

## QUÍMICA FÍSICA III

### Tema 2

## CINÈTICA MOLECULAR

Revisión: 12/01/2020

## **Tema 2. Cinética Molecular**

### **2.1. Introducción**

### **2.2. Teoría de Colisiones**

#### **2.2.1. Velocidades Moleculares**

##### **2.2.1.1. Funciones de distribución de la velocidad**

##### **2.2.1.2. Obtención de las funciones de distribución de la velocidad**

#### **2.2.2. Velocidades Características**

#### **2.2.3. Distribución de Energías**

#### **2.2.4. Colisiones con las Paredes. Efusión**

#### **2.2.5. Colisiones Intermoleculares y recorrido libre medio**

#### **2.2.6. Colisiones y Reactividad Química**

### **2.3. Superficies de Energía Potencial**

### **2.4. Teoría del Estado de Transición**

#### **2.4.1. Hipótesis básicas y desarrollo**

#### **2.4.2. Formulación termodinámica de la TET**

#### **2.4.3. Limitaciones de la TET**

### **2.5. Bibliografía**

### **Apéndices**

### **Ejercicios adicionales**

## 2.1.- Introducción

Como se estudió en la lección anterior, el objetivo de la Termodinámica Estadística era el de hacer de puente entre el mundo microscópico y el macroscópico, permitiendo explicar y predecir las propiedades macroscópicas de la materia a partir de las propiedades de sus constituyentes (átomos y moléculas), concretamente de predecir las propiedades de equilibrio (termodinámicas) de sistemas tanto ideales como no ideales. En esta lección se van a abordar situaciones de no equilibrio, específicamente la más importante en el campo de la Química, la velocidad de las transformaciones o reacciones químicas, con un objetivo que es explicar y predecir la velocidad de reacción mediante la Termodinámica Estadística y la Teoría Cinética de Gases. Para abordar este objetivo, supóngase, en principio, una reacción elemental (en un solo paso) bimolecular, directa y en fase gas:



Experimentalmente se encuentra que la velocidad de reacción (definida como la variación con el tiempo de la concentración de uno de los componentes de la ecuación química) es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos:

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k_r [C][B] \quad (2.1)$$

La constante de proporcionalidad se denomina constante de velocidad (expresada habitualmente en unidades  $M^{-1}s^{-1}$ , para una reacción de segundo orden, que *no son* del Sistema Internacional) y se encuentra también experimentalmente que depende de la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k_r = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.2)$$

donde A (factor preexponencial) y  $E_a$  (energía de activación) son dos constantes propias de cada reacción. De acuerdo con esta ecuación, la representación de  $\ln k_r$  frente a  $1/T$  debe proporcionar una línea recta, como la mostrada en la Figura 2.1, de cuya pendiente puede determinarse la  $E_a$ :

$$E_a = -R \frac{d \ln k_r}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} \quad (2.3)$$

Nuestro objetivo es pues dar una justificación teórica, desde un punto de vista microscópico, a la dependencia de la ley de velocidad con las concentraciones y la temperatura, así como obtener una expresión que permita calcular constantes de velocidad, sin necesidad de determinarlas experimentalmente. Una vez comprendido a nivel microscópico este proceso bimolecular sencillo, se podrá abordar, asimismo, el estudio de

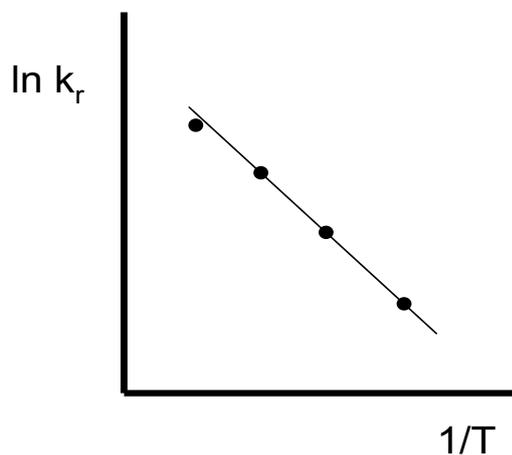


Figura 2.1.- Representación de Arrhenius

mecanismos de reacción más complejos, pues éstos se pueden descomponer en etapas elementales como la que es nuestro primer objeto de estudio. Es más, desde las expresiones a las que lleguemos debería ser posible incorporar los efectos del medio: disolvente, fuerza iónica, etc.

El estudio de las reacciones químicas se va a abordar desde tres aproximaciones diferentes, pero complementarias, concretamente desde la óptica de:

- a) La *Teoría de Colisiones* que se basa en la Teoría Cinética de Gases.
- b) Las *Superficies de Energía Potencial y Dinámicas de Reacción*: Constituyen una aproximación al estudio de las reacciones a partir de las herramientas de la Química Cuántica y la resolución de las ecuaciones de movimiento.
- c) La *Teoría del Estado de Transición* o del *Complejo Activado* que utiliza la Termodinámica Estadística aplicada sobre la Superficie de Energía Potencial.

## 2.2.-Teoría de Colisiones

La Teoría de Colisiones (TC) intenta explicar la reactividad química desde el movimiento de las moléculas que forman la mezcla reactiva y las colisiones que se producen entre ellas. Como se verá, la energía puesta en juego en la colisión resultará fundamental para determinar si una colisión puede ser efectiva o no. Para desarrollar esta TC primero necesitamos ser capaces de describir el movimiento de traslación que tienen las moléculas en una fase fluida (gas o líquido) y a partir ahí estudiar las colisiones y las condiciones para que dicha colisión produzca reacción.

La Teoría Cinética de Gases (TCG) explica el movimiento de traslación de las moléculas de una fase fluida. Esta teoría, aunque históricamente anterior a la Termodinámica Estadística (TE), es de hecho una parte más de ésta. La TCG comparte objetivos y procedimientos con la TE: explicar las propiedades macroscópicas a partir de las microscópicas haciendo uso de la estadística. Lo que particulariza a la TCG es el hecho de centrarse en explicar las propiedades de los gases (en particular los gases ideales) a partir de las propiedades cinéticas de sus constituyentes (átomos o moléculas). La TCG tiene sus raíces en los trabajos de Bernouille llevados a cabo alrededor de 1738 y fue desarrollada por Maxwell, Clausius y Boltzmann entre

los años 1858 y 1868. La formulación de la TE que hemos estudiado surge a principios del siglo XX con los trabajos de Gibbs y es por tanto posterior. Sin embargo, los conocimientos adquiridos de TE nos van a permitir hacer una presentación de la TCG más sencilla y directa que la que se ciñe al desarrollo histórico.

Puesto que la TCG surge para explicar las propiedades de los gases, donde las energías de interacción intermoleculares suelen ser pequeñas, se centra en las propiedades cinéticas de las moléculas o átomos que los forman, es decir, en sus velocidades y en cómo éstas determinan las propiedades del gas. A continuación, se va a escribir la función de partición desde un punto de vista clásico para poder, desde ella, deducir cuáles son las velocidades moleculares que presenta una muestra de gas en unas determinadas condiciones. Esa distribución de velocidades se puede caracterizar usando diferentes funciones de distribución referidas a las componentes de la velocidad, el vector velocidad o el módulo de la velocidad. Una vez se hayan obtenido las funciones de distribución se podrán estudiar, haciendo uso de ellas, las colisiones intermoleculares y con las paredes de una muestra de gas.

### **2.2.1.- Velocidades Moleculares**

Para conocer las propiedades de una muestra macroscópica de gas a partir de las velocidades de sus constituyentes no es necesario conocer cuál es la velocidad de cada una de las moléculas que la componen, sino cómo se distribuye dicha propiedad (velocidad) entre los elementos que forman la población a estudiar (moléculas). Es decir, el problema de caracterizar la velocidad de las moléculas de un gas se 'reduce' a conocer la probabilidad de que una molécula tenga una determinada velocidad. En el Apéndice 2.1 de esta lección se presenta una introducción al concepto de función de distribución, que es la forma adecuada de manejar la probabilidad cuando se trata de magnitudes continuas. Se debe recordar que, desde un punto de vista clásico, la velocidad de una molécula es una magnitud continua, ya que puede adquirir cualquier valor.

#### **2.2.1.1.-Funciones de distribución de la velocidad**

Se pueden definir hasta tres funciones de distribución diferentes para conocer la distribución de velocidades de una muestra de moléculas, según se esté interesado en las componentes de la velocidad ( $v_x, v_y, v_z$ ), el vector velocidad ( $\vec{v}$ ) o el módulo de la velocidad ( $v$ ).

Para conocer la fracción de moléculas cuya componente x de la velocidad esté comprendida entre  $v_x$  y  $v_x+dv_x$  o, lo que es equivalente, la probabilidad de encontrar una molécula cuya componente x de la velocidad esté comprendida entre esos valores, se define la correspondiente función de distribución  $g(v_x)$  como:

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = dp(v_x) = g(v_x)dv_x$$

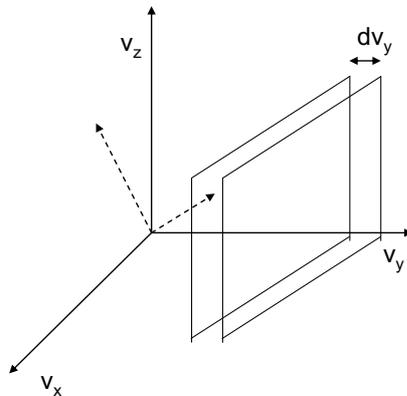
pudiendo definirse, igualmente, las funciones de distribución para las componentes  $v_y$  y  $v_z$  de la velocidad:

$$\frac{dN_{v_y}}{N} = dp(v_y) = g(v_y)dv_y$$

$$\frac{dN_{v_z}}{N} = dp(v_z) = g(v_z)dv_z$$

Si todas las direcciones del espacio son equivalentes, lo que se podrá asumir si el centro de masas de la nuestra de gas no se desplaza y si se puede despreciar la contribución del campo gravitatorio u otros campos externos, entonces las tres funciones  $g(v_x)$ ,  $g(v_y)$  y  $g(v_z)$  serán funciones idénticas, difiriendo sólo en la variable de la que dependen.

La probabilidad de encontrar moléculas con una componente de la velocidad (por ejemplo, la  $v_y$ ) comprendida entre  $v_y$  y  $v_y+dv_y$  se puede representar gráficamente en un espacio de velocidades. En este espacio, la velocidad de cada molécula viene dada por un vector. Si la punta del vector está comprendida entre un plano paralelo al  $v_zv_x$  situado en  $v_y$  y otro situado en  $v_y+dv_y$  entonces esta molécula tiene la velocidad deseada. Esta situación viene representada en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.-** Localización de un vector velocidad cuya componente  $v_y$  esté comprendida entre  $v_y$  y  $v_y+dv_y$

Por otra parte, se puede estar interesado en la distribución del vector velocidad. Para obtener la fracción de moléculas con vector velocidad comprendido entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$  se define la función de distribución del vector velocidad  $\phi(\vec{v})$ :

$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = dp(\vec{v}) = \phi(\vec{v})d\vec{v} = \phi(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$

La probabilidad de encontrar una molécula con vector velocidad entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$  es igual a la probabilidad de encontrar una molécula cuyos componentes de la velocidad estén comprendidos entre  $v_x$  y  $v_x+dv_x$ ,  $v_y$  y  $v_y+dv_y$  y  $v_z$  y  $v_z+dv_z$ . Si los movimientos a lo largo de los

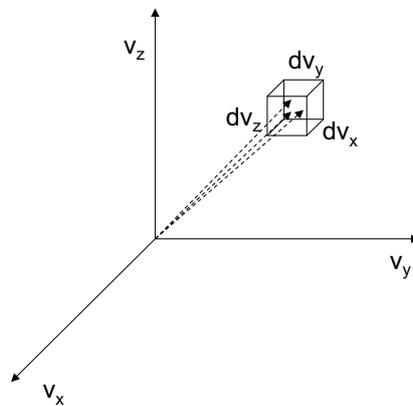
tres ejes son independientes, esta probabilidad podrá obtenerse como el producto de la probabilidad de tres sucesos independientes:

$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \frac{dN_{v_x}}{N} \frac{dN_{v_y}}{N} \frac{dN_{v_z}}{N}$$

Por lo tanto, teniendo en cuenta las definiciones de las funciones de distribución introducidas hasta ahora:

$$\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

Gráficamente, sobre el espacio de velocidades lo que estamos obteniendo es la probabilidad de encontrar un vector velocidad cuyo extremo (punta) esté situado en el interior de un elemento de volumen  $dv_x dv_y dv_z$ , como se ilustra en la Figura 2.3.



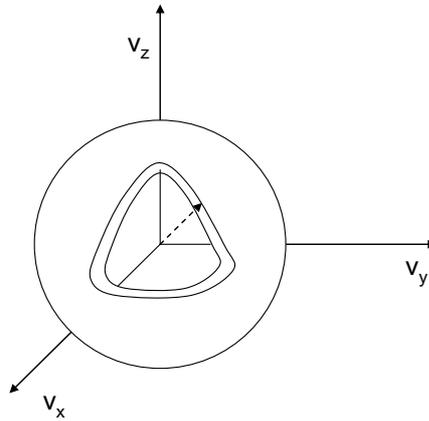
**Figura 2.3.-** Localización del vector situado en el elemento de volumen  $dv_x dv_y dv_z$

Si, como se hizo anteriormente, se supone que todas las direcciones del espacio son equivalentes, entonces la probabilidad de encontrar un determinado vector velocidad no dependerá de la orientación del vector, sólo de su módulo, tal y como se verá posteriormente.

Cuando se está interesado en conocer la fracción de moléculas con un determinado módulo de velocidad, o lo que es lo mismo, la probabilidad de encontrar una molécula cuyo módulo de velocidad esté comprendido entre  $v$  y  $v+dv$ , se define una nueva función de distribución de los módulos de la velocidad  $G(v)$ :

$$\frac{dN_v}{N} = dp(v) = G(v)dv$$

Gráficamente, esta probabilidad puede representarse en el espacio de velocidades por la probabilidad de encontrar vectores velocidad cuyo extremo esté comprendido entre una esfera de radio  $v$  y otra de radio  $v+dv$ , como se ilustra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.-** Localización de un vector velocidad con módulo comprendido entre  $v$  y  $v+dv$

### 2.2.1.2.- Obtención de las funciones de distribución de la velocidad

Tal y como se ha visto en la lección anterior, la probabilidad de encontrar una molécula en un determinado estado energético  $j$  viene dada por:

$$p_j = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

En concreto, la probabilidad de que una molécula se encuentra en el estado traslacional caracterizado por el número cuántico  $n_x$  o fracción de moléculas que se encuentran en ese estado, vendrá dada por:

$$p_{n_x} = \frac{N_{n_x}}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_{n_x}}{kT}}}{\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_{n_x}}{kT}}}$$

Desde un punto de vista clásico, el movimiento traslacional a lo largo del eje  $x$  viene caracterizado no por un número cuántico, sino por un determinado valor de la velocidad  $v_x$ , la cual puede variar continuamente. La energía no está cuantizada y vale  $\varepsilon_x = \frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{p_x^2}{2m}$ . Así,

haciendo la correspondencia entre la función de partición cuántica y clásica, la fracción de moléculas con componente  $x$  de la velocidad comprendida entre  $v_x$  y  $v_x+dv_x$  vendrá dada por:

$$dp(v_x) = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}$$



donde la suma (integral) sobre todos los posibles valores de  $v_x$  se extiende desde  $-\infty$  hasta  $+\infty$ . Esta integral es del tipo  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx$  y su solución es  $\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$ . Así pues, se podrá escribir:

$$dp(v_x) = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x}{\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}}$$

y teniendo en cuenta la definición de la función de distribución  $g(v_x) = dp(v_x)/dv_x$ :

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (2.4)$$

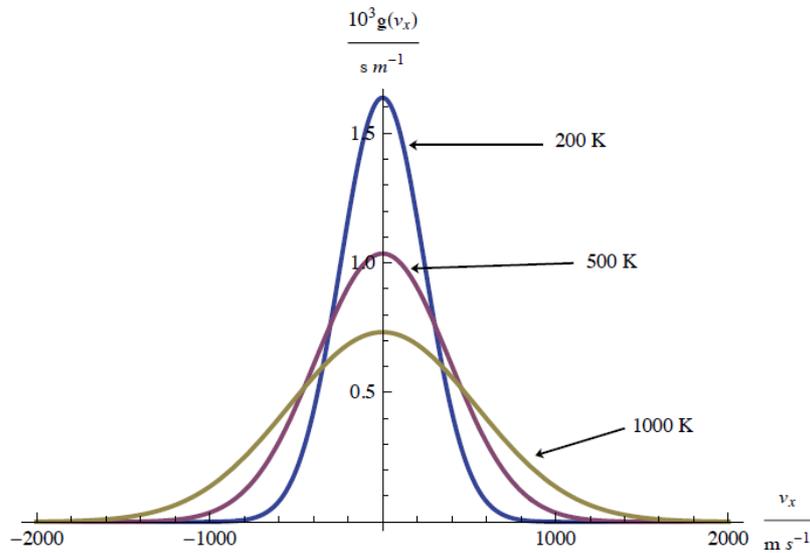
Análogamente, teniendo en cuenta la equivalencia entre las direcciones espaciales, para las demás componentes de la velocidad se puede escribir:

$$g(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \quad (2.5)$$

$$g(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \quad (2.6)$$

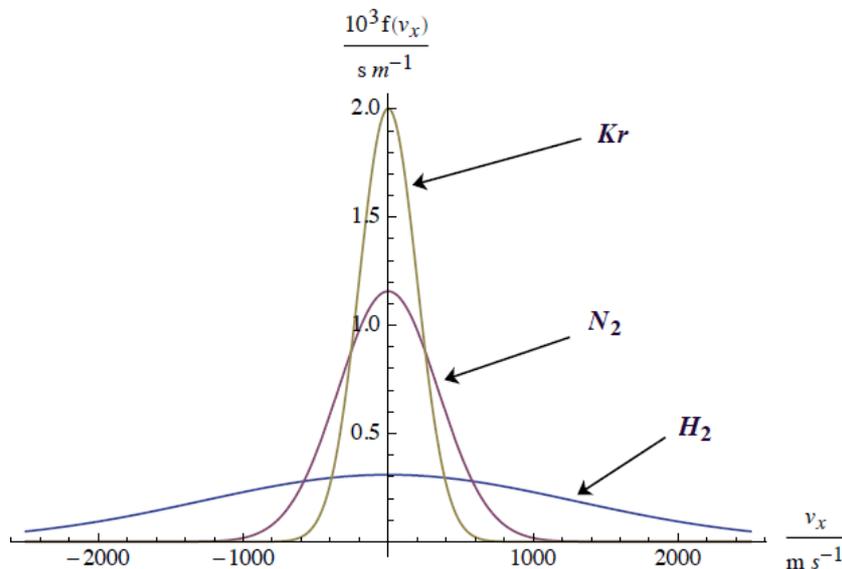
En la Figura 2.5 aparece representada la función  $g(v_x)$  para el Helio a tres temperaturas distintas. Siendo esta función una densidad de probabilidad, las unidades de la función de distribución son las de velocidad a la menos uno (s/m en el sistema internacional). La función de distribución de las componentes de la velocidad es una función gaussiana centrada en el valor  $v_i=0$ . Se trata por tanto de una función simétrica respecto al origen y la densidad de probabilidad de encontrar moléculas con velocidad  $v_i=c$  será la misma que la de encontrar moléculas con velocidad  $v_i=-c$ . Por tanto el valor medio de las componentes de la velocidad será  $\langle v_i \rangle = 0$  ( $i=x, y, z$ ). Puede observarse que el valor más probable de las componentes de la velocidad (el valor donde la función alcanza un máximo) es también el  $v_i=0$ . Además la función se anula sólo para velocidades igual a  $\pm\infty$ . Es interesante destacar el efecto de la temperatura. Para un mismo gas, el aumento de la temperatura produce un aumento en la densidad de probabilidad de encontrar moléculas con valores altos (positivos o negativos) de las componentes de la velocidad, mientras que disminuye la probabilidad de encontrar moléculas con valores pequeños. Obviamente, el área encerrada bajo la curva se mantiene constante ya que la función de distribución debe estar normalizada:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} dp(v_x) = \frac{N_{v_x} (-\infty \leq v_x \leq +\infty)}{N} = 1$$



**Figura 2.5.-** Función de distribución  $g(v_x)$  del He a tres temperaturas

En la Figura 2.6 se presenta la función de distribución a 400 K para tres gases de masas moleculares muy distintas: el hidrógeno (2 g/mol), el nitrógeno (28 g/mol) y el Kriptón (83,8 g/mol). Puede observarse en la expresión de la función de distribución que el efecto de la masa es el inverso al de temperatura. Allí donde la temperatura aparece dividiendo, la masa aparece multiplicando.



**Figura 2.6.-** Funciones de distribución de velocidades de  $H_2$ ,  $N_2$  y Kr a 400K

molecular aparece multiplicando. Esto implica que el efecto es justo el inverso. Una disminución de la masa molecular (como ocurre al pasar del Radón al Helio) tiene el mismo efecto que un aumento de la temperatura: la función de distribución se ensancha, aumentando para valores altos de la velocidad y disminuyendo para valores pequeños (alrededor de  $v_i=0$ ).

**Ejercicio 2.1.-** Calcular la densidad de probabilidad para la componente x de la velocidad de una muestra de moléculas de O<sub>2</sub> a 300 K en el intervalo  $0 < |v_x| < 1000 \text{ ms}^{-1}$ . Representar la función de distribución resultante.

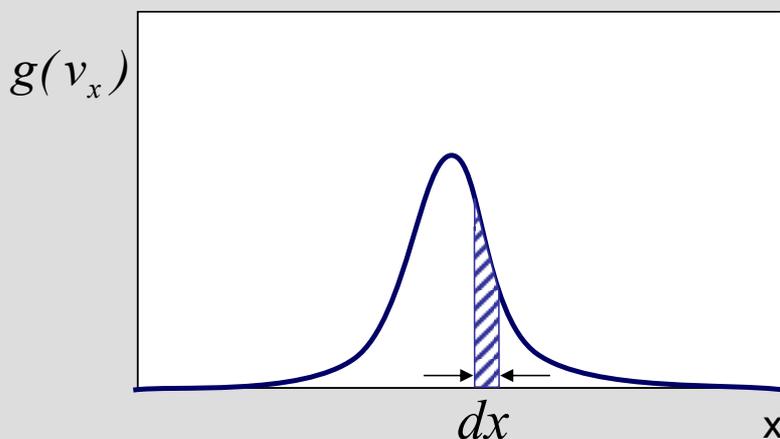
**Solución.-** La densidad de probabilidad o probabilidad por unidad de intervalo viene expresada por  $dp(x) = f(x)dx$  y la fracción de moléculas con componente x de la velocidad entre  $v_x$  y  $v_x+dv_x$  por:

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = dp(v_x) = g(v_x)dv_x \quad \text{con} \quad g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}.$$

En nuestro caso:

$$m = 32,0 \text{ g mol}^{-1} \frac{1}{6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{g}} = 5,3137 \times 10^{-26} \text{ Kg}, \quad T = 300 \text{ K} \quad \text{y}$$

$$k = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \quad \text{con lo que} \quad g(v_x) = (1,4289 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ s}) e^{(-6,4145 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2} \text{ s}^2) v_x^2}$$



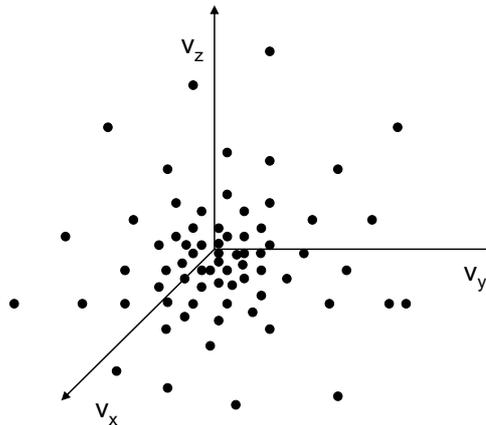
Teniendo en cuenta la relación encontrada anteriormente entre la función de distribución del vector velocidad y de las componentes de la velocidad:

$$\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = \quad (2.7)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

en que se observa, tal y cómo se había argumentado, que la función de distribución del vector velocidad no depende de la orientación de este vector, sino exclusivamente de su módulo.

Esta función de distribución no puede representarse de forma convencional ya que necesitarían cuatro dimensiones (tres para los valores de  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  y una para la función). Obviamente, la representación en función del módulo resultaría en una semi-gaussiana ya que el módulo sólo se define para valores positivos. Una forma común de representar esta función es mediante una nube de puntos sobre el espacio de velocidades. Los mayores valores de la función se corresponden con aquellas zonas con mayor densidad de puntos, tal y como se ilustra en la Figura 2.7. Obviamente, ya que las funciones  $g(v_i)$  presentan el máximo para  $v_i=0$ , la función de distribución del vector velocidad tendrá su valor máximo en  $v_x=v_y=v_z=0$ .

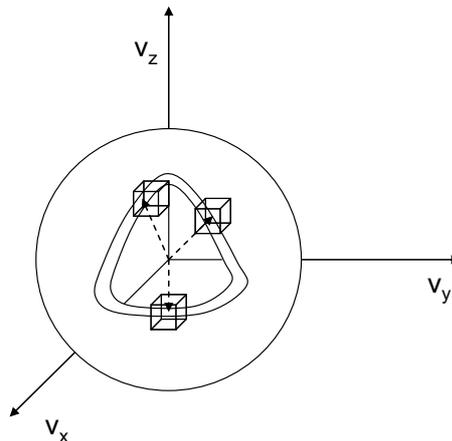


**Figura 2.7.-** Representación de la función de densidad de probabilidad del módulo de la velocidad en el espacio de velocidades

Para encontrar la fracción de moléculas con un determinado módulo de la velocidad y por tanto su función de distribución  $G(v)$  se puede partir del resultado acabado de alcanzar. La función de distribución  $\phi(\vec{v})$  nos proporciona la fracción de moléculas con un determinado vector velocidad. Si lo que se quiere es la fracción con un determinado módulo, se tendrán que sumar todas aquellas moléculas cuyo vector velocidad tenga ese módulo, aunque presenten distintas orientaciones:

$$\frac{dN_v}{N} = \int_{\text{orientación}} \frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \int_{\text{orientación}} \phi(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

Esta suma viene gráficamente representada en la Figura 2.8, que muestra que la probabilidad de encontrar moléculas con un determinado módulo se obtiene sumando probabilidades de encontrar moléculas con vectores velocidad que presenten ese módulo y distintas orientaciones.

