

Aplicación de la Teoría de velocidades absolutas de reacción.

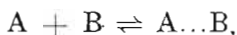
II. Cálculo del número de choques moleculares

POR

L. GARZÓN RUIPÉREZ

Los principios de la Teoría cinética de los gases permiten deducir las correspondientes expresiones para calcular el número de choques que tienen lugar entre dos especies A y B o bien entre una especie y los elementos de la pared que forman el recipiente en el que el gas está confinado. Una deducción más elegante de estas fórmulas utiliza los conceptos fundamentales que forman la piedra angular de la Teoría de velocidades absolutas de reacción (1). El razonamiento seguido (2) se basa en establecer la siguiente interpretación para el fenómeno de la colisión: Si en honor a la sencillez suponemos que las especies A y B son átomos, se considera que al chocar se forma un agregado A...B con una energía de enlace y una vida pequeñísimas. Como señala Hinshelwood (3) "the molecule AB is nothing but a pair of atoms in collision". Realmente el tiempo de vida de A...B es tan pequeño que dicho agregado debe disociarse al término de un solo período de vibración, existiendo solamente durante ese tiempo, por lo que el fenómeno de la colisión habrá

concluído al final de dicho período. Dado el estado de caos molecular, resulta que en todo momento y lugar deberá existir un equilibrio dinámico entre los átomos A y B y su agregado A...B, y como el factor determinante del choque es la destrucción de ese agregado, se infiere que puede ser considerado como el complejo activado AC. El número de colisiones por unidad de volumen y por unidad de tiempo podría obtenerse multiplicando la concentración de los agregados por su frecuencia de destrucción, es decir por $\frac{1}{2}[A...B]N$, siendo N la frecuencia de vibración de los átomos A y B en el CA según la línea de acción de la interacción que los une. De lo dicho se infiere que el fenómeno podrá representarse del siguiente modo:



teniendo la constante de equilibrio el valor:

$$K = \frac{A...B}{[A][B]} = \frac{\text{Producto funciones partición } A \cdot B}{\text{Producto } f_p \text{ de } A \times \text{Producto } f_p \text{ de } B} e^{-\frac{\epsilon}{KT}}$$

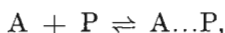
Si como parece plausible suponer, dada la débil interacción entre A y B, el efecto del choque no influye, al menos de una manera apreciable, sobre la naturaleza y clase de las energías implicadas, resulta que en el cómputo de las funciones de partición del CA deberán figurar las mismas contribuciones que para los átomos A y B libres, con las únicas salvedades de los térmicos rotatorios y vibratorios ausentes en éstos. Realizando el cálculo y teniendo presente $\epsilon \simeq 0$, se obtiene el resultado correcto para el número Z.

La deducción de la fórmula del número de choques sobre una pared puede realizarse por un procedimiento similar al que acabamos de exponer, si bien con un matiz diferencial debido al hecho de que en el caso actual se trata de un proceso heterogéneo debido a la intervención de los átomos o constituyentes de la pared. Dada la sencillez de esta deducción y habida cuenta de su interés en orden a la mejor comprensión de los razonamientos posteriores, la insertamos a continuación.

Choques sobre una pared.—Podemos formarnos una imagen del transcurso del fenómeno teniendo presente a) que el CA se forma entre el átomo colisionante y un átomo P de la

pared y b) que en todo momento existe un equilibrio dinámico entre los átomos "gaseosos" y los adsorbidos. Debe admitirse como hipótesis que los complejos adsorbidos poseen dos grados de libertad traslatoria, lo que en cierto modo resulta razonable suponer dada la débil interacción que no consiente la localización de aquéllos en puntos fijos de la superficie.

El equilibrio mencionado puede representarse por el esquema:



y por lo dicho anteriormente, $Z = [A \dots P]N$ siendo N la frecuencia de vibración de los átomos A y P según la línea de acción de la fuerza de interacción.

Con objeto de poder hallar la constante de equilibrio debemos determinar previamente las funciones de partición de las especies implicadas en el choque. Son éstas las siguientes:

Para $A \dots P$:

$$f_t = \frac{2\pi m K T}{h^2}; \quad f_v = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{K T}}\right)^{-1}; \quad f$$

Para A :

$$f_t = \frac{(2\pi m K T)^{3/2}}{h^3}; \quad f_v = 0 \quad f$$

Para P :

$$f_t = f_v = f = 1$$

f_t y f_v representan respectivamente las funciones de partición traslatoria y vibratoria; f incluye el producto de las demás, si las hubiere, comunes éstas, debido, como ya señalamos en otro lugar, a la débil interacción incapaz de modificar los niveles energéticos correspondientes. Para los átomos de la pared dichas funciones de partición pueden tomarse iguales a la unidad (del concepto de función de partición).

