

# Capítulo 8

## Modelos microscópicos de rapidez de reacción



# Teoría de colisiones

- Por lo que la frecuencia de colisiones ( $z_A$ ) en un gas con una distribución de velocidades de Boltzman, es:

$$z_A = \frac{dN_{col}}{dt} = \rho \sigma \langle v \rangle = \rho \sigma \left( \frac{8 k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

- Para considerar el movimiento de las demás partículas se usa la velocidad relativa  $\langle v_r \rangle$

$$z_A = \rho \sigma \langle v_r \rangle = \rho \sigma \left( \frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 2^{1/2} \rho \sigma \langle v \rangle$$

$\mu =$  Masa reducida  $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

# Teoría de colisiones

- La frecuencia total de colisiones ( $Z_A$ ) para un gas A es:

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \rho z_A = \frac{1}{2} \rho^2 \sigma \langle v_r \rangle = \frac{\rho \sigma \langle v \rangle}{2^{1/2}}$$

- Y para una mezcla

$$Z_{AB} = \rho_A \rho_B \sigma_{AB} \langle v_r \rangle$$

$$\sigma_{AB} = \pi \left( \frac{d_A + d_B}{2} \right)^2$$

# Teoría de colisiones y cinética química

- Si hacemos la burda aproximación de que cada colisión entre A y B genera al producto entonces:

$$v = Z_{AB} = \rho_A \rho_B \sigma_{AB} \langle v_r \rangle$$

- Por lo que la constante de velocidad:

$$k = \sigma_{AB} \langle v_r \rangle$$

$$k = (1000 \text{ dm}^3 \text{ m}^{-3}) N_A \sigma_{AB} \langle v_r \rangle$$

$\langle v_r \rangle$  en  $\text{m s}^{-1}$  y  $\sigma_{AB}$  en m

# Teoría de colisiones y cinética química

- La aproximación anterior es demasiado burda.
- Solo las colisiones con una cierta velocidad relativa generaran el producto.
- Para tomar en cuenta lo anterior sustituimos la sección transversal de colisión ( $\sigma_{AB}$ ) por la sección transversal de reacción ( $\sigma_r(v_r)$ ) que depende de la velocidad relativa.
- Entonces para cada colisión:

$$k(v_r) = \sigma_r(v_r) v_r$$

- Promediando todas las posibles velocidades relativas, sabiendo que tienen una distribución  $f(v_r)$

$$k = \int_0^{\infty} k(v_r) f(v_r) dv_r = \int_0^{\infty} \sigma_r(v_r) v_r f(v_r) dv_r$$

# Teoría de colisiones y cinética química

- A partir de la teoría cinética de los gases se sabe que:

$$v_r f(v_r) dv_r = \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} v_r^3 e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T} dv_r$$

$$E_r = \frac{1}{2} \mu v_r^2$$

$$v_r f(v_r) dv_r = \left( \frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\mu \pi} \right)^{1/2} E_r e^{-E_r / k_B T} dE_r$$

- Por lo que:

$$k = \left( \frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\mu \pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \sigma_r E_r e^{-E_r / k_B T} dE_r$$

# Teoría de colisiones y cinética química

- Si consideramos que solo hay reacción cuando la partícula tiene una energía mayor a  $E_0$  entonces:

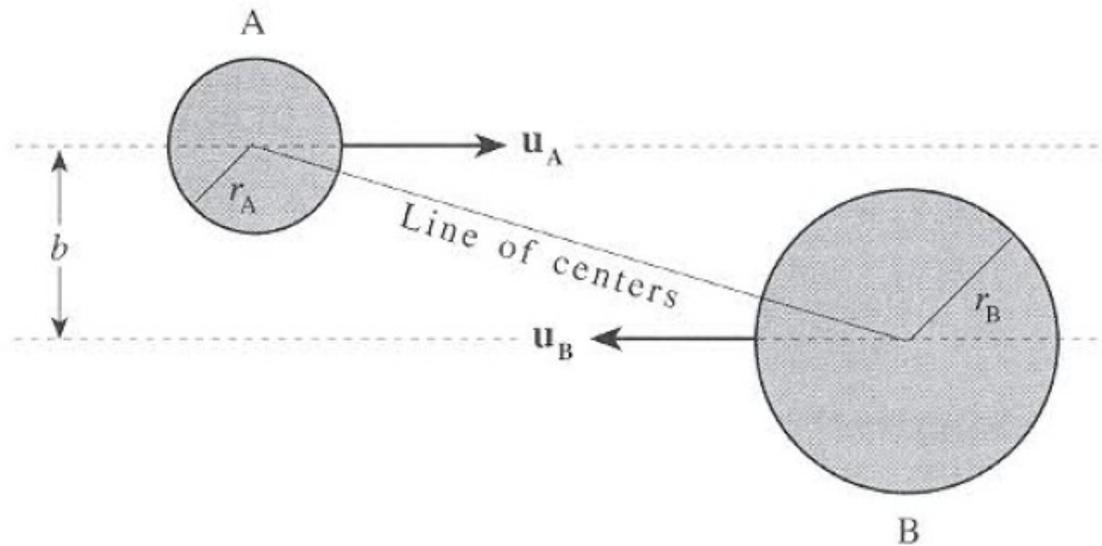
$$\sigma(E_r) = \begin{cases} 0 & E_r < E_0 \\ \pi d_{AB}^2 & E_r \geq E_0 \end{cases}$$

$$k = \left( \frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\mu \pi} \right)^{1/2} \int_{E_0}^{\infty} \pi d_{AB}^2 E_r e^{-E_r/k_B T} dE_r$$

$$k = \langle v_r \rangle \sigma_{AB} e^{-E_0/k_B T} \left( 1 + \frac{E_0}{k_B T} \right)$$

# Teoría de colisiones y cinética química

- Una colisión de lleno no es igual a una colisión de roce:



$$\sigma(E_r) = \begin{cases} 0 & E_r < E_0 \\ \pi d_{AB}^2 \left(1 - \frac{E_0}{E_r}\right) & E_r \geq E_0 \end{cases}$$

$$k = \langle v_r \rangle \sigma_{AB} e^{-E_0/k_B T}$$

# Teoría de colisiones y cinética química

- ¿Como se relaciona  $E_0$  con  $E_a$  de Arrhenius?

