

# Mecánica cuántica y velocidad de reacción:

La barrera de potencial unidimensional como modelo simple para introducir el comportamiento cuántico en la Cinética Química

*M. Fernández Núñez, L. Fernández Pacios y D. Zorrilla Cuenca\**

**Abstract (Quantum Mechanics and Reaction Rates: One-dimensional step potential as a simple model to introduce the quantum behaviour on Chemical Kinetics)**

A simple model used in Quantum Mechanics to approximate certain physical systems, the one-dimensional step potential, is employed to estimate quantum effects on the kinetics of elementary chemical reactions.

**Introducción**

La Cinética Química es un tema central de estudio en Química, Biología, Procesos industriales y en una amplia gama de situaciones que no se pueden entender completamente sin un análisis cinético apropiado. Algo parecido ocurre con la Mecánica Cuántica, sin la cual no se puede comprender casi nada acerca del comportamiento de los átomos y moléculas.

Debido a su importancia, la mayoría de los cursos universitarios de Química Física incluyen tanto a la Cinética Química como a la Mecánica (o Química) Cuántica entre sus partes esenciales. Sin embargo, lo normal es que se presenten como asuntos completamente independientes.

La forma habitual de tratar la cinética comienza introduciendo las ideas básicas relacionadas con los aspectos fenomenológicos de las reacciones. Después de este primer paso macroscópico, se adopta una visión microscópica y se continúa el estudio considerando los cambios moleculares que subyacen en las reacciones químicas. El estudio de los “mecanismos” de las reacciones es el objeto de una última etapa, junto con las consideraciones sobre casos especiales como las reacciones en cadena, la catálisis enzimática, etcétera.

Los aspectos microscópicos de la Cinética Química suelen fundamentarse en la Teoría de Colisiones como herramienta fundamental para la comprensión de la dinámica de las reacciones. Se acepta comúnmente que toda reacción está inducida por algún tipo de colisión y que ésta se produce entre esferas rígidas. Aunque el modelo sea extraordinariamente simple, permite entender al menos cualitativamente el comportamiento de un amplio número de reacciones.

Otro tratamiento habitual es la Teoría del Estado de Transición, en la que la dinámica de las reacciones se reduce a un equilibrio con un cierto estado intermedio (el complejo activado). Finalmente se aplica la Termodinámica Estadística

para el desarrollo del modelo (por ejemplo: Levine, 1996; Berry *et al.*, 1980).

Tanto si se emplea la Teoría de Colisiones como si se emplea la Teoría del Estado de Transición, en ninguno de los dos casos se hacen referencias concretas a los efectos cuánticos: a pesar de tratar con objetos moleculares o submoleculares, la Cinética Química se estudia sin ninguna relación directa con la Mecánica Cuántica.

Nuestro propósito en este trabajo es mostrar que un modelo cuántico tan simple como el escalón de potencial conduce a correcciones importantes en los conceptos básicos de la cinética que acabamos de citar.

Se comprobará que los efectos cuánticos sobre el comportamiento de los reactantes tienen consecuencias análogas a las del factor preexponencial de las teorías clásicas, o a cambiar el valor de la energía de activación. Esto viene en apoyo del hecho, señalado por Logan (Logan, 1986), de que la magnitud comúnmente conocida como “energía de activación”, no siempre debe ser identificada con la altura de la barrera energética para la reacción.

Aunque el modelo cuántico utilizado en este trabajo se estudia en muchos textos de Mecánica cuántica (por ejemplo: Eisberg y Resnick, 1974), presentaremos también una breve revisión de sus puntos esenciales como recordatorio y con objeto de adaptar su notación a la que conviene emplear en Cinética Química. Después examinaremos la aplicación de este modelo a las reacciones elementales y, por último, veremos algunos cálculos ilustrativos de la importancia de los efectos cuánticos en la Cinética Química.

