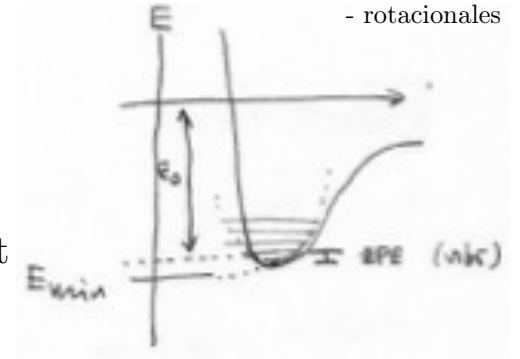
- vibracionales

- rotacionales

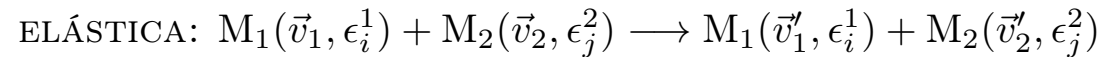
$$\epsilon_i \equiv \epsilon_0 + \Delta\epsilon_i^{\text{exc}}$$

ϵ_0 : elect, vibr

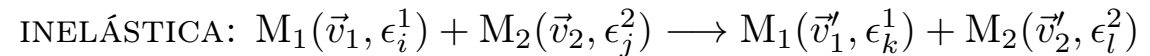
$\Delta\epsilon_i^{\text{exc}}$: elect, vibr, rot



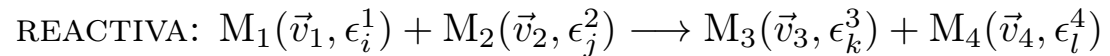
Balance de energía.



$$E_{\text{cin}}^1 + E_{\text{cin}}^2 = E_{\text{cin}}'^1 + E_{\text{cin}}'^2$$

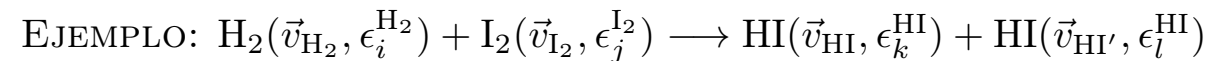


$$E_{\text{cin}}^1 + E_{\text{cin}}^2 + \epsilon_i^1 + \epsilon_j^2 = E_{\text{cin}}'^1 + E_{\text{cin}}'^2 + \epsilon_k^1 + \epsilon_l^2$$



$$E_{\text{cin}}^1 + E_{\text{cin}}^2 + \epsilon_i^1 + \epsilon_j^2 = E_{\text{cin}}^3 + E_{\text{cin}}^4 + \epsilon_k^3 + \epsilon_l^4$$

Ejemplo. La colisión reactiva entre una molécula de hidrógeno y una de yodo.



$$E_{\text{cin}}^{\text{H}_2} + E_{\text{cin}}^{\text{I}_2} + \epsilon_i^{\text{H}_2} + \epsilon_j^{\text{I}_2} = E_{\text{cin}}^{\text{HI}} + E_{\text{cin}}^{\text{HI}'} + \epsilon_k^{\text{HI}} + \epsilon_l^{\text{HI}}$$

$$\Delta E_0 = 2\epsilon_0^{\text{HI}} - \epsilon_0^{\text{H}_2} - \epsilon_0^{\text{I}_2}: \text{energía de reacción}$$

1.4.(2)

Para hacer una comparación con los valores experimentales se necesitan los resultados de la Mecánica Estadística.

En los experimentos aparecen otros procesos energéticos adicionales a las colisiones.

En un experimento, al detector llegan moléculas de los productos y de los reactivos en cualquier estado cuántico.

Propiedades: promedio: mecánica estadística

Otros procesos.

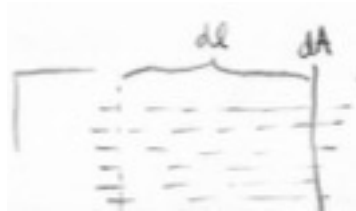
ionización por colisión: $\text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + \text{e}^-$

fotoionización: $\text{Ar} + h\nu \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{e}^-$

etc.

1.5. Las secciones transversales de una colisión.

Las colisiones con haces moleculares.



En dt una partícula recorre la distancia $dl = v_1 dt$.

El número de moléculas en el volumen $dl dA$ es:

$$dN = n_1 dl dA = n_1 v_1 dt dA$$

Entonces, $\frac{dN}{dt dA} = n_1 v_1$

Fuente:

- orificio pequeño: haz atómico
- orificio grande: flujo hidrodinámico

Densidad del haz, $n_1(v_1)$:

- número de moléculas por unidad de volumen con vector de velocidad alrededor de v_1 .

Densidad de flujo, $n_1 v_1$:

- número de moléculas con vector de velocidad v_1 que cruzan un área unitaria por unidad de tiempo

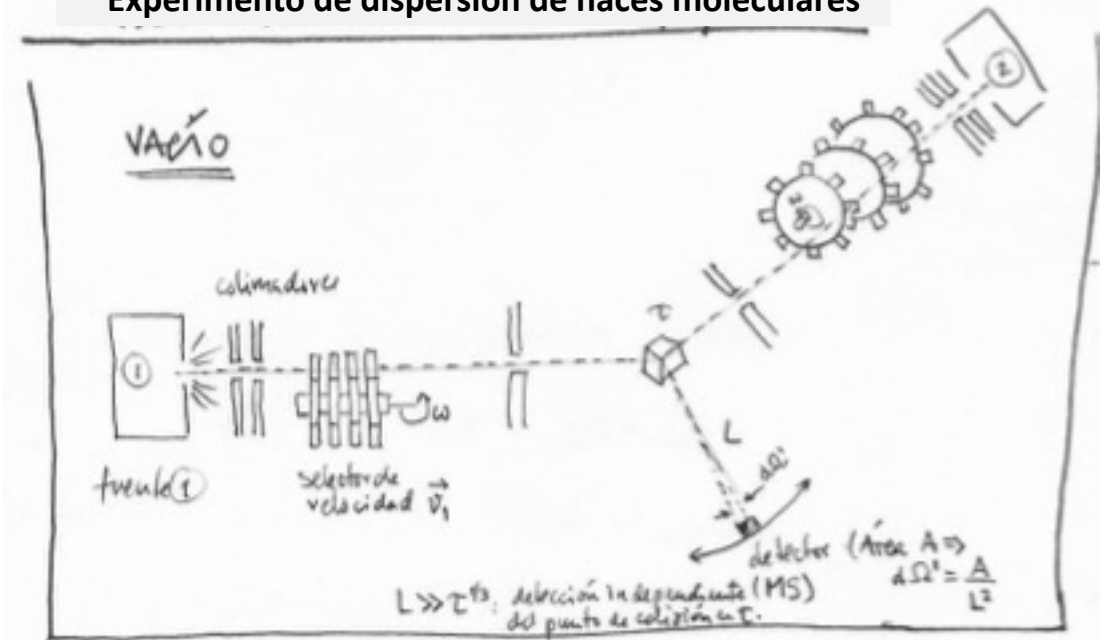
Experimento típico:

- sección transversal del haz $\sim 1 \text{ cm}^2$.
- volumen de dispersión $\sim 1 \text{ cm}^3$.
- $n_1 \sim 10^9 \text{ moléculas / cm}^3$.
- $n_1 v_1 \sim 10^{13} \text{ moléculas / cm}^2 \text{ s}$.
- $n_2 < n_1$.

Gas a 300 K, 1 bar :

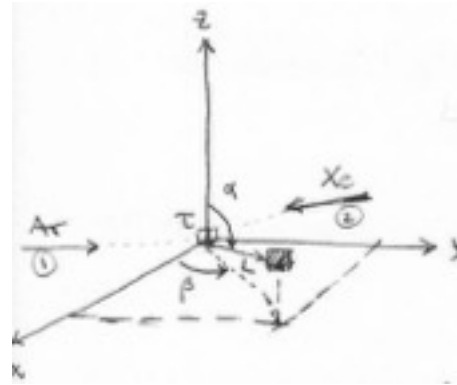
- $n_1 = P N_A / R T$
- $\sim 2.5 \times 10^{19} \text{ moléculas / cm}^3$.

Experimento de dispersión de haces moleculares



1.5.(2)

Las secciones transversales.



Si $L \gg \tau^{1/3}$, entonces α y β son independientes del punto de colisión en τ .

El área del detector es $A_{\text{det}} = L^2 d\Omega' = L^2 \sin \alpha d\alpha d\beta$.

$dN_1(\alpha, \beta)$ es el número de moléculas tipo 1 detectadas en α y β por unidad de ángulo sólido, por unidad de tiempo.

dN_1 depende del número de colisiones por unidad de tiempo en τ .

El número de colisiones es proporcional a n_1 , n_2 , v_{rel} y τ .

La distribución angular depende de la fuerza entre las moléculas.

$$dN_1(\alpha, \beta) = \sigma(v, \alpha, \beta) n_1(\vec{v}_1) n_2(\vec{v}_2) v \tau$$

$\sigma(v, \alpha, \beta)$ es la sección transversal diferencial.

$$\sigma_T(v) \equiv \int \sigma(v, \alpha, \beta) d\Omega'$$

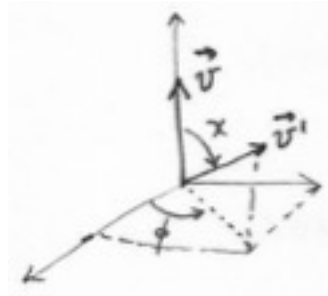
$\sigma_T(v)$ es la sección transversal total.

$$[\sigma_T] : \frac{\text{cm}^2}{\text{molec}}$$

El área efectiva que presenta una molécula en una colisión.

1.5.(3)

La relación entre la sección transversal total y el número de partículas dispersadas..



$$|\vec{v}| = |\vec{v}'|$$

χ y ϕ son los ángulos polares de \vec{v}' con respecto a \vec{v} .

La detección es independiente del sistema de coordenadas:

$$\sigma(v, \alpha, \beta) \sin \alpha d\alpha d\beta = \sigma(v, \chi, \phi) \sin \chi d\chi d\phi$$

Cuando la fuerza intermolecular no tiene dependencia angular,

σ es independiente del ángulo ϕ .

El número total de partículas dispersadas es

$$N_d \equiv \int_{\alpha, \beta} dN(\alpha, \beta) = \int \sigma(v, \alpha, \beta) d\Omega' n_1 n_2 v \tau = \sigma_T(v) n_1 n_2 v \tau$$

Y depende de la sección transversal total de dispersión:

$$\sigma_T(v) \equiv \int \sigma(v, \alpha, \beta) \sin \alpha d\alpha d\beta = \int \sigma(v, \chi, \phi) \sin \chi d\chi d\phi$$

Cuando es posible identificar el estado cuántico de las partículas dispersadas:

$$M_1(\vec{v}_1, i) \longrightarrow M_1(\vec{v}'_1, j)$$

se tiene $\sigma_j(i|j; v, \alpha, \beta)$ y $\sigma(v, \alpha, \beta) = \sum_j \sigma(i|j; v, \alpha, \beta)$.

1.6. La dispersión elástica de las esferas duras.

LA INTERACCIÓN INDEPENDIENTE DEL ÁNGULO ϕ .

El número de moléculas tipo 1 detectadas entre χ y $\chi + d\chi$ es:

$$dN_1(\chi) = \int_{\phi=0}^{2\pi} dN_1(\chi, \phi) = 2\pi\sigma(v, \chi)vn_1n_2\tau \sin \chi d\chi$$

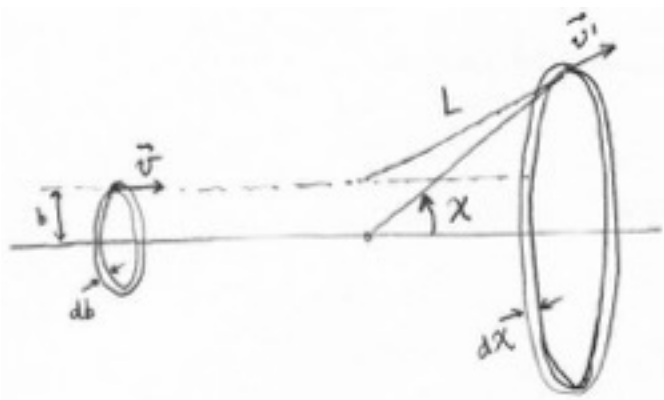
El número de moléculas tipo 1 dispersadas entre χ y $\chi + d\chi$

por partícula dispersora es igual al número de moléculas

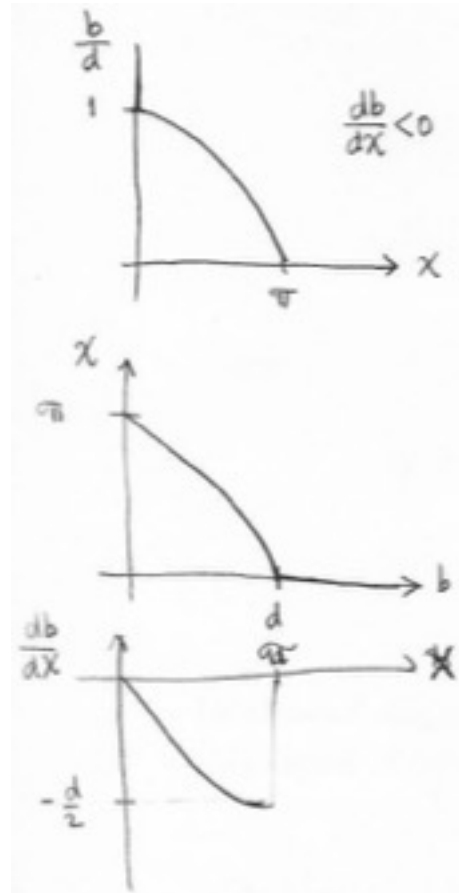
tipo 1 que atraviezan el aro entre b y $b + db$:

$$\frac{dN_1(\chi)}{n_2\tau} = 2\pi\sigma(v, \chi) \sin \chi d\chi n_1 v = n_1 v 2\pi b db$$

$$\sigma(v, \chi) = \frac{bdb}{\sin \chi d\chi} = \frac{b}{\sin \chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right|$$



1.6.(2)



LAS ESFERAS DURAS ($b \leq d$).

$$b = d \cos \frac{\chi}{2} \quad \sin \chi = \sin \left(2 \frac{\chi}{2} \right) = 2 \sin \frac{\chi}{2} \cos \frac{\chi}{2}$$

$$\frac{db}{d\chi} = -\frac{d}{2} \sin \frac{\chi}{2}$$

$$\sigma(v, \chi) = \frac{bd \sin \frac{\chi}{2}}{2 \left(2 \sin \frac{\chi}{2} \cos \frac{\chi}{2} \right)}$$

$$\sigma(v, \chi) = \frac{b}{\sin \chi} \frac{d}{2} \sin \frac{\chi}{2}$$

$$\sigma^{HS}(v, \chi) = \frac{d^2}{4}$$

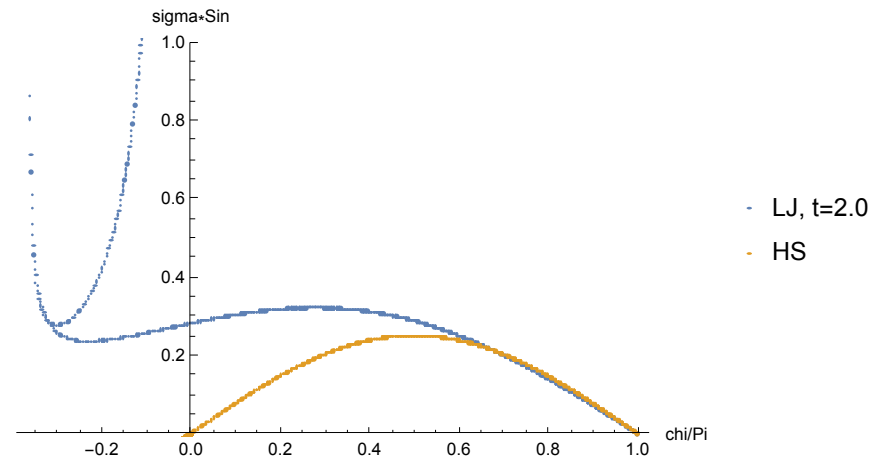
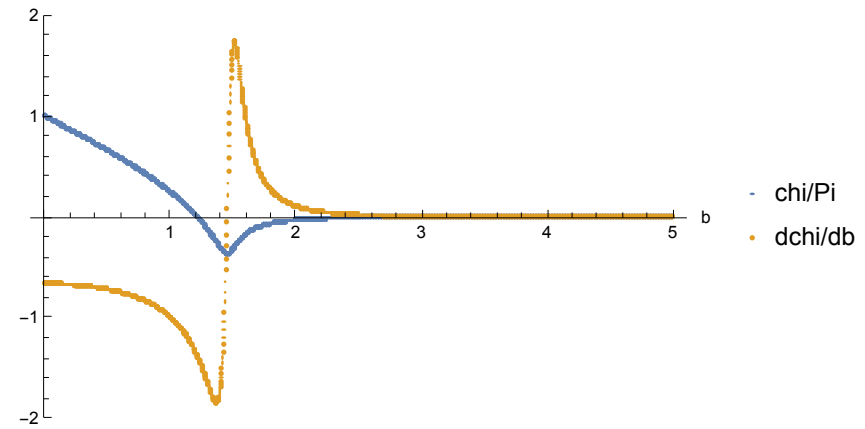
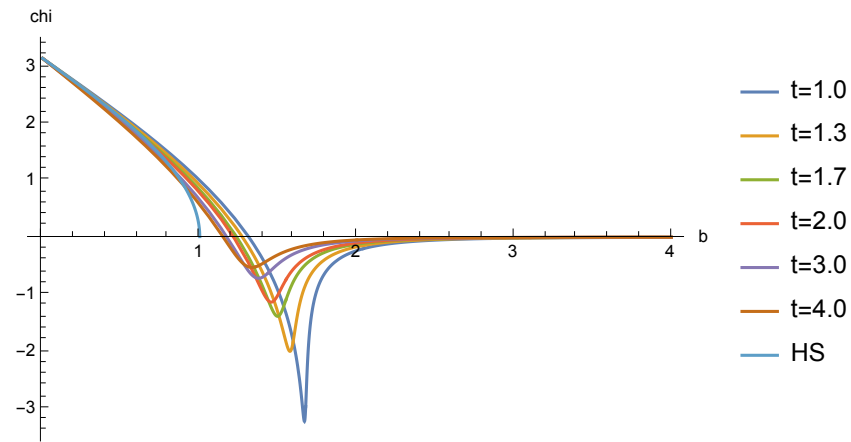
$$\sigma_T^{HS}(v) = \int \sigma^{HS}(v, \chi) \sin \chi d\chi d\phi = \frac{d^2}{4} \int_0^\pi \sin \chi d\chi \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{d^2}{4} 2\pi (-\cos \pi + \cos 0)$$

$$\sigma_T^{HS}(v) = \pi d^2$$

El área efectiva de la colisión es el área transversal de la partícula ficticia que se considera fija, πd^2 .

1.7. La dispersión elástica de los átomos.

Comparación entre los modelos HS y LJ.



1.8. La dispersión cuántica.

La solución de la ecuación de Schrödinger.

Nota. En una dimensión, cuando una partícula choca con una barrera sólo hay dos posibilidades. La partícula atraviesa la barrera (transmisión) o rebota (reflexión). Por ejemplo, A. Cedillo, Curso de química cuántica, Cap. 4, www.fqt.izt.uam.mx/cedillo (2004).

Partícula de un haz:

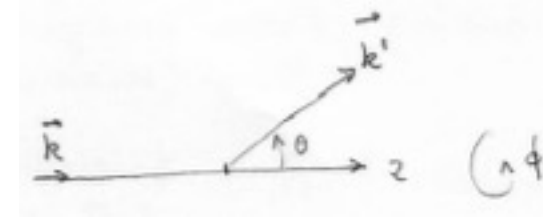
$$p = \hbar k, E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

$$\Psi(\vec{r}) \approx e^{ikz}$$

Partícula dispersada:

$$\Psi(\vec{r}, \theta) \approx e^{ikz} + f(\theta, E)e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}}, |\vec{r}| \gg \tau^{1/3}$$

$$\sigma(\theta, E) = |f(\theta, E)|^2$$



El coeficiente f se encuentra al resolver la ecuación de Schrödinger con el

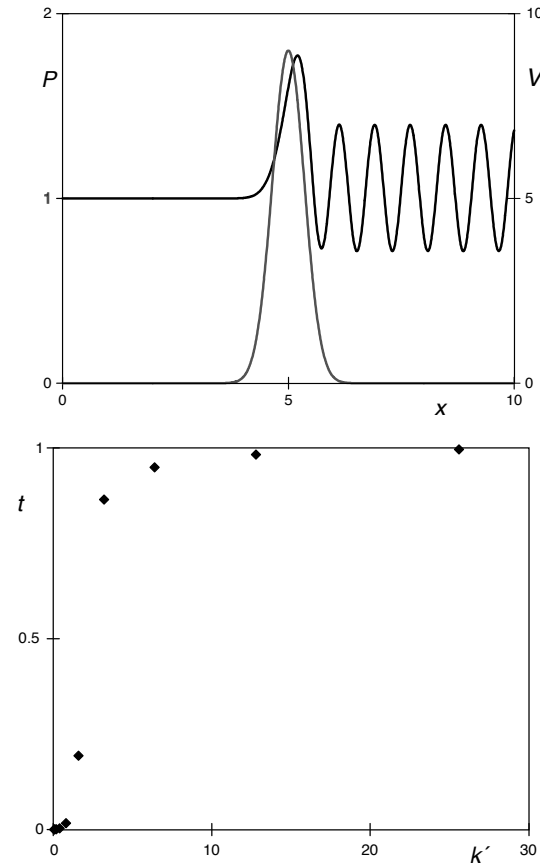
potencial de dispersión. $v \longrightarrow \Psi \longrightarrow f \longrightarrow \sigma$

1.8.(2)

Ejemplo. La dispersión generada por una barrera de potencial en una dimensión. *J. Chem. Ed.* **77**, 528 (2000).