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

$$k = \langle v_r \rangle \sigma_{AB} e^{-E_0/k_B T}$$

$$E_a = E_0 + \frac{1}{2} k_B T \quad A = \langle v_r \rangle \sigma_{AB} e^{1/2}$$

# Teoría de colisiones y cinética química

CUADRO 4.1.  
Parámetros cinéticos  $A$  y  $E_a$  para algunas reacciones bimoleculares\*

Reacción	Energía de activación kcal/mol	Logaritmo del factor de frecuencia [ $\log(A/\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ ]	
		Experimental	Calculado por TSC
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	2,5	11,9	13,7
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}$	7,0	12,8	13,8
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$	24,5	13,0	13,8
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	0	10,6	13,4
$\text{NO} + \text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NOCl} + \text{NO}_2$	6,9	11,9	13,9
$\text{F}_2 + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{FClO}_2 + \text{F}$	8,5	10,5	13,7

\* Los valores para construir este cuadro...

A es varios ordenes de magnitud mas grande que la experimental.

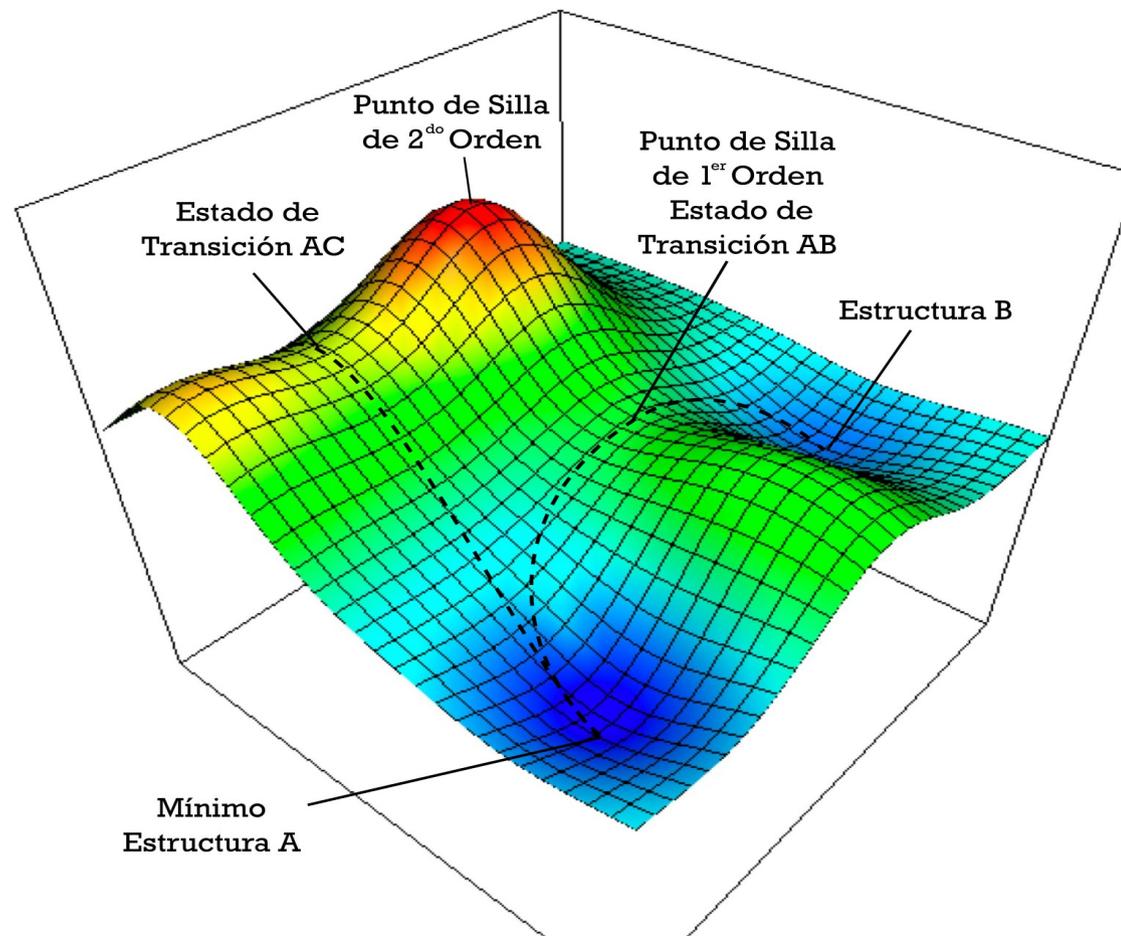
¿Que nos esta faltando?

# Superficie de energía potencial

- Se necesita saber como es la “supermolécula” que genera los productos.
- La fuerza que cada átomo en la supermolécula esta dada por su energía potencial ( $V$ ).
- Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer y la ecuación de Schrödinger se obtiene la energía potencial.
- La energía potencial va a depender de la posición de los núcleos en la supermolécula.
- Por lo que  $V$  es función de  $3N-6$  variables.

