

Tema 2. Cinética Molecular

1. Introducción

2. Teoría de Colisiones

2.1. Velocidades Moleculares

2.2. Velocidades Características

2.3. Distribución de Energías

2.4. Colisiones con las Paredes. Efusión

2.5. Colisiones Intermoleculares y recorrido libre medio

2.6. Colisiones y Reactividad Química

3. Superficies de Energía Potencial

4. Teoría del Estado de Transición

4.1. Hipótesis básicas y desarrollo

4.2. Formulación termodinámica de la TET

4.3. Limitaciones de la TET

1. Introducción

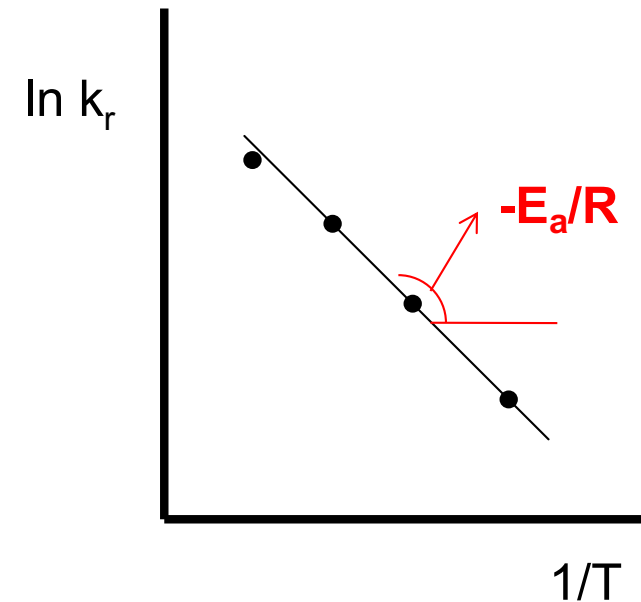


Reacción bimolecular, elemental, directa y en fase gas

$$v = -\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_r [\text{C}][\text{B}]$$

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

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



2. Teoría de Colisiones

La **Teoría de Colisiones** aborda la reactividad química desde la descripción del movimiento de las moléculas que forman la mezcla reactiva y las colisiones que se producen entre ellas

Teoría Cinética de Gases:

Desarrollo: 1858-1868

- 1. Se considera que una muestra macroscópica de gas está constituida por un número enorme de átomos o moléculas que mantienen una distribución de equilibrio.*
- 2. Se considera que las partículas constituyentes del gas se trasladan de acuerdo con las ecuaciones de Newton (tratamiento clásico del movimiento).*
- 3. Los choques entre partículas y con las paredes del recipiente se consideran perfectamente elásticos, conservándose la energía cinética traslacional e ignorándose la estructura interna de las moléculas.*

Funciones de distribución

Magnitudes continuas

Probabilidad de que una variable tome un valor entre x y $x+dx$

$$dp_x = \frac{dN_x}{N}$$

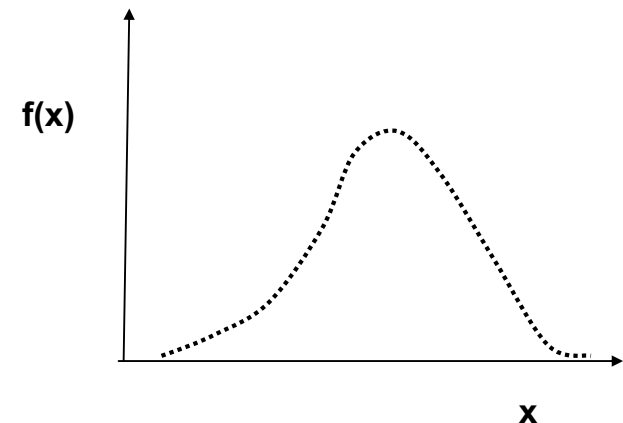
Número de casos que presentan un valor entre x y $x+dx$

$$dp_x = f(x)dx$$

Número de casos totales

$f(x)$ es la función **distribución de probabilidad** y es una densidad de probabilidad o probabilidad por unidad de intervalo

$$f(x) = \frac{dp_x}{dx}$$



Funciones de distribución

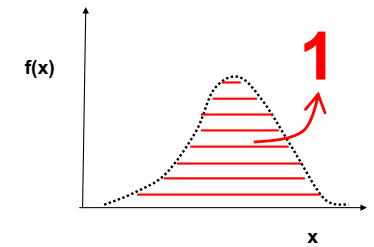
Magnitudes discretas

$$\sum_i p_i = 1$$

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

Magnitudes continuas

$$1 = \int_{\forall x} dp(x) = \int_{\forall x} f(x) dx$$



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

2.1. Velocidades Moleculares

● Función de distribución de las componentes v_x ; v_y ; v_z

Fracción de moléculas con la componente x de la velocidad comprendida entre v_x y v_x+dv_x

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

Fracción de moléculas con la componente z de la velocidad comprendida entre v_z y v_z+dv_z

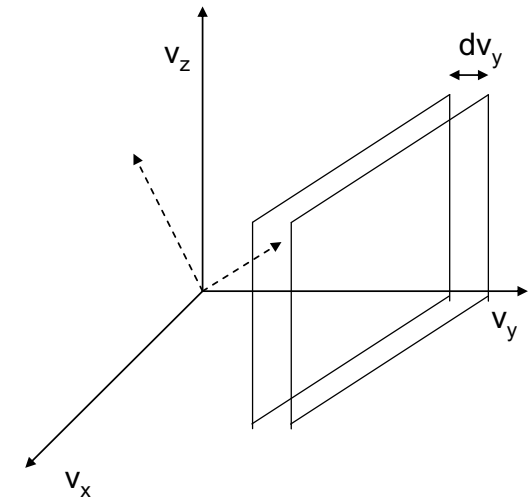
$$\frac{dN_{v_z}}{N} = dp(v_z) = g(v_z)dv_z$$

Fracción de moléculas con la componente y de la velocidad comprendida entre v_y y v_y+dv_y

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

Si las direcciones son equivalentes

$$g(v_x) \equiv g(v_y) \equiv g(v_z)$$

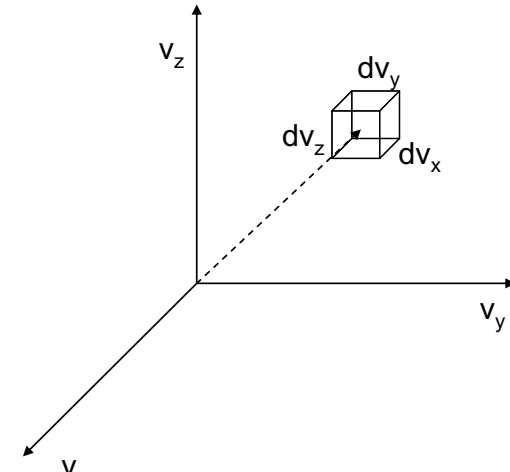


2.1. Velocidades Moleculares

● Función de distribución del vector velocidad

Fracción de moléculas con vector velocidad comprendido entre \vec{v} y $\vec{v} + d\vec{v}$

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



Si las componentes de la velocidad v_x , v_y , v_z son independientes

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

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

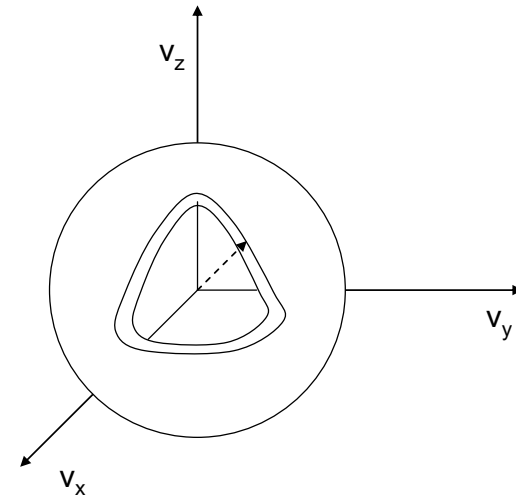
$$\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

2.1. Velocidades Moleculares

- Función de distribución del módulo de la velocidad

Fracción de moléculas con módulo velocidad comprendido entre v y $v+dv$

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



2.1. Velocidades Moleculares

Obtención funciones distribución: $g(v_i)$

Tratamiento cuántico: Probabilidad de encontrar una molécula (o fracción de moléculas) en un estado traslacional n_x

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

Tratamiento clásico: Densidad de Probabilidad de encontrar una molécula (o fracción de moléculas) con componente x de la velocidad comprendida entre v_x y v_x+dv_x

$$g(v_x) = \frac{dp(v_x)}{dv_x} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\left(\frac{\pi}{m/2kT}\right)^{1/2}} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}}{\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}} \Rightarrow g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$$

2.1. Velocidades Moleculares

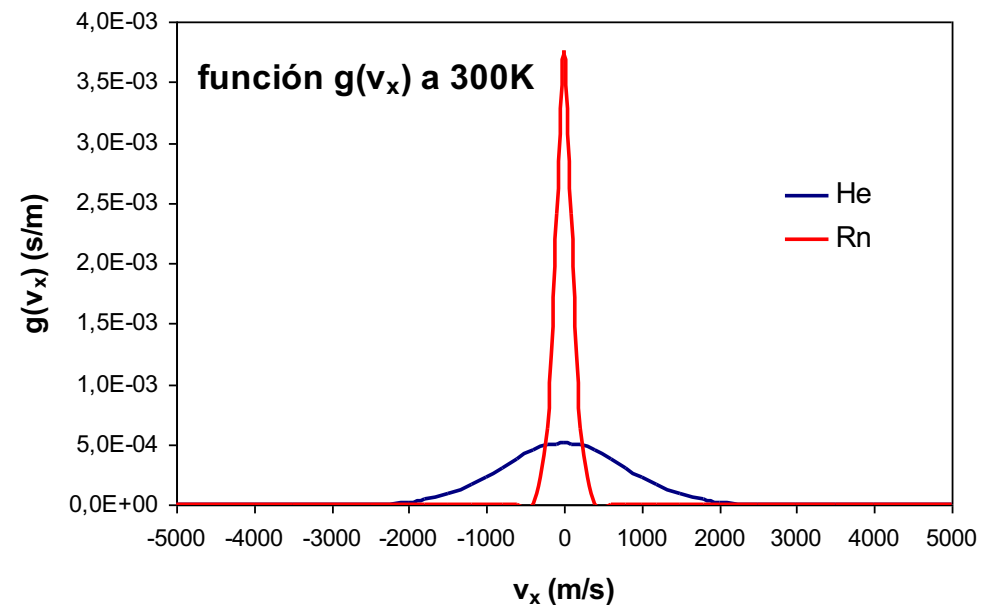
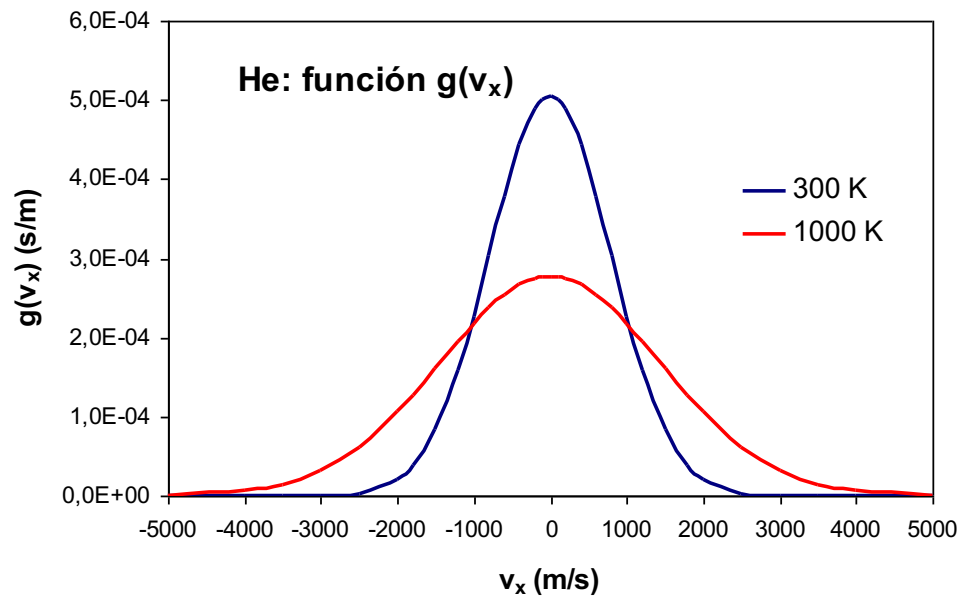
Obtención funciones distribución: $g(v_i)$