La barrera es una función gaussiana. Del lado derecho la densidad de probabilidad muestra la interferencia entre el haz incidente y las partículas reflejadas. Mientras que, en el lado izquierdo, se encuentra el haz de partículas que atravesaron la barrera.

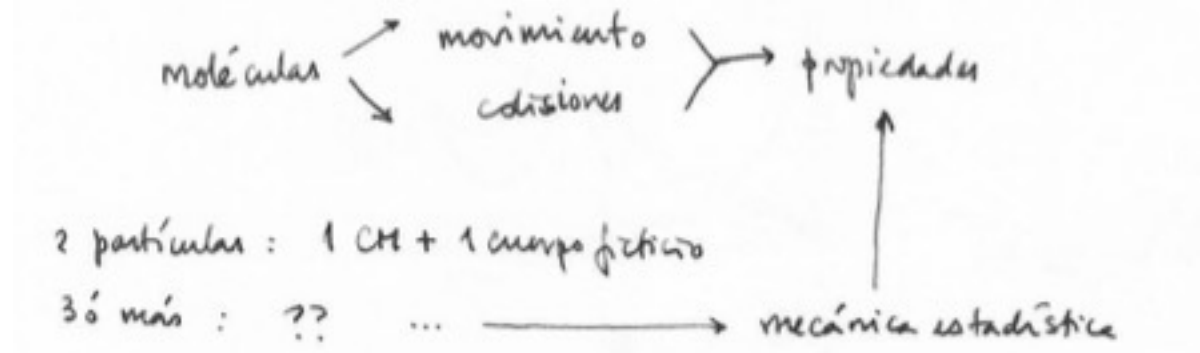
La fracción de partículas que atraviesan la barrera como función del momento de las partículas incidentes.



2. La teoría cinética de los gases y las propiedades de transporte.

Muchas moléculas.

En un sistema químico hay muchas moléculas. Así que no es posible analizar a cada una de ellas.



Contenido

2.1. Las funciones de distribución.

2.2. La frecuencia de las colisiones en un gas diluido.

2.3. La evolución de la distribución de velocidades en el tiempo.

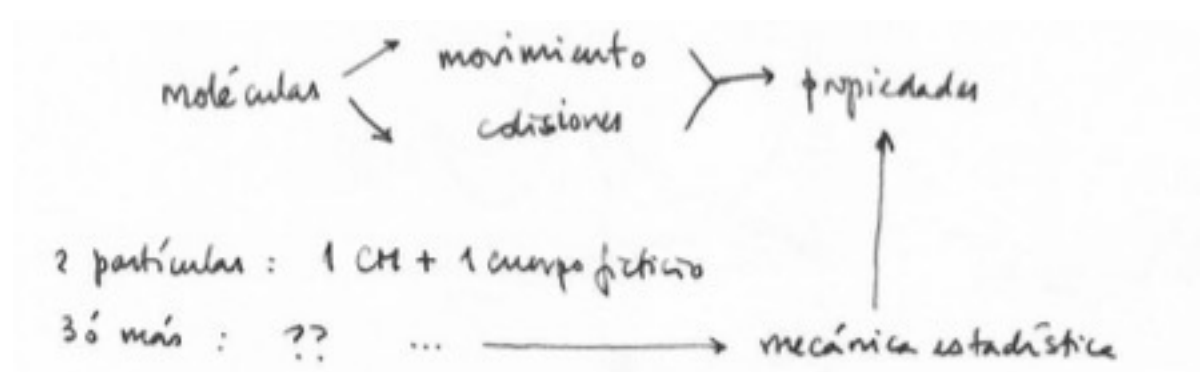
2.4. La distribución de Maxwell-Boltzmann.

2.5. La frecuencia de las colisiones de las esferas duras.

2.6. Los flujos de las partículas, la energía y el momento.

2.7. La efusión.

2.8. Las propiedades de transporte.



2.1. Las funciones de distribución.

Para evitar confusiones, en este material se usa una notación diferente al texto.

$F = F(r, v, t)$: distribución espacial de velocidades.

$f = f(v, t)$: distribución de velocidades.

Vol : volumen del sistema.

N : número de moléculas en el sistema.

LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN.

La distribución de velocidades representa al número de moléculas por unidad de volumen con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$.

En el estado de equilibrio, un sistema es espacialmente homogéneo y no cambia macroscópicamente en el tiempo.

La función $F(\vec{r}, \vec{v}, t)$ indica el número de moléculas por unidad de volumen entre \vec{r} y $\vec{r} + d\vec{r}$, con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$, al tiempo t .

$$f(\vec{v}, t) = \int_{\text{Vol}} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r}$$

La distribución promedio de velocidades es $f(\vec{v}, t)/\text{Vol}$.

El número de moléculas está dado por $N = \int f(\vec{v}, t) d\vec{v}$.

La densidad promedio de partículas corresponde a $n = N/\text{Vol}$.

2.1.(2)

Uso de la densidad de probabilidad.

LAS DENSIDADES DE PROBABILIDAD.

$$f(\vec{v}, t) = \frac{f(\vec{v}, t)}{N} \quad \int f(\vec{v}, t) d\vec{v} = 1$$

$f(\vec{v}, t)\Delta\vec{v}$ representa la probabilidad de encontrar a una molécula con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + \Delta\vec{v}$, at tiempo t.

EJEMPLO. LA DISTRIBUCIÓN DE LA MAGNITUD DE LA VELOCIDAD.

La función $P(v, t)\Delta v$ representa la probabilidad de encontrar a una molécula con magnitud de la velocidad entre v y $v + \Delta v$.

Se usan coordenadas esféricas para representar al vector de velocidad:

$$v_x = v \sin \theta \cos \phi \quad \vec{v} = (v, \theta, \phi)$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \phi \quad d\vec{v} = v^2 \sin \theta d\phi d\theta dv$$

$$v_z = v \cos \theta \quad f(\vec{v}, t) = f(v, \theta, \phi, t)$$

$$P(v, t)dv = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} f(\vec{v}, t) v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv = v^2 \cdot \int f(\vec{v}, t) d\Omega \cdot dv$$

Para un gas isotrópico, f no depende de los ángulos θ y ϕ ,

$$P(v, t) = 4\pi v^2 f(\vec{v}, t)$$

2.1.(3)

Otras densidades de probabilidad.

También hay probabilidades dependientes de la posición:

$$\mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) \equiv \frac{F(\vec{r}, \vec{v}, t)}{N} \quad \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} d\vec{r} = 1$$

$$f(\vec{v}, t) = \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} \quad \text{probabilidad de velocidades}$$

$$\int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad \text{probabilidad en el espacio}$$

$$\frac{N}{\text{Vol}} \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad \text{densidad en cada punto}$$

2.2. La frecuencia de las colisiones en un gas diluido.

En cada fuente, la especie química tiene su densidad y su función de distribución.

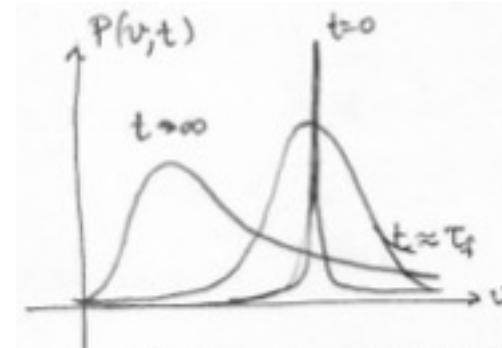
Molécula 1 n_1 $f_1(\vec{v}_1, t)$

Molécula 2 n_2 $f_2(\vec{v}_2, t)$

z_{12} es el número total de colisiones entre moléculas tipo 1 con las moléculas de tipo 2 por unidad de volumen, por unidad de tiempo.

El estado de equilibrio se alcanza por medio de las colisiones.

En un gas diluido en estado de equilibrio, la distribución de velocidades es una distribución del tipo Maxwell-Boltzman .



τ_f representa el tiempo promedio de una colisión.

En un experimento de haces moleculares, el número total de colisiones es τz_{12} .

$$\tau z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \int \sigma(v, \chi, \phi) \cdot n_1 f_1(\vec{v}_1, t) \Delta \vec{v}_1 \cdot n_2 f_2(\vec{v}_2, t) \Delta \vec{v}_2 \cdot \tau v \sin \chi d\chi d\phi$$

$$z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = n_1 n_2 \cdot \int \sigma(v, \chi, \phi) \sin \chi d\chi d\phi \cdot f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) v \Delta \vec{v}_1 \Delta \vec{v}_2$$

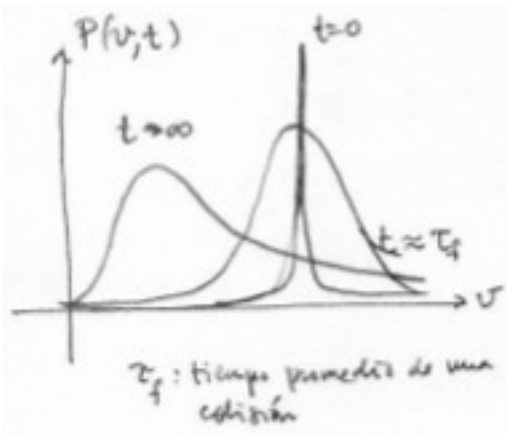
En un gas, el número total de colisiones por unidad de volumen y de tiempo:

$$Z_{12} = \int z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

$$Z_{12} = n_1 n_2 \int_{\vec{v}_1} \int_{\vec{v}_2} \cdot \int \sigma(v, \chi, \phi) d\Omega \cdot v f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

2.3. La evolución de la distribución de velocidades en el tiempo.

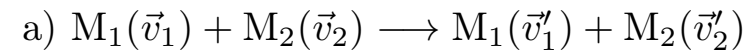
La función de distribución evoluciona en el tiempo debido a las colisiones moleculares.



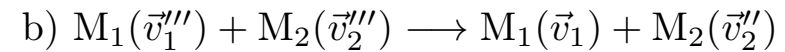
Inicio $\xrightarrow{\text{colisiones}}$ equilibrio

El número de moléculas por unidad de volumen con velocidad entre \vec{v}_1 y $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ es $n_1 f_1(\vec{v}_1, t) d\vec{v}_1$.

Procesos que alteran la distribución de velocidades:

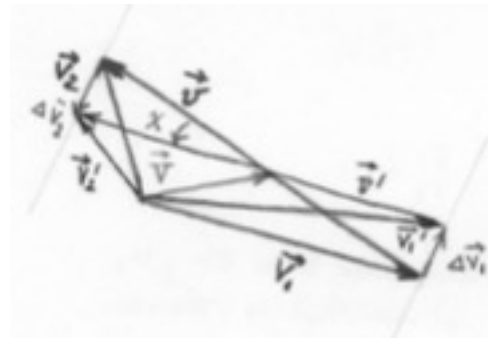


$$\Delta^- \equiv \int z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_2$$



$$\Delta^+ \equiv \int z_{12}(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, \vec{v}'_2 - \Delta\vec{v}_2) d\vec{v}''_2$$

en donde $\Delta\vec{v}_1 \equiv \vec{v}_1 - \vec{v}''_1$ y $\Delta\vec{v}_2 \equiv \vec{v}'_2 - \vec{v}''_2$.



De la conservación del ímpetu del centro de masa, $\Delta\vec{v}_1$ y $\Delta\vec{v}_2$ están relacionadas:

$$M\vec{V} = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2 = m_1\vec{v}'_1 + m_2\vec{v}'_2$$

$$\vec{0} = m_1\Delta\vec{v}_1 + m_2\Delta\vec{v}_2$$

$$\Delta\vec{v}_2 = -\frac{m_1}{m_2}\Delta\vec{v}_1$$

Dado que $v = v'$, $\Delta\vec{v}_1$ depende de χ .

2.3.(2)

La ecuación de Boltzmann.

EL BALANCE DE LAS COLISIONES.

$$\begin{aligned}n_1 \frac{df_1(\vec{v}_1, t)}{dt} d\vec{v}_1 &= \int z_{12}(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, \vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2) d\vec{v}_2 - \int z_{12}(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_2 \\ &= \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} n_1 n_2 v \sigma(v, \chi, \phi) f_1(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2, t) d\Omega d\vec{v}_2 d\vec{v}_1 \\ &\quad - \int_{\vec{v}_2} \int_{\Omega} n_1 n_2 v \sigma(v, \chi, \phi) f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\Omega d\vec{v}_2 d\vec{v}_1\end{aligned}$$

$$\frac{df_1(\vec{v}_1, t)}{dt} = n_2 \int_{\Omega} v \sigma(v, \chi, \phi) \cdot \int_{\vec{v}_2} [f_1(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2, t) - f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t)] d\vec{v}_2 \cdot d\Omega$$

Esta ecuación integrodiferencial no lineal es la ecuación de Boltzmann y no tiene una solución general. Por esta razón, sólo se conocen algunas soluciones particulares.

2.3.(3)

La distribución en el estado de equilibrio.

LA DISTRIBUCIÓN DE EQUILIBRIO.

En un estado de equilibrio, $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{df}{dt} = 0$:

$$f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2) = f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2) \longrightarrow \Delta^+ = \Delta^-$$

$$f_1^{\text{eq}}(\vec{v}'_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}'_2) = f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1) f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2)$$

$$\ln f_1^{\text{eq}}(\vec{v}'_1) + \ln f_2^{\text{eq}}(\vec{v}'_2) = \ln f_1^{\text{eq}}(\vec{v}_1) + \ln f_2^{\text{eq}}(\vec{v}_2)$$

HIPÓTESIS: $\ln f^{\text{eq}}$ sólo depende de los invariantes de la colisión.

$$\left\{ E_{\text{cin}}, \vec{P}, \vec{L}, v \right\}$$

LA DISTRIBUCIÓN DE EQUILIBRIO DE MAXWELL-BOLTZMANN.

$$\ln f^{\text{eq}} = \alpha + \beta \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) \quad f^{\text{eq}}(v) = A \exp \left(- \frac{m v^2}{2 k_B T} \right)$$

2.3.(4)

EL TEOREMA H DE BOLTZMANN.

$$H \equiv \int f(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) d\vec{v}$$
$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

En el estado de equilibrio, $\frac{df^{\text{eq}}}{dt} = 0$

$$\frac{dH^{\text{eq}}}{dt} = 0$$

La entropía de Boltzmann.

$$S_{\text{Boltz}} \equiv -k_B H$$

$$S^{\text{eq}} = S^{\text{max}}$$

2.4. La distribución de Maxwell-Boltzmann.

Una función de distribución de equilibrio.

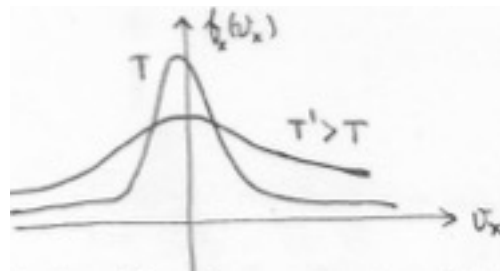
Revisar: la integración de funciones exponenciales.

Ejercicio. Verifique la integración de las expresiones de esta sección.

LA DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL-BOLTZMANN.

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad \int f(\vec{v}) d\vec{v} = 1$$

$$\begin{aligned} \int f(\vec{v}) d\vec{v} &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left[\left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \right]^3 = \left[\left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{2k_B T \pi}{m}} \right]^3 = 1 \end{aligned}$$



$$f_x(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right), \quad \int_{-\infty}^{\infty} f_x(v_x) dv_x = 1$$

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = f_x(v_x) dv_x f_y(v_y) dv_y f_z(v_z) dv_z$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = 2 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = 2 \int_0^{\infty} e^{-u^2} du \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = 2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}; \quad \left[u^2 \equiv \frac{mv^2}{2k_B T} \right]$$

2.4.(2)

La función de distribución de probabilidades permite evaluar el promedio de las variables del sistema.

$$\langle \vec{v} \rangle = \int \vec{v} f(\vec{v}) d\vec{v} = \begin{bmatrix} \langle v_x \rangle \\ \langle v_y \rangle \\ \langle v_z \rangle \end{bmatrix}, \quad \langle v_i \rangle = \int v_i f(\vec{v}) d\vec{v}$$

EJEMPLO. $\langle v_z \rangle = \int v_z f(\vec{v}) d\vec{v}$

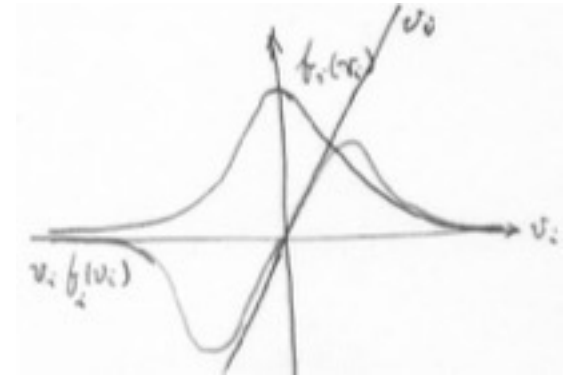
$$\langle v_z \rangle = \int v_z f_x(v_x) f_y(v_y) f_z(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\langle v_z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_x(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} f_y(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} v_z f_z(v_z) dv_z$$

$$\langle v_z \rangle = 1 \cdot 1 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} v_z f_z(v_z) dv_z$$

Ejercicio. Evalúe los promedios de esta sección.

$$\langle v_i \rangle = 0 \quad \langle \vec{v} \rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \vec{0} \quad \text{¡ambas direcciones son igualmente probables!}$$



2.4.(3)

Otros promedios.

$$\langle v_i^2 \rangle = \int v_i^2 f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{k_B T}{m} > 0$$

$$\text{var}(v_i) \equiv \langle (v_i - \langle v_i \rangle)^2 \rangle = \langle v_i^2 \rangle - \langle v_i \rangle^2 = \frac{k_B T}{m}$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

$$\langle E_{\text{cin}} \rangle = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{m}{2} \frac{3k_B T}{m} = \frac{3}{2} k_B T \quad U_m^{\text{GI}} = N_a \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} R T$$

EL PROMEDIO DE LA MAGNITUD DE LA VELOCIDAD.

$$\langle v \rangle = \int |\vec{v}| f(\vec{v}) d\vec{v} = \int v f(\vec{v}) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Ejercicio. Evalúe los promedios de esta sección.

$$\langle v \rangle^2 = \frac{8k_B T}{\pi m} \neq \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

2.4.(4)

Revisar secc. 12.1-2 (pp 353-356).

En un GAS REAL: $\vec{F} \neq \vec{0}$, $f^{\text{eq}} = ?$

Fuerzas intermoleculares



Partículas interactuantes

(no son independientes)



Correlación entre \vec{r} y \vec{v}

de las partículas

2.5. La frecuencia de las colisiones de las esferas duras.

El número de colisiones por unidad de tiempo, por unidad de volumen, de las esferas duras se evalúa con la distribución de Maxwell-Boltzmann.

LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS ESFERAS DURAS.

$$\sigma^{HS}(v, \chi, \phi) = \frac{d^2}{4}$$

EL NÚMERO DE COLISIONES EN UN GAS DILUIDO.

$$Z_{12} = n_1 n_2 \int_{\vec{v}_1} \int_{\vec{v}_2} \cdot \int \sigma(v, \chi, \phi) d\Omega \cdot v f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

$$Z_{12}^{HS} = 4\pi \frac{d^2}{4} n_1 n_2 \int_{\vec{v}_1} \int_{\vec{v}_2} |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = \pi d^2 n_1 n_2 \langle v_{21} \rangle$$

$$\langle v_{21} \rangle = \int v_{21} f_1(\vec{v}_1, t) f_2(\vec{v}_2, t) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = \int v f_{\text{rel}}(\vec{v}, t) f_{\text{CM}}(\vec{V}, t) d\vec{v} d\vec{V}$$

$$\langle v_{21} \rangle = \int v f_{\text{rel}}(\vec{v}, t) d\vec{v} \cdot \int f_{\text{CM}}(\vec{V}, t) d\vec{V} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \cdot 1$$

$$Z_{12}^{HS} = \pi d^2 n_1 n_2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

Ejercicio. Verifique las transformaciones y promedios de esta sección.

$$\begin{aligned} \{\vec{v}_1, \vec{v}_2\} &\leftrightarrow \{\vec{v}, \vec{V}\} \\ \vec{v} &= \vec{v}_2 - \vec{v}_1, M\vec{V} = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 \\ E_{\text{cin}} &= E_{\text{cin}}^1 + E_{\text{cin}}^2 = E_{\text{cin}}^{\text{rel}} + E_{\text{cin}}^{\text{CM}} \end{aligned}$$

$$J[\vec{v}, \vec{V} | \vec{v}_1, \vec{v}_2] = \left\| \begin{array}{cc} \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{v}_1} & \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{v}_2} \\ \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{v}_1} & \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{v}_2} \end{array} \right\| = \left\| \begin{array}{cc} -\mathbb{I} & \mathbb{I} \\ \frac{m_1}{M} \mathbb{I} & \frac{m_2}{M} \mathbb{I} \end{array} \right\| = \left| \frac{-m_1 - m_2}{M} \right| = 1$$

$$\begin{aligned} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 &= d\vec{v} d\vec{V} \\ m_1 m_2 &= \mu(m_1 + m_2) = \mu M \\ f_1(\vec{v}_1) \cdot f_2(\vec{v}_2) &= f_{\text{rel}}(\vec{v}) \cdot f_{\text{CM}}(\vec{V}) \end{aligned}$$

2.5.(2)

Las colisiones en un gas puro.