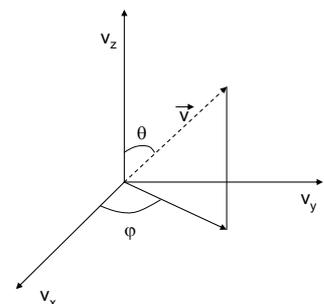


**Figura 2.8.-** La probabilidad de encontrar un vector velocidad con un determinado módulo sólo depende del valor de éste y no de la orientación del vector

Para realizar la integral es conveniente expresar el elemento de volumen utilizando coordenadas esféricas, ya que la integral que vamos a realizar consiste exactamente en una suma de elementos diferenciales sobre la superficie de una esfera:

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta d\theta d\phi dv$$

Así, la integral sobre toda orientación posible del vector velocidad se convierte en una integral sobre todo valor posible de los ángulos  $\phi$  y  $\theta$ :

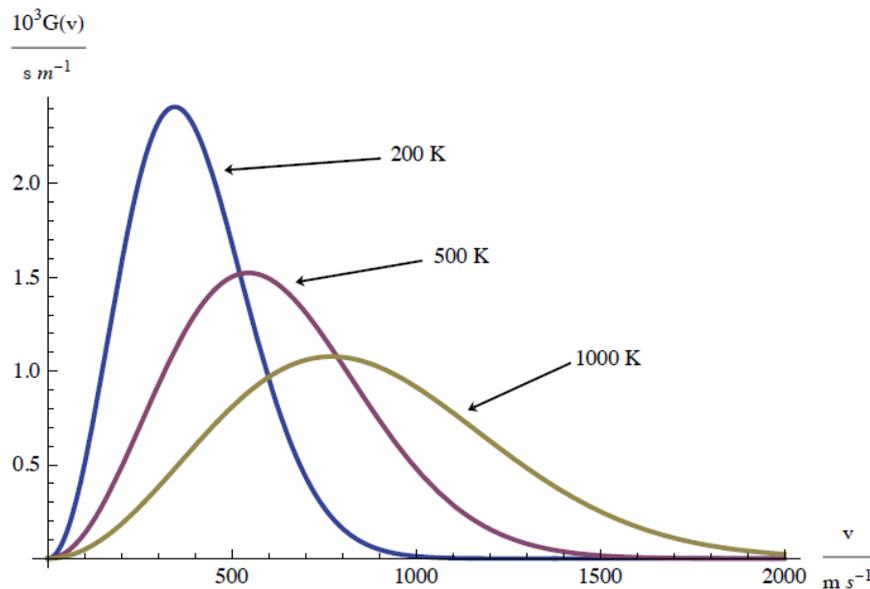


$$\begin{aligned} \frac{dN_v}{N} &= G(v) dv = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \phi(\vec{v}) v^2 \sin\theta d\theta d\phi = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin\theta d\theta d\phi dv = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\phi = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \end{aligned}$$

con lo que la función de distribución buscada es:

$$G(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2.8)$$

Esta función contiene una doble dependencia con el módulo  $v$  de la velocidad. Por una parte, presenta el término parabólico  $v^2$  y por otra el término exponencial  $e^{-v^2}$ . El primero es un término creciente con  $v$  mientras que el segundo es decreciente. El resultado aparece en la Figura 2.9 donde se ha representado la función  $G(v)$  para el Helio a tres temperaturas. La función  $G(v)$  no tiene el máximo en  $v=0$ , a pesar de que se ha visto que el vector más probable es aquel en que  $v_x=v_y=v_z=0$ . El motivo es el siguiente. El vector más probable es efectivamente el  $(0,0,0)$  pero sólo hay uno de estos vectores. Sin embargo, si nos preguntamos por la probabilidad de que una molécula tenga un módulo de velocidad digamos de 100 m/s, existen muchos vectores que cumplen esta condición:  $(100, 0, 0)$ ;  $(0, 100, 0)$ ;  $(70, 40, 59,2)$ ;  $(57,7, 57,7, 57,7)$ ; ... . Cada uno de estos vectores tiene una probabilidad menor que el  $(0, 0, 0)$  pero al haber muchos con módulo 100, resulta que este módulo es mucho más probable que el módulo 0. Así, en general, la función de distribución de módulos de velocidad es el resultado de la combinación de dos factores: el número de vectores que pueden dar un determinado módulo multiplicado por la probabilidad de cada uno de esos vectores (que se debe recordar que depende sólo del módulo). El término  $4\pi v^2$  (que es la superficie de la esfera de radio  $v$ ) nos da el número de vectores que podemos combinar para obtener ese módulo, mientras que el término  $e^{-v^2}$  nos da la probabilidad de cada uno de esos vectores.

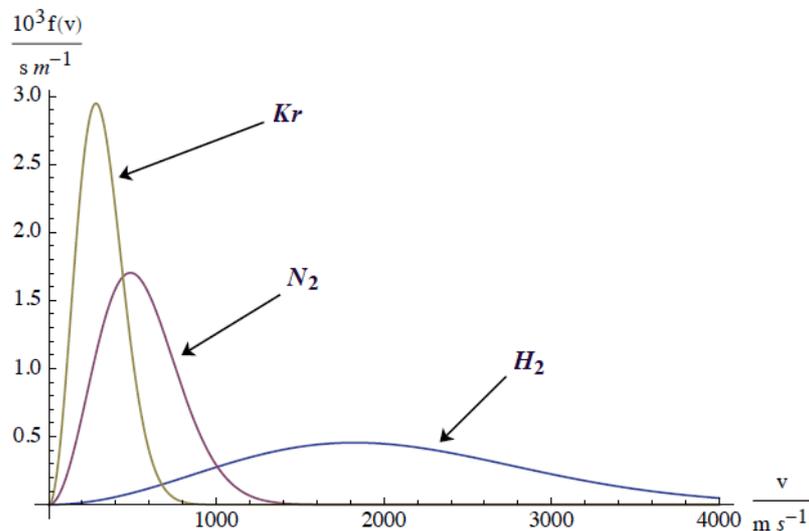


**Figura 2.9.-** Función  $G(v)$  del He a tres temperaturas

Como se observa en la Figura, a valores pequeños del módulo  $v$  domina el término parabólico ( $v^2$ ) y  $G(v)$  crece cuadráticamente. Sin embargo, a valores grandes de  $v$  domina el término exponencial  $e^{-v^2}$  y  $G(v)$  decae rápidamente hasta anularse en el infinito. Al aumentar la temperatura se observa un ensanchamiento de la función de distribución,

aumentando la probabilidad de encontrar moléculas con valores altos del módulo de la velocidad y el máximo (módulo más probable) se desplaza a valores mayores. El efecto de la masa sobre la función  $G(v)$  es el inverso al de la temperatura, igual que ocurría para las componentes de la velocidad. Un aumento de masa (al pasar de Helio a radón, ó de Hidrógeno a Kriptón como el ejemplo gráfico de la Figura 2.10) se traduce en un estrechamiento de la función  $G(v)$  y a un desplazamiento del máximo a valores más pequeños. Es decir, aumenta la probabilidad de encontrar moléculas con un valor pequeño del módulo de la velocidad. Es importante recordar que el área de la superficie bajo la función es siempre la misma, ya que la probabilidad de encontrar moléculas con cualquier valor del módulo (entre 0 e  $\infty$ ) tiene que ser siempre la unidad:

$$\frac{N_v(0 \leq v \leq \infty)}{N} = \int_0^{\infty} dp(v) = \int_0^{\infty} G(v)dv = 1$$



**Figura 2.10.-** Funciones  $G(v)$  de  $H_2$ ,  $N_2$  y  $Kr$  a 400 K

**Ejercicio 2.2.-** Calcular la densidad de probabilidad para la velocidad de una muestra de moléculas de  $O_2$  a 300 K en el intervalo  $0 < v < 1000 \text{ m s}^{-1}$ . Representar la función de distribución resultante

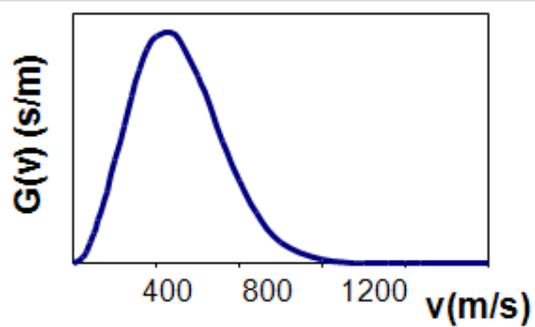
**Solución.-** La fracción de moléculas con módulo de velocidad entre  $v$  y  $v + dv$  :

$$\frac{dN_v}{N} = G(v)dv \text{ con } G(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} .$$

Con los datos:  $M = 32 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$  ;  $T = 300 \text{ K}$  ;  $R = 8,3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  se tiene:

$$\left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} = \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} = 2,9175 \times 10^{-9} \text{ m}^{-3} \text{ s}^3 ; \left( \frac{m}{2kT} \right) = \left( \frac{M}{2RT} \right) = 6,4145 \times 10^{-6} \text{ m}^{-2} \text{ s}^2$$

y  $G(v) = 3,6663 \times 10^{-8} v^2 e^{-6,4145 \times 10^{-6} v^2}$   
 con la representación adjunta.



A modo de resumen, se ha de destacar que las funciones de distribución de la velocidad que se han deducido (conocidas en general como *distribuciones de velocidades de Maxwell-Boltzmann*) descansan en dos hipótesis básicas. La primera es el tratamiento clásico de la traslación, que ya se vio con anterioridad que es válido para la mayoría de sustancias a casi cualquier temperatura por encima del cero absoluto. La segunda es que nuestro sistema debe de encontrarse en equilibrio, ya que se ha partido de la probabilidad de ocupación de los distintos microestados del sistema, *en equilibrio*. Por otra parte, en la deducción que se ha realizado no se ha hecho ninguna suposición respecto al sistema bajo estudio y por lo tanto las funciones de distribución servirán para explicar el movimiento traslacional de las moléculas de un gas sea éste ideal o real, e incluso serán válidas para los líquidos. Sin embargo, el tratamiento efectuado no es aplicable al caso de los sólidos. En éstos, el movimiento de los átomos o moléculas que lo forman no es libre, sino que están confinados, vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio. Este movimiento de vibración no puede ser descrito clásicamente, tal y como ya se discutió en temas anteriores.

### 2.2.2.- Velocidades características

Una vez conocidas las funciones de distribución es posible conocer cuántas moléculas de nuestra muestra macroscópica de gas cumplen unos determinados requisitos. Por ejemplo, la respuesta a la pregunta de cuál es la fracción de moléculas con la componente  $v_y$  de la velocidad comprendida entre dos valores determinados (a y b) sería:

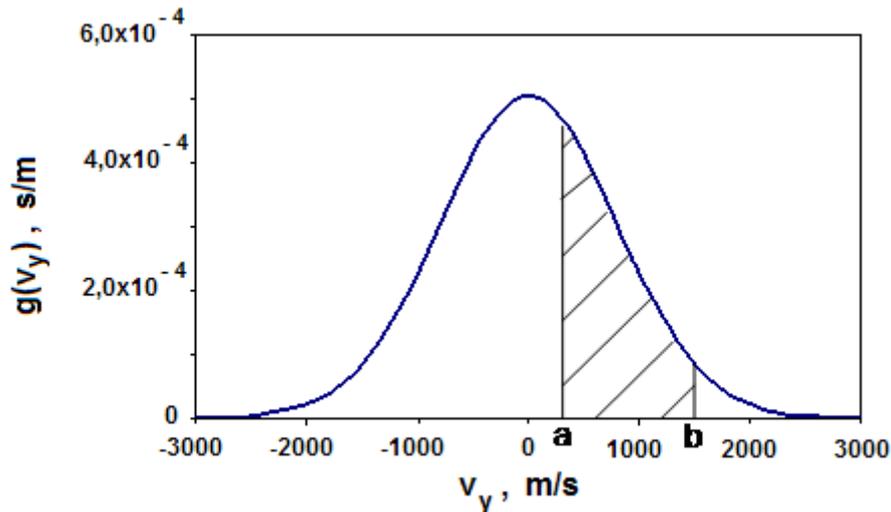
$$\frac{N_{v_y} (a \leq v_y \leq b)}{N} = \int_a^b dp(v_y) = \int_a^b g(v_y) dv_y = \int_a^b \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y$$

Gráficamente esta integral corresponde al cálculo del área encerrada entre la función  $g(v_y)$  y el eje  $v_y$  entre  $v_y=a$  y  $v_y=b$ , el área rayada ilustrada en la Figura 2.11.

Si lo deseado es saber cuál es la fracción de moléculas que presentan un módulo de velocidad comprendido entre dos valores determinados (a y b) se obtendrá resolviendo la integral:



$$\frac{N_v(a \leq v \leq b)}{N} = \int_a^b dp(v) = \int_a^b G(v)dv = \int_a^b 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$



**Figura 2.11.-** Fracción de moléculas con  $v_y$  comprendida entre  $a$  y  $b$

También es posible caracterizar la muestra de gas por algunos valores característicos de la velocidad. Así, ya sabemos que el valor medio de las componentes  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de la velocidad es cero (ya que existe la misma probabilidad de que las moléculas recorran el eje en un sentido que en otro), sin embargo, la velocidad media (entendida como módulo) no es cero. Esta velocidad media, como cualquier valor medio, se puede obtener a partir de la función de distribución:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v dp(v) = \int_0^{\infty} v G(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi v^3 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \end{aligned}$$

Esta integral puede resolverse con ayuda de tablas de integrales. En general, cuando la variable aparece con exponente impar antes de la exponencial:

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

y utilizando esta relación:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2 \left( \frac{m}{2kT} \right)^2} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Por lo tanto, la velocidad media de una muestra de gas es tanto mayor cuanto mayor es la temperatura y cuanto menor sea la masa de las moléculas. Para hacernos una idea, la velocidad media a 298 K del helio es de 1256 m/s, la del nitrógeno 475 m/s y la del dióxido de carbono 379 m/s.

También es posible caracterizar la velocidad de la muestra a través de la velocidad cuadrática media  $\langle v^2 \rangle$ , la cual se obtiene siguiendo la misma técnica que para obtener cualquier propiedad promedio dependiente del módulo:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 dp(v) = \int_0^{\infty} v^2 G(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi v^4 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Para resolver esta integral, en la que la variable aparece con un exponente par antes de la exponencial, se debe emplear la relación:

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{2n! \pi^{1/2}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$$

con lo que la velocidad cuadrática media resulta valer:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{4! \pi^{1/2}}{2^5 2! \left( \frac{m}{2kT} \right)^{5/2}} = \left( \frac{3kT}{m} \right)$$

y la raíz de la velocidad cuadrática media (o velocidad 'root-mean square',  $v_{rms}$ ) es:

$$v_{rms} = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

Además de las velocidades medias se puede usar la velocidad (módulo) más probable para caracterizar la muestra de moléculas bajo estudio. La velocidad más probable es aquel valor del módulo para el que la probabilidad se hace máxima o, lo que es equivalente, se hace máxima la función de distribución  $G(v)$ . Matemáticamente esto significa encontrar el valor de  $v$  que hace nula la primera derivada de  $G(v)$  respecto de  $v$  y negativa la segunda derivada. Si se toma la primera derivada:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(v)}{\partial v} &= \frac{\partial}{\partial v} \left[ 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[ 2ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} - \frac{mv^3}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} ve^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left[ 2 - \frac{mv^2}{kT} \right] \end{aligned}$$

hay tres valores distintos de  $v$  tales que  $\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 0$ . Estos valores son  $v=0$ ;  $v=\infty$  y  $v = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$ . El único que es un verdadero máximo es el tercero, lo que se puede comprobar gráficamente (sobre la representación de  $G(v)$  frente a  $v$ ) o calculando la derivada segunda. Así pues, el valor más probable de la velocidad ( $v_p$ ) resulta ser:

$$v_p = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Las tres velocidades: velocidad media, la raíz de la velocidad cuadrática media y la velocidad más probable mantienen una relación constante para cualquier tipo de gas y temperatura:

$$v_p : \langle v \rangle : v_{rms} \equiv \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} \equiv 1 : 1,128 : 1,225$$

Por ejemplo, para el oxígeno molecular a 298 K la velocidad más probable es de 394 m/s, la velocidad media es de 444 m/s y la raíz de la cuadrática media 482 m/s. Siempre aparecen en este orden, tal y como se indica esquemáticamente en la Figura 2.12.

### 2.2.3.- Distribución de Energías

A veces puede ser más interesante caracterizar la muestra de gas en lugar de por la distribución de velocidades por la distribución de energía cinéticas de traslación ( $\varepsilon_{tras}$ ). Esta distribución, que puede ser obtenida de forma inmediata a partir de las que conocemos, resulta ser útil cuando lo que interesa saber es la energía cinética de traslación que tienen las moléculas de la muestra de gas y que pueden poner en juego en el caso de una colisión. Como se verá, un requisito típico para considerar que una colisión entre moléculas puede dar lugar a reacción es que tenga lugar con una energía mínima umbral ( $\varepsilon_0$ ). Si se conoce la función de distribución de energía cinéticas de traslación,  $G(\varepsilon_{tras})$ , se podrá calcular rápidamente cuál es la fracción de moléculas que cumple esa condición:

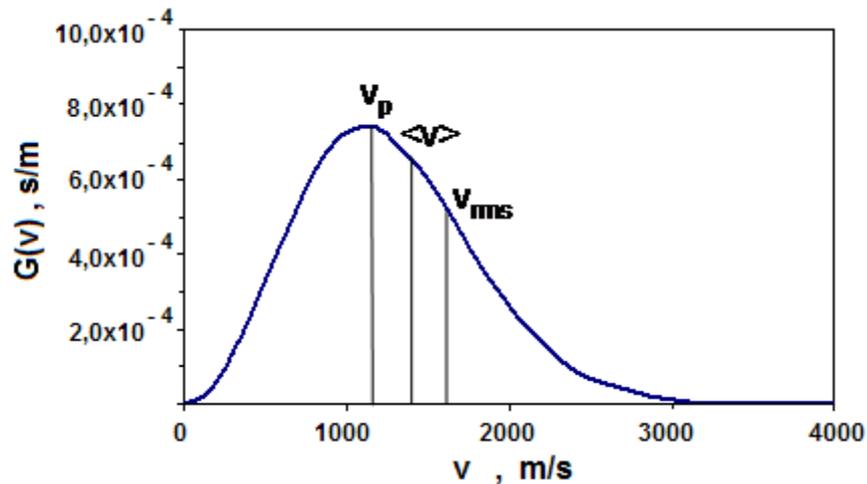


Figura 2.12.- Función de distribución de velocidades del He a 300K con las velocidades características.

$$\frac{N_{\varepsilon}(\varepsilon_{tras} \geq \varepsilon_0)}{N} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} dp(\varepsilon_{tras}) = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} G(\varepsilon_{tras}) d\varepsilon_{tras}$$

Para obtener esta función de distribución sólo se necesita realizar un cambio de variable sobre la función de distribución del módulo de velocidades, recordando la relación entre el módulo de la velocidad y la energía cinética de traslación:

$$\varepsilon_{tras} = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow v = \left( \frac{2\varepsilon_{tras}}{m} \right)^{1/2} \Rightarrow dv = \left( \frac{1}{2m\varepsilon_{tras}} \right)^{1/2} d\varepsilon_{tras}$$

Teniendo en cuenta que la probabilidad de encontrar moléculas con módulo de la velocidad entre  $v$  y  $v+dv$  se escribe:

$$\frac{dN_v}{N} = G(v)dv = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

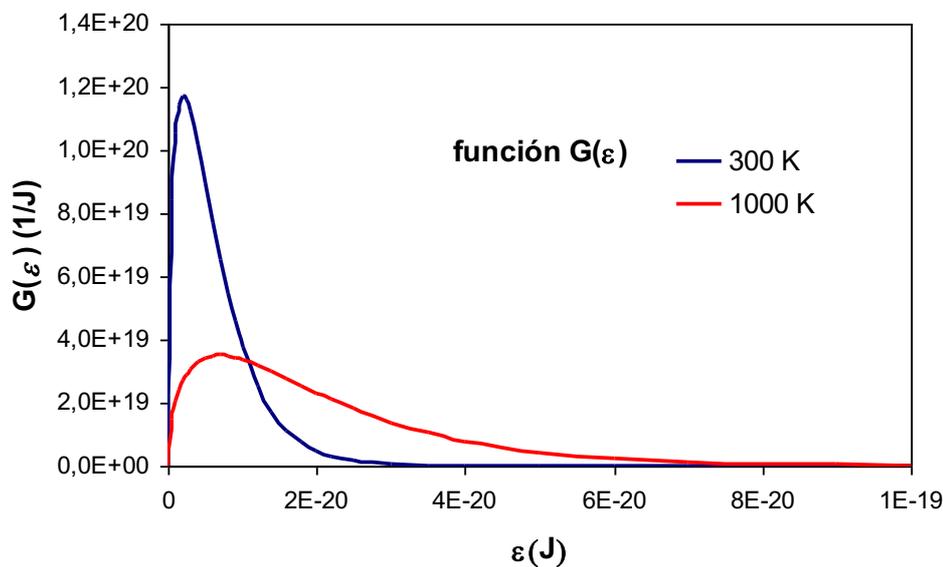
Haciendo el cambio de variable:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\varepsilon}}{N} &= G(\varepsilon_{tras})d\varepsilon_{tras} = 4\pi \left( \frac{2\varepsilon_{tras}}{m} \right) \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}} \left( \frac{1}{2m\varepsilon_{tras}} \right)^{1/2} d\varepsilon_{tras} = \\ &= 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon_{tras}^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}} d\varepsilon_{tras} \end{aligned}$$

con lo que la función de distribución buscada es:

$$G(\varepsilon_{tras}) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon_{tras}^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}} \quad (2.12)$$

Una propiedad interesante de esta función es que no depende de la masa de las moléculas que forman el gas y por lo tanto la misma función vale para cualquier gas. La fracción de moléculas con energías cinéticas comprendidas en un determinado intervalo es la misma para dos gases que se encuentren a la misma temperatura. La Figura 2.13 muestra una representación de esta función a dos temperaturas distintas. La función recuerda a la  $G(v)$  excepto en que presenta una asíntota vertical en el origen en lugar de horizontal como ocurría para  $G(v)$ . Por lo demás la función presenta un máximo y decae hasta anularse sólo para valores infinitos. Por supuesto la función se ensancha y su máximo se desplaza a valores mayores cuando aumenta la temperatura, con lo que la fracción de moléculas que alcanzan un determinado umbral energético aumenta con la temperatura (esto explica, como se verá más adelante, que la velocidad de una reacción elemental aumente con la temperatura).



**Figura 2.13.-** Función distribución de la energía cinética de traslación para átomos de He a dos temperaturas

**Ejercicio 2.3.-** Obtener la energía de traslación molecular media a partir de la distribución de Maxwell expresada como distribución de energías.

**Solución.-**

$$\frac{dN_{\varepsilon}}{N} = G(\varepsilon)d\varepsilon ; G(\varepsilon) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon_{tras}^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}} d\varepsilon_{tras} ;$$

$$\langle \varepsilon_{tras} \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon_{tras} G(\varepsilon_{tras}) d\varepsilon_{tras} = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon_{tras}^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{tras}}{kT}} d\varepsilon_{tras} \quad (a)$$

Llamando  $(\varepsilon_{tras})^{1/2} = x$ , se tiene  $\varepsilon_{tras} = x^2$  y  $d\varepsilon_{tras} = 2x dx$  que sustituido en (a)

$$\langle \varepsilon_{tras} \rangle = \frac{2\pi}{(\pi kT)^2} \int_0^\infty x^3 e^{-\frac{x^2}{kT}} 2x dx = \frac{4\pi}{(\pi kT)^2} \int_0^\infty x^4 e^{-\frac{x^2}{kT}} dx = \frac{4\pi}{(\pi kT)^2} \frac{4! \pi^{\frac{1}{2}}}{2^5 2! \left(\frac{1}{kT}\right)^{\frac{5}{2}}} = \frac{3}{2} kT$$

pues en la integral  $n=2$  y  $a=(1/kT)$

**Ejercicio 2.4.-** Determinar la proporción entre (a) las velocidades medias y (b) las energías cinéticas traslacionales medias de las moléculas de  $H_2$  y los átomos de Hg a  $20^\circ C$

**Solución.-**

$$a) \langle v \rangle = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad ; \quad \frac{\langle v \rangle_{H_2}}{\langle v \rangle_{Hg}} = \left( \frac{M(Hg)}{M(H_2)} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{200,6}{2,016} \right)^{\frac{1}{2}} = 9,975$$

**Independiente de T**

$$b) \langle \varepsilon_{tras} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3kT}{m} = \frac{3kT}{2} \quad \text{con lo que} \quad \frac{\langle \varepsilon_{tras} \rangle_{H_2}}{\langle \varepsilon_{tras} \rangle_{Hg}} = 1$$

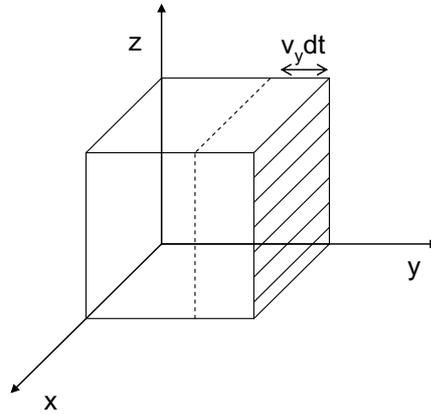
también **independiente de T**

### 2.2.4.-Colisiones con la pared

Para calcular el número de colisiones que se producen entre las moléculas de un gas y las paredes del recipiente que lo contiene, considérese un recipiente cúbico como el de la Figura 2.14, de volumen  $V$  y cuyas paredes tienen área  $A$ . Este recipiente contiene  $N$  moléculas de un mismo tipo a una temperatura  $T$ . Para el cálculo se va a considerar una de las caras, la que aparece rayada en la figura, aunque, obviamente, todas son equivalentes.

Considérense las colisiones que pueden producirse en un cierto tiempo  $dt$ . Como la cara considerada es perpendicular al eje  $y$ , el hecho de que una molécula golpee o no sobre esa cara dependerá de la componente  $v_y$  de la velocidad de dicha molécula. Lo primero que debe hacerse es fijarse en aquellas moléculas que presentan un determinado valor de la componente, entre  $v_y$  y  $v_y + dv_y$ . ¿Cuántas moléculas se tiene con esta velocidad?:

$$\frac{dN_{v_y}}{N} = g(v_y) dv_y$$



**Figura 2.14.-** Representación del modelo de recipiente escogido para el cálculo de colisiones con las paredes.

¿Cuántas pueden colisionar con la pared considerada en un intervalo  $dt$ ? Pues aquellas que estén viajando hacia la pared (es decir,  $v_y \geq 0$ ) y se encuentren a una distancia lo suficientemente pequeña ( $d \leq v_y dt$ ). Se han de considerar pues sólo aquellas moléculas que se encuentran dentro del volumen  $V' = A \cdot v_y dt$  comprendido entre la pared considerada y el plano punteado de la figura anterior. De todas las posibles moléculas, la fracción que se encuentra en ese volumen es justamente  $V'/V$ . Así pues, en un intervalo de tiempo  $dt$  las moléculas con componente  $v_y$  comprendida entre  $v_y$  y  $v_y + dv_y$  que colisionan con la pared considerada serán:

$$dN_{P,v_y} = \frac{V'}{V} dN_{v_y} = \frac{A v_y dt}{V} N g(v_y) dv_y \quad (\text{si } v_y \geq 0)$$

Para obtener el número total de moléculas que golpean la pared en un intervalo  $dt$  se han de sumar las contribuciones de todos los posibles valores de la componente  $v_y$  de la velocidad, lo que se consigue integrando para todos los valores de esta componente, en este caso entre 0 y  $+\infty$  (ya que las moléculas con componente negativa no golpean la pared en el  $dt$  considerado):

$$\begin{aligned} dN_P &= \int_0^{\infty} dN_{P,v_y}(v_y) = \int_0^{\infty} \frac{A v_y dt}{V} N g(v_y) dv_y = \frac{NA dt}{V} \int_0^{\infty} v_y \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mv_y^2}{2kT} \right) dv_y = \\ &= \frac{NA dt}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_y \exp\left( -\frac{mv_y^2}{2kT} \right) dv_y = \frac{NA dt}{V} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} = \frac{NA dt}{V} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

El número de moléculas que colisionan con una pared depende del tamaño de la pared ( $A$ ) y del tiempo considerado ( $dt$ ). Una magnitud más útil es la frecuencia de colisión por unidad de área ( $Z_P$ ) que se calcula como:

$$Z_P = \frac{1}{A} \frac{dN_P}{dt} = \frac{1}{4} \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{N}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N}{V} \quad (2.13)$$

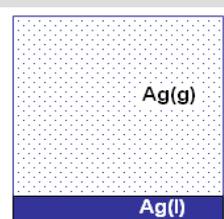
La frecuencia de colisión depende pues de la densidad del gas ( $N/V$ ) y de su velocidad media ( $\langle v \rangle$ ). Cuanto mayores sean estas magnitudes, mayor será la frecuencia de colisión con las paredes. Teniendo en cuenta que para un gas ideal  $(N/V)=(p/kT)$ , la relación anterior se puede escribir también como:

$$Z_P = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (2.14)$$

Una idea del valor de esta magnitud la puede dar el cálculo del número de colisiones por unidad de tiempo y unidad de área para un gas como el oxígeno molecular en condiciones estándar (298 K y  $10^5$  Pa), con un resultado de  $2,7 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , es decir, ¡se producen alrededor de un mol de colisiones por segundo sobre cada centímetro cuadrado!

**Ejercicio 2.5.-** La presión de vapor de la plata a 2000 °C es de 170 torr. Calcular los gramos de plata que colisionan por unidad de área ( $\text{cm}^2$ ) y de tiempo (s) en las paredes de un recipiente que contiene plata en equilibrio con su vapor a 2000 °C.

