

Cinética y dinámica química

22-I

Andrés Cedillo

Dept. Química, UAM-Iztapalapa, México

Cinética y dinámica química

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

1. La teoría de las colisiones.

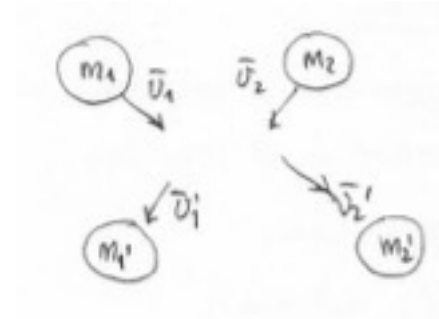
A nivel microscópico

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.

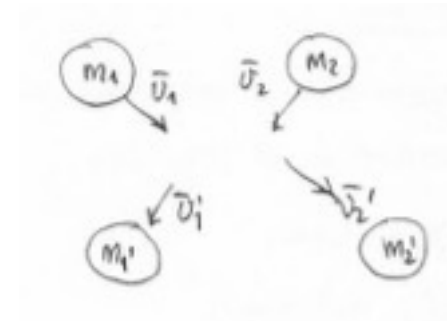
Este acercamiento es una colisión molecular.

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:

- las dos partículas reales;
- 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.

- Verifique las ecuaciones del cambio de variables.
- 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.

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

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

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

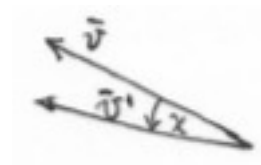
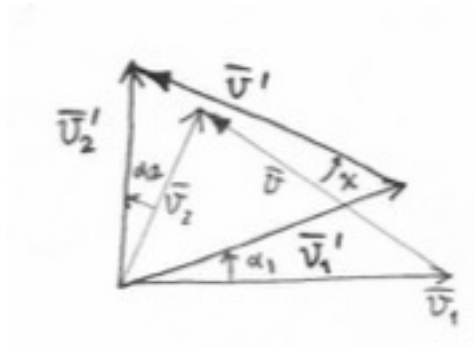
$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{1}{2}\mu v'^2$$

$$v = v'$$

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.

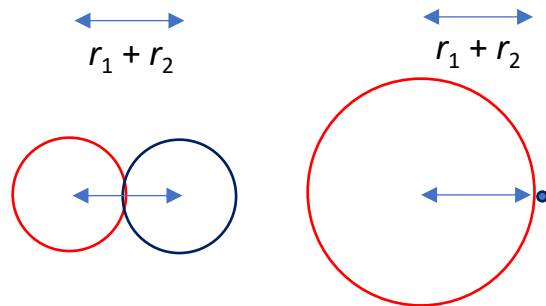
χ es el ángulo de dispersión.

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.

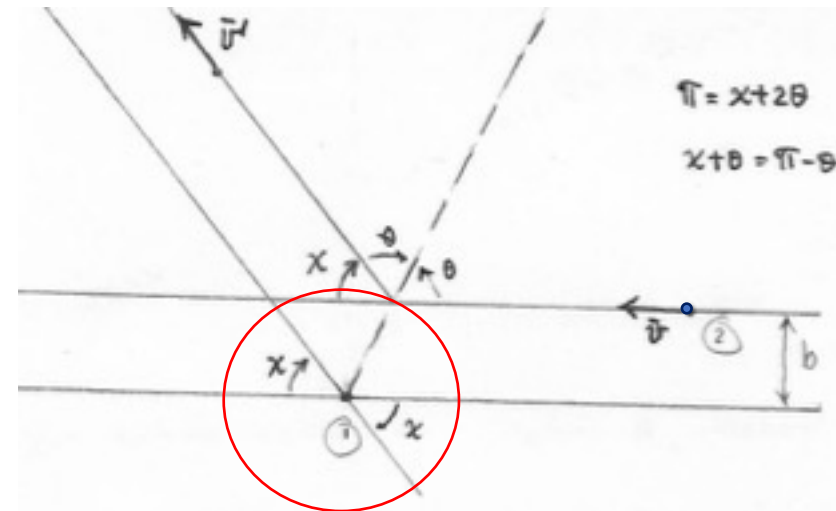
La colisión entre dos esferas es equivalente a una colisión entre una partícula puntual móvil y una estática con radio igual a $r_1 + r_2$ y con la velocidad relativa.