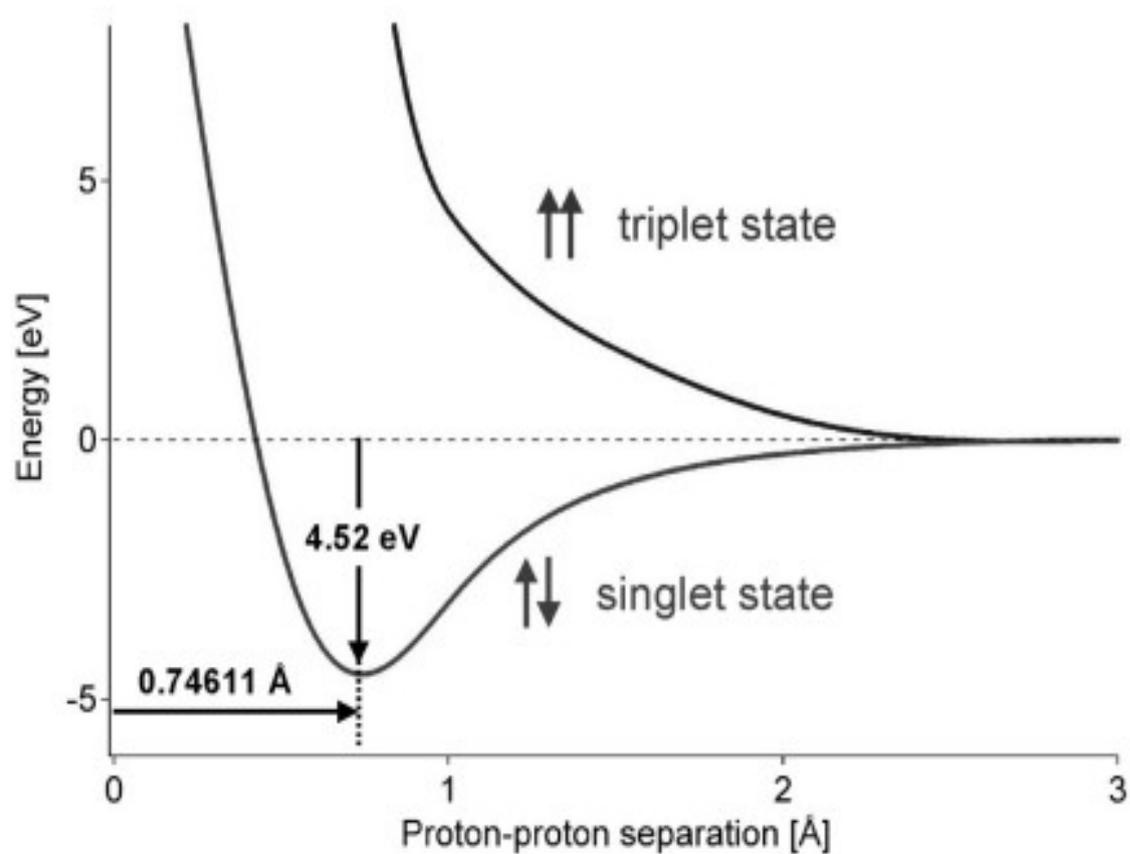
# Superficie de energía potencial

- Si  $V$  es función de dos variable podemos representar a  $V$  en 3D si depende de más de dos no se puede hacer gráficamente pero de todas formas se llama **superficie de energía potencial**



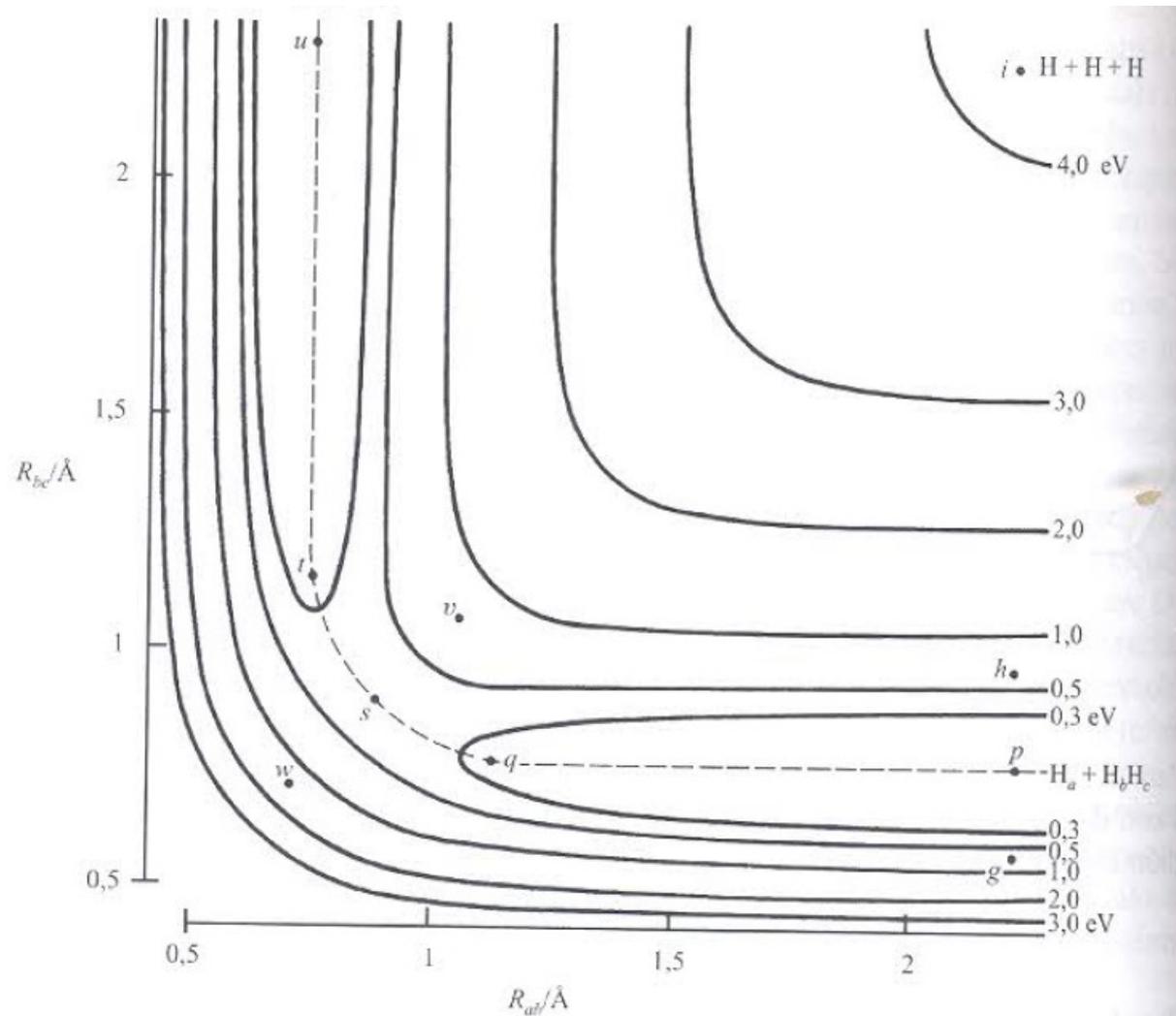
# Superficie de energía potencial

- Para dos átomos la superficie se puede representar en 2D



# Superficie de energía potencial

- Por ejemplo para la reacción  $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2$



# Superficie de energía potencial

- Para conocer de forma precisa la constante de velocidad de reacción
  - Se necesita conocer la superficie de energía potencial . Por lo que:
    - Se necesita resolver la ecuación de Schödinger para un gran número de configuraciones nucleares.
  - A partir de la superficie se necesita calcular las posibles trayectorias ya sea de forma clásica o cuántica.

