

Aplicación de la Teoría de velocidades absolutas de reacción a la deducción de algunas fórmulas físicas.

I - La ecuación de Dushman-Richardson

POR

L. GARZON RUIPEREZ

Laboratorio de Química-Física - Facultad de Ciencias, Oviedo

INTRODUCCION

La Teoría de velocidades absolutas de reacción desarrollada principalmente por Eyring constituye un ejemplo típico de aplicación de los métodos estadísticos al estudio de fenómenos físico-químicos. Establecida originariamente para calcular velocidades de reacciones químicas, su campo de acción ha ido extendiéndose progresivamente.

El postulado fundamental de la Teoría¹ establece que las substancias reaccionantes están siempre en equilibrio con el llamado complejo activado, el cual se descompone a una definida velocidad. Estructuralmente el complejo activado (que en lo sucesivo representaremos abreviadamente mediante el anagrama

C. A.) es análogo a una molécula ordinaria, diferenciándose únicamente en que uno de sus modos de vibración está particularmente forzado. Es sabido que para una molécula no lineal de n átomos el número de grados de libertad de vibración es $3n-6$. * Para el C. A. existe un grado de vibración menos, y en consecuencia el número de éstos se reduce a $3n-7$.

La descomposición del C. A. tiene lugar según la dirección de la vibración forzada. Esta dirección particular se denomina coordenada de reacción.

Para que pueda formarse el C. A., las sustancias reaccionantes deben chocar y aportar en conjunto una energía suficiente. El nivel mínimo de energía (tomado con referencia al nivel más profundo) requerido para su formación es la energía de activación.

En términos abstractos se considera que la reacción tiene lugar cuando el C. A. atraviesa esa barrera de energía. La velocidad de reacción será proporcional a la frecuencia de cruce de la barrera y a la concentración del C. A. en el tope de la misma.

La Teoría supone que sobre el tope de la barrera se puede considerar una cierta longitud δ apoyada sobre la coordenada de reacción

El factor de frecuencia vendrá dado por el cociente entre la velocidad de cruce y δ . La velocidad se puede calcular a partir de la ley de distribución de Maxwell. Su valor es

$$\bar{v} = \left(\frac{K T}{2 \pi m^*} \right)^{1/2},$$

siendo K la constante de Boltzmann y m^* la masa del C. A.

* En efecto: los n átomos por separado poseen un número total de grados de libertad igual a $3n$ pues no tiene sentido físico considerar en ellos ni rotaciones ni vibraciones, únicamente traslaciones. Si admitimos un principio de conservación en el número de grados de libertad, podremos escribir: $3n = T + V + R$, y como para una molécula no lineal $T = 3$ y $R = 3$, resulta,

$$V = 3n-6$$

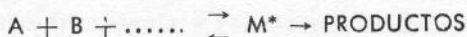
Por consiguiente el factor de frecuencia será

$$\left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

Si en el tope de la barrera la concentración de C. A. es C^* , la velocidad de reacción resulta igual a

$$C^* \left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

Para una reacción general de la forma



(M^* representa el C. A.) la velocidad de reacción es

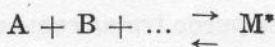
$$V = K C_A C_B$$

siendo K la velocidad específica de reacción y C_A y C_B el número de moléculas de las especies A y B existentes en la unidad de volumen.

Igualando las dos expresiones de la velocidad, resulta:

$$K = \frac{C^*}{C_A C_B} \left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (1)$$

El factor $\frac{C^*}{C_A C_B}$ representa la constante de equilibrio de la reacción



cuyo valor puede determinarse mediante las funciones de partición de las especies participantes. Representando por K^* el valor de dicha constante, se tiene:

$$K^* = \frac{C^*}{C_A C_B \dots} = \frac{F_1^*}{F_A F_B \dots} e^{-\frac{E_0}{KT}}$$

donde las "efes" representan las funciones de partición completas por unidad de volumen y E_0 es la diferencia de energía por molécula entre los niveles en el punto cero correspondientes al C. A. y a las sustancias reaccionantes respectivamente. Sustituyendo el valor de $\frac{C^*}{C_A C_B \dots}$ en (1), resulta la expresión:

$$K = \frac{F_1^*}{F_A F_B \dots} \left(\frac{KT}{2\pi m^*} \right)^{3/2} \frac{1}{\delta} e^{-\frac{E_0}{KT}} \quad (2)$$