**Solución.** - Número de partículas que colisionan por  $\text{m}^2$  y por s:  $Z_P = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle$ , donde



$$\frac{N}{V} = \frac{nN_A}{RT} = \frac{p}{kT} \quad \text{con lo que} \quad Z_P = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \frac{pN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

Ya que  $R = 8,31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $T = 2273,15 \text{ K}$ ,  $N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,

$$p = 170 \text{ Torr} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 22664,8 \text{ Pa} \quad \text{resulta para} \quad Z_P = 1,2060 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}, \quad \text{que}$$

teniendo en cuenta que  $M_{\text{Ag}} = 107,868 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$  da  $m(\text{Ag}) = Z_P \frac{1}{N_{\text{Av}}} M = 2,16 \text{ g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

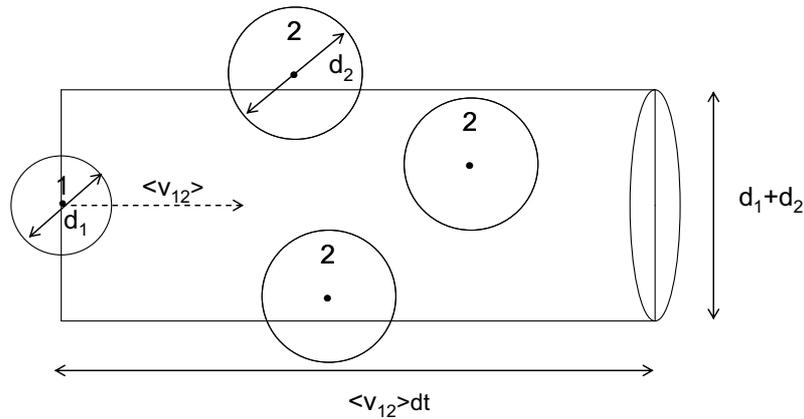
### 2.2.5.-Colisiones Intermoleculares y Recorrido Libre Medio

Para considerar las colisiones intermoleculares se van a tratar las moléculas del gas como esferas rígidas caracterizadas por un cierto diámetro ( $d$ ). El caso de estudio es el de una mezcla de dos gases, ocupando un volumen  $V$  a la temperatura  $T$ , formada por  $N_1$  moléculas de tipo 1, con masa  $m_1$  y diámetro  $d_1$  y  $N_2$  moléculas de tipo 2, con masa  $m_2$  y diámetro  $d_2$ . Además, se va a simplificar el tratamiento suponiendo que todas las moléculas se mueven con módulo de la velocidad igual a la velocidad media, las de tipo 1  $\langle v_1 \rangle$  y las de tipo 2  $\langle v_2 \rangle$ . Se trata de un modelo simplificado para la mezcla de dos reactivos gaseosos.

Calculemos primero las colisiones de una molécula de tipo 1 con las de tipo 2. Para ello, en lugar de tratar el movimiento simultáneo de los dos tipos de partículas, consideremos a la de tipo 2 en reposo, mientras que la de tipo 1 se moverá con una velocidad igual a la velocidad



relativa media  $\langle v_{12} \rangle$ . Esta estrategia permite describir nuestro problema tal y como aparece representado en la Figura 2.15. En un tiempo  $dt$  la partícula 1 recorrerá una distancia  $\langle v_{12} \rangle dt$



**Figura 2.15.-** Volumen barrido por una molécula de tipo 1 en su desplazamiento libre en un recipiente que contiene una mezcla

y chocará con todas aquellas moléculas de tipo 2 que se encuentren a una distancia menor de la suma de los radios en cualquier momento de la trayectoria descrita por la 1. Es decir, la molécula tipo 1 puede colisionar con cualquier molécula de tipo 2 cuyo centro se encuentre en el interior de un cilindro de altura igual a  $\langle v_{12} \rangle dt$  y base con área igual a  $\pi \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2$ . El número de moléculas de tipo 2 que cumplen esta condición es:

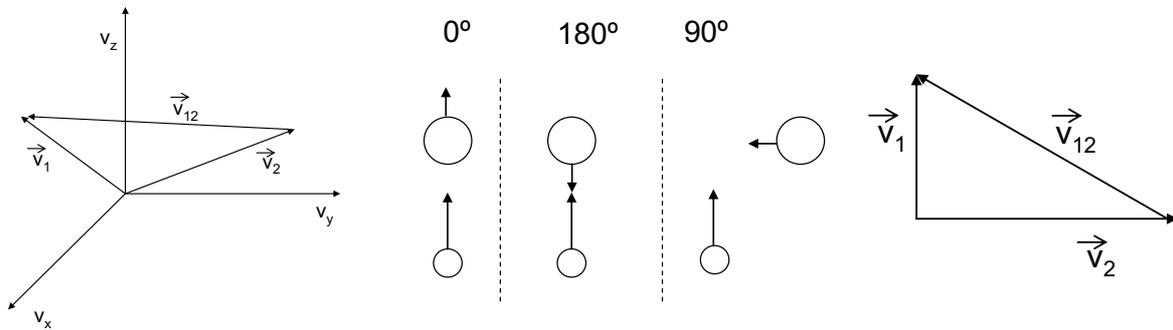
$$V_{cil} \frac{N_2}{V} = \pi \left( \frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \langle v_{12} \rangle dt \frac{N_2}{V} = \pi d_{12}^2 \langle v_{12} \rangle dt \frac{N_2}{V} \quad (2.15)$$

donde se ha introducido el concepto de diámetro de colisión ( $d_{12}$ ) como suma de los radios de las moléculas implicadas, consideradas como esferas rígidas. En algunos contextos al área de la base del cilindro  $\pi d_{12}^2$  se le denomina sección de colisión y se representa por el símbolo  $\sigma_{12}$ . Con este resultado se puede ya calcular el número de colisiones que sufre una partícula de tipo 1 con las de tipo 2 por unidad de tiempo, o frecuencia de colisión  $z_{12}$  como:

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \langle v_{12} \rangle \frac{N_2}{V} = \sigma_{12} \langle v_{12} \rangle \frac{N_2}{V} \quad (2.16)$$

Queda por encontrar el valor de la velocidad relativa media. Esta velocidad dependerá de dos factores, el módulo de las velocidades con que colisionan las moléculas de tipo 1 y 2 y su orientación. Respecto al módulo, se ha supuesto que las moléculas se mueven todas con velocidades igual a la velocidad media. Respecto a la orientación, la colisión puede producirse con cualquier ángulo entre los vectores velocidad entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$ . Si nuestras moléculas son esféricas, no hay en principio ninguna orientación privilegiada y todas las situaciones son

igualmente probables. En esas circunstancias el ángulo promedio entre los vectores velocidad en la colisión será de  $90^\circ$ . O, dicho de otra forma, la colisión promedio 1-2 tiene lugar entre



**Figura 2.16.-** Cálculo de la velocidad relativa media entre dos moléculas. De izquierda a derecha: definición del vector velocidad relativa, posible orientación entre los vectores velocidad y cálculo del módulo en la situación promedio

moléculas con velocidades con módulos  $\langle v_1 \rangle$  y  $\langle v_2 \rangle$  y formando un ángulo recto. En ese caso, la velocidad relativa media se puede obtener muy fácilmente:

$$\langle v_{12} \rangle^2 = \langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2$$

$$\langle v_{12} \rangle^2 = \frac{8kT}{\pi m_1} + \frac{8kT}{\pi m_2} = \frac{8kT}{\pi} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) = \frac{8kT}{\pi \mu}$$

Es decir, que la velocidad relativa media es la velocidad media de moléculas con masa igual a la masa reducida ( $\mu$ ). Sustituyendo esta expresión de la velocidad en la de la frecuencia de colisión, queda:

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{N_2}{V} \quad (2.17)$$

Si se quiere conocer la frecuencia total de colisiones de tipo 1-2, sólo se tendrá que multiplicar la frecuencia de colisiones de una molécula de tipo 1 por el número de moléculas que se tiene, es decir,  $N_1 z_{12}$ . Esta magnitud suele tomar valores muy grandes, por lo que es más habitual expresar la frecuencia total de colisión por unidad de volumen ( $Z_{12}$ ):

$$Z_{12} = \frac{N_1 z_{12}}{V} = \pi d_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{N_2}{V} \frac{N_1}{V} = \sigma_{12} \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} \frac{N_2}{V} \frac{N_1}{V} \quad (2.18)$$

Nótese que, en general, para una mezcla cualquiera  $z_{12} \neq z_{21}$  pero  $Z_{12} = Z_{21}$ .

Si se quieren calcular las colisiones de tipo 1-1, es decir, entre moléculas del mismo tipo, las expresiones correspondientes se pueden deducir a partir de las anteriores. Así, para la frecuencia de colisión de una molécula se podría escribir:

$$z_{11} = \pi d_{11}^2 \langle v_{11} \rangle \frac{N_1}{V}$$

donde, de acuerdo con las definiciones  $d_{11} = (d_1 + d_1) / 2 = d_1$  y la velocidad relativa media sería:

$$\langle v_{11} \rangle^2 = \langle v_1 \rangle^2 + \langle v_1 \rangle^2 = 2 \frac{8kT}{\pi m_1}$$

que sustituida en la expresión anterior da finalmente:

$$z_{11} = \sqrt{2} \pi d_1^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \frac{N_1}{V} \quad (2.19)$$

El número total de colisiones de tipo 1-1 por unidad de tiempo y de volumen se puede obtener multiplicando la frecuencia  $z_{11}$  por el número de moléculas de tipo 1 y dividiendo por el volumen. Sin embargo, de esta forma se contarían dos veces cada colisión entre moléculas del mismo tipo (la a con la b y la b con la a) por lo que es necesario dividir entre dos:

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \frac{N_1}{V} z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d_1^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} \left( \frac{N_1}{V} \right)^2 \quad (2.20)$$

Como puede observarse en esta fórmula y en la de  $Z_{12}$ , la frecuencia total de colisión por unidad de volumen depende del producto de las concentraciones de las moléculas implicadas en la colisión. Este es el origen microscópico de que en las leyes de velocidad de una etapa elemental aparezca el producto de las concentraciones de las especies reactivas.

Se puede adquirir una idea de la magnitud de estas variables realizando los cálculos de frecuencia de colisión de una molécula y frecuencia total por unidad de volumen para el caso del oxígeno molecular ( $d=2,4 \text{ \AA}$ ) a 298 K y  $10^5 \text{ Pa}$  de presión, obteniéndose  $z_{11}=2.8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  y  $Z_{11}=3,4 \times 10^{34} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ . Es decir, cada molécula en condiciones estándar, sufre del orden de mil millones de colisiones por segundo, mientras que en cada centímetro cúbico de gas se podrían contar del orden de diez mil moles de colisiones por segundo.

Hay que tener en cuenta, a la hora de emplear estas expresiones, algunas de las limitaciones más notables. Ya se ha mencionado que nuestras moléculas se han considerado como esferas rígidas, las cuales no presentan interacciones específicas entre ellas. La presencia de interacciones podría favorecer las colisiones en determinadas orientaciones.

Además, se han tratado todas las moléculas como si tuvieran la misma velocidad (igual a la velocidad media). Por último, sólo se han considerado colisiones binarias, lo cual puede ser una buena aproximación en gases diluidos, pero hay que recordar que tanto en líquidos como en gases concentrados las colisiones ternarias pueden cobrar importancia.

**Ejercicio 2.6.-** La temperatura media de la superficie de Marte es 220 K y la presión 4,7 torr. La atmósfera marciana está compuesta principalmente por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, con pequeñas cantidades de Ar, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y Ne. Considerando sólo los dos componentes principales, se puede aproximar la composición de la atmósfera marciana como  $x(\text{CO}_2) \approx 0,97$  y  $x(\text{N}_2) \approx 0,03$ . Los diámetros de colisión son 4,6 Å para el CO<sub>2</sub> y 3,7 Å para el N<sub>2</sub>. Para la atmósfera de la superficie marciana, calcular:

- La frecuencia de colisión de una determinada molécula de CO<sub>2</sub> con otras moléculas de CO<sub>2</sub>
- La frecuencia de colisión de una determinada molécula de N<sub>2</sub> con moléculas de CO<sub>2</sub>
- el número de colisiones por segundo de una determinada molécula de N<sub>2</sub>
- el número de colisiones CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> por segundo en 1,0 cm<sup>3</sup>
- el número total de colisiones por segundo en 1 cm<sup>3</sup>.

**Solución. -**

$$\text{a) } z_{11} = \sqrt{2}\pi d_1^2 \left( \frac{8RT}{\pi M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_1}{V} \quad \text{donde : } M_{\text{CO}_2} = 44,00 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1},$$

$R = 8,31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\frac{N_1}{V} = \frac{p_1 N_A}{RT} = \frac{x_1 p N_A}{RT}$ ,  $p = 626,6 \text{ Pa}$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,97$ ,  $T = 220 \text{ K}$  con lo que

$$z_{11} = \sqrt{2}\pi (4,6 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \left( \frac{8RT}{\pi M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{0,97 \times 626,6 \text{ Pa} \times N_A}{RT} = 6,12 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{b) } z_{21} = \pi d_{12}^2 \left( \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p_2 N_A}{RT} = 5,65 \times 10^7 \text{ s}^{-1}, \text{ habida cuenta que:}$$

$d_{\text{CO}_2} = 4,6 \text{ Å}$ ,  $d_{\text{N}_2} = 3,7 \text{ Å}$  de donde  $d_{12} = \frac{1}{2}(4,6 + 3,7) = 4,15 \text{ Å}$ , que

$M_{\text{CO}_2} = 44,00 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{N}_2} = 28,00 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,97$ ,  $R = 8,31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\text{y } \frac{N_2}{V} = \frac{p_2 N_A}{RT} = \frac{x_2 p N_A}{RT}$$

$$\text{c) } z_{11} + z_{12} = \sqrt{2}\pi d_2^2 \left( \frac{8RT}{\pi M_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{p_2 N_A}{RT} = 1,54 \times 10^6 + 5,65 \times 10^7 = 5,80 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

d)

$$Z_{12} = \frac{N_1}{V} z_{12} = \frac{N_2}{V} z_{21} = \frac{P_2 N_A}{RT} z_{21} = \frac{0,03 \times 626,6 \times 6,022 \times 10^{23}}{8,31451 \times 220} \times 5,65 \times 10^7 = 3,51 \times 10^{29} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

e)

$$Z_{11} + Z_{12} + Z_{22} = \left\{ \begin{array}{l} Z_{11} = \frac{1}{2} \frac{p_1 N_A}{RT} z_{11} = 6,12 \times 10^{24} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ Z_{12} = \frac{p_2 N_A}{RT} z_{12} = 3,51 \times 10^{23} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ Z_{22} = \frac{1}{2} \frac{p_2 N_A}{RT} z_{22} = 4,78 \times 10^{21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{array} \right\} = 6,48 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Un concepto relacionado con la frecuencia de colisión y que resulta muy útil a la hora de entender el comportamiento de los gases es el de recorrido libre medio: la distancia que en término medio recorre una molécula entre dos colisiones sucesivas. Esta magnitud, normalmente designada mediante la letra  $\lambda$ , se puede calcular como el cociente entre el espacio recorrido en un intervalo de tiempo y el número de colisiones que ha efectuado o, lo que es lo mismo, el cociente entre la velocidad (espacio por unidad de tiempo) y la frecuencia de colisión (colisiones por unidad de tiempo). Así, para un gas puro:

$$\lambda_1 = \frac{\langle v_1 \rangle}{z_{11}} = \frac{\left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}}{\sqrt{2} \pi d_1^2 \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{N_1}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_1^2} \frac{V}{N_1} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_1^2} \frac{kT}{p} \quad (2.21)$$

expresión en la que se ha tenido en cuenta que para un gas ideal  $(N/V)=(p/kT)$ .

Para nuestro ejemplo, el oxígeno molecular a 298 K y  $10^5$  Pa, el recorrido libre medio resulta ser  $\lambda = 1,6 \times 10^{-7} \text{ m} = 1600 \text{ \AA}$ , un valor mucho mayor que el tamaño molecular, pero mucho más pequeño que el tamaño del recipiente que puede encerrar a una muestra macroscópica del gas. Este valor indica que antes de poder recorrer la distancia entre dos paredes del recipiente (del orden de varios centímetros) nuestra molécula efectuará un gran número de colisiones con otras moléculas, Es decir, las colisiones intermoleculares (en estas condiciones) son mucho más frecuentes que las colisiones con las paredes del recipiente. Por otra parte, si tenemos el gas en condiciones de alto vacío ( $p \approx 10^{-9} \text{ atm}$ ) el recorrido libre medio resulta ser del orden de  $\lambda=160 \text{ m}$ . Es decir, en condiciones de alto vacío la molécula recorre del orden de 160 metros entre una colisión con otra molécula y la siguiente. Dicho de otra manera, colisionará con más frecuencia con las paredes que con el resto de moléculas.

Si nuestro gas resulta ser una mezcla de dos tipos de moléculas se tendrá un recorrido libre medio distinto para cada una de ellas:

$$\lambda_1 = \frac{\langle v_1 \rangle}{z_{11} + z_{12}}$$

$$\lambda_2 = \frac{\langle v_2 \rangle}{z_{21} + z_{22}}$$

**Ejercicio 2.7.-** Para el  $N_2(g)$  con un diámetro de colisión de  $3,7 \text{ \AA}$ , calcular el recorrido libre medio a  $300 \text{ K}$  y: a)  $1,00 \text{ bar}$ ; b)  $1,00 \text{ torr}$ ; c)  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ torr}$  (presión típica de “vacío”).

**Solución.-** 
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2} \left( \frac{RT}{pN_A} \right)$$

a)  $1,00 \text{ bar} = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\lambda = 6,81 \times 10^{-8} \text{ m}$ , con  $\lambda \ll$  longitud recipiente y  $\lambda \gg$  tamaño de la molécula

b)  $1,00 \text{ torr} = 133,32 \text{ Pa}$ ,  $\lambda = 5,11 \times 10^{-5} \text{ m}$

c)  $1,00 \times 10^{-6} \text{ torr} = 133,32 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ,  $\lambda = 51,1 \text{ m}$ , más choques con el recipiente que entre las moléculas.

### 2.2.6.- Colisiones y Reactividad Química

La Teoría de Colisiones, desarrollada hacia 1920, parte de los siguientes supuestos para encontrar una expresión para la constante de velocidad:

- i) las moléculas se tratan como esferas rígidas, caracterizadas por un diámetro  $d$ .
- ii) para que se produzca reacción entre B y C debe producirse una colisión entre ambas moléculas.
- iii) durante la reacción se mantiene en todo momento la distribución de velocidades molecular de Maxwell-Boltzmann (que corresponde a una situación de equilibrio).

A partir de la Teoría Cinética de Gases, ecuación (2.18), el número de colisiones B-C por unidad de tiempo y volumen es:

$$Z_{BC} = \sigma \langle v_{BC} \rangle \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V} = \sigma \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V}$$

donde  $\sigma$  es la **sección de colisión**  $\sigma = \pi d_{BC}^2$ ,  $d_{BC} = (d_B + d_C) / 2$ ,  $v_{BC}$  la velocidad relativa entre la molécula de tipo B y la de tipo C y  $N_i$  el número de moléculas de tipo i.

Si cada colisión produjera una transformación de B y C en productos (si todas las colisiones fuesen eficaces) entonces el número de moléculas de C que desaparecerían por unidad de tiempo y volumen sería igual a  $Z_{BC}$

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt} = Z_{BC} = \sigma \langle v_{BC} \rangle \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V}$$

que expresado en moles ( $n_i$ ) o en concentraciones molares queda:

$$-\frac{N_A}{V} \frac{dn_C}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A^2 \frac{n_B}{V} \frac{n_C}{V}$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A [B][C]$$

La última expresión explica la dependencia de la ley de velocidades con el producto de las concentraciones de B y C. Comparando con la ley experimental (ecuación (2.1)) se tendrá, además, una expresión para la constante de velocidad:

$$k_r = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A = \sigma \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} N_A \quad (2.22)$$

Esta ecuación implica, erróneamente, una dependencia de la constante de velocidad con la temperatura como  $T^{1/2}$  y conduce a sobreestimaciones muy severas de las velocidades de reacción. Por ejemplo, para la reacción entre  $H_2$  y  $I_2$  para dar HI, la densidad de frecuencia de colisiones en condiciones estándar es de aproximadamente  $10^{35} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ , lo que conduce a una velocidad del orden de  $10^8 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ , es decir que reaccionarían 100 millones de moles por litro y segundo !!!

Parece pues evidente que sólo una pequeña fracción de colisiones da lugar a reacción. Por ello se ha de añadir un supuesto adicional a nuestra Teoría de Colisiones:

**iv) Sólo aquellas colisiones con energía cinética suficiente dan lugar a reacción.**

Este requerimiento energético puede incorporarse de una manera sencilla a través del concepto de sección eficaz. La sección de colisión, constante para dos moléculas dadas, da cuenta de todas las colisiones que pueden producirse entre ellas. La idea es sustituir esta sección de colisión  $\sigma$  por una sección eficaz  $\sigma(\varepsilon)$  que dé cuenta sólo de las colisiones eficaces, de manera que si la colisión se produce con una energía  $\varepsilon$  menor que la mínima necesaria ( $\varepsilon_0$  o energía umbral) entonces a efectos de reacción las moléculas no se ven y la sección eficaz sería nula. De esta manera se contarían sólo las colisiones capaces de dar lugar a reacción. Se puede así calcular una constante de velocidad para cada valor de la energía de colisión:

$$k_r(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon) N_A \langle v_{BC} \rangle$$

(Para una determinada energía de colisión  $\langle v_{BC} \rangle$  indica el promedio de la velocidad relativa sobre todas las posibles orientaciones durante la colisión). La constante de velocidad

experimental, como toda propiedad macroscópica, corresponderá al promedio de todos los valores posibles de la energía de colisión  $\varepsilon$ :

$$k_r = \int_0^{\infty} N_A \sigma(\varepsilon) \langle v_{BC} \rangle G(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.23)$$

donde  $G(\varepsilon)$  es la función de distribución de la energía cinética traslacional proporcionada por la Teoría Cinética de Gases (ecuación (2.12)):

$$G(\varepsilon) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

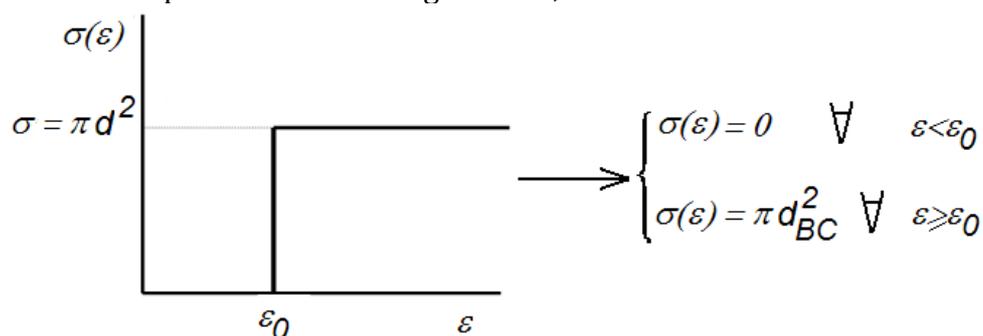
Además, para resolver la integral que aparece en la ecuación (2.23) se ha de tener en cuenta que la energía de la colisión y la velocidad relativa están relacionadas mediante la masa reducida  $\mu$ :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 \Rightarrow \langle v_{BC} \rangle = \left( \frac{2\varepsilon}{\mu} \right)^{1/2}$$

Sustituyendo en la ecuación (2.23):

$$k_r = \int_0^{\infty} N_A \sigma(\varepsilon) \langle v_{BC} \rangle G(\varepsilon) d\varepsilon = \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \quad (2.24)$$

Para resolver la integral se necesita una expresión para la sección eficaz  $\sigma(\varepsilon)$ . La funcionalidad más sencilla sería la representada en la Figura 2.17, con los valores indicados en la misma:



**Figura 2.17.-** Modelo sencillo de sección eficaz. Toda colisión que supera una cierta energía umbral da lugar a reacción

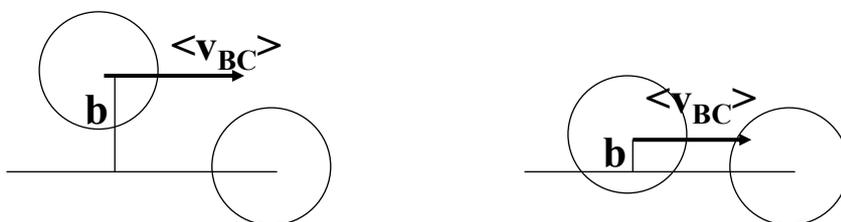
Es decir, toda colisión con energía superior a un cierto umbral dará lugar a reacción y cualquier colisión con energía menor será no reactiva. En este caso la integral de la ecuación (2.24) queda:



$$k_r = \left(\frac{8}{\pi\mu kT}\right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \left(\frac{8}{\pi\mu kT}\right)^{1/2} N_A \sigma \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon =$$

$$= \left(\frac{8}{\pi\mu kT}\right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 (\varepsilon_0 + kT) e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

Esta expresión tiene la ventaja de incorporar ya la dependencia exponencial de la velocidad con  $1/T$ . Ahora bien, suponer que toda colisión con la energía suficiente produce reacción conduce también a una sobreestimación importante de la constante de velocidad. A este respecto, supónganse las dos colisiones que aparecen en la Figura 2.18, ambas con una misma velocidad relativa tal que la energía puesta en juego sea superior al umbral mínimo necesario. La primera de estas colisiones (izqda) se produciría de ‘refilón’, mientras



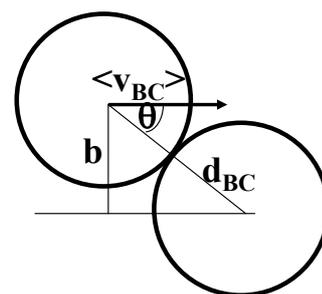
**Figura 2.18.**- Diferentes tipos de colisión en función del parámetro de impacto

que la segunda (dcha) es una colisión ‘de lleno’. Ambas colisiones se diferencian en el parámetro de impacto  $b$ , técnicamente la distancia entre las líneas que pasan por los centros de las moléculas con dirección igual a la de la velocidad relativa. Evidentemente, para que se produzca colisión  $b \leq d_{BC}$ . Pero además cuanto menor sea  $b$  mayor probabilidad habrá de que la colisión con  $\varepsilon \geq \varepsilon_0$  produzca reacción. La diferencia entre ambas colisiones es que cuanto menor sea el parámetro de impacto, mayor es la componente de la velocidad a lo largo de la línea que une los centros de las moléculas; es decir mayor es la energía cinética acumulada en esa línea y por tanto mayor será la probabilidad de producir reacción, ya que de esta forma la energía cinética se comunica mejor a los enlaces que deben romperse.

La componente de la velocidad relativa a lo largo de la línea que une los centros es  $\langle v_{BC} \rangle \cos \theta$  y por lo tanto la energía cinética acumulada en esa dirección será

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} \mu (\langle v_{BC} \rangle \cos \theta)^2 = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 (1 - \sin^2 \theta) =$$

$$= \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 \left(1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2}\right) = \varepsilon \left(1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2}\right)$$



Se puede dar un paso más en la Teoría de Colisiones introduciendo un supuesto adicional:

**iv.b)** Una colisión será reactiva si se produce con energía cinética suficiente acumulada en la dirección de la línea que une los centros de las moléculas que colisionan. Es decir, para que se produzca reacción  $\varepsilon_c \geq \varepsilon_0$ . Se ha de encontrar pues la sección eficaz  $\sigma(\varepsilon)$  que recoja adecuadamente este requisito para poder realizar la integral que aparece en la ecuación (2.24). La energía cinética acumulada en la línea de los centros  $\varepsilon_c$  es, evidentemente, menor o igual a la energía total de la colisión  $\varepsilon$  por lo que si esta última es menor que la energía umbral  $\varepsilon_0$  la sección eficaz debe ser nula:

- Si  $\varepsilon < \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_c < \varepsilon_0$ , por lo que  $\sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0$

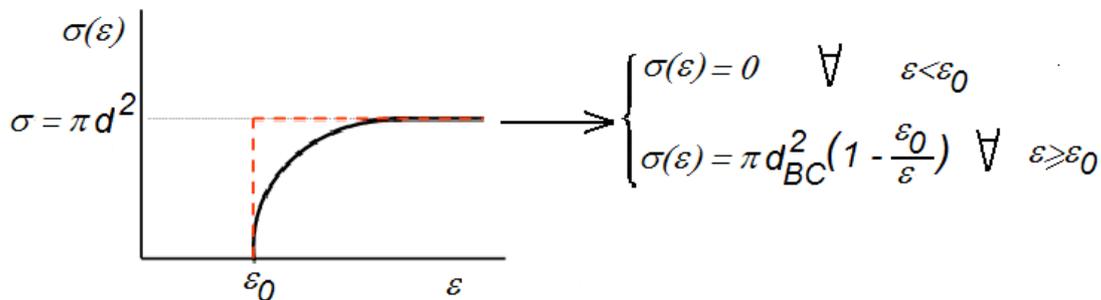
¿Pero qué ocurre si  $\varepsilon \geq \varepsilon_0$ ? En ese caso habrá reacción si  $\varepsilon_c = \varepsilon \left(1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2}\right) \geq \varepsilon_0$ , es decir,

habrá reacción si la colisión se produce con un parámetro de impacto  $b^2 \leq d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right)$ .

