

# ***TEORIA DE LA CINETICA QUIMICA.***

---

*Hasta el momento se han revisado básicamente los aspectos fenomenológicos de la cinética química. En este momento nos dedicaremos a la teoría cinética. Deben cumplirse dos requisitos para tener una teoría de velocidades exitosa: que muestre los factores que controlan las velocidades de reacción y que permita el cálculo de las velocidades a partir de primeros principios, que dentro de este contexto significa, a partir de información no cinética, tal como tamaño y forma molecular, datos espectroscópicos sobre modos de vibración, y propiedades físicas tales como viscosidad y densidad.*

---

*Los experimentalistas inquieran cosas adicionales de una teoría: se requiere un marco conceptual con el cual interpretar nuestros datos cinéticos.*

---

*Los experimentalistas no deseamos poder calcular constantes de velocidad de reacción o parámetros de activación que podemos medir, sino queremos saber como las podemos relacionar con variables del sistema o cantidades similares para otras reacciones. Sería quizá deseable tener capacidad hasta cierto límite de predecir, combinando hallazgos experimentales con la teoría.*

---

# Teorías

## La ecuación de Arrhenius

*Una gran parte del campo de la cinética química se puede describir, o discutir en términos de la ecuación de Arrhenius:*

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (159)$$

*La ecuación de Arrhenius relaciona la constante de velocidad  $k$  de una reacción elemental con la temperatura absoluta  $T$ ;  $R$  es la constante de los gases. El parámetro  $E_a$  es la energía de activación, con*

*dimensiones de energía por mol, y A es el factor pre-exponencial, que tiene las unidades de k y que a veces se llama factor frecuencia.*

---

*La ecuación de Arrhenius se visualiza como una relación empírica que describe muy bien los datos cinéticos. Generalmente se aplica en su forma linealizada:*

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.3RT} \quad (160)$$

*Esta descripción implica que A y  $E_a$  son independientes de la temperatura, implicación difícil de probar dado que siempre se emplea un intervalo de temperaturas pequeño en los estudios.*

---

*Sin embargo, más adelante se discutirá la posible dependencia de la temperatura para estos parámetros. Sin embargo, es razonable aceptar que son esencialmente independientes de la temperatura a excepción de casos no usuales.*

*Dado que una meta de la teoría cinética es el cálculo de las constantes de velocidad, esto es equivalente al cálculo de  $A$  y  $E_a$ . Una pregunta central de esta teoría es por qué no reaccionan todas las moléculas en la unidad de tiempo, a pesar de que algunas de ellas sí lo hacen.*

*Es decir, por qué algunas moléculas se comportan diferente a las demás dentro de un mismo ensamblaje.*

---

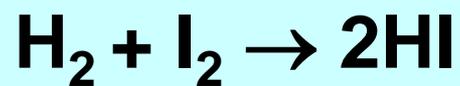
*La respuesta que da Arrhenius es que una molécula debe poseer cierta energía umbral  $\varepsilon$  antes de que puedan reaccionar y la fracción de moléculas que poseen esta cantidad de energía está dada por la función  $\exp(-\varepsilon / kT)$*

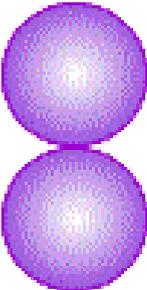
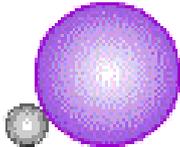
*Esta idea explica la naturaleza exponencial de la ecuación y, en cierta manera, este concepto se encuentra dentro de todas las teorías de la cinética química.*

---

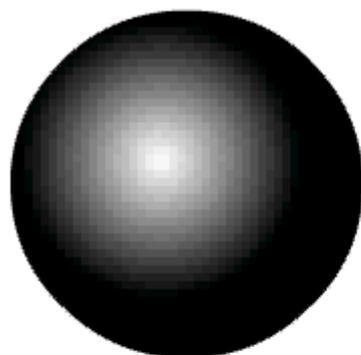
# Teoría de las colisiones.

*Estamos interesados en reacciones bimoleculares entre los reactivos A y B. Es obvio que los reactivos deben aproximarse uno a otro a una distancia más bien cercana a nivel molecular para que haya una interacción significativa entre ellos. La situación más simple es la reacción entre dos reactivos esféricos de radios  $r_A$  y  $r_B$ , la que solamente es posible en caso de que éstos sufran una colisión. Esto implica que la distancia entre sus centros iguala la suma de sus radios. Esta es la base de la teoría de colisiones de esferas rígidas.*



hydrogen molecule, H <sub>2</sub>	iodine molecule, I <sub>2</sub>	hydrogen iodide molecule, HI
		
<p data-bbox="562 772 1437 843">ollision with energy &lt; E<sub>a</sub></p> <p data-bbox="877 862 1122 925"><input type="button" value="Run"/> <input type="button" value="Clear"/></p>		

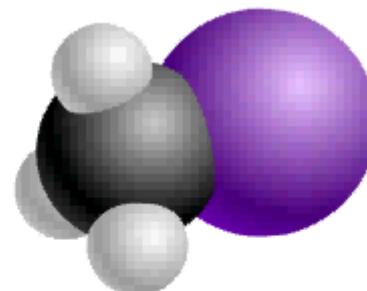
K



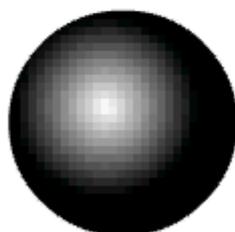
+

CH<sub>3</sub>I

+



Relative sizes: Atomic radii



K: 227 pm



C: 91 pm



H: 32 pm



I: 133 pm

Incorrect Orientation

Correct Orientation

*Con este propósito consideramos el caso relativamente sencillo de gases diluídos.*

