

Límites de teoría colisional

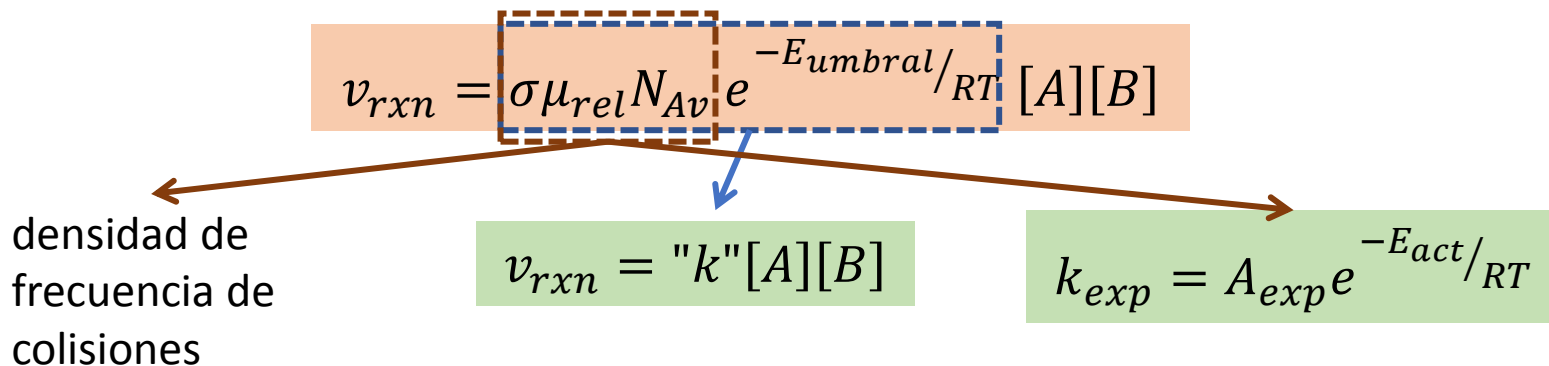
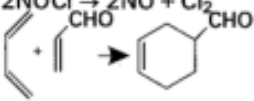


Table 3.1 Collision parameters

Species	Molecular diameter/nm	Collision frequency/s ⁻¹ (<i>P</i> = 10 ⁵ Pa)
NH ₃	0.30	9.3 × 10 ⁹
CO	0.32	5.2 × 10 ⁹
H ₂	0.24	10.2 × 10 ⁹

Table 3.2 Comparison of collision theory and experiment

Reaction	<i>T</i> /(K)	<i>E</i> /(kJ mol ⁻¹)	10 ⁻¹¹ × <i>A</i> _{exp} / (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	10 ⁻¹¹ × <i>A</i> _{th} / (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	<i>P</i>
K + Br ₂ → KBr + Br	600	0	10	2.1	4.8
CH ₃ + CH ₃ → C ₂ H ₆	300	0	0.24	1.1	0.22
2NOCl → 2NO + Cl ₂	470	102	0.094	0.59	0.16
	500	83	1.5 × 10 ⁻⁵	3.0	5 × 10 ⁻⁶
H ₂ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₆	800	180	1.24 × 10 ⁻⁵	7.3	1.7 × 10 ⁻⁶

¿Qué pasa con moléculas "complejas"?

$$P = \frac{A_{exp}}{A_{teo}} = \text{factor estérico } (\geq < 1)$$

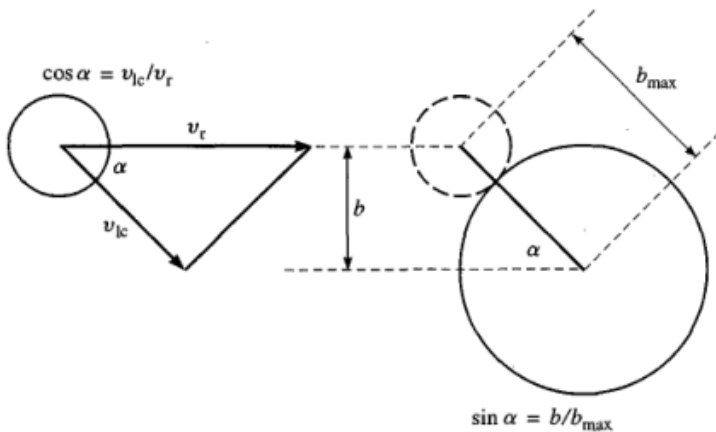
Teoría colisional es una muy descripción simple!