Al viajar, una partícula, con radio d y velocidad relativa choca con todas las moléculas contenidas en un cilindro.

La trayectoria libre media es la distancia promedio recorrida por una molécula entre dos colisiones.

La trayectoria libre media es inversa con n .

EN UN GAS PURO.

$$Z^{HS} = \frac{\pi d^2 n^2}{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \frac{\pi d^2 n^2}{2} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m/2}} = \frac{\pi d^2 n^2}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$Z^{HS} = \frac{\pi d^2 n^2}{\sqrt{2}} \langle v \rangle$$

En t , una partícula recorre $\langle v_{21} \rangle t$.

El volumen del cilindro:

$$V_{\text{cil}} = \pi d^2 \langle v_{21} \rangle t$$

El número de moléculas en el cilindro:

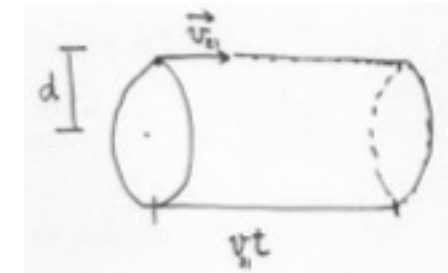
$$nV_{\text{cil}} = n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle t$$

El número de colisiones de una partícula por unidad de tiempo:

$$n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle$$

El tiempo promedio por colisión:

$$\tau_f = \frac{1}{n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle}$$



La trayectoria libre media:

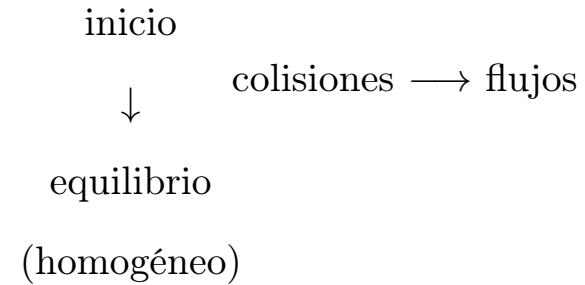
$$l_1 = \langle v_1 \rangle \tau_f = \frac{\langle v_1 \rangle}{n\pi d^2 \langle v_{21} \rangle} = \frac{1}{n\pi d^2} \sqrt{\frac{\mu}{m_1}}$$

La trayectoria libre media en un gas puro:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$$

2.6. Los flujos de las partículas, la energía y el momento.

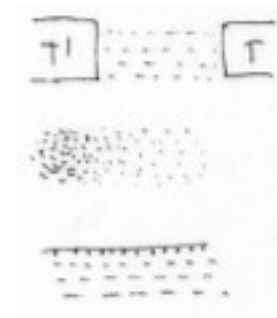
El movimiento de las partículas implica el transporte de sus propiedades.



FLUJO: cantidad de alguna propiedad que atraviesa una superficie por unidad de tiempo.

DENSIDAD DE FLUJO: flujo por unidad de área.

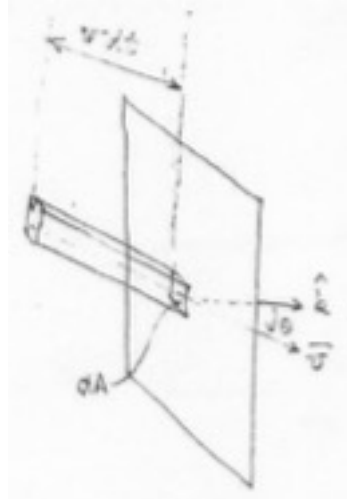
EJEMPLOS.



PROPIEDAD	FLUJO
conductividad térmica	energía
difusión	partículas
viscosidad	momento

2.6.(2)

El flujo de partículas implica un flujo de masa.



$$d\text{Vol} = dA v dt \cos \theta$$

$$\hat{k} \cdot \vec{v} = v \cos \theta$$

$$d\text{Vol} = dA dt \hat{k} \cdot \vec{v}$$

EL FLUJO DE MASA.

El número de moléculas con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ que llegan a la superficie dA en el intervalo dt :

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} d\text{Vol} = F(\vec{r}, \vec{v}, t) \hat{k} \cdot \vec{v} dA dt d\vec{v}$$

La densidad del flujo de partículas en la dirección \hat{k} :

$$\Gamma_n(\vec{r}, t) \equiv \int F(\vec{r}, \vec{v}, t) \hat{k} \cdot \vec{v} d\vec{v}$$

El vector de la densidad del flujo:

$$\vec{\gamma}_n \equiv \int \vec{v} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\text{Así, } \Gamma_n = \hat{k} \cdot \vec{\gamma}_n.$$

Por ejemplo, la densidad del flujo de masa es $\vec{\gamma}_m = m\vec{\gamma}_n$.

2.6.(3)

Otros flujos.

PROPIEDAD	DENSIDAD DE FLUJO
escalar (m, E)	vectorial
vectorial ($m\vec{v}$)	tensorial

EL FLUJO DE ENERGÍA.

La energía cinética de las moléculas en el mismo volumen es:

$$\frac{1}{2}mv^2 F(\vec{r}, \vec{v}, t) \hat{k} \cdot \vec{v} dA dt d\vec{v}$$

El vector de la densidad del flujo de la energía es:

$$\vec{\gamma}_E \equiv \frac{1}{2}m \int v^2 \vec{v} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\Gamma_E = \hat{k} \cdot \vec{\gamma}_E$$

EL FLUJO DE MOMENTO.

La densidad del flujo del momento es:

$$\tilde{\gamma}_{m\vec{v}} \equiv m \int \vec{v} : \vec{v} F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$(\gamma_{m\vec{v}})_{ij} = m \int v_i v_j F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}, \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

$$\Gamma_{m\vec{v}} = \hat{k} \cdot \tilde{\gamma}_{m\vec{v}}$$

El tensor de la densidad del flujo del momento es simétrico y de 3×3 .

EL FLUJO EN EL ESTADO DE EQUILIBRIO.

En el estado de equilibrio, F^{eq} es independiente de \vec{r} y t .

$$F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) = n\mathbf{f}^{\text{eq}}(\vec{v})$$

2.6.(4)

En el estado de equilibrio.

Entonces, los diferentes flujos se evalúan así:

$$\vec{\gamma}_n^{\text{eq}} = \int n\vec{v}\mathbf{f}^{\text{eq}}(\vec{v}) d\vec{v} = n\langle\vec{v}\rangle_{\text{eq}} = \vec{0}$$

$$\vec{\gamma}_E^{\text{eq}} = \frac{1}{2}m \int nv^2\vec{v}\mathbf{f}^{\text{eq}}(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{1}{2}mn\langle v^2\vec{v}\rangle_{\text{eq}} = \vec{0}$$

$$(\gamma_{m\vec{v}}^{\text{eq}})_{ij} = m \int nv_i v_j \mathbf{f}^{\text{eq}}(\vec{v}) d\vec{v} = mn\langle v_i v_j \rangle_{\text{eq}}$$

El flujo neto de partículas y de la energía en el estado de equilibrio

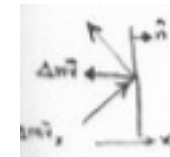
es igual a cero. Sin embargo, no es así para el flujo del momento:

$$(\vec{\gamma}_{m\vec{v}}^{\text{eq}})_{ij} = \begin{cases} 0 & , \quad i \neq j \\ mn\langle v_i^2 \rangle = nk_B T & , \quad i = j \end{cases}$$

$$\Gamma_{m\vec{v}} \approx \frac{m\vec{v}}{dA dt} = \frac{\vec{F}}{dA} = dP \hat{u}$$

$$P = \frac{1}{3} \text{Tr} \tilde{\gamma}_{m\vec{v}}$$

$$P^{\text{eq}} = nk_B T = \frac{NRT}{\text{Vol}N_a} = \frac{n_{\text{mol}}RT}{\text{Vol}}$$



$$\begin{aligned} \mathbf{g}(\vec{v}) &\equiv F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) \\ \mathbf{f}^{\text{eq}}(\vec{v}) &= \frac{1}{N} \int F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} \\ \mathbf{f}^{\text{eq}}(\vec{v}) &= \frac{\text{Vol}}{N} \mathbf{g}(\vec{v}) = \frac{\mathbf{g}(\vec{v})}{n} \\ \mathbf{g}(\vec{v}) &= n\mathbf{f}^{\text{eq}} \\ F^{\text{eq}}(\vec{r}, \vec{v}, t) &= n\mathbf{f}^{\text{eq}}(\vec{v}) \end{aligned}$$

2.7. La efusión.

La partículas de gas salen del recipiente con diferentes velocidades, de acuerdo con la función de distribución.



EL FLUJO DE PARTÍCULAS.

A presión baja ($l > d_{\text{hole}}$):

No ocurren colisiones en el orificio y se obtiene un flujo molecular.

Además, un flujo pequeño mantiene la distribución de equilibrio.

A presión alta, el flujo es hidrodinámico.

El número de moléculas con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ que cruzan un área unitaria, en la dirección del vector \hat{k} , por unidad de tiempo, es:

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) v \cos \theta d\vec{v} = F(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 \cos \theta \sin \theta dv d\theta d\phi$$

EL FLUJO DE EFUSIÓN. ($0 \leq \theta \leq \pi/2$)

$$\Gamma_N = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} F(\vec{r}, \vec{v}, t) v \cos \theta d\vec{v} = \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} F(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 \cos \theta \sin \theta dv d\theta d\phi$$

Evaluando con la distribución de equilibrio:

$$\Gamma_N = n \int_0^{\infty} f_{\text{eq}}(\vec{v}) v^3 dv \int_0^1 \sin \theta d(\sin \theta) \int_0^{2\pi} d\phi = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{n \langle v \rangle}{4}$$

2.7.(2)

La detección de las partículas que escapan del recipiente.



El número de moléculas que llegan al detector por área unitaria del orificio, por unidad de tiempo es:

$$\int_0^\infty F(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 dv \cdot \cos \theta d\Omega$$

Evaluated with the equilibrium distribution:

$$n \int_0^\infty f_{\text{eq}}(\vec{v}) v^3 dv \cdot \cos \theta d\Omega = \frac{n \langle v \rangle}{4\pi} \cos \theta d\Omega$$

El número de moléculas con velocidad entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$ que llegan al detector por área unitaria del orificio, por unidad de tiempo es:

$$n f(\vec{r}, \vec{v}, t) v^3 dv \cdot \cos \theta d\Omega$$

En RC Miller and P Kusch, *Phys. Rev.* **99**, 1314 (1955), se reporta la medición de la distribución de equilibrio del vapor

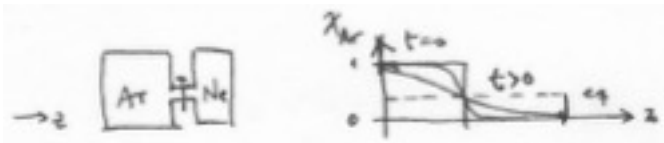
de potasio a 0.1 torr ($l \approx 0.1$ mm, $d_{\text{hole}} \approx 0.01$ mm)

y corresponde a la distribución de Maxwell-Boltzmann.

2.8. Las propiedades de transporte.

El flujo es proporcional a un gradiente.

Ejemplo.



GRADIENTE	FLUJO	COEFICIENTE	ECUACIÓN
concentración $\left(\frac{dn}{dz}\right)$	partículas	coeficiente de difusión (D)	$(\gamma_n)_z = -D \frac{dn}{dz}$
velocidad $\left(\frac{d\langle v_y \rangle}{dz}\right)$	momento	viscosidad (η)	$(\gamma_{m\vec{v}})_{yz} = -\eta \frac{d\langle v_y \rangle}{dz}$
temperatura $\left(\frac{dT}{dz}\right)$	energía	conductividad térmica (λ)	$(\gamma_E)_z = -\lambda \frac{dT}{dz}$

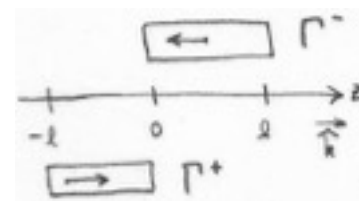
EL FLUJO DE LAS PROPIEDADES $\psi = 1, m\vec{v}, \frac{1}{2}mv^2$.

$$\Gamma_\psi = \int v \cos \theta \psi F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\Gamma_\psi = \Gamma^+ + \Gamma^-$$

$$\Gamma^+ \equiv \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\phi=0}^{2\pi} v \cos \theta \psi F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

$$\Gamma^- \equiv \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=\pi/2}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} v \cos \theta \psi F(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$$

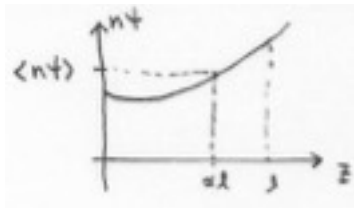


$$\vec{v} \cdot \hat{k} \leq 0 \quad -1 < \cos \theta < 0 \quad \frac{1}{2}\pi < \theta < \pi$$

$$\vec{v} \cdot \hat{k} \geq 0 \quad 0 < \cos \theta < 1 \quad 0 < \theta < \frac{1}{2}\pi$$

2.8.(2)

Con algunas aproximaciones.



$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) = N \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) \approx N[\mathfrak{F}(\vec{0}, \vec{v}, t) + \dots]$$

$$f(\vec{v}, t) = \int \mathfrak{F}(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} \approx \mathfrak{F}(\vec{0}, \vec{v}, t) \text{Vol} + \dots$$

$$F(\vec{r}, \vec{v}, t) \approx N f(\vec{v}, t) / \text{Vol} + \dots = n f(\vec{0}, \vec{v}, t) + \dots$$

$$\Gamma^+ \approx \langle n \psi \rangle_{-\alpha l} \cdot \int_{v=0}^{\infty} v f(\vec{v}, t) v^2 dv \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi$$

$$\Gamma^+ \approx \langle n \psi \rangle_{-\alpha l} \cdot \frac{\langle v \rangle}{4\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi = \langle n \psi \rangle_{-\alpha l} \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}$$

$$\Gamma^- \approx -\langle n \psi \rangle_{\alpha l} \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}$$

$$\Gamma_{\psi} = \frac{\langle v \rangle}{4} (\langle n \psi \rangle_{-\alpha l} - \langle n \psi \rangle_{\alpha l})$$

$$\langle n \psi \rangle_z = \langle n \psi \rangle_0 + z \left(\frac{d\langle n \psi \rangle}{dz} \right)_0 + \dots$$

$$\Gamma_{\psi} = -\frac{\alpha}{2} l \langle v \rangle \frac{d\langle n \psi \rangle}{dz}$$

El valor de α depende de cada propiedad.

Pero una elección común es $\alpha = \frac{2}{3}$.

$$\Gamma_{\psi} = -\frac{1}{3} l \langle v \rangle \frac{d\langle n \psi \rangle}{dz}$$

2.8.(3)

Propiedades de transporte.

DIFUSIÓN	$\psi = 1$			
(autodifusión)	$\Gamma_n = -\frac{1}{3}l\langle v \rangle \frac{dn}{dz}$	$D = \frac{l\langle v \rangle}{3} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2 n}$		$\frac{3\pi}{8}$
VISCOSIDAD	$\psi = mv_y$			
	$(\Gamma_{m\vec{v}})_{yz} = -\frac{1}{3}l\langle v \rangle nm \frac{d\langle v_y \rangle}{dz}$	$\eta = \frac{nml\langle v \rangle}{3} = \frac{2}{3} \left(\frac{mk_B T}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$		$\frac{5\pi}{16}$
CONDUCTIVIDAD	$\psi = \frac{1}{2}mv^2$	$d(nE) \approx d \frac{U}{\text{Vol}} \approx \frac{n_{\text{mol}}}{\text{Vol}} C_{V,m} dT$		
TÉRMICA	$(\Gamma_E)_z = -\frac{1}{3} \frac{l\langle v \rangle n C_{V,m}}{N_a} \frac{dT}{dz}$	$\lambda = \frac{nl\langle v \rangle C_{V,m}}{3N_a} = \frac{2}{3} \frac{C_{V,m}}{N_a} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi d^2}$		$\frac{25\pi}{32}$

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.

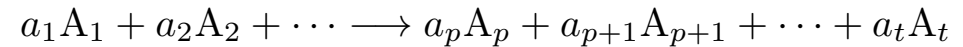
Contenido

- 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	$n_{N_2}^0 - x$	$n_{H_2}^0 - 3x$			$n_{NH_3}^0 + 2x$		

$$\Delta n_i \quad -x \quad -3x \quad 2x$$

$$\frac{\Delta n_i}{\Delta t} \quad -\frac{x}{\Delta t} \quad -3\frac{x}{\Delta t} \quad 2\frac{x}{\Delta t}$$

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

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.

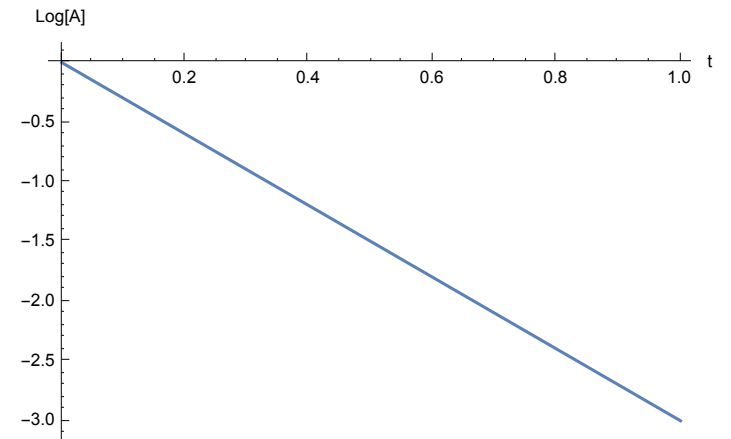
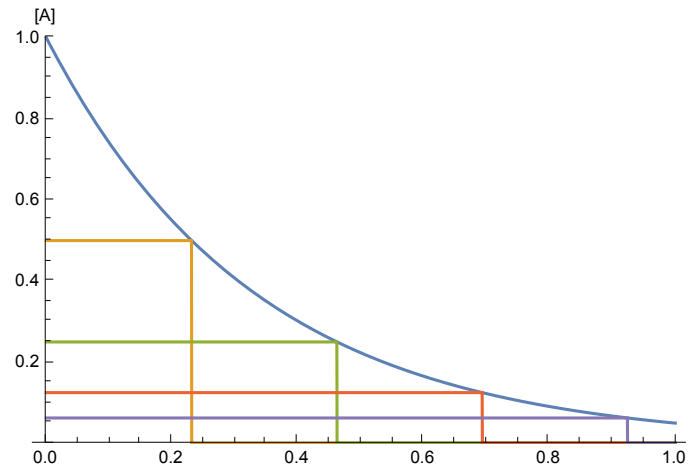
Las reacciones de primer orden.

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.

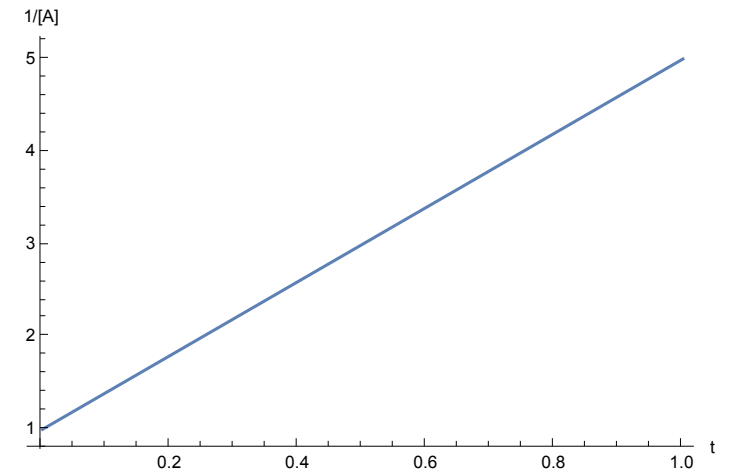
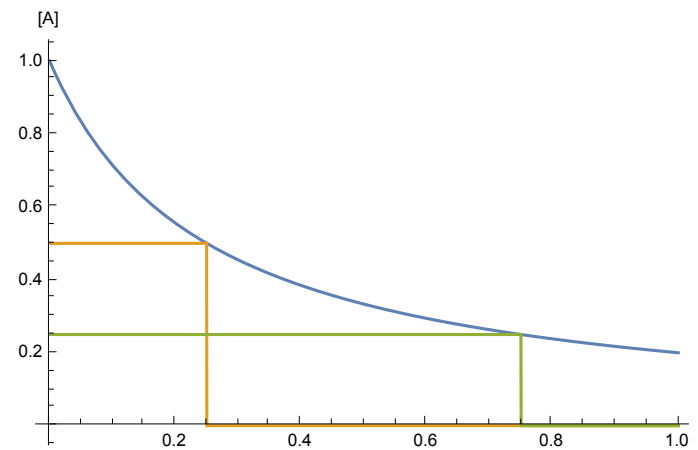
Caso 1.