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.

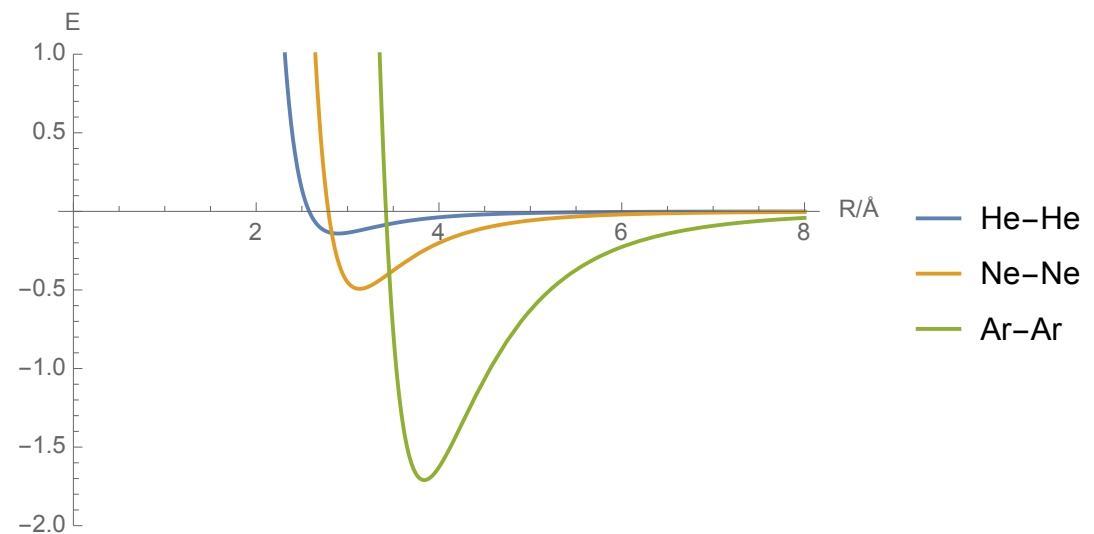
$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

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

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

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:

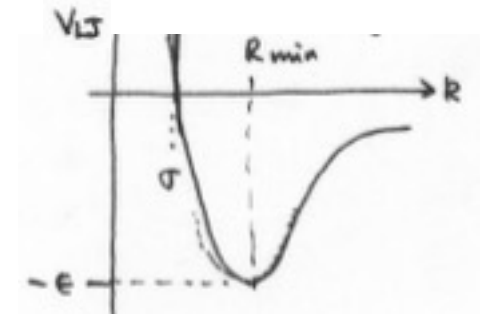
- la distancia en donde el potencial toma el menor valor posible;
- el valor de la segunda derivada del potencial en el mínimo (la constante de fuerza de la interacción).

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.)

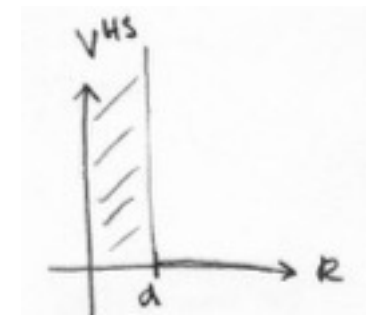
El modelo de Lennard-Jones.

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



El modelo de las esferas duras (HS).

Repulsión infinita cuando $R < d$.