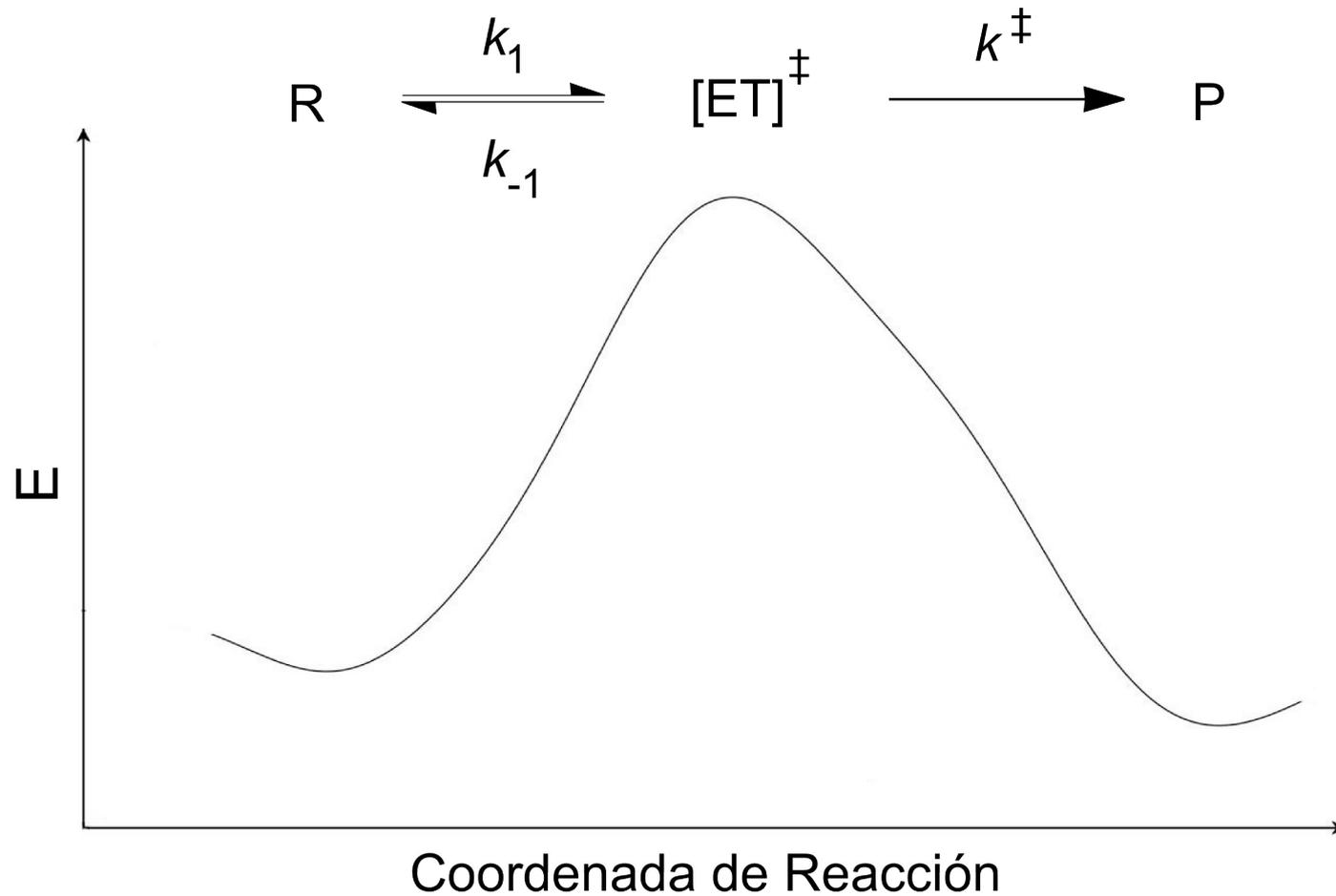
.

# Superficie de energía potencial

- Para conocer de forma precisa la constante de velocidad de reacción
  - Se necesita conocer la superficie de energía potencial . Por lo que:
    - Se necesita resolver la ecuación de Schödinger para un gran número de configuraciones nucleares.
  - A partir de la superficie se necesita calcular las posibles trayectorias ya sea de forma clásica o cuántica.

Para sistemas reales estos nos va a llevar TODA LA VIDA

# Teoría del estado de transición



# Teoría del estado de transición



$$K_c^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad \frac{d[P]}{dt} = \nu_c [AB^\ddagger]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \nu_c K_c^\ddagger [A][B]$$

$$k = \nu_c K_c^\ddagger$$

# Teoría del estado de transición

Usando termodinámica estadística podemos eliminar la coordenada de reacción que en principio no está en el pseudo equilibrio ( $q$  translacional y  $q$  interna)

$$K_c^\ddagger = \frac{(q^\ddagger/V)}{(q_A/V)(q_B/V)}$$

$$K_c^\ddagger = q_{trans} \frac{(q_{int}^\ddagger/V)}{(q_A/V)(q_B/V)}$$

$$k = \nu_c q_{trans} \frac{(q_{int}^\ddagger/V)}{(q_A/V)(q_B/V)}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{(q_{int}^\ddagger/V)}{(q_A/V)(q_B/V)} = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT}$$

# Teoría del estado de transición

Definiendo una energía libre para el proceso de ir de reactivos al estado de transición

$$\Delta^\ddagger G^\circ = -RT \ln K^\ddagger$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger G^\circ / RT}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} e^{-\Delta^\ddagger H^\circ / RT}$$

# Teoría del estado de transición

De termodinámica se sabe

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger U^\circ}{RT^2}$$

$$E_a = \Delta^\ddagger U^\circ + RT$$

$$\Delta^\ddagger H^\circ = \Delta^\ddagger U^\circ + \Delta^\ddagger (PV)$$

Para fase condensada  $\Delta^\ddagger (PV) \approx 0$

$$k = e \frac{k_B T}{h} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} e^{-E_a / RT}$$

$$A = e \frac{k_B T}{h} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R}$$

# Teoría del estado de transición

Para un gas ideal  $\Delta^\ddagger(PV) = \Delta^\ddagger nRT = (1-n)RT$

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger H^\circ + nRT}{RT^2}$$

$$E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + nRT$$

$$k = e^n \frac{k_B T}{h} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} e^{-E_a / RT}$$

$$A = e^n \frac{k_B T}{h} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R}$$