Límites de teoría colisional

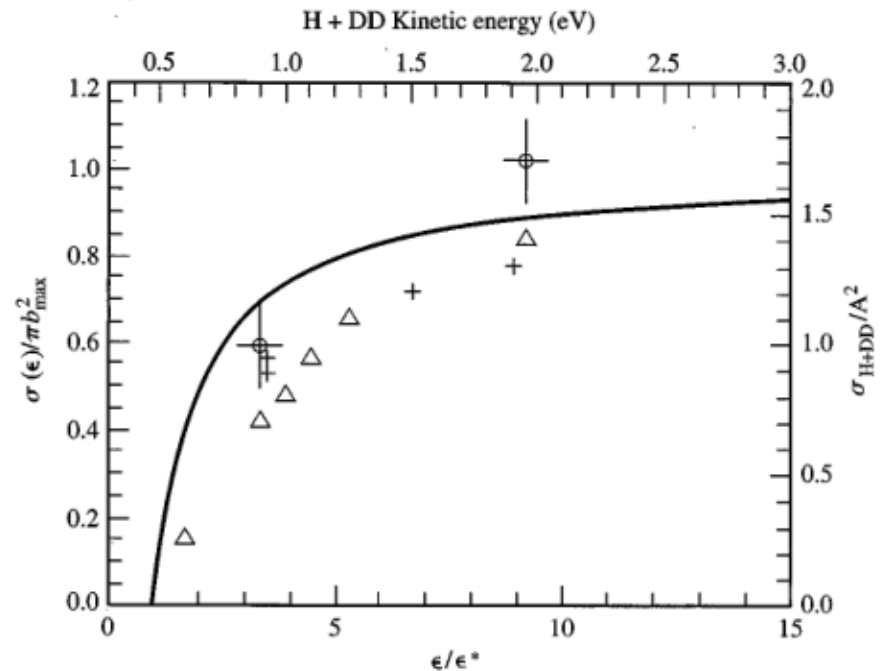
$$k(T) = \int_0^{\infty} v \sigma(v) f(v, T) dv$$

Ecuación fundamental de teoría de colisiones