---

*Suponga que una partícula A se mueve a través del espacio con una velocidad promedio A tendrá una colisión con una partícula B si su distancia centro a centro es menor o igual a  $r_A + r_B$ .*

*Entonces, una partícula A barre un área igual a:*

$$\pi (r_A + r_B)^2$$

*en la cual puede chocar con B, y el volumen barrido por segundo es:*

---

$$\pi (r_A + r_B)^2 \bar{v}$$

*Si la concentración de B es  $n_B$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ , el número de colisiones de B partículas por esta única partícula A, por segundo es:*

$$\pi (r_A + r_B)^2 n_B \bar{v}$$

*Sin embargo en este volumen también se encuentran A partículas con una concentración  $n_A$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ , de forma que el número total de colisiones por segundo es:*

$$Z = \pi (r_A + r_B)^2 n_A n_B \bar{v} \quad (161)$$

*La velocidad molecular promedio es*

---

$$\bar{v} = \left( \frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (162)$$

*donde  $\mu$  es la masa reducida,*

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (163)$$

*$m_A$  y  $m_B$  son las masas moleculares de A y B. Si se combinan las ecuaciones (161) y (162), se tiene:*

---

$$Z = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left( \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \quad (164)$$

*La ecuación (164) se puede derivar en una forma más rigurosa. Esta ecuación proporciona el número de colisiones bimoleculares por unidad de tiempo y volumen, pero no todas estas colisiones llevan a reacción.*

*Por tanto escribimos que la rapidez es igual a la frecuencia de colisiones por la fracción de colisiones que tienen energía igual o mayor que la requerida para la reacción:*

$$v = -\frac{dn}{dt} = Z e^{-E/RT} \quad (165)$$

*donde  $E$  es la energía requerida (por mol). Para convertir ésta en las unidades usuales de concentración molar  $c$  utilizamos la relación*

$$c = 10^3 n / N_A$$

*Entonces:*

$$dc / dt = (10^3 / N_A) dn / dt$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = \frac{10^6 k n_A n_B}{N_A^2} = -\frac{10^3}{N_A} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (166)$$

*Esto da:*

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{10^3 k n_A n_B}{N_A} \quad (167)$$

(166)

*Si se igualan las ecuaciones (165) y (167) y se despeja k:*

$$k = \frac{10^{-3} N_A Z e^{-E/RT}}{n_A n_B} \quad (168)$$

*El valor de Z se da en (164), por lo que (168) queda:*

$$k = A e^{-E/RT} \quad (169)$$

que es de la forma de Arrhenius, el factor pre-exponencial está dado por (170):

---

$$A = 10^{-3} N_A \left( (r_A + r_B)^2 (8\pi k_B T / \mu)^{1/2} \right) \quad (170)$$

Note que la teoría de colisiones predice que  $A$  es proporcional a  $T^{1/2}$ . Para reacciones bimoleculares  $A$  tiene unidades de  $M^{-1} s^{-1}$ .

Estimemos un valor típico de  $A$ ; se elige por ejemplo  $r_A + r_B = 5 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 2 \times 10^{-22} \text{ g}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ , encontramos que  $A \simeq 4 \times 10^{11} M^{-1} s^{-1}$  (en fase gaseosa).

---

*En solución la situación es algo distinta, debido al efecto del disolvente, en virtud de que una especie rodeada por moléculas de disolvente, presenta muchas colisiones con éstas antes de chocar con las moléculas o especies de otro reactivo; lo que tiene como resultado que el valor de  $A$  para soluciones líquidas sea mayor que para gases.*

*La dependencia de la temperatura que muestra  $A$  tiene una contribución muy pequeña a la dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, por lo que no es factible predecir mediante estudios de la constante de velocidad en función de la temperatura esta dependencia de  $A$ .*

---

*La incertidumbre en la determinación de A tiende a ser bastante grande dado que este parámetro se determina mediante una extrapolación grande de la gráfica de Arrhenius al valor de  $1/T = 0$ .*

*La teoría de colisiones se prueba al comparar valor calculados y experimentales del factor pre-exponencial, en términos de P:*

$$P = \frac{A(\text{observada})}{A(\text{calculada})} \quad (171)$$

*A pesar de la simplicidad extrema de la teoría de colisiones de esferas rígidas es sorprendente que para muchas reacciones, tanto en fase gaseosa*

como líquida  $P$  es cercano a la unidad, sin embargo hay muchos ejemplos en que se presentan desviaciones grandes de este valor.

---

Algunos factores que contribuyen a esta desviación, quizá el más obvio es que las partículas reactivas no son esferas. La teoría de colisiones no considera los requerimientos geométricos del acercamiento para que se lleve a cabo la reacción, y dado que puede haber severos impedimentos estéricos, éstos se reflejarán en un valor de  $P$  bajo. Otro factor es que no todas las colisiones liberan la energía cinética que poseen los reactivos cuando y donde se requiere para que se lleve a cabo la reacción. Los cálculos para reacciones en solución se complican por la presencia del disolvente.

