

Dependencia de (k vs. T):

$$k \equiv f(T)$$

Expresiones empíricas para el estudio de la dependencia de k con la temperatura:

Ecuación	Propuesta por
$k = A' e^{-B/T}$	van't Hoff., 1884 . Arrhenius, 1889
$k = A' T^m$	Harcourt y Esson, 1895 , 1912
$k = A' e^{DT}$	Berthelot, 1862 . Hood, 1885
$k = A' T^m e^{-B/T}$	Kooji, 1893
$k = A' T^m e^{-(B-DT^2)/T}$	van't Hoff, 1898

donde B , D y m son constantes e independientes de la temperatura.

Ecuación de Arrhenius:



$$k = A e^{-Ea / RT}$$

Svante Arrhenius
(1859-1927)
Premio Nobel, 1903

A : factor exponencial (depende de la temperatura)

R : constante de los gases ($R=8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Ea : energía de activación

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

Aplicando logaritmos:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT}$$

Derivando respecto a 1/T:

$$\frac{d \ln(k)}{d(1/T)} = -\frac{Ea}{R}$$

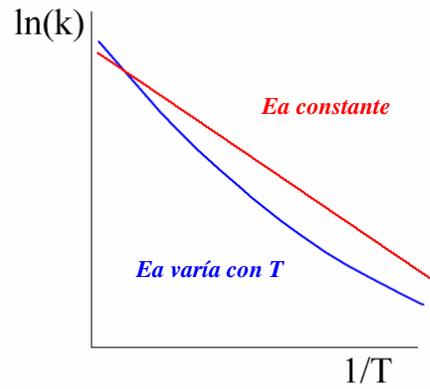
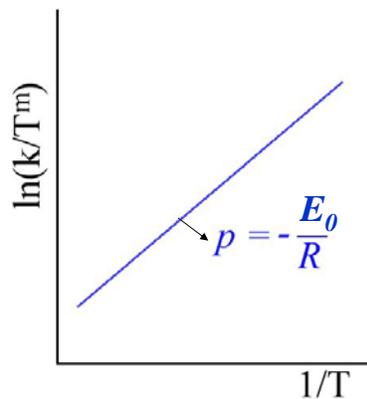


Gráfico de Arrhenius

Gráficos de Arrhenius no lineales:

$$k = A'T^m e^{-E_0/RT}$$

A', m, E_0 : parámetros independiente de T



Gráficos de Arrhenius no lineales: $k = A T^m e^{-E_0/RT}$

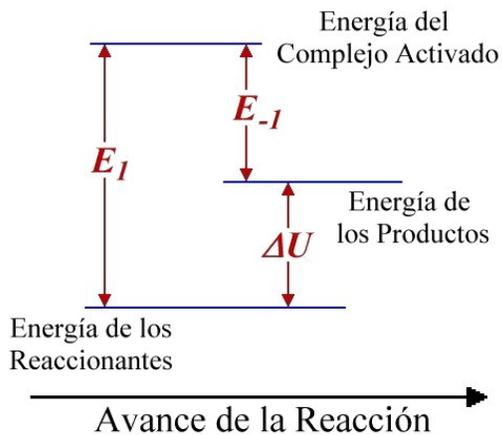
$$\ln(k) = \ln(A') + m \ln(T) - \frac{E_0}{RT}$$

$$\frac{\ln(k)}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 + mRT}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln(k)}{d(1/T)} = -\frac{Ea}{R} \quad \equiv \quad \frac{d \ln(k)}{d(T)} = -\frac{Ea}{RT^2}$$

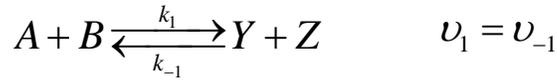
$$Ea = E_0 + mRT$$

“Energía de Activación”
Barrera de Reacción:



$$E_1 - E_{-1} = \Delta U$$

Constante de Equilibrio:



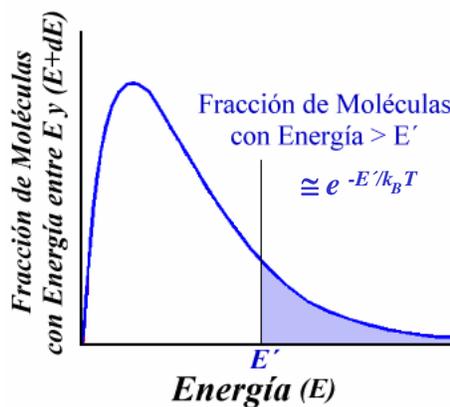
$$k_1 [A][B] = k_{-1} [Y][Z]$$

$$K_c = \left(\frac{[Y][Z]}{[A][B]} \right)_{eq} \quad \therefore \quad K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\frac{d \ln(k_1)}{d(T)} = -\frac{E_1}{RT^2} \quad \frac{d \ln(k_{-1})}{d(T)} = -\frac{E_{-1}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta U}{RT^2} \quad \boxed{E_1 - E_{-1} = \Delta U}$$

Energía de las Moléculas,
Distribución Estadística:



Maxwell-Boltzman (Clásica)