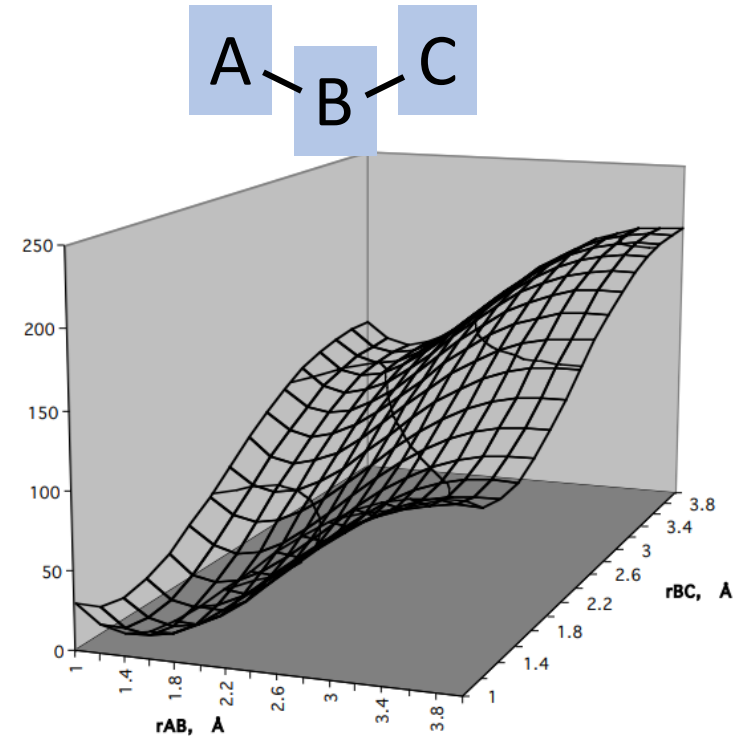
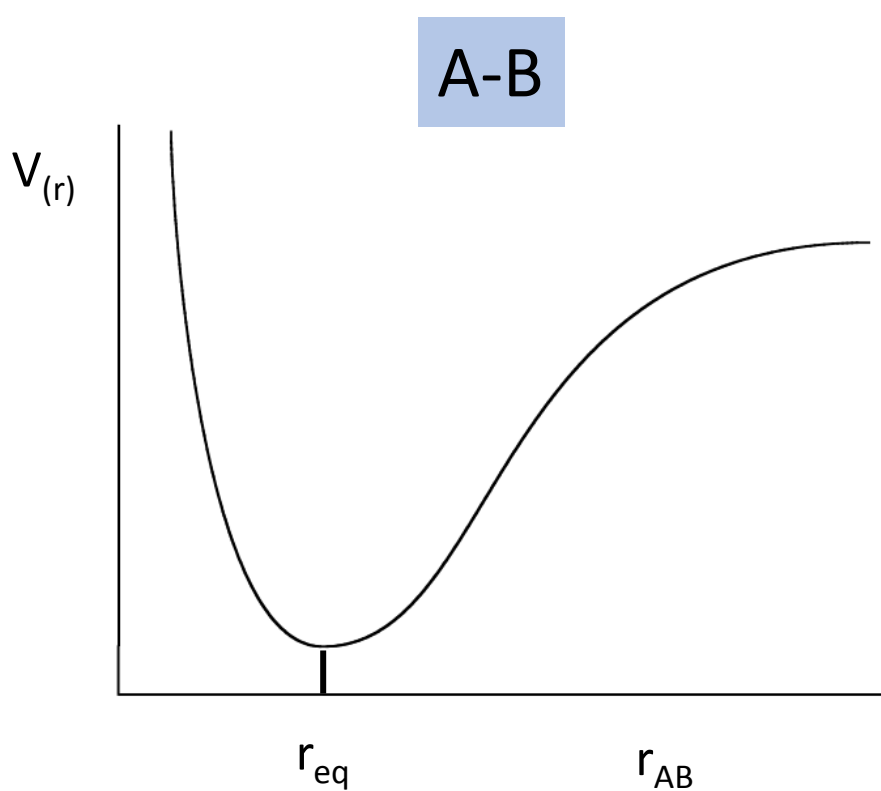
Moléculas no duras
Sección eficaz cambia con v