$$g(v_x) \equiv g(v_y) \equiv g(v_z)$$

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

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

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



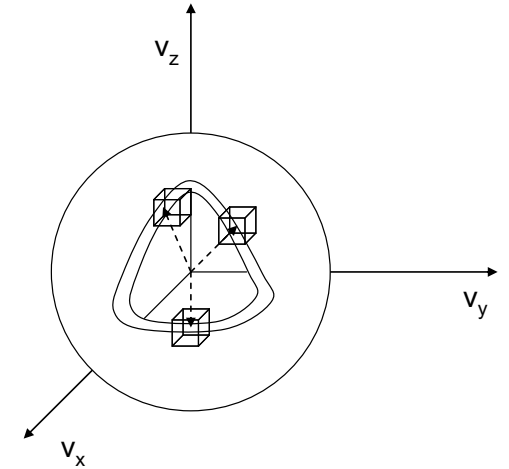
2.1. Velocidades Moleculares

Función de distribución de vectores velocidad

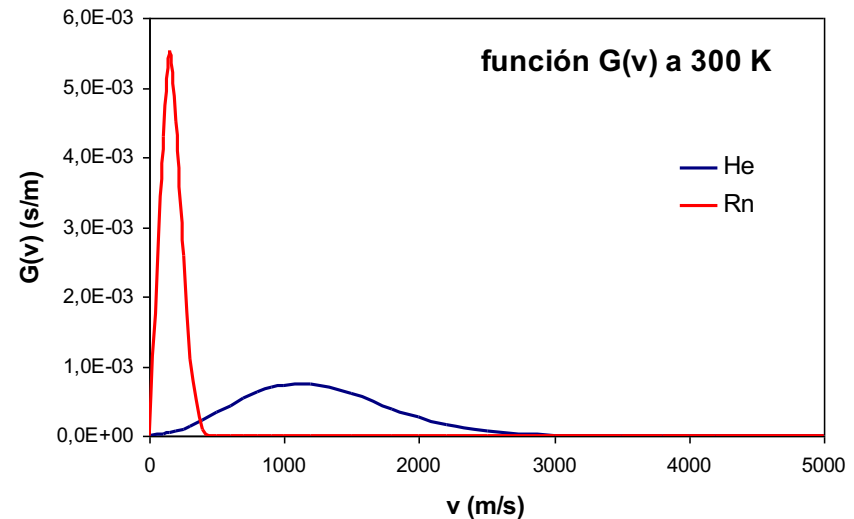
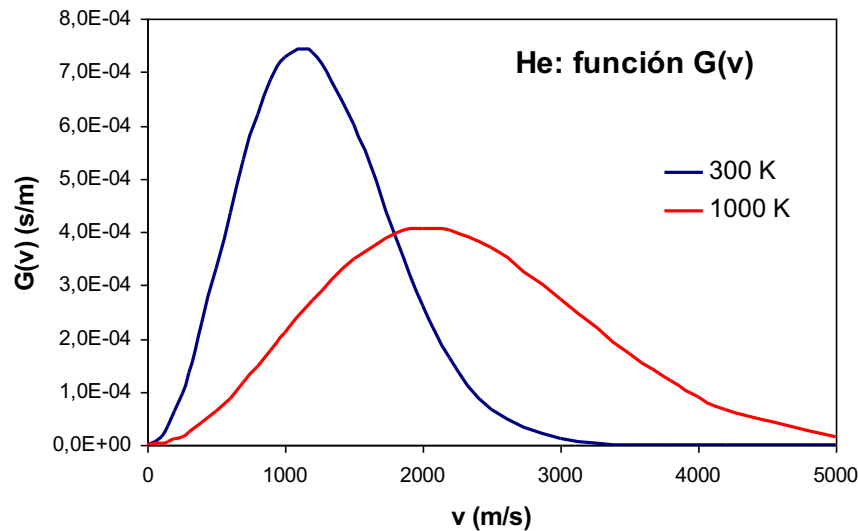
$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \phi(\vec{v}) d\vec{v} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\phi(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)}$$

Función de distribución de módulos de velocidad

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



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



2.2. Velocidades Características

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

Velocidad media (módulo)

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v dp(v) = \int_0^{\infty} v G(v) dv$$

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

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

Velocidad cuadrática media (módulo)

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 dp(v) = \int_0^{\infty} v^2 G(v) dv$$

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

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

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

$$v_{rms} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

2.2. Velocidades Características

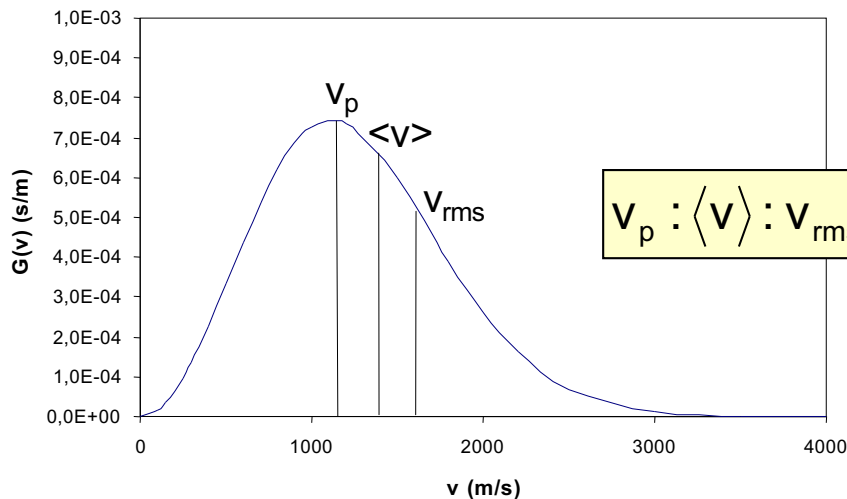
Velocidad más probable

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 0$$

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left[4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right]$$

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - v^2 \frac{2mv}{2kT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \right] = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \left[2 - \frac{mv^2}{kT} \right]$$

$$\frac{\partial G(v)}{\partial v} = 0 \begin{cases} v = 0 \\ e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \rightarrow v = \infty \\ 2 - \frac{mv^2}{kT} = 0 \rightarrow v = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \end{cases}$$



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

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

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$v_{rms} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

2.3. Distribución de Energías

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

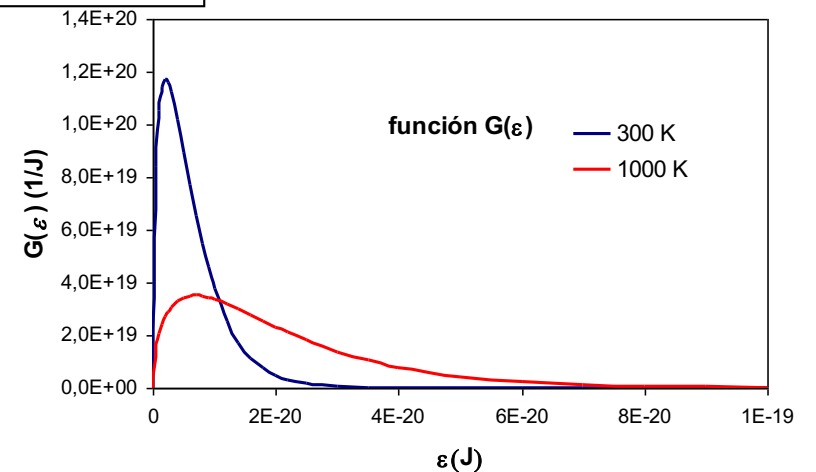
$$\frac{dN_v}{N} = G(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

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

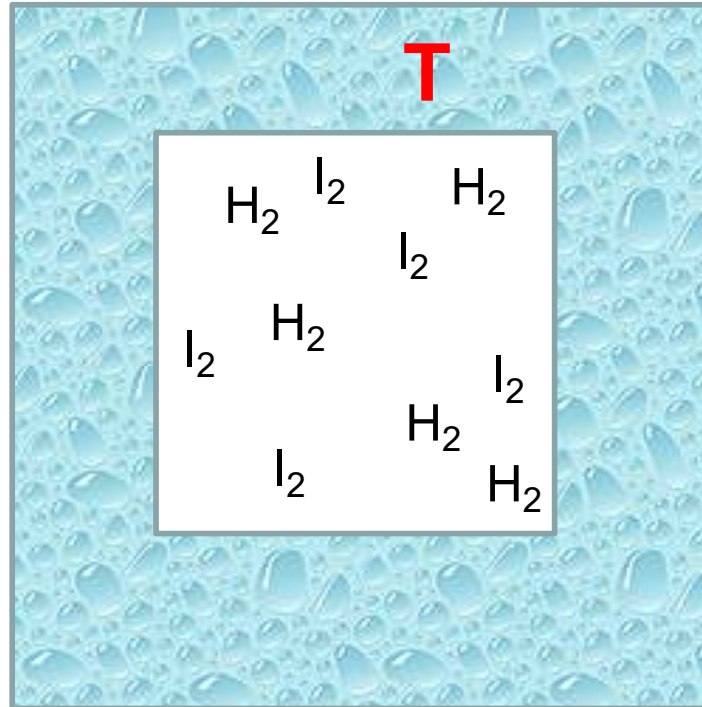
$$\frac{dN_{\varepsilon}}{N} = G(\varepsilon_{\text{tras}})d\varepsilon_{\text{tras}} = 4\pi \left(\frac{2\varepsilon_{\text{tras}}}{m} \right) \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{tras}}}{kT}\right) \cdot \left(\frac{1}{2m\varepsilon_{\text{tras}}} \right)^{1/2} d\varepsilon_{\text{tras}}$$

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

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



2.3. Distribución de Energías



¿Qué moléculas se mueven en promedio a mayor velocidad?

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$m_{H_2} < m_{I_2} \Rightarrow \langle v \rangle_{H_2} > \langle v \rangle_{I_2}$$

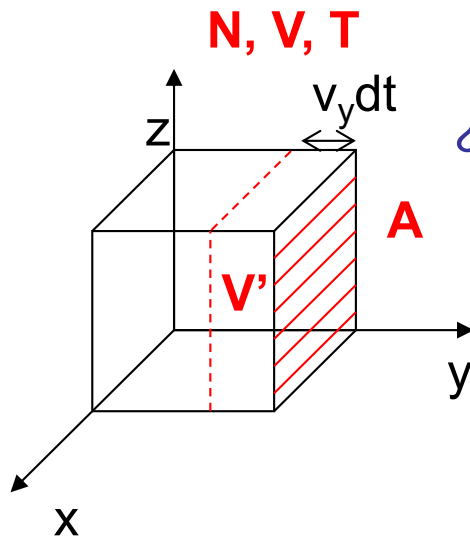
¿Qué moléculas tienen en promedio mayor energía cinética?

$$\epsilon_{tras} = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow \langle \epsilon_{tras} \rangle = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$$

$$\langle \epsilon_{tras} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \cancel{m} \frac{3kT}{\cancel{m}} = \frac{3}{2}kT$$

$$\langle \epsilon_{tras} \rangle_{H_2} = \langle \epsilon_{tras} \rangle_{I_2}$$

2.4. Colisiones con la Pared



¿Cuántas colisiones se producen por unidad de tiempo y de área?

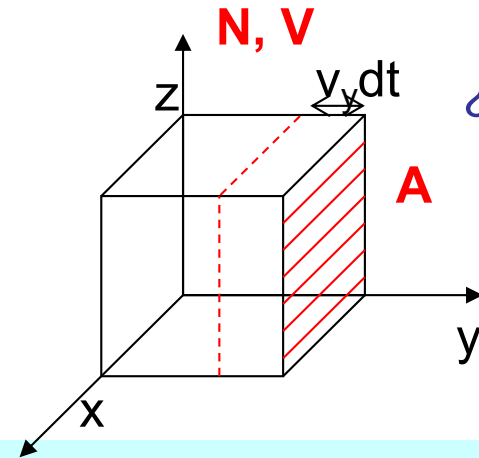
1º Consideremos las moléculas con componente y de la velocidad entre v_y y $v_y + dv_y$

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

2º ¿Cuántas de éstas colisionan con la pared en un dt ?

$$dN_{P,v_y} = \frac{V'}{V} dN_{v_y} = \frac{Av_y dt}{V} Ng(v_y) dv_y \quad (\text{si } v_y > 0)$$

2.4. Colisiones con la Pared



¿Cuántas colisiones se producen por unidad de tiempo y de área?

3° Cuántas colisionan con la pared en total (cualquier valor de v_y)

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

$$dN_p = \frac{NA dt}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_y \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT} \right) dv_y = \frac{NA dt}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} = \frac{NA dt}{V} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

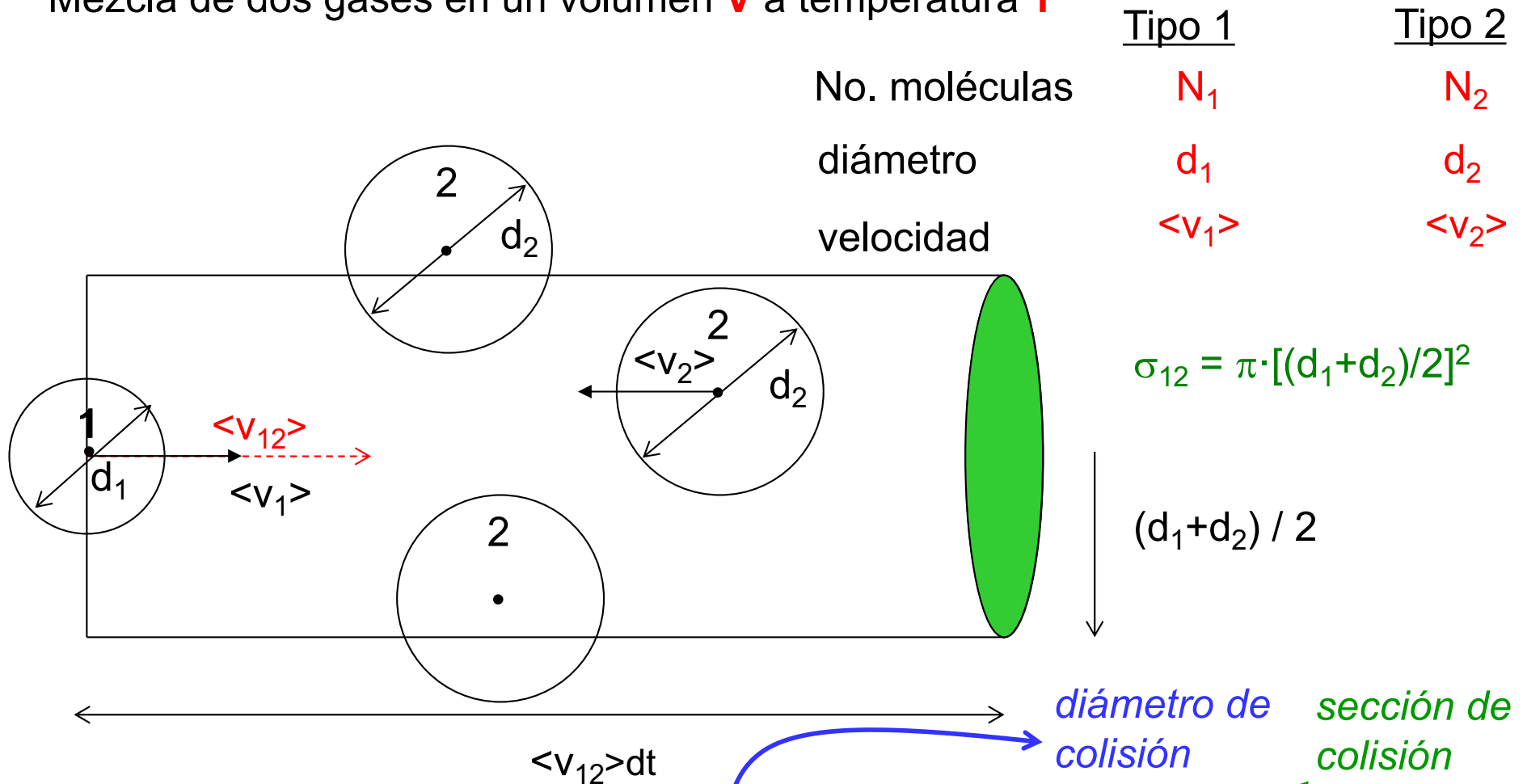
4° ¿Cuántas colisiones se producen por unidad de área y de tiempo? Z_p

$$Z_p = \frac{1}{A} \frac{dN_p}{dt} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{N}{V} \times \frac{4}{4} \rightarrow Z_p = \frac{1}{A} \frac{dN_p}{dt} = \frac{1}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{N}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N}{V}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{kT} \rightarrow Z_p = \frac{1}{A} \frac{dN_p}{dt} = \frac{P}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$

2.5. Colisiones Intermoleculares

Mezcla de dos gases en un volumen V a temperatura T



¿Con cuántas moléculas de tipo 2 puede chocar la de tipo 1 en dt ?