**Mecánica cuántica y reactividad química**

La forma más correcta de relacionar la velocidad de una reacción química con la estructura atómico-molecular de sus reactivos y productos debería basarse en los siguientes tres pasos (Almeida, 1998; Schatz *et al.*, 1976):

- a) Cálculo de las probabilidades de transición (secciones eficaces) desde todos los estados posibles de los reactivos hasta todos los estados posibles de los productos.
- b) Suma sobre todos los estados finales accesibles con la energía disponible.
- c) Promedio sobre todos los estados iniciales con población apreciable a la temperatura considerada

Operando de esa forma se tendrían en cuenta *todos* los efectos mecanocuánticos posibles... a condición de disponer de funciones de onda suficientemente precisas y de procedimientos de integración suficientemente eficientes.

\*Departamento de Química-Física, Universidad de Cádiz, Puerto Real, Cádiz, 11510, España.

Recibido: 3 de abril de 1999; Aceptado: 6 de junio de 1999.

Sin embargo el método “(a) + (b) + (c)” tiene unas limitaciones que lo hacen, en la práctica, muy poco útil: en primer lugar es muy difícil de aplicar, y resulta extraordinariamente “opaco”, en el sentido de que no permite imaginar –“ver”– lo que ocurre en cada situación concreta, ni siquiera aproximadamente. Por otra parte, conduce a la velocidad de la reacción procesando una enorme cantidad de informaciones concretas que, en realidad, deberían ser irrelevantes pues se pierden al hacer las sumas y promedios indicados en (b) y (c). No parece, por consiguiente, una forma demasiado práctica de abordar el problema de la reactividad.

Sin embargo prescindir de los efectos cuánticos en el estudio de las velocidades de reacción, tal como se hace en la mayoría de los textos generales de Química Física no es tampoco una buena alternativa. Como luego comprobaremos, estos efectos pueden ser demasiado importantes como para no tenerlos en cuenta.

Una alternativa que nos ha parecido interesante, consiste en desarrollar un modelo mecanocuántico lo más sencillo posible y comparar su comportamiento con el de un modelo clásico equivalente. De la comparación de ambos en casos concretos pueden deducirse –al menos aproximadamente– las correcciones que habría que hacer a un modelo clásico de las reacciones químicas para tener en cuenta en ellas los efectos cuánticos.

Como modelo clásico “a corregir” usaremos la Teoría de Colisiones con energías de activación que, como es bien sabido (Levine, 1996; Berry *et al.*, 1980) permite justificar de manera intuitivamente transparente la relación de Arrhenius

$$k = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (1)$$

que liga la constante de velocidad de las reacciones químicas con la temperatura.

### El modelo clásico de la reacción química

A efectos de plantear luego el caso mecanocuántico equivalente, consideraremos un modelo en el que al representar la energía potencial del sistema en función de la coordenada de reacción tengamos tres zonas, en cada una de las cuales el potencial se supone constante (figura 1). En la primera (zona de reactivos) el potencial se supone nulo, pues se toma como origen:

$$V(-\infty < x < 0) = 0 \quad (2)$$

En la segunda (zona de activación) el potencial es más alto que en la primera:

$$V(0 < x < L_a) = V_a \quad (3)$$

esta segunda zona va del origen elegido para la coordenada de reacción, que es el punto en que los reactivos se convier-

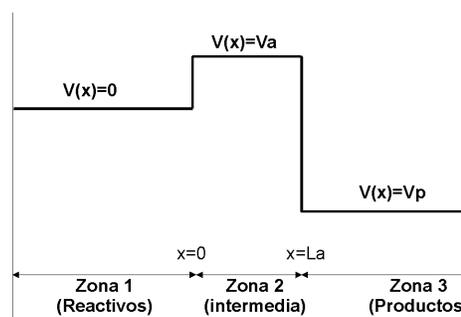


Figura 1. Modelo simplificado para la variación de energía en función de una coordenada de reacción.

ten en el complejo activado, hasta un valor “ $L_a$ ” característico de cada reacción concreta. Finalmente consideraremos una última parte (zona de productos) que irá desde  $x = L_a$  hasta  $x = \infty$  en la cual:

$$V(L_a < x < \infty) = V_p \quad (4)$$

El valor de  $V_p$  estará determinado por la energía de reacción y será  $V_p < 0$  para las reacciones exotérmicas y  $V_p > 0$  para las endotérmicas.