---

*Adicionalmente, debe recordarse que la teoría se aplica a reacciones elementales y que muchas de las reacciones en solución son complejas.*

### ***Datos cinéticos y valores de $P$ para algunas reacciones.***

Reacciones	Disolvente	$E_a$ , kcal/mol	$10^{-11} A$ Observado	$10^{-11} A$ Calculado	$P$
$C_2H_5Br + OH^-$	Etanol	21.4	4.3	3.86	1.11
$C_2H_5O^- + CH_3I$	Etanol	19.5	2.42	1.93	1.25
$C_3H_6Br_2 + I_2$	Metanol	25.1	1.07	1.39	0.77
$HOCH_2CH_2Cl + OH^-$	Agua	19.9	25.5	2.78	9.17
$4-CH_3C_6H_4 + CH_3I$	Etanol	21.2	8.49	1.99	4.27
$CH_3(CH_2)_2Cl + I^-$	Acetona	20.7	0.085	1.57	0.054
$(CH_3)_2SO_4 + CNS^-$	Metanol	17.4	0.19	1.91	0.010

*El hecho de que algunos valores de  $P$  sean mucho mayores que uno puede ser el resultado de contribuciones entrópicas muy favorables.*

---

*La teoría de colisiones no proporciona una interpretación detallada de la barrera energética o un método para el cálculo de la energía de activación. También falla en la interpretación en términos de estructura molecular.*

*Lo más notable de la teoría es que con medios muy simples nos da la base para definir comportamiento cinético normal o típico.*

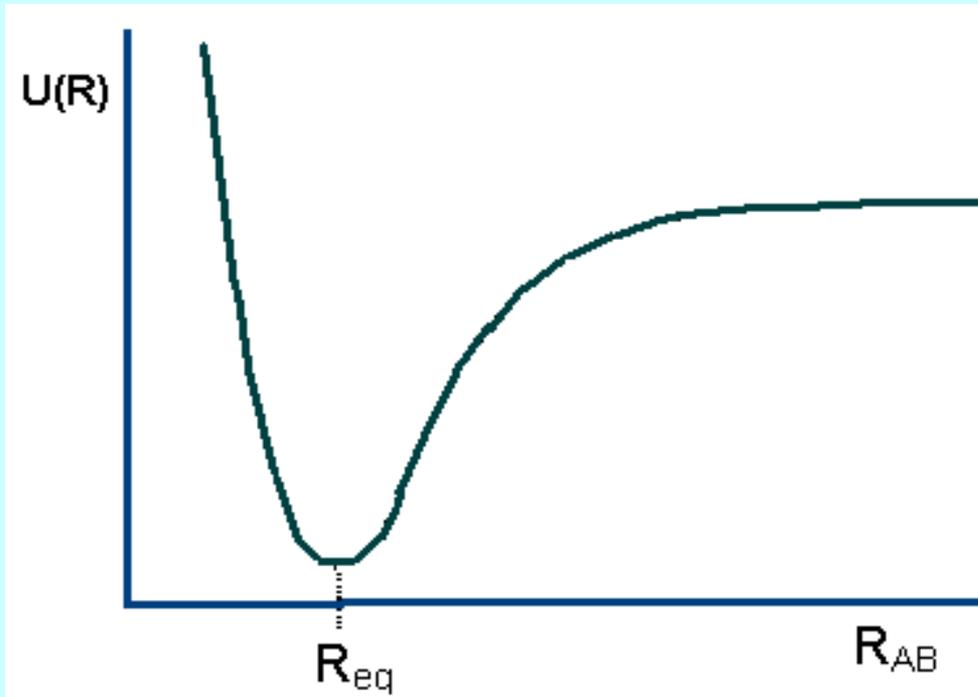
---

## Superficies de Energía Potencial.

Si calculáramos la energía potencial  $V$  de una molécula diatómica  $AB$  como una función de la distancia  $r_{AB}$  entre los centros de los átomos, el resultado sería una curva con una forma como la que se ve en la siguiente figura.

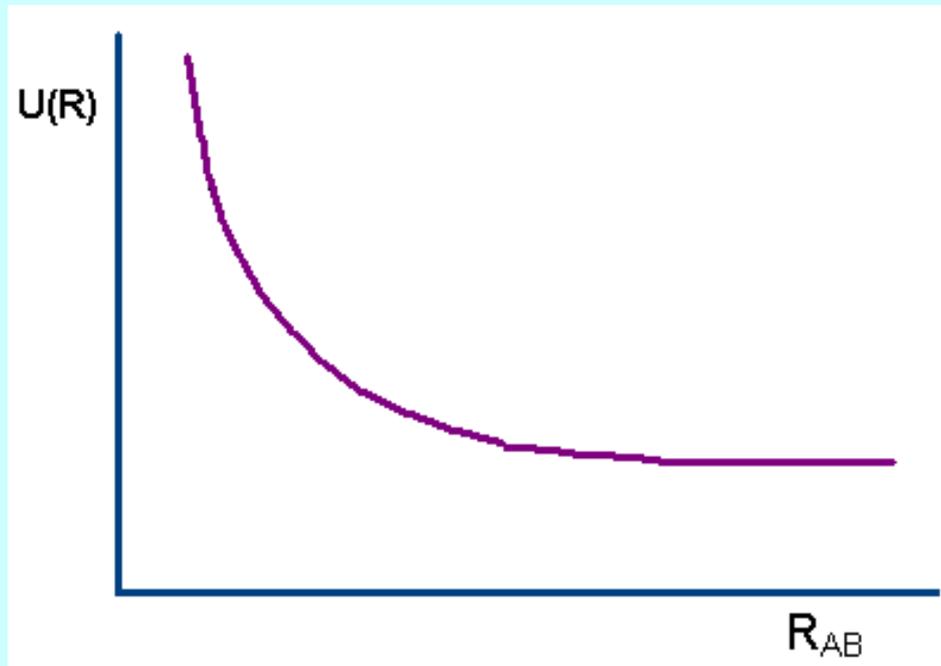
Ésta es una curva de la disociación de un enlace, la trayectoria a partir de un mínimo (la distancia internuclear de equilibrio para una molécula diatómica) a valores mayores de  $r_{AB}$  que describen la disociación de la molécula.