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

2.5. Colisiones Intermoleculares

¿Cuántas colisiones con moléculas de tipo 2 sufre una de tipo 1 por u. de t.?

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

(frecuencia de colisión o colisiones por u. de t.)

¿Cuánto vale la velocidad relativa media?

Es la velocidad media correspondiente a una partícula con masa igual a la masa reducida

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

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

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

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

2.5. Colisiones Intermoleculares

Frecuencia de colisión de una molécula tipo 1 con las de tipo 2

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

Frecuencia de colisión TOTAL 1-2

$$N_1 z_{12} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{N_2}{V} N_1$$

Frecuencia de colisión TOTAL 1-2 por unidad de volumen

$$Z_{12} = \frac{N_1 z_{12}}{V} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{N_2}{V} \frac{N_1}{V}$$

OJO!

$$z_{12} \neq z_{21}$$

$$Z_{12} = Z_{21}$$

2.5. Colisiones Intermoleculares

Frecuencia de colisión de una molécula tipo 1 con las de tipo 1

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{N_2}{V} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_1}{m_1 + m_1} = \frac{m_1}{2} \quad d_{11} = \frac{d_1 + d_1}{2} = d_1$$

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

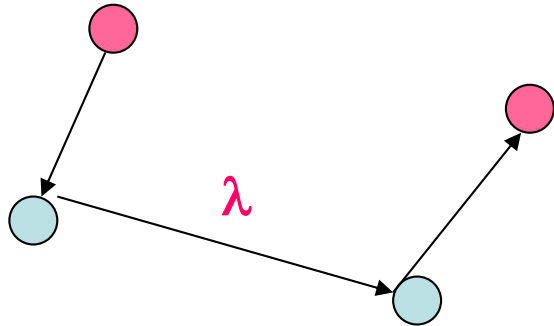
Frecuencia de colisión TOTAL 1-1 por unidad de volumen

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

Para no contar dos veces la misma colisión

2.5. Colisiones Intermoleculares

Recorrido Libre Medio



$$\lambda = \frac{\text{distancia recorrida}}{\text{colisiones realizadas}} = \frac{\text{distancia/t}}{\text{colisiones/t}}$$

Gas puro

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

Mezcla 2 gases

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

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

2.6. Colisiones y Reactividad



- i) Describimos las moléculas como Esferas Rígidas de diámetro d_B y d_C
- ii) Para que haya reacción debe producirse colisión entre B y C
- iii) Suponemos válida la Distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann

Si toda colisión fuera efectiva:

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt} = Z_{BC} = \sigma \langle v_{BC} \rangle \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V} \quad \sigma = \pi d_{BC}^2$$

$$-\frac{N_A}{V} \frac{dn_C}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A^2 \frac{n_B}{V} \frac{n_C}{V} \quad \Rightarrow \quad -\frac{d[C]}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A [B][C]$$

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

2.6. Colisiones y Reactividad

iv) Sólo las colisiones con ε suficiente son efectivas

$$k_r = \sigma \cdot N_A \cdot \langle v_{BC} \rangle$$

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

La magnitud
macroscópica
es un promedio

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

Modelos Teoría Cinética de Gases

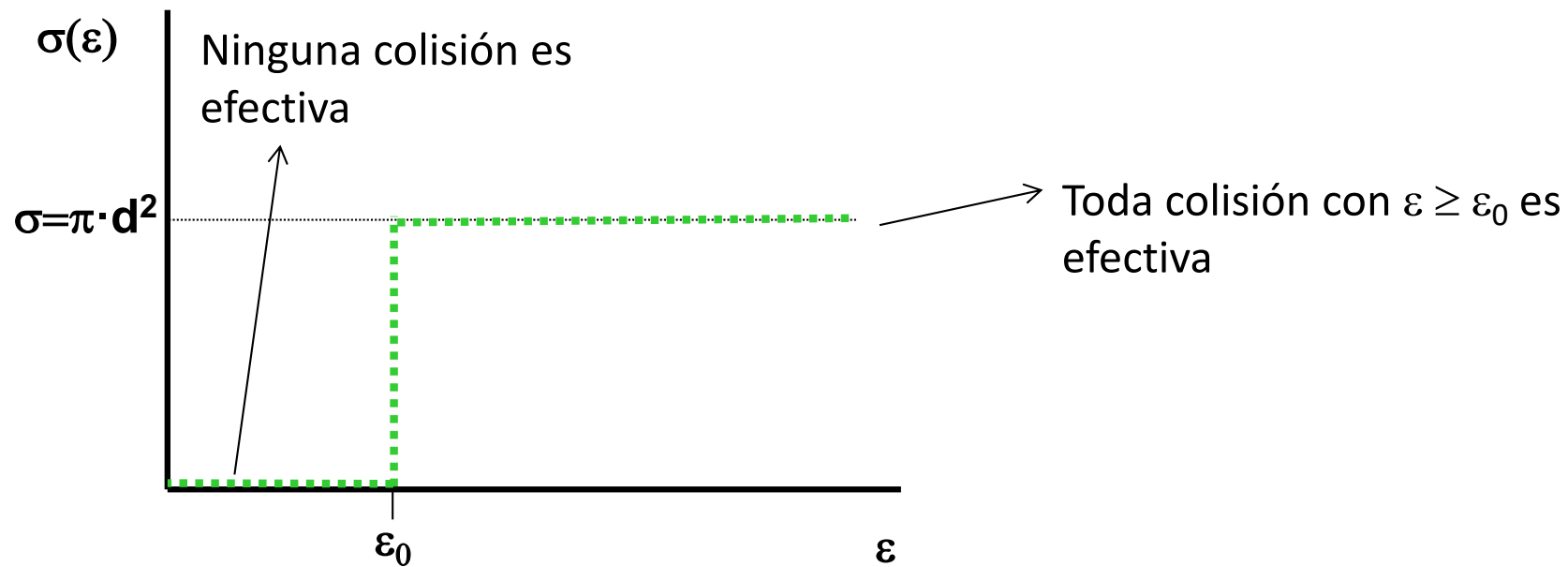
$$G(\varepsilon) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2$$

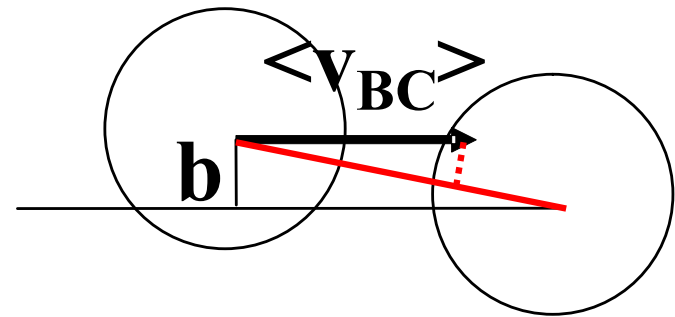
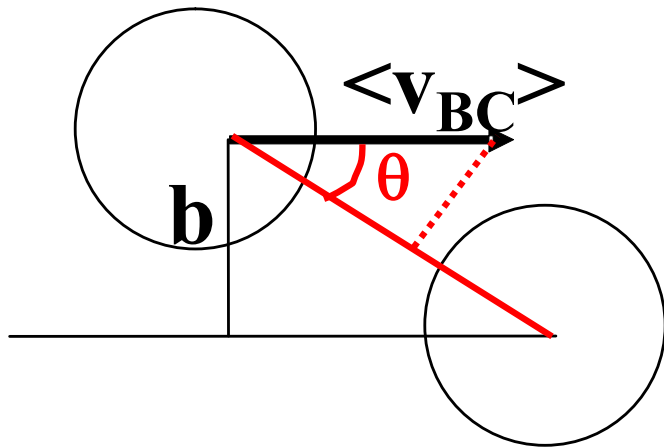
$$k_r = \left(\frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

2.6. Colisiones y Reactividad

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \sigma(\varepsilon) = \pi d_{BC}^2 \quad \forall \quad \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{array} \right\}$$



2.6. Colisiones y Reactividad

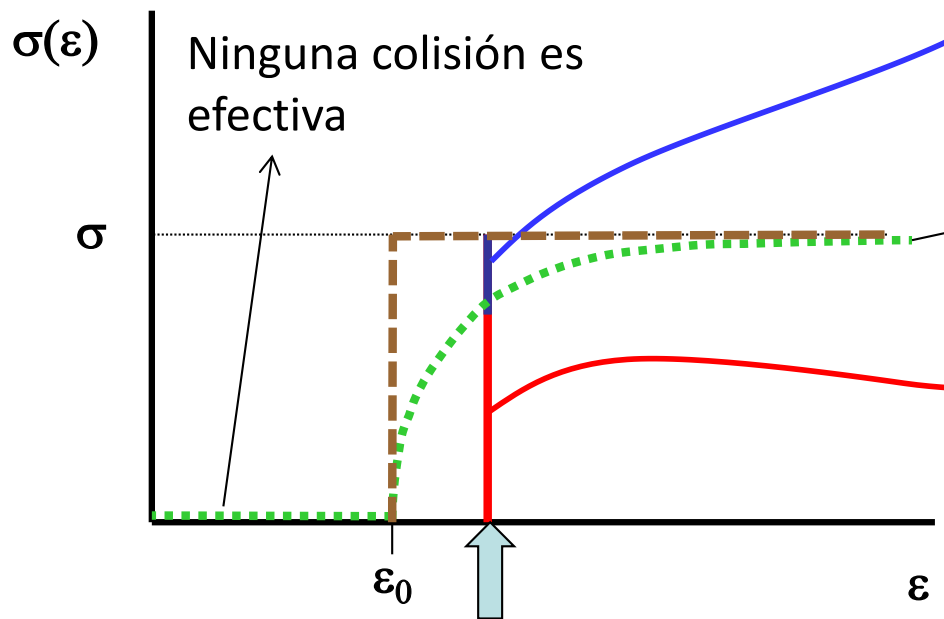
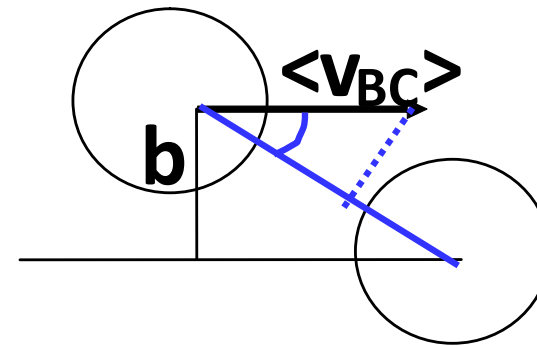


Teniendo ambas $\epsilon > \epsilon_0$ ¿la probabilidad de que sean efectivas será igual?