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)

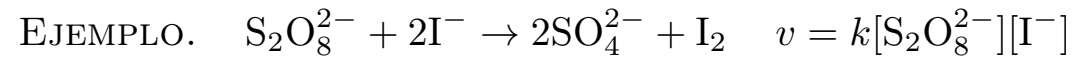
Las reacciones de segundo orden.

Caso 2.

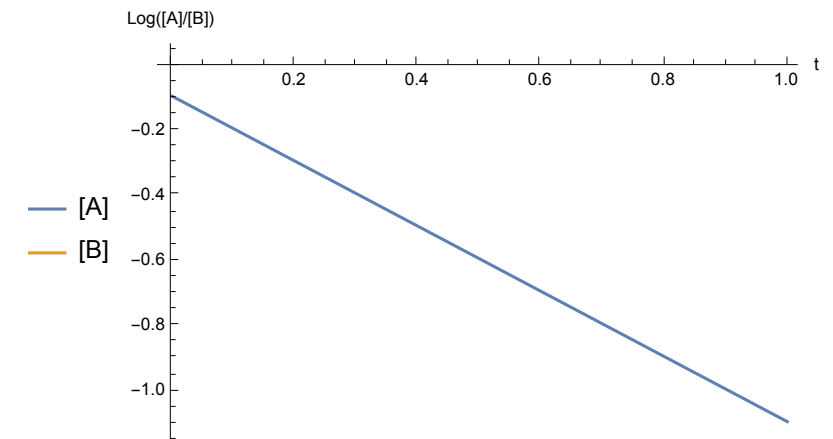
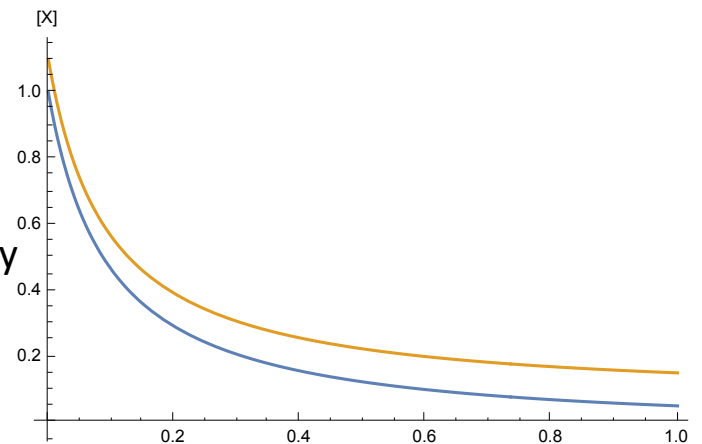
$$\text{CASO 2. } -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad D \equiv aC_B^0 - bC_A^0$$

$$D \neq 0 \quad \frac{[A]}{[A]_0} \frac{[B]_0}{[B]} = e^{-Dkt}$$

$$D = 0 \quad \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + bkt$$



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.

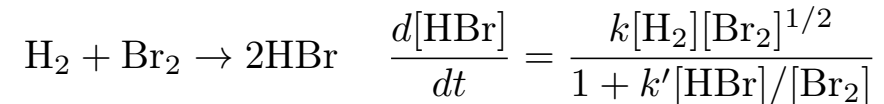
Las reacciones complejas.

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

↓ por integración

DETERMINACIÓN de k

EJEMPLO DE UNA REACCIÓN COMPLEJA.



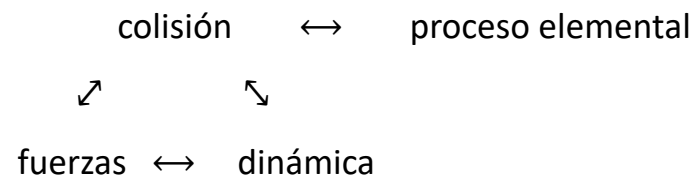
El orden de la reacción no coincide con los coeficientes estequiométricos.

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.)

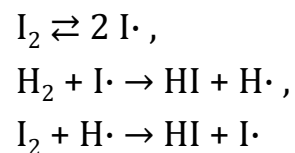
En un proceso elemental, el orden de reacción coincide con la estequiometría.

EJEMPLOS.

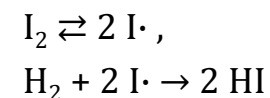
a) $K\cdot + Br_2 \rightarrow KBr + Br\cdot$, la reacción sucede en una etapa: proceso elemental.

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

Mecanismo aceptado.

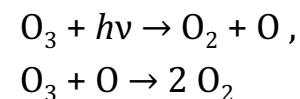
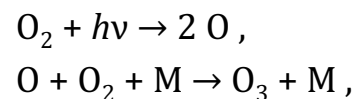


Contribuye a temperatura alta.



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.

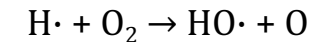
Diferentes mecanismos de una reacción pueden generar la misma ecuación cinética.

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

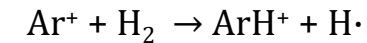
LOS PROCESOS BIMOLECULARES.

La clasificación por el tipo de reactivos.

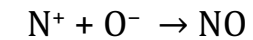
neutro-neutro



ion-neutro



neutralización



ion-ion (misma carga)

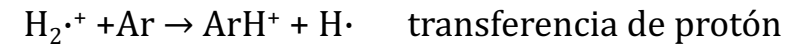
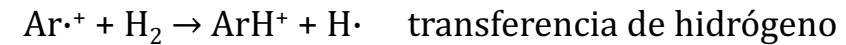
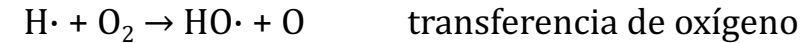
procesos poco favorecidos energéticamente.

3.1.(10)

La clasificación por el tipo de reacción.

La clasificación por el tipo de reacción.

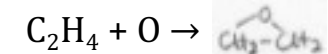
transferencia (metátesis): un átomo o grupo se transfiere de una especie a otra.



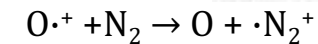
condensación



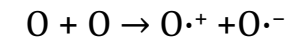
inserción



transferencia de carga



formación de un par iónico

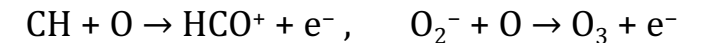


ionización

por colisión



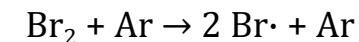
por asociación



de Penning



disociación

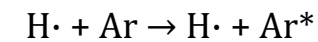


recombinación

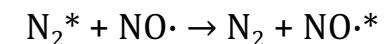


La formación de un enlace libera energía. Así, la molécula tiene energía en exceso. La energía en exceso se puede eliminar emitiendo radiación (quimioluminiscencia).

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

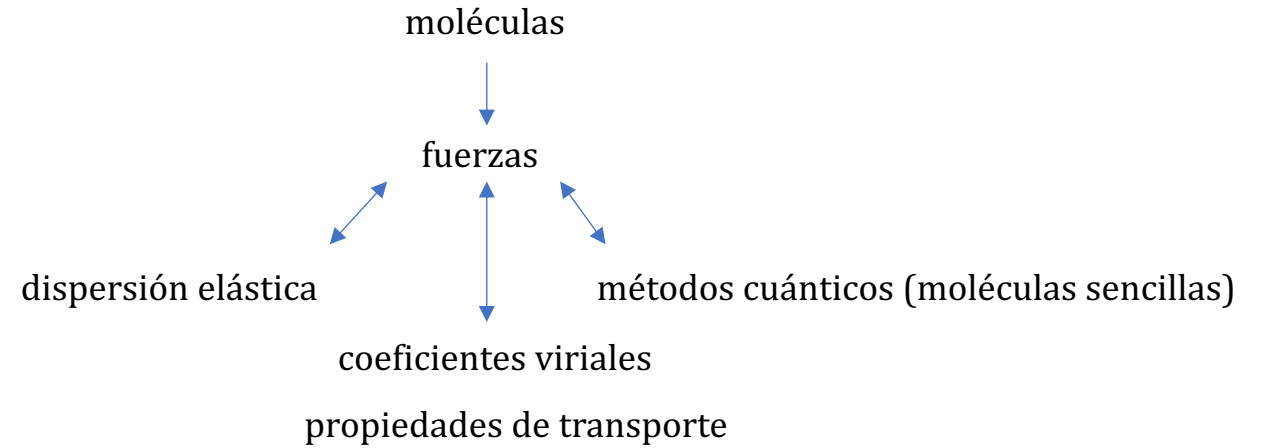
transferencia de carga

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

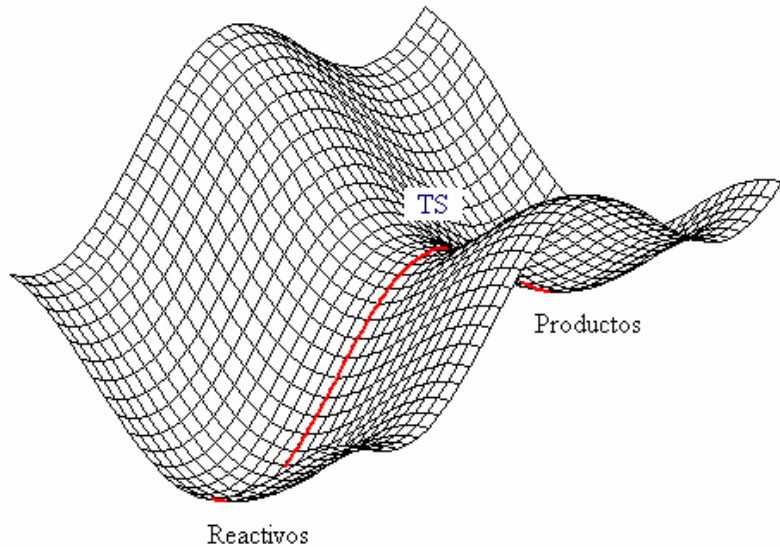
R y las orientaciones

reacción

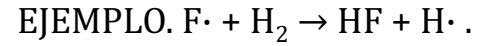
el cambio de la estructura interna

3.2.(2)

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



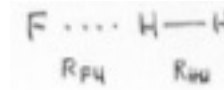
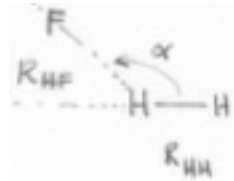
Revisar la viñeta en el texto, pp 886-888 y las referencias mencionadas.



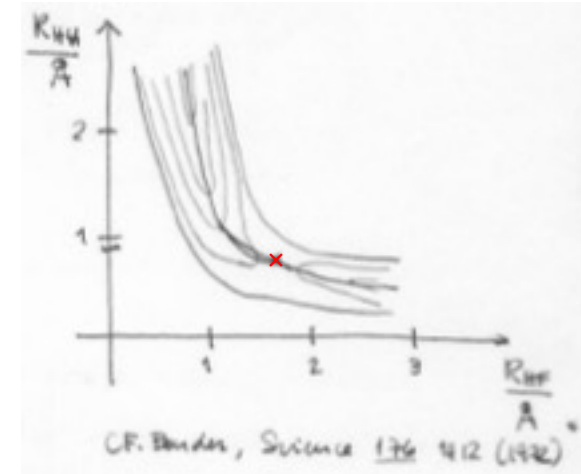
El caso más sencillo es la colisión colineal.

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

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

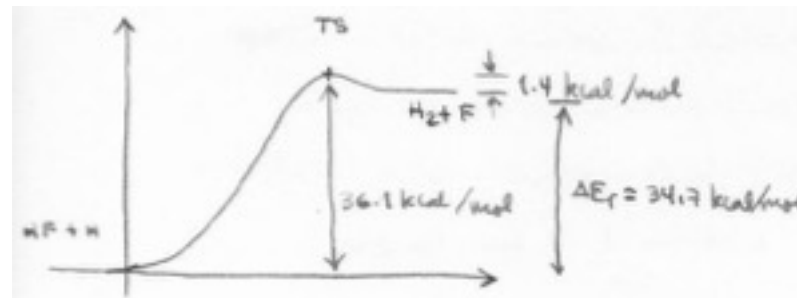


- Cuando R_{HF} y R_{HH} son grandes, los átomos están aislados (región plana).
- Cuando $R_{HH} \gg R_{HF}$, se parece a la curva de potencial del HF.
- Cuando $R_{HF} \gg R_{HH}$, se parece a la curva de potencial del H_2 .



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.

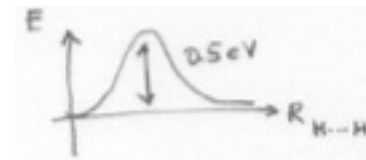
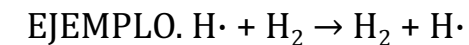


En una trayectoria de la reacción hay dos barreras.

- (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)

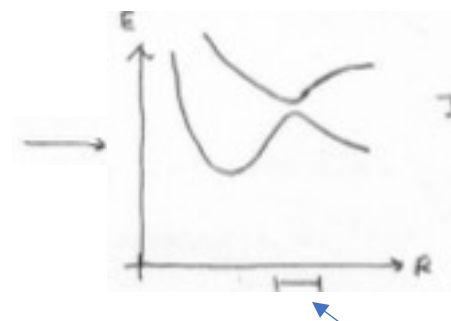
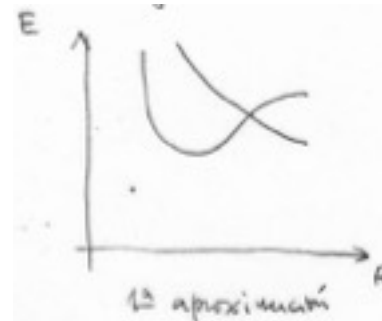
La superficie de la energía potencial
(PES: potential energy surface).

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.

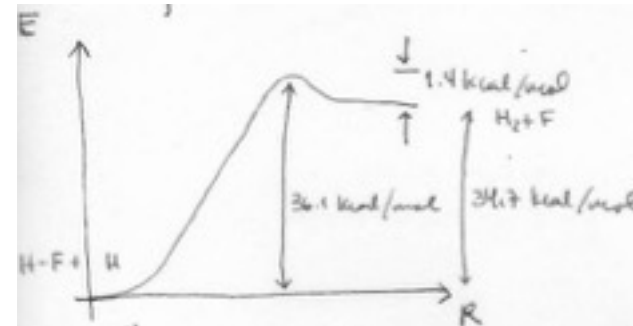
Reactiva: cambia la naturaleza de las moléculas.

3.3.(2)

Un ejemplo sencillo.

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

(En el estado basal rotacional y vibracional.)

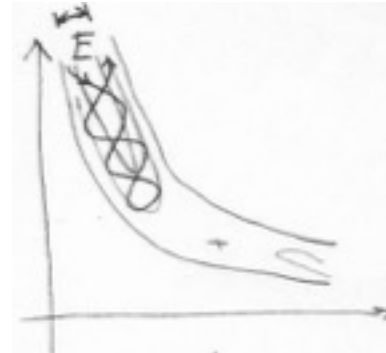


Si la energía disponible al inicio de la reacción ($E_{\text{cin}}^{\text{rel}}$ o E_{interna}) es menor que 36.1 kcal/mol , la colisión no es reactiva (en el modelo clásico no hay efecto tunnel).

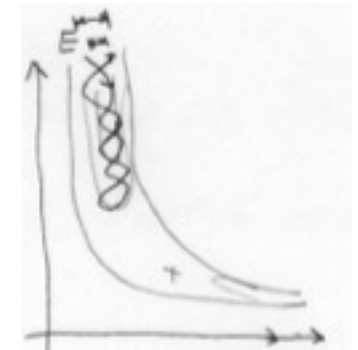
Por lo tanto, la colisión puede ser sólo elástica o inelástica.

3.3.(3)

Algunos ejemplos de trayectorias en la PES.



Colisión elástica no reactiva



Colisión inelástica no reactiva

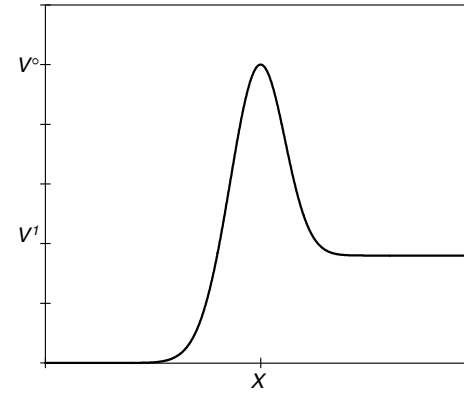
$$E_{\text{cin}} \rightarrow E_{\text{vibr}}$$



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

3.3.(4)

Algunos comentarios adicionales.

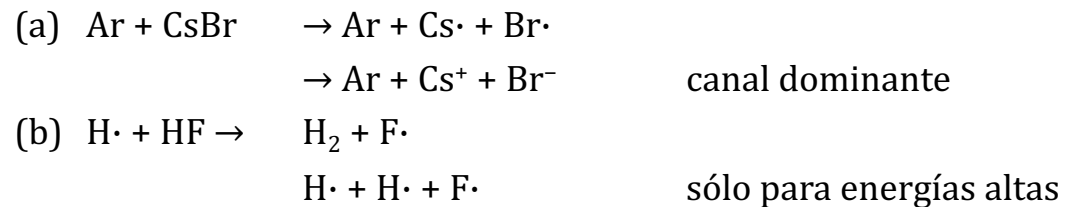


Si la energía inicial es mayor que la energía de la barrera, la reacción puede ocurrir. Pero, no toda colisión con energía suficiente para sobrepasar la barrera es reactiva. Además, las colisiones no reactivas pueden ser elásticas o inelásticas.

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.

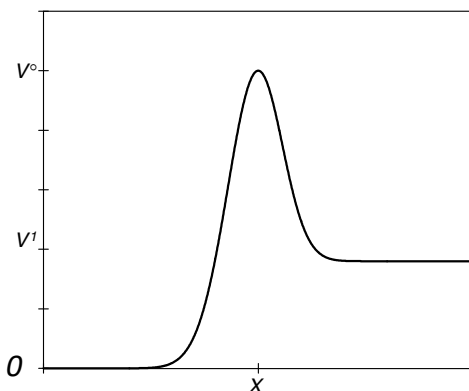


Al analizar las distintas trayectorias en la PES, la reacción en sentido opuesto (reacción inversa) también es posible. (LA REVERSIBILIDAD MICROSCÓPICA.)

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.

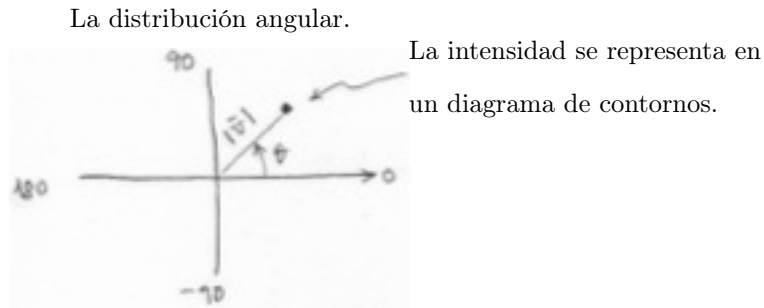
Frecuentemente, $E_{\text{umbral}} > \Delta E^*$, ya que no todas las colisiones son reactivas.

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).

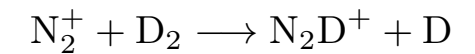
Así que, las propiedades son relativas al CM.

LA DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LOS PRODUCTOS.

En un experimento de colisiones se determinan:

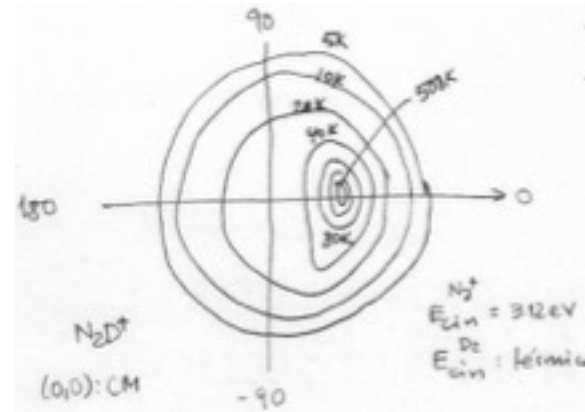
- la distribución angular de los productos
- la energía cinética de la moléculas
- los estados internos (complicado)

EJEMPLO



- La distribución es asimétrica.

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



3.3.(7)

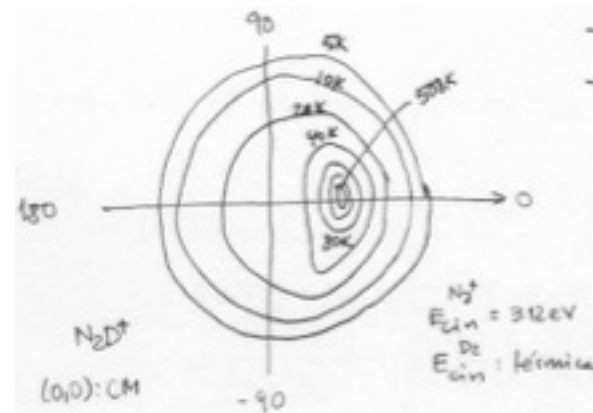
El mecanismo de interacción.