Desde un punto de vista clásico, sólo los reactivos con energía cinética superior a la altura  $V_a$  de la barrera existente entre  $x = 0$  y  $x = L_a$  pueden alcanzar la zona de productos. Si se supone aplicable la Ley de Distribución de Boltzmann, la proporción de reactivos capacitados para convertirse en productos o *probabilidad de reacción* es:

$$P = \frac{\int_{V_a}^{\infty} \exp(-E/RT) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-E/RT) dE} = e^{-V_a/RT} \quad (5)$$

Si se considera una reacción elemental:



en la que tengamos una concentración de  $C_A$  moléculas del reactivo A y  $C_B$  moléculas del reactivo B, la Teoría Cinética de los gases indica que el número total de choques  $A \leftrightarrow B$  por unidad de tiempo y de volumen es:

$$Z_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_{AB}}} C_A C_B \quad (6)$$

siendo  $\mu_{AB}$  la masa reducida de A y B, y  $\sigma_A + \sigma_B$  la suma de sus diámetros de colisión. Reuniendo las fórmulas (5) y (6) vemos que la velocidad de la reacción debería ser:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \left[ (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_{AB}}} e^{-V_a/RT} \right] C_A C_B \quad (7)$$

y comparando con la ecuación cinética:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (8)$$

vemos que la relación entre la constante de velocidad  $k$  y la temperatura “debería” ser ( $N_A$  = número de Avogadro):

$$k = \left[ N_A (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_{AB}}} \right] e^{-V_a/RT} \quad (9)$$

El término:

$$k_0 = N_A (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{2\mu_{AB}}} \quad (10)$$

se denomina factor preexponencial, y para las situaciones habituales depende poco de la temperatura, en comparación con la dependencia introducida por el factor  $e^{-V_a/RT}$ . Por ello suele aproximarse por una constante, en la que se incluyen también otros efectos como el estérico, etcétera.

### Comportamiento cuántico en una barrera de potencial unidimensional

El comportamiento esperado por una partícula moviéndose en una barrera de potencial situada en  $x = x_0$  (ver figura 2):

$$\begin{aligned} V(x) &= V_1 \quad \text{si } x < x_0 \\ V(x) &= V_2 \quad \text{si } x > x_0 \end{aligned} \quad (11)$$

es completamente diferente según se estudie con las reglas de la Mecánica Clásica o con las de la Mecánica Cuántica. Dentro de un marco clásico, el principio de conservación de la energía implica un comportamiento determinista. Si la partícula se mueve hacia una barrera de potencial “ascendente” ( $V_2 > V_1$ ) y su energía cinética es  $E_{c1} > (V_2 - V_1)$ , *necesariamente* pasará de la zona 1 ( $x < x_0$ ) a la zona 2 ( $x > x_0$ ). Si la energía cinética es demasiado baja,  $E_{c1} < (V_2 - V_1)$ , entonces la partícula *necesariamente* rebotará hacia atrás en la barrera. Cuando la barrera de potencial sea “descendente” ( $V_2 < V_1$ ), la partícula *siempre* pasará de la zona 1 a la zona 2,

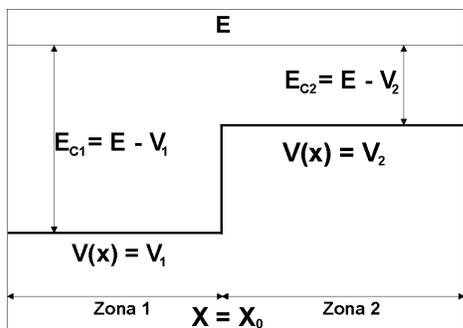


Figura 2. Energía de un potencial escalón unidimensional.

sin importar cual sea el valor de su energía cinética.