*Convencionalmente se toma como cero la energía de las especies que se encuentran separadas una distancia infinita.*

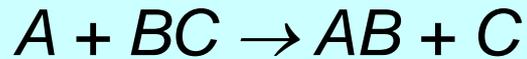


Curva de energía potencial para una molécula diatómica

# Curva de energía potencial cuando no hay enlace



La mayoría de las reacciones químicas son más complicadas que el caso anterior y la energía potencial del sistema es función de más de una variable. Considere la siguiente reacción que se ha generalizado como una reacción de transferencia de un grupo:



En el caso más simple, los ejes de los enlaces AB y BC permanecerán colineales a través de la reacción; entonces la energía potencial se puede expresar como una función de las distancias de enlace  $r_{AB}$  y  $r_{BC}$  y la figura tridimensional se podría construir con  $V$  en el eje  $z$  y  $r_{AB}$  y  $r_{BC}$  corresponderían a las coordenadas  $x$  e  $y$ .

Esta figura constituye una superficie de energía potencial.

Si la energía potencial depende de más de dos variables (por ejemplo  $r_{AB}$  y  $r_{BC}$  y en este caso del ángulo A-B-C), se requiere de una hipersuperficie en un espacio multidimensional para representar el sistema.

*A menudo es posible hacer simplificaciones con objeto de lograr tener una representación conveniente, fijando casi todas las variables, con excepción de dos. Continuaremos la discusión considerando la transferencia del grupo con un ángulo A-B-C igual a  $180^\circ$ , es decir, el caso colineal.*

*Para representar las dos dimensiones es conveniente dibujar un mapa de contorno (análogo a un mapa topográfico con características geográficas), en el que  $r_{AB}$  y  $r_{BC}$  son las coordenadas y se dibujan los contornos de energía potencial constante.*

*Un diagrama de contorno de energía potencial hipotético se muestra a continuación. Si la distancia  $r_{BC}$  es muy grande, el sistema consiste del compuesto AB (con C muy lejos), por lo que una sección a lo largo de la línea punteada ab es equivalente a la figura para una molécula diatómica AB.*

*La superficie de energía potencial está constituida por dos valles separados por un valle o silla de montar.*

---

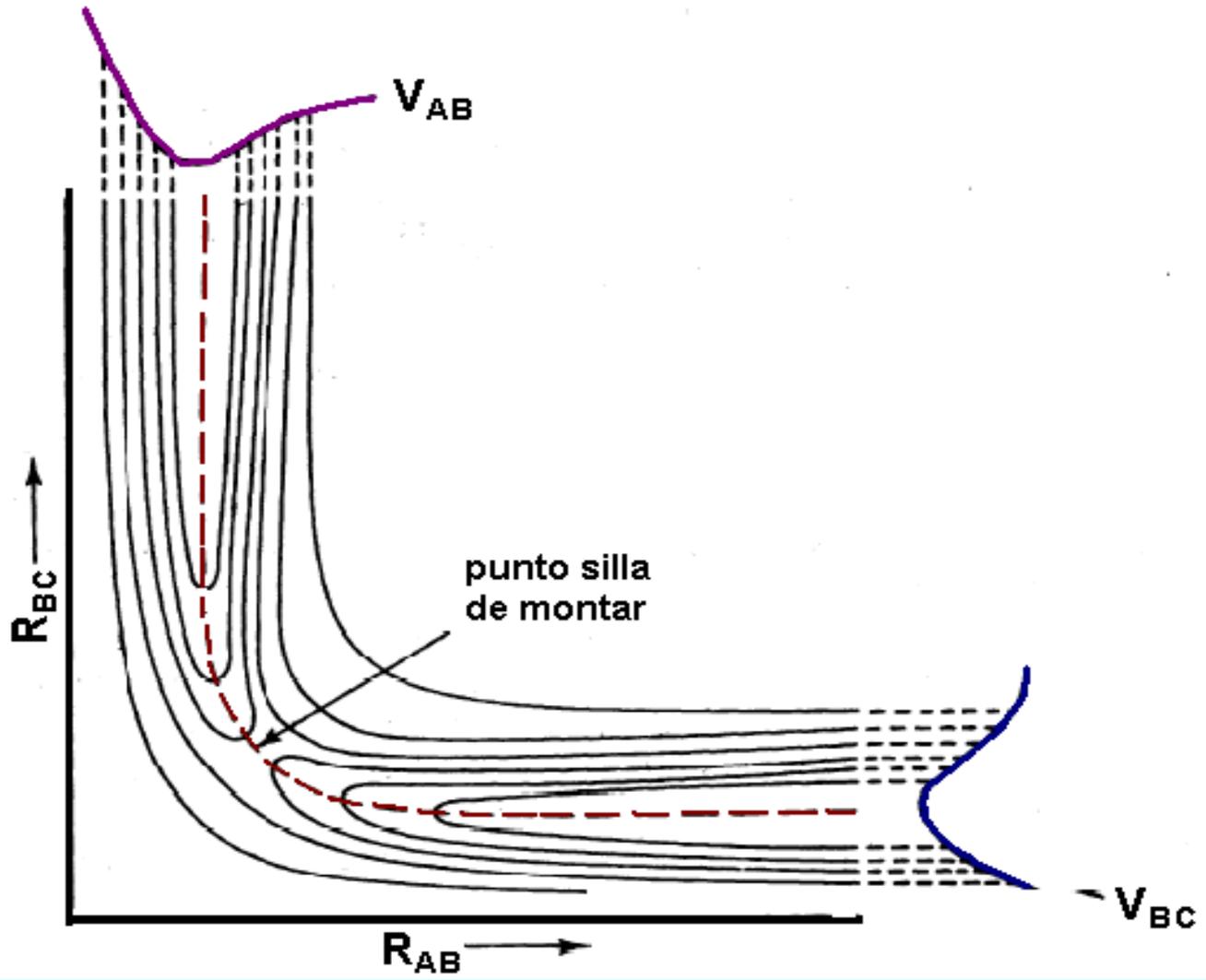
*El sistema reaccionante tenderá a seguir una trayectoria de mínima energía potencial durante el cambio del estado inicial de los reactivos ( $A + BC$ ) a productos ( $AB + C$ ). Esta trayectoria se indica mediante la línea punteada de reactivos a productos en la figura. Esta trayectoria se conoce como coordenada de reacción, y una gráfica de la coordenada de reacción se conoce como diagrama de la coordenada de reacción.*