# Control entálpico vs control entrópico

A bajas temperaturas domina H altas S

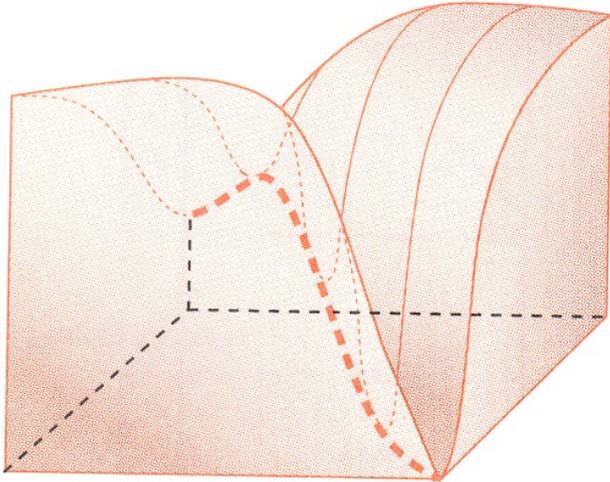
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger G^\circ / RT} \quad \Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T \Delta^\ddagger S^\circ$$

$\Delta H^\ddagger$  es siempre positivo pero  $\Delta S^\ddagger$  puede ser o positivo o negativo.

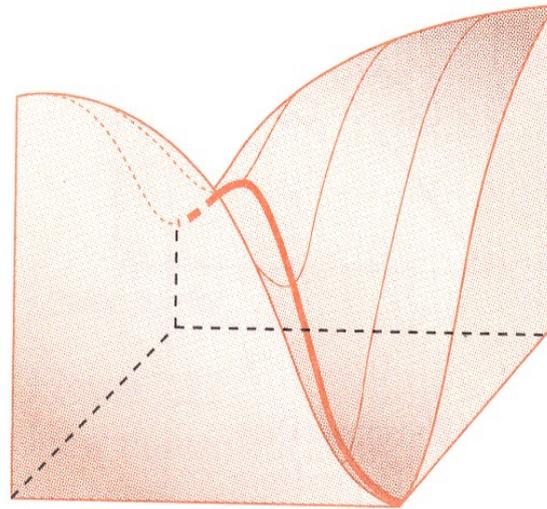
Por lo que aunque se tenga la energía necesaria la reacción puede ser bloqueada por factores entrópicos

¿Que significa el factor entrópico?

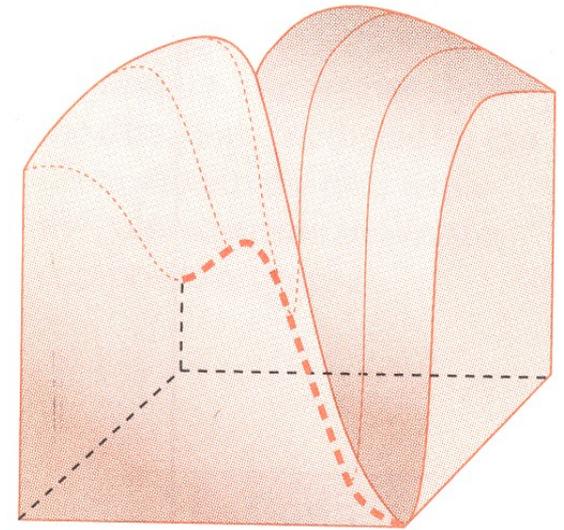
# Control entálpico vs control entrópico



$$\Delta S^\ddagger = 0$$



$$\Delta S^\ddagger > 0$$

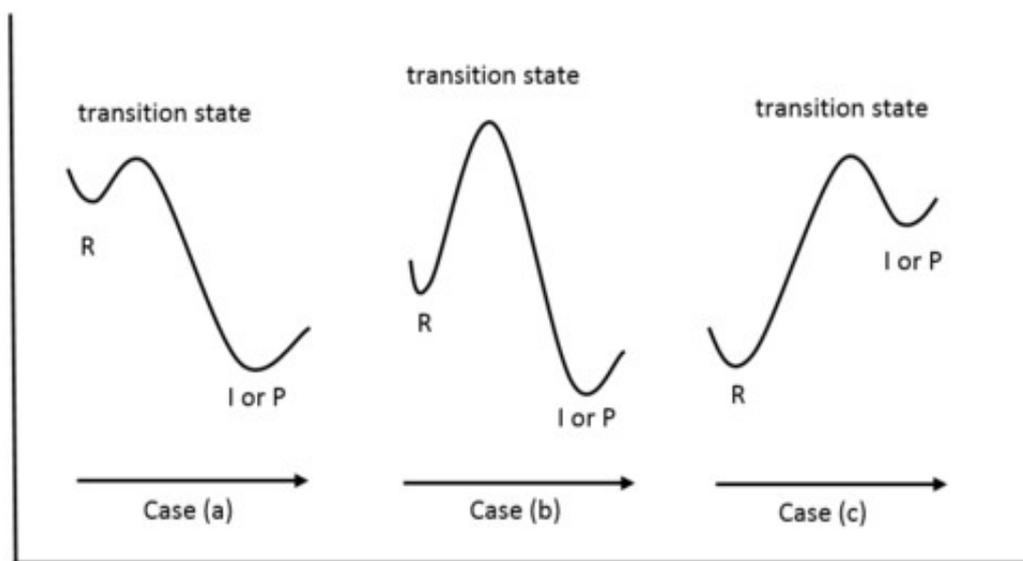


$$\Delta S^\ddagger < 0$$

# Postulado de Hammond

¿Como saber la estructura de los ET si no se pueden medir?