2.6. Colisiones y Reactividad

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\varepsilon) &= 0 & \forall & \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \sigma(\varepsilon) &= \pi d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) & \forall & \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{aligned} \right\}$$

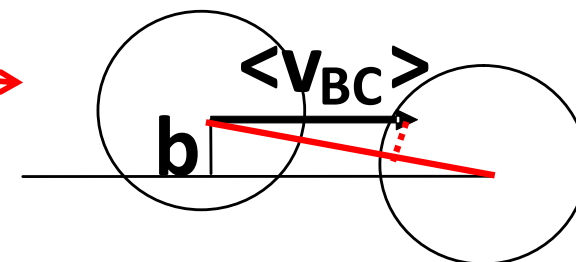
Colisión no efectiva: no acumula suficiente energía en la línea que une los centros



Ninguna colisión es efectiva

Toda colisión es efectiva

Colisión efectiva: acumula suficiente energía en la línea que une los centros



2.6. Colisiones y Reactividad

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\varepsilon) &= 0 & \forall & \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \sigma(\varepsilon) &= \pi d_{BC}^2 \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right) & \forall & \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{aligned} \right\}$$

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

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

Nº Total de Colisiones

Fracción con Energía Suficiente

2.6. Colisiones y Reactividad

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \left[\ln \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp \left(-\frac{\epsilon_0}{kT} \right) \right]$$

$$= RT^2 \frac{d}{dT} \left[\ln \left(\frac{8k}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 + \frac{1}{2} \ln T - \frac{\epsilon_0}{kT} \right] = RT^2 \left[\frac{1}{2T} + \frac{\epsilon_0}{kT^2} \right] = \frac{1}{2} RT + N_A \epsilon_0 = \frac{1}{2} RT + E_0$$

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

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

Reacción	E_a (kJ mol ⁻¹)	A_{exp} (M ⁻¹ s ⁻¹)	A_{calc} (M ⁻¹ s ⁻¹)
2NOCl → 2NO + 2Cl	102.0	9.4 · 10 ⁹	5.9 · 10 ¹⁰
2ClO → Cl ₂ + O ₂	0.0	6.3 · 10 ⁷	2.5 · 10 ¹⁰
C ₂ H ₄ + H ₂ → C ₂ H ₆	180.0	1.24 · 10 ⁶	7.3 · 10 ¹¹

2.6. Colisiones y Reactividad



v) Para que una colisión sea eficaz se ha producir con una determinada orientación

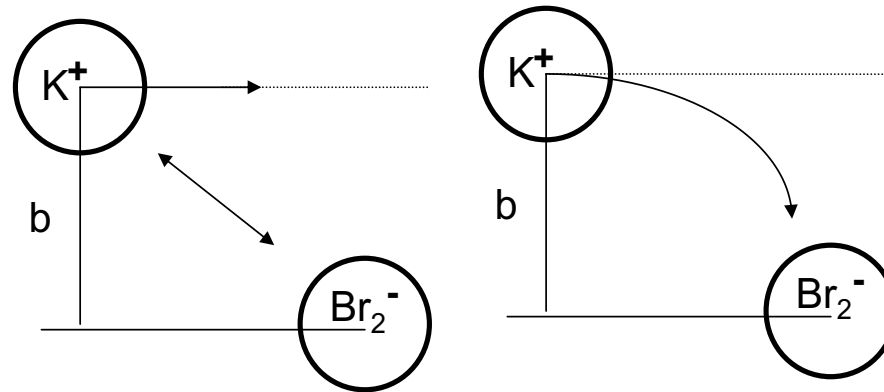
$$k_r = p \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

Nº Total de Colisiones

Fracción con Orientación Adecuada

Fracción con Energía Suficiente

2.6. Colisiones y Reactividad



Teoría de Colisiones:

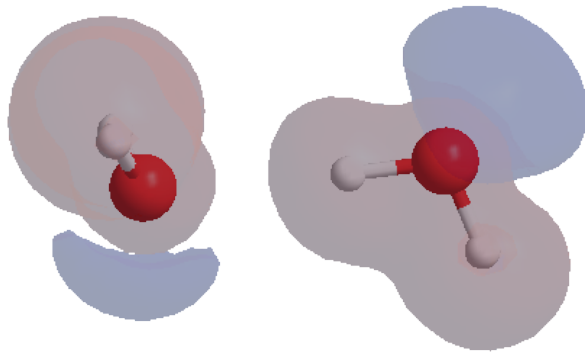
- * Alta capacidad interpretativa (ley de velocidad, ley de Arrhenius)
- * Poca capacidad predictiva (energía umbral, factor estérico)

Limitaciones: Las moléculas no son esferas rígidas!

- * Interacciones intermoleculares
- * Estructura molecular

3. Superficies de Energía Potencial

¿Cómo incorporar la estructura molecular y las interacciones intermoleculares?



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

¿Cómo resolvemos el problema? Aprox. Born-Oppenheimer $m_n \gg m_e$

$$\hat{H}_{\text{ele}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \longrightarrow \quad \hat{H}_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}}$$

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

**Energía Potencial
Molecular**

3. Superficies de Energía Potencial

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

**Energía Potencial
Molecular**

* Da las fuerzas sobre los átomos

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\mathbf{R})$$

* Depende de $3N-6$ (o $3N-5$) variables
(siendo N el número de átomos)

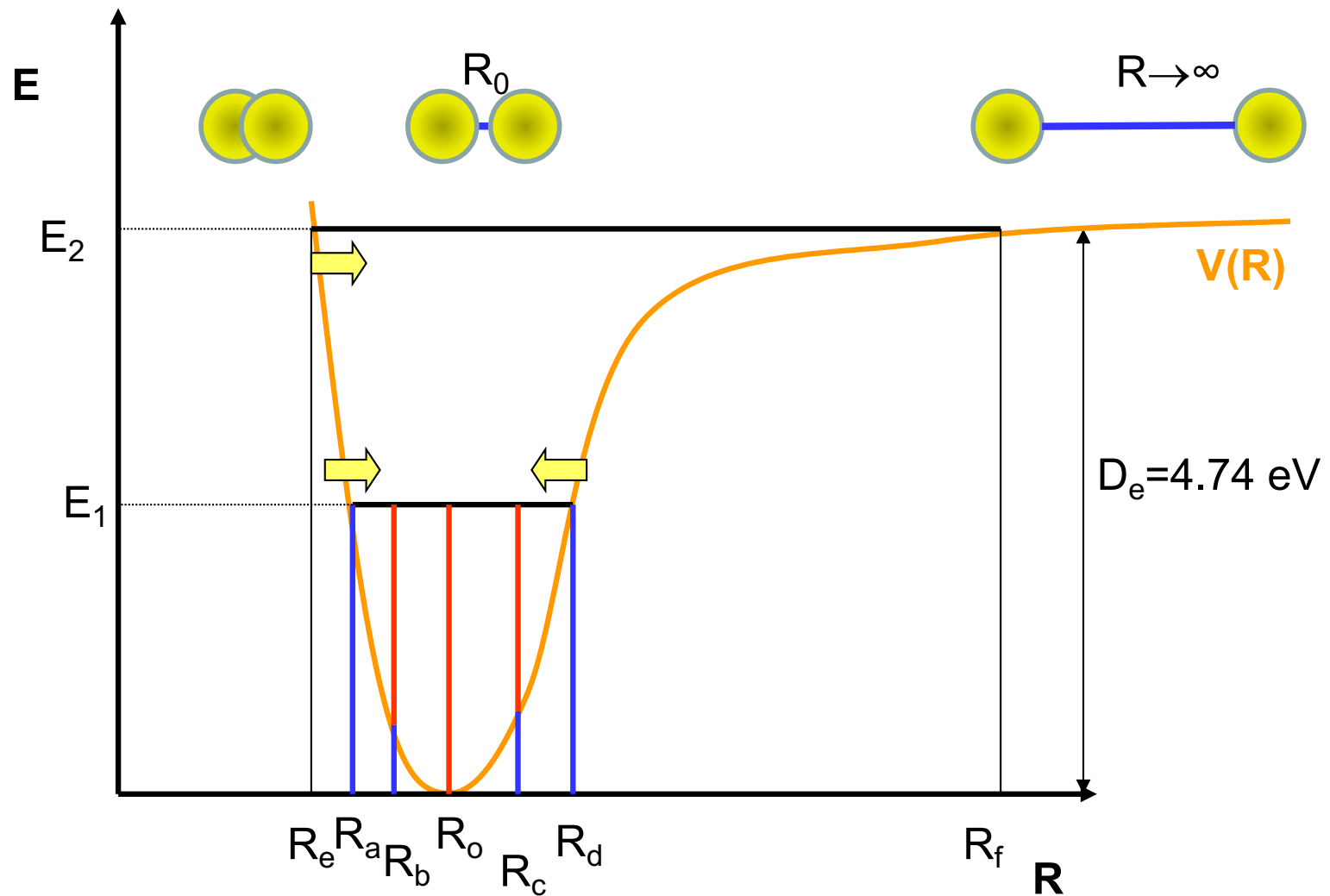
* La energía total se obtiene sumando
la energía cinética de los núcleos:
Trasl + Rot + Vib

$$E_T = V(\mathbf{R}) + T_{\text{nn}}$$

3. Superficies de Energía Potencial

Ejemplo $H_2 \rightarrow 2H$

$V(R)$ depende de $3 \cdot 2 - 5 = 1$ variable
(la distancia internuclear R)



3. Superficies de Energía Potencial



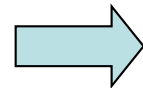
$3 \cdot 3 - 6 = 3$ variables

R_{ab} disminuye

R_{bc} aumenta

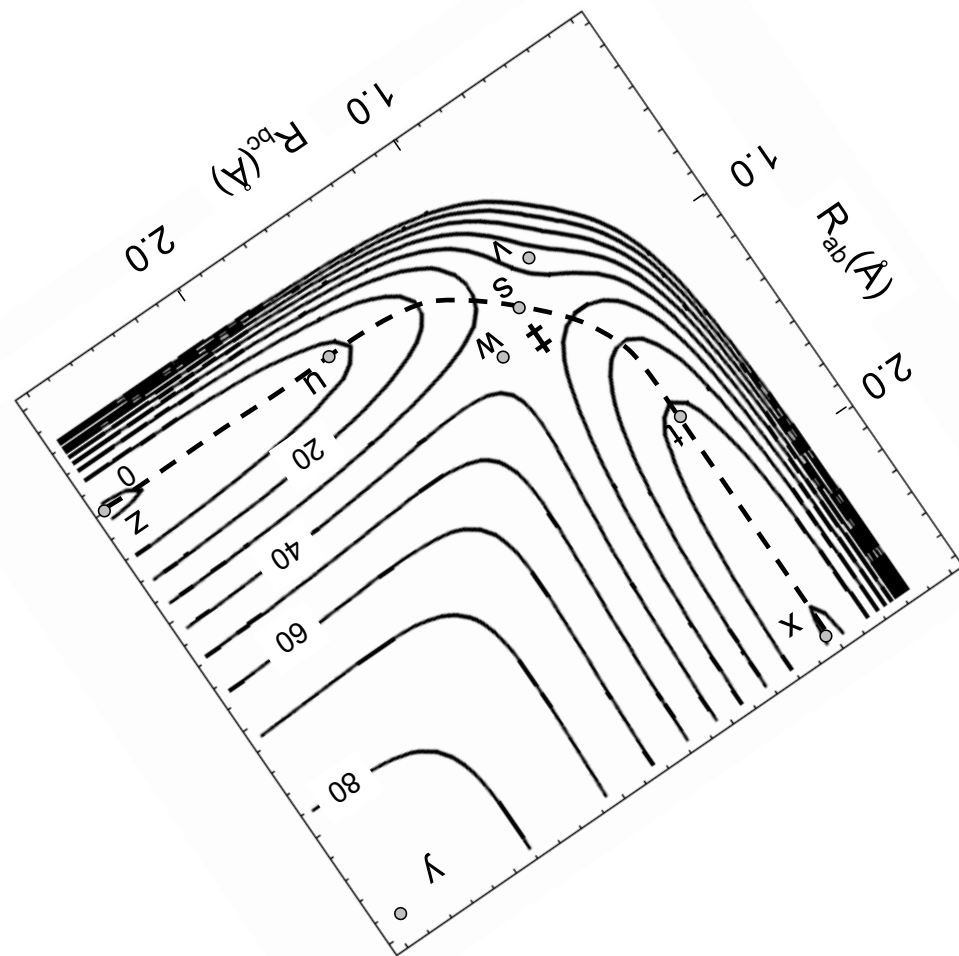
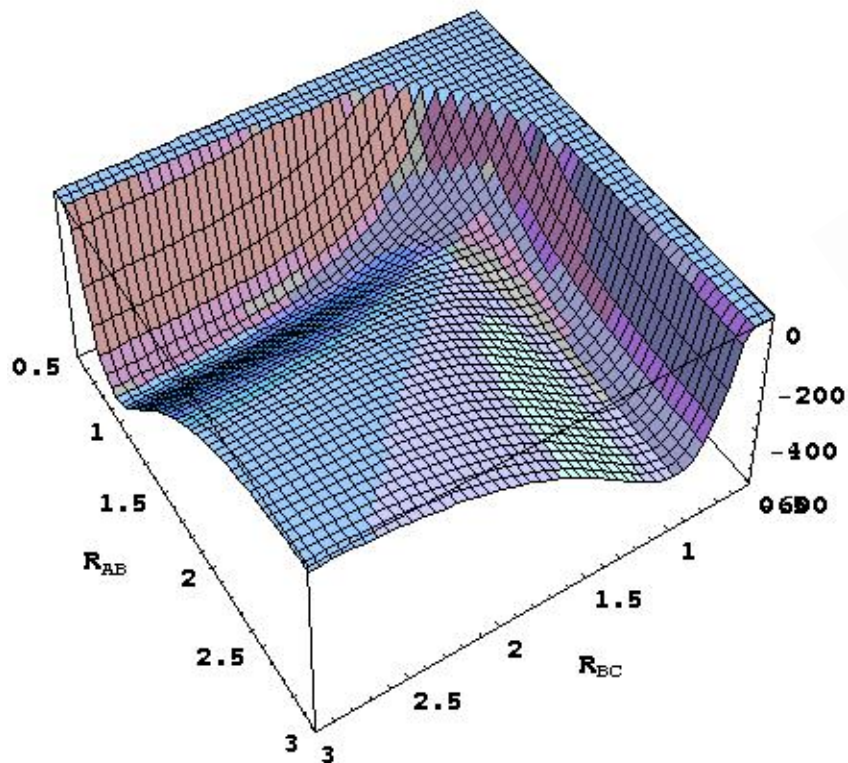
θ_{abc} suponemos fijo 180°