*La siguiente figura es el diagrama de la coordenada de reacción para la superficie de energía potencial para la reacción  $A + BC \rightarrow AB + C$ .*

---

*Es importante notar la región de máxima energía potencial en la coordenada de reacción; ésta adquiere gran importancia en la teoría cinética. En este punto el sistema es inestable con respecto al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción. Sin embargo, en este mismo punto el sistema posee un mínimo de energía con respecto al movimiento a lo largo de la línea punteada cd. Esta porción de la coordenada de reacción se conoce como estado de transición de la reacción. Enseguida consideraremos los métodos utilizados para calcular este tipo de superficies, sin entrar en demasiado detalle, en virtud de que los cálculos teóricos rebasan el interés de este curso (Los procedimientos detallados se presentan en: H. Eyring, et al, "Basic Chemical Kinetics", Wiley-Interscience: New York, 1980).*

---



---

*El método más básico es puramente teórico, en el sentido de que solamente usa cantidades físicas fundamentales, tales como carga electrónica.*

*El siguiente nivel es un método semiempírico, que introduce datos experimentales en los cálculos, de forma limitada.*

*El tercer método, empírico, utiliza ampliamente datos experimentales.*

*Un cálculo teórico de una superficie de energía potencial debe ser un cálculo de mecánica cuántica, y las dificultades matemáticas asociadas con el método requieren que se hagan aproximaciones:*

---

---

*La primera de éstas es la de Born-Oppenheimer, que asegura que es aceptable desacoplar el movimiento electrónico y el movimiento nuclear, como consecuencia de la gran disparidad de las masas electrónicas y nucleares.*

*Por lo tanto los cálculos pueden proceder fijando la posición de los núcleos y calculando la energía potencial debida a la configuración electrónica de esa geometría particular.*

---

*En ese momento, se puede cambiar la separación de los núcleos y repetir el cálculo, y así sucesivamente para construir el mapa de la superficie completa.*

---

*La segunda suposición es que los electrones permanecen en el mismo estado de energía electrónica (generalmente el estado basal) durante toda la reacción. Esta es la suposición adiabática y lleva a que una sola superficie de energía potencial describe la reacción completa. (Diferentes estados electrónicos llevan a diferentes superficies de energía potencial y es posible para un sistema reaccionante cruzar de una superficie a otra).*

*Los cálculos de mecánica cuántica más amplios se han llevado a cabo en la reacción:*



*Los cálculos se iniciaron en 1927 con el tratamiento mecánico cuántico aproximado de Heitler y London de la molécula de  $H_2$ , que llevó a la ecuación (172):*

---

$$E = \frac{Q \pm J}{1 \pm S^2} \quad (172)$$

*Q, J y S son las integrales coulómbicas, de intercambio (resonancia) y de traslape, respectivamente. El uso de signos positivos origina el estado de menor energía (enlace), debido a que las integrales son negativas.*

*Si se desprecia la integral de traslape, la ecuación de Heitler y London resulta:*