Podemos decir por lo tanto, que para una cierta energía de colisión  $\varepsilon$ , la sección eficaz que presentan las moléculas y que da cuenta del número de colisiones reactivas será:

- Si  $\varepsilon \geq \varepsilon_0$ ,  $\sigma(\varepsilon) = \pi b_{max}^2 = \pi d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right) \quad \forall \quad \varepsilon \geq \varepsilon_0$

La función resultante es la mostrada en la Figura 2.19 con los valores en ella incluidos



**Figura 2.19.-** Modelo de sección eficaz que considera la energía cinética acumulada en la línea que une los centros

Fijémonos en lo que representa esta función. Evidentemente si la energía puesta en juego en la colisión no alcanza el valor umbral ninguna colisión será reactiva. Si, por el contrario, la energía es infinita, toda colisión será reactiva. ¿Qué pasa entre ambos límites? Pues que la colisión es efectiva sólo si se acumula suficiente energía en la línea que une los centros de las moléculas. Lógicamente, a medida que aumenta la energía total de la colisión aumenta la probabilidad de tener energía suficiente acumulada en esa dirección y aumenta la proporción de colisiones reactivas. Evidentemente la fracción de colisiones efectivas es menor que con el modelo anterior (línea roja de la Figura 2.19).

Sustituyendo la expresión encontrada en la ecuación (2.24):

$$\begin{aligned}
k_r &= \left( \frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{k T} \sigma(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{k T}} d\varepsilon = \\
&= \left( \frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{k T} \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) e^{-\frac{\varepsilon}{k T}} d\varepsilon = \\
&= \left( \frac{8}{\pi \mu k T} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{k T} e^{-\frac{\varepsilon}{k T}} d\varepsilon = \left( \frac{8 k T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k T}}
\end{aligned}$$

Un análisis de este resultado muestra que la constante de velocidad puede verse como debida a dos términos:

$$k_r = \left( \frac{8 k T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{-\frac{\varepsilon_0}{k T}} \quad (2.25)$$

El primero de ellos,  $\left( \frac{8 k T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2$ , es debido al *número total de colisiones* de tipo B-C, mientras que el segundo,  $e^{-\frac{\varepsilon_0}{k T}}$ , da cuenta de la *fracción de colisiones que cumplen con el requisito energético*.

A partir de esta expresión para la constante de velocidad proporcionada por la teoría de colisiones se pueden encontrar las expresiones correspondientes a la energía de activación y al factor preexponencial.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (ecuaciones (2.2) y (2.3)):

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT}, \quad A = k_r / e^{-\frac{E_a}{RT}} = k_r e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Sustituyendo la ecuación (2.25) en estas expresiones:

$$\begin{aligned}
E_a &= RT^2 \frac{d}{dT} \left[ \ln \left( \frac{8 k}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 + \frac{1}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_0}{k T} \right] = RT^2 \left[ \frac{1}{2T} + \frac{\varepsilon_0}{k T^2} \right] = \\
&= \frac{1}{2} RT + N_A \varepsilon_0 = \frac{1}{2} RT + E_0
\end{aligned} \quad (2.26)$$

donde  $E_0$  representa la energía umbral necesaria para que un mol de colisiones sea efectiva. Normalmente  $(\frac{1}{2})RT$  es pequeño comparado con la energía de activación (alrededor de 0,5

kcal/mol a 300 K, mientras que las energías de activación típicamente implican varias decenas de kcal/mol) por lo que prácticamente  $E_a \approx E_0$ . El problema es que la Teoría de Colisiones no proporciona ningún método para calcular  $E_0$  por lo que debe tomarse directamente de la energía de activación experimental. En cambio, la Teoría de Colisiones sí permite calcular el factor preexponencial:

$$A = k_r e^{\frac{E_a}{RT}} = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} e^{\left( \frac{1}{2} + \frac{E_0}{RT} \right)} =$$

$$= \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{1/2} \quad (2.27)$$

Para la mayoría de reacciones los valores calculados de A utilizando la Teoría de Colisiones son mucho mayores que los determinados experimentalmente, como se puede observar en algunos ejemplos mostrados en la Tabla 2.1, lo que implica la necesidad de introducir algún requisito adicional en la Teoría de Colisiones:

**Tabla 2.1** Comparación entre valores de A calculados y experimentales

Reacción	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A_{\text{exp}}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$A_{\text{calc}}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
2NOCl → 2NO + 2Cl	102,0	9,4x10 <sup>9</sup>	5,9x10 <sup>10</sup>
2ClO → Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	0,0	6,3x10 <sup>7</sup>	2,5x10 <sup>10</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	180,0	1,24x10 <sup>6</sup>	7,3x10 <sup>11</sup>

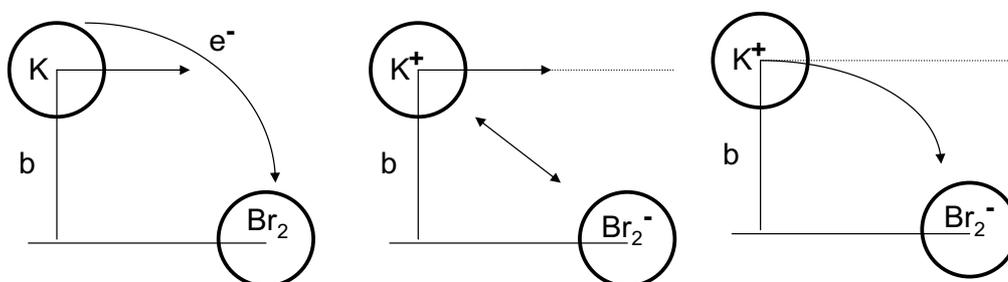
v) Para que una colisión sea eficaz se ha de producir además con una determinada orientación entre los reactivos.

Este requisito en el fondo supone admitir que nuestras moléculas no son esféricas, sino que tienen una determinada estructura, lo que las hace susceptibles de reaccionar solamente si los reactivos se encuentran en la orientación adecuada. Por ejemplo, la reacción  $O_2 + CO \rightarrow O + CO_2$  sólo puede tener lugar si la molécula de oxígeno colisiona con la de monóxido de carbono por el lado del átomo de carbono, no si lo hace por el lado del átomo de oxígeno. Se puede introducir este requisito a través del llamado **factor estérico** p, que es la fracción de colisiones que se producen con la orientación precisa. De esta manera la constante de velocidad sería el producto de tres factores: uno que tiene en cuenta el número de colisiones B-C, otro que introduce el requisito energético y finalmente otro para el requisito de orientación:

$$k_r = p \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \quad (2.28)$$

En la práctica  $p$  se determina como el cociente entre el factor preexponencial experimental y el calculado con (2.27) ( $A_{\text{exp}}/A_{\text{calc}}$ ) con lo que tiene escaso valor predictivo.

Nos encontramos pues con una teoría que permite interpretar la dependencia de la ley de velocidad con el producto de las concentraciones, así como la variación de las constantes de velocidad con la temperatura (ley de Arrhenius). Básicamente la reacción se da a partir de una colisión que ha de cumplir una serie de requisitos. Sin embargo, esta teoría, en la forma expuesta hasta aquí, tiene escaso valor predictivo pues no permite calcular el valor de la energía de activación y conduce, habitualmente, a sobreestimaciones notables del factor preexponencial. Estos defectos de la Teoría de Colisiones son debidos fundamentalmente a la consideración de las moléculas como esferas rígidas. De hecho, la introducción del factor estérico es un intento de considerar en el modelo la estructura molecular. La teoría de colisiones podrá pues mejorarse considerando en el modelo la estructura de las moléculas (enlaces, vibraciones, ...) y las interacciones intermoleculares. A este respecto, un ejemplo claro para ilustrar la importancia de las interacciones intermoleculares es la reacción  $\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$ . En este caso la Teoría de Colisiones predice un factor preexponencial menor que el experimental, lo que lleva a un factor estérico mayor que la unidad ( $p=4,8$ ). La razón de este comportamiento es que algunas trayectorias que en principio serían no reactivas (con factor de impacto  $b > d_{BC}$ ) pueden dar lugar finalmente a colisión por la aparición de fuertes interacciones atractivas. Efectivamente un electrón del potasio puede saltar hasta la molécula de bromo, quedando ambas especies cargadas ( $\text{K}^+$  y  $\text{Br}_2^-$ ). Esto da lugar a la aparición de una fuerza electrostática que puede conducir a la colisión entre las dos moléculas, como se esquematiza en la Figura 2.20.



**Figura 2.20.-** Las interacciones intermoleculares influyen sobre las trayectorias moleculares.

**Ejercicio 2.8.-** Calcular, haciendo uso de la teoría de colisiones, la constante de velocidad para la reacción  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  a 700 K; utilizando un diámetro de colisión de 1 Å y una energía de activación de 40 kcal mol<sup>-1</sup>. Comparar el resultado con el valor experimental ( $6,42 \times 10^{-2}$  l mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>).

**Solución.-** En su versión más sencilla la teoría de colisiones proporciona la siguiente

expresión para la constante de velocidad  $k_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$  donde:

$$d_{BC} = \frac{d_B + d_C}{2} = 10^{-10} \text{ m}, \quad \mu_{BC} = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} = 3,295 \times 10^{-27} \text{ Kg}, \quad T = 700 \text{ K},$$

$$E_0 = E_a - \frac{RT}{2} = 39,3 \text{ Kcal mol}^{-1}, \text{ resultando: } k_r = 2,77 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2,77 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Si se calcula el factor estérico comparando el resultado obtenido frente al valor experimental se comprueba que se obtiene un resultado extraño,  $p = \frac{k_{r,\text{exp}}}{k_{r,\text{calc}}} = 2,32$ . El factor estérico representa,

en principio, la fracción de colisiones que tiene lugar con la orientación requerida. De acuerdo con esta definición, el factor estérico debería ser menor que la unidad. Sin embargo, al calcularse como cociente entre el valor experimental y el calculado recoge cualquier limitación en la teoría y podría darse el caso de ser mayor a la unidad cuando las interacciones intermoleculares hacen, por ejemplo, que las moléculas se atraigan y tengan lugar más colisiones que en ausencia de dichas interacciones (véase el ‘efecto arpón’). Este no parece ser, sin embargo, este caso de la reacción entre hidrógeno y yodo donde las interacciones no deben ser muy fuertes. La explicación del resultado obtenido para el factor estérico es mucho más sencilla. El diámetro de colisión propuesto es excesivamente pequeño, por lo que se están calculando muchas menos colisiones que las que tienen lugar realmente, motivo por el que se ha subestimado la constante de velocidad. Si se emplea un diámetro de colisión más lógico, derivado de los diámetros de las moléculas de hidrógeno y yodo:  $d_{H_2} = 2,9 \times 10^{-10} \text{ m}$  y

$$d_{I_2} = 6,2 \times 10^{-10} \text{ m}, \text{ resulta un } d_{BC} = \frac{d_B + d_C}{2} = 4,5 \times 10^{-10} \text{ m}, \text{ obteniéndose con este valor}$$

$k_r = 5,61 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y un factor estérico  $p = \frac{k_{r,\text{exp}}}{k_{r,\text{calc}}} = 0,11$ , menor que la unidad, como cabría esperar.

### 2.3.-Superficies de Energía Potencial

La mejor forma de incorporar las interacciones intermoleculares, así como la estructura interna de las moléculas reaccionantes, es mediante el planteamiento y solución de la correspondiente ecuación de Schrödinger del sistema reaccionante (si se quiere estudiar la reacción de hidrogenación del eteno, el sistema cuántico bajo estudio será el formado por la suma de las dos moléculas:  $H_2 + C_2H_4$ ). El hamiltoniano que describe un sistema de este tipo está compuesto por términos que se refieren a los núcleos (n), a los electrones (e) y a las interacciones entre ambos (en):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

donde  $T_e$  es la energía cinética de los electrones,  $T_n$  la de los núcleos,  $V_{en}$  la energía potencial de interacción electrostática entre los electrones y los núcleos,  $V_{ee}$  la energía de repulsión electrostática entre electrones y  $V_{nn}$  la energía de repulsión electrostática entre núcleos. Normalmente, para resolver el hamiltoniano de una molécula (o en este caso de un conjunto de moléculas) se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer que permite separar el movimiento de los electrones del de los núcleos sobre la base de sus muy diferentes masas. De

una manera simplificada se puede decir que ya que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones (para el átomo de hidrógeno  $m_n \sim 1000 m_e$ ), se puede resolver la función de onda electrónica suponiendo fijos los núcleos. Esta aproximación lleva pues a tomar como constante la energía de repulsión núcleo-núcleo ( $V_{nn} = \text{cte}$ ) y como cero su energía cinética ( $T_n = 0$ ) a la hora de resolver la estructura electrónica. Así, queda pues por resolver el hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente proporciona el valor de la energía electrónica (energía cinética de los electrones + energía de repulsión interelectrónica + energía interacción electrón-núcleo) y la función de onda que describe el comportamiento de los electrones en el campo creado por los núcleos:

$$\hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele}$$

Si a esta energía electrónica se le suma la energía de repulsión internuclear ( $V_{nn}$ ) se tendrá la energía total que corresponde a una *configuración fija de los núcleos*, es decir, la energía potencial de nuestra molécula o conjunto de moléculas:

$$V(\mathbf{R}) = E_{ele} + V_{nn} \tag{2.29}$$

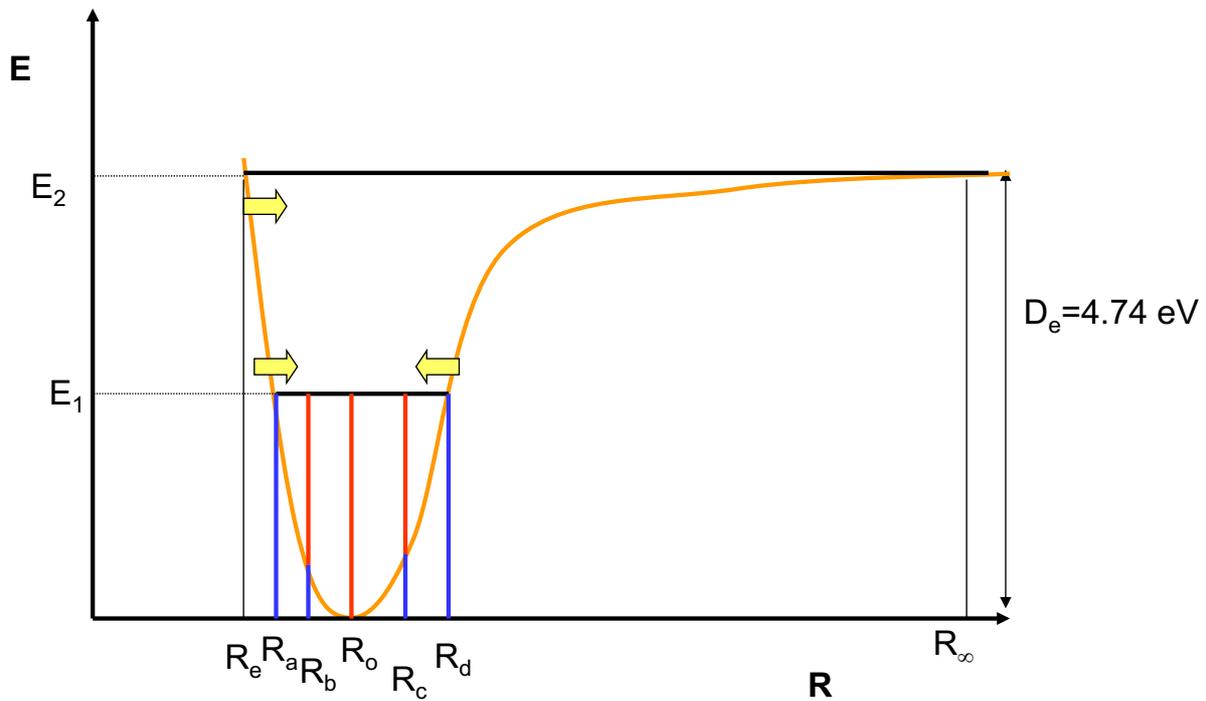
Para tener la energía total de la molécula se tendrá que añadir a la energía potencial la energía cinética de los núcleos:

$$E_T = V(\mathbf{R}) + T_n$$

En principio esta energía potencial depende de todas las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$ , es decir de  $3N$  variables, si  $N$  es el número de átomos. Sin embargo, ni la traslación, ni la rotación de la molécula o conjunto de moléculas afectan a su energía potencial (ya que en ese caso las distancias entre los núcleos no cambian), por lo que ésta dependerá de  $3N-6$  coordenadas ( $3N-5$  si nuestro sistema es lineal). Esta energía potencial es de suma importancia pues permite conocer cuáles son las fuerzas que actúan sobre los átomos de nuestras moléculas cuando éstas comienzan a reaccionar, es decir, cuando se producen cambios en la distribución de los electrones rompiéndose y formándose enlaces. Así, la fuerza que actuaría sobre un átomo  $i$  cualquiera sería:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V(\mathbf{R}) \tag{2.30}$$

Considérese como un ejemplo la reacción  $H_2 \rightarrow 2H$ . Nuestro sistema a estudiar son los dos átomos de hidrógeno. La energía potencial en este caso depende de  $3 \times 2 - 5 = 1$  coordenada, que es la distancia internuclear  $R$ . Para obtener la función energía potencial se realiza el cálculo de la función de onda electrónica a distintos valores de  $R$  y se le añade la repulsión internuclear ( $V_{nn} = q_H q_H / (4\pi\epsilon_0)R$ ). El resultado, si los cálculos son correctos debe ser una función como la representada en la Figura 2.21. La curva naranja representa la variación de la energía potencial de la molécula de  $H_2$  con la distancia internuclear. Tiene la



**Figura 2.21.-** Variación de la energía potencial de la molécula de hidrógeno con la distancia interatómica

forma característica de un proceso disociativo. En general este tipo de representaciones se conocen como *Superficies de Energía Potencial* (SEP), siendo en este caso unidimensional. Lo primero que hay que destacar es que toda energía potencial tiene cero arbitrario, que en este caso se ha escogido en el mínimo de la curva ( $R_0$ ). El valor de la energía de disociación, energía necesaria para llegar desde este mínimo hasta la disociación completa (átomos a distancia infinita), es de  $4,74 \text{ eV}$  para la molécula de hidrógeno. Imaginemos que en un cierto instante se tiene congelada nuestra molécula de hidrógeno (sin energía cinética en los núcleos) a una distancia  $R_a$ . ¿Qué ocurriría cuando se descongele el movimiento nuclear? De acuerdo con la ecuación (2.30), va a aparecer una fuerza positiva sobre los núcleos (ya que la derivada de  $V$  con la distancia internuclear es negativa en este punto) que tenderá por lo tanto a aumentar la distancia internuclear. Al cabo de un cierto tiempo los núcleos se encontrarán a una cierta distancia  $R_b > R_a$ . En ese instante la energía potencial (representada como una línea vertical azul) ha disminuido ya que la repulsión internuclear es menor. Por supuesto, si la molécula no colisiona con otra o con las paredes, ésta debe de conservar la energía. ¿Qué ha pasado con la energía potencial? Se ha transformado en energía cinética (representada como una línea vertical roja), de forma que la energía total  $T_{nn}+V$  permanezca constante e igual a



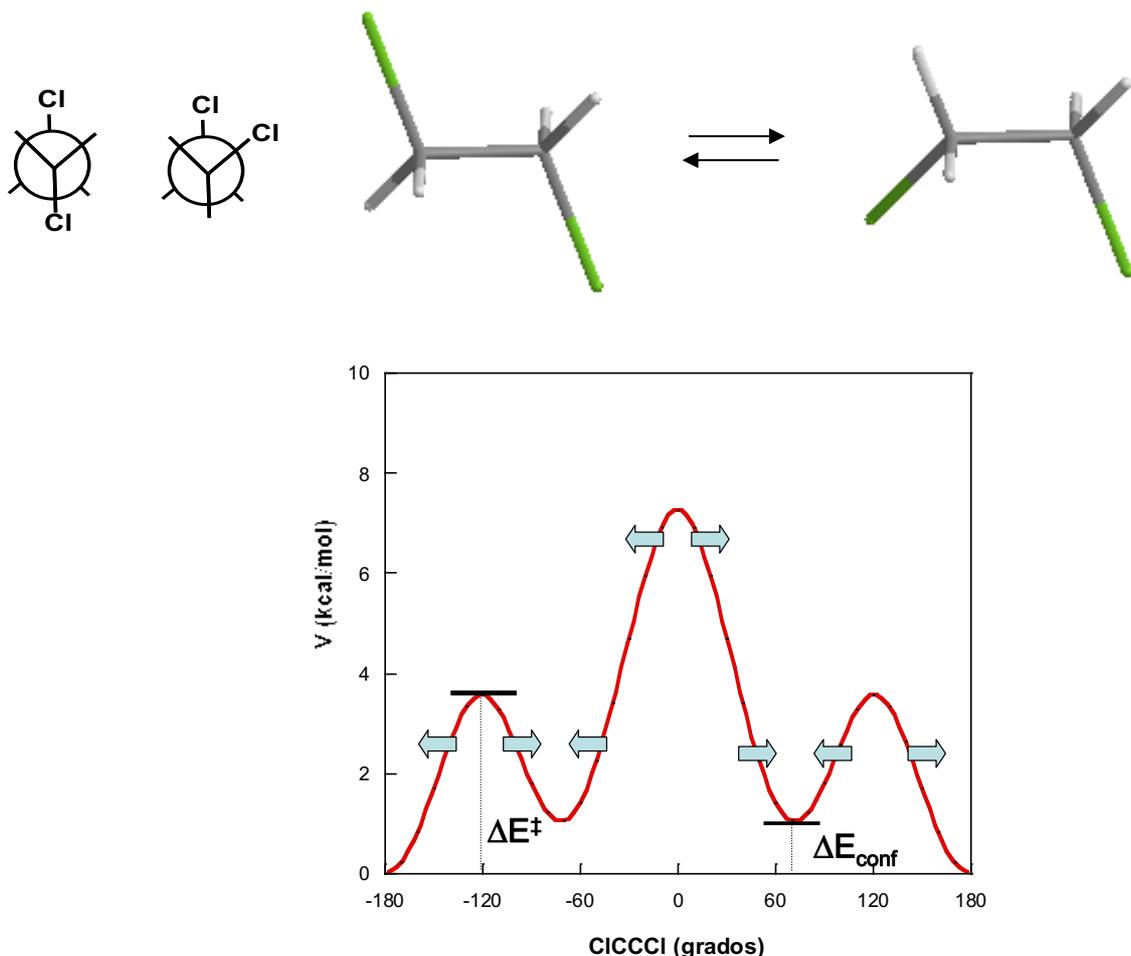
$E_1$ ). La fuerza sigue empujando a nuestra molécula a aumentar la distancia internuclear. Cuando se llega a  $R_0$  toda la energía potencial se ha convertido en cinética. En esta posición la fuerza es nula ( $\partial V / \partial R = 0$ ), pero la inercia adquirida sigue alejando los átomos. Poco a poco la energía cinética va convirtiéndose ahora en energía potencial, hasta llegar a  $R_d$  donde la energía cinética es nula. En esta posición, las fuerzas actúan en sentido contrario (la fuerza es negativa pues la derivada de  $V$  con  $R$  ahora es positiva) y el sistema comenzará ahora el proceso contrario, disminuyendo su distancia internuclear. El movimiento que hemos descrito no es más que una vibración molecular. Pero, ¿qué pasa si a nuestra molécula se le da una energía inicial igual a  $E_2$ ? La energía puede llegarle de una colisión, por ejemplo. Supongamos que tenemos la molécula con una distancia igual a  $R_e$  y energía cinética nula. La fuerza hace que la molécula comience a separarse, transformando energía potencial en cinética, pero ahora, al llegar a  $R_\infty$  no hay ninguna fuerza recuperadora (la función potencial es horizontal, con lo que la derivada con  $R$  es nula). Por lo tanto, el sistema continuaría moviéndose hacia distancias mayores produciéndose la disociación completa y por lo tanto tenemos ahora una reacción química descrita sobre la SEP.

El conocimiento pues de la SEP resulta fundamental para abordar el estudio de las reacciones químicas:

- Nos informa de cuál es la estructura estable para nuestra molécula de  $H_2$ . En este caso la estructura estable aparece cuando  $R=R_0$ , que para la molécula de hidrógeno vale alrededor de  $0,7 \text{ \AA}$ .
- Nos informa del cuál es la energía umbral o mínima necesaria para producir la reacción (en este caso  $4,74 \text{ eV}$  para disociar la molécula de  $H_2$ ).

El problema surge al pasar a sistemas con un mayor número de átomos. Por ejemplo, si se tiene una molécula de agua, con 3 átomos, la superficie de energía potencial dependerá ahora de  $3 \times 3 - 6 = 3$  variables o grados de libertad. En este caso se podrían elegir las dos distancias OH y el ángulo HOH, o bien las dos distancias OH y la distancia HH. Este tipo de superficies de energía potencial no pueden representarse pues necesitaríamos 4 dimensiones (las tres variables geométricas más la energía). Se habla en este caso de hipersuperficies de energía potencial. Aunque no existe ninguna restricción en cuanto al cálculo, el máximo número de variables que se puede representar es dos. Afortunadamente, la gran mayoría de procesos químicos pueden seguirse bien utilizando una o dos variables, es decir trabajando con representaciones bi o tridimensionales. Veamos algunos ejemplos.

- Estudio de la velocidad a la que se da el equilibrio entre las formas trans y gauche del 1,2-dicloroetano:



**Figura 2.22.-** Energía potencial del 1,2-dicloroetano en función del ángulo de torsión ClCCl

En este caso se tiene un sistema con un total de 8 átomos y por lo tanto con  $3 \times 8 - 6 = 18$  variables que afectan a la energía potencial del sistema. Sin embargo, sólo una de estas variables cambia significativamente durante la transformación  $\text{trans} \rightleftharpoons \text{gauche}$ : el ángulo diedro que da la rotación alrededor del enlace C-C. Efectivamente, el ángulo diedro ClCCl vale 180 grados en la forma *trans* y aproximadamente 60 en la forma *gauche*. El resto de variables (distancias de enlace CH, CC, CCl, ángulos interno como el ClCC ...) apenas sufren variaciones durante el cambio conformacional del dicloroetano, por lo que para este proceso, se puede reducir el estudio de la superficie de energía potencial a su dependencia con el ángulo diedro ClCCl. Se tiene, por tanto, un problema representable en dos dimensiones (la energía y el diedro). Realizando los cálculos de la energía potencial se obtiene una representación como la de la Figura 2.22. En esta figura hay varios aspectos importantes a destacar:

- Existen varias estructuras para las que las fuerzas se anulan, es decir, en las que se hace cero la derivada de la energía potencial. Estas estructuras son las que aparecen a valores del diedro de  $180, \pm 60, 0$  y  $\pm 120$  grados. Estas estructuras se denominan *puntos* o *estructuras estacionarias*, pues en ellas se anulan las fuerzas. Sin embargo, no todas las estructuras

estacionarias son estructuras estables. Las estructuras que aparecen a 180 grados (confórmero trans) y  $\pm 60$  (confórmeros gauche) son estables. Si se realiza cualquier pequeño desplazamiento a derecha o a izquierda la energía potencial aumenta, o, lo que es lo mismo, aparece una fuerza que intenta restituir el punto de partida (las flechas azules de la figura). Estas estructuras estables son *mínimos sobre la SEP*. Sin embargo, las estructuras que aparecen a 0 y  $\pm 120$  grados no son estables. Cualquier desplazamiento conduce a una disminución de la energía potencial o, lo que es lo mismo, ante cualquier desplazamiento aparecen fuerzas que alejan la estructura del punto de partida. Estas estructuras son *máximos sobre la SEP*.

- Las energías que aparecen en la figura también son relevantes para el equilibrio del proceso que se está estudiando. La diferencia de energía entre el confórmero gauche y el trans ( $\Delta E_{\text{conf}}$ ) determina el equilibrio entre dichas formas, la población de cada uno de ellos que existirá en una muestra de dicloroetano (ya sabemos que para tener la constante de equilibrio además de las diferencias de energía nos hace falta conocer las funciones de partición molecular de las formas gauche y trans).