Puesto que por definición la función de participación es de la forma

$$F = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{KT}}$$

si se admite que no existe interacción entre las diferentes clases de energía, se podrá escribir: $E_i = E_n + E_e + E_v + E_r + E_t$ donde los sucesivos términos del segundo miembro representan respectivamente las energías nuclear, electrónica, vibratoria, rotatoria y traslatoria; y por consiguiente, la función de participación completa será

$$F = f_n \cdot f_e \cdot f_v \cdot f_r \cdot f_t$$

Para átomos y moléculas monoatómicas las energías de rotación y de vibración son nulas por lo que las correspondientes funciones de participación se reducen a la unidad.

Como el C. A. se puede tratar como una molécula, su función de participación completa F_1^* incluirá todas las contribuciones que hemos considerado y además la contribución correspondiente a la traslación con un grado de libertad a lo largo de la coordenada de descomposición. Como es sabido, la función de partición de traslación para un grado de libertad es

$$f_t = \frac{(2\pi m KT)^{1/2}}{h} \cdot \delta$$

y por consiguiente la función de partición completa F_1^* se podrá escribir en la forma siguiente:

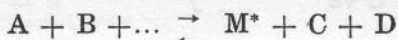
$$F_1^* = i^* f t = F^* \frac{(2 \pi m^* K T)^{3/2}}{h^3} \cdot \delta$$

Sustituyendo este valor en (2) se tiene finalmente:

$$K = \frac{K T}{h} \frac{F^*}{F_A F_B \dots} e^{-\frac{E_0}{K T}}$$

El factor $K T/h$ es una constante universal; tiene las dimensiones de una frecuencia y representa la frecuencia de cruce a través de la barrera de energía por el C. A. a una dada temperatura. A 300°K importa $6 \cdot 10^{12} \text{ seg}^{-1}$

En algunos procesos la formación del C. A. va acompañada de la formación simultánea de otras moléculas o iones que no toman parte posteriormente en la reacción. Una reacción del tipo mencionado puede representarse de la manera siguiente:



Basándose en consideraciones análogas a las precedentes, la Teoría demuestra que el valor de la constante de velocidad viene dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{K T}{h} \frac{F^* \cdot K_C \cdot F_D}{F_A F_B \dots} e^{-\frac{E_0}{K T}} \quad (3)$$

Si bien, y como ya se ha indicado oportunamente, la Teoría se ha aplicado al estudio de diversos fenómenos físico-químicos tales como viscosidades, difusiones y procesos electroquímicos no hemos visto sin embargo en la bibliografía consultada al efecto, se haya aplicado aquélla a la deducción de la fórmula del efecto termoiónico, por cuya razón, y habida cuenta de la sencillez de su deducción, hemos creído oportuno publicar este trabajo.

LA FORMULA DE DUSHMANN-RICHARDSON

Aplicando la estadística clásica al fenómeno termoiónico se obtiene una expresión en desacuerdo con los resultados experimentales² siendo preciso, para obtener la expresión correcta, recurrir a la estadística de Fermi-Dirac. Los cálculos son bastantes complicados y es preciso hacer alguna aproximación^{3 4 5 6}.

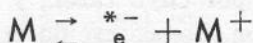
Nosotros hemos elaborado una deducción sencilla basada en la hipótesis, admitida hace tiempo, de la existencia de una doble capa eléctrica cuya hoja negativa está localizada en el espacio exterior en inmediato contacto con la superficie.