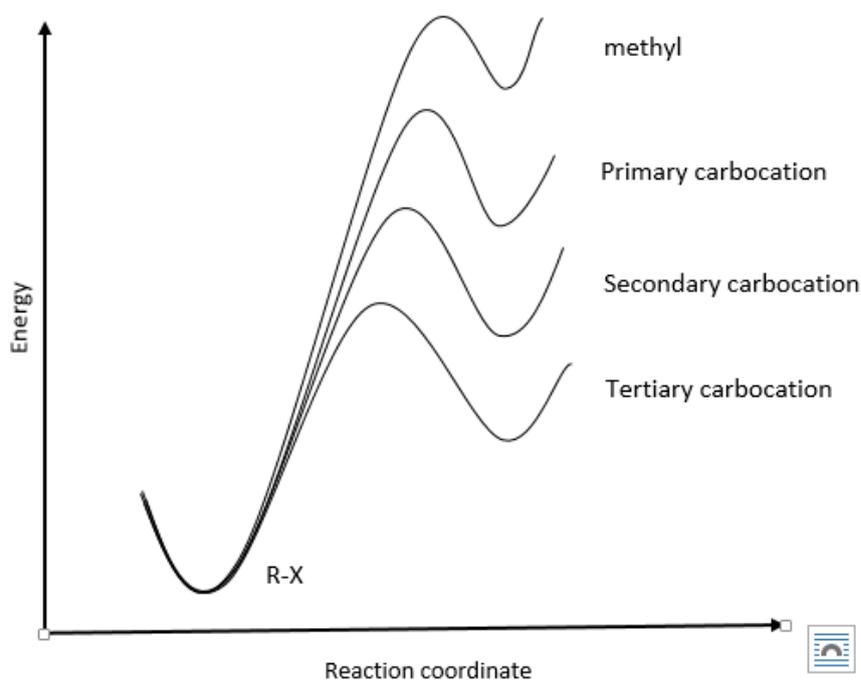
- El ET será similar al reactivo, intermediario o producto que este más cerca en energía.



Por lo que especies muy energéticas serán poco selectivas

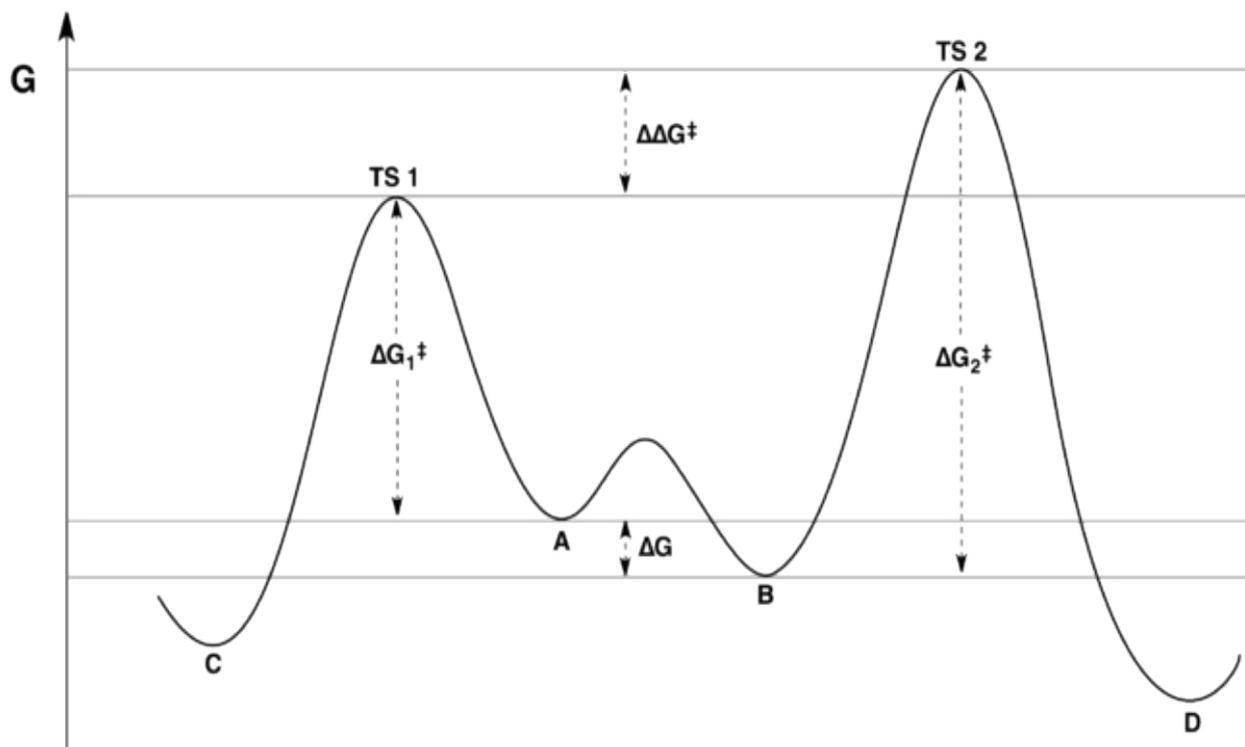
# Postulado de Hammond

- Por ejemplo para las reacciones  $S_N1$  los carbocationes terciarios se parecen más a los productos.



# Principio de Curtin-Hammett

- La proporción entre distintos productos depende de la altura relativa de las barreras energéticas más altas que llevan hacia los distintos productos y no es influenciada por ninguna energía relativa de especies formadas antes de el ET con la barrera energética más alta.



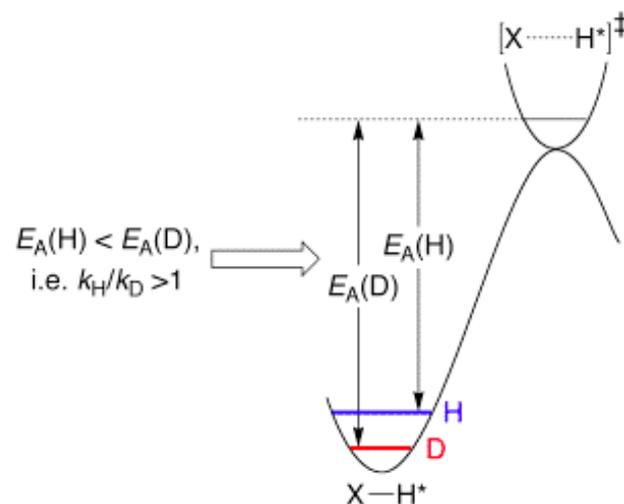
# Efecto isotópico

La frecuencia de vibración de la ruptura de C-H es

$$\nu = \frac{1}{2\pi m} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Por lo que si intercambiamos H por D