Aunque también sea válido en un contexto cuántico, el Principio de Conservación de la Energía sólo necesita cumplirse “en promedio” en la Mecánica Cuántica. En ésta, las partículas pueden ocasionalmente penetrar en regiones clásicamente prohibidas y la descripción de su comportamiento se hace en términos probabilísticos. Como consecuencia directa, el comportamiento cuántico es claramente diferente al clásico, incluso con un potencial tan simple como el escalón (ecuación 11). Tal diferencia puede constituir un punto de partida muy adecuado para entender algunos fenómenos químicos, como se mostrará luego para el caso de una reacción elemental.

En la formulación de la mecánica cuántica más empleada en química, se asume que el estado de una partícula moviéndose en una dimensión  $x$ , con una energía  $E$  bien definida, está descrito por una solución de la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (12)$$

Si el potencial es constante en una zona determinada de la coordenada  $x$ , sea  $V(x) = V_\mu$ , la solución general de la ecuación de Schrödinger en esa zona es:

$$\Psi_\mu(x) = A_\mu \exp(ik_\mu x) + B_\mu \exp(-ik_\mu x) \quad (13)$$

donde:

$$k_\mu = \frac{\sqrt{2m(E - V_\mu)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE_{c\mu}}}{\hbar} \quad (14)$$

y  $A_\mu, B_\mu$  arbitrarias.

Como es bien conocido, para un sistema con función de onda  $\Psi(x)$  el valor medio de un observable con operador  $\hat{A}$  está determinado por la expresión:

$$\langle a \rangle = \frac{\int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx}{\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx} \quad (15)$$

donde las integrales se extienden a todo el espacio accesible a la partícula. En el caso concreto de que “ $a$ ” sea el momento lineal  $p$ , el operador adecuado es  $-\i\hbar \partial/\partial x$  y (15) toma la forma:

$$\langle p \rangle = \frac{-i\hbar \int \Psi^*(x) \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} dx}{\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx} \quad (16)$$

Utilizando esta fórmula podemos encontrar un significado físico para los coeficientes  $A_\mu, B_\mu$  de (13). Primero consideremos el caso particular en que  $B_\mu = 0$ . Entonces  $\Psi(x) = A \exp(ikx)$  y:

$$\langle p \rangle_{B=0} = \frac{k\hbar \int A^* A dx}{\int A^* A dx} = k\hbar = \sqrt{2mE_c} \quad (17)$$

Si, en lugar de suponer  $B_\mu = 0$ , suponemos  $A_\mu = 0$ ,  $\Psi(x) = B \exp(-ikx)$  y:

$$\langle p \rangle_{A=0} = -k\hbar = -\sqrt{2mE_c} \quad (18)$$

La interpretación de estos resultados es clara: en el primer caso, la partícula se está moviendo con momentum positivo, esto es, de izquierda a derecha, mientras que el segundo caso representa lo contrario:

$$\Psi(x) = A \exp(ikx) \Rightarrow p = \sqrt{2mE_c} > 0 \quad (19)$$

$$\Psi(x) = B \exp(-ikx) \Rightarrow p = -\sqrt{2mE_c} < 0 \quad (20)$$

Cuando calculamos  $\langle p \rangle$  para las funciones de onda de tipo general, es decir, cuando  $A \neq 0$  y  $B \neq 0$ , obtenemos

$$\langle p \rangle = \frac{(|A|^2 - |B|^2)}{|A|^2 + |B|^2} \sqrt{2mE_c} \quad (21)$$

Denotemos por  $P_+$  y  $P_-$  las probabilidades de encontrar la partícula moviéndose de izquierda a derecha y en dirección contraria. En función de  $P_+$  y  $P_-$  el valor medio  $\langle p \rangle$  es:

$$\langle p \rangle = (P_+ - P_-) \sqrt{2mE_c} \quad (22)$$

Si comparamos esta expresión con el resultado (21) obtenemos una relación de los cuadrados  $|A|^2 = A^*A$  y  $|B|^2 = B^*B$  con las probabilidades  $P_+$  y  $P_-$ :

$$P_+ = \frac{A^*A}{A^*A + B^*B} \quad (23)$$

$$P_- = \frac{B^*B}{A^*A + B^*B} \quad (24)$$

La discusión precedente se refiere a las zonas donde el potencial  $V(x)$  es constante. Pero, ¿cuál es la situación para el potencial escalón? En este caso, hay dos regiones distintas ( $x < x_0$  y  $x > x_0$ ), cuyas funciones de onda muestran la forma genérica (13) pero con valores de los parámetros  $A_\mu$ ,  $B_\mu$  y  $k_\mu$  diferentes en cada zona:

Si  $x < x_0$ :

$$\Psi_1(x) = A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x) \quad (25)$$

y si  $x > x_0$ :

$$\Psi_2(x) = A_2 \exp(ik_2x) + B_2 \exp(-ik_2x) \quad (26)$$

El exponente  $k_\mu$  ( $\mu = 1, 2$ ) está dado por (14) y los coeficientes  $A_\mu$ ,  $B_\mu$  están relacionados según (23) y (24) con la probabilidad de cada sentido de movimiento en cada zona.

Supongamos que la “fuente” de partículas está situada a la izquierda del escalón (zona 1 en la figura 2). Las partículas pueden moverse en esta zona hacia la derecha ( $A_1 \neq 0$ ) o hacia la izquierda ( $B_1 \neq 0$ ) si son reflejadas por el escalón. Por

el contrario, las partículas en la zona 2 ( $x > x_0$ ) sólo se podrán mover hacia la dirección positiva ( $A_2 \neq 0$ ,  $B_2 = 0$ ) ya que el único punto donde las partículas pueden ser reflejadas está localizado en  $x = x_0$ . Por lo tanto, para una “fuente” situada en la zona 1, las funciones de onda deberían ser:

Si  $x < x_0$ :

$$\Psi_1(x) = A_1 \exp(ik_1x) + B_1 \exp(-ik_1x) \quad (27)$$

y si  $x > x_0$ :

$$\Psi_2(x) = A_2 \exp(ik_2x) \quad (28)$$

Además, de (23) y (24), se deduce que la probabilidad para que una partícula sea reflejada por un escalón está determinada por el cociente

$$\frac{P_-}{P_+} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \mathfrak{R} \quad (29)$$

ya que la única procedencia de partículas con momentum negativo puede ser la reflexión en  $x = x_0$ .

Al cociente (29) se le denomina “coeficiente de reflexión” del escalón de potencial,  $\mathfrak{R}$ . Clásicamente debería ser nulo para cualquier energía cinética inicial mayor que la altura del escalón  $E_c > (V_2 - V_1)$ , e igual a la unidad para cualquier  $E_c < (V_2 - V_1)$ . Como vemos, no ocurre así desde el punto de vista mecanocuántico.

Las constantes  $A_1$ ,  $B_1$  y  $A_2$  en las ecuaciones (27) y (28) ya no son completamente arbitrarias, pues para que la función  $\Psi(x)$  sea solución aceptable de la ecuación de Schrödinger, es necesario que sea *continua* y que tenga *derivada continua* en el punto de discontinuidad  $x = x_0$ . Por tanto, las partes  $\Psi_1(x)$  y  $\Psi_2(x)$  de la función de onda deben cumplir las igualdades:

$$\Psi_1(x = x_0) = \Psi_2(x = x_0) \Rightarrow e^{ik_1x_0} A_1 + e^{-ik_1x_0} B_1 = e^{ik_2x_0} A_2 \quad (30)$$

$$\left( \frac{d\Psi_1}{dx} \right)_{x=x_0} = \left( \frac{d\Psi_2}{dx} \right)_{x=x_0} \Rightarrow$$

$$ik_1 [e^{ik_1x_0} A_1 - e^{-ik_1x_0} B_1] = ik_2 e^{ik_2x_0} A_2 \quad (31)$$

Definiendo:

$$a_1 = \exp(ik_1x_0) A_1$$

$$a_2 = \exp(ik_2x_0) A_2$$

$$b_1 = \exp(-ik_1x_0) B_1$$

las expresiones (30) y (31) se convierten en:

$$a_1 + b_1 = a_2$$

$$a_1 - b_1 = \left( \frac{k_2}{k_1} \right) a_2$$

y podemos expresar el coeficiente  $\mathfrak{R}$  como

$$\mathfrak{R} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \frac{|b_1|^2}{|a_1|^2} = \frac{(k_1 - k_2)^*(k_1 - k_2)}{(k_1 + k_2)^*(k_1 + k_2)} \quad (32)$$