Tendremos una SEP 3-D

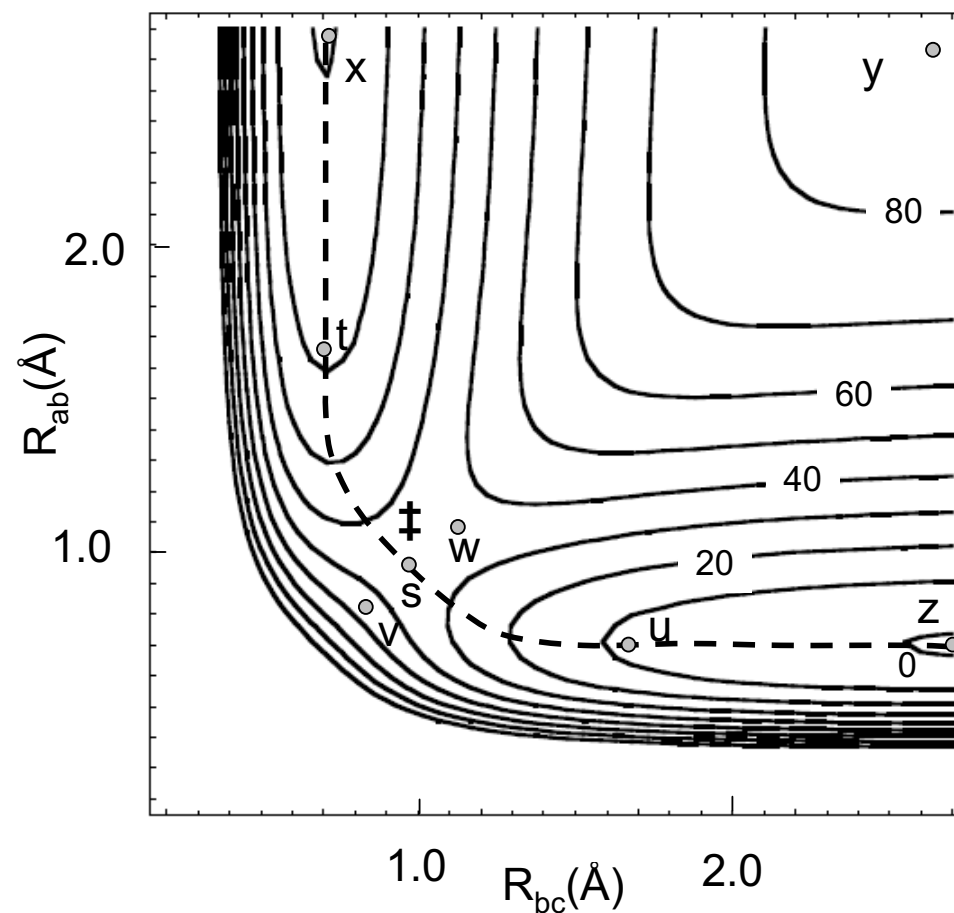
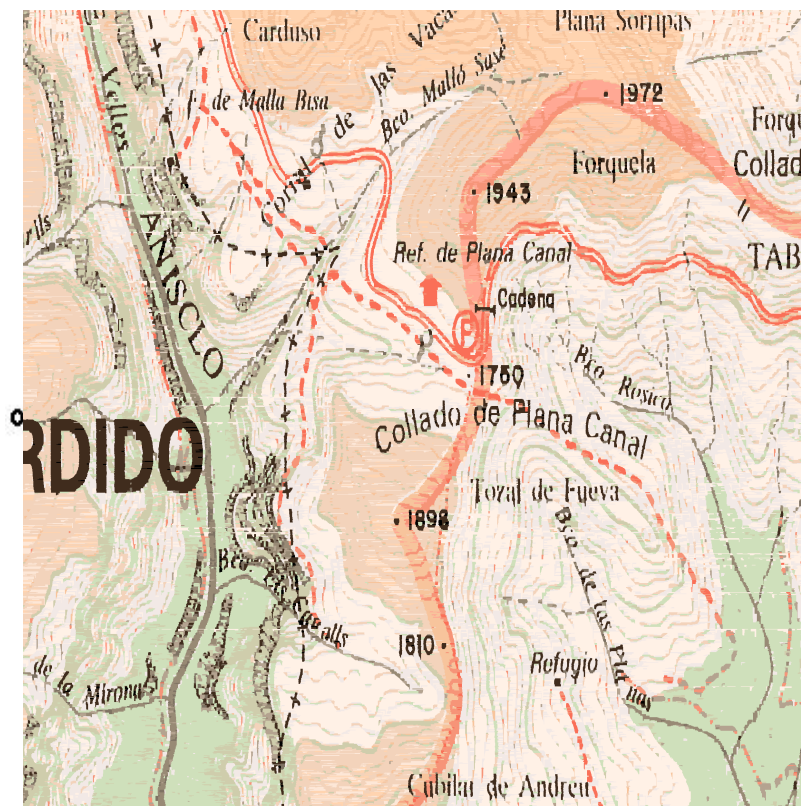


$R_{ab} ; R_{bc} ; V$

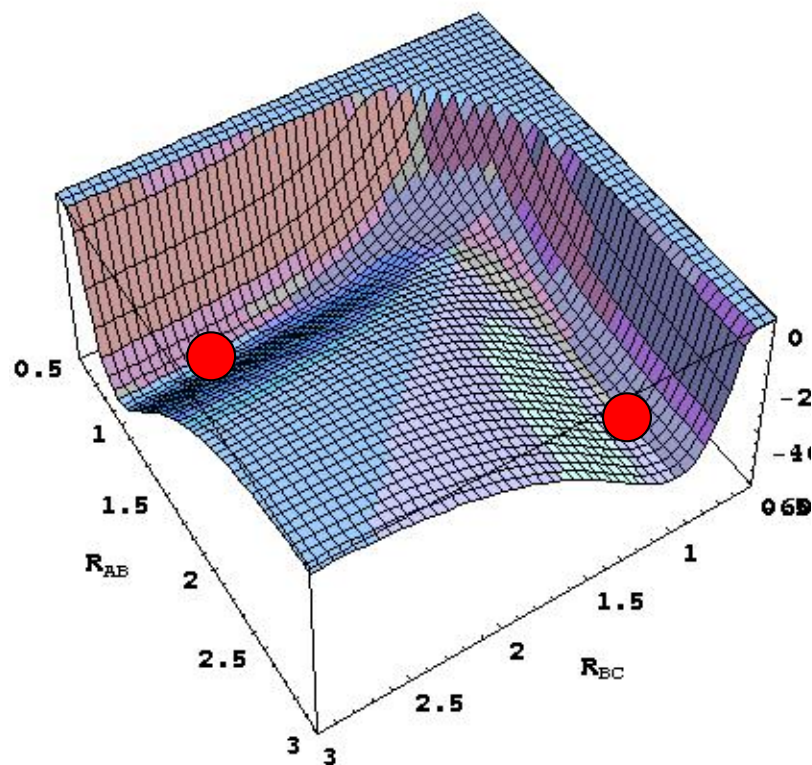
3. Superficies de Energía Potencial



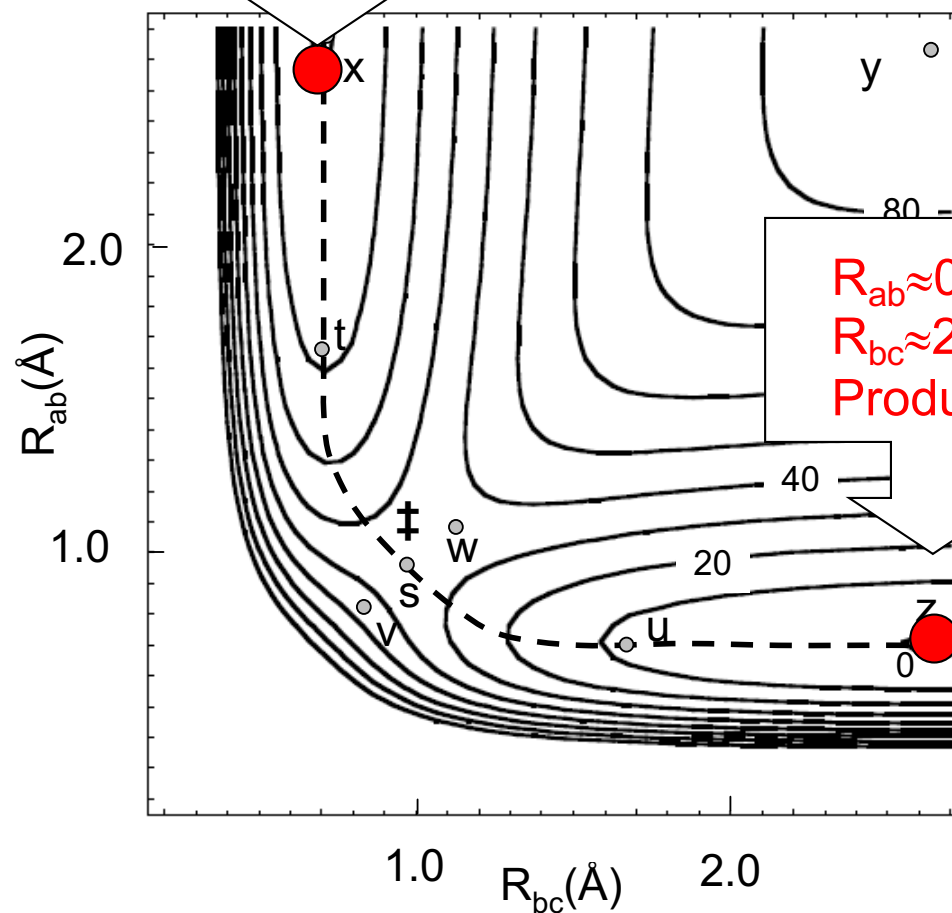
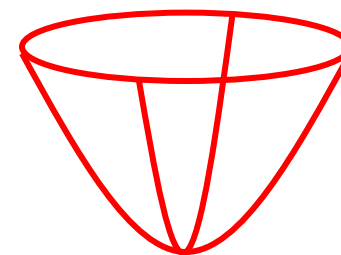
3. Superficies de Energía Potencial



3. Superficies de Energía Potencial

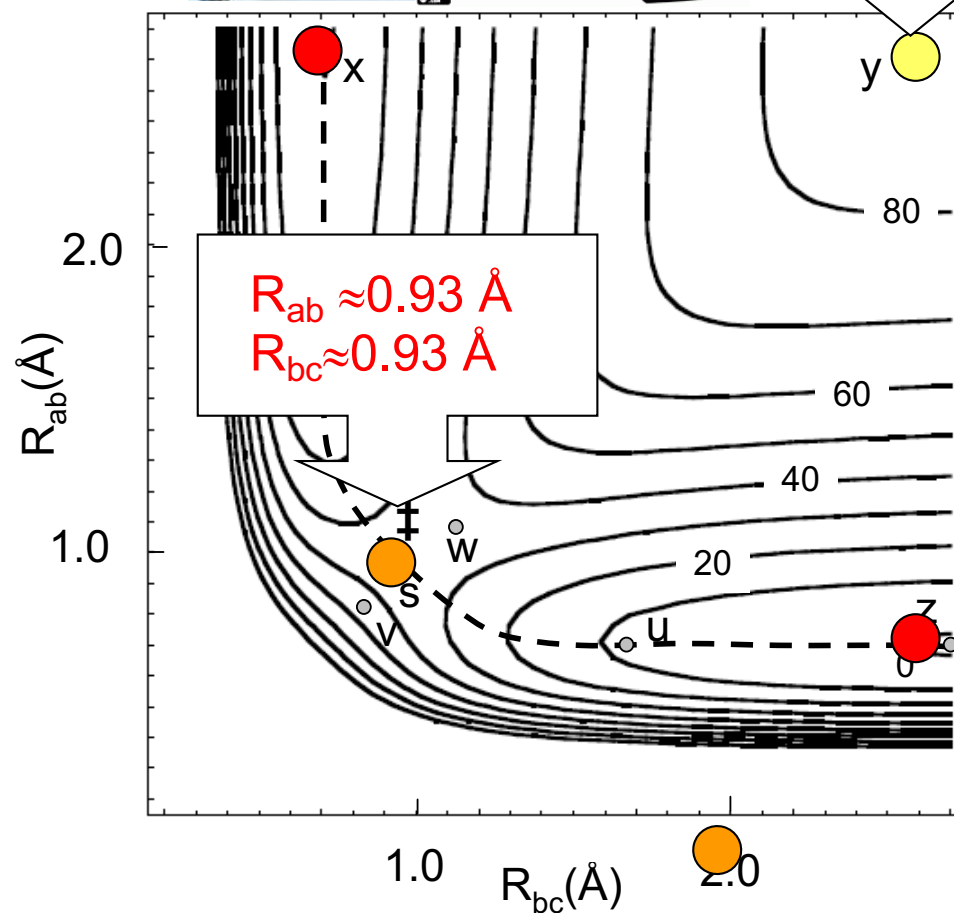
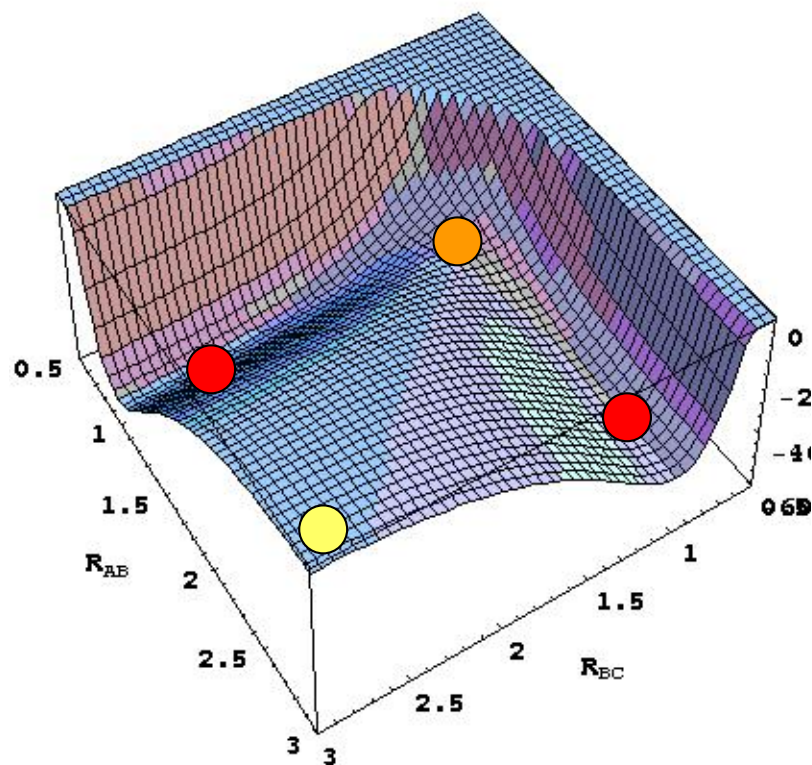