Desarrollando el cálculo, se obtiene:

$$Z = [A \dots P]N = [A][P] \left(\frac{K T}{2\pi m}\right)^{1/2}; \quad \text{como}$$

$$[A] = n \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3}; [P]=1, \text{ resulta}$$

$$Z = n \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

fórmula idéntica a la obtenida por el tratamiento clásico.

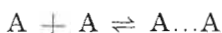
En la bibliografía que hemos podido consultar no hemos visto que este procedimiento de abordar los fenómenos de colisión se haya extendido al caso de un "gas bidimensional", siendo por esto que hemos realizado el estudio correspondiente a ese "estado" y obtenido diferentes fórmulas cuya validez ha podido ser comprobada utilizando el procedimiento clásico.

Antes de seguir adelante conviene que definamos el concepto "gas bidimensional". Se entiende por tal una colectividad de átomos o moléculas cuya característica más genuina es que poseen dos grados de libertad traslatoria según dos direcciones contenidas en la superficie asiento de los mismos. Se trata realmente de una película de adsorción unimolecular (unicapa) en la que las moléculas no están fijas a determinados puntos de la superficie y disponen además de la extensión suficiente para permitir los desplazamientos sobre la misma.

Para este modelo de gas bidimensional vamos a considerar fundamentalmente los dos casos siguientes:

- 1) Choques por cm^2 y por segundo Z_1
- 2) Choques por cm . y por segundo Z_2
- a) Tratamiento que se da en este trabajo para Z_1

El fenómeno del choque puede interpretarse como ya se ha indicado imaginando que en todo momento existe equilibrio entre el CA y los átomos que lo forman, viniendo determinado Z_1 por $\frac{1}{2} [A...A]N$ donde N es la frecuencia de vibración según la línea de acción de la interacción A...A. Podemos representar el fenómeno por el esquema:



Para hallar la constante de equilibrio hallemos primeramente las funciones de partición.

Para los átomos A:

$$f_r = \frac{2\pi m KT}{h^2}; \quad f$$

Para el CA:

$$f_r = \frac{2\pi 2m KT}{h^2}; \quad f_r = \left(1 - e^{-\frac{hr}{KT}}\right)^{-1}; \quad f_{rot}; \quad f$$

donde, como de costumbre, las “efes” se refieren en todos los casos a la unidad de superficie. f representa las demás funciones de partición si fuese preciso considerarlas, las cuales serían las mismas para los átomos y para el CA, pues debido a la débil interacción A...A, no parece plausible imaginar una modificación de los niveles energéticos como consecuencia del choque. Cabe, no obstante, considerar en el CA una rotación alrededor de un eje perpendicular a la línea de unión de los átomos y a la superficie, siendo esta la razón de que hallamos incluido en la relación de funciones de partición del CA, la correspondiente a una rotación como la que acabamos de mencionar.

Cálculo de f_{rot} .—Se demuestra la energía de un rotador viene dada por la expresión

$$\epsilon_{rot} = \frac{J^2 h^2}{8\pi^2 I KT}$$

(en la Mecánica cuántica en lugar de J^2 se pone $J(J+1)$).

y como aquí sólo cabe considerar una sola orientación del plano de la órbita de giro, el grado de degeneración no será $2J+1$ sino 1, pudiéndose por tanto escribir:

$$f_{rot} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I KT} J^2} dJ = \frac{(8\pi^2 I KT)^{1/2}}{h}$$

El momento de inercia I es, para una molécula homonuclear, $I = \mu r_A^2 = m r_A^2/2$, donde r_A es la distancia interatómica. Sustituyendo este valor de I en f_{rot} , se obtiene:

$$f_{rot} = \frac{2(\pi^2 KT m)^{1/2} r_A}{h}$$

Por otra parte

$$K = \frac{[A \dots A]}{[A]^2} = \frac{\text{Producto de } f \text{ de } p \text{ para el CA}}{(\text{Producto de } f \text{ de } p \text{ para } A)^2} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}$$

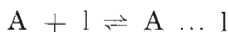
Sustituyendo los valores de las "efes" y poniendo $\varepsilon \cong 0$, resulta

$$Z_1 = \frac{[\frac{3}{2} - A] v}{2} = \pi^2 r^A \left(\frac{\pi K T}{m} \right)^{1/2}$$

b) **Tratamiento clásico.**—La fórmula que acabamos de deducir ha sido obtenida siguiendo un razonamiento paralelo al utilizado para el gas ordinario por cuya razón no lo vamos a insertar aquí (3).