Cuando la energía es menor que la altura del escalón,  $V_1 < E < V_2$ , el parámetro  $k_1$  resulta ser un número real y  $k_2$  un imaginario puro. Por tanto, si escribimos  $k_2 = i\omega_2$ :

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \frac{(k_1 - i\omega_2)^*(k_1 - i\omega_2)}{(k_1 + i\omega_2)^*(k_1 + i\omega_2)} = \\ &= \frac{(k_1 + i\omega_2)(k_1 - i\omega_2)}{(k_1 - i\omega_2)(k_1 + i\omega_2)} = 1 \end{aligned}$$

Esto es, si la energía es menor que la altura del escalón, el coeficiente de reflexión cuántico coincide con el clásico.

Pero cuando la energía resulta suficiente para superar el escalón,  $E > V_2$ , los exponentes  $k_1$  y  $k_2$  son ambos reales y una simple manipulación algebraica lleva a:

$$\mathfrak{R} = \left( \frac{1 - \sqrt{k_2/k_1}}{1 + \sqrt{k_2/k_1}} \right)^2 \quad (32)$$

Una consecuencia, sumamente sorprendente desde un punto de vista clásico, se produce cuando  $E > V_1 > V_2$ , es decir, con un escalón “descendente”, que es el que nos servirá para representar a las reacciones exotérmicas: *las partículas pueden ser reflejadas por un escalón “descendente”*. En efecto, dado que (33) es igualmente válida para un escalón ascendente o descendente, las partículas en esa situación tienen una probabilidad de ser reflejadas. Además, para una altura de la barrera dada, el coeficiente de reflexión resulta idéntico al del escalón ascendente. De hecho, como  $\mathfrak{R}$  es una función simétrica con respecto al intercambio de  $k_1$  y  $k_2$  en (32), la sustitución de  $V_1$  por  $V_2$  en (11) no afecta al coeficiente de reflexión.

### El comportamiento cuántico y la energía de activación empírica

La energía cinética de los reactivos en la coordenada de reacción puede suponerse del orden de  $\frac{1}{2}k_B T$  por grado de libertad y molécula. Por consiguiente, a temperatura ambiente tenemos una energía cinética por mol:

$$E_C(300\text{ K}) \approx 1.25 \text{ kJ/mol}$$

Las reacciones exotérmicas presentan calores de reacción muy variables, pero podemos tomar  $\Delta H \approx -125 \text{ kJ/mol}$

como valor representativo de la energía de reacción  $W$ . Por tanto,  $W/E_C = 100$  y:

$$\mathfrak{R} = \left( \frac{1 - \sqrt{101}}{1 + \sqrt{101}} \right)^2 = 0.67$$

Las dos terceras partes de los choques de los reactivos de este ejemplo no pueden conducir a los productos. Y ello se debe al comportamiento cuántico, independientemente de los factores que toman en cuenta los argumentos clásicos, como la energía de activación. De hecho esos  $\frac{2}{3}$  de choques ineficaces deben producirse incluso en ausencia de energía de activación. La probabilidad de reacción correspondiente al modelo de escalón será:

$$P_{\text{Escalón}} = 1 - \mathfrak{R} \quad (34)$$

En caso de englobar este efecto dentro del de la energía de activación, daría lugar a un valor aparente de ésta,  $\tilde{V}_a$  determinado por la fórmula (5). Tomando logaritmos y despejando:

$$\tilde{V}_a = -k_B T \ln(1 - \mathfrak{R}) \quad (35)$$

Para el ejemplo de la reacción con  $W = -125 \text{ kJ/mol}$  y  $300\text{ K}$  el resultado es  $\tilde{V}_a = 2.7 \text{ kJ/mol}$ . Las energías de activación experimentales toman valores muy dispares, pero en muchos casos –por ejemplo en la reacción que luego analizaremos con más detalle– son precisamente de este orden de magnitud.