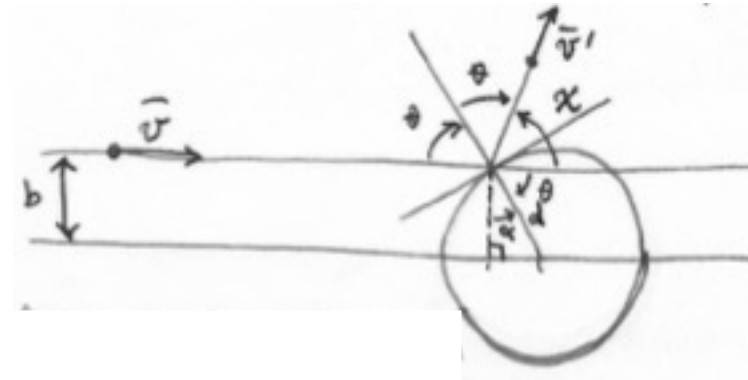
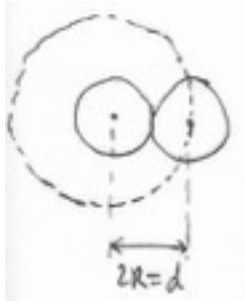
1.3. La dinámica de una colisión.

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.

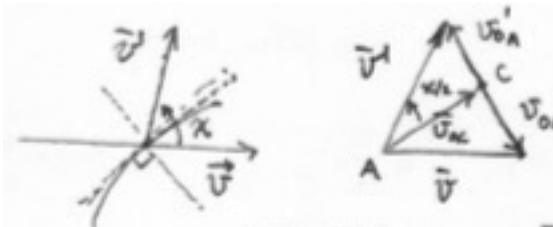
El punto C del triángulo es el punto medio del segmento.

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:

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

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

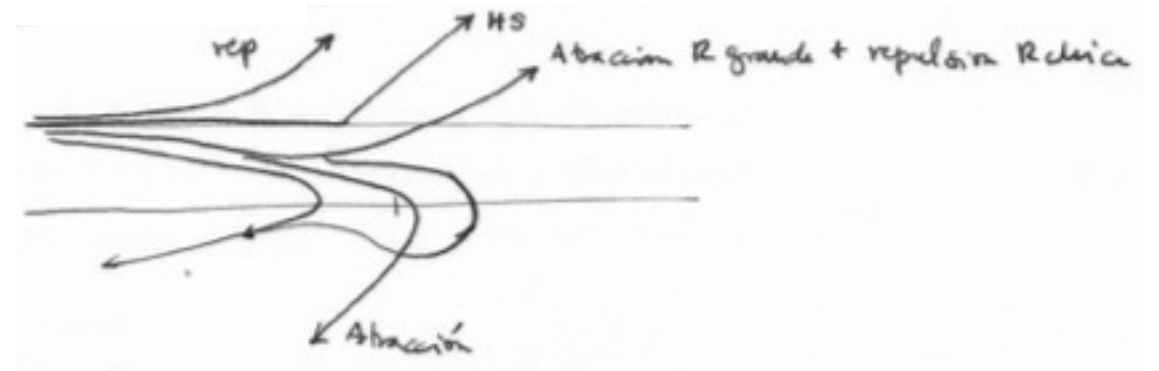
$$b < d \quad V^{\text{col}} = \frac{1}{2}\mu v^2 \left[1 - \left(\frac{b}{d} \right)^2 \right] \quad \text{colisión}$$

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

1.3.(3)

Trayectorias posibles para varios tipos de potenciales.

OTROS TIPOS DE POTENCIALES ("SUAVES").



EL MOVIMIENTO EN DOS DIMENSIONES.

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.

Coordenadas polares.

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

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

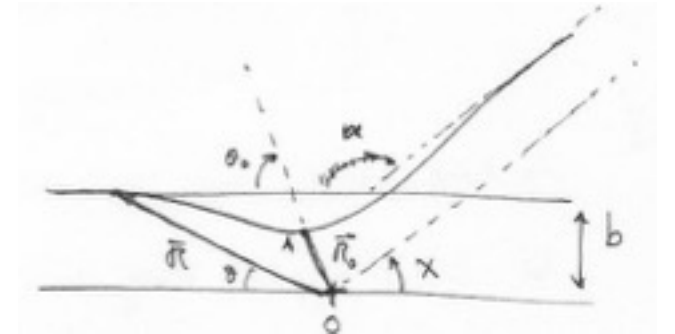
$$v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 = \dot{R}^2 + R^2 \dot{\theta}^2$$

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

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

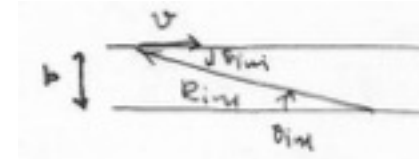
$$\vec{L} = (0, 0, L_z) = \text{const.}$$

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



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

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



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

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

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

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

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

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

Éste es un potencial efectivo radial.