- Para pasar de la forma trans a la gauche se debe sobrepasar una barrera energética en cuya cima aparece uno de los máximos de la SEP. La diferencia entre la energía de este máximo (con un diedro de  $\pm 120$  grados) y la forma trans ( $\Delta E^\ddagger$ ) da el mínimo de energía necesario para pasar desde la forma trans a la forma gauche, es decir, determina el tránsito entre las dos formas estables del dicloroetano. Es por ello, que estos puntos estacionarios que son máximos en la dirección que conecta entre dos mínimos se denominan *estructuras de transición*. Esta diferencia de energía entre la estructura de transición y el reactivo (*energía de transición*) determinará la velocidad del proceso químico.

- El ejemplo de reacción más sencillo con rotura y/o formación de enlaces es la de intercambio de hidrógeno  $H_a + H_bH_c \rightarrow H_aH_b + H_c$ . En principio la SEP para este proceso dependería de  $3 \times 3 - 6 = 3$  variables geométricas que podrían ser la distancia entre los átomos *a* y *b* ( $R_{ab}$ ), la distancia entre los átomos *b* y *c* ( $R_{bc}$ ) y el ángulo entre los átomos *abc* ( $\theta_{abc}$ ). Sin embargo, la aproximación del átomo  $H_a$  para dar lugar a la reacción suele ocurrir preferentemente a lo largo de la línea que une los centros (es decir, con  $\theta_{abc} = 180^\circ$ ), ya que este ángulo de aproximación es el de menor energía al permitir establecer un nuevo enlace  $H_a-H_b$  más fácilmente. Así pues, suele estudiarse la SEP con este valor fijo, pasando entonces a depender la energía únicamente de dos variables ( $R_{ab}$  y  $R_{bc}$ ). Se tiene así un problema de 3 dimensiones (las dos distancias y la energía). La SEP se obtendría calculando la energía para cada par de valores de las distancias. Punto a punto obtendríamos una representación 3-D como la que aparece en la Figura 2.23. Este tipo de representaciones 3-D pueden ser difíciles de ver con claridad, por lo que frecuentemente se prefiere una representación en forma de curvas de nivel. Al igual que los mapas topográficos muestran curvas que indican la altura del terreno para cada punto (latitud y longitud), en una SEP las curvas indican el valor de la energía para cada punto (coordenadas  $R_{ab}$  y  $R_{bc}$ ). Para esta reacción el correspondiente mapa de curvas de nivel sería el representado en la Figura 2.24.

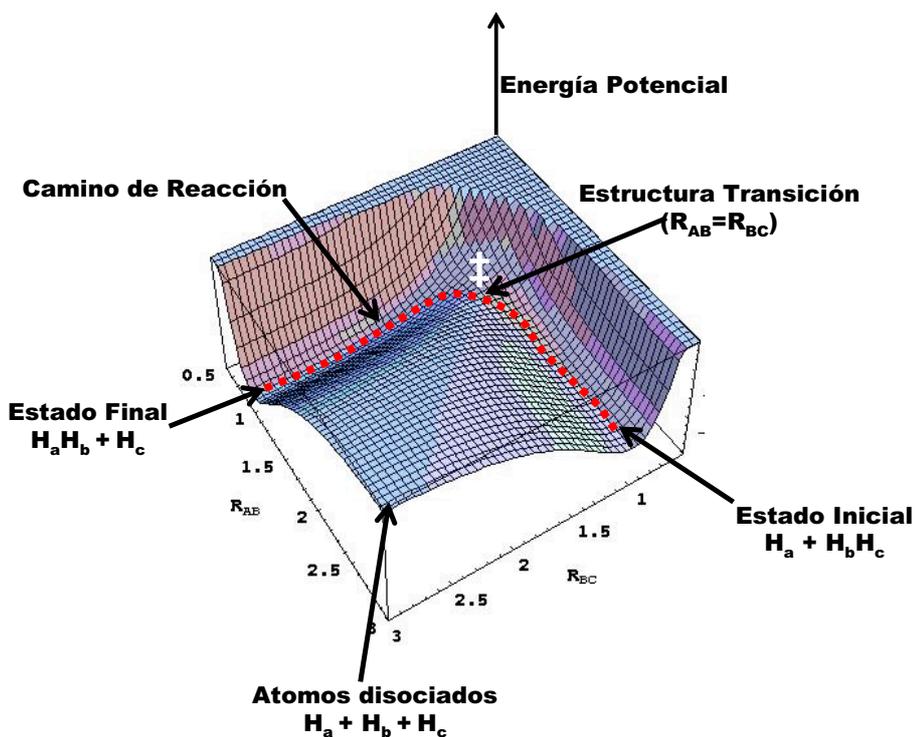


Figura 2.23.- Energía potencial del sistema colineal  $H_2+H$  en función de dos distancias entre átomos de hidrógeno

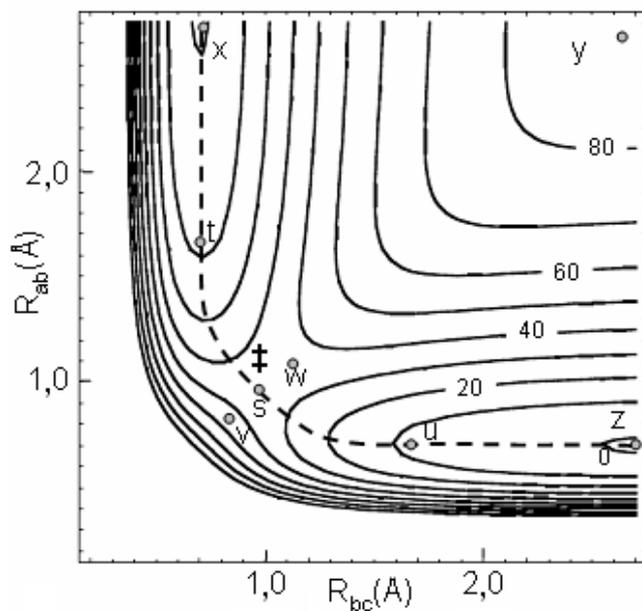


Figura 2.24.- Representación de curvas de nivel isoenergéticas correspondiente a la Figura 2.23

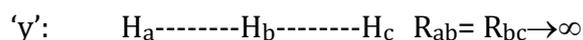
Sobre esta SEP, donde las líneas isoenergéticas aparecen cada 10 Kcal mol<sup>-1</sup>, se pueden identificar diferentes estructuras para las que se anulan las fuerzas, es decir las derivadas de la energía potencial respecto a las coordenadas elegidas ( $\partial V / \partial R_{ab} = 0; \partial V / \partial R_{bc} = 0$ ). Estas estructuras son las que aparecen señaladas como 'x', 'z', 's', 'y' en la figura de curvas de nivel. Sin embargo, la naturaleza de estas cuatro *estructuras estacionarias* (estructuras con gradiente o fuerza nulo) es muy diferente:

- Las estructuras 'x' y 'z' son *mínimos sobre la superficie de energía potencial*. En cualquier dirección que nos movamos a partir de estos puntos la energía potencial aumenta (matemáticamente diríamos que las derivadas segundas son positivas). En un mapa topográfico correspondería al fondo de un valle. Los mínimos sobre la SEP corresponden a estructuras estables, ya que ante cualquier deformación de la geometría aparece una fuerza recuperadora. En nuestro caso los puntos 'x' y 'z' corresponden al complejo formado por la molécula de hidrógeno con el átomo de hidrógeno en productos y reactivos:



En este caso particular el valle es muy poco profundo en una de las direcciones ya que el complejo formado por la molécula y el átomo de hidrógeno presenta una energía de interacción muy pequeña.

- *Máximos y Puntos Asintóticos*- En la figura puede observarse que, si aumentamos las dos distancias R<sub>ab</sub> y R<sub>bc</sub> simultáneamente la energía del sistema crece continuamente hasta llegar, asintóticamente, a tener los tres átomos de hidrógeno por separado. Esta es la estructura a la que denominamos 'y':



Este tipo de estructuras, no son relevantes para el estudio de la reacción química en la que estamos interesados, ya que la reacción puede transcurrir sin que el sistema visite estas regiones tan energéticas. Es decir, es posible formar una nueva molécula de hidrógeno sin necesidad de pasar por el estado correspondiente a tener los átomos completamente separados.

- La estructura 's' presenta una característica muy singular. Es un máximo únicamente en una dirección, mientras que es un mínimo en el resto de direcciones (en nuestro caso, sólo hay dos coordenadas, por lo tanto, es máximo en una y mínimo en la otra). En un mapa topográfico correspondería a un collado entre montañas. Este tipo de estructuras se denominan *puntos de silla*, ya que su representación recuerda a una silla de montar.

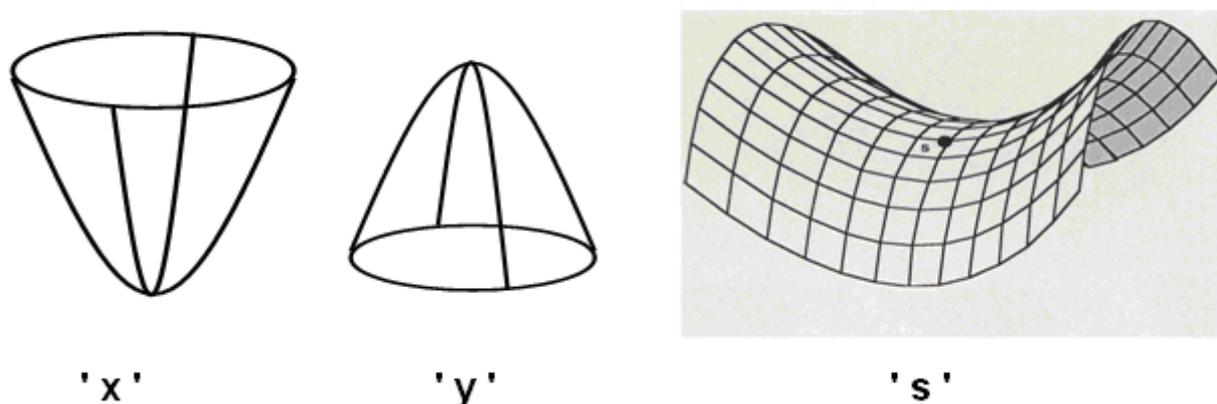
Para el sistema bajo estudio el punto de silla aparece con la siguiente geometría:



Esta estructura es fundamental en el estudio de la reactividad química, pues da la mínima energía necesaria para transformar nuestros reactivos en productos. Para pasar desde 'x' hasta 'z' se ha de alcanzar al menos la energía dada por la estructura s. Cualquier camino trazado de 'x' a 'z' requiere como mínimo que los reactivos alcancen una energía igual a la de 's'. Esta es por tanto la *estructura de transición* de la reacción. En general, una estructura de transición ha de verificar al menos las siguientes condiciones:

- Debe de tratarse de un punto estacionario.
- Debe de ser máximo sólo en una dirección y mínimo en las demás.
- La estructura de transición debe ser el punto más alto de una línea trazada sobre la SEP que conecte entre sí reactivos y productos.

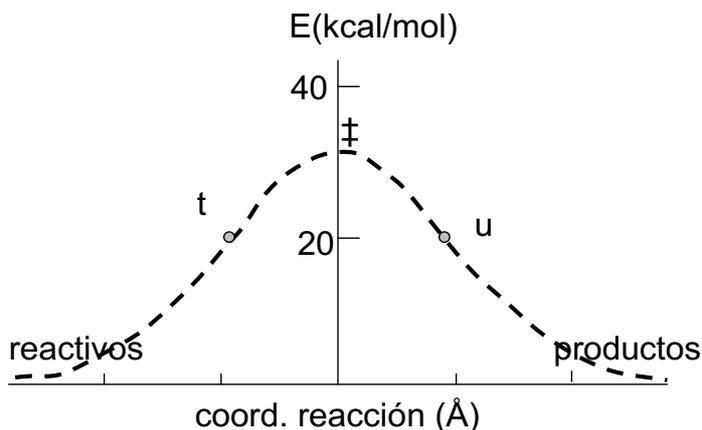
### Singularidades topográficas $E(r_1, r_2)$



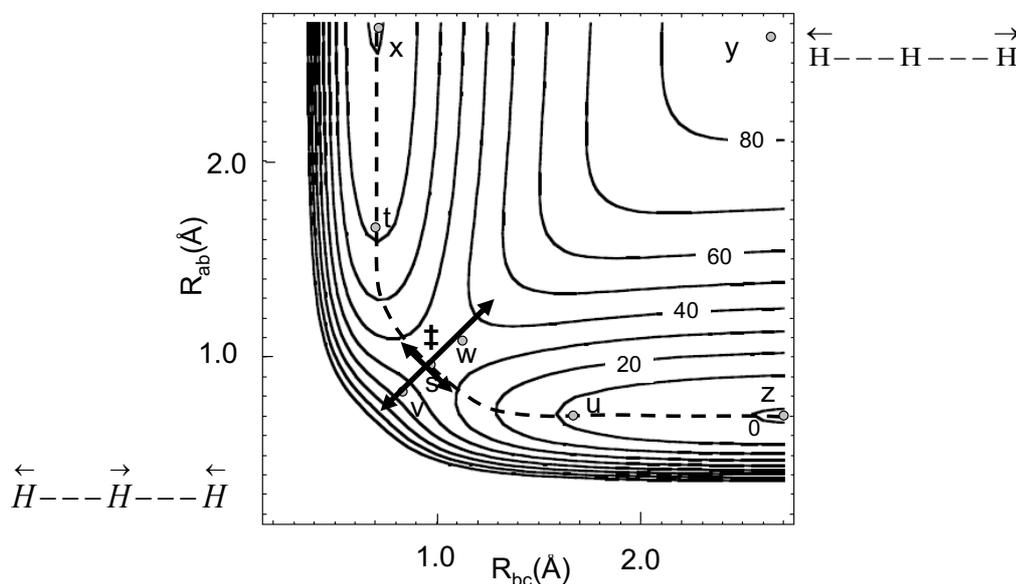
**Figura 2.25.-** Representación de los puntos singulares que aparecen en una superficie bidimensional: mínimos, máximos y puntos de silla

En principio, durante una reacción química los reactivos pueden transformarse en productos siguiendo cualquier ruta sobre la SEP. Sin embargo, de todas las rutas posibles, la más favorable es aquella que presente la menor energía potencial posible. Este camino, que debe pasar por la estructura de transición, se conoce como *camino de reacción* o también *coordenada de reacción* y aparece dibujado con líneas discontinuas sobre la representación de las curvas isoenergéticas de la Figura 2.24 y que pasa por las estructuras x-t-s-u-z. De acuerdo con este camino la reacción puede describirse de la siguiente manera: inicialmente el átomo de hidrógeno se va acercando a la molécula, permaneciendo la distancia de enlace prácticamente constante (transformación de 'x' a 't'). A continuación, la distancia  $R_{ab}$  sigue disminuyendo, pero ahora la distancia  $R_{bc}$  aumenta simultáneamente (de 't' a 's'). En la estructura 's' las dos distancias son iguales. A continuación (de 's' a 'u') se acaba de formar el enlace  $ab$  y de romperse el  $bc$ , de manera que, en 'u', ya se ha formado la nueva molécula. Finalmente (de 'u' a 'z') el átomo  $c$  se aleja quedando ya estabilizada la molécula  $ab$ . La representación del cambio de energía a lo largo de este camino aparece en la Figura 2.25 y es

el tipo de representaciones que suele darse para esquematizar los cambios energéticos en una reacción química. Ahora se puede ver que este camino corresponde a uno de los posibles caminos sobre la SEP que conducen de reactivos a productos. Pero no uno cualquiera, sino al de menor energía. Este perfil energético recoge la esencia de la reacción química que queremos estudiar: en él aparecen los reactivos y productos (como mínimos de la curva) y la estructura de transición (como el punto de máxima energía), así como las diferencias de energía entre ellos, lo que da pie a conocer el equilibrio químico y la constante de velocidad.



**Figura 2.26.-** Variación de la energía potencial a lo largo del camino de reacción de mínima energía para el sistema colineal  $H_2+H$



**Figura 2.27.-** Movimiento con punto de silla de mínima energía. Representación de los movimientos de tensión en la estructura de transición de la reacción  $H_2 + H$

Volviendo de nuevo a la estructura de transición, en concreto y para la reacción que se sigue estudiando corresponde a una estructura donde las distancias del enlace que se rompe y que se forma son iguales. Esto no es una característica general de las estructuras de

transición, sino que se da en este caso por la simetría entre reactivos y productos. La estructura de transición es pues una estructura de tres átomos lineal y simétrica. En principio esta estructura debería tener 4 vibraciones (tensión asimétrica, tensión simétrica y flexión, que está doblemente degenerado). Sin embargo al obligar a que el ángulo sea siempre  $\theta_{abc} = 180^\circ$  la flexión desaparece y quedan dos posibles vibraciones. Esta vibración correspondería en la SEP a un movimiento a lo largo de la recta de pendiente unidad que pasa por el punto de silla (línea w-s-v en la SEP, tal y como se destaca en la Figura 2.27). A lo largo de este movimiento el punto de silla es el de mínima energía por lo que la estructura de transición es un *mínimo* en esta dirección.

Esta vibración correspondería en la SEP a un movimiento a lo largo de la recta de pendiente menos uno que pasa por el punto de silla. A lo largo de este movimiento el punto de silla es un *máximo* de energía. Fijémonos que esta vibración en la que un enlace se alarga y el otro se acorta es el movimiento que permite pasar de reactivos a productos, es decir de un mínimo a otro mínimo. El punto de silla es justamente el máximo en la coordenada que transforma el reactivo en producto. Esta vibración especial de la estructura de transición se denomina *vector de transición* y es especial porque en ella nuestra estructura no es un mínimo, no hay fuerza recuperadora. Cualquier desplazamiento a lo largo de esta coordenada haría caer nuestra estructura de transición hacia el valle de los reactivos o hacia el valle de los productos.

La SEP es por lo tanto la piedra angular que permite acceder al estudio de las reacciones químicas. Para que los reactivos puedan transformarse en productos deberán tener al menos una energía cinética igual a la diferencia de energía potencial entre la estructura de transición y los reactivos. En ese caso, los reactivos podrían llegar hasta el punto de silla a base de invertir toda su energía cinética. Una vez allí podrían caer hacia el valle de productos transformando ahora la energía potencial en cinética. Para conocer la velocidad de la reacción química no es por tanto suficiente con conocer la SEP, se han de resolver además las ecuaciones del movimiento para analizar con qué frecuencia pueden convertirse los reactivos en productos. Para ello se escoge un estado inicial de los reactivos (geometría, energía cinética traslacional, rotacional, estado vibracional). Las fuerzas se obtienen de la SEP y a partir de ellas se resuelven las ecuaciones de Newton del movimiento.

El camino que va trazando el sistema sobre la SEP se conoce como trayectoria. De esta manera, siguiendo la evolución del sistema (su trayectoria) se podría determinar si las condiciones iniciales conducen o no a la transformación de los reactivos en productos. Calculando las trayectorias para un conjunto representativo de condiciones iniciales y promediando para todas ellas se puede obtener la constante de velocidad. La Figura 2.28 ilustra dos posibles trayectorias adicionales (a) y (b) de la figura sobre la SEP. La primera,



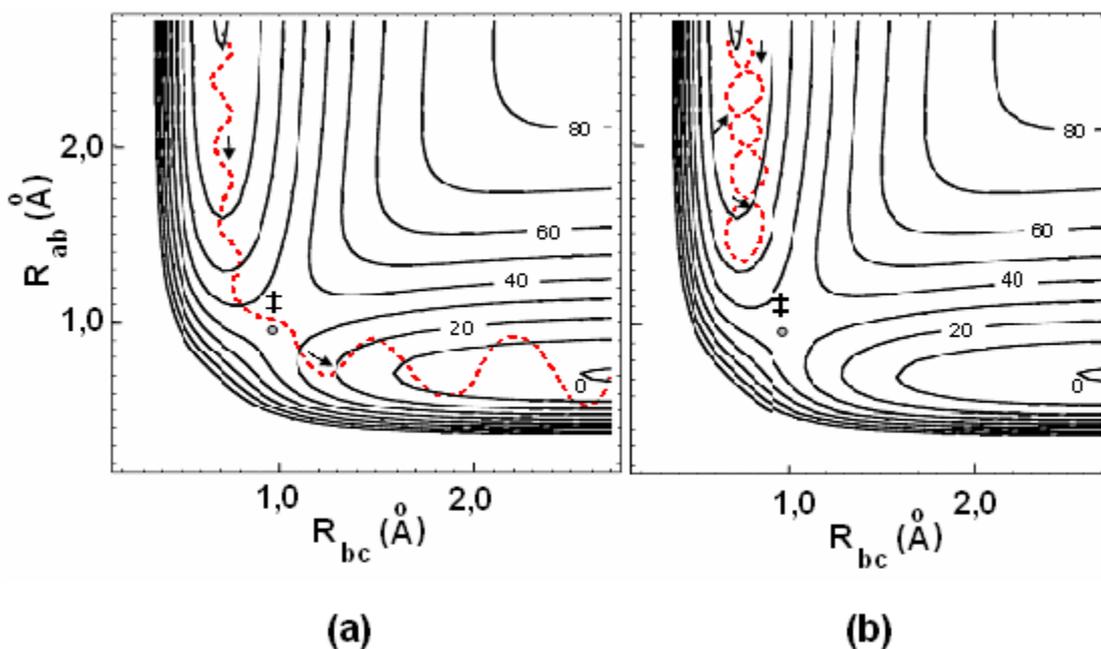
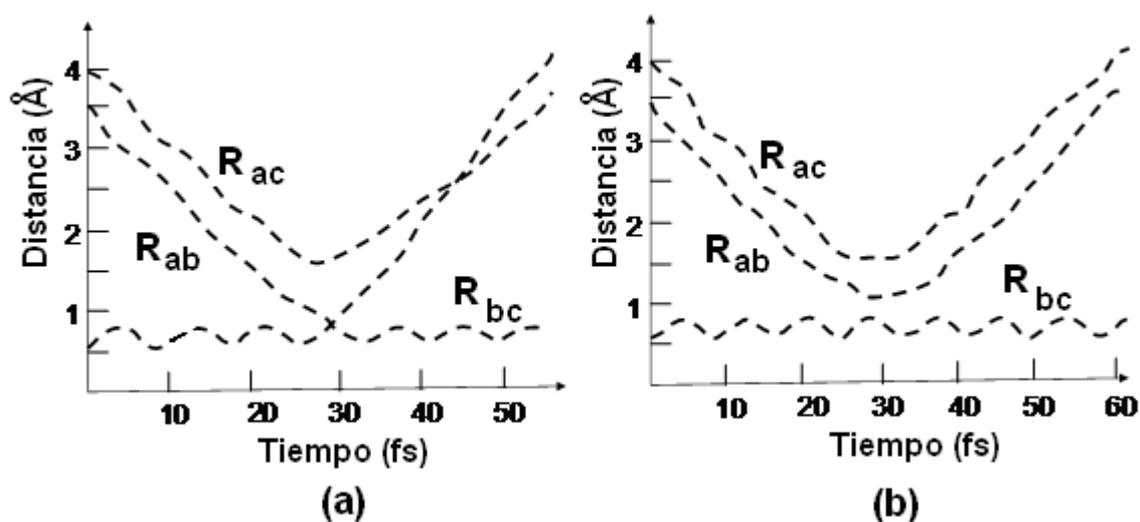


Figura 2.28.- Ejemplos de trayectorias: reactiva (a), no reactiva (b)

la (a), es una trayectoria reactiva. Comienza en reactivos  $H_a + H_b H_c$  y termina en productos. Se puede observar que la trayectoria no sigue exactamente el camino de reacción, ni pasa exactamente por el punto de silla, eso ocurriría si la energía cinética fuera nula al llegar a ese punto. Al principio de la trayectoria la línea muestra una disminución de la distancia  $R_{ab}$  (los reactivos se aproximan) mientras la distancia  $R_{bc}$  oscila (lo que es característico de un enlace). Una vez se pasa por el punto de silla y se entra en el valle de productos, ahora se observa que la distancia  $R_{bc}$  crece, los productos se alejan, mientras aparecen las oscilaciones en la distancia  $R_{ab}$  (se ha formado el enlace).

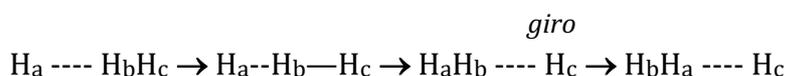
La segunda de ellas, la (b) de la Figura 2.28, es un ejemplo de trayectoria no reactiva. La distancia  $R_{ab}$  primero disminuye (el átomo  $H_a$  se acerca a la molécula  $H_b H_c$ ), colisionan y luego vuelve a alejarse  $H_a$  de la molécula  $H_b H_c$ . Si la energía cinética (traslacional + rotacional + vibracional) no es suficiente para superar la barrera de energía potencial la trayectoria no puede ser reactiva (al menos en mecánica clásica).

Otra forma de dibujar las trayectorias consiste en representar las distancias frente al tiempo, tal y como se muestra en la Figura 2.29. En este caso, el ejemplo de la derecha ilustra una trayectoria colineal no reactiva. La distancia  $R_{bc}$  está oscilando (vibración del enlace) mientras que disminuyen las distancia  $R_{ab}$  y  $R_{bc}$  (la segunda es siempre mayor que la primera lo que indica que  $H_a$  se acerca a la molécula por el lado de  $H_b$ ). Una vez producida la colisión, el enlace  $H_b H_c$  sigue formado (distancia corta vibrando) mientras que el átomo  $H_a$  se aleja manteniendo la colinealidad (las líneas  $R_{ab}$  y  $R_{ac}$  se mantienen con una separación constante).



**Figura 2.29.-** Representación de la variación de las distancias entre átomos de hidrógenos frente al tiempo para una trayectoria reactiva (a) y otra no reactiva (b)

El ejemplo de la izquierda ilustra una trayectoria reactiva pero donde el ángulo  $\theta_{abc}$  puede cambiar. Al principio se tiene al átomo  $H_a$  acercándose a la molécula  $H_bH_c$  que está vibrando. Cuando colisionan se produce reacción (la distancia  $R_{ab}$  se hace más corta que la  $R_{bc}$ ). El átomo  $H_c$  se aleja de la molécula  $H_aH_b$  siendo primero más larga la distancia con  $H_a$  que con  $H_b$ . Sin embargo, ahora parte de la energía cinética liberada ha sido transferida a la rotación, la molécula  $H_aH_b$  gira, haciéndose más pequeña la distancia  $R_{ac}$  que la  $R_{bc}$ . Se podría ilustrar esquemáticamente el proceso como:



La determinación de la constante de velocidad mediante el cálculo de trayectorias de reacción es laboriosa y complicada. Primero exige conocer la SEP y después resolver las ecuaciones del movimiento para un gran número de casos. Además, se ha de tener en cuenta que los movimientos atómicos obedecen realmente las reglas de la mecánica cuántica y no las de la mecánica clásica. Cuanto más ligeros sean los átomos (como es el caso del hidrógeno) mayores serán las desviaciones que cabe esperar entre el tratamiento cuántico y el clásico. Por supuesto el tratamiento cuántico es mucho más complejo, ya que se debe resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Una de las consecuencias más importantes es que desaparece el concepto de trayectoria, que ha de sustituirse por el de probabilidad de encontrar al sistema en un determinado estado. A nivel práctico el tratamiento cuántico lleva a que es posible encontrar trayectorias de reactivos que sin disponer de la energía cinética necesaria son capaces de atravesar la barrera de energía potencial y transformarse en productos (efecto túnel).

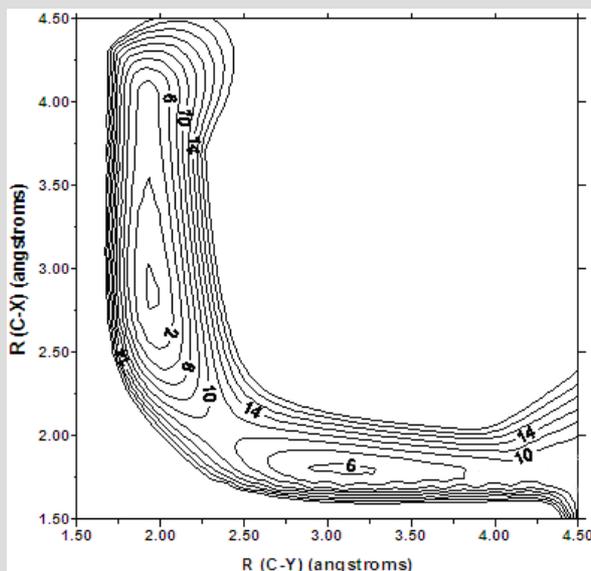
Es por todo ello, por lo que sería deseable disponer de una teoría que, incorporando la rigurosidad en la descripción de las estructuras e interacciones (las moléculas no son esferas

rígidas), permita estimar las constantes de velocidad por algún procedimiento menos laborioso. Dicha teoría es la Teoría del Estado de Transición o Teoría del Complejo Activado.