$R_{bc} \approx 0.74 \text{ \AA}$
 $R_{ab} \approx 2.7 \text{ \AA}$
 Reactivos



$R_{ab} \approx 0.74 \text{ \AA}$
 $R_{bc} \approx 2.7 \text{ \AA}$
 Productos

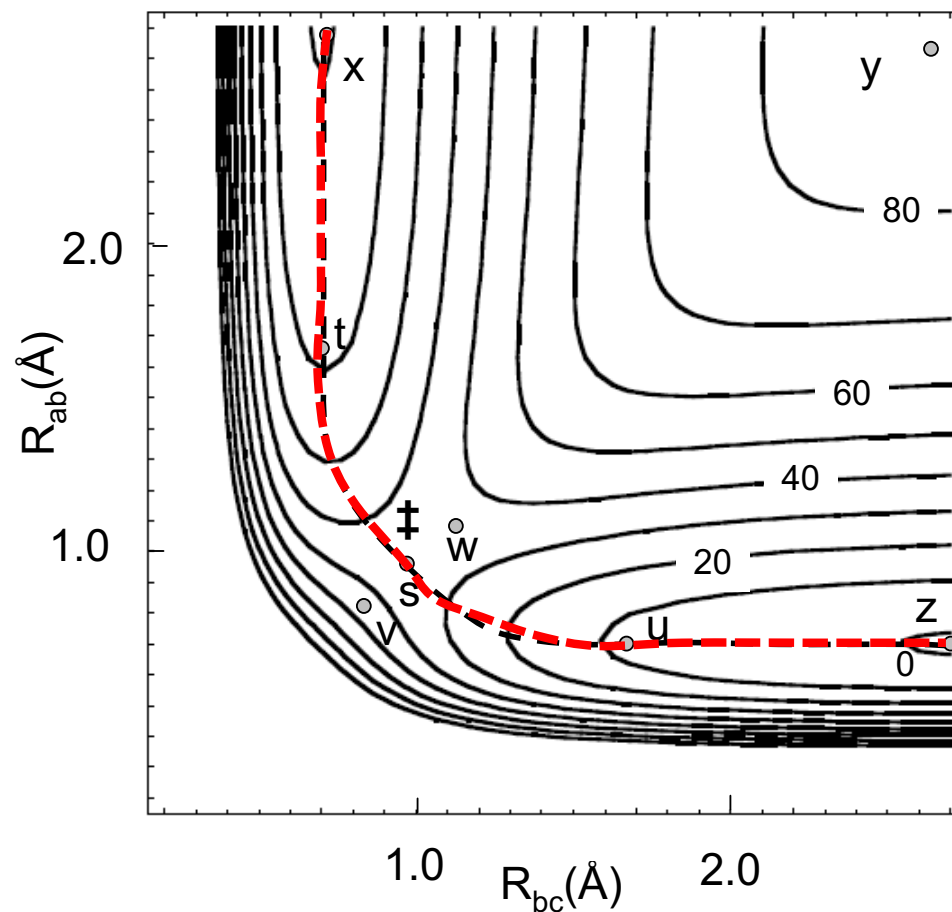
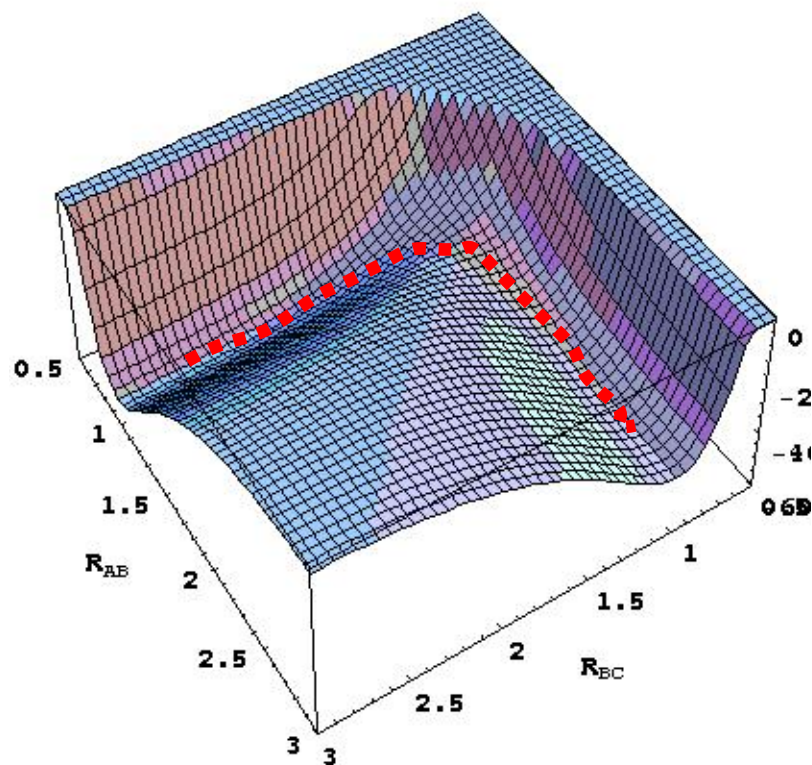
3. Superficies de Energía Potencial



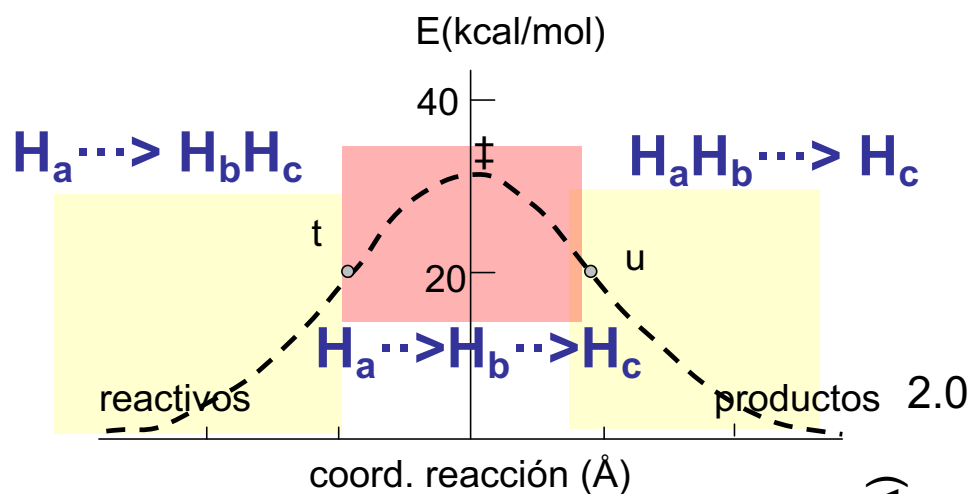
3. Superficies de Energía Potencial



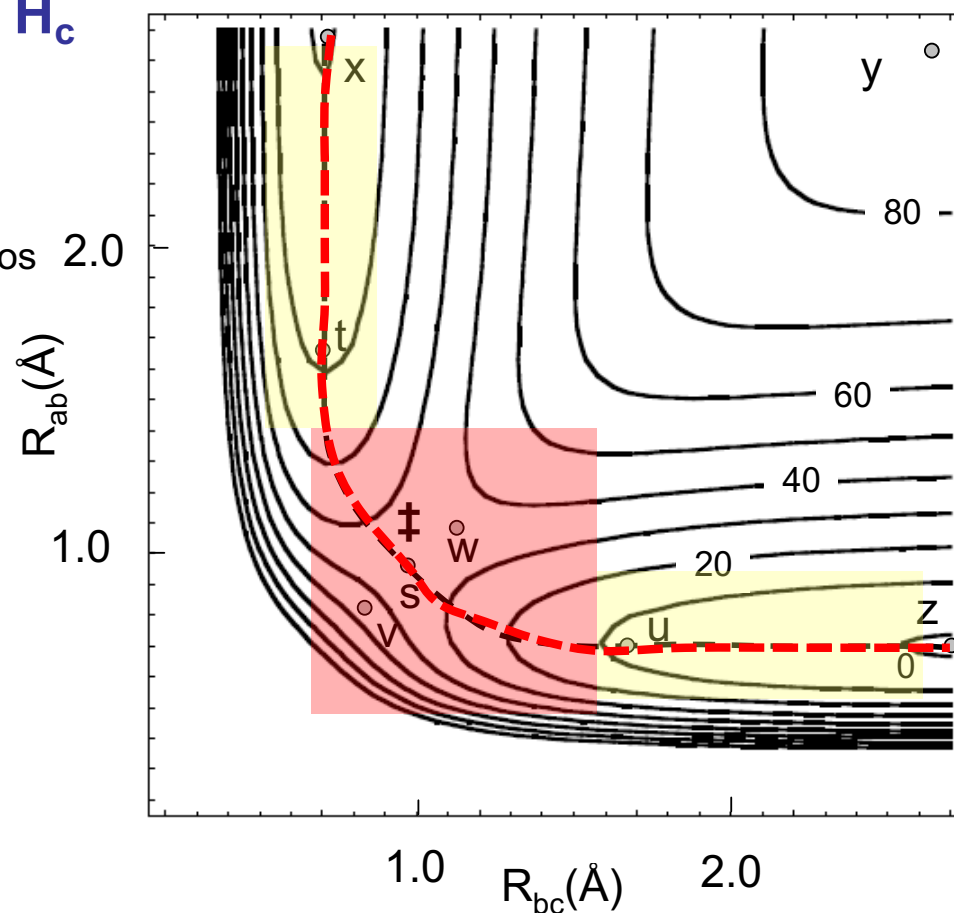
Camino de Reacción



3. Superficies de Energía Potencial



Camino de Reacción



1- Acercamiento de a ($b-c \approx \text{cte}$)

2- a-b se acorta b-c se alarga
(se forman y rompen enlaces)

3- c se aleja ($a-b \approx \text{cte}$)

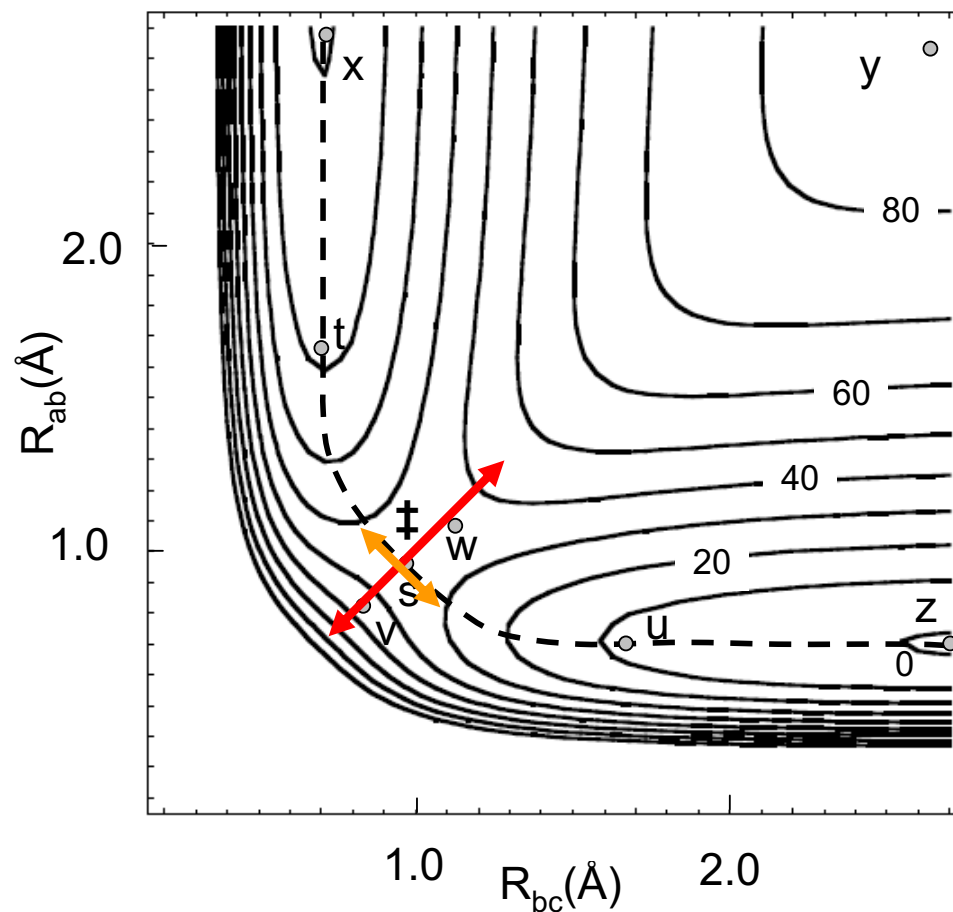
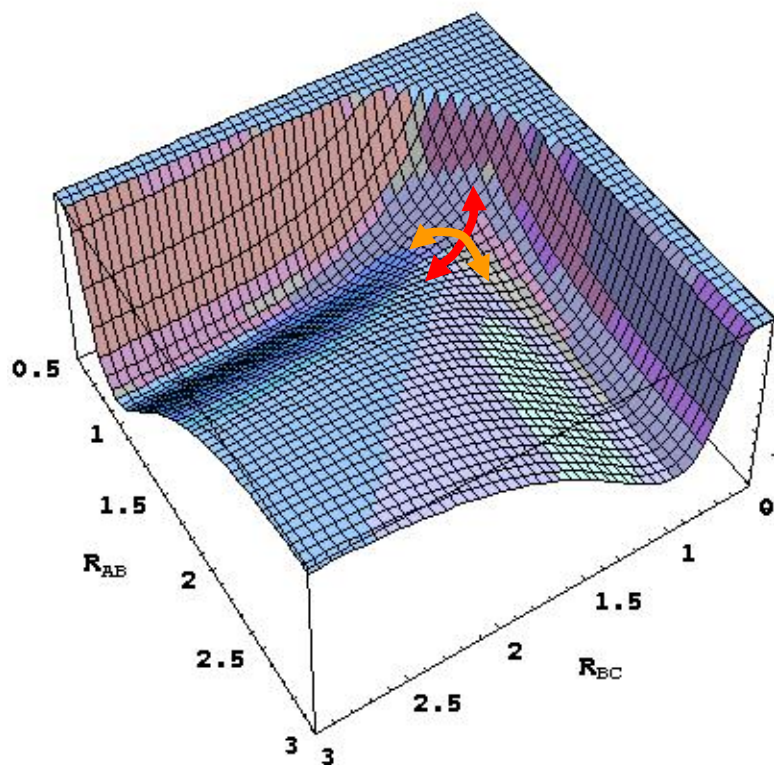
3. Superficies de Energía Potencial