$$E_{lc} = \frac{1}{2} m v_{lc}^2 = E_{rc} \left(1 - \frac{b^2}{b_{max}^2} \right)$$



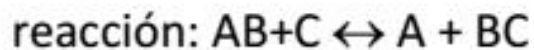
Superficies de energía potencial



geometría \leftrightarrow energía

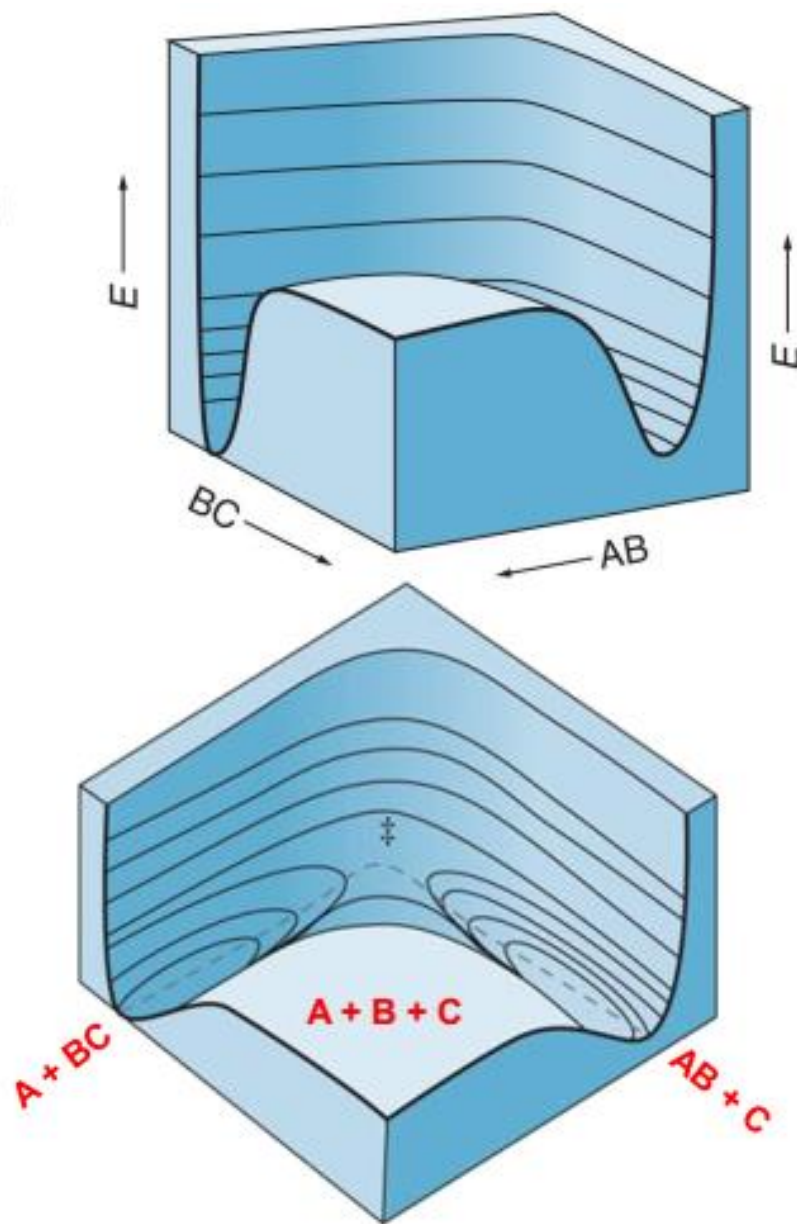
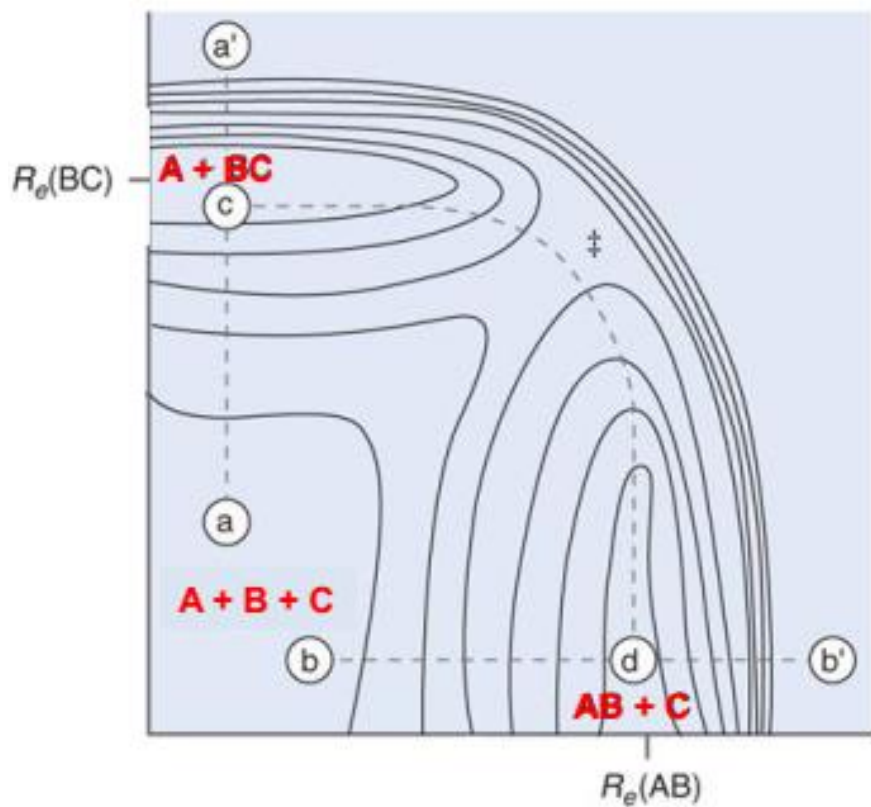
Aproximación de Born-Oppenheimer
Tratamiento clásico de núcleos (conozco xyz/E)
Tratamiento cuántico para electrones