---

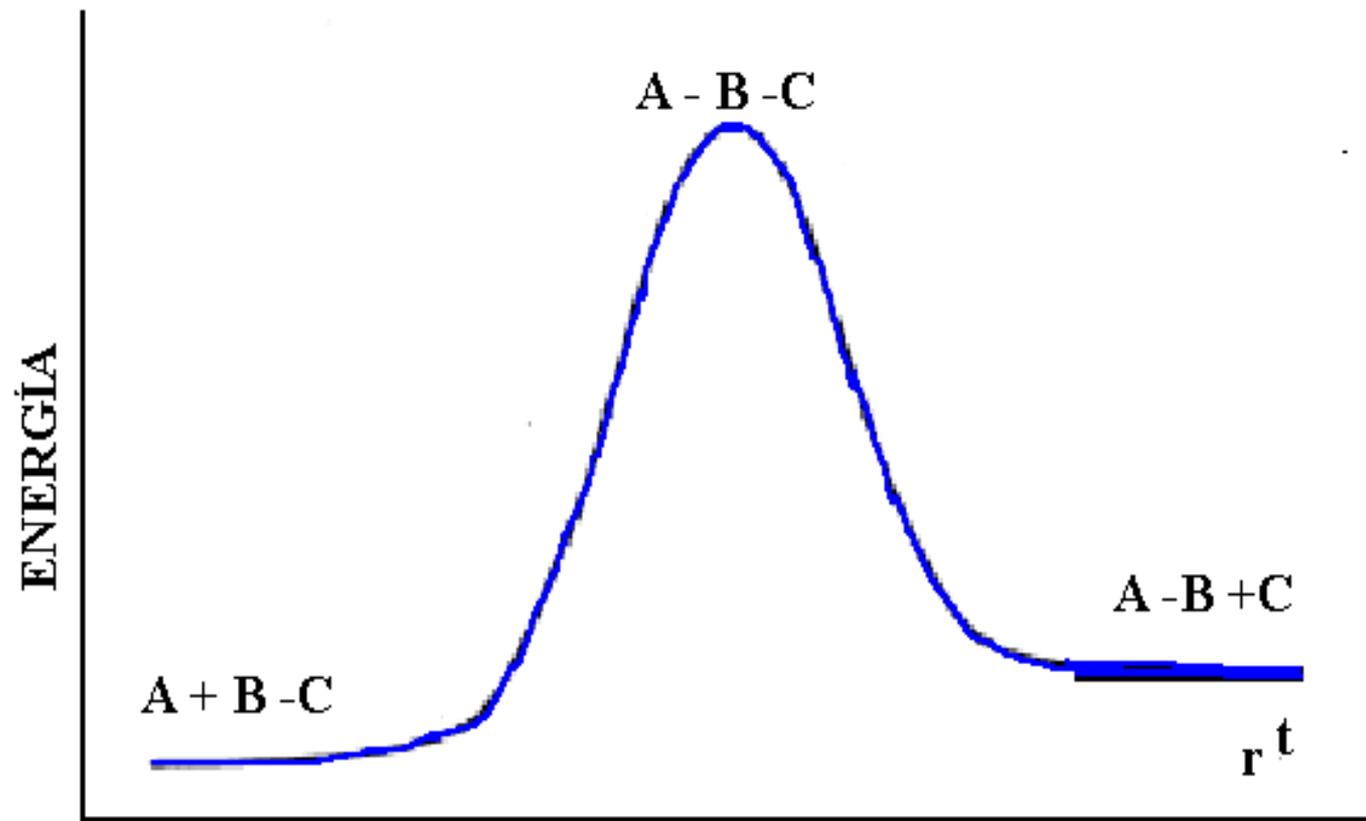
$$E = Q \pm J \quad (173)$$

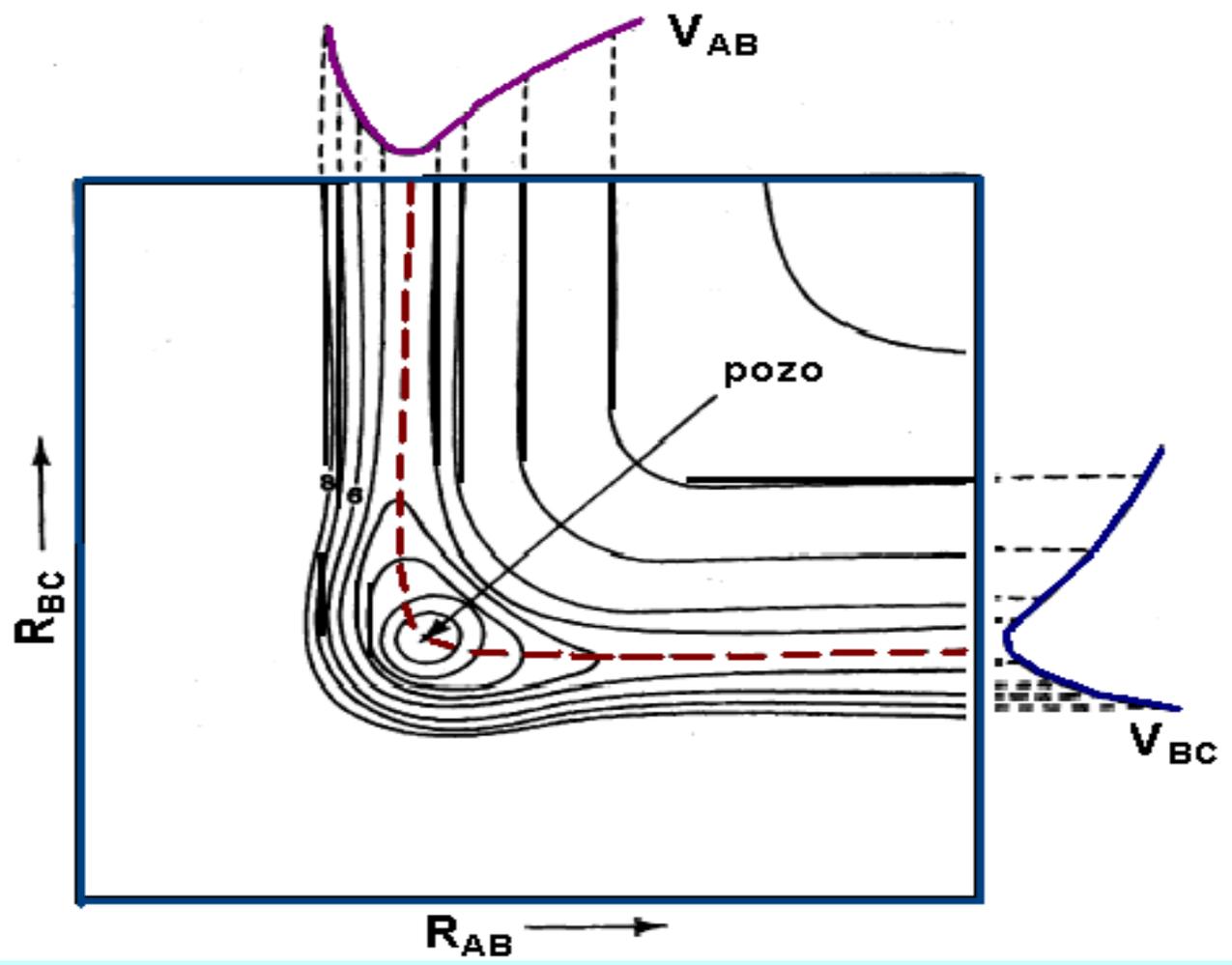
*London amplió posteriormente el tratamiento al sistema de tres átomos de hidrógeno, que pueden designarse como A, B y C y escribió la siguiente ecuación para este sistema:*