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/k_B T}}$$

k_B (Constante de Boltzman)
= 1.38×10^{-23} J.grado⁻¹

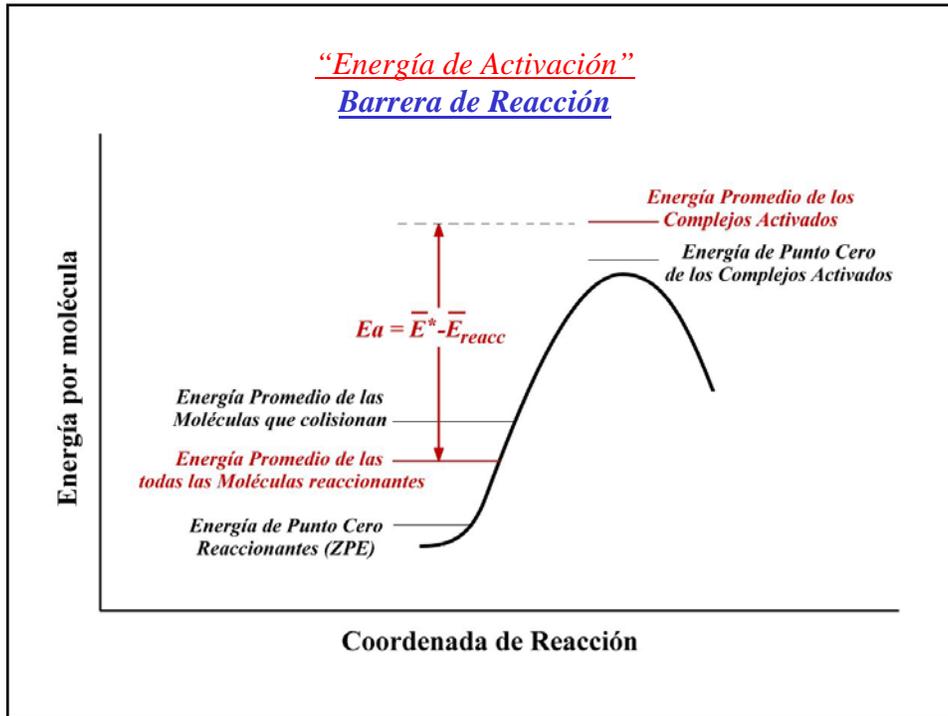
Bose-Einstein
(Cuántica)

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/k_B T} - 1}$$

Fermi-Dirac
(Cuántica)

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/k_B T} + 1}$$

“Energía de Activación”
Barrera de Reacción



Mecánica Estadística:

Velocidad de Reacción TST: $v = \nu [AB^\ddagger]$

$[AB^\ddagger]$: número de especies con suficiente energía para superar la barrera (concentración de complejo activado)

ν : frecuencia con que AB^\ddagger se descompone en productos

Energía de una vibración:

Ecuacion de Planck: $E=h\nu$

Términos Clásicos: $E=k_B T$

$$h\nu = k_B T$$

$$\nu = \frac{k_B T}{h}$$

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \cdot K_e [A][B]$$

Para calcular $[AB^\ddagger]$ se emplea la hipótesis del equilibrio:



$$K_e = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

$$[AB^\ddagger] = K_e [A][B]$$

Según la mecánica estadística, para la reacción general:



$$K_e = \frac{\dots q_Y^y \cdot q_Z^z}{q_A^a \cdot q_B^b \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

donde:

q : funciones de partición totales, por unidad de volumen. ($q = q_e q_v q_r q_t$)

E_0 : cambio de energía (a 0 K) correspondiente a la reacción de a moles de A con b moles de B.

\therefore Para el cuasi-equilibrio: $A + B \leftrightarrow AB^\ddagger$

$$K_e = \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Substituyendo $K_e = \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$ en $v = \frac{k_B T}{h} \cdot K_e [A][B]$



$$v = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} [A][B]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad \text{TST}$$

Formulación Termodinámica:

Constante de equilibrio en términos termodinámicos:

$$K_e = e^{-\Delta^\ddagger G^0 / RT} \quad \Delta^\ddagger G^0: \text{variación de energía libre estándar de Gibbs cuando el complejo activado se forma a partir de los reaccionantes}$$

$$\Delta^\ddagger G^0 = \Delta^\ddagger H^0 - T\Delta^\ddagger S^0 \quad \begin{array}{l} \Delta^\ddagger S^0: \text{variación de entropía estándar} \\ \Delta^\ddagger H^0: \text{entalpía de activación estándar} \end{array}$$

$$K_e = e^{-\Delta^\ddagger S^0 / R} e^{-\Delta^\ddagger H^0 / RT} \quad v = \frac{k_B T}{h} \cdot K_e [A][B]$$

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta^\ddagger S^0 / R} e^{-\Delta^\ddagger H^0 / RT}$$

Ejercicio:

Calcular k (298 K) para la reacción $A + B \rightarrow AB$, sabiendo que para una molécula lineal el momento de inercia viene dado por ($q_e=1$):

$$I = d_{AB}^2 \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \begin{array}{ll} m(A)=1 \text{ au} & d(A-B)^*=2\text{Å} \\ m(B)=16 \text{ au} & E_0=1.2 \text{ kJ/mol} \end{array} \quad \begin{array}{l} k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \\ h=6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \end{array}$$

Movimiento	Grados de libertad	Funciones de partición
Traslación (por unidad de volumen)	3	$\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$
Rotación (moléculas lineales)	2	$\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$
Rotación (moléculas no lineales)	3	$\frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3}$
Vibración (para cada modo normal)	1	$\frac{1}{1 - e^{-h\nu / k_B T}}$
Rotación Interna libre (ver sección 3)	1	$\frac{(8\pi^2 I' k_B T)^{1/2}}{h}$