Reacciones químicas en una PES

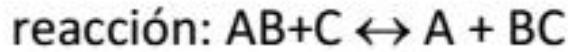


Transferencia atómica a ángulo fijo (geometría colineal, 180°)

En realidad, pueden intervenir ángulos.

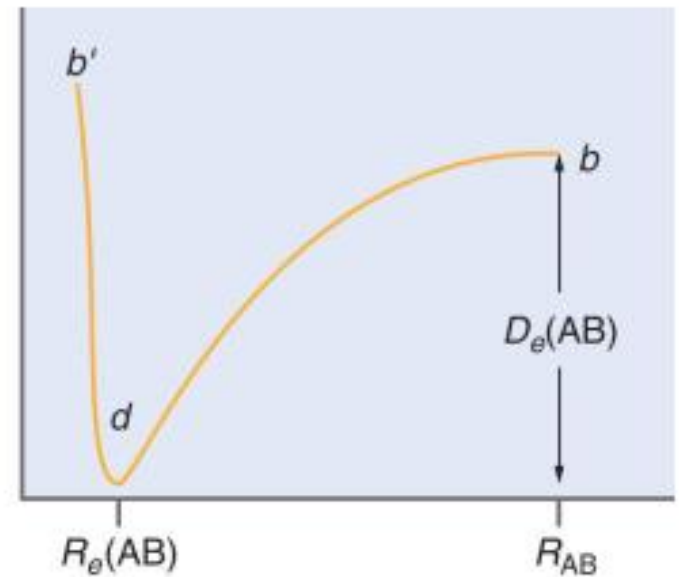
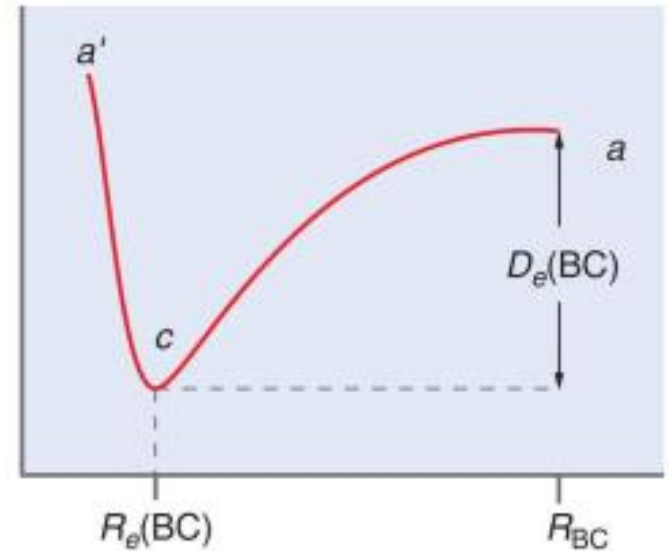
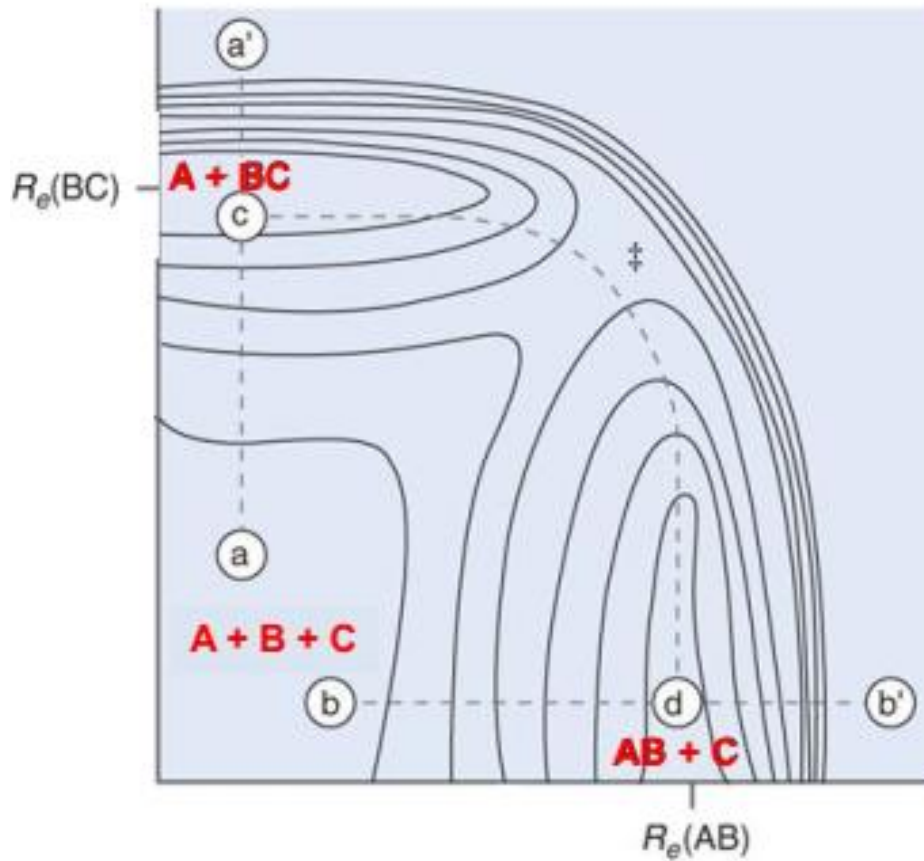


Reacciones químicas en una PES

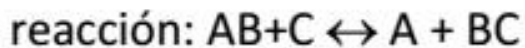


Transferencia atómica a ángulo fijo (geometría colineal, 180°)

En realidad, pueden intervenir ángulos.