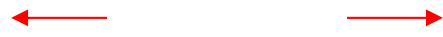
Stretching Simétrico



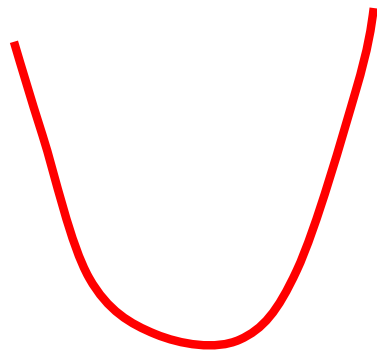
Stretching Asimétrico



3. Superficies de Energía Potencial

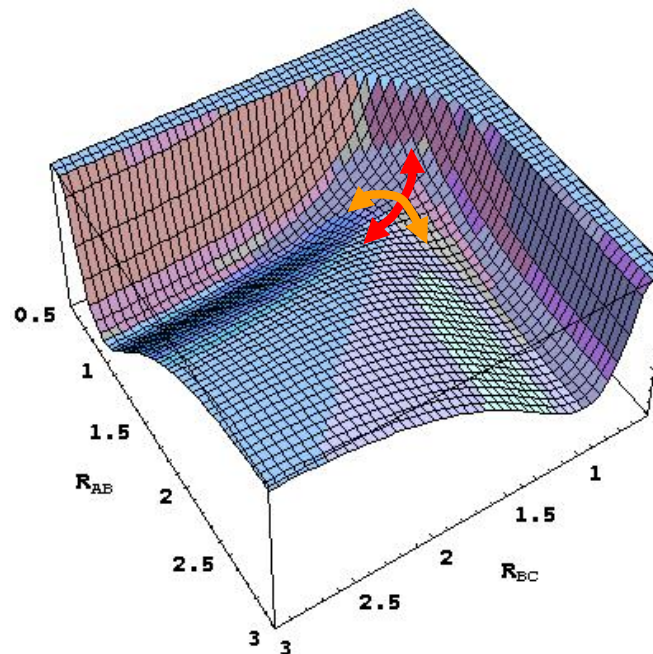


Stretching Simétrico

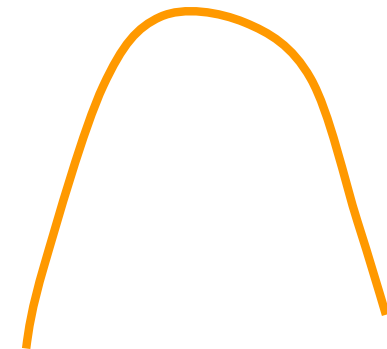


$$V = \frac{1}{2} k_F (\Delta x)^2$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{m}}$$



Stretching Asimétrico



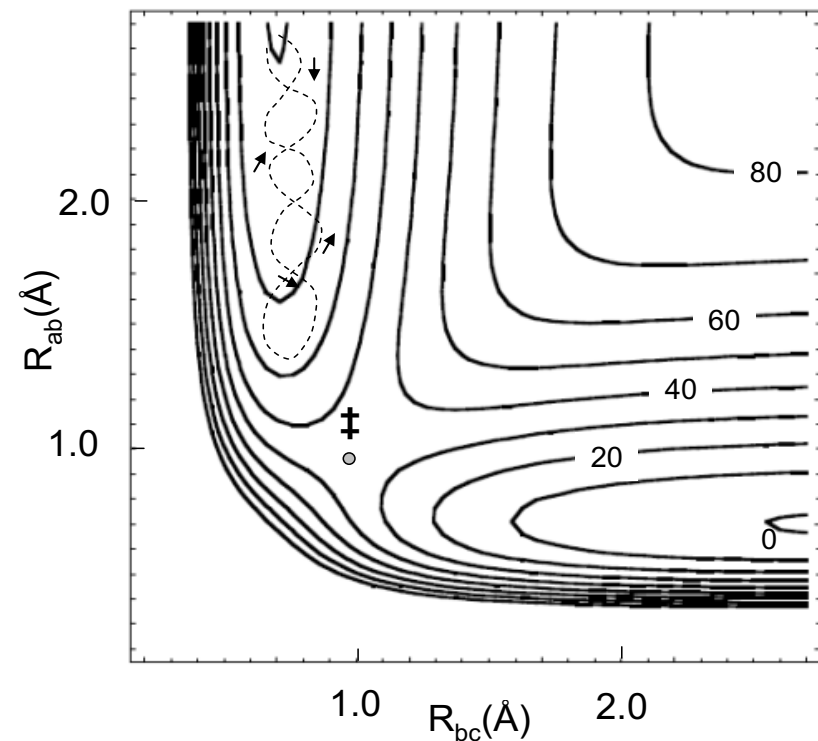
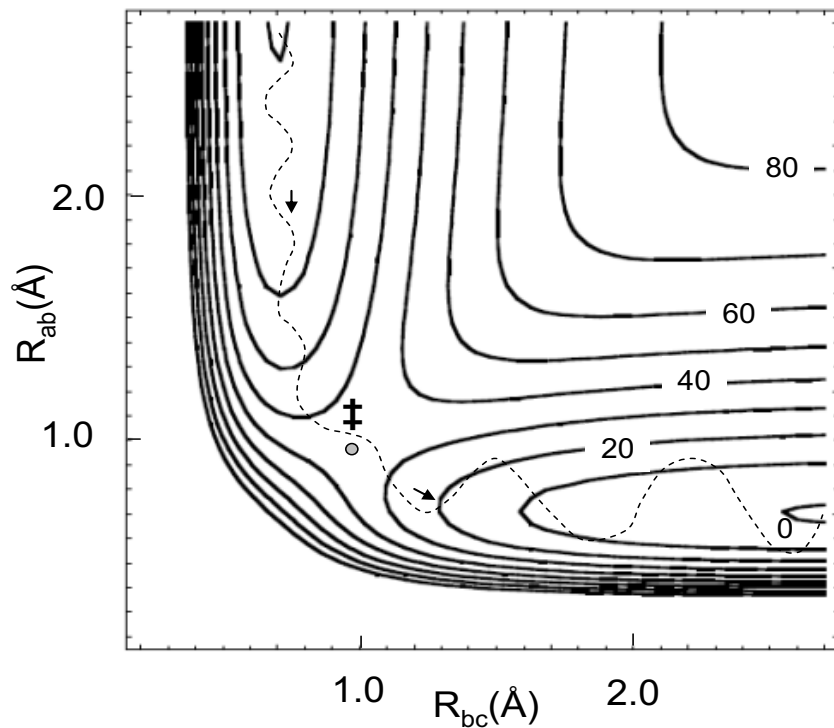
$$V = \frac{1}{2} k_F (\Delta x)^2 \Rightarrow k_F < 0$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{m}} \Rightarrow \text{imag.}$$

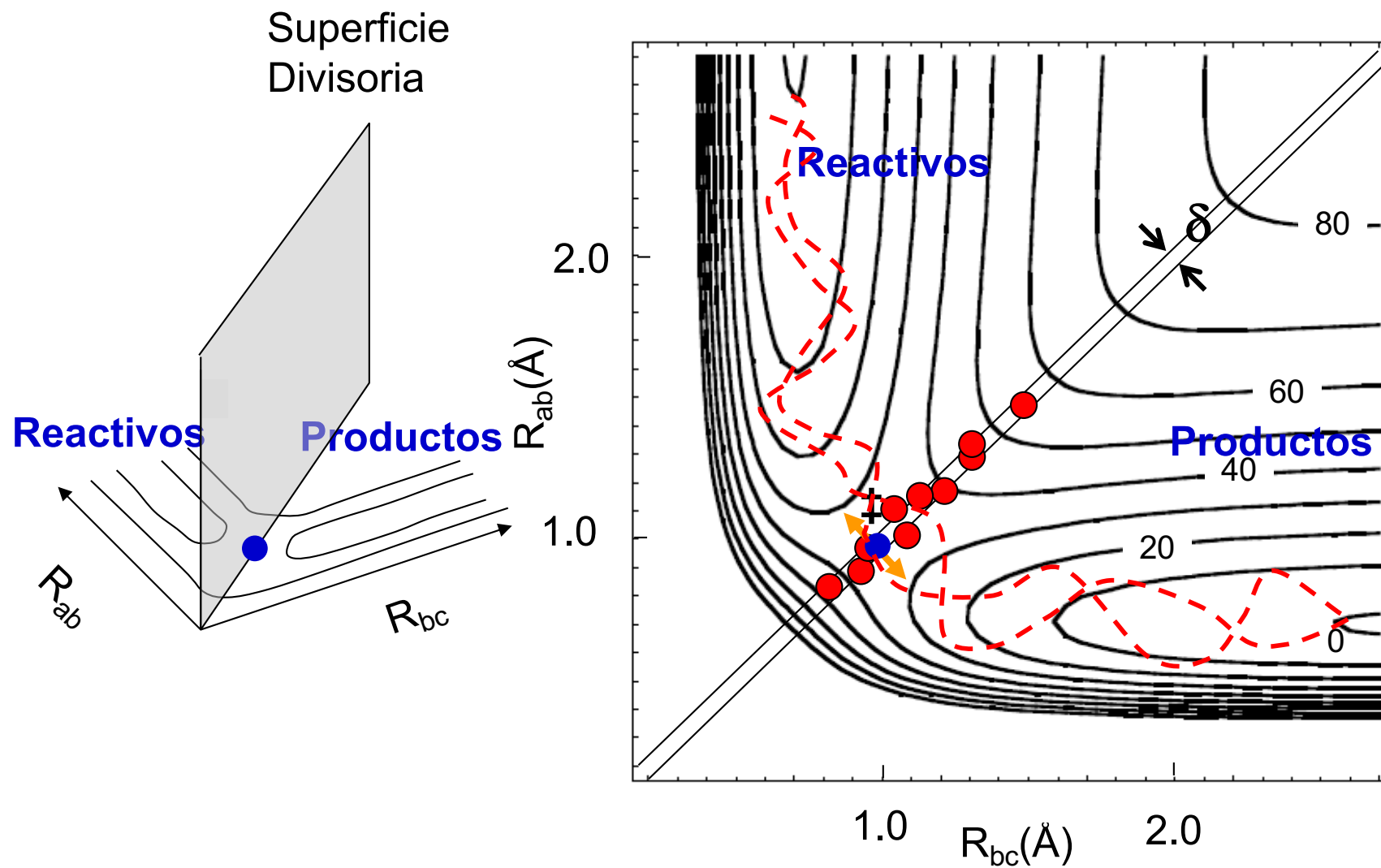
3. Superficies de Energía Potencial

$$R_i(t + \delta t) \approx R_i(t) + v_i(t)\delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\delta t^2 + \dots$$

$$a_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \cdot \nabla V$$

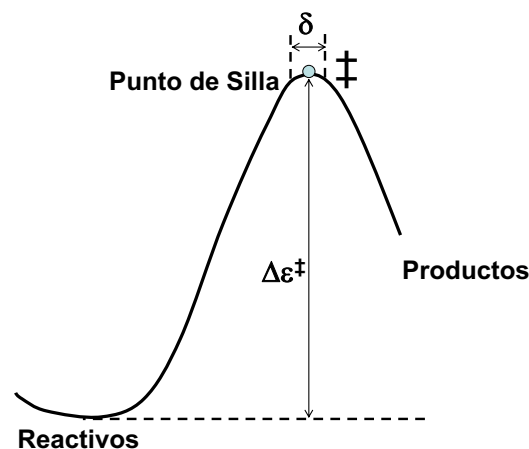
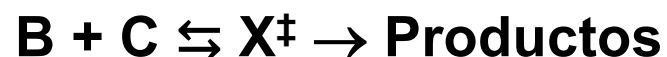