1.3.(5)

Solución de la ecuación de movimiento.

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

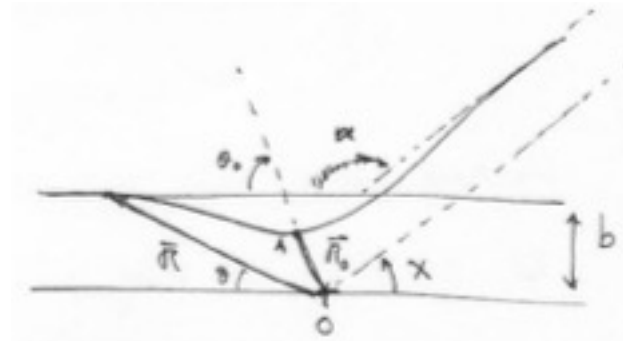
Antes de R_0 : $\dot{R} < 0$

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.

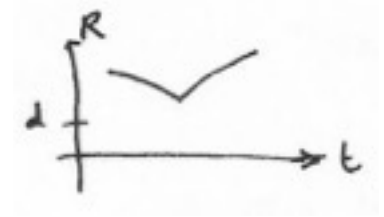
Una colisión entre dos esferas duras.

ESFERAS DURAS

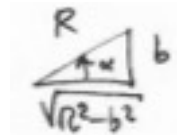
Al inicio: $R = \infty, \theta = 0, \dot{R} < 0$

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

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



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

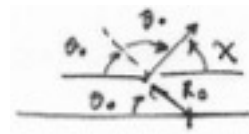


$$\sin \alpha = b/R$$

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

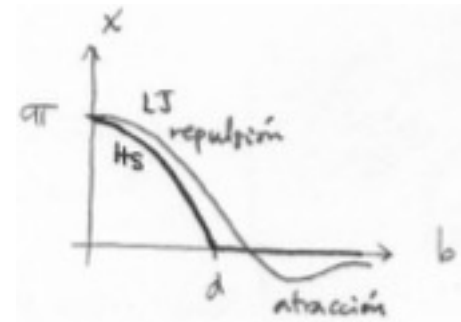
$$\cos \alpha d\alpha = -\frac{b}{R^2} dR$$

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



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

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



1.4. Algunos tipos de colisiones.

Colisión elástica



sin estructura interna



no hay niveles de energía

Estados cuánticos \Rightarrow números cuánticos {

- electrónicos

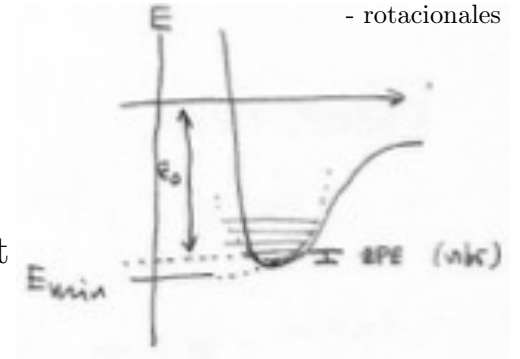
- vibracionales

- rotacionales

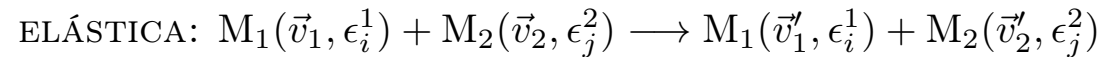
$$\epsilon_i \equiv \epsilon_0 + \Delta\epsilon_i^{\text{exc}}$$

ϵ_0 : elect, vibr

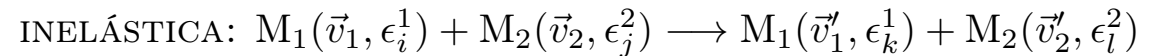
$\Delta\epsilon_i^{\text{exc}}$: elect, vibr, rot



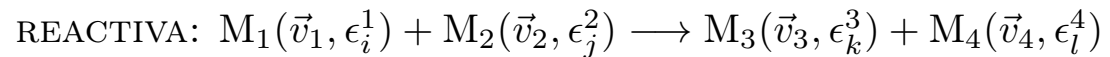
Balance de energía.