$$E = Q_A + Q_B + Q_C \pm \left\{ \begin{array}{l} 1/2(J_A - J_B)^2 + (J_B - J_C)^2 + \\ (J_C - J_A)^2 \end{array} \right\}^{1/2} \quad (174)$$

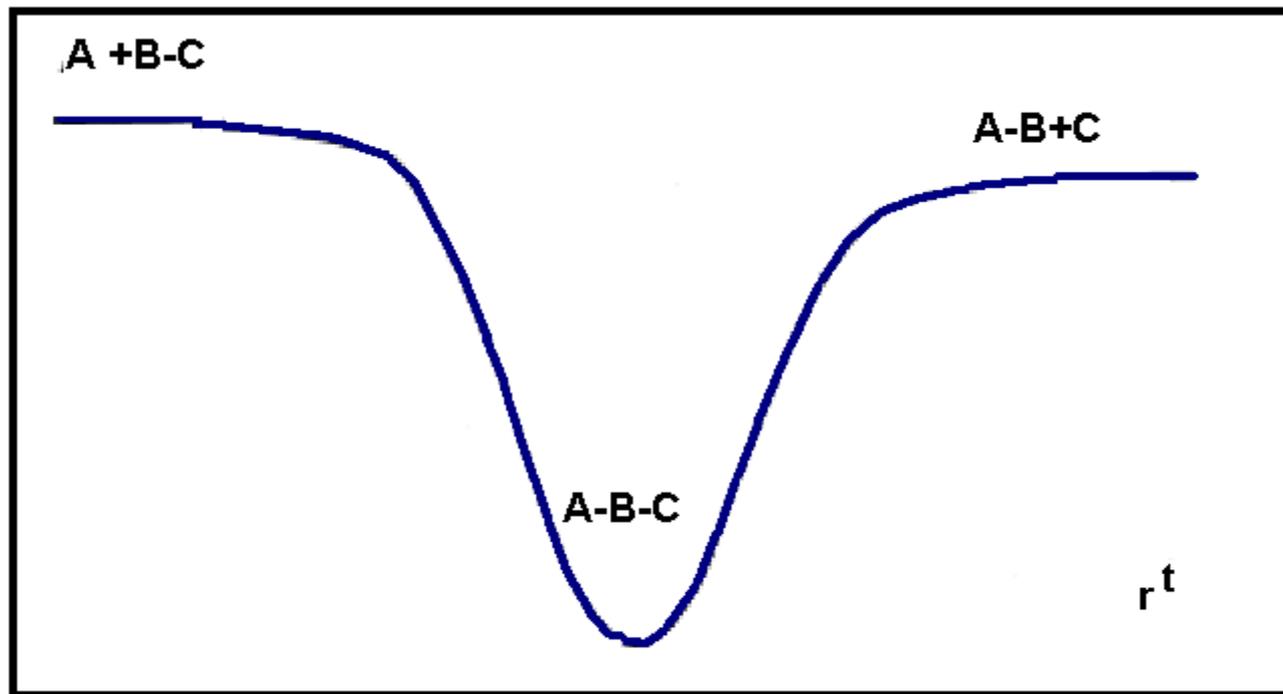
*Las Q's y J's son las integrales coulómbicas y de intercambio.*

*Las superficies de energía potencial calculadas mediante la ecuación (174) no pueden ser demasiado precisas, sin embargo, los resultados han sido útiles para revelar la forma general de la superficie y de la coordenada de reacción.*