### El comportamiento cuántico y el factor preexponencial

Aunque, como acabamos de ver, el comportamiento cuántico puede falsear los valores de las energías de activación, sus efectos sobre la velocidad de reacción también pueden expresarse en forma de factor preexponencial. De hecho, lo más adecuado es descomponer los efectos cuánticos en una contribución al factor preexponencial de la constante de velocidad de reacción y otra independiente a la energía de activación. Para evaluar estas dos contribuciones basta calcular la probabilidad de reacción a varias temperaturas y comprobar que se ajusta bien a una expresión del tipo:

$$P_{\text{escalón}} = 1 - \mathfrak{R} = P_0 \exp(-\tilde{V}_a / RT) \quad (36)$$

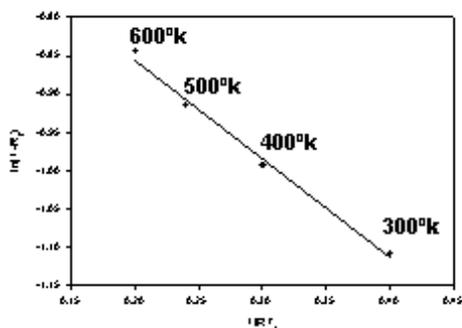
es decir:

$$\ln(1 - \mathfrak{R}_i) = \ln P_0 - \left( \frac{\tilde{V}_a}{R} \right) \frac{1}{T_i} \quad (37)$$

Por ejemplo, para la reacción con  $W = -125 \text{ kJ/mol}$ , podemos calcular los datos de la siguiente tabla:

$T_i$ (°K)	$E_c$ (KJ/mol)	$1 - \mathfrak{R}_i$	$1/RT_i$	$\ln(1 - \mathfrak{R}_i)$
300	1.25	0.33	0.401	-1.109
400	1.66	0.37	0.301	-0.994
500	2.08	0.40	0.241	-0.916
600	2.50	0.43	0.201	-0.844

que como puede verse en la figura, se ajustan bastante bien a una recta:



De manera que para  $W = -125$  kJ / mol, es:

$$P_{\text{escalón}} = 0.55 e^{-1.30RT}$$

Esto nos indica que, en el rango de temperaturas más habitual, el efecto cuántico del salto de potencial de reactivos a productos puede descomponerse en una contribución de 1.30 kJ/mol a la energía de activación y de 0.55 al factor preexponencial. Operando análogamente para otras energías de reacción obtenemos los datos de la tabla 1.

### Modelo mixto (clásico y cuántico)

En el modelo de escalón de potencial no se tiene en cuenta la energía de activación verdadera, que en la mayoría de los casos será el factor que más afecte a la velocidad de reacción. Sólo sirve para poner de manifiesto la importancia de los efectos cuánticos. Pero es posible sustituir el modelo de escalón por otro más realista, aunque todavía bastante sencillo.

**Tabla 1.** Contribuciones cuánticas a la energía de activación y factor preexponencial para diversas energías de reacción

$W$ (kJ / mol)	$V_a$ (kJ/mol)	$K_0$
0	0	1
- 50	-1.01	0.70
-100	-1.29	0.60
-150	-1.37	0.52
-200	-1.41	0.47
-250	-1.43	0.43
-300	-1.46	0.41

El coeficiente de reflexión mecanocuántico para el potencial de la figura 1 puede calcularse con facilidad (Zorrilla y Fernández, 1998), pero el análisis de los resultados resulta poco adecuado para los objetivos de este artículo, en el que queremos operar solamente con modelos simples. Por consiguiente, nos limitaremos a estudiar lo que ocurriría si los reactivos tuviesen un comportamiento:

- Clásico frente a la barrera de potencial (zonas 1 y 2 de la figura 1)
- Cuántico en el paso de la zona 2 a la zona 3 de la figura 1

Para que esta aproximación sea válida bastará que la barrera de la zona 2 sea lo suficientemente alta (o ancha) como para hacer despreciable el “efecto túnel”, y que el salto de potencial ( $V_2 - V_3$ ) sea lo suficientemente grande como para hacer importante su coeficiente de reflexión. Más adelante comprobaremos que se trata de unos requisitos que pueden cumplir muchas reacciones químicas.