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

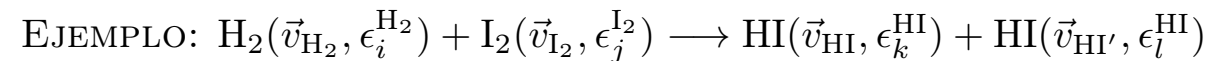


$$E_{\text{cin}}^1 + E_{\text{cin}}^2 + \epsilon_i^1 + \epsilon_j^2 = E_{\text{cin}}'^1 + E_{\text{cin}}'^2 + \epsilon_k^1 + \epsilon_l^2$$



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

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.

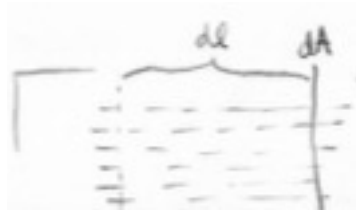
ionización por colisión: $\text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + \text{e}^-$

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, $n_1 v_1$:

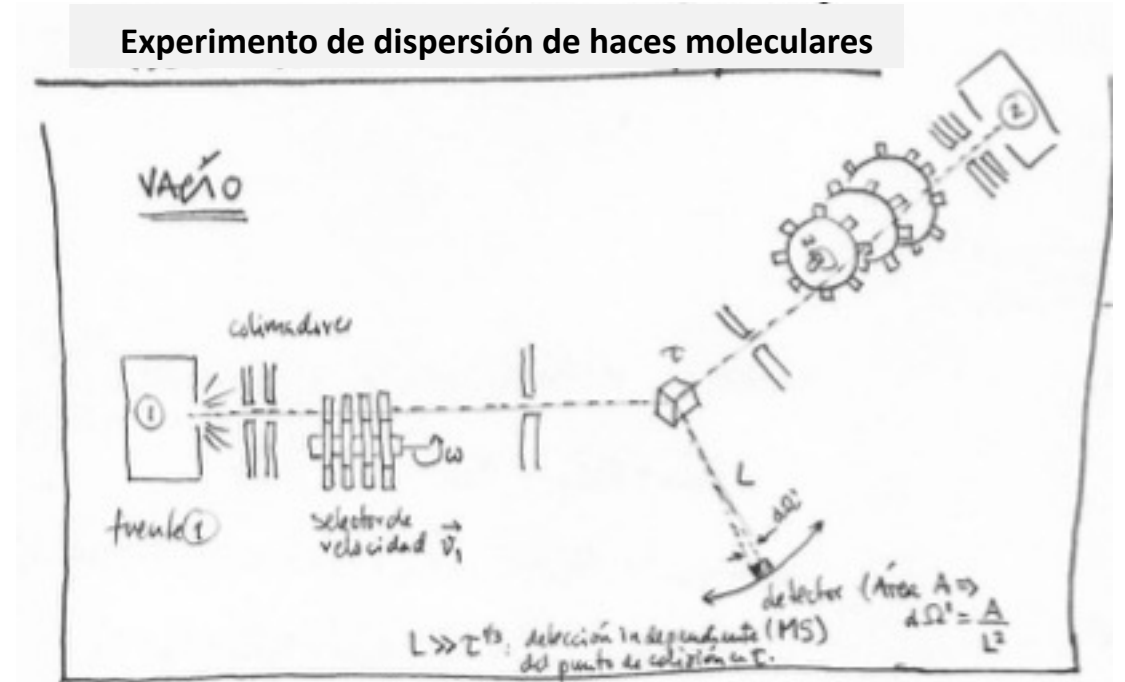
- número de moléculas con vector de velocidad v_1 que cruzan un área unitaria por unidad de tiempo

Experimento típico:

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

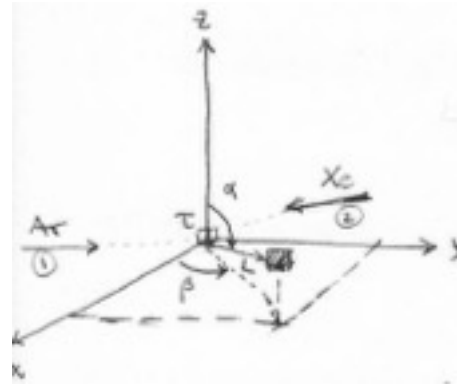
Gas a 300 K, 1 bar :

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



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.

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

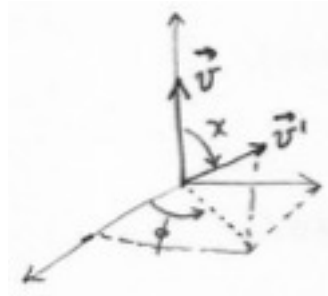
$\sigma_T(v)$ es la sección transversal total.

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

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:

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

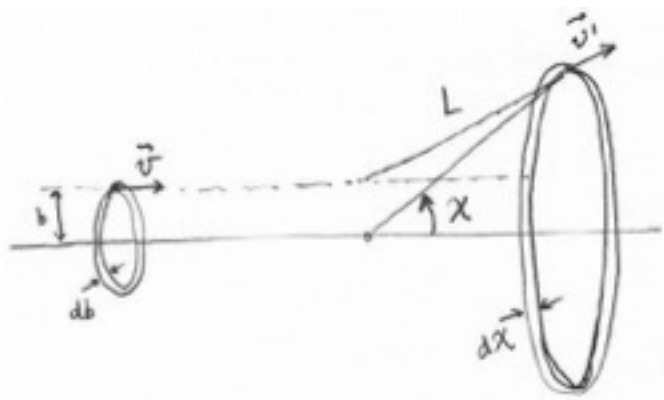
El número de moléculas tipo 1 dispersadas entre χ y $\chi + d\chi$

por partícula dispersora es igual al número de moléculas

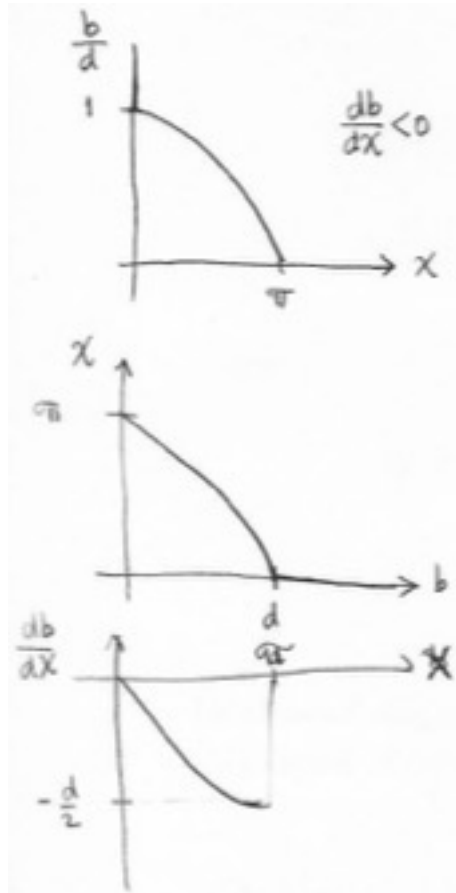
tipo 1 que atraviezan el aro entre b y $b + db$:

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

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



1.6.(2)