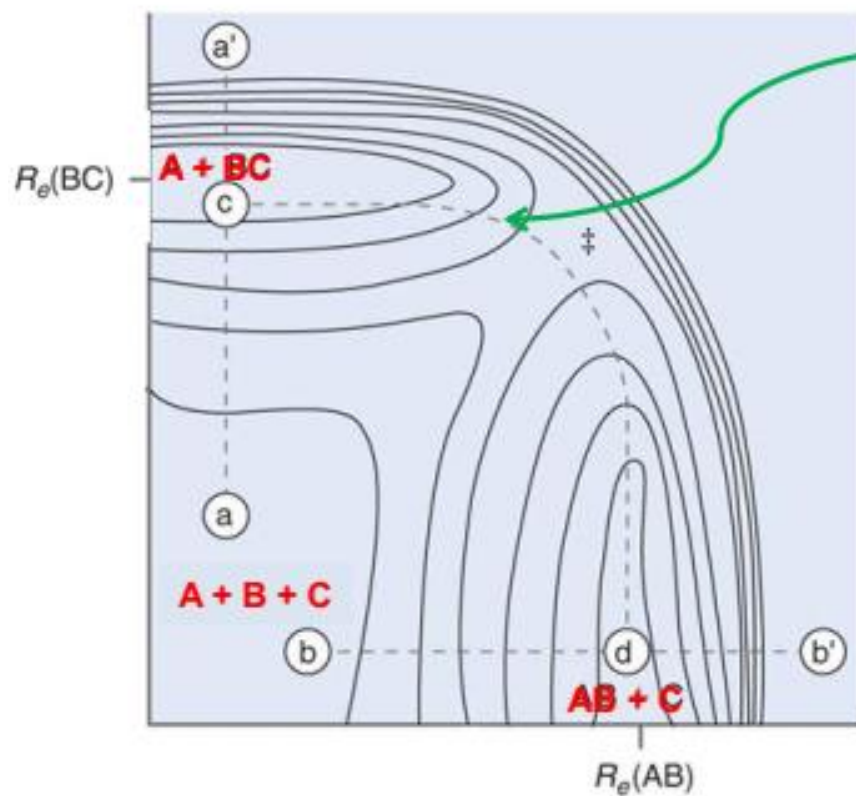


Reacciones químicas en una PES

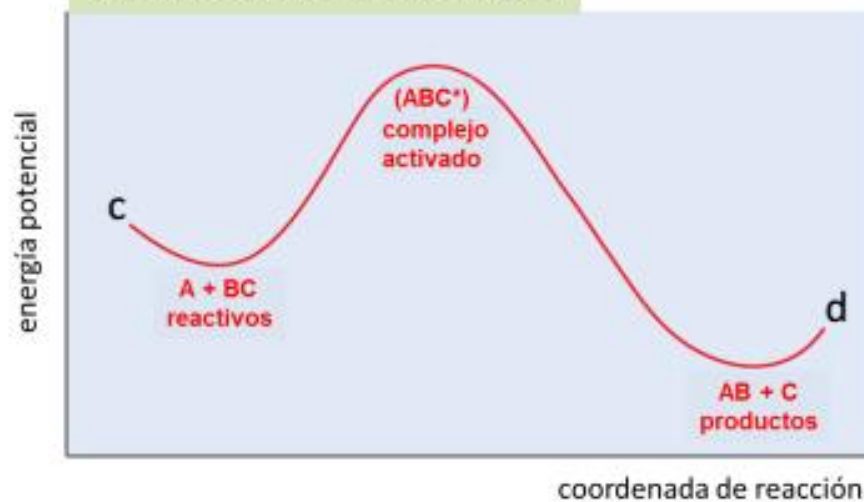


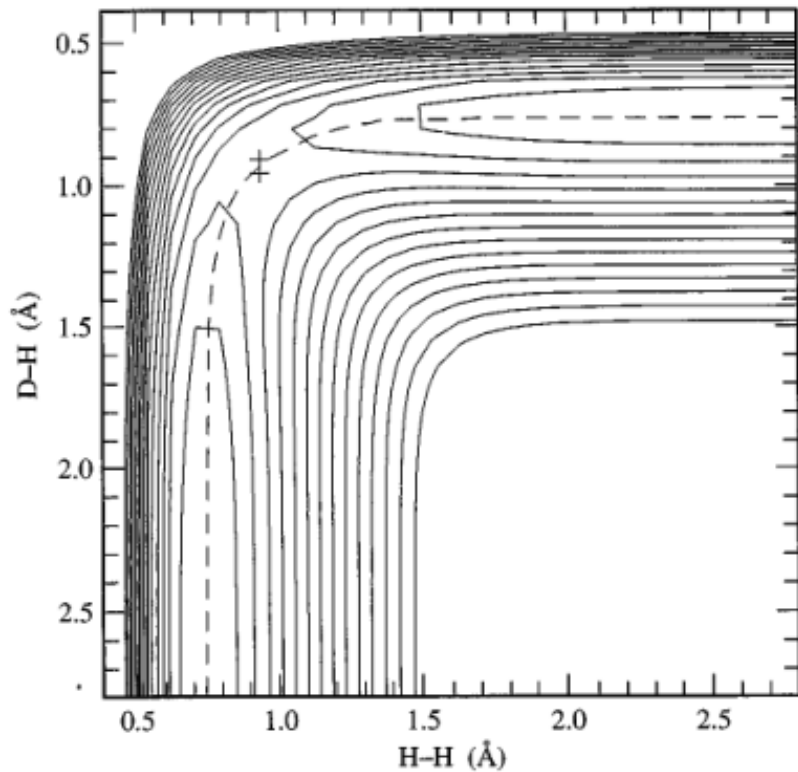
Transferencia atómica a ángulo fijo (geometría colineal, 180°)

En realidad, pueden intervenir ángulos.