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.

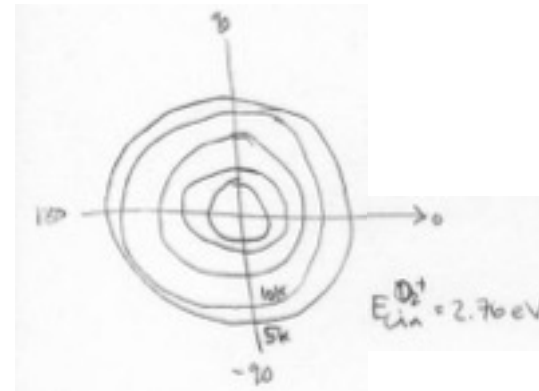
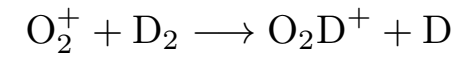
Entonces, la colisión anterior, $N_2^+ + D_2$, es un proceso de duración corta
(MECANISMO DE INTERACCIÓN DIRECTA).



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.

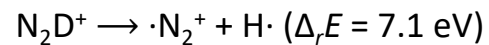
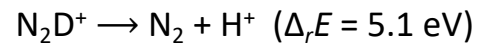
En la colisión previa $\text{O}_2^+ + \text{D}_2$:

- el pico está en el origen.

- la energía cinética se transforma en energía interna.

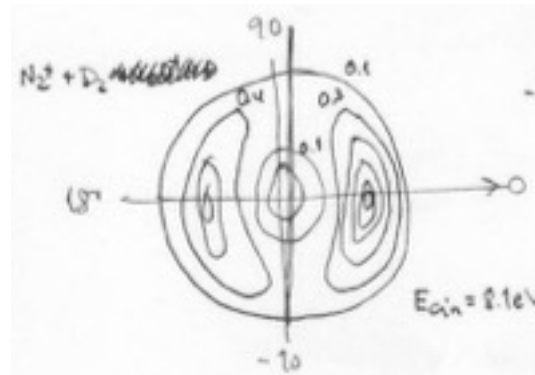
3.3.(10)

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.

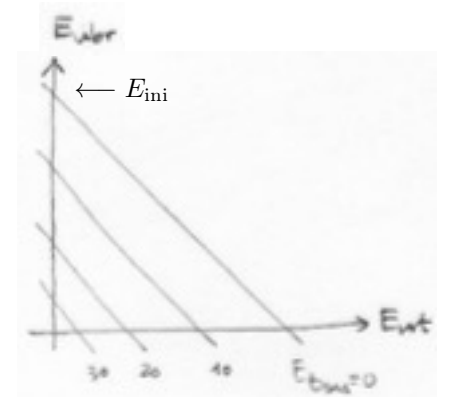
$$\omega_{\text{HCl}} = 2990.95 \text{ cm}^{-1}$$

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

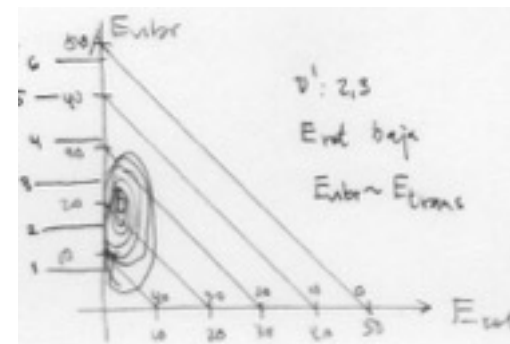
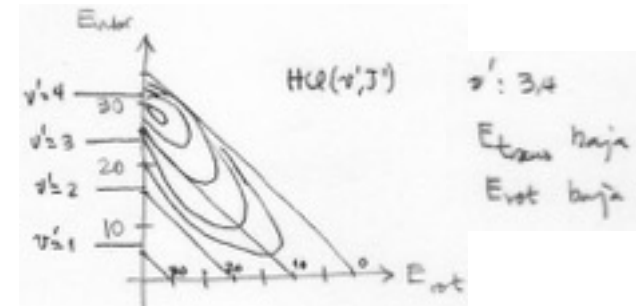
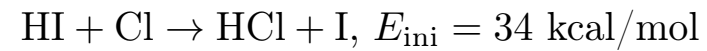
Revisar la viñeta de la femtoquímica, pp 896-904.

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.

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

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

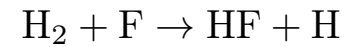
$$E_{\text{exc}} = -\Delta E_{\text{cin}}^{\text{rel}} - \Delta_r E$$

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

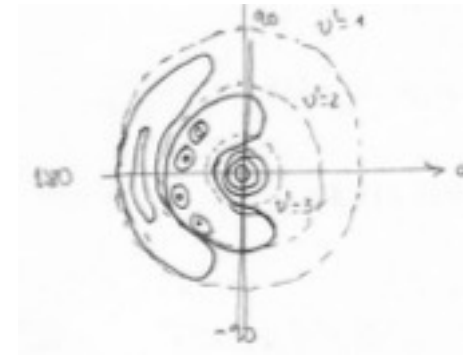
$$E_{\text{exc}}^{\text{max}} = 46.2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

LA DISTRIBUCIÓN ANGULAR DE LOS ESTADOS INTERNOS.

Ver la figura 30.14.



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

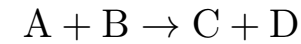


El estudio de haces moleculares de alta resolución muestra que:

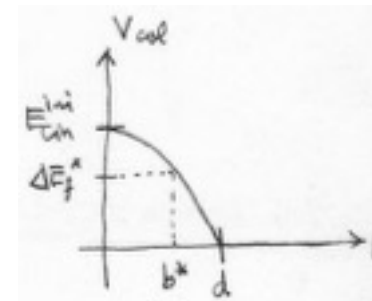
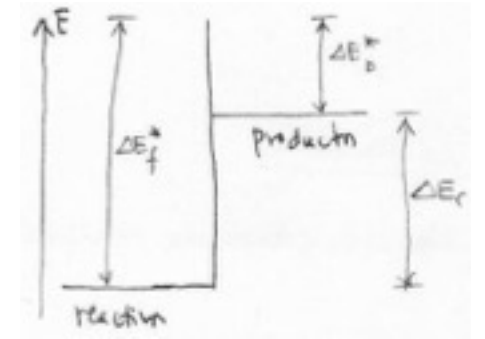
- $\nu' = 1, \nu' = 2$ aparecen en la colisión frontal.
- $\nu' = 3$ es isotrópico (interacción de mayor duración).

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

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

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

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

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

Ejercicio. Verifique el procedimiento.

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

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

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

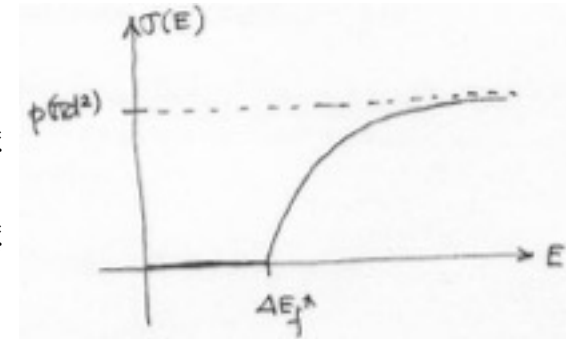
3.4.(3)

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,

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

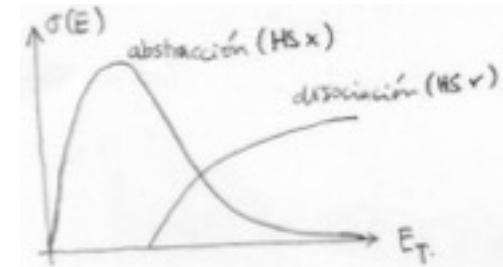
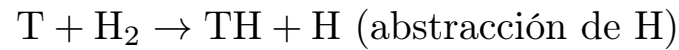


Ejercicio. Verifique la integración.

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

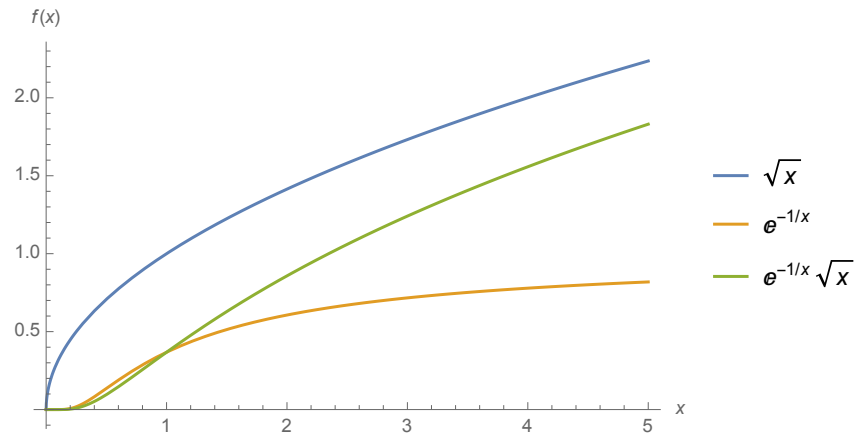
$$\kappa_f = \int_{\vec{v}_A} \int_{\vec{v}_B} v f_A(\vec{v}_A) f_B(\vec{v}_B) \sigma_{T,R}(E) d\vec{v}_A d\vec{v}_B$$

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,

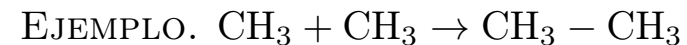
$$\kappa_f^{\text{HS}} = \int v f_{\text{rel}}(\vec{v}) \sigma_{\text{T,R}}^{\text{HS}}(E_{\text{rel}}) d\vec{v} = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{\mu}} \cdot 2pd^2 \cdot e^{-\Delta E_f^*/k_B T}$$

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

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.

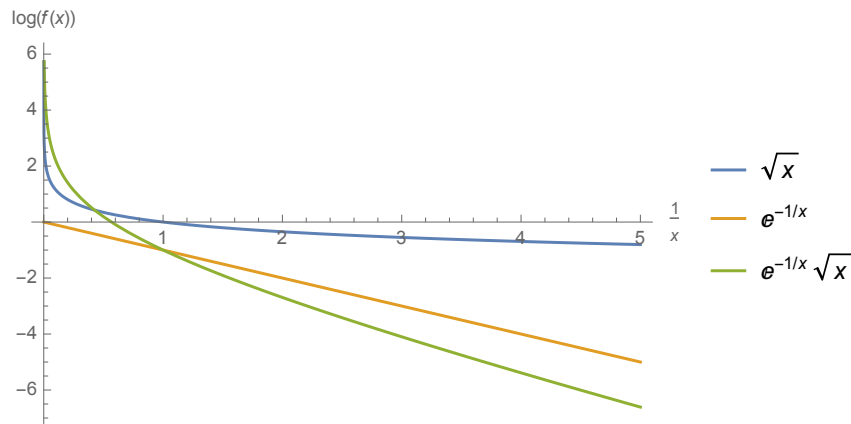


$\Delta E_f^* \approx 0$, $p = \frac{1}{4}$, $S_{\text{CH}_3} = \frac{1}{2}$, $S_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0$, sólo un cuarto de las posibilidades!

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:

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

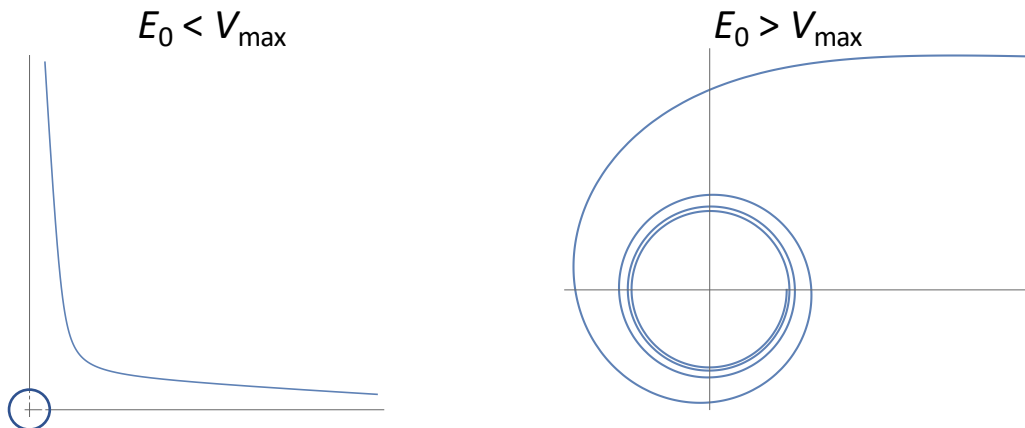
$$\text{mientras que } k^{\text{exp}} = 5.4 \times 10^{-4} \text{ L/mol s.}$$

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.

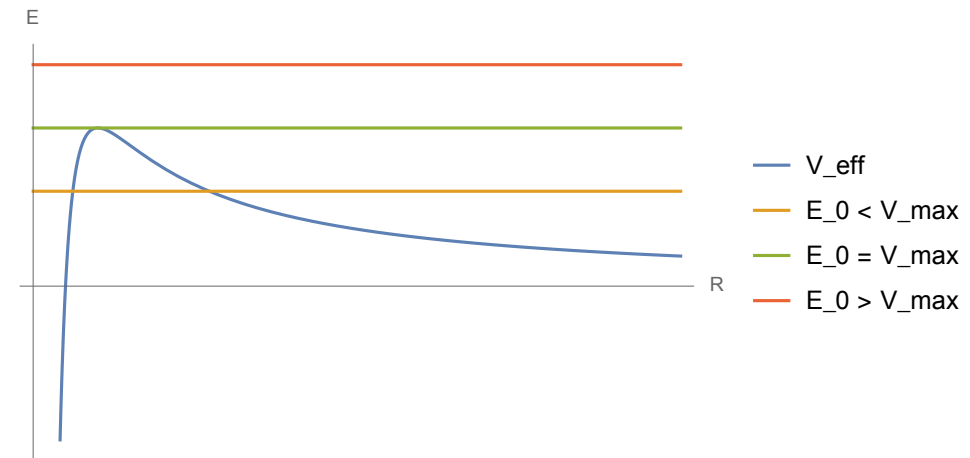


LA INTERACCIÓN ENTRE UN ION Y UNA MOLÉCULA NEUTRA.

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

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



- Cuando $E_0 < V_{\max}$, la colisión no es reactiva (muy lejos!).
- Si $E_0 > V_{\max}$, 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: $\sigma_{T,R} = \pi b^{\ddagger 2}$.

4. La teoría de la velocidad de reacción.

Objetivo

Predecir la constante de la velocidad de la reacción a partir de las propiedades moleculares.

(No existe una teoría completa.)

Contenido

- 4.1. La teoría del complejo activado.
- 4.2. La interpretación termodinámica.
- 4.3. Las reacciones complejas.
- 4.4. El mecanismo de una reacción química.
- 4.5. Las reacciones bimoleculares.
- 4.6. Las reacciones unimoleculares
- 4.7. Las reacciones termoleculares.

Predecir la constante de la velocidad de la reacción a partir de las propiedades moleculares.

4.1. La teoría del complejo activado.

TST: Transition-state theory.

Revisar algunos detalles de la mecánica estadística (texto: secc 21.5, pp 565-577; Levine PC, secc 22.7-8).

La sección transversal se obtiene por diferentes modelos.

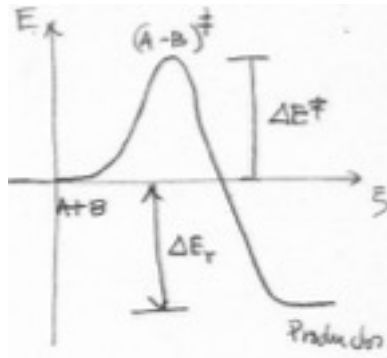
- De la mecánica clásica, resolviendo las ecuaciones dinámicas.
- De la PES, con trayectorias clásicas (mucho trabajo).
- De la mecánica cuántica (depende de los estados excitados).

La teoría del complejo activado / teoría del estado de transición / teoría de la velocidad de reacción absoluta es una opción intermedia. Este modelo fue desarrollado por Henry Eyring en 1931.

Este modelo se basa en la idea siguiente. La dinámica de las colisiones es equivalente a un equilibrio entre los reactivos y un estado intermedio en la PES (el complejo activado o el punto de silla). Este modelo usa los métodos de la mecánica estadística para incorporar las propiedades de las especies relevantes de la PES.

4.1.(2)

El complejo activado se considera como una especie estable.



LA VERSIÓN MÁS SENCILLA. $A + B \longrightarrow (A - B)^\ddagger \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$

- Movimiento unidimensional a lo largo de la trayectoria de reacción.
- Las propiedades del complejo activado se identifican con el símbolo \ddagger .
- HIPÓTESIS FUNDAMENTAL. $K_V^\ddagger = \frac{[(A - B)^\ddagger]}{[A][B]}$

El complejo activado no es una especie estable. Por lo tanto, no hay un equilibrio termodinámico.

La velocidad de reacción se define como:

$$v = \frac{[(AB)^\ddagger]}{\tau_f}$$

Aquí, τ_f es el tiempo promedio en que se rompe el complejo activado para formar los productos. Por ejemplo, $\tau_f \approx 1/\nu$, en donde ν es la frecuencia de

oscilación del enlace que se rompe. Entonces

$$v = K_V^\ddagger [A][B]\nu \text{ y } k_f = K_V^\ddagger \nu.$$

4.1.(3)

La constante de equilibrio de la mecánica estadística.

La función de partición canónica molecular.

La contribución del movimiento a lo largo de la coordenada de reacción.



$$\tau_f = \frac{\delta}{\langle v \rangle}, q_\xi = \frac{1}{2} q_{\text{tras,1d}} = \frac{1}{2} \delta \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{1/2}, \text{ sólo en la dirección positiva. Así: } \frac{q_\xi}{\tau_f} = \frac{k_B T}{h}.$$

Aquí, $K_V = \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{-\Delta\nu} K(T) = \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{-\Delta\nu} \prod_{i=1}^t \left\{ q(A_i) \frac{k_B T}{P^\circ} \right\}^{\nu_i} e^{-\Delta E_0^\circ / RT}$, en donde $P^\circ = 1 \text{ bar}$, K es la constante de equilibrio termodinámica, K_V es la constante de equilibrio en términos de las concentraciones, $q(A_i)$ es la función de partición canónica de la molécula A_i , $q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vibr}} q_{\text{elec}}$, y ΔE_0° es la diferencia entre la energía de los estados basales de los productos y los reactivos (electrónica y vibracional).

Para una molécula:

$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$q_{\text{rot}}^{\text{lin}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$$

$$q_{\text{rot}}^{\text{no lin}} = \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} (2\pi k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}$$

$$q_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^{3M-6} \left[1 - e^{-h\nu_i / k_B T} \right]^{-1}$$

$$q_{\text{elec}} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0) / k_B T}$$

Mientras que, para el complejo activado:

$$q_{\text{vibr}}^\ddagger = q_\xi q'_{\text{vibr}}$$

$$q'_{\text{vibr}} = \prod_{i=1}^{3M^\ddagger-7} \left[1 - e^{-h\nu_i^\ddagger / k_B T} \right]^{-1}$$

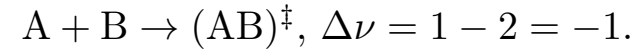
$$\nu \rightarrow 0, q_\xi \equiv \frac{k_B T}{h\nu}$$

$$q^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vibr}}^\ddagger q_{\text{elec}}^\ddagger = q_\xi q'^\ddagger$$

Cuando los estados electrónicos excitados están lejos, $q_{\text{elec}} \approx g_0$,

en donde g_k es el grado de degeneración del nivel k .

EN UN PROCESO ELEMENTAL BIMOLECULAR.



$$K_V^\ddagger = \left(\frac{RT}{P^\circ}\right) \left(\frac{k_B T}{P^\circ}\right)^{-1} \frac{q^\ddagger}{q(A)q(B)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} = N_a \frac{q_\xi q^{\ddagger'}}{q(A)q(B)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT}$$

$$= q_\xi \left[N_a \frac{q^{\ddagger'}}{q(A)q(B)} e^{-\Delta E_0^\ddagger/RT} \right] = q_\xi K_V^{\ddagger'}$$

4.1.(4)

La colisión de dos moléculas.