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

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

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

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

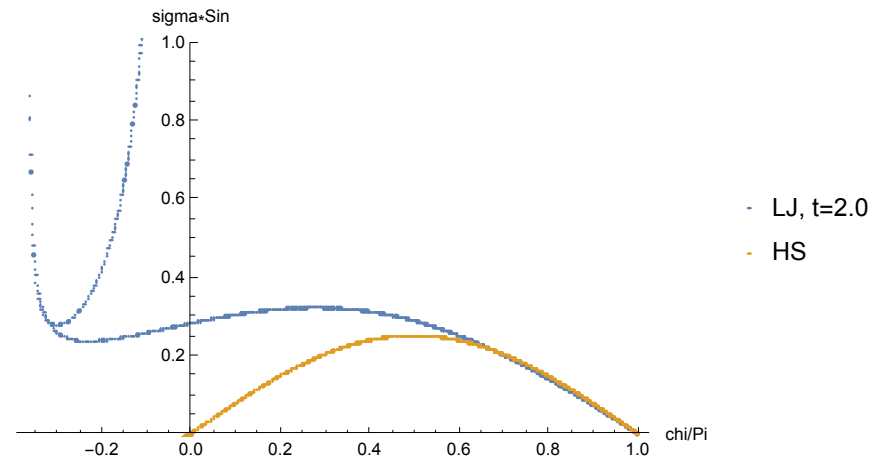
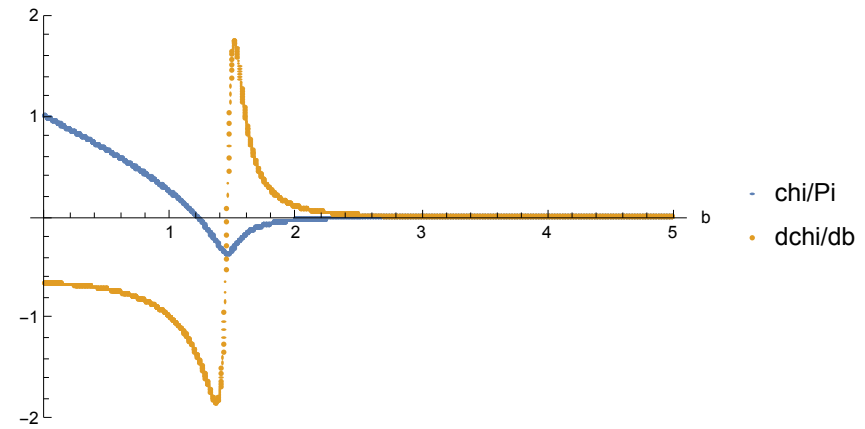
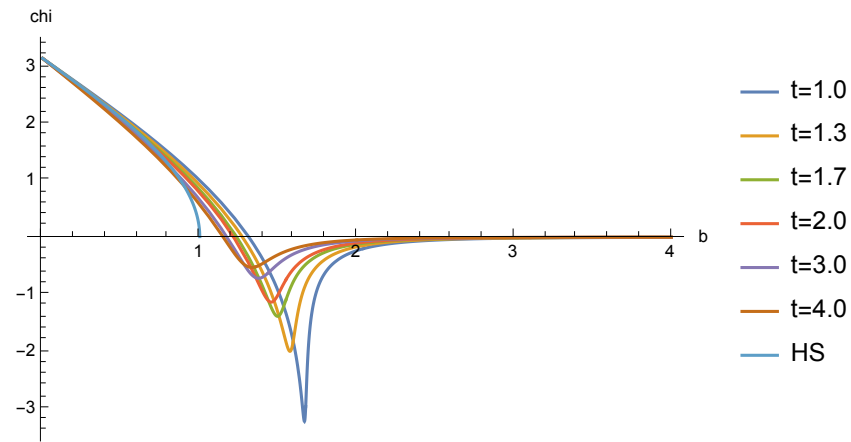
$$\sigma_T^{HS}(v) = \int \sigma^{HS}(v, \chi) \sin \chi d\chi d\phi = \frac{d^2}{4} \int_0^\pi \sin \chi d\chi \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{d^2}{4} 2\pi (-\cos \pi + \cos 0)$$

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

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:

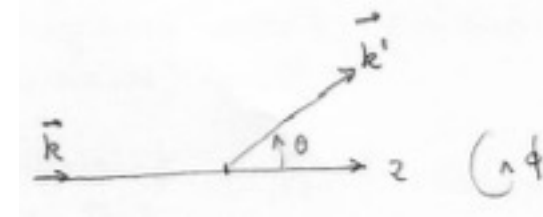
$$p = \hbar k, E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

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

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.