Consideremos un metal que a una cierta temperatura T emite electrones. Se trata de calcular la densidad J de la corriente originada cuando se ha alcanzado la llamada corriente de saturación. Sea S la superficie emisora útil y v la velocidad de escape de los electrones. La intensidad i de la corriente es:

$$i = S v e \quad \text{y} \quad J = v e$$

Los electrones proyectados hacia el espacio exterior proceden de la hoja negativa que se puede considerar como un conjunto de electrones adsorbidos sobre la superficie del metal emisor. Para alcanzar esa hoja negativa o capa adsorbida, un electrón necesita adsorber una cierta energía que le permita realizar el tránsito de electrón perteneciente a la comunidad "gas electrónico" a la de gas electrónico adsorbido o gas bidimensional. La destrucción de esa capa adsorbida, que posiblemente poseerá carácter local y momentáneo, determinará la velocidad de los electrones proyectados; luego parece plausible admitir que el gas electrónico bidimensional constituya el C. A.

Representando por M y M^+ los símbolos del metal y su ión respectivamente y el C. A. por $*e$, se podrá escribir:



Si las funciones de partición se calculan para superficie unidad y volumen unidad, se podrá aplicar la ecuación (3), resultando:

$$K = v = \frac{KT}{h} \frac{F_M + F_* e^{-\frac{W}{KT}}}{F_M} e^{-\frac{W}{KT}}$$

w representada la energía de ionización del metal a 0°K, es decir la diferencia entre los niveles energéticos a 0°K correspondientes al C. A. y metal.

Como los electrones adsorbidos poseen dos grados de libertad, la función de partición por unidad de superficie es

$$F_{*a} = \frac{2 \pi m kT}{h^2}$$

Las funciones de partición para los iones y átomos son prácticamente idénticas pues no solo son prácticamente iguales sus masas, sino también sus energías.

Representando por P_M y $P_M +$ los pesos estadísticos de los átomos e iones respectivamente, teniendo en cuenta el factor dos del peso estadístico del electrón, y sustituyendo los valores de las efes en la expresión de la velocidad, resulta:

$$k = v = \frac{P_M + 4 \pi m k^2}{P_M h^2} T^2 e^{-\frac{W}{KT}}$$

y por consiguiente:

$$J = \frac{P_M + 4 \pi m e k^2}{P_M h^2} T^2 e^{-\frac{W}{KT}}$$

El cociente $\frac{P_M +}{P_M}$ es del orden de la unidad. Si hacemos

$\frac{P_M +}{P_M} = 1$ se obtiene la fórmula de Dushman-Richardson.

Nótese que la fórmula deducida por nosotros es más flexible que la de Richardson, pues incluye un factor que si bien es del orden de la unidad para temperaturas normales, puede adquirir otros valores a temperaturas más elevadas, lo que podría explicar los diversos valores hallados experimentalmente para la llamada constante de emisión termoiónica.

AGRADECIMIENTO

Deseo hacer constar mi gratitud al Profesor don Julio Palacios por haberme animado a publicar el presente trabajo.

RESUME

La fórmula de Dushmann-Richardson a été déduite d'une manière très simple en nous rapportant sur l'existence de la double couche électrique que entoure la surface d'un metal incandescent, et en appliquant la théorie mentionnée au titre.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—GLASSTONE, LAIDLER AND EYRING.—*The Theory of Rate Processes*. Mc-Graw-Hill. Book Company, Inc. New York and London 1941.
- 2.—BORN.—*Atomic Physics*. Blacnie and Son Limited. London and Glasgow.
- 3.—JULIO PALACIOS.—*Electricidad y Magnetismo*. Espasa Calpe, Madrid 1959.
- 4.—R. DANDEL R. LEFEBVRE C. MOSER.—*Interscience Publishers*. Inc. New York, 1959.
- 5.—SEITZ.—*Modern Theory of Solids*. Mc. Graw-Hill. Book Company, Inc. New York, 1940.
- 6.—T. S. GRAY.—*Electrónica aplicada*. Editorial Reverte. Barcelona.