Energia



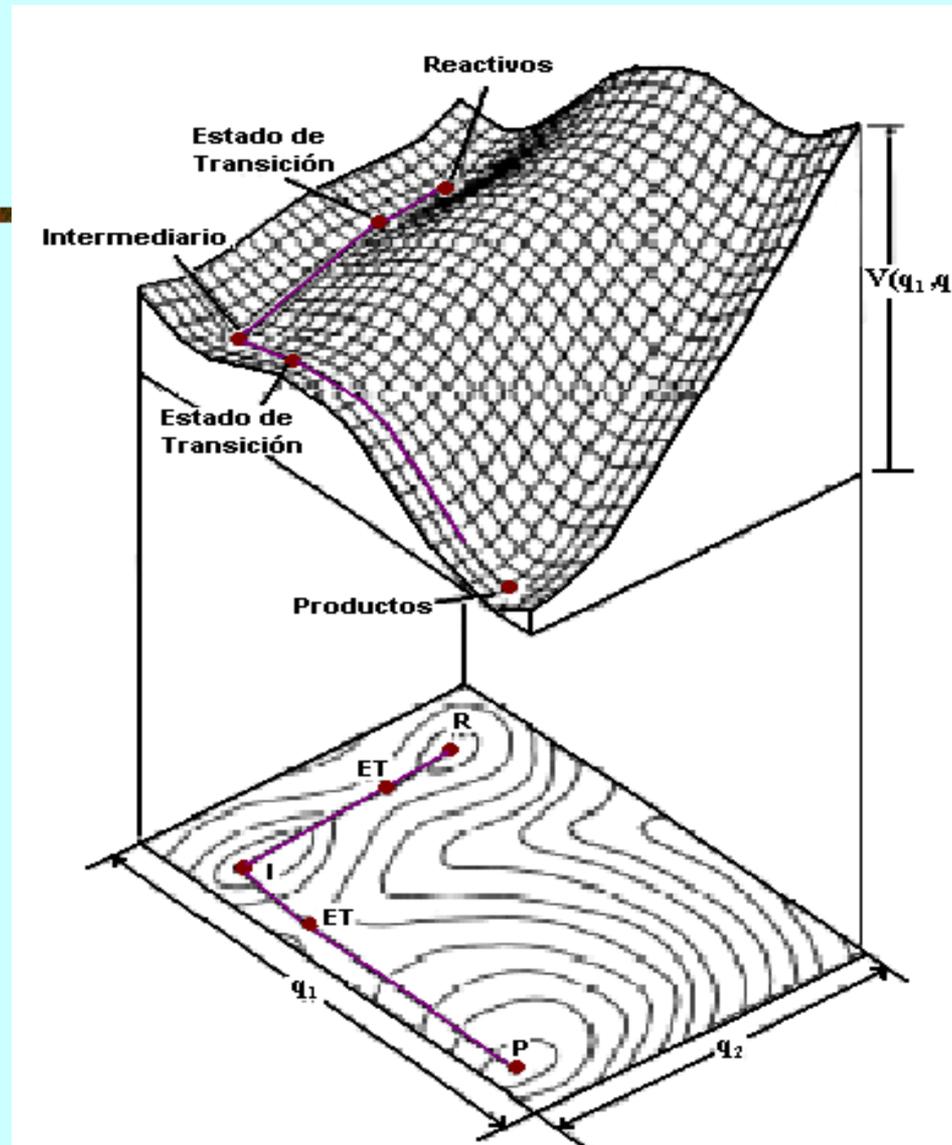
Otro tratamiento mecánico cuántico más preciso utiliza el método variacional. La meta es resolver la ecuación de onda básica:

$$H\Psi = E\Psi$$

lo cual no es posible para problemas con muchos electrones. La función de onda  $\psi$  se puede expandir en términos de eigenfunciones,  $\phi_i$ , y se puede mostrar que independientemente de que tan pequeño se tome este valor, la integral

$$\int \bar{\Psi} H\Psi d\tau$$

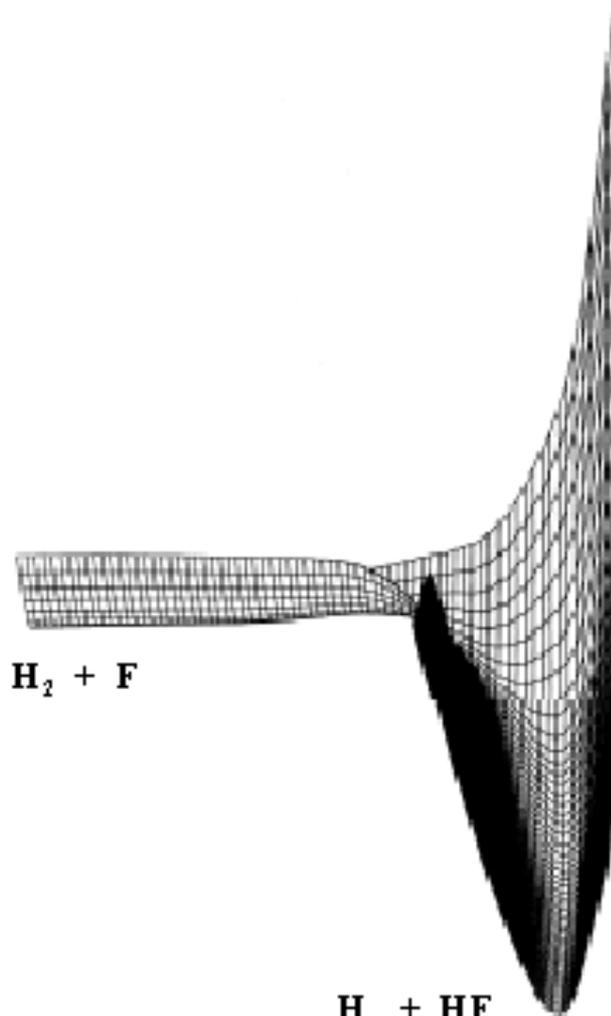
no puede ser nunca menor que la energía real del sistema. Se han ideado muchas funciones para la aplicación del método variacional al problema  $H + H_2$ , y al parecer este sistema se entiende bastante bien. Los cálculos a partir de primeros principios para reacciones más complicadas son mucho más difíciles.





$\text{H}_2 + \text{F}$

$\text{H} + \text{HF}$



$\text{H}_2 + \text{F}$

$\text{H} + \text{HF}$