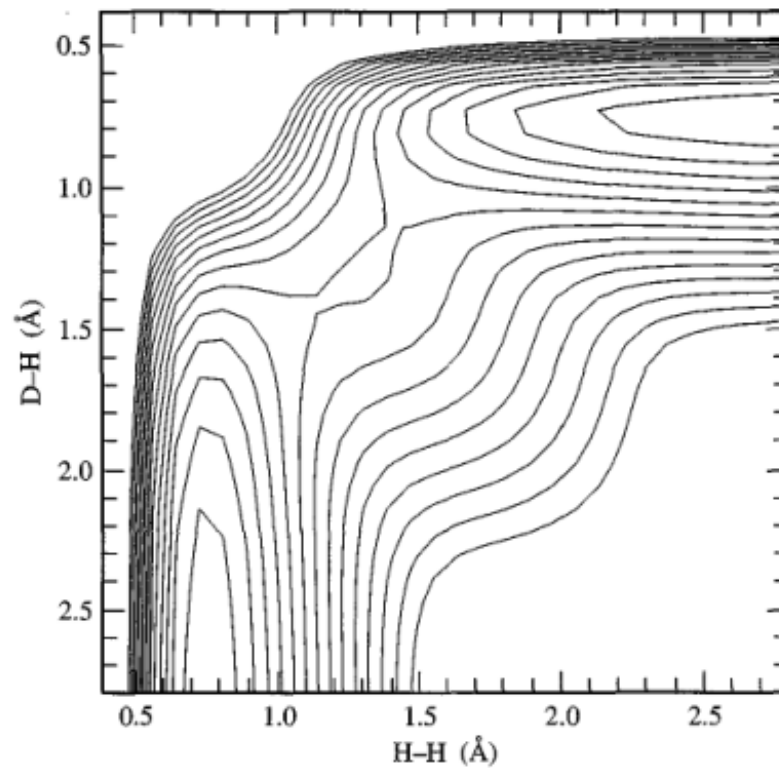


camino de menor energía





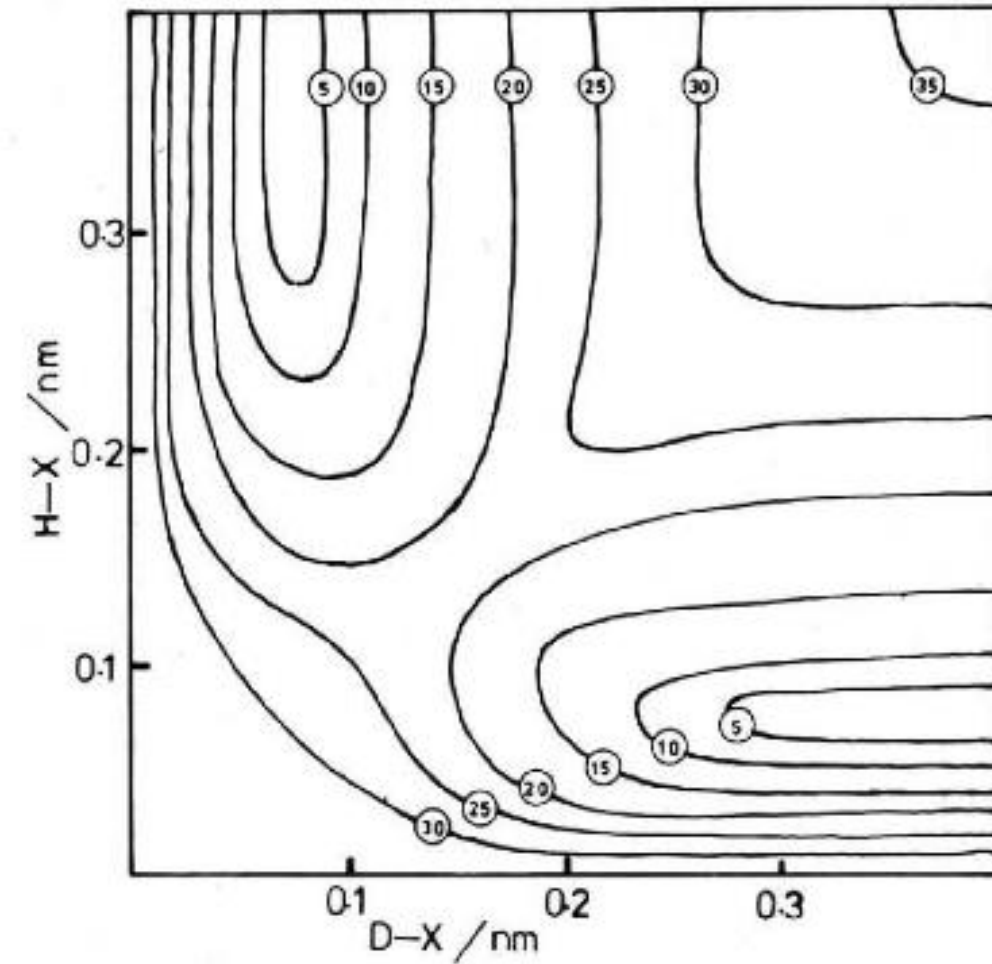
colinear



D-H-H @ 40°

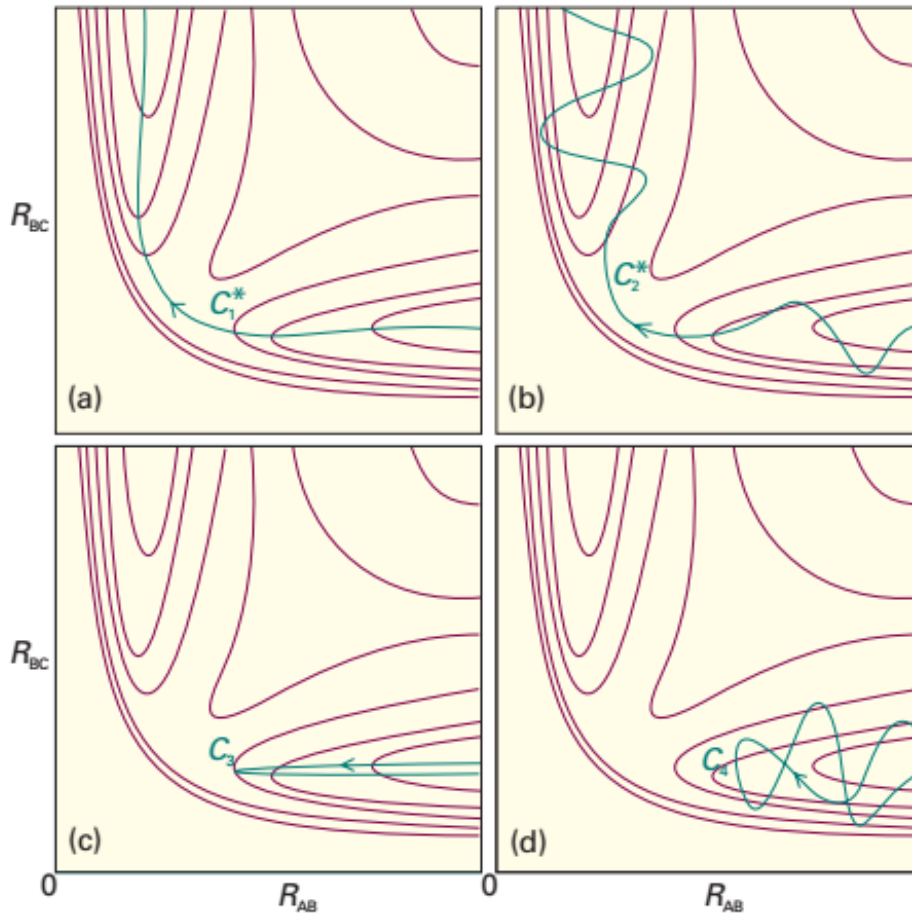
3N - 6 coordenadas

Ejercicio



- Regiones de baja/alta energía
- Coordenada de reacción
- Posición del estado de transición
- Estimar r_{eq} de HX y DX
- Distancia internuclear en el ET
- Energía de activación
- Energía de disociación HX

Cinética – dinámica de reacciones



Trayectorias reactivas

Trayectorias no reactivas

PES / SEP

Mod. empíricos/semiempíricos

Mecánica cuántica $V(r)$

- Trayectorias clásicas (Newton)
- Evolución de paquetes de ondas(t)
