

## TEORIA DE LAS REACCIONES BIMOLECULARES.

### TEORIA DE COLISIONES.

Los orígenes de la Teoría de Colisiones durante la década del siglo XX, están relacionados, de alguna manera, con la existencia, en aquella época, de la controvertida “hipótesis de radiación”, por lo cual, se creía que la reacción química se producía gracias a la absorción de la radiación infrarroja. El estudio realizado por W. C. McC. Lewis fue suficiente para demostrar que las velocidades de las reacciones químicas se podían interpretar fácilmente a base de colisiones intermoleculares, haciendo innecesaria la hipótesis de la radiación.

### Frecuencia de las Colisiones Intermoleculares.

Cuando se intenta deducir una expresión para la velocidad de la reacción bimolecular de A con B, es aconsejable empezar por el estudio de las reacciones en fase gaseosa, porque el comportamiento de las colisiones intermoleculares en estas condiciones es bien conocido.

El primer objetivo es evaluar el número de colisiones A-B que tienen lugar por unidad de volumen y unidad de tiempo, para una de las concentraciones dadas de A y B.

Para estos fines, se suelen tratar las moléculas A y B como si fueran esferas perfectas de radios  $r_A$  y  $r_B$ . Una colisión A-B significa que los centros de las dos moléculas han llegado a acercarse hasta una distancia ( $r_A + r_B$ ), que denominaremos  $d$ . Consideremos una molécula A, moviéndose a su velocidad media,  $\bar{c}$ , que según la teoría cinética de los gases viene dada por la ecuación:

$$\left( \frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} = \bar{c} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y  $m_A$  la masa de la molécula A. En la unidad de tiempo, esta molécula se desplaza una distancia  $\bar{c}$ , y tendrá una colisión con cada molécula B cuyo centro se encuentre a una distancia de la trayectoria del centro de la molécula A, igual o menor de  $d$ . El número de moléculas de B encontradas será el de moléculas contenidas en un volumen  $\pi d^2 \bar{c}$ .

Esta respuesta sería correcta si todas las moléculas de B estuvieran quietas, pero en realidad todas ellas están en movimiento y, esto significa que el número de colisiones será incluso mayor. Se puede mejorar la respuesta anterior, utilizando la velocidad media relativa de la

molécula A con respecto a B,  $\bar{c}$ , en lugar de  $\bar{c}_{rel}$ . Esto es equivalente a utilizar en la ecuación (1) la masa reducida  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ , en lugar de masa de una molécula A.

Para obtener el número de colisiones A-B de una molécula A, en la unidad de tiempo, debemos multiplicar el volumen  $\pi d^2 \bar{c}_{rel}$ , por el número medio de moléculas A por unidad de volumen,  $n_A$ .

El número total de colisiones A-B por unidad de volumen, y unidad de tiempo  $N_{AB}$ , será el producto anterior multiplicado por  $n_B$ , el número medio de moléculas B por unidad de volumen, obteniéndose:

$$N_{AB} = n_A n_B d^2 \pi \left( \frac{8(m_A + m_B) k_B T}{\pi m_A m_B} \right)^{1/2} = n_A n_B d^2 \left[ \frac{8\pi (M_A + M_B) RT}{M_A M_B} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde R, es la constante de los gases, y  $M_A$  es la masa molar relativa de A, que se obtiene multiplicando el numerador y denominador por la constante de Avogadro,  $N_A$ .

La deducción anterior, utilizando la teoría de colisiones en gases, se refiere a las colisiones en fase gaseosa. En disolución, el movimiento de las moléculas de reactivo será limitado por la intervención de las moléculas de disolvente, pero la mayor parte de los estudios realizados han llegado a la conclusión que el número real de colisiones A-B en disolución, es muy similar a su número en fase gaseosa con las mismas concentraciones de reactivos.

Aunque sea desviarse del objetivo marcado, es ilustrativo evaluar el número de colisiones A-A que se producen por unidad de tiempo. Su número se puede obtener de la misma manera, considerando el diámetro de la molécula A,  $d_A$ , y teniendo en cuenta que en el producto  $\pi d_A \bar{c}_{rel} n_A$ , por  $n_A$  se cuenta cada colisión A-A dos veces, por lo que es preciso dividir el resultado por dos. Así se obtiene:

$$N_{AA} = n_A^2 d^2 \left[ \frac{2\pi (M_A + M_B) RT}{M_A^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 3}$$

Que muestra que si dos moléculas A y B tuvieran masa y radios iguales, con concentraciones iguales de ambas, habría doble número de colisiones A-B que A-A.

A igualdad de los otros factores, la velocidad de reacción debe ser proporcional al número de colisiones por unidad de volumen y unidad de tiempo. Según las ecuaciones (2) y (3), para que las constantes de velocidad de estas reacciones sean directamente comparables, la reacción A-A debería tener una constante de velocidad  $2k$ , y la reacción A-B debería tener  $k$ .

A partir de las definiciones de velocidad de reacción y constante, la ecuación de velocidad para la reacción bimolecular A+B se escribe convencionalmente como:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{Ec. 4}$$

Mientras que la ecuación de velocidad para la reacción bimolecular A+A es:

$$\frac{-d[A]}{dt} = 2k[A]^2 \quad \text{Ec. 5}$$

A partir de la ecuación 2, se puede deducir la frecuencia de colisión,  $Z_{AB}$ , que es igual a la constante de velocidad de segundo orden que correspondiera a la reacción, si cada colisión A-B diera lugar a reacción. Esta magnitud se obtiene dividiendo  $N_{AB}$  por las concentraciones de A y de B. Las unidades de la velocidad de reacción son ahora, moléculas por unidad de volumen y por unidad de tiempo, y tenemos:

$$Z_{AB} / m^3 molec^{-1} s^{-1} = d^2 \left[ \frac{8\pi(M_A + M_B)RT}{M_A M_B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde todas las cantidades del lado derecho están en unidades SI. A partir de esta expresión podemos obtener la frecuencia de colisión en las unidades que sean más usuales.

(i) En fase gaseosa:

$$Z_{AB} / cm^3 molec^{-1} s^{-1} = 10^6 d^2 \left[ \frac{8\pi(M_A + M_B)RT}{M_A M_B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 6a}$$

(ii) En disolución:

$$Z_{AB} / dm^3 mol^{-1} s^{-1} = 10^6 N_A d^2 \left[ \frac{8\pi(M_A + M_B)RT}{M_A M_B} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 6b}$$

donde  $N_A$  es la constante de Avogadro.