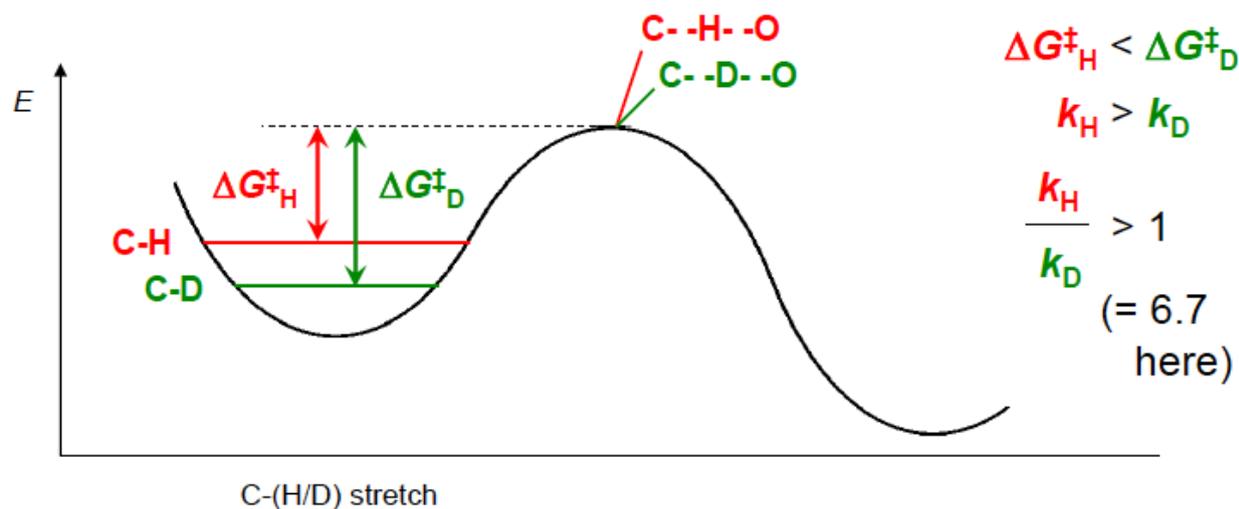
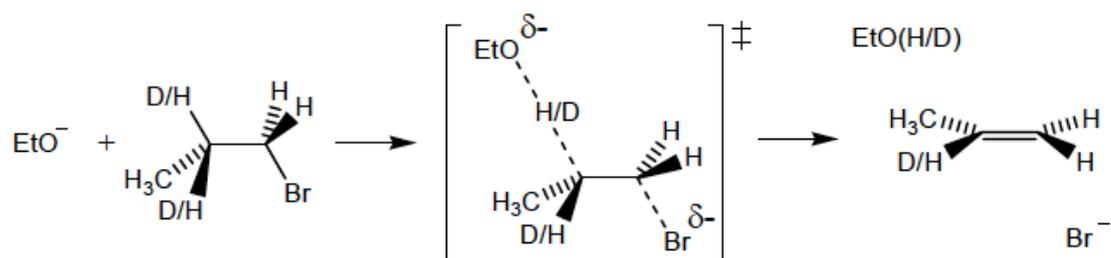
$$\nu_{CD} \approx \frac{\nu_{CH}}{2^{1/2}}$$



También existe el efecto isotópico inverso

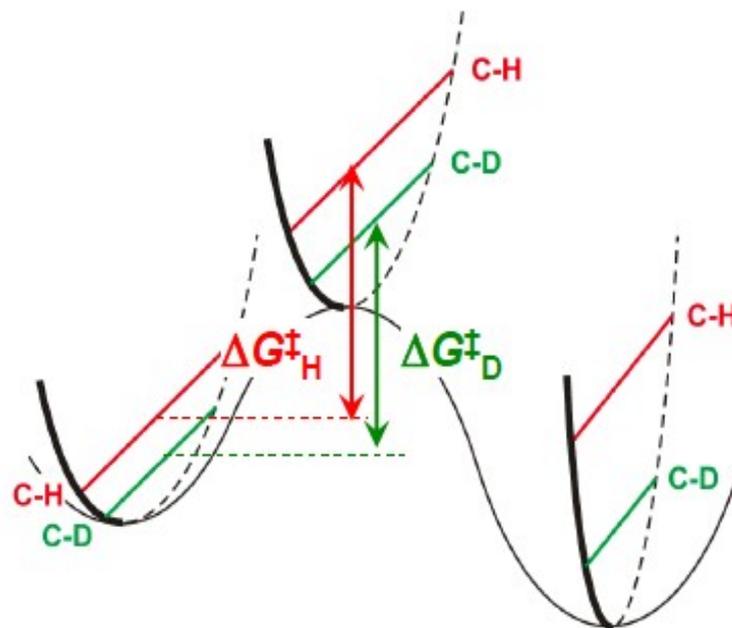
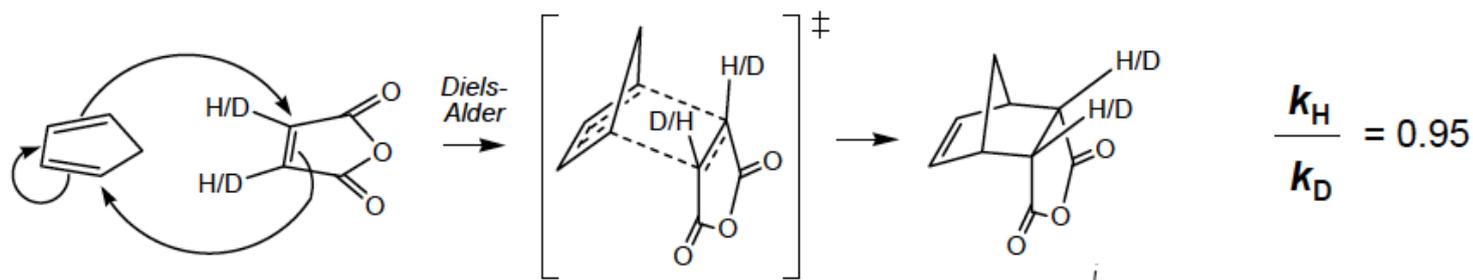
# Efecto isotópico Primario