4. Teoría del Estado de Transición

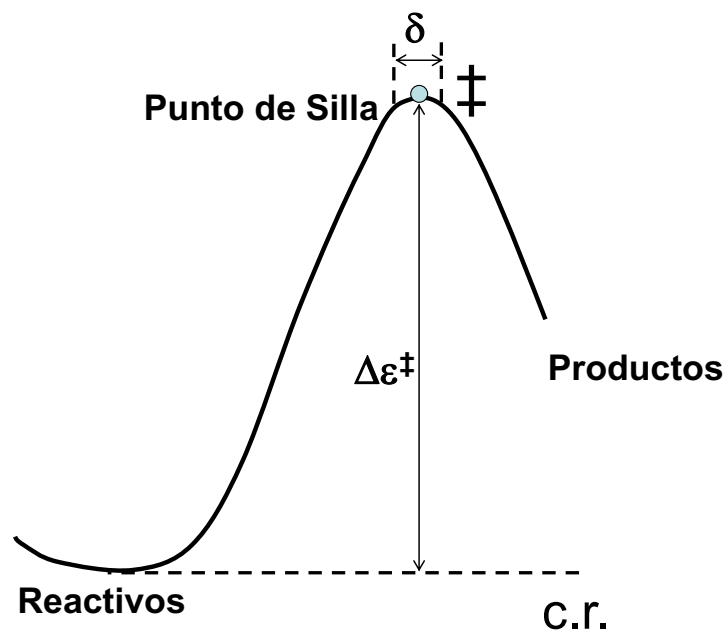
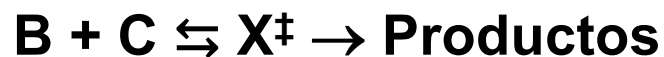


4. Teoría del Estado de Transición

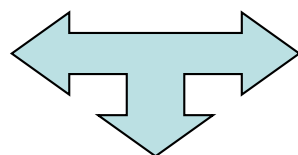
- i) Se supone que todos los reactivos que alcanzan la superficie crítica dan lugar a productos
- ii) Se supone que los reactivos mantienen una distribución de Boltzmann correspondiente a una temperatura T
- iii) Se supone que las moléculas que alcanzan la superficie crítica mantienen también una distribución de Boltzmann correspondiente a la misma temperatura T
- iv) El movimiento a lo largo de la coordenada de reacción puede separarse de los demás y tratarse clásicamente



4. Teoría del Estado de Transición



$$-\frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_P}{dt} = \frac{N^\ddagger}{\tau}$$



$$\tau = \delta / \langle v_{cr} \rangle$$

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

$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

4. Teoría del Estado de Transición

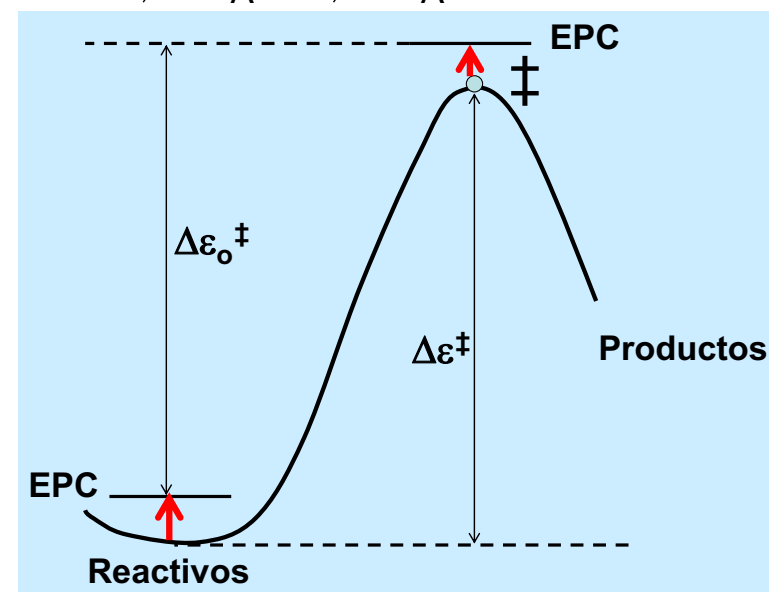
$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$



$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{\frac{q^\ddagger}{N_A V}}{\frac{q_B}{N_A V} \frac{q_C}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_0^\ddagger &= \varepsilon_0(X^\ddagger) - [\varepsilon_0(B + C)] \\ &= \left[\varepsilon(X^\ddagger) + \text{EPC}(X^\ddagger) \right] - \\ &\quad - \left[\varepsilon(B + C) + \text{EPC}(B + C) \right] \end{aligned}$$



4. Teoría del Estado de Transición

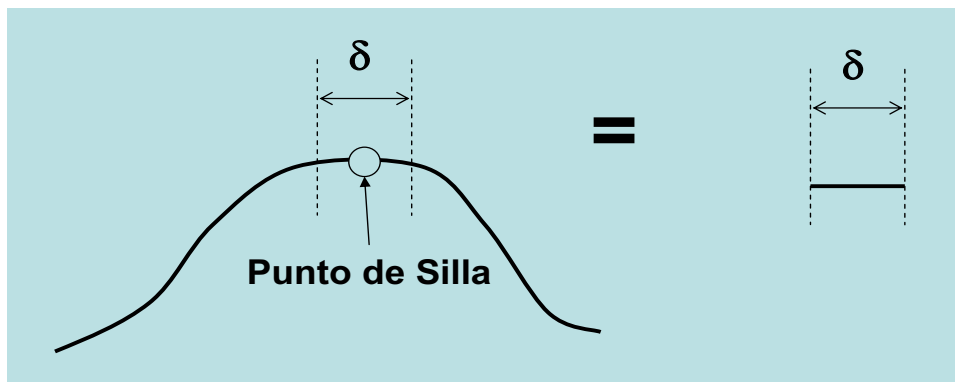
$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

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

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

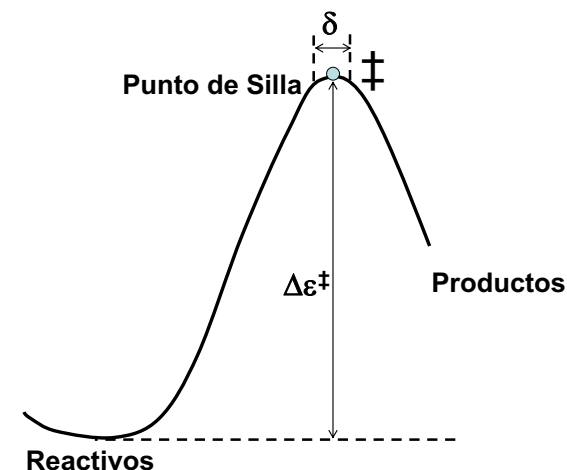


Tratamiento clásico

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

4. Teoría del Estado de Transición

$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$



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

$$\langle v_{cr} \rangle = \int_0^{\infty} v_{cr} g(v_{cr}) dv_{cr} =$$

$$= \int_0^{\infty} v_{cr} \left(\frac{m_{cr}^\ddagger}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_{cr}^\ddagger v_{cr}^2}{2kT} \right) dv_{cr} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2}$$

4. Teoría del Estado de Transición

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \langle v_{cr} \rangle [X^\ddagger]$$

$$= \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{q^\ddagger}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C]$$

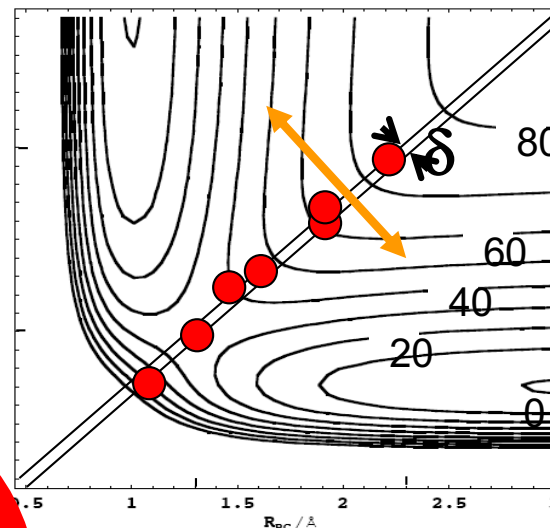
$$= \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C]$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

4. Teoría del Estado de Transición

Formulación Termodinámica de la TET

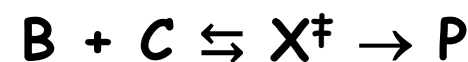
$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$



$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$K_C = \frac{[X^\ddagger] / C^0}{[B] / C^0 [C] / C^0} = C^0 \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_C^\ddagger}{C^0}$$



4. Teoría del Estado de Transición

$C^0=1M$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_C^\ddagger}{C^0}$$

$$\Delta G_C^{0\ddagger} = -RT \ln(K_C^\ddagger)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{C^0} \exp\left(-\frac{\Delta G_C^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{C^0} \exp\left(\frac{\Delta S_C^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_C^{0\ddagger}}{RT}\right)$$



$$\frac{K_C}{C^0} = \frac{RT}{P^0} K_P$$

$P^0=1bar$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} K_P^\ddagger$$

$$\Delta G_P^{0\ddagger} = -RT \ln(K_P^\ddagger)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

4. Teoría del Estado de Transición

Formulación Termodinámica de la TET

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} K_P^\ddagger \right) = RT^2 \left(\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{kRT^2}{hP^0} \right) + \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} \right)$$
$$= RT^2 \left(\frac{2}{T} + \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} \right) = 2RT + RT^2 \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} = 2RT + \Delta H_P^{0\ddagger}$$

$$A = k_r \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp \left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT} \right) \exp \left(\frac{2RT + \Delta H_P^{0\ddagger}}{RT} \right)$$
$$= \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp(2) \exp \left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R} \right)$$

4. Teoría del Estado de Transición

Formulación Termodinámica de la TET

Magnitudes experimentales

Magnitudes teóricas

Relación

k_r

$\Delta G_P^{0\ddagger}$

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT} \right)$$

E_a

$\Delta H_P^{0\ddagger}$

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

A

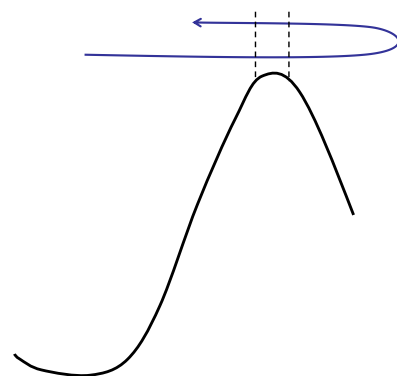
$\Delta S_P^{0\ddagger}$

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

4. Teoría del Estado de Transición

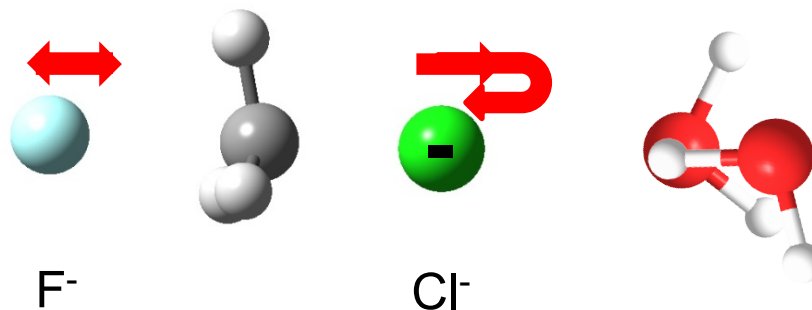
Limitaciones de la TET

* Recruzamientos de la Superficie divisoria



$$k_{r,TET} > k_{r,exp}$$

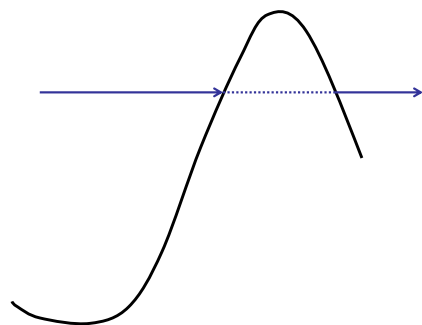
$$k_r = \kappa \cdot k_r^{TET} = \kappa \cdot \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \frac{1}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$



4. Teoría del Estado de Transición

Limitaciones de la TET

* Efectos cuánticos en la coordenada de reacción → Efecto túnel

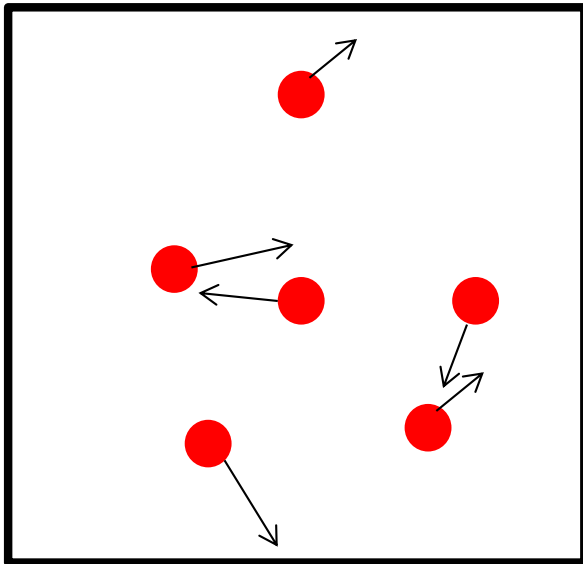


$$k_{r,TET} < k_{r,exp}$$

4. Teoría del Estado de Transición

Limitaciones de la TET

* La hipótesis de equilibrio no siempre es válida



- La hipótesis de equilibrio funciona si el tiempo entre colisiones es mucho menor que el tiempo medio para reaccionar
- La hipótesis de equilibrio no será válida en reacciones en fase gas a muy baja presión

Tema 2. Cinética Molecular

Bibliografía

- Ira N. Levine 'Fisicoquímica' Mc Graw Hill, 4ª edición, 1999.
- J. Bertrán y J. Núñez (coords), 'Química Física', Ariel Ciencia. 1ª edición, 2002.
- J. W. Moore and R. G. Pearson, 'Kinetics and Mechanism'. Wiley Interscience. 3ª edición, 1981.
- I. Tuñón y E. Silla 'Química Molecular Estadística', Editorial Síntesis, Madrid 2008.
- T. Engel, P. Reid 'Química Física', Pearson, Madrid, 2006