De la PES: R, TS $\rightarrow k_f$

$$k_f = \frac{k_B T}{h} K_V^{\ddagger'}$$

EJEMPLO. $H_2 + F\cdot \rightarrow HF + H\cdot$

Un ejemplo sencillo.

$$q(H_2) = q_{\text{tras}}(H_2) q_{\text{rot}}(H_2) q_{\text{vibr}}(H_2)$$

$$q(F) = 2q_{\text{tras}}(F)$$

$$q^{\ddagger'} = 2q_{\text{tras}}(FH_2) q_{\text{rot}}(FH_2) q_{\text{vibr}}(FH_2)'$$

$$\frac{q^{\ddagger'}}{q(H_2)q(F)} = \frac{q_{\text{trans}}(FH_2)}{q_{\text{trans}}(H_2)q_{\text{trans}}(F)} \frac{q_{\text{rot}}(FH_2)}{q_{\text{rot}}(H_2)} \frac{q'_{\text{vibr}}(FH_2)}{q_{\text{vibr}}(H_2)}$$

$$= \left(\frac{m_{FH_2}}{m_{H_2}m_F} \frac{h^2}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{I_{FH_2} \sigma_{H_2}}{I_{H_2} \sigma_{FH_2}} \frac{q'_{\text{vibr}}(FH_2)}{q_{\text{vibr}}(H_2)}$$

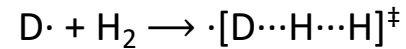
Revisar la viñeta TST, pp 913-915.

Número de modos normales de vibración:

$H_2 : 1, FH_2 : 3 + 1$ imaginario.

4.1.(5)

Ejemplo. Una reacción simple.



- Constante de velocidad de la reacción $\text{D} + \text{H}_2$ en fase gas a 450 K

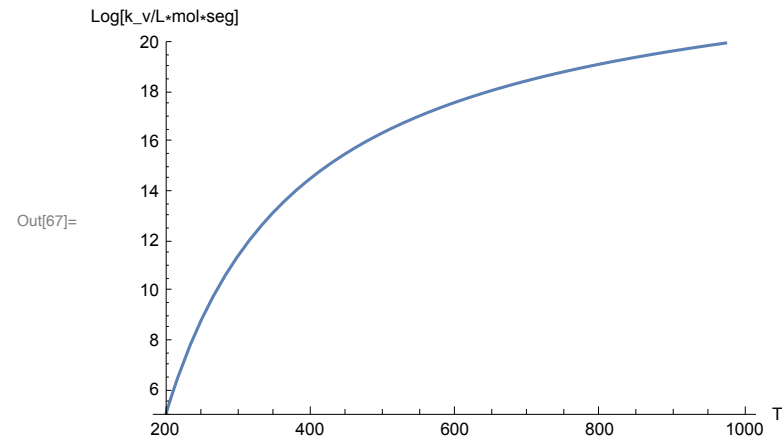
```
In[54]:= t = 450 * kelvin;  
q = k * t / h * Na * Exp[-9.61 * 4.164 * 1000 * joule / (mol * Na * k * T * kelvin) -  
    0.5 / (T * kelvin) * (tvib[1764 / cm * 100 * cm / metro] +  
    2 * tvib[870 / cm * 100 * cm / metro] - 6330 * kelvin)] *  
Na * k * T * kelvin / (10^5 * joule * m^-3) * qtras[T * kelvin,  
    k * Na * T * kelvin / (10^5 * joule * metro^-3), 4 * 0.001 * kg / mol] *  
qrotlin[T * kelvin, 88 / 8.66 * kelvin, 1] *  
qvibr[T * kelvin, {tvib[1764 / cm * 100 * cm / metro],  
    tvib[870 / cm * 100 * cm / metro], tvib[870 / cm * 100 * cm / metro]}] /  
(qtras[T * kelvin, k * Na * T * kelvin / (10^5 * joule * metro^-3), 2 * 0.001 * kg / mol] *  
    qrotlin[T * kelvin, 88 * kelvin, 2] * qvibr[T * kelvin, {6330 * kelvin}] qtras[  
    T * kelvin, k * Na * T * kelvin / (10^5 * joule * metro^-3), 2 * 0.001 * kg / mol]);  
Print["k_v(450 K)=", (q * 1000 * L / m^3) /. T -> t / kelvin]
```

$$k_v(450 \text{ K}) = \frac{5.91744 \times 10^6 \text{ L}}{\text{mol seg}}$$

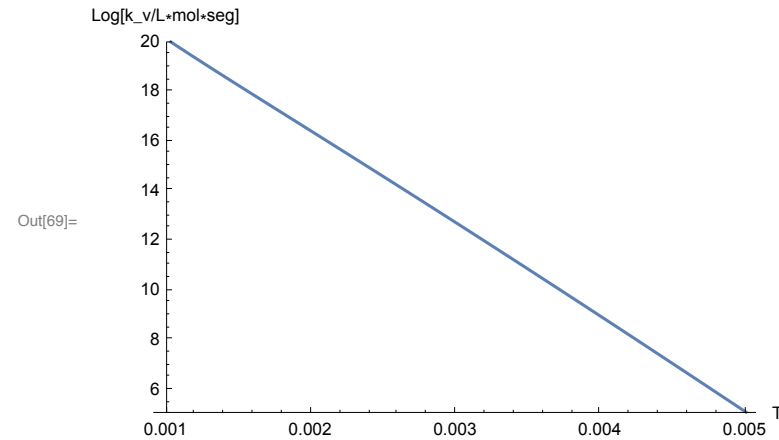
4.1.(6)

Ejemplo. La dependencia con la temperatura.

```
In[67]:= Plot[Log[q * 1000 / m^3 * mol * seg], {T, 200, 1000},  
PlotRange -> {5, 20}, AxesLabel -> {"T", "Log[k_v/L*mol*seg]}]
```



```
In[69]:= Plot[Log[(q * 1000 / m^3 * mol * seg) /. T -> 1 / x], {x, 0.001, 0.005},  
PlotRange -> {5, 20}, AxesLabel -> {"T", "Log[k_v/L*mol*seg]}]
```



EL MODELO BEBO.

HS Johnston combina dos modelos empíricos.

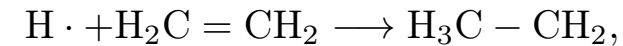
- La relación entre la distancia de enlace (R) y el orden de enlace (n).

$$\text{L Pauling: } R = R_s - 0.26 \ln n$$

- La relación entre la energía de enlace (E) y el orden de enlace (n).

$$E = E_s n^p, (p \approx 1)$$

EJEMPLO. En la adición de hidrógeno atómico al etileno,



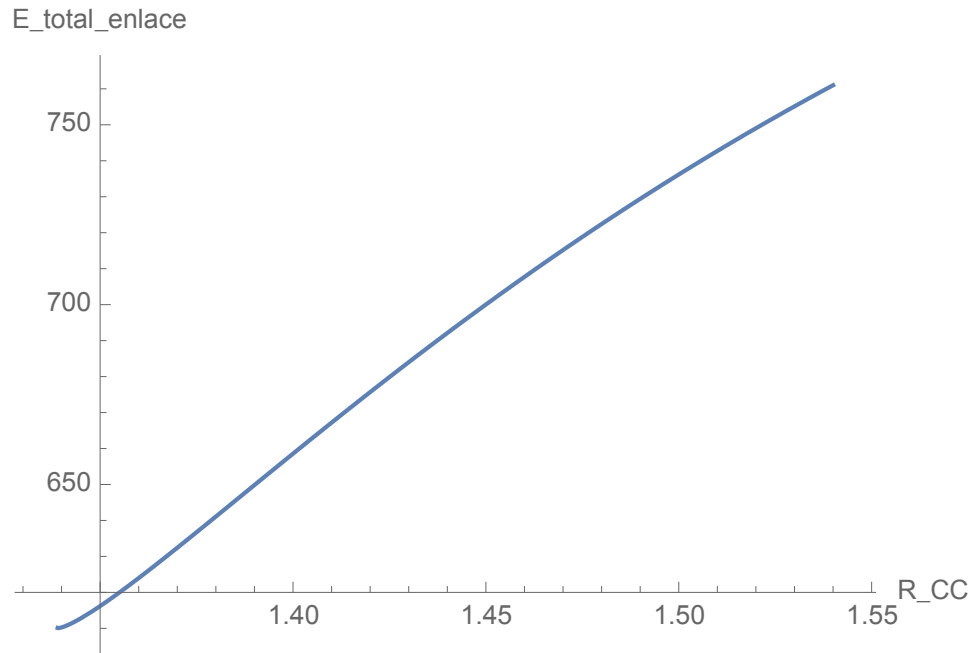
se forma un enlace C-H y el enlace C-C pasa de doble a sencillo. Sea n_1 la representación del orden del enlace CH, $n_1 : 0 \rightarrow 1$, mientras que $n_2 : 2 \rightarrow 1$ está asociada con el enlace C-C. A medida que el átomo de hidrógeno se acerca n_1 crece y n_2 disminuye. Por lo tanto, el enlace doble se debilita y se alarga.

El punto final ocurre cuando hay enlaces sencillos C-H y C-C.

Al asumir que el orden de enlace total permanece constante, este modelo predice una estabilización monótona a lo largo de la interacción.

4.1.(7)

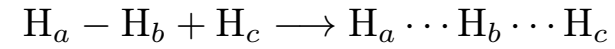
Estimación de las propiedades estructurales.



4.1.(8)

Estimación de las propiedades del complejo activado.

EL COMPLEJO ACTIVADO.

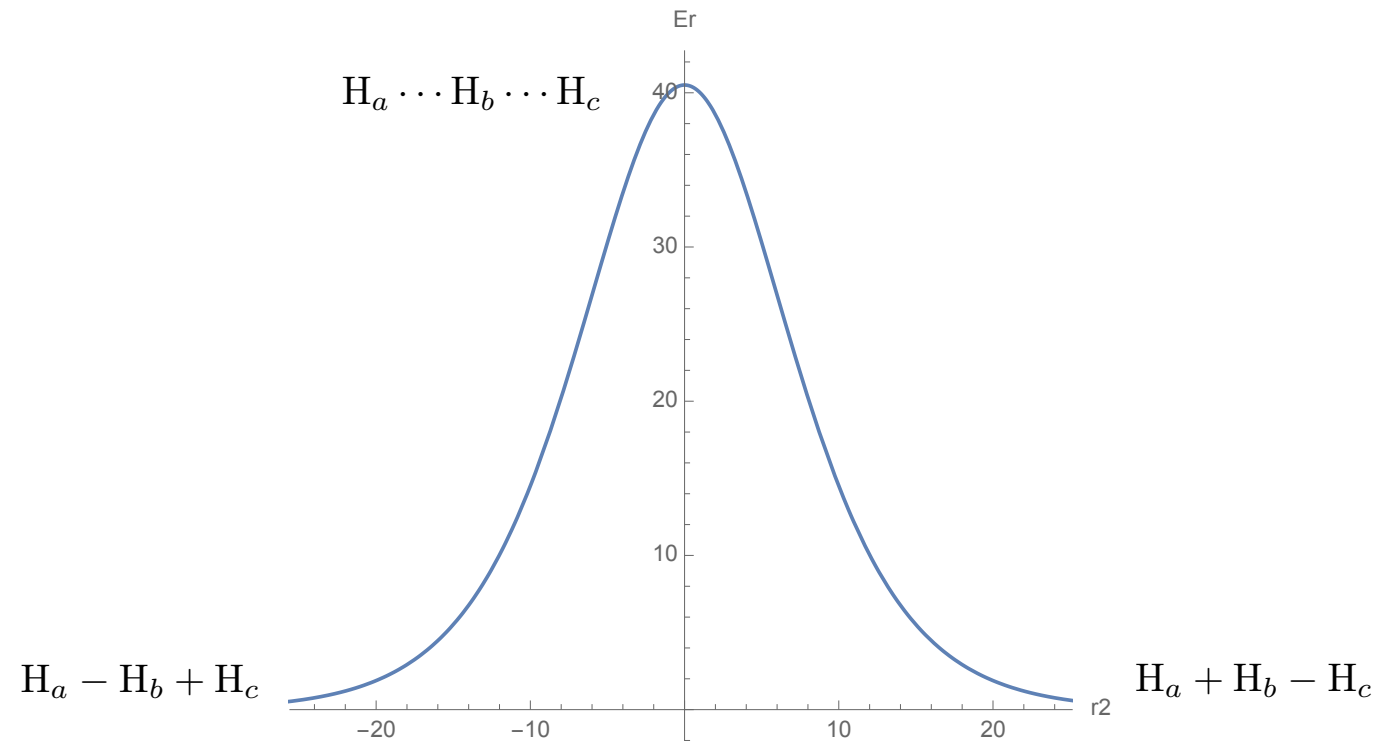


La suma de los ordenes de enlace debe ser igual a uno.

$$\Delta E_{\text{EXP}}^\ddagger = 36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{QC}}^\ddagger = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{\text{BEBO}}^\ddagger = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$



4.2. La interpretación termodinámica.

La interpretación termodinámica de la teoría del complejo activado le asigna un significado a algunos parámetros de este modelo.

EJEMPLO. Para el proceso elemental entre gases ideales $A + B \rightarrow C + D$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A][B] - k_b[C][D]$$

$$K_V = \frac{[C]_{\text{eq}}[D]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}[B]_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = \frac{P_C P_D}{P_A P_B} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_V$$

PROPUESTA. $K_V^{\ddagger'} = e^{-\Delta G^{\circ\ddagger}/RT}$

$$k_f = \frac{k_B T}{h} K_{V,f}^{\ddagger'} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_f^{\circ\ddagger}/RT} \quad \Delta G_f^{\circ\ddagger} = G^{\circ\ddagger} - G_A^\circ - G_B^\circ = -RT \ln K_{V,f}^{\ddagger'}$$

$$k_b = \frac{k_B T}{h} K_{V,b}^{\ddagger'} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_b^{\circ\ddagger}/RT} \quad \Delta G_b^{\circ\ddagger} = G^{\circ\ddagger} - G_C^\circ - G_D^\circ = -RT \ln K_{V,b}^{\ddagger'}$$

$$K_V = \frac{k_f}{k_b} = e^{-\Delta G^\circ/RT} \quad \Delta G^\circ = \Delta G_f^{\circ\ddagger} - \Delta G_b^{\circ\ddagger}$$

4.2.(2)

En la tabla 30.1, p 918, hay algunos ejemplos.

A partir de la información experimental de k en función de T , se obtiene $\Delta G^{\circ\dagger}$.

Y usando las relaciones termodinámicas se pueden calcular: $\Delta H^{\circ\dagger}$, $\Delta S^{\circ\dagger}$, etc.

Por ejemplo, $\Delta G^{\circ\dagger} = \Delta H^{\circ\dagger} - T\Delta S^{\circ\dagger}$.

De forma directa, $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta H^{\circ\dagger}}{RT^2}$.

Entonces, $E_{\text{act}} = \Delta H^{\circ\dagger} + RT$.

Ejercicio. Demuestre que la ecuación siguiente es verdadera.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta H^{\circ\dagger}}{RT^2}$$

4.2.(3)

La dependencia con la temperatura.

$$k_f = \frac{k_B T}{h} N_a \frac{q^\ddagger}{q(\text{A})q(\text{B})} e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}$$

$$q_{\text{tras}} \sim T^{3/2}$$

$$q_{\text{vibr}} \sim \begin{cases} q_{\text{rot}} \sim T^{3/2} \\ 1, & k_B T \ll h\nu \\ T, & k_B T \gg h\nu \end{cases}$$

$$k_f \sim T^m e^{-\Delta E_0^\ddagger / RT}, \text{ (} m \text{ pequeño.)}$$

$$\text{En este caso, } E_{\text{act}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \Delta E_0^\ddagger + mRT \neq \Delta U^\ddagger.$$

A 300 K, $RT = 2.5 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{act}} \approx 10 - 100 \text{ kJ/mol}$, entonces $E_{\text{act}} \approx \Delta E_0^\ddagger$.

4.3. Las reacciones complejas.

Las reacciones de tercer orden.

A partir de la estequiometría, se integra la ecuación diferencial. Con la ecuación integrada se determina la constante de la velocidad de la reacción.

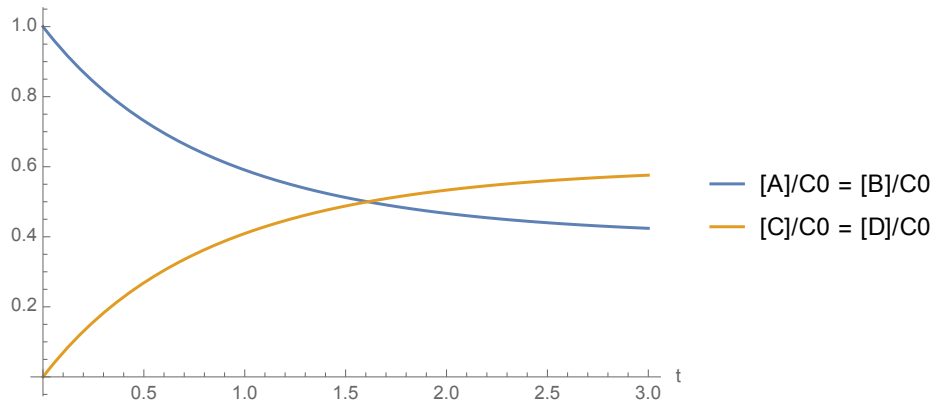
A. LAS REACCIONES DE TERCER ORDEN.

$$v = k[A][B][C]$$

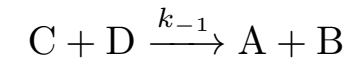
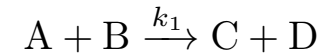
- Las colisiones de tres partículas son menos probables que las binarias. Por esta razón, los procesos termoleculares son raros.
- Es más común que la ecuación cinética sea el resultado de un mecanismo con varias etapas bimoleculares.

4.3.(2)

Las reacciones que ocurren en ambas direcciones.



B. LAS REACCIONES EN AMBAS DIRECCIONES.



Cuando $\frac{1}{10} \leq \frac{k_1}{k_{-1}} \leq 10$, ambos procesos son relevantes. En el caso contrario, sólo un proceso es importante.

Los resultados de la integración de la ecuación cinética para el caso $[A]_0 = [B]_0 = C_0$ y $[C]_0 = [D]_0 = 0$ están en la figura adjunta.

EJEMPLO. En el rango de 300 - 500 °C, la reacción $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ ocurre en ambas direcciones. Sin embargo, las dos reacciones no son procesos elementales, aunque la reacción es de primer orden en cada reactivo. El mecanismo de esta reacción incluye varios procesos bimoleculares.

4.3.(3)

Ejemplo. Una isomerización.

Ejercicio. Verifique la solución.

$$-\frac{dy}{dt} = ay - b$$

a, b , constantes

$$y = y_h + y_p$$

$$\frac{dy_h}{dt} = -ay_h$$

$$y_h = ce^{-at}$$

$$y_p = u \cdot y_h$$

$$\frac{dy_p}{dt} = u'y_h + uy'_h = -auy_h + b$$

$$u' = \frac{b}{c}e^{at}$$

$$u = \frac{b}{ac}e^{at}$$

$$y = ce^{at} + \frac{b}{a}$$

$$y_0 = c + b/a$$

$$y = \left(y_0 - \frac{b}{a}\right)e^{at} + \frac{b}{a}$$

EJEMPLO. $A \xrightarrow{k_1} B, B \xrightarrow{k_{-1}} A$

En $t = 0, [A]_0, [B]_0$

$$C_0 \equiv [A]_0 + [B]_0 = [A] + [B]$$

$$\kappa \equiv k_1 + k_{-1}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = \kappa[A] - k_{-1}C_0$$

$$[A] = [A]_0 e^{-\kappa t} + \frac{k_{-1}C_0}{\kappa}(1 - e^{-\kappa t})$$

$$[B] = C_0 \left[\frac{k_1 + k_{-1}e^{-\kappa t}}{\kappa} \right] - [A]_0 e^{-\kappa t}$$

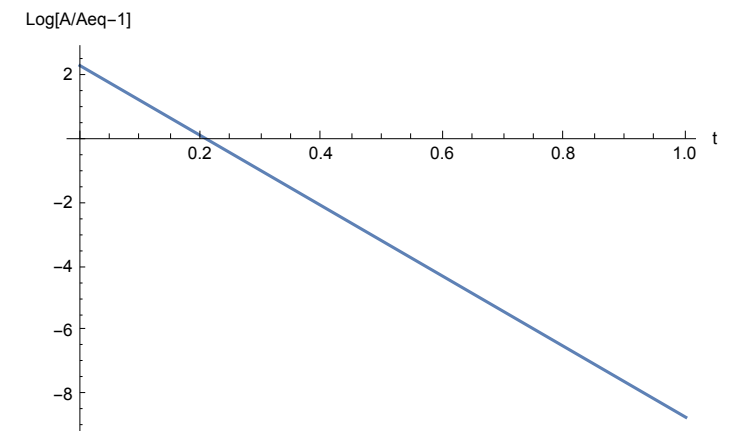
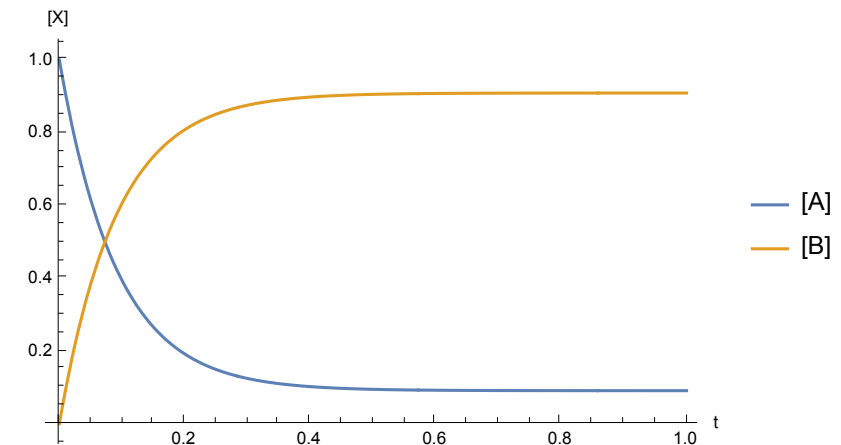
En el estado de equilibrio, $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}}$ y