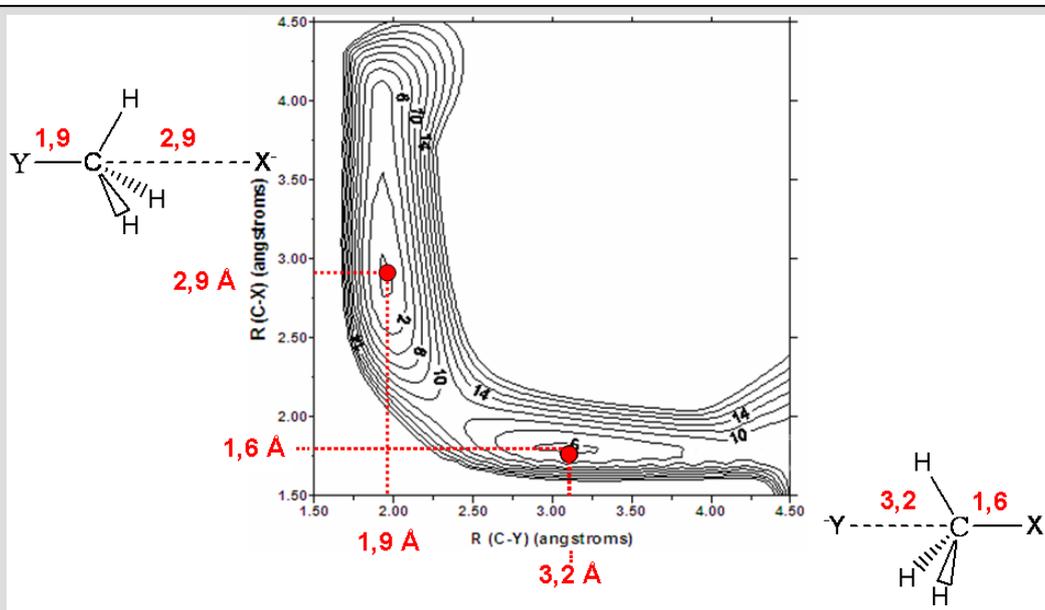
**Ejercicio 2.9.-** La siguiente superficie de energía potencial corresponde a la reacción colineal en fase gas:  $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ . Las líneas de isopotencial aparecen espaciadas cada 2 kcal/mol.

a) Dar la geometría aproximada (distancias C-X y C-Y) de los reactivos, productos y punto de silla.

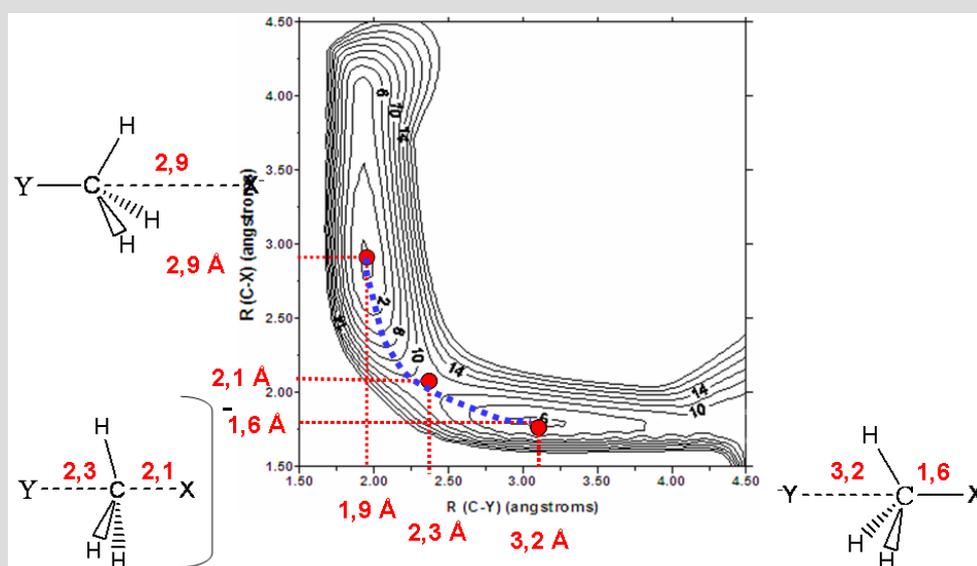
b) Hacer una representación aproximada de la variación de la energía potencial a lo largo del camino de reacción. Dar un valor aproximado de la energía de activación y de la energía de reacción.



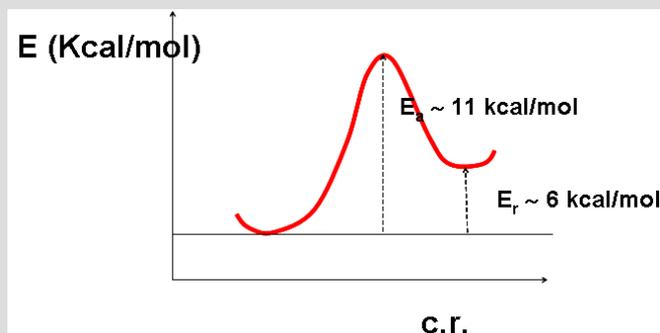
**Solución.-** En un mapa bidimensional los mínimos aparecen en el centro de líneas de isopotencial concéntricas en las que la energía disminuye al ir hacia el centro. Para ‘leer’ una Superficie de Energía Potencial (SEP) conviene buscar primero los mínimos que correspondan a las estructuras de reactivos y productos. Una vez situados éstos se podrá entender mejor la SEP. Si aparece algún otro mínimo deberá corresponder a un intermedio de la reacción. En esta SEP se ven claramente dos mínimos que deben de corresponder a las geometrías de reactivos y productos.



A continuación, se busca el ET que una los dos valles de reactivos y productos. El ET debe ser máximo en una dirección (la que va de un valle al otro) y mínimo en la otra. Una vez localizado el ET se puede trazar el camino de mínima energía (en azul) que va desde el ET a los valles de reactivos y productos.



A medida que se va avanzando por el camino de mínima energía se pueden ir leyendo los valores de la energía (las líneas de isotopotencial que corta) y trazando la siguiente representación unidimensional.



La diferencia de energía potencial entre ET y reactivos está relacionada con la energía de activación. Realmente sería necesario incluir energía de punto cero y las contribuciones térmicas, además del término  $n \cdot R \cdot T$  que aparece al relacionar la entalpía de activación con la energía de activación.

## 2.4.- Teoría del Estado de Transición o del Complejo Activado

La enorme dificultad que entraña el generar la SEP y un número suficientemente grande de trayectorias, para después realizar un promedio estadístico, hace deseable disponer de una teoría más simple para obtener las constantes de velocidad, pero que incorpore algunas de las ventajas obtenidas al estudiar la SEP. Esta es la Teoría del Estado de Transición (TET) desarrollada por Eyring y colaboradores a partir de 1930. La TET elimina la necesidad de realizar trayectorias y sólo requiere del conocimiento de la SEP en la región de los reactivos y del estado de transición.

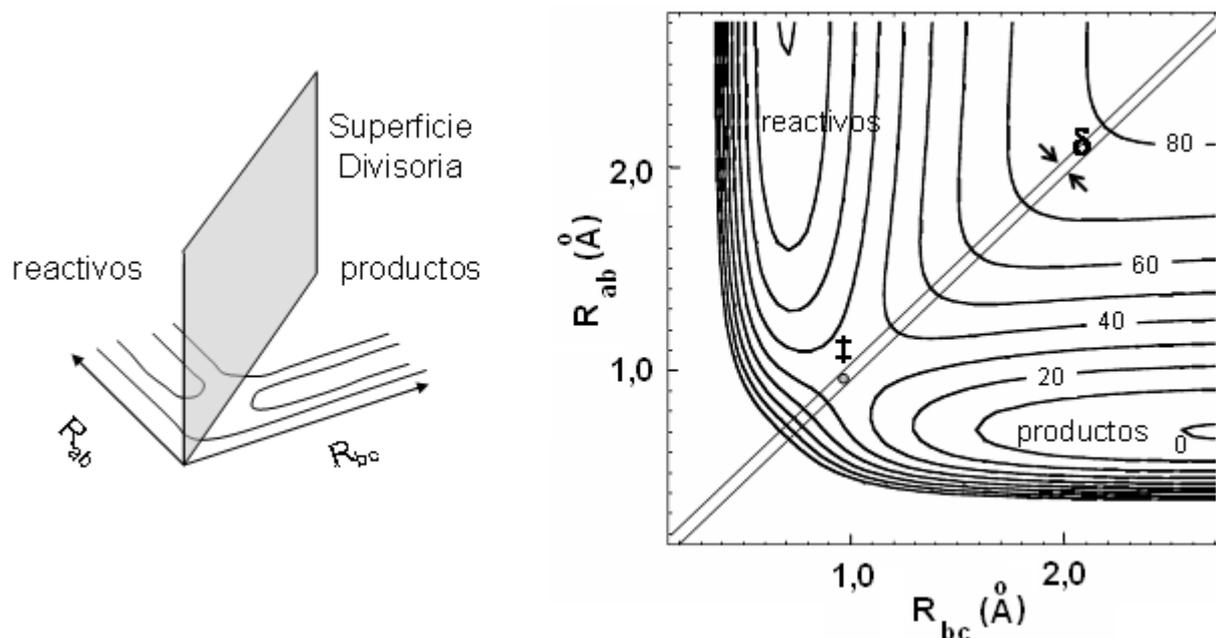
En la TET se define una superficie que contiene el punto de silla y que divide la SEP en dos zonas, la correspondiente a reactivos y la de productos. Esta superficie se denomina *superficie divisoria o crítica* y para la reacción  $H + H_2$  aparece representada en la Figura 2.30. La superficie divisoria en este ejemplo recoge el conjunto de especies  $H_a-H_b-H_c$  con distancias  $R_{ab} = R_{bc}$ . De todo el conjunto de estructuras de la superficie crítica la de menor energía es la del punto de silla. Cualquier estructura situada a una distancia arbitrariamente pequeña ( $\delta$ ) de la superficie divisoria se denomina *complejo activado*. El conjunto de todos los complejos activados se denomina *estado de transición*.

### 2.4.1.- Hipótesis básicas y desarrollo

Para estudiar la reacción directa  $B + C \rightarrow \text{Productos}$  se parte de los siguientes supuestos:

i) Se supone que todos los reactivos que cruzan la superficie crítica hacia los productos no pueden volver atrás. Esta suposición parece razonable pues, a partir de la superficie crítica, la pendiente es continuamente descendente hasta el valle de los productos, por lo que es lógico

admitir que la mayoría de reactivos continuarán, una vez cruzada la superficie divisoria, hasta llegar a la zona de productos. Sin embargo, conviene señalar que pueden llegar a observarse algunas trayectorias en que una vez superada la superficie divisoria, vuelven hacia atrás (recruzan la superficie), hecho que se comentará posteriormente.



**Figura 2.30.-** Representación de la superficie divisoria entre reactivos y productos para la SEP de la reacción  $H_2+H$

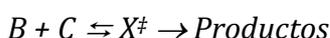
**ii)** Se supone que los reactivos mantienen una distribución de Boltzmann (de equilibrio), correspondiente a la temperatura del sistema, durante toda la reacción. Obviamente las moléculas de reactivos que superan una determinada energía son las que pueden convertirse en productos y por tanto los niveles energéticos correspondientes se despoblarían. Se va a suponer, sin embargo, que la frecuencia de colisión con las paredes y con otras moléculas es lo suficientemente alta como para recuperar rápidamente la distribución de equilibrio en todos los grados de libertad moleculares (traslación, rotación, vibración y electrónicos).

**iii)** Se supone que las moléculas que alcanzan la superficie crítica también mantienen la distribución de Boltzmann correspondiente a la misma temperatura que los reactivos. Aquí conviene tener presente que cualquier estructura de la superficie crítica, cualquier complejo activado, tiene un tiempo de vida media muy corto (del orden de los femtosegundos). Por ello, no parece lógico llegar a considerar que experimenta un número suficiente de colisiones, oscilaciones o rotaciones como para redistribuir su energía y alcanzar el equilibrio. Sin embargo, se puede admitir que el conjunto de todos los complejos activados que aparecen durante la reacción sí que responden a una distribución de equilibrio. Es decir, considerados simultáneamente, los complejos activados que se forman durante la reacción darían lugar a una distribución de equilibrio para el estado de transición. Esto quiere decir que, puesto que el punto de silla es el de menor energía de todos los complejos activados, habrá una mayor

probabilidad de que el complejo activado presente una geometría cercana a él que a la de cualquier otro punto.

iv) Se supone que el movimiento de los reactivos a lo largo de la coordenada de reacción cuando atraviesan la superficie divisoria puede ser separado de los demás grados de libertad y tratado clásicamente. Como ya se ha discutido, el tratamiento clásico de un movimiento puede ser más o menos válido dependiendo de las características del movimiento (traslación, rotación o vibración), de la masa de la molécula y de las condiciones de temperatura y volumen. La principal limitación de esta hipótesis se encontrará en la descripción de reacciones que impliquen transferencias de átomos ligeros (como el hidrógeno) donde los efectos cuánticos pueden ser notables.

De acuerdo con esto supuestos, nuestra reacción, en la TET puede representarse como



donde  $X^\ddagger$  representa al complejo activado y la doble flecha indica no un equilibrio en sentido químico (el complejo activado no es una especie aislable y mensurable, excepto en el régimen de los femtosegundos), sino que de acuerdo con los supuestos ii) y iii) estas especies se mantendrán con la distribución que corresponda al equilibrio térmico entre ellas.

El número de moléculas de producto ( $N_P$ ) que se formarán por unidad de tiempo puede expresarse como el número de moléculas de complejo activado ( $N^\ddagger$ ) que atraviesan la superficie divisoria por unidad de tiempo:  $-\frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_P}{dt} = \frac{N^\ddagger}{\tau}$ , donde  $\tau$  es el tiempo que el complejo activado tarda en atravesar la superficie divisoria.

Cuando nuestra molécula atraviesa la superficie divisoria podemos decir que se ha transformado de reactivos a productos. Si el espesor de esta superficie es  $\delta$ , este tiempo puede calcularse sabiendo la velocidad con la que se mueve el complejo a lo largo de la coordenada de reacción (c.r.):  $\tau = \delta / \langle v_{cr} \rangle$ . Así el número de moléculas de producto que se forman es:

$$\frac{dN_P}{dt} = -\frac{dN_C}{dt} = \frac{N^\ddagger \langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

que expresado en moles y dividiendo por el volumen V:

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{N_A V} \frac{N^\ddagger \langle v_{cr} \rangle}{\delta} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta} \quad (2.31)$$

Así pues, para calcular la velocidad de reacción se necesita conocer, en principio,  $\langle v_{cr} \rangle$ ,  $[X^\ddagger]$  y  $\delta$ . De todas formas, ya se puede anticipar que, puesto que el espesor de la superficie crítica es arbitrario, el resultado no deberá depender de esta magnitud.

• Para obtener la concentración de complejo activado se puede hacer uso de las hipótesis de equilibrio térmico entre reactivos y complejo activado. Así, la relación entre las concentraciones de ambas especies vendrá dada por:

$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}} \quad \frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_{AV}}{q_B / N_{AV} \cdot q_C / N_{AV}} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}} \quad (2.32)$$

donde q representa las funciones de partición y  $\Delta \varepsilon_0^\ddagger$  es la diferencia:

$$\Delta \varepsilon_0^\ddagger = \varepsilon_0(X^\ddagger) - (\varepsilon_0(B+C)) = (\varepsilon(X^\ddagger) + EPC(X^\ddagger)) - (\varepsilon(B+C) + EPC(B+C)) = \Delta \varepsilon^\ddagger + \Delta EPC$$

la diferencia de energía entre los estados fundamentales de reactivos y estado de transición, y por tanto no es directamente la diferencia de energía obtenida de la SEP sino que se ha de tener en cuenta la energía de los niveles vibracionales fundamentales (energía de punto cero, EPC), tal y como se destaca en la Figura 2.31.

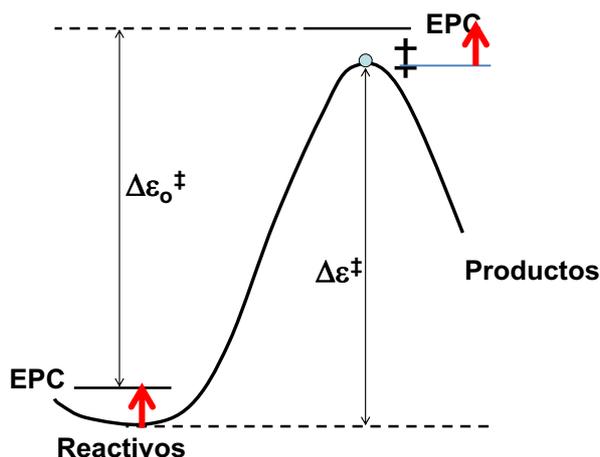
El cálculo de las funciones de partición de reactivos y productos (B y C) se realiza como de costumbre, teniendo en cuenta las distintas contribuciones a la energía (normalmente los términos nucleares se descartan pues permanecen constantes durante la reacción química):

$$q_B = q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_{ele}$$

Para el estado de transición se tendrán las mismas contribuciones de los diferentes grados de libertad, pero hay que recordar que uno de esos grados de libertad corresponde precisamente a la coordenada de reacción. Efectivamente, una de las vibraciones de la estructura de transición, el vector de transición, corresponde a la coordenada que transforma

reactivos en productos:  $\overset{\leftarrow}{\text{H}} - \text{H} - \overset{\rightarrow}{\text{H}} \rightarrow \overset{\leftarrow}{\text{H}} - \text{H} - \overset{\leftarrow}{\text{H}}$ , para la reacción  $\text{H} + \text{H}_2$ . Como los grados de libertad se consideran independientes, para calcular la función de partición del estado de transición se va a separar esta contribución ( $q_{cr}$ ):





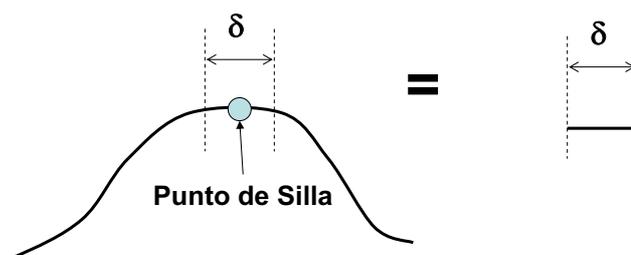
**Figura 2.31.-** Representación de las magnitudes energéticas relevantes para la Teoría del Estado de Transición. EPC es la energía de punto cero.

$$q^\ddagger = q_{tras}^\ddagger q_{rot}^\ddagger q_{vib}^\ddagger q_{ele}^\ddagger = q_{cr}^\ddagger \left[ q_{tras}^\ddagger q_{rot}^\ddagger \bar{q}_{vib}^\ddagger q_{ele}^\ddagger \right] = q_{cr}^\ddagger \bar{q}^\ddagger$$

donde  $\bar{q}^\ddagger$  indica la función de partición para todos los grados de libertad excepto para el movimiento (de vibración) a lo largo de la coordenada de reacción. El cálculo de  $\bar{q}^\ddagger$  no implica ningún problema adicional a las funciones de partición de los reactivos. Se necesitarán conocer la masa, el momento de inercia (geometría), las frecuencias de vibración y los niveles electrónicos del estado de transición para poder realizar el cálculo. Sin embargo, el cálculo de  $q_{cr}^\ddagger$  supone una novedad respecto a lo realizado hasta ahora. Efectivamente este grado de libertad corresponde a una vibración, pero con el pozo invertido. La estructura de transición es un máximo en esta coordenada y, formalmente, este caso correspondería a un movimiento vibracional con la constante de fuerza ( $k_F$ ) negativa, ya que la energía disminuye cuando nos desplazamos del punto de silla. La frecuencia que podríamos calcular a partir de esta constante de fuerza sería por tanto imaginaria:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{m_{cr}^\ddagger}}$$

donde  $m_{cr}^\ddagger$  es la masa reducida asociada al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción. Así pues, no se pueden emplear las fórmulas habituales basadas en el oscilador armónico para el cálculo de la función de partición vibracional. Para tratar este movimiento, puesto que en el punto de silla las derivadas de la energía respecto a cualquier coordenada son cero, se puede suponer que en el entorno inmediato apenas cambia la energía. El movimiento del complejo activado a lo largo de la coordenada de reacción se tratará pues como el movimiento de traslación de una partícula en una caja unidimensional cuyo tamaño viene dado por el espesor de la superficie divisoria  $\delta$ , como



**Figura 2.32.-** En la TET el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción en el ET se asemeja a una traslación clásica

se ilustra en la Figura 2.32. Por tanto, asumiendo el límite clásico ((separación entre niveles  $\ll kT$ ), la expresión para la función de partición traslacional asociada al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción puede escribirse como:

$$q_{cr}^{\ddagger} = \left( \frac{2\pi m_{cr}^{\ddagger} kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta$$

Así, la concentración de complejo activado  $[X^{\ddagger}]$ , de acuerdo con la ecuación (2.32), quedará:

$$[X^{\ddagger}] = \left( \frac{2\pi m_{cr}^{\ddagger} kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta \frac{q^{\ddagger} / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^{\ddagger}}{kT}} [B][C] \quad (2.33)$$

• Para el cálculo de la velocidad media a lo largo de la coordenada de reacción se puede emplear la distribución de Maxwell-Boltzmann para una componente de la velocidad (supuestos **iii**) y **iv**) de la TET):

$$g(v_{cr}) = \left( \frac{m_{cr}^{\ddagger}}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m_{cr}^{\ddagger} v_{cr}^2}{2kT}}$$

Puesto que se está calculando el proceso directo de conversión de reactivos en productos, para evaluar el valor medio de esta componente de la velocidad sólo se tomarán los valores positivos (o negativos). Los valores negativos (o positivos) corresponderían al proceso inverso:

$$\langle v_{cr} \rangle = \int_0^{\infty} v_{cr} g(v_{cr}) dv_{cr} = \int_0^{\infty} v_{cr} \left( \frac{m_{cr}^{\ddagger}}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m_{cr}^{\ddagger} v_{cr}^2}{2kT}} dv_{cr} = \left( \frac{kT}{2\pi m_{cr}^{\ddagger}} \right)^{1/2} \quad (2.34)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.33) y (2.34) en la (2.31), se obtendrá la expresión que proporciona la TET para la ley de velocidad:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[C]}{dt} &= \frac{1}{\delta} \langle v_{cr} \rangle [X^\ddagger] = \frac{1}{\delta} \left( \frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta \frac{q^\ddagger / N_{AV}}{q_B / N_{AV} q_C / N_{AV}} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}} [B][C] = \\
 &= \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_{AV}}{q_B / N_{AV} q_C / N_{AV}} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}} [B][C]
 \end{aligned}
 \tag{2.35}$$

Expresión que refleja correctamente la dependencia de la velocidad con el producto de las concentraciones. Comparando con la ley de velocidad experimental (ecuación (2.1)), la constante de velocidad predicha por la TET vale:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_{AV}}{q_B / N_{AV} q_C / N_{AV}} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}}
 \tag{2.36}$$

Para el cálculo pues de la constante de velocidad se necesitan las funciones de partición de reactivos y del estado de transición, así como la diferencia de energía entre los estados fundamentales. La información de los reactivos puede obtenerse experimentalmente. De momento, para el estado de transición la información necesaria para obtener su energía y función de partición (masa, geometría, frecuencias, estados electrónicos ...) debe de obtenerse mediante cálculos de mecánica cuántica. El conocimiento de la SEP, al menos alrededor de reactivos y estructura de transición, proporciona los datos necesarios. Sin embargo, el reciente desarrollo de la espectroscopia de femtosegundos está empezando a cambiar este hecho, al permitir la observación del estado de transición.

**Ejercicio 2.10.**-Calcular, mediante el uso de la TET, la constante de velocidad para la reacción  $D + H_2 \rightarrow DH + H$  a  $T = 450 \text{ K}$  y compararlo con el valor experimental  $k_r = 9 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Datos:

a) Reactivos

- H-H  $d_{HH} = 0,741 \text{ \AA}$   
 $v = 4400 \text{ cm}^{-1}$   
 $M_r = 2,0156 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $I = 4,5945 \times 10^{-41} \text{ g cm}^2$

- Atomo de Deuterio  $M_r = 2,0014 \text{ g mol}^{-1}$

b) Estructura de Transición

- D----H----H  $d_{DH} = d_{HH} = 0,930 \text{ \AA}$

Vibraciones: 1)  $D \leftarrow \rightarrow H \cdots H \rightarrow$  Tensión Asim.

2)  $\leftarrow D \cdots H \cdots H \rightarrow$  Tensión Sim.  $\nu = 1764 \text{ cm}^{-1}$

3 y 4)  $D \cdots H \cdots H$  Flexión  $\nu = 870 \text{ cm}^{-1}$  (degenerada)

↓      ↓

$$M_r = 4,0297 \text{ g mol}^{-1}; I = 3,9788 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

c) La Diferencia de energía entre estados fundamentales de reactivos y Estado de Transición es  $8,33 \text{ Kcal mol}^{-1} = 5,79 \times 10^{-20} \text{ J}$

**Solución.-** Según la Teoría del Estado de Transición, la constante de velocidad de una

reacción del tipo  $B+C \rightarrow$  Productos puede expresarse como  $k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_D / N_A V \cdot q_{HH} / N_A V} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}}$

Comenzando con el **cálculo de la función de partición de los reactivos**. Para el átomo de deuterio se tiene  $q_D = q_{D, \text{tras}} q_{D, \text{ele}}$ , ya que se trata de un átomo y donde:

$$q_{D, \text{tras}} = \left( \frac{2\pi m_D kT}{h^2} \right)^{3/2} V = 5,0797 \times 10^{30} V \quad \text{y} \quad q_{D, \text{ele}} \cong 2. \text{ El átomo de D tiene un electrón}$$

desapareado, el valor de  $S=1/2$  y  $L=0$ . Existen dos estados electrónicos degenerados, que corresponden a  $m_s=1/2$  y  $m_s=-1/2$ .

Para la **molécula de hidrógeno**  $q_{HH} = q_{HH, \text{tras}} q_{HH, \text{rot}} q_{HH, \text{vib}} q_{HH, \text{ele}}$  con:

$$q_{HH, \text{tras}} = 5,1338 \times 10^{30} V, \quad q_{HH, \text{rot}} = \frac{kT}{\sigma h B} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} = 2,5668 \quad (\sigma=2) \quad \text{¡OJO! El valor}$$

obtenido indica que la aproximación de alta temperatura no será válida. Realmente habría que usar el sumatorio sobre los niveles rotacionales para evaluar correctamente la función de partición, aunque aquí daremos por buena esta aproximación. Continuando se tiene que

$$q_{HH, \text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}} \cong 1 \text{ y finalmente } q_{HH, \text{ele}} \cong 1, \text{ pues es una molécula con todos los electrones}$$

apareados y  $S=0$ .

Para el **estado de transición** hay que calcular la función de partición dejando fuera el vector de transición, es decir la vibración que permite la transformación hacia el valle de reactivo y productos, que en este caso es la tensión asimétrica (esta vibración en el ET tiene una frecuencia imaginaria). Se tiene pues  $\bar{q}_{DHH} = q_{DHH, \text{tras}} q_{DHH, \text{rot}} \bar{q}_{DHH, \text{vib}} q_{DHH, \text{ele}}$  con:

$$q_{DHH, \text{tras}} = 1,4513 \cdot 10^{31} V, \quad q_{DHH, \text{rot}} = 44,456 \quad (\sigma=1, \text{ molécula lineal}),$$

$$\bar{q}_{DHH, \text{vib}} = \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - e^{-hc\bar{\nu}_i/kT}} = 1,140 \text{ (descontando el vector de transición sólo quedan 3}$$

vibraciones en el ET) y  $q_{DHH, \text{ele}} \approx 2$  (molécula con un electrón desapareado).