- Teoría del estado de transición /
Teoría del complejo activado

Frecuencia del estado de transición

Superficie divisoria o crítica

V tiene $3N-6$ coordenadas

V tiene máximo a lo largo de q^\ddagger

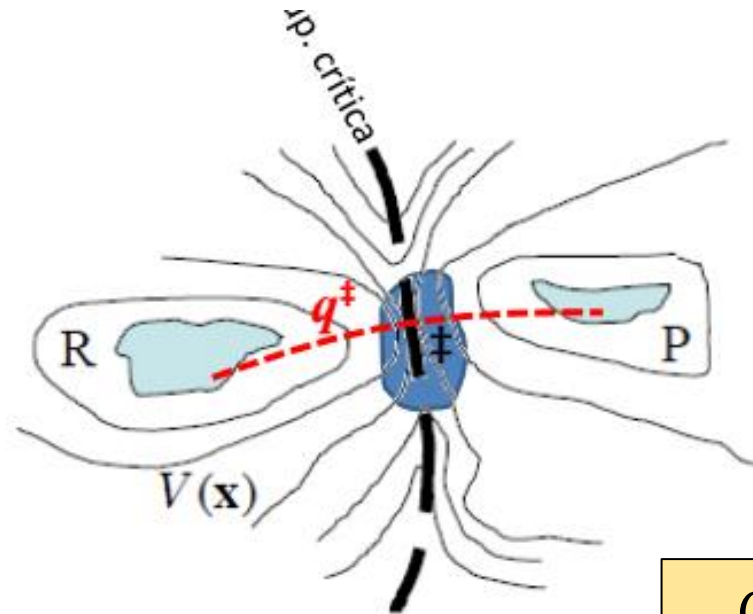
1 frecuencia imaginaria !

$$\frac{\partial V}{\partial q^\ddagger} = 0 \quad \frac{\partial^2 V}{\partial q^{\ddagger 2}} < 0$$

V tiene mínimos a lo largo de las otras $3N-7$ coordenadas

$3N-7$ coordenadas reales !

$$\frac{\partial V}{\partial \xi_i} = 0 \quad \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i^2} > 0$$



$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

potencial armónico