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k_{-1}}{\kappa}C_0, [B]_{\text{eq}} = \frac{k_1}{\kappa}C_0.$$

$$\alpha \equiv \frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} = e^{-\kappa t}$$

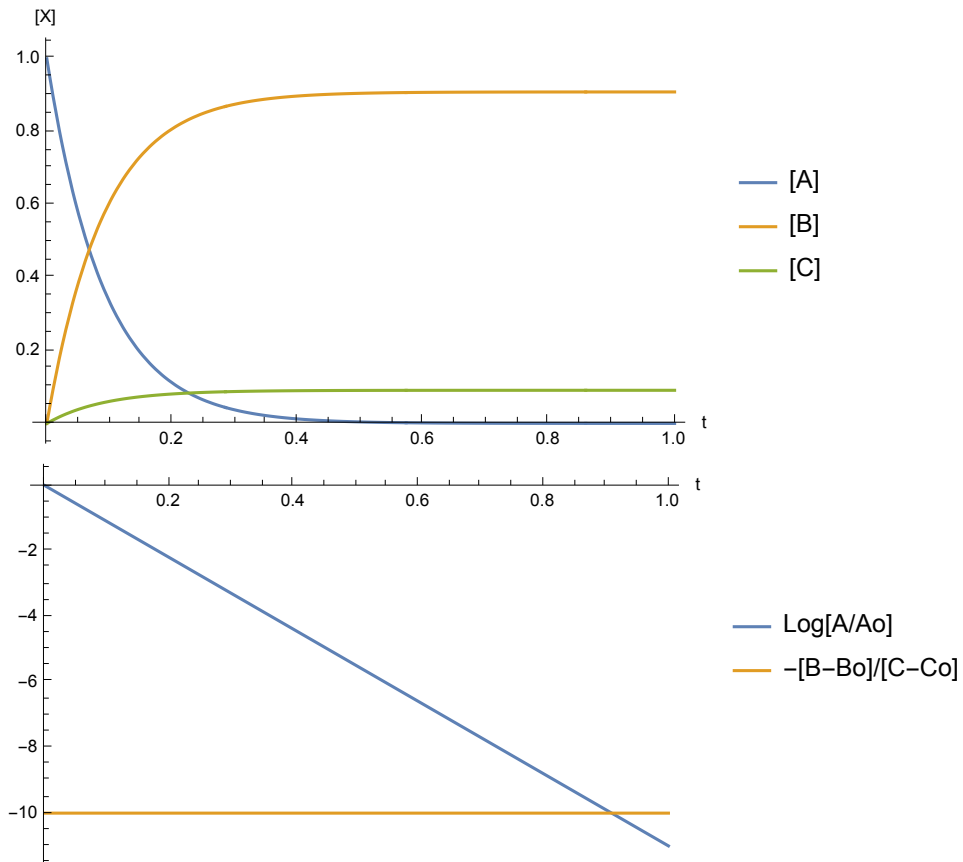
La gráfica $\ln \alpha$ vs. t

permite obtener κ, k_1 y k_{-1} .



4.3.(4)

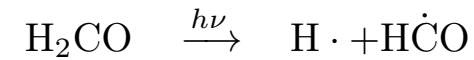
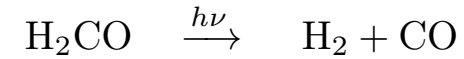
Dos reacciones simultáneas.



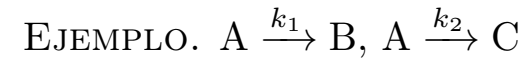
C. LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS.

También se denominan reacciones en paralelo o en competencia.

EJEMPLO.



La proporción de los productos depende de ν .



$$\kappa \equiv k_1 + k_2$$

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] + k_2[\text{A}] = \kappa[\text{A}]$$

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-\kappa t}$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] = [\text{A}]_0 k_1 e^{-\kappa t}$$

$$[\text{B}] = [\text{B}]_0 + [\text{A}]_0 \frac{k_1}{\kappa} (1 - e^{-\kappa t})$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{A}] = [\text{A}]_0 k_2 e^{-\kappa t}$$

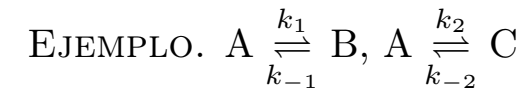
$$[\text{C}] = [\text{C}]_0 + [\text{A}]_0 \frac{k_2}{\kappa} (1 - e^{-\kappa t})$$

$$\alpha \equiv \frac{[\text{B}] - [\text{B}]_0}{[\text{C}] - [\text{C}]_0} = \frac{k_1}{k_2}$$

Las gráficas adjuntas permiten

obtener κ , k_1 y k_2 .

CONTROL CINÉTICO. El producto mayoritario lo determina el cociente k_1/k_2 ,
(la reacción con la mayor constante de la velocidad).



Este ejemplo representa a un sistema de tres ecuaciones diferenciales lineales.

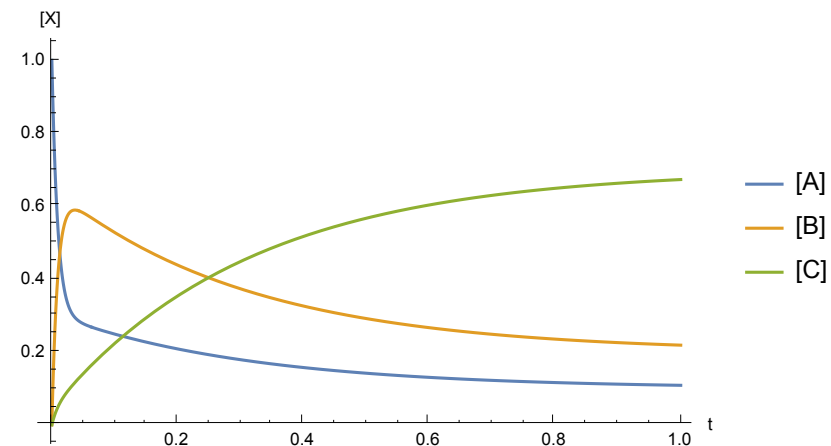
La solución un poco elaborada, pero tiene solución única.

4.3.(5)

Dos reacciones simultáneas con equilibrio.

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} \equiv K_1$$

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} \equiv K_2 \quad \frac{K_1}{K_2} = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[C]_{\text{eq}}}$$

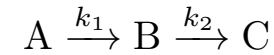


CONTROL TERMODINÁMICO. El producto mayoritario lo determina el cociente

K_1/K_2 , (la reacción con la mayor constante de equilibrio).

D. LAS REACCIONES CONSECUTIVAS.

También denominadas reacciones sucesivas o en serie, como el decaimiento radiactivo.

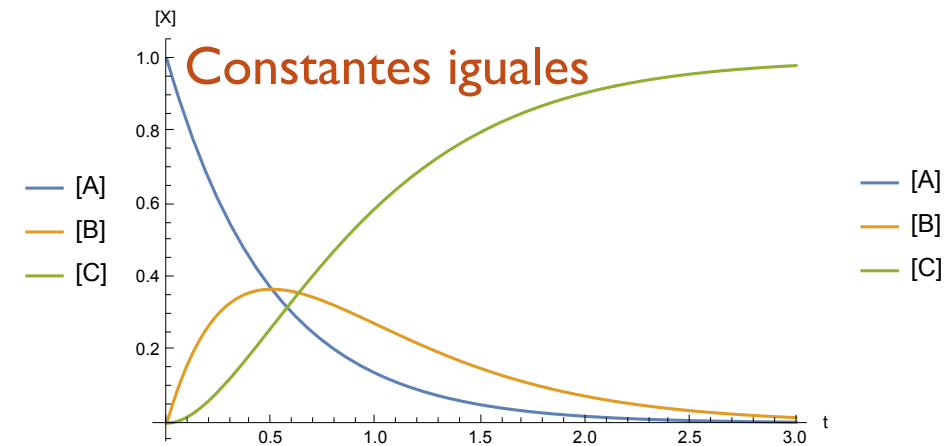
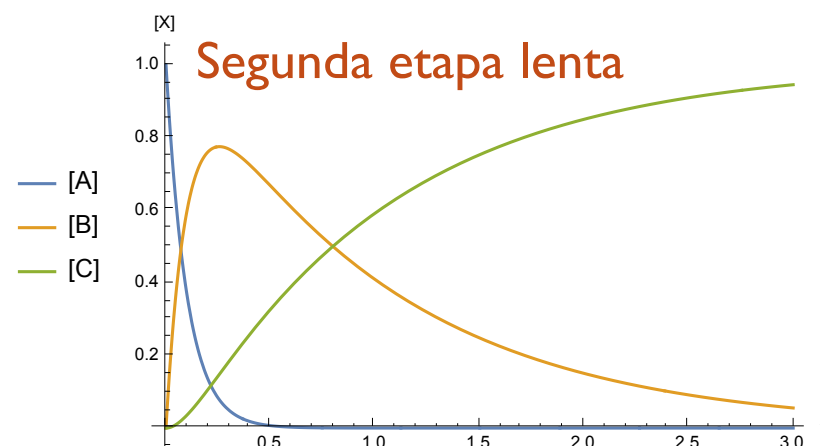
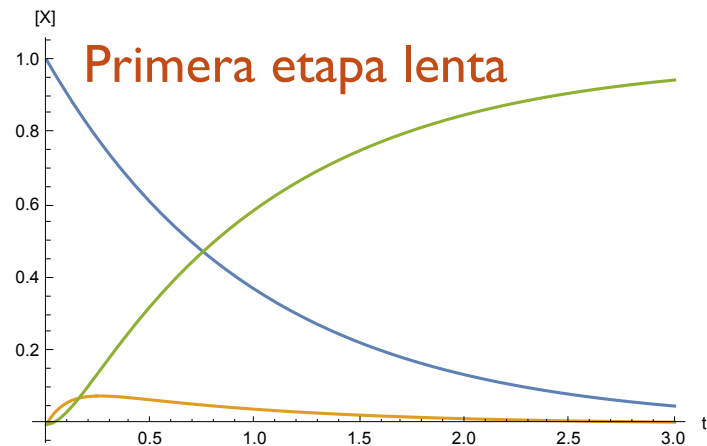


4.3.(6)

Dos reacciones consecutivas.

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1[A] & [A] &= [A]_0 e^{-k_1 t} \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] & [B] &= [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \left([B]_0 - [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_2 t} \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2[B] & [C] &= [A]_0 - [A] - [B] \end{aligned}$$

La etapa determinante limita la velocidad de las transformaciones.



Cuando uno de los procesos es mucho más lento, las otras concentraciones semejan a una reacción de pseudo primer orden.

4.4. El mecanismo de una reacción química.

Una reacción química puede ser el resultado de varios procesos elementales.

MECANISMO: {PROCESOS ELEMENTALES} \longrightarrow REACCIÓN QUÍMICA.

Toda propuesta de mecanismo debe ser consistente con las mediciones.

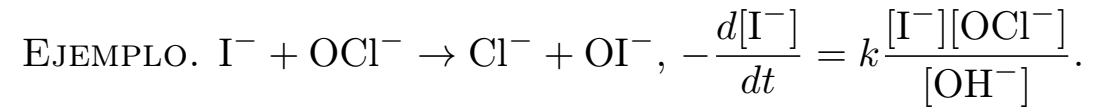
La propuesta no es única, pues varios mecanismos pueden ser consistentes con la ley de la velocidad empírica.

APROXIMACIONES TÍPICAS.

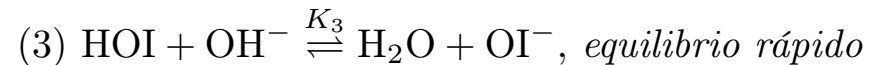
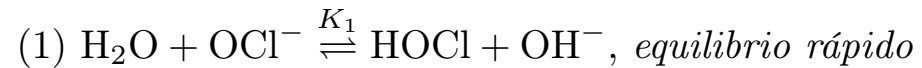
- La velocidad de la reacción está controlada por la etapa más lenta del mecanismo, LA ETAPA DETERMINANTE de la reacción.
- Los cambios en la concentración de las especies intermediarias (que no aparecen en la estequiometría de la reacción) deben ser pequeñas, LA APROXIMACIÓN DEL ESTADO ESTACIONARIO.

4.4.(2)

Un ejemplo con un catalizador y dos intermediarios.



Esta reacción no puede ser un proceso elemental, pues sería una colisión entre dos iones con carga positiva. El ion OH^- es un catalizador de la reacción. El mecanismo propuesto para esta reacción es el siguiente:



$$-\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k_2[\text{I}^-][\text{HOCl}] = k_2K_1[\text{I}^-] \frac{[\text{OCl}^-]}{[\text{OH}^-]}.$$

ALGUNAS REGLAS COMUNES.

4.4.(3)

Algunas reglas comunes para proponer el mecanismo de una reacción.

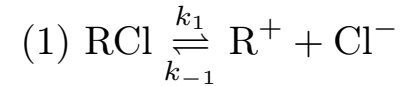
- Las etapas rápidas posteriores al paso determinante no aparecen en la ecuación de la velocidad. *Por ejemplo, el equilibrio (3) del caso previo.*
- Los términos en el denominador pueden provenir de equilibrios rápidos previos a la etapa determinante. *Por ejemplo, el equilibrio (1) del caso previo.*
- Si sólo hay una etapa lenta, la molecularidad de esta etapa se refleja en la molecularidad de la reacción.
- La ecuación de la velocidad se obtiene de la etapa determinante.
- En la ecuación cinética pueden aparecer especies que no son parte de la reacción (catalizadores). *Por ejemplo, el ion OH^- en el caso previo.*
- Recuerde que la molecularidad y la estequiometría SÓLO coinciden en un proceso elemental.

4.4.(4)

Un ejemplo, la reacción S_{N1} .

EJEMPLO. $RCl + OH^- \longrightarrow ROH + Cl^-$ (R: grupo alquilo).

El mecanismo propuesto es:



El paso (1) es la etapa determinante de la reacción, pues involucra la ruptura de un enlace covalente.

$$v = \frac{d[ROH]}{dt} = k_2[R^+][OH^-]$$

El carbocatión R^+ es un intermediario de la reacción y se usa la aproximación del estado estacionario.

$$0 \approx \frac{d[R^+]}{dt} = k_1[RCl] - k_{-1}[R^+][Cl^-] - k_2[R^+][OH^-]$$

$$\text{Así, } [R^+] \approx \frac{k_1[RCl]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

$$\text{Finalmente, } v = k_1 k_2 \frac{[RCl][OH^-]}{k_{-1}[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

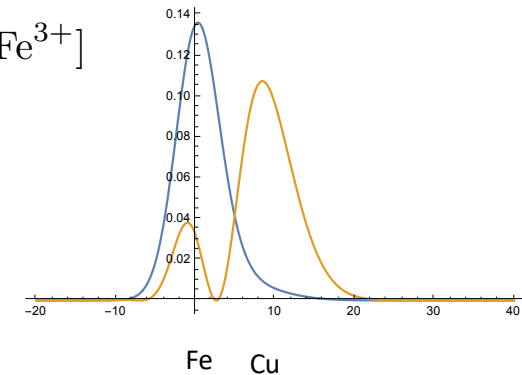
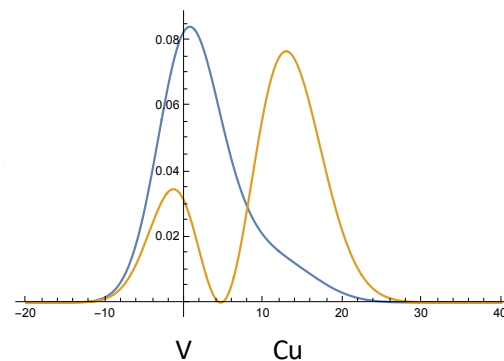
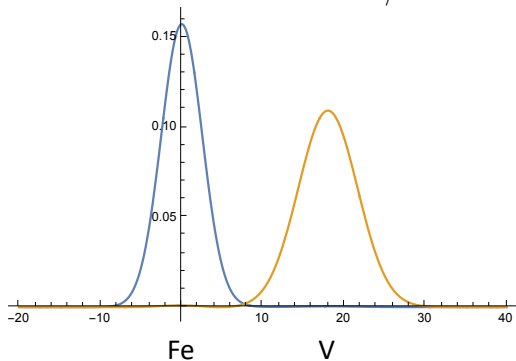
Cuando $[OH^-]$ es grande, $v \approx k_1[RCl]$.

4.4.(5)

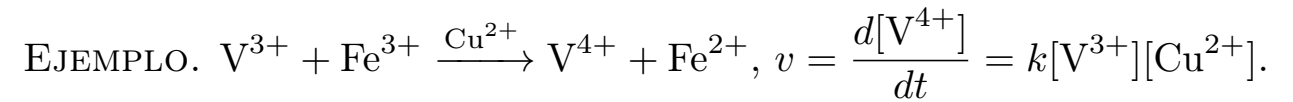
El catalizador de una reacción.

La distancia de acercamiento máximo, R_0 , aumenta con el producto de la carga de los iones, Q_1Q_2 .

	Q_1Q_2
reacción	9
(1)	6
(2)	3
par redox	E_{red}°
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0.77 V
$\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$	0.34 V
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0.16 V



Un catalizador modifica la velocidad de la reacción (EFECTO CINÉTICO), pero no afecta al estado de equilibrio (EFECTO TERMODINÁMICO).



El mecanismo propuesto es:

- (1) $\text{V}^{3+} + \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{k_1} \text{V}^{4+} + \text{Cu}^+$, (lento, $\Delta G > 0$)
- (2) $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \xrightarrow{k_2} \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$, (rápido, $\Delta G < 0$)

$$-\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_2[\text{Fe}^{3+}][\text{Cu}^+].$$

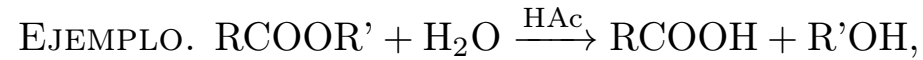
$$0 \approx \frac{d[\text{Cu}^+]}{dt} = k_1[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}] - k_2[\text{Cu}^+][\text{Fe}^{3+}]$$

$$[\text{Cu}^+] \approx \frac{k_1[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}]}{k_2[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$v = k_1[\text{V}^{3+}][\text{Cu}^{2+}].$$

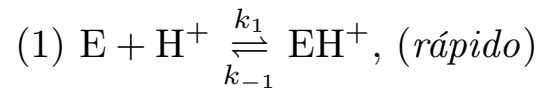
4.4.(6)

Ejemplo. La hidrólisis de un éster.



$$v = \frac{d[\text{RCOOH}]}{dt} = k[\text{RCOOR}'][\text{HAc}]^{1/2}.$$

El mecanismo propuesto es:



Aquí, E representa al éster y W al agua. El paso (3) ocurre en varias etapas rápidas y no tienen efecto en la ecuación cinética.

Ejercicio. Verifique el procedimiento.

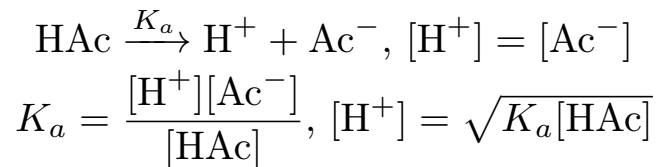
$$v = \frac{d[\text{RCOOH}]}{dt} = k_3[\text{WEH}^+]$$

$$0 \approx \frac{d[\text{EH}^+]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{EH}^+] - k_2[\text{EH}^+][\text{W}]$$

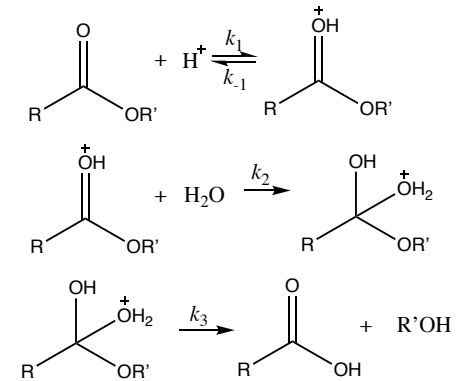
$$0 \approx \frac{d[\text{WEH}^+]}{dt} = k_2[\text{W}][\text{EH}^+] - k_3[\text{WEH}^+]$$

$$[\text{EH}^+] \approx \frac{k_1[\text{E}][\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2[\text{W}]}$$

$$[\text{WEH}^+] \approx \frac{k_2}{k_3}[\text{W}][\text{EH}^+]$$



$$v = \left(\frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}] \sqrt{K_a}}{k_{-1} + k_2 [\text{H}_2\text{O}]} \right) [\text{RCOOR}'] [\text{HAc}]^{1/2}$$



4.4.(7)

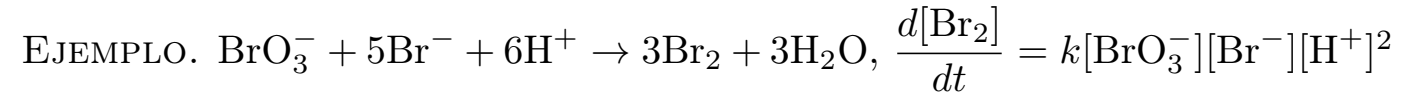
Otras sugerencias.