Sustituyendo todos los valores en la expresión que proporciona la TET:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}}$$

queda:

$$k_r = \frac{kT}{h} N_A \frac{\frac{q_{DHH, tras}}{V} q_{DHH, rot} \bar{q}_{DHH, vib} q_{DHH, ele}}{\frac{q_{D, tras}}{V} q_{D, ele} \frac{q_{HH, tras}}{V} q_{HH, rot} q_{HH, vib} q_{HH, ele}} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}} =$$

$$= \frac{RT}{h} \frac{1,4513 \times 10^{31} \times 44,456 \times 1,140 \times 2}{5,0797 \times 10^{30} \times 2 \times 5,1338 \times 10^{30} \times 2,5668 \times 1 \times 1} e^{-\frac{5,79 \times 10^{-20}}{kT}} =$$

$$= 5,646 \times 10^{36} \times 1,098 \times 10^{-29} \times 8,968 \cdot 10^{-5} = 5,5 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 5,5 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

El resultado obtenido es prácticamente la mitad del experimental. Sin embargo, se ha de recordar que se está haciendo un tratamiento clásico de la dinámica de los núcleos. En este caso, al tratarse de hidrógeno y deuterio (átomos ligeros) los efectos cuánticos pueden ser importantes. En concreto, el efecto túnel permite que situaciones sin la suficiente energía como para alcanzar el complejo activado den lugar a reacción química. Por lo tanto, debe ser un factor que  *aumente*  la velocidad de la reacción. Un cálculo aproximado de este factor (ver *Bibliografía*) da un valor de 2,0 para esta reacción a esta temperatura. Así el valor final sería bastante similar al valor experimental.

#### *Bibliografía:*

\*Sobre el problema: I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 4ªed., Mc. Graw Hill, Vol.2, páginas 916-917, 1996.

\*Sobre estudios teóricos de la reacción: D. G. Truhlar, R. E. Wyatt, *Ann. Rev. Phys. Chem.* Vol. 27, p 1, 1976.

\*Sobre el efecto túnel: B. C. Garret, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* Vol. 72, p 3460, 1980.

### **2.4.2.- Formulación Termodinámica de la TET**

Para analizar (2.36) desde un punto de vista interpretativo se puede utilizar la llamada Formulación Termodinámica de la TET. Efectivamente, fijándose en la ecuación se puede observar que aparte del factor  $kT/h$ , el resto se parece mucho a una constante de equilibrio entre el complejo activado y los reactivos. Tal y como se vio en (2.32), la relación entre las concentraciones de estado de transición y reactivos viene dada por:

$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}}$$

Dividiendo todas las concentraciones por  $c^0$  (concentración estándar, 1M) se tendrá la constante del equilibrio en escala de concentraciones:

$$K_c = \frac{\frac{[X^\ddagger]}{c^0}}{\frac{[B]}{c^0} \frac{[C]}{c^0}} = c^0 \frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = c^0 \frac{q^\ddagger / N_{AV}}{q_B / N_{AV} \cdot q_C / N_{AV}} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}}$$

La expresión de la constante de velocidad dada por (2.36) contiene un término prácticamente idéntico excepto por el hecho de que la función de partición del estado de transición no contiene la contribución de la coordenada de reacción. A la constante de equilibrio calculada sin este término la denominaremos  $K_c^\ddagger$  con lo que la expresión de la constante de velocidad quedaría como:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_c^\ddagger}{c^0} \quad (2.37)$$

La constante de velocidad puede verse pues como un término de equilibrio entre los reactivos y el estado de transición (equilibrio en el que se descuenta la contribución de la coordenada de reacción en el estado de transición) y otro término ( $kT/h$ ), con unidades de  $s^{-1}$ , que proviene de la coordenada de reacción y da la frecuencia con la que el estado de transición atraviesa la superficie divisoria. La constante de velocidad depende pues de la concentración que se logre de complejos activados y de la frecuencia con que éstos se transformen en productos.

Continuando con la formulación termodinámica, se pueden obtener algunas relaciones útiles para analizar los datos de constantes de velocidad. Efectivamente si  $K_c^\ddagger$  es una constante de equilibrio a la que se ha descontado un grado de libertad en el estado de transición, se podrá relacionar con una variación de energía libre estándar en la que se haya descontado esa misma contribución:

$$\Delta G_c^{0\ddagger} = -RT \ln(K_c^\ddagger) \quad (2.38)$$

donde  $\Delta G_c^{0\ddagger}$  es la energía libre de activación estándar en escala de molaridades. Esta energía libre se calcula tal y como se estudió en el tema de Termodinámica Estadística, excepto por el hecho de que en el estado de transición no se ha de contar el grado de libertad asociado a la coordenada de reacción. Es decir, para el cálculo de la energía libre del estado de transición se contarían 3 traslaciones, 3 rotaciones (2 si fuera lineal) y  $3N-7$  vibraciones ( $3N-6$  si fuera lineal). La vibración que se omitiría sería la correspondiente al vector de transición, aquella que presenta una constante de fuerza negativa. Utilizando las ecuaciones (2.37) y (2.38) la constante de velocidad queda como:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{c^0} e^{-\frac{\Delta G_c^{0\ddagger}}{RT}} \quad (2.39)$$

Si se descompone la energía libre en sus contribuciones entrópica y entálpica ( $\Delta G_c^{0\ddagger} = \Delta H_c^{0\ddagger} - T\Delta S_c^{0\ddagger}$ ) se puede escribir:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{c^0} e^{\frac{\Delta S_c^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_c^{0\ddagger}}{RT}} \quad (2.40)$$

donde aparecen la entalpía y la entropía de activación estándar (1M), que se obtienen dejando aparte la contribución del grado de libertad vibracional asociado a la coordenada de reacción en el complejo activado. (Nota: si en lugar de dos reactivos hubiese n, entonces el factor  $1/c^0$  aparecería elevado a n-1).

Las ecuaciones (2.37)-(2.40) están basadas en la selección del estado estándar 1M, aunque para gases muchas veces se prefiere el estado estándar  $p^0=1$  bar. La conversión es sencilla teniendo en cuenta que, para nuestro equilibrio entre dos reactivos para dar un estado de transición, la relación entre las constantes de equilibrio en escalas de concentración y de presión es:

$$\frac{K_c}{c^0} = \frac{RT}{p^0} K_p \quad (2.41)$$

Empleando  $p^0$  como estado estándar las expresiones anteriores quedarían pues:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} K_p^\ddagger \quad (2.42)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} e^{-\frac{\Delta G_p^{0\ddagger}}{RT}} \quad (2.43)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} e^{\frac{\Delta S_p^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_p^{0\ddagger}}{RT}} \quad (2.44)$$

*Nota:* si en lugar de dos reactivos hubiese n, entonces el factor  $RT/p^0$  aparecería elevado a n-1.

A partir de estas últimas expresiones se pueden encontrar relaciones útiles para el análisis y predicción de la energía de activación y el factor preexponencial. Así, por ejemplo, para la energía de activación, de acuerdo con la ecuación (2.42):

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \left( \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} K_p^\ddagger \right) = RT^2 \left( \frac{2}{T} + \frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} \right) = 2RT + RT^2 \frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT}$$

de acuerdo con la ecuación de van't Hoff, de que la derivada con respecto a la temperatura de una constante de reacción está relacionada con la entalpía de reacción. Puesto que se está derivando la constante del equilibrio de activación, su derivada será la entalpía de activación estándar, que se calcula dejando fuera la contribución de la coordenada de reacción en el estado de transición:

$$E_a = 2RT + RT^2 \frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} = 2RT + \Delta H_p^{0\ddagger} \quad (2.45)$$

Utilizando esta relación se puede también obtener una expresión para el factor preexponencial:

$$\begin{aligned} A = k_r e^{\frac{E_a}{RT}} &= \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} e^{\frac{\Delta S_p^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_p^{0\ddagger}}{RT}} e^{\frac{2RT + \Delta H_p^{0\ddagger}}{RT}} = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} e^{\frac{\Delta S_p^{0\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_p^{0\ddagger}}{RT}} e^2 e^{\frac{\Delta H_p^{0\ddagger}}{RT}} = \\ &= \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^0} e^2 e^{\frac{\Delta S_p^{0\ddagger}}{R}} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Para n especies reactivas las ecuaciones (2.43), (2.45) y (2.46) quedarían:

$$k_r = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G_p^{0\ddagger}}{RT}}$$

$$E_a = n \cdot RT + \Delta H_p^{0\ddagger}$$

$$A = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^n e^{\frac{\Delta S_p^{0\ddagger}}{R}}$$

Y de forma similar para las ecuaciones expresadas utilizando C<sup>0</sup> como estado de referencia.

Se tienen, por tanto, unas expresiones que relacionan la energía de activación y el factor preexponencial con las entalpías y entropías de activación. Respecto a estas expresiones se han de reseñar tres anotaciones importantes:

- La energía de activación y el factor preexponencial son magnitudes experimentales, la entalpía y la entropía de activación no son derivables únicamente de la experiencia. Para dar valores de la entalpía y entropía de activación hay que usar las relaciones (2.45) y (2.46), que se basan en la TET y por lo tanto en la validez de sus suposiciones. Las entalpías y entropías



de activación que se dan muchas veces como 'experimentales' contienen por tanto un tratamiento de los datos basado en la teoría.

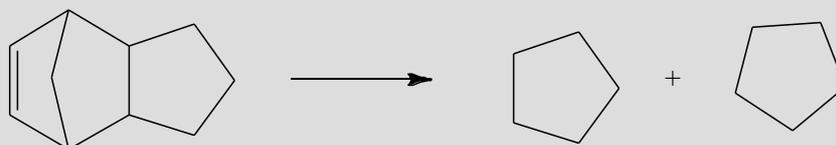
- Se puede dar la vuelta al argumento anterior. Se dispone ahora de unas relaciones que permiten calcular la energía de activación y el factor preexponencial, pero para ello se necesitan la entalpía y entropía de activación que se sabe calcular de acuerdo con las expresiones vistas en Termodinámica Estadística. Evidentemente para calcular estos valores son necesarias las funciones de partición de reactivos y de complejo activado. La información de los reactivos (masa, momento de inercia, frecuencias de vibración, estados electrónicos) puede obtenerse experimentalmente. La información del complejo activado debe extraerse de cálculos de la SEP, es decir, utilizando la mecánica cuántica.

- Estas relaciones permiten interpretar el sentido de la energía de activación y el factor preexponencial. La energía de activación viene determinada por el cambio de entalpía para pasar de los reactivos al complejo activado. Es decir, depende, fundamentalmente, de la energía que se necesita para reorganizar los enlaces y llegar al punto de silla de la SEP. El factor preexponencial está ligado en cambio a la entropía de activación, es decir, al distinto grado de desorden que se va a tener al pasar de reactivos al estado de transición. Como se sabe, esto depende fundamentalmente del número de estados accesibles que se tengan en una situación o en otra. Normalmente, para reacciones donde dos reactivos se unen para dar un complejo activado, la entropía de activación es negativa, ya que el proceso implica una ordenación del sistema.

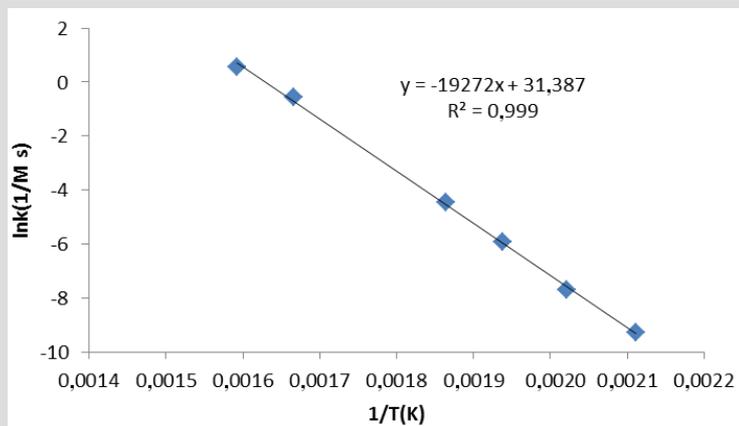
**Ejercicio 2.11.-** A partir de los valores de la constante de velocidad para la descomposición térmica unimolecular en fase gas del exodicyclopentadieno, calcular los parámetros de Arrhenius así como la entalpía y entropía de activación a 543,6 K.

T (K)	473,7	494,8	516,2	536,5	600,3	628,1
$k_r 10^4 (s^{-1})$	0,947	4,50	27,2	116,0	5640	17430

**Solución.-**



De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:  $k_r = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  se tiene  $\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  y realizando la oportuna representación



Del ajuste por mínimos cuadrados, comparando con la ec. de Arrhenius se obtiene:

$$E_a = 19272R = 160,2 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ y } \ln A = 31,387 \Rightarrow A = 4,278 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

(NOTA: Las unidades de A son las mismas que las de la constante de velocidad, tal y como se observa en la ecuación de Arrhenius)

De acuerdo con la TET y teniendo en cuenta que en esta reacción  $n=1$ :

$$A = \frac{kT}{h} e e^{\left(\frac{\Delta S_p^{0\dagger}}{R}\right)} ; E_a = \Delta H_p^{0\dagger} + RT$$

Sustituyendo los valores proporcionados por el ajuste se encuentra:

$$\Delta H_p^{0\dagger} = E_a - RT = 155,7 \text{ KJ mol}^{-1} ; \Delta S_p^{0\dagger} = R \ln \frac{A h}{k T e} = 2,73 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

El valor positivo de la entropía de activación está de acuerdo con el hecho de que se trata de una reacción unimolecular en la que en el ET los enlaces empiezan a romperse. Es decir, el ET está más ‘desordenado’ que los reactivos.

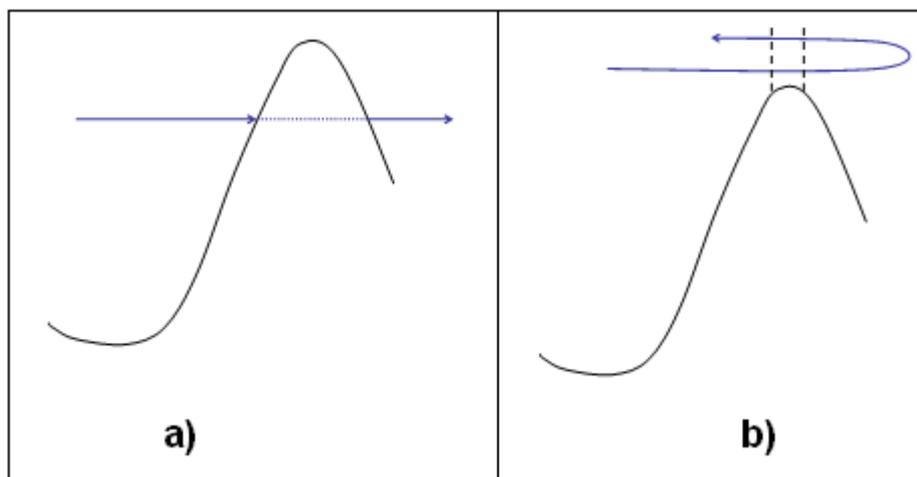
### 2.4.3.-Limitaciones de la TET

Las pruebas más sólidas sobre la bondad de la TET provienen de experimentos de *efectos cinéticos isotópicos*, es decir de estudios del cambio de las constantes de velocidad como consecuencia de la sustitución de un isótopo por otro. Este efecto se explica en el Apéndice 2.2. Por supuesto, la TET presenta también algunas limitaciones. Las *limitaciones más importantes de la TET* son:

i) El movimiento a lo largo de la coordenada de reacción se ha tratado clásicamente, tanto al usar la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann para el cálculo de la velocidad media, como al tomar el límite de alta temperatura al calcular la función de partición de la coordenada de reacción. Para reacciones que impliquen el movimiento de átomos muy ligeros (por ejemplo, hidrógeno) es necesario describir este movimiento cuánticamente, lo que lleva a considerar la posibilidad de efecto túnel. Ignorar este efecto conduce a subestimar la constante de velocidad cuando se utiliza la TET, ya que las situaciones que dan lugar a reacción sin tener energía suficiente para pasar la barrera energética no son tenidas en cuenta en la TET, situaciones contempladas esquemáticamente en la Figura 2.33 a).

Experimentalmente, el efecto túnel se pone en evidencia al observarse efectos cinéticos isotópicos mayores que los obtenidos mediante la TET ya que al ser el deuterio más pesado que el hidrógeno sufre menos efecto túnel, por lo que la constante de velocidad disminuye también por este efecto y no sólo por el aumento en la diferencia de energías fundamentales.

ii) Otra limitación importante es el hecho de que se ha supuesto que todas las trayectorias que alcanzan la superficie divisoria son reactivas. Sin embargo, en estudios de dinámicas de reacción se observan a veces recruzamientos, es decir, trayectorias que una vez atraviesan la superficie divisoria vuelven de nuevo hacia los reactivos. Habitualmente este tipo de trayectorias pueden suponer alrededor de un 10% del total, pero pueden llegar a significar hasta un 50% o más, sobre todo para reacciones en disolución. Imagínese el caso



**Figura 2.33.**- a) Esquema de efecto túnel ; b) Trayectoria de ida y retroceso

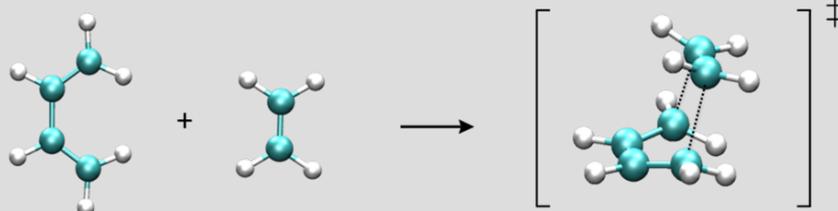
de una reacción de tipo  $S_N2$  ( $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ ) donde en un determinado complejo activado el grupo saliente ( $Y^-$ ) no se encuentra correctamente solvatado, mientras que si lo está el nucleófilo. En ese caso, la trayectoria podría volver de nuevo al reactivo para formar de nuevo el anión  $X^-$ . Ignorar los recruzamientos conduce a sobreestimar la constante de

velocidad al utilizar la TET. Puede corregirse este efecto multiplicando la expresión obtenida por un factor que da cuenta de la proporción entre trayectorias que llevan de reactivos a productos y el número total de trayectorias que llegan al estado de transición. Este factor (menor o igual a la unidad) se denomina coeficiente de transmisión ( $\kappa$ ), con lo que la expresión para la constante de velocidad quedaría:

$$k_r = \kappa k_r^{TET} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_{AV}}{q_B / N_{AV} q_C / N_{AV}} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_0^\ddagger}{kT}}$$

iii) Por último, en la TET se ha supuesto una distribución de equilibrio en los distintos grados de libertad de los reactivos y del estado de transición. Lógicamente, reaccionarán aquellas moléculas que alcancen una determinada energía mínima (si se ignora el efecto túnel) por lo que la reacción iría despoblando los niveles energéticos que superen ese cierto nivel umbral en los reactivos. Para que se pueda mantener la hipótesis del equilibrio es necesario que estos niveles se repueblen rápidamente, lo que se consigue por medio de las colisiones con las paredes o entre las moléculas de reactivos. Así pues, la TET dejará de cumplirse en aquellas condiciones en que la frecuencia de colisión disminuya dramáticamente, como en el caso de reacciones a presiones muy bajas. En esas condiciones experimentales la hipótesis del equilibrio no se cumpliría.

**Ejercicio 2.12.** Mediante métodos cuánticos se ha estudiado la reacción de Diels-Alder entre el eteno y el cis-butadieno:



A partir de la localización de las estructuras correspondientes a los reactivos y estructura de transición se han determinado las propiedades que aparecen en la siguiente tabla:

	Cis-butadieno	Eteno	E.T.
$M_r$ (g/mol)	54	28	82
$q_{rot}(350)$	$4,65 \times 10^4$	$3,34 \times 10^3$	$1,71 \times 10^6$
$q_{vib}(350)$	10,54	1,11	13,92*
Energía Potencial (kcal mol <sup>-1</sup> )	30,62	16,44	70,05
Energía Punto Cero (kcal mol <sup>-1</sup> )	53,87	32,00	88,86*

\*Excluida la coordenada de reacción

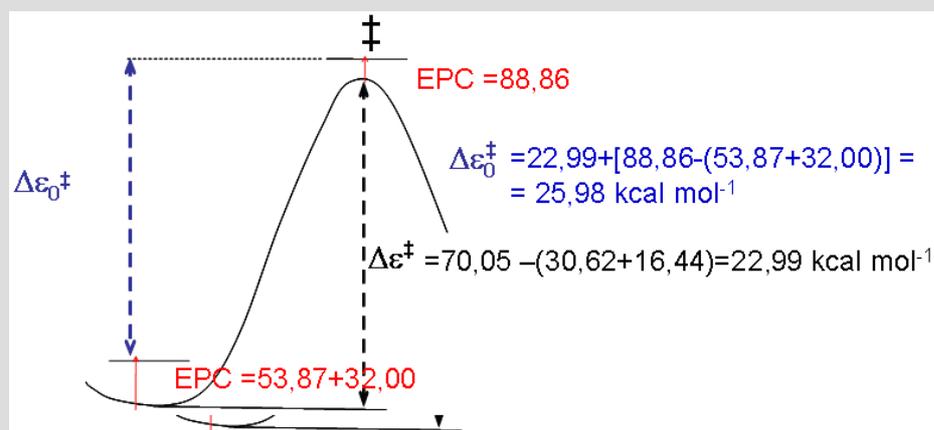
Considerando que la mezcla reactiva puede tratarse como un gas ideal y que no existen estados electrónicos de baja energía, calcular:

- a) La constante de velocidad de la reacción (en  $M^{-1} s^{-1}$ ) a 350 K utilizando la teoría del estado de transición (TET).  
 b) La energía libre de activación estándar a dicha temperatura.

**Solución.-** Para calcular la constante de velocidad se utiliza la expresión de la TET:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\frac{q^\ddagger}{N_A V}}{\frac{q(Et)}{N_A V} \frac{q(c-But)}{N_A V}} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}}$$

La diferencia de energía entre los estados fundamentales no es directamente la diferencia de energía potencial, hay que añadir las contribuciones de la energía de punto cero



Con este valor ya se puede calcular el término exponencial de la expresión de la TET,

$$e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}} = 6,013 \times 10^{-17}, \text{ y las funciones de partición:}$$

$$-q(Et) = q_{\text{tras}}(Et)q_{\text{rot}}(Et)q_{\text{vib}}(Et)q_{\text{ele}}(Et) \text{ con}$$

$$q_{\text{tras}}(Et) = \left( \frac{2\pi m E_t kT}{h^2} \right)^{3/2} V = 1,823 \times 10^{32} \text{ V}; \quad q_{\text{rot}}(Et) = 3,34 \times 10^3; \quad q_{\text{vib}}(Et) = 1,11;$$

$$q_{\text{ele}}(Et) = 1$$

$$-q(c-But) = q_{\text{tras}}(c-But)q_{\text{rot}}(c-But)q_{\text{vib}}(c-But)q_{\text{ele}}(c-But) \text{ con}$$

$$q_{\text{tras}}(c-But) = 4,883 \times 10^{32} \text{ V}; \quad q_{\text{rot}}(c-But) = 4,65 \times 10^4; \quad q_{\text{vib}}(c-But) = 10,54; \\ q_{\text{ele}}(c-But) = 1$$

$$-q^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger \text{ con}$$

$$q_{\text{tras}}^\ddagger = 9,137 \times 10^{32} \text{ V}; \quad q_{\text{rot}}^\ddagger = 1,71 \times 10^6; \quad q_{\text{vib}}^\ddagger = 13,92; \quad q_{\text{ele}}^\ddagger = 1$$

Sustituyendo en la expresión de la TET y cambiando las unidades del resultado:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_A V}{q(\text{Et}) / N_A V} \frac{q^\ddagger / N_A V}{q(\text{c-But}) / N_A V} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}} = 3,540 \times 10^{-14} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 3,540 \times 10^{-11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Para calcular la energía libre de activación se puede emplear la relación

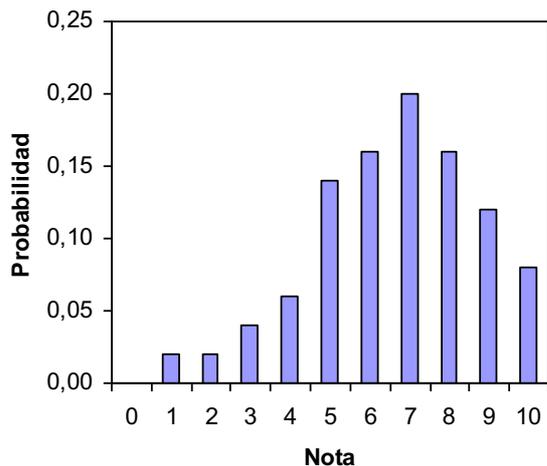
$$k_r = \frac{kT}{h} \left( \frac{RT}{p^0} \right)^{n-1} e^{-\frac{\Delta G_p^{0\ddagger}}{RT}}. \text{ Para } n=2, \Delta G_p^{0\ddagger} = -RT \ln \frac{h p^0 k_r}{k R T^2} = 166,0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

## 2.5.- Apéndices

### Apéndice 2.1.- Función de distribución

Cuando se describe la velocidad desde un punto de vista clásico se está pensando en una variable que cambia de forma continua, no discreta, y por tanto, estrictamente, la probabilidad de encontrar un determinado valor exacto de la velocidad es cero. Cuando se tienen variables continuas, su distribución entre la población no se caracteriza por un conjunto discreto de valores de la probabilidad, sino por una función que proporciona la densidad de probabilidad o función de distribución. Piénsese en el caso de un examen de 10 preguntas donde los alumnos pueden obtener, para cada una de ellas, la calificación de 0 ó 1. La nota del examen puede ser por tanto cualquier valor del conjunto discreto [0, 1, 2, ..., 9, 10]. La distribución de la propiedad entre la población de estudiantes (digamos N=50) viene dada por el número de estudiantes que ha obtenido cada uno de los posibles valores [N<sub>0</sub>, N<sub>1</sub>, ... N<sub>10</sub>]. Evidentemente, esta distribución puede darse también en forma de probabilidad, sin más que dividir cada uno de los N<sub>i</sub> por el número total N.

Nota (x <sub>i</sub> )	N <sub>i</sub>	p <sub>i</sub>
0	0	0
1	1	0,02
2	1	0,02
3	2	0,04
4	3	0,06
5	7	0,14
6	8	0,16
7	10	0,20
8	8	0,16
9	6	0,12
10	4	0,08
$\sum_i N_i = 50$		$\sum_i p_i = 1$



La representación de la distribución de la propiedad es en este caso el conjunto de valores de la probabilidad de obtener cada una de las posibles notas en el examen.

En cambio, si se trata de una variable continua no es posible hablar de la probabilidad de encontrar en nuestra población un determinado valor. ¿Cuál es la probabilidad de que una molécula tenga como

módulo de la velocidad 100 m/s?. ¿Qué quiere decir esta pregunta? ¿Exactamente 100,000...00 m/s? Entonces la respuesta sería cero. Cuando se tiene una variable discreta es necesario hablar de la probabilidad de que la variable  $x$  tome un determinado valor entre  $x$  y  $x+\Delta x$ . Evidentemente, el resultado dependerá de la amplitud del intervalo considerado ( $\Delta x$ ).

$$p(x) = \frac{N_{x-x+\Delta x}}{N}$$

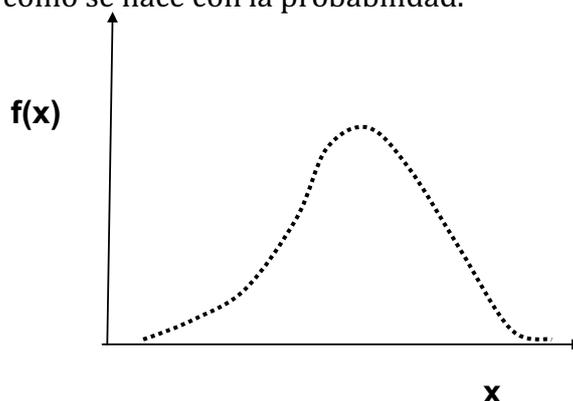
Si nuestra muestra es muy grande se puede obviar este problema considerando intervalos de tamaño infinitesimal y preguntándonos entonces cuál es la probabilidad de que la variable  $x$  tome un determinado valor entre  $x$  y  $x+dx$ . Evidentemente en ese caso la probabilidad será un diferencial, ya que el número de casos presentando valores en ese intervalo sería infinitesimal también ( $dN$ ):

$$dp(x) = \frac{dN_{x-x+dx}}{N}$$

Para evitar el trabajar con diferenciales y poder tener una función finita se *define* la función de distribución de la variable  $x$  ( $f(x)$ ) como la densidad de probabilidad o probabilidad por unidad de intervalo, de forma que:

$$dp(x) = f(x)dx$$

Teniendo en cuenta que la probabilidad es una magnitud adimensional, la función de distribución tendrá unidades de  $x^{-1}$ . Esta función es representable y se puede trabajar con ella de forma análoga a como se hace con la probabilidad.