El isótopo participa directamente en el mecanismo de reacción



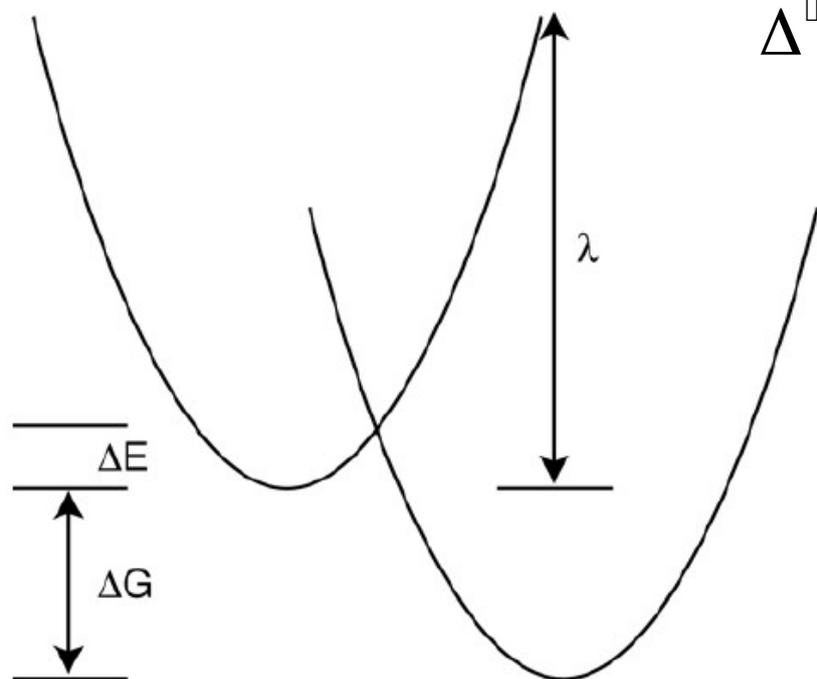
# Efecto isotópico Secundario

El isótopo participa indirectamente en el mecanismo de reacción puede ser normal o inverso



# Teoría de Marcus

- Representa a los reactivos y productos como dos parábolas.
- Se define una barrera intrínseca  $\Delta G^\circ_{\text{int}}$  que es un promedio de las barreras de auto intercambio.



$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger G^\circ_{\text{int}} + \frac{\Delta G^\circ}{2} + \frac{\Delta G^{\circ 2}}{16 \Delta^\ddagger G^\circ_{\text{int}}}$$

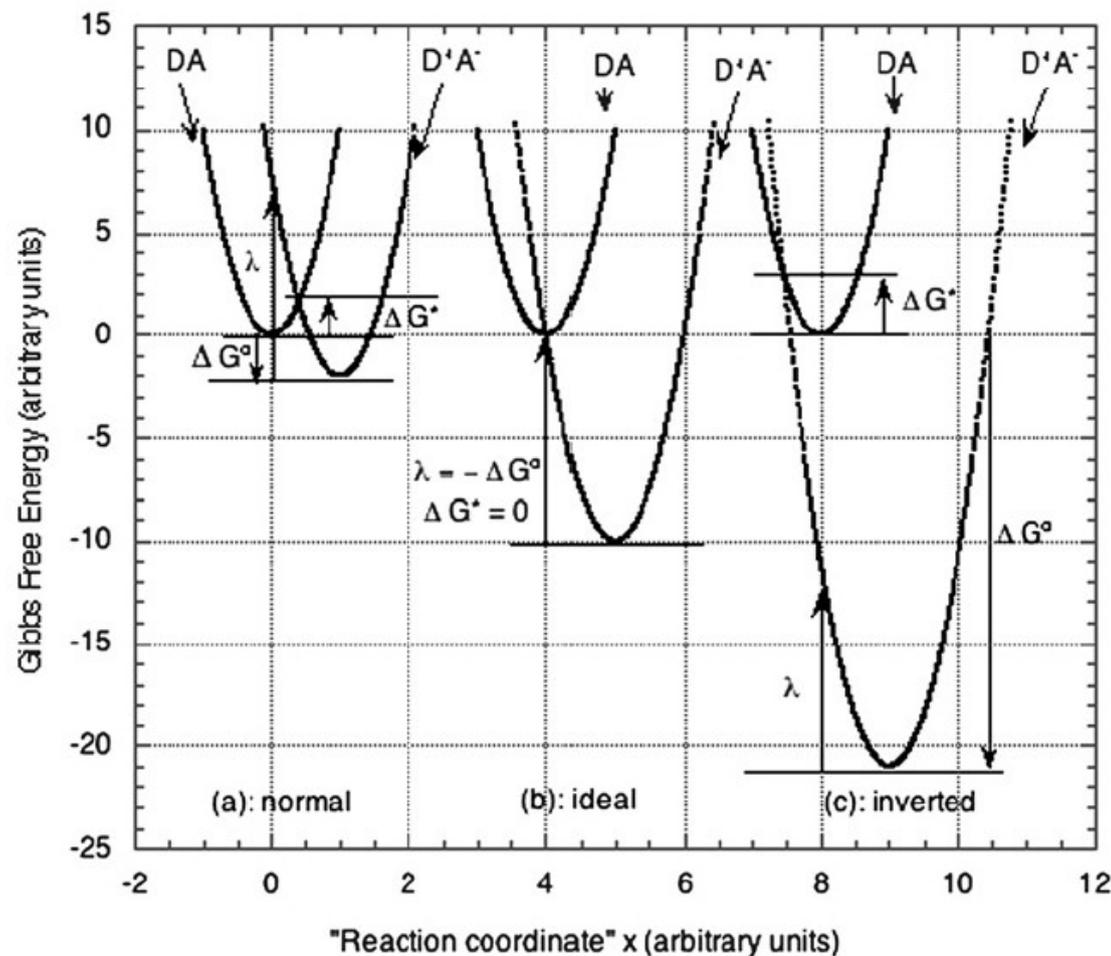
$$x^\ddagger = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G^\circ}{8 \Delta^\ddagger G^\circ_{\text{int}}}$$

En el caso de transferencia de electrones se define la energía de reorganización  $\lambda$  y la energía de activación queda definida por:

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \frac{\lambda}{4} + \frac{\Delta G^\circ}{2} + \frac{\Delta G^{\circ 2}}{4\lambda}$$

# Teoría de Marcus

Reacciones muy exotérmicas pueden ser más lentas que reacciones menos exotérmicas!!!!



# Teoría de Marcus

Reacciones muy exotérmicas pueden ser más lentas que reacciones menos exotérmicas!!!!