- Un orden de reacción fraccionario normalmente indica un proceso de disociación molecular. *Por ejemplo, en la reacción previa.*
- Los átomos presentes en las especies de la etapa determinante también aparecen en la ecuación cinética.
- La información sobre la reactividad química de las especies y sus interacciones es un auxiliar para analizarlas etapas de un mecanismo.
- Si el orden total excede a tres, varios equilibrios preceden a la etapa determinante de la reacción.

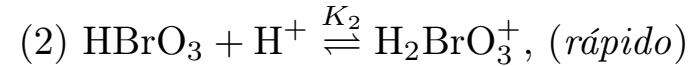
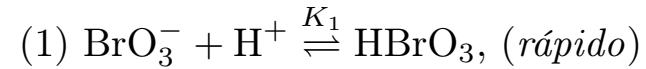
4.4.(8)

Un ejemplo.

Ejercicio. Verifique el procedimiento.



El mecanismo propuesto es:



$$\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = k_3[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{BrO}_3^+]$$

$$[\text{H}_2\text{BrO}_3^+] = K_1 K_2 [\text{H}^+]^2 [\text{BrO}_3^-]$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{3}{5} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = \frac{3}{5} k_3 K_1 K_2 [\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

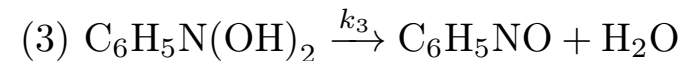
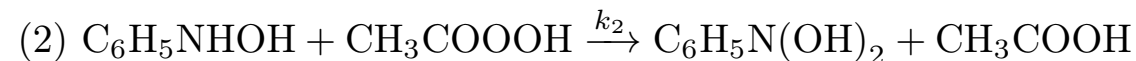
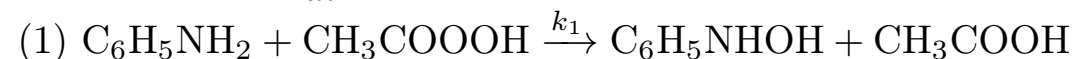
4.4.(9)

Más sugerencias.

- Cuando el coeficiente estequiométrico excede el orden de reacción, hay uno o más intermediarios posteriores a la etapa determinante.

EJEMPLO. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO} + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$,

$$v = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}]}{dt} = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{CH}_3\text{COOOH}]$$



La etapa (1) es la determinante y la tercera ocurre en varios pasos rápidos.

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]}{dt} = k_1[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{CH}_3\text{COOOH}]$$

4.4.(10)

Los distintos mecanismos de una reacción.

Una reacción puede tener mecanismos distintos bajo condiciones diferentes.

- La gráfica de Arrhenius presenta pendientes distintas en rangos de temperatura diferentes.
- Las reacciones explosivas o de descomposición ocurren a temperaturas altas.
- La reacción deja de ser homogénea y se vuelve heterogénea (o a la inversa) a cierta temperatura.
- Hay participación de los estados excitados por activación térmica o fotoquímica.

4.5. Las reacciones bimoleculares.

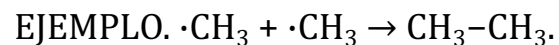
Las reacciones entre radicales libres.

Estas reacciones son muy comunes en la atmósfera.

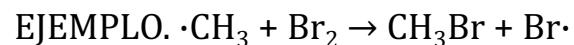
Un proceso bimolecular es una colisión binaria. Este tipo de proceso es el más común en fase gas.

LAS REACCIONES CON RADICALES LIBRES.

La recombinación de dos radicales libres para formar un enlace covalente, en general, es una reacción rápida (normalmente, sin barrera).



En una reacción de transferencia, se rompe un enlace y se forma otro.



Estas reacciones comúnmente son pasos intermedios de un mecanismo.

La recombinación entre átomos es un proceso desfavorable.



La energía en exceso no se puede distribuir, ya que hay muy pocos grados de libertad. Los radicales poliatómicos tienen más grados de libertad. En este caso, posteriormente a energía en exceso se transfiere a otras moléculas por medio de colisiones.

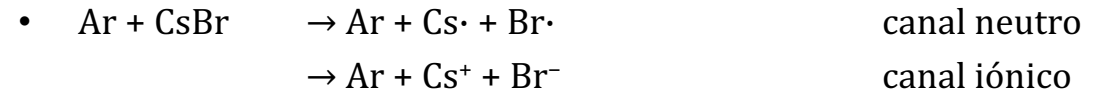
4.5.(2)

Las reacciones entre moléculas neutras.

LAS REACCIONES DE LAS MOLÉCULAS NEUTRAS.

La colisión entre moléculas estables genera distintos procesos.

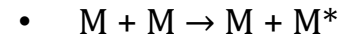
- disociación colisional



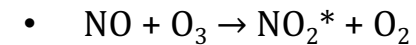
- ionización colisional



- excitación colisional



- desexcitación



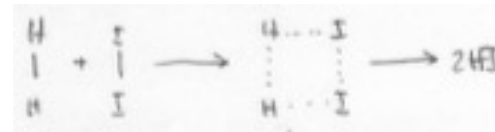
Normalmente, la especie excitada es más reactiva.

4.5.(3)

Otros ejemplos.

Comúnmente, las reacciones de intercambio de cuatro centros tienen energías de activación muy altas.

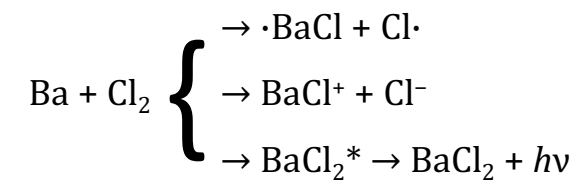
EJEMPLO



$$E_{\text{act}} = 167 \text{ kJ/mol} \quad (\text{dos enlaces rotos})$$

Algunas reacciones presentan canales múltiples de reacción.

EJEMPLO.



4.5.(4)

Las reacciones entre una molécula y un ion.

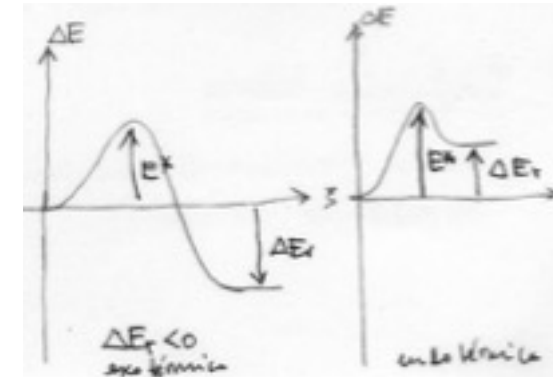
LAS REACCIONES ENTRE UN ION Y UNA MOLÉCULA.

EJEMPLOS.

- $\text{CHO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_3\text{O}^+$ (combustión)
- $\text{NO} + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}_2$ (atmosférica)
- $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ (protonación)

En general, la interacción es favorable. Así que,

- $\Delta_r E < 0$, ΔE^* baja
- $\Delta_r E > 0$, $\Delta E^* \approx \Delta_r E$

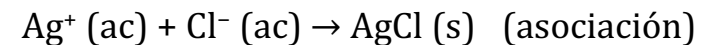


Las reacciones entre iones en disolución.

LAS REACCIONES ENTRE IONES EN DISOLUCIÓN.

En este caso, la interacción con el disolvente genera cambios importantes.

EJEMPLOS.

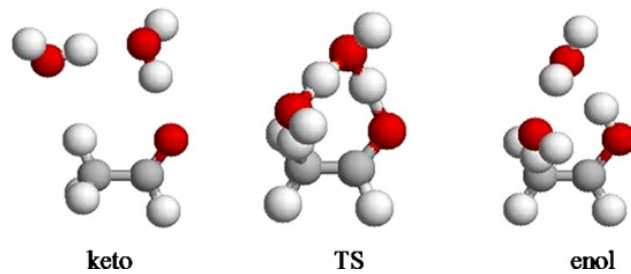


Esta reacción no ocurre en fase gas, pero en la disolución, el disolvente disipa el exceso de energía.



4.5.(5)

Las interacciones en la disolución.



En la disolución, la interacción con el disolvente es continua y la reacción no es sólo la sucesión de colisiones binarias. Por esta razón, no existe una teoría general de la cinética química en disolución.

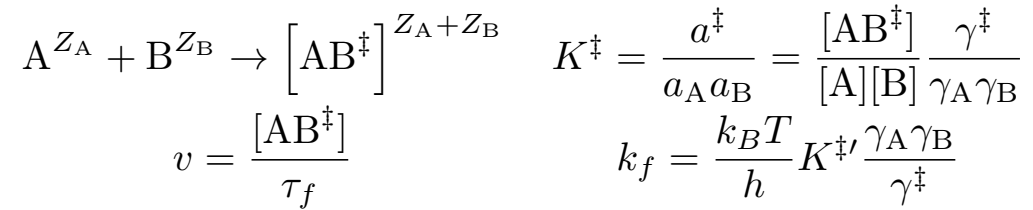
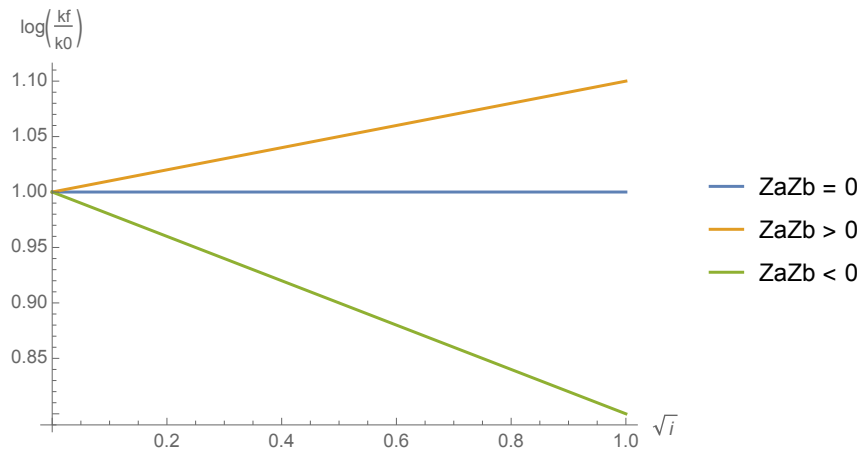
Normalmente, la interacción con el disolvente es más débil que la energía de activación. Cuando esta interacción es muy débil, la energía de activación es similar a la de la fase gaseosa. Sin embargo, si el disolvente tiene un papel activo en la reacción, los cambios pueden ser muy grandes (por ejemplo, el prototropismo en disolventes próticos).

En los procesos entre iones, cuando las cargas son del mismo signo, la reacción es lenta; mientras que, si tienen signo opuesto, es rápida. Para los iones, la interacción soluto-disolvente es grande y las disoluciones no son ideales. A la dependencia de la cinética con la fuerza iónica se le llama EL EFECTO SALINO.

4.5.(6)

El efecto salino.

Ejercicio. Verifique los procedimientos.



En disoluciones diluidas, los coeficientes de actividad se approximan con la ley límite de Debye-Hückel, $\log \gamma_i \approx -\alpha Z_i^2 I^{1/2}$, en donde

$I \equiv \sum_i c_i Z_i^2$ es la fuerza iónica y $\alpha = 0.509$, a 25 °C.

$$\log k_f = \log \frac{k_B T K^{\ddagger'}}{h} + \alpha I^{1/2} (Z^{\ddagger 2} - Z_A^2 - Z_B^2)$$

$$Z^\ddagger = Z_A + Z_B$$

$$\log k_f = \log k_0 + 2\alpha Z_A Z_B I^{1/2}$$

$$k_0 \equiv \lim_{I \rightarrow 0} k_f = \frac{k_B T}{h} K^{\ddagger'}$$

El efecto de la fuerza iónica es distinto si las cargas son del mismo signo u opuesto.

4.5.(7)

El efecto salino secundario.

Cuando un ácido débil está presente en la disolución, la fuerza iónica también ejerce un efecto sobre su grado de disociación. Por ejemplo,

$$\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{X}^-}}{\gamma_{\text{HX}}}$$
$$\log \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \approx \log K_a + 2\alpha I^{1/2} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \approx K_a 10^{2\alpha I^{1/2}}$$

En ausencia de otras especies ácido/básicas, $[\text{H}^+] = [\text{X}^-]$.

Si x representa el grado de disociación del ácido HX, $[\text{HX}] = (1 - x)C_0$ y

$$C_0 \frac{x^2}{1 - x} = K_a 10^{2\alpha I^{1/2}} = K^*$$

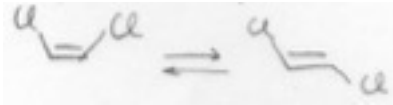
La constante efectiva K^* depende de la concentración total de iones y, por lo tanto, de x . Así que, esta ecuación se resuelve iterativamente. El grado de disociación aumenta con la fuerza iónica, $K^* > K_a$. Por lo tanto, la fuerza iónica afecta a la velocidad de la reacción, vía la concentración de iones H^+ .

4.6. Las reacciones unimoleculares.

El modelo más sencillo para las reacciones unimoleculares.

EJEMPLOS.

Isomerización



Descomposición



Ejercicio. Verifique los procedimientos.

MOLÉCULA \longrightarrow PRODUCTOS

Cuando la etapa determinante de la reacción es un proceso unimolecular, la cinética es de primer orden.

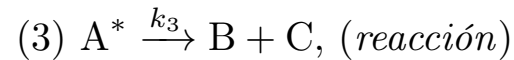
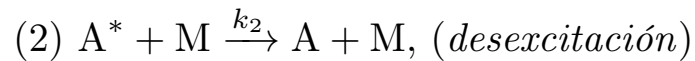
Normalmente, k crece con T (proceso de activación)

¿Cómo se activa una molécula en un proceso unimolecular?

EL MODELO DE LINDEMANN (1922).

El proceso de activación es parte del mecanismo de la reacción.

Existen procesos bimoleculares previos al paso determinante.



$$0 \approx \frac{d[\text{A}^*]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{M}] - k_2[\text{A}^*][\text{M}] - k_3[\text{A}^*]$$

$$v = \frac{k_1 k_3 [\text{M}]}{k_3 + k_2 [\text{M}]} [\text{A}]$$

$[\text{M}]$ representa la concentración total de moléculas.

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_3[\text{A}^*]$$

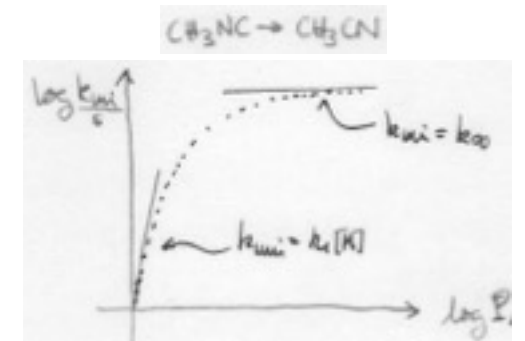
CASOS LÍMITE.

$$v = \begin{cases} \frac{k_1 k_3}{k_2} [\text{A}] & , \text{ densidad alta } , k_3 \ll k_2 [\text{M}] , \text{ 1er orden} \\ k_1 [\text{A}][\text{M}] & , \text{ densidad baja } , k_3 \gg k_2 [\text{M}] , \text{ 2o orden} \end{cases}$$

4.6.(2)

La constante unimolecular efectiva.

Al escribir $v = k_{\text{uni}}[A]$, k_{uni} representa una *constante* unimolecular efectiva de la reacción.

$$k_{\text{uni}} \equiv \frac{k_1 k_3 [M]}{k_3 + k_2 [M]} = \frac{k_{\infty}}{1 + \frac{k_3}{k_2 [M]}}, \text{ con } k_{\infty} \equiv \frac{k_1 k_3}{k_2}$$


Cuando $[M]$ crece, la reacción pasa de segundo a primer orden.

Ejercicio. Verifique los procedimientos.

- Para $[M]$ pequeña, hay pocas colisiones, A^* no se desexcita y forma los productos. La desexcitación es el paso limitante y k_3 no aparece en la ecuación cinética.
- Si $[M]$ es grande, A^* se desexcita fácilmente. La reacción de A^* es el paso limitante. Así que, hay un *equilibrio* entre A y A^* ,
$$K \equiv [A^*]/[A] \approx k_1/k_2.$$

4.6.(3)

Un ejemplo.

Ejercicio. Verifique los procedimientos.

Para este modelo, la predicción de la inflexión de la gráfica es muy lenta.

EJEMPLO. *cis*-2-buteno \rightleftharpoons *trans*-2-buteno

$$\text{A } 469 \text{ } ^\circ\text{C}, k_{\infty}^{\text{exp}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Del comportamiento térmico de k_{∞} :

$$E_{\infty}^* = 263 \text{ kJ/mol}, A_{\infty} = 6.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}.$$

$$k_1 \approx k_1^{\text{HS}}, \frac{k_1}{RT} \approx 2.46 \times 10^{-12} \text{ torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Sea } [M]_{1/2}, \text{ tal que } k_{\text{uni}}|_{[M]_{1/2}} = \frac{k_{\infty}}{2}.$$

$$\text{Esto es, } [M]_{1/2} = \frac{k_{\infty}}{k_1}, \text{ y}$$

$$P_{1/2} = RT[M]_{1/2}.$$

$$P_{1/2}^{\text{HS}} = 7.7 \times 10^6 \text{ torr !!}, P_{1/2}^{\text{exp}} = 0.04 \text{ torr}.$$

4.6.(4)

Algunos detalles adicionales.

LA ESTIMACIÓN DE k_3 .

En el modelo de las esferas duras, $k^{HS} = Ze^{-E^*/RT}$,

en donde Z es la frecuencia colisional.

Dado que, la desexcitación tiene una barrera muy baja, $E_{\text{des}}^* \approx 0$,

$$k_3 = \frac{k_\infty k_2}{k_1} = \frac{A_\infty e^{-E_\infty^*/RT} Z_2}{Z_1 e^{-E_1^*/RT}}$$

El número de colisiones en las etapas (1) y (2) de una isomerización

es similar, $Z_1 \approx Z_2$ y si $E_1^* \approx E_\infty^*$, entonces $k_3 \approx A_\infty$.

Para el proceso previo, $A_\infty \approx \nu_{\text{vibr}}$ (IR). Entonces, el tiempo de existencia de la especie excitada es muy corto y la reacción

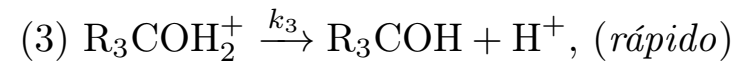
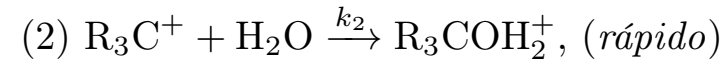
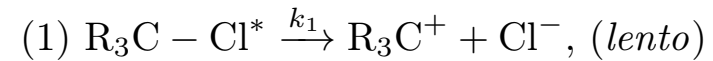
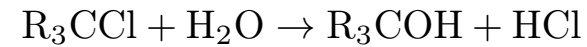
ocurre muy rápidamente.

El modelo de Lindemann es insuficiente para describir cuantitativamente a las reacciones unimoleculares.

4.6.(5)

Un ejemplo..

EJEMPLO. En la sustitución nucleofílica unimolecular S_{N1} , la etapa determinante es la formación unimolecular del carbocatión.



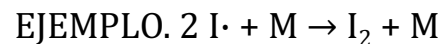
$$v = k[R_3CCl].$$

Antes del paso (1), deben existir procesos de activación.

4.7. Las reacciones termoleculares.

Algunos casos sencillos.

Las reacciones de recombinación entre átomos deben ser termoleculares.

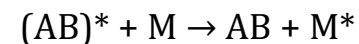
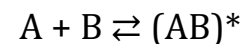


M toma parte de la energía en exceso que proviene de la formación del enlace químico.

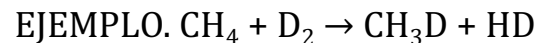
En el caso contrario, la molécula I_2 se disocia.

HIPÓTESIS: Dos átomos forman un complejo orbital. Posteriormente, al llegar el tercero, ocurre el proceso reactivo.

En una reacción típica, M se puede llevar una energía cinética del orden de $k_B T$, mientras que la energía del enlace es 149 kJ/mol.

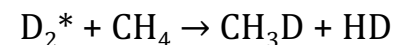
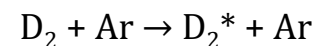


Otra molécula también puede excitar a alguno de los reactivos.



Con un exceso de argón, $v = k [\text{CH}_4] [\text{D}_2] [\text{Ar}]$.

El argón es un catalizador de la reacción.



4.7.(2)

Un ejemplo.

EJEMPLO. $2 \text{NO}\cdot + \text{X}_2 \rightarrow 2 \text{NOX}$, con $\text{X} = \text{O}$, halógeno

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

Para $\text{X} = \text{O}$, no hay energía de activación, ya que ambas especies tienen electrones desapareados. Los cálculos del complejo activado de tres moléculas producen una barrera energética consistente con la energía de activación experimental.

Las reacciones en disolución.

Las reacciones termoleculares son más comunes en disolución, ya que la esfera de solvatación contribuye a que la colisión tenga una duración mayor. Además las moléculas del disolvente pueden disipar la energía en exceso.