Así, si estamos interesados en obtener la nota media de nuestro caso anterior se puede simplemente multiplicar cada uno de los posibles resultados ( $x_i$ ) por su probabilidad y sumar. Esto es equivalente a sumar todas las notas y dividir por el número total de casos (N):

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i x_i = \sum_i p_i x_i$$

Pues bien, en el caso de una variable continua, el valor medio también se obtiene multiplicando la variable por la probabilidad ( $dp(x)$ ) y sumando (integrando) para todos los posibles valores:

$$\langle x \rangle = \int_{\forall x} x dp(x) = \int_{\forall x} x f(x) dx$$

De igual manera se calcular el valor promedio de cualquier propiedad que dependa de  $x$  ( $h(x)$ ):

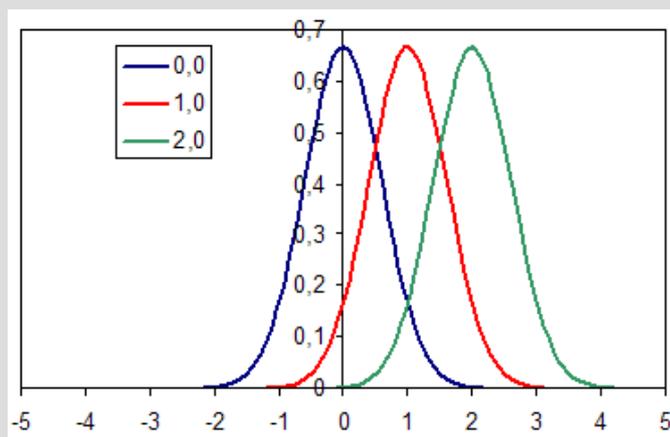
$$\langle h(x) \rangle = \int_{\forall x} h(x) dp(x) = \int_{\forall x} h(x) f(x) dx$$

**Ejercicio 2.13.-** La distribución gaussiana se utiliza muy frecuentemente en distintos ámbitos para caracterizar funciones de distribución. Su forma genérica es:

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} e^{-\frac{(x-\delta)^2}{2\sigma^2}} . \text{ Representar esta función tomando:}$$

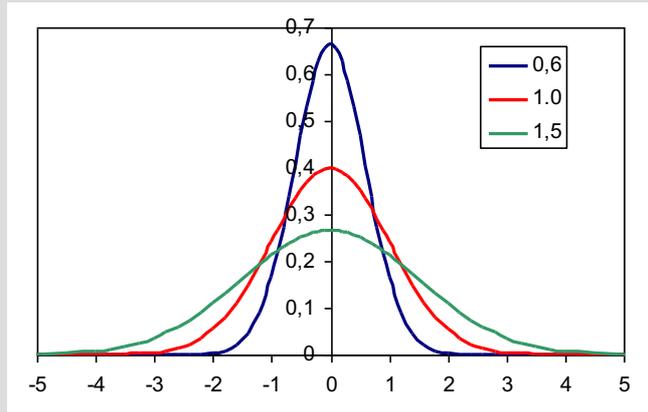
- a)  $\sigma=0,6$  y  $\delta=0, 1$  y  $2$
- b)  $\delta=0$  y  $\sigma=0,6, 1,0$  y  $1,5$

**Solución.- a)**





b)



**Ejercicio 2.14.-** Al estudiar los ingresos mensuales de los trabajadores de un determinado país se empleó la siguiente función de distribución:  $f(x) = Cx^2e^{-ax^2}$ , donde  $x$  son los ingresos mensuales en euros y  $a$  se determinó que valía  $3,785 \times 10^{-6}$  euros<sup>-2</sup>.

- Calcular  $C$  sabiendo que la función de distribución debe estar normalizada.
- ¿Cuáles son los ingresos mensuales medios de un habitante de ese país?
- Representar la función de distribución. Indicar gráficamente como determinaría la proporción de habitantes del país que tienen ingresos mensuales menores que el valor medio? ¿y mayores?. Calcular dichas proporciones haciendo uso de las tablas de integrales.

**Solución.-**

$$\text{a)} \quad \int_{\forall x} dp_x = \int_{\forall x} f(x) dx = 1 = \int_0^{\infty} Cx^2 e^{-ax^2} dx = C \frac{1}{4a} \frac{\pi^{1/2}}{a^{1/2}}$$

$$1 = \int_0^{\infty} Cx^2 e^{-ax^2} dx = C \frac{1}{4a} \frac{\pi^{1/2}}{a^{1/2}} \left( \text{recordando que } \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \pi^{1/2}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}} \right)$$

$$\text{de donde } C = 4 \frac{a^{3/2}}{\pi^{1/2}} = 1,6618 \times 10^{-8} \text{ euros}^{-3}.$$

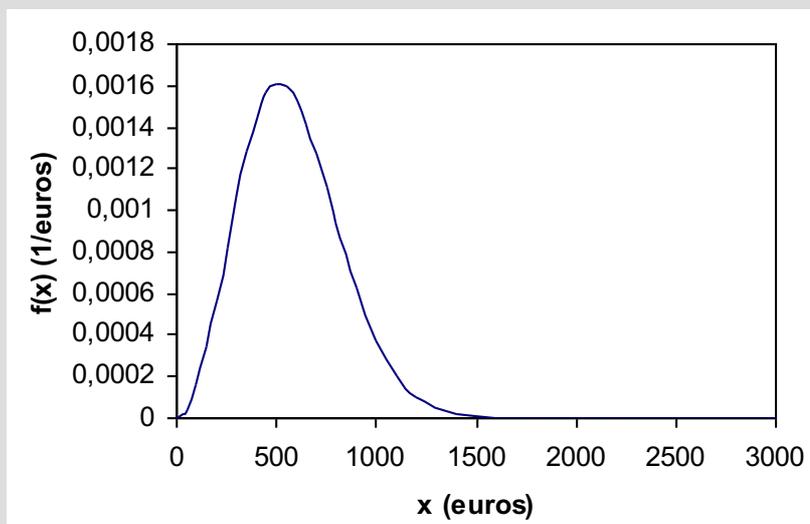
$$\text{b)} \quad \text{Recordando que } \langle x \rangle = \int_{\forall x} x dp_x = \int_{\forall x} x f(x) dx,$$

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x C x^2 e^{-ax^2} dx = C \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{4a^{3/2}}{\pi^{1/2}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx.$$

$$\text{Como } \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}, \text{ de la solución de la integral superior se obtiene:}$$

$$\langle x \rangle = \frac{4a^{3/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{2a^2} = \frac{2}{(\pi a)^{1/2}} = 580 \text{ euros}$$

c)



$$\frac{N(x < \langle x \rangle)}{N} = \int_0^{\langle x \rangle} \frac{dN_x}{N} = \int_0^{\langle x \rangle} dp_x = \int_0^{\langle x \rangle} f(x) dx ; \frac{N(x > \langle x \rangle)}{N} = \int_{\langle x \rangle}^{\infty} \frac{dN_x}{N} = \int_{\langle x \rangle}^{\infty} dp_x = \int_{\langle x \rangle}^{\infty} f(x) dx$$

$$\text{con } \int_0^{\langle x \rangle} dp_x + \int_{\langle x \rangle}^{\infty} dp_x = 1$$

## Apéndice 2.2. -Efectos cinéticos isotópicos

Las pruebas más sólidas sobre la bondad de la TET vienen de experimentos de *efectos cinéticos isotópicos*, es decir de estudios del cambio de las constantes de velocidad como consecuencia de la sustitución de un isótopo por otro. Evidentemente este efecto es más importante cuando la reacción implica la rotura de un enlace con un átomo de hidrógeno y éste se sustituye por deuterio. En este caso, la relación de masas entre los isótopos ( $m_D/m_H$ ) es prácticamente 2. Experimentalmente se observa que la constante de velocidad cuando se tiene hidrógeno ( $k_{rH}$ ) es mayor que cuando se sustituye el átomo por deuterio ( $k_{rD}$ ). Por ejemplo, en muchas reacciones que implican la rotura de un enlace C-H la constante de velocidad disminuye significativamente al sustituir este átomo de hidrógeno por deuterio. ¿Cómo se puede explicar este fenómeno? En principio, al sustituir H por D el enlace sigue siendo igual desde el punto de vista electrónico, es decir es igual de fuerte para el caso C-H que para el caso C-D. Dicho de otra forma, la constante de fuerza ( $k_F$ ) para la vibración del enlace C-H es igual a la del enlace C-D. Entonces, ¿por qué cuesta más la rotura del enlace en el caso del enlace C-D? Se puede explicar y cuantificar este fenómeno a través de la TET. Para

ello se ha de tener en cuenta que, aunque los enlaces son químicamente idénticos, las frecuencias de vibración no serán iguales ya que las masas cambian:

$$\nu_{CH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{CH}}} \quad ; \quad \nu_{CD} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{CD}}}$$

donde las masas reducidas ( $\mu$ ) pueden calcularse asimilando la vibración del enlace C-H (o C-D) a un problema de dos cuerpos, uno con masa igual a la del hidrógeno (o deuterio) y otro con masa igual a la del resto de la molécula ( $m_R$ ):

$$\mu_{CH} = \frac{m_R m_H}{m_R + m_H} \approx \frac{m_R m_H}{m_R} = m_H \quad (\text{ya que } m_R \gg m_H)$$

$$\mu_{CD} = \frac{m_R m_D}{m_R + m_D} \approx m_D$$

Así pues, dividiendo las ecuaciones de las frecuencias y sustituyendo las masas reducidas se puede ver cuánto cambia la frecuencia de vibración al cambiar el átomo de H por D:

$$\frac{\nu_{CH}}{\nu_{CD}} = \left( \frac{\mu_{CD}}{\mu_{CH}} \right)^{1/2} \approx \left( \frac{m_D}{m_H} \right)^{1/2} \approx \sqrt{2}$$

Es decir, la frecuencia de vibración del enlace C-H es  $\sim 1,4$  veces mayor que la del enlace C-D. ¿Cómo influye este hecho sobre la constante de velocidad? Fundamentalmente a través del cambio en las energías de punto cero de los reactivos. Las energías de punto cero debidas a la vibración del enlace C-H o C-D pueden calcularse teniendo en cuenta que la del nivel vibracional fundamental ( $v=0$ ) es  $(\frac{1}{2})h\nu$ :

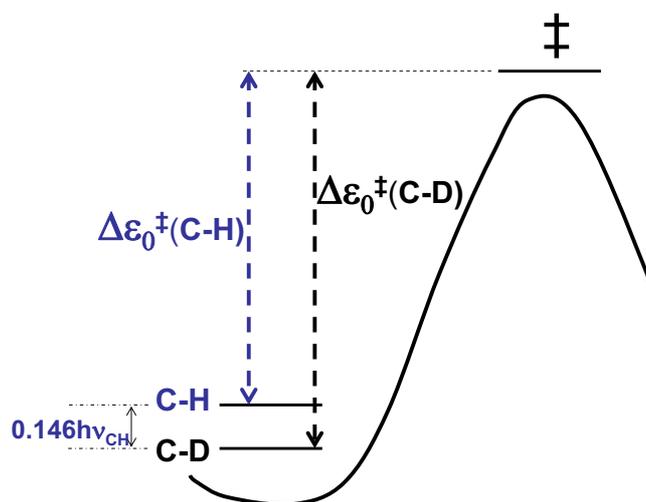
$$\varepsilon_0(C-H) = \frac{1}{2} h \nu_{CH}$$

$$\varepsilon_0(C-D) = \frac{1}{2} h \nu_{CD}$$


---


$$\varepsilon_0(C-H) - \varepsilon_0(C-D) = \frac{1}{2} h (\nu_{CH} - \nu_{CD}) = \frac{1}{2} h \left( \nu_{CH} - \frac{\nu_{CH}}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{2} h \nu_{CH} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 0,146 h \nu_{CH}$$

Como se observa, la energía de punto cero en el caso C-H es mayor que la del C-D en  $0,146h$  veces la frecuencia de vibración del enlace C-H. ¿Qué pasa en el estado de transición? Para un proceso de rotura del enlace C-H (o C-D) esta vibración define justamente la coordenada de reacción, por lo que no contribuye a la energía de punto cero (recuérdese que en el estado de transición esta vibración no es una vibración normal pues el punto de silla es un máximo para este movimiento, no un mínimo). Así pues, se tendría un esquema energético como el que se muestra en la figura siguiente:



Resumiendo, la diferencia entre las energías de los estados fundamentales de reactivos y estado de transición aumenta cuando se cambia H por D. Evidentemente, al aumentar la energía necesaria para llegar al estado de transición, disminuirá la constante de velocidad. De acuerdo con la expresión (2.35) e ignorando los efectos de la sustitución sobre las funciones de partición (el cambio de masa afecta a la traslación, la rotación y también puede afectar a otras vibraciones moleculares), se puede calcular el efecto de la sustitución isotópica sobre la constante de velocidad:

$$\frac{k_{r,CH}}{k_{r,CD}} \approx \frac{e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(\text{C-H})}{kT}}}{e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(\text{C-D})}{kT}}} = e^{\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(\text{C-D}) - \Delta\varepsilon_0^\ddagger(\text{C-H})}{kT}} = e^{\frac{0,146h\nu_{\text{CH}}}{kT}}$$

Teniendo en cuenta que los enlaces C-H presentan un número de ondas normalmente cercano a  $2800 \text{ cm}^{-1}$  esta expresión predice que la constante de velocidad para el hidrógeno a temperatura ambiente es aproximadamente 8 veces mayor que para el deuterio. Esta relación está en muy buen acuerdo con los datos experimentales para muchos procesos de este tipo.

El tratamiento anterior del efecto cinético isotópico es muy simplificado. Hay que tener en cuenta que, en general, la energía de punto cero del estado de transición sí que puede verse alterada por la sustitución isotópica, ya que la masa del átomo sustituido afecta a otras vibraciones. Si, por ejemplo, se estudia un proceso de transferencia, como la reacción  $\text{H} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$  ya vista en un apartado anterior, la sustitución de un H por D cambia la frecuencia no sólo de la tensión asimétrica (que es la coordenada de reacción) sino también de la tensión simétrica y de las flexiones. El efecto de la sustitución isotópica sobre las funciones de partición es fundamental para explicar los llamados efectos cinéticos isotópicos secundarios. En este caso se produce un cambio en la constante de velocidad al sustituir un átomo que no participa directamente en la reacción (no interviene ni en la rotura ni formación de enlaces) por otro isótopo. Su cálculo requiere evaluar la constante de velocidad utilizando la expresión completa (ecuación (2.36)).

## 2.6.- Ejercicios adicionales

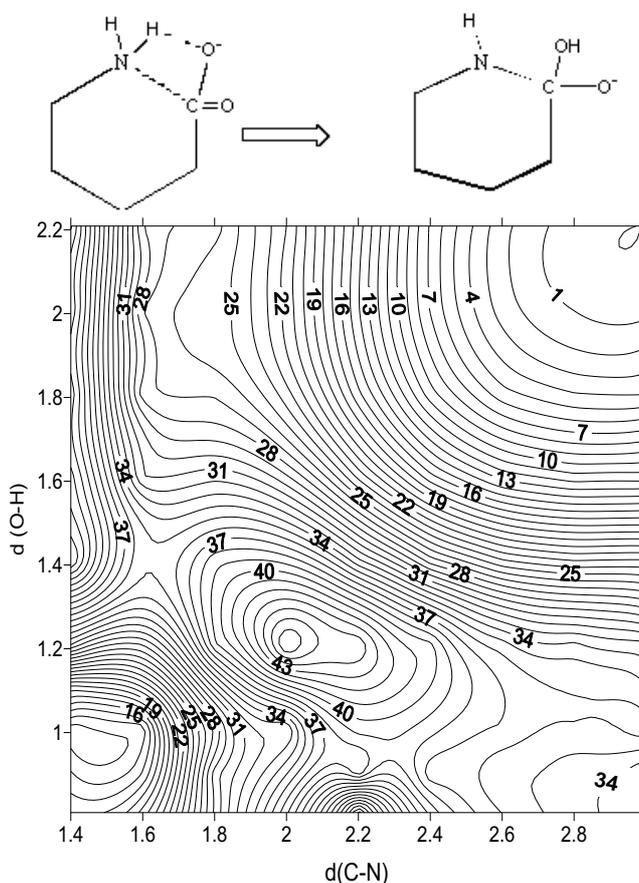
**Ejercicio 2.15.-** Calcular el valor de la energía cinética de traslación más probable en función de la temperatura para un gas de masa molecular  $M_r$ .

**Solución.-**  $\varepsilon_p = kT/2$

**Ejercicio 2.16.-** La velocidad de la reacción  $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$  depende de las colisiones entre las distintas especies en la mezcla de reacción. Calcular las frecuencias totales de colisión por unidad de volumen para los encuentros: (a)  $H_2 + H_2$ ; (b)  $I_2 + I_2$ ; (c)  $H_2 + I_2$ , para un gas a 400 K y 1 atm con cantidades equimoleculares de ambos componentes. Las secciones eficaces de colisión son  $\sigma(H_2) \approx 0,27 \text{ nm}^2$  y  $\sigma(I_2) \approx 1,2 \text{ nm}^2$ .

**Solución.-** a)  $Z_{H_2, H_2} = 3,29 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; b)  $Z_{I_2, I_2} = 1,30 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  ;  
c)  $Z_{H_2, I_2} = 1,13 \times 10^{35} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

**Ejercicio 2.17.-** Se ha estudiado la siguiente reacción trazando para ello la superficie de energía potencial en función de las dos distancias que parecen punteadas en el dibujo. La superficie de energía potencial se representa mediante curvas isotopotenciales trazadas cada 1 kcal/mol y las distancias están en angstroms.

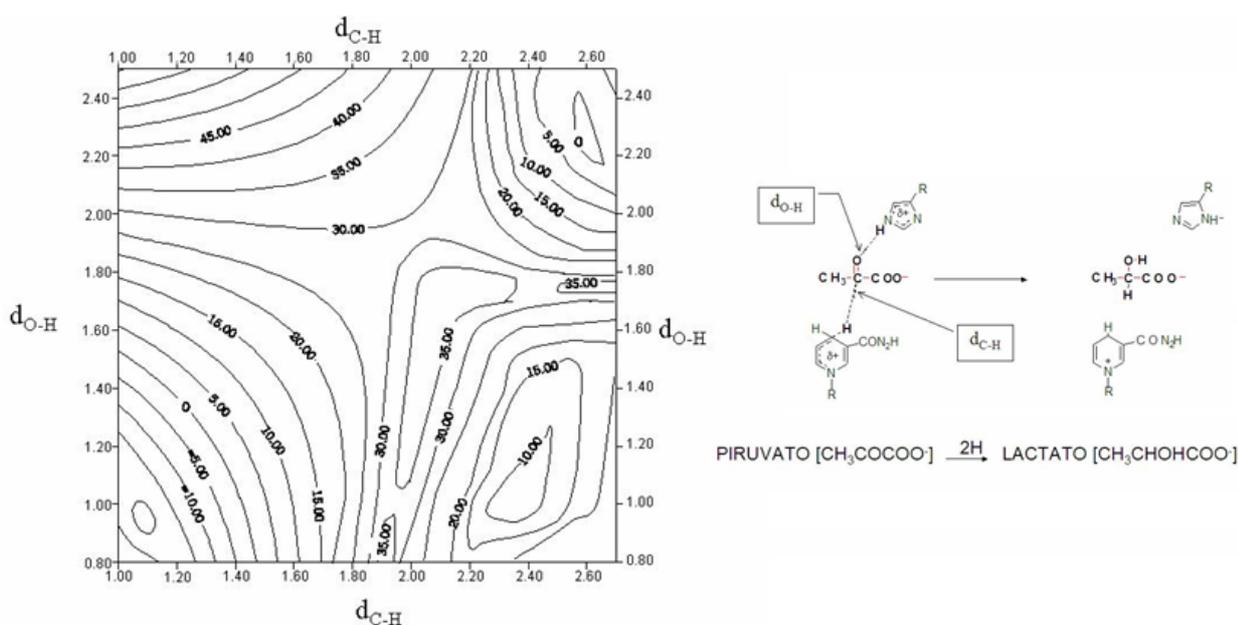


a). Describe todos los puntos estacionarios relevantes desde el punto de vista de reactividad que aparecen sobre la SEP indicando su naturaleza (reactivos, productos, estructuras de transición, intermedios), el valor de las distancias seleccionadas, así como su energía.

b). Representa la variación de la energía potencial con la coordenada de reacción para los posibles mecanismos de reacción, indicando los valores aproximados de la energía de activación y de reacción. Describe los mecanismos indicando cuál se dará preferentemente.

**Solución.-** a) dos posibles mecanismos, uno concertado y otro por etapas b) concertado 35,5 kcal mol<sup>-1</sup>; por etapas 38,5 kcal·mol<sup>-1</sup> . Energía reacción 13,5 kcal mol<sup>-1</sup>

**Ejercicio 2.18.-** La reducción enzimática de piruvato a lactato tiene lugar por la transferencia de dos átomos de hidrógeno (un protón y un hidruro) tal y como aparece representado en el siguiente esquema:



La transferencia puede tener lugar por medio de dos mecanismos distintos que aparecen reflejados en la superficie de energía potencial obtenida en función de las distancias C-H y O-H- En la figura las líneas de isotencial se representan espaciadas cada 5 kcal/mol y las distancias en angstroms.

a) Dibujar los perfiles de energía potencial a lo largo del camino de reacción indicando los valores aproximados de las energías de activación y de reacción para cada mecanismo. ¿Qué mecanismo estará favorecido cinéticamente y cuál termodinámicamente?

b) La determinación experimental del efecto cinético isotópico, como cociente entre la constante de velocidad original y la obtenida cuando los hidrógenos transferidos se substituyen por deuterio, condujo a un valor mucho mayor del predicho mediante la Teoría del Estado de Transición. Explicar el posible origen de esta discrepancia.

c) Representar claramente sobre la superficie los caminos de reacción correspondientes a los dos posibles mecanismos. Identifica los diferentes puntos estacionarios indicando si son reactivos, productos, intermedios o estructuras de transición y dando el valor de las distancias C-H y O-H correspondiente a cada una de ellas. Explica brevemente en qué se diferencian ambos mecanismos.

**Solución.-** a) Dos mecanismos, uno concertado y otro por etapas; b) siendo favorecido cinéticamente el concertado (energía de activación entre 20-25 kcal·mol<sup>-1</sup>) frente al por etapas (energía de activación entre 30-35 kcal·mol<sup>-1</sup>); c) efecto túnel.

**Ejercicio 2.19.-** Para la reacción entre el isocianato de m-tolueno y el alcohol n-butílico se han obtenido las siguientes constantes de velocidad de segundo orden:

T(°C)	0,0	7,0	15,0	25,0
10 <sup>5</sup> k <sub>r</sub> (l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	4,04	7,72	12,9	25,0

Calcular la energía de activación y el factor de frecuencia. Usando la teoría del estado de transición calcular la entropía de activación a 298 K.

**Solución.-** E<sub>a</sub> = 48,64 kJ mol<sup>-1</sup>; A = 84,71 mol<sup>-1</sup> m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> ; ΔS<sub>p</sub><sup>0‡</sup> = -193,9 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

**Ejercicio 2.20.-** Calcular la energía libre, la entalpía y la entropía de activación para la reacción de hidrogenación del eteno a 628 K sabiendo que A=1,24x10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> y E<sub>a</sub>=180 kJ mol<sup>-1</sup>.

**Solución.-** ΔH<sub>p</sub><sup>0‡</sup> = 169,6 kJ mol<sup>-1</sup>; ΔS<sub>p</sub><sup>0‡</sup> = -184,0 JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> ; ΔG<sub>p</sub><sup>0‡</sup> = 285,1 kJ mol<sup>-1</sup>

**Ejercicio 2.21.-** La molécula de hidrógeno (H<sub>2</sub>) reacciona con un átomo de cloro (Cl) para dar ClH + H a T=500 K pasando a través de un estado de transición lineal. Para este sistema:

- Calcular la función de partición molecular electrónica de reactivos y estado de transición a 500 K. Téngase en cuenta que el átomo de cloro neutro posee un estado electrónico fundamental <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> y un estado excitado de baja energía <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> a 881 cm<sup>-1</sup> y que el estado de transición posee un electrón desapareado.
- Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de 4,9 kcal/mol

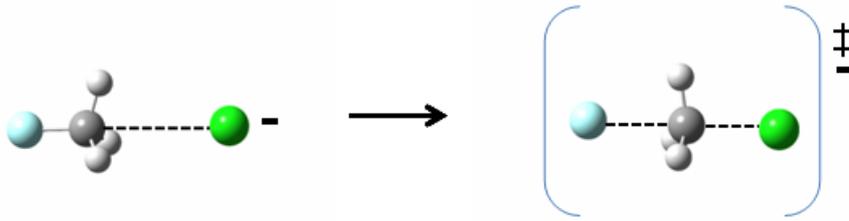
Datos:

	Cl	H <sub>2</sub>	E.T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35,5	2,0	37,5
B (s <sup>-1</sup> )	---	1,823x10 <sup>12</sup>	1,888x10 <sup>11</sup>
v(cm <sup>-1</sup> )	---	4400	1360; 540; 540*

\*excluida la coordenada de reacción

**Solución.-** b) k<sub>r</sub> = 1,262x10<sup>5</sup> m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>

**Ejercicio 2.22.-** La reacción de sustitución nucleofílica en fase gas entre el fluoruro de metilo y el anión cloruro transcurre desde un complejo ion-dipolo (un sólo reactivo) hasta productos a través de un estado de transición, tal y como viene representado en la siguiente figura:



Mediante cálculos teóricos se han determinado las siguientes propiedades de reactivos y estado de transición a 298 K:

	Complejo de reactivos	Estado de transición
$M_r$ (uma)	69,5	69,5
$q_{rot}$	$1,393 \times 10^4$	$1,082 \times 10^4$
$q_{vib}$	23,51	3,703*
Energía potencial, kcal/mol	0	27,01
Energía punto cero, kcal/mol	24,93	23,66*
Entalpía, kcal/mol	0	25,32

\* Excluida la contribución de la coordenada de reacción

a) Calcular, mediante la teoría del estado de transición, la constante de velocidad a 298 K, expresándola en unidades del sistema internacional. Suponer que no existen estados electrónicos de baja energía ni en reactivos, ni en el estado de transición

b) Calcular la entalpía, entropía y energía libre de activación, así como el factor preexponencial y la energía de activación a 298 K.

**Solución.-** a)  $k_r = 1,017 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$     b)  $\Delta G^\ddagger = 26,98 \text{ kcal/mol}$  ;  $\Delta H^\ddagger = 25,32 \text{ kcal/mol}$  ;  $\Delta S^\ddagger = -5,57 \text{ cal/(molK)}$  ;  $E_a = 25,91 \text{ kcal/mol}$  ;  $A = 1,023 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$

**Ejercicio 2.23.-** Considere la aplicación de la teoría del estado de transición a dos moléculas sin estructura interna, caracterizadas por tener masas  $m_1$  y  $m_2$  y diámetros  $d_1$  y  $d_2$ .

a) Calcule la función de partición de los reactivos (considerando únicamente la contribución traslacional)

b) Calcule la función de partición  $\bar{q}^\ddagger$  considerando que la estructura de transición presenta contribuciones traslacionales, rotacionales y un sólo modo vibracional que es justamente el asociado a la coordenada de reacción (stretching del átomo formado entre los átomos 1 y 2). Para el cálculo del momento de inercia considere que en la estructura de transición las moléculas de reactivos están en contacto.

c) Compare la expresión obtenida para la constante de velocidad utilizando la TET con la correspondiente a la Teoría de Colisiones. ¿Qué conclusiones puede extraer?

**Solución.-** a)  $q_1 = \left( \frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3/2} V$

b)  $q_{rot} = \frac{8\pi^2 kT \left[ \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d_{12}^2 \right]}{h^2}$



c) Para ‘moléculas’ sin estructura la teoría de colisiones y del estado de transición conducen a la misma expresión.

## 2.7.- Bibliografía

- Levine, I. N. *Fisicoquímica*; 5a ed., McGraw-Hill, 2004.
- Bertrán, J.; Núñez, J. *Química Física*; Ariel, 2002.
- Moore, J. W.; Pearson, R. G. *Kinetics and Mechanism*; 3a ed., Wiley Intescience, 1981.
- Tuñón, I.; Silla, E. *Química Molecular Estadística*; Síntesis, 2008.
- Engel, T.; Reid, P. *Química Física*; Pearson, 2006.