2. **Choques por cm. y por segundo.**—En el gas bidimensional esta magnitud es análoga al número de choques por cm^2 y por segundo en el gas ordinario. Sobre la superficie donde está localizado el gas bidimensional cabe considerar un recinto limitado por una línea cerrada, dentro de la cual quedaría confinado el gas. Se trata de calcular el número de impactos de las moléculas del mismo sobre un cm. de longitud por segundo.

El proceso puede ser representado por el esquema:



donde l representa un átomo de esa línea. Si el átomo A enlazado a l posee movilidad, la función traslatoria poseerá un solo grado de libertad. Para los átomos de l las funciones de partición son iguales a la unidad. Además deberemos considerar la función vibratoria de $A \dots l$, según la línea de acción de la interacción $A \dots l$.

Se tiene:

$$K = \frac{[A \dots l]}{[A][l]} = \frac{(2\pi m K T)^{1/2} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}} \right)^{-1}}{\frac{2\pi m K T}{h^2} \cdot 1} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}}$$

$$Z = N[A \dots l] = [A][l] \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2} \text{ y como } [A] = n ; [l] = 1 ;$$

$$\text{resulta } Z_2 = n \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Tratamiento clásico.—Supongamos que existan n moléculas por cm^2 . De éstas una fracción dn_u moléculas/ cm^2 , poseerán una velocidad comprendida entre u y $u+du$. Aquéllas que alcanzan la línea de 1 cm. y cuyas direcciones de movimiento están contenidas en el ángulo $d\alpha$ limitado por dos rectas infinitamente próximas que pasan por la normal a dicha línea vendrán dadas por la expresión

$$dn_u, \alpha = \frac{dn_u \cdot d\alpha}{\pi} \quad \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^2}$$

de las cuales llegarán a la citada línea en un seg. todas las contenidas en una superficie paralelogramática de base un cm. y de altura u los O, valor de la proyectado de la velocidad u sobre la perpendicular a la base; es decir

$$\begin{aligned} & \frac{dn_u \cdot d\alpha}{\pi} \quad \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^2} \times u \cos \alpha \quad \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} = \\ & = \frac{u \cdot dn_u \cdot \cos \alpha \cdot d\alpha}{\pi} \quad \frac{\text{moléculas}}{\text{seg.}} \end{aligned}$$

Para tener el total de las que percuten en 1 seg. debemos integrar para todas las velocidades, entre 0 e ∞ y para todos los ángulos entre 0 y $\pi/2$, es decir

$$\begin{aligned} \text{N.}^\circ \text{ de choques} &= \int_0^\infty \frac{u \cdot dn_u}{\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \alpha \cdot d\alpha = \\ &= \frac{n \bar{u}}{\pi} \quad \text{pues} \quad \bar{u} = \int_0^\infty u \cdot cn_u \end{aligned}$$

Por otra parte aplicando la ley de distribución de Maxwell para un gas bidimensional y calculando el valor de u , resulta

$$\bar{u} = \left(\frac{\pi K T}{2 n} \right)^{1/2}, \text{ que sustituido en el resultado anterior conduce a la expresión } Z_2 = n \left(\frac{K T}{2 \pi m} \right)^{1/2}$$

que coincide con la hallada anteriormente.

BIBLIOGRAFIA

(1) *The Theory of Rate Processes*, Glasstone, Laidler, and Eyring, Mc. Graw-Hill Book Company, Inc. N Y and London, 1941.

(2) *The Kinetics of Chemical Change*, Hinshelwood, Oxford at the Clarendon Press, 1940, pág. 35.

(3) *Tratado de Química-Física*, Glasstone, Aguilar, 1957, pág. 153.

SUMMARY

Applying the Theory mentioned in the title it has been possible to deduce the equations which permit to calculate the number of molecular collisions for different cases having reached to identical results as with, the classical treatment. Special mention is made in the case of collisions which may be considered in a bidimensional gas.