Tenemos una barrera clásica de altura  $V_a$  y un escalón de potencial mecanocuántico de altura ( $V_a - W$ ). Cuando la reacción sea endotérmica ( $W > 0$ ) esta diferencia será pequeña y los efectos cuánticos también. En cambio, para reacciones exotérmicas ( $W < 0$ ) la diferencia puede ser grande –tanto mayor cuanto mayores sean  $V_a$  y  $|W|$ – de manera que los efectos cuánticos serán más importantes. Si se admite que remontar la barrera clásica y superar el escalón mecanocuántico subsiguiente sean sucesos independientes, la probabilidad de reacción será el producto de la probabilidad de pasar la barrera clásica:

$$P_{\text{Clásica}} = \frac{\int_{V_a}^{\infty} \exp(-E/k_B T) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-E/k_B T) dE} = \exp(-V_a/k_B T)$$

por la probabilidad de superar el escalón mecanocuántico. En función de la energía:

$$P_{\text{Escalón}} = 1 - \mathfrak{R} = 1 - \left| \frac{1 - \sqrt{1 + x(E)}}{1 + \sqrt{1 + x(E)}} \right|^2 \quad (38)$$

con:

$$x(E) = \frac{V_a - W}{E - V_a} \quad (39)$$

pues ahora la zona inicial del escalón no está en  $E = 0$  sino en  $E = V_a$ .

Para convertir la probabilidad  $P(E)$  en una función de la temperatura necesitamos integrarla tomando en cuenta la distribución  $N_T(E)$  de las moléculas entre las energías posibles:

$$P(T) = \frac{\int P(E) N_T(E) dE}{\int N_T(E) dE} \quad (40)$$

Asumiendo que las moléculas que superan la barrera

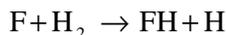
clásica no cambian su distribución en energías antes de llegar al escalón, la distribución  $N_T(E)$  será cero por debajo de  $E = V_a$ , y la de Boltzman a partir de  $E = V_a$ . Por consiguiente:

$$P_{\text{Escalón}}(T) = \frac{\int_{V_a}^{\infty} (1 - \mathfrak{R}) e^{-E/kT} dE}{\int_{V_a}^{\infty} e^{-E/kT} dE} \quad (41)$$

El denominador vale  $kT \exp(-V_a/kT)$ , y el numerador, que depende de la energía de activación  $V_a$  y del de la energía de reacción  $W$ , hay que evaluarlo por métodos numéricos. En la tabla 2 podemos ver los valores calculados para  $P(T)$  en una reacción con  $W = -125$  kJ/mol y para tres energías de activación (pequeña, mediana y grande). Obsérvese cómo para algunos casos el efecto del comportamiento cuántico es mayor que el de la barrera clásica, y que este efecto sólo es despreciable cuando  $V_a$  es muy grande.

### Análisis de un ejemplo concreto

Para concluir nuestro estudio consideraremos el caso de la reacción, bien conocida:



para la cual se ha deducido, del análisis de sus datos cinéticos y termoquímicos, que la energía de activación "clásica" vale 7.1 kJ/mol con una energía de reacción de -143.9 kcal/mol (Bender *et al.*, 1972).

El valor de la energía de activación clásica refleja el hecho de que la probabilidad de reacción en cada choque a temperatura  $T = 300$ K es:

$$P_{\text{Experimental}} = \exp\left(\frac{-7.1 \times 10^{-3}}{8.31T}\right) = 5.80 \times 10^{-2}$$

En la tabla 3 puede verse como la probabilidad de reacción "mixta" (clásica y cuántica) en una reacción con  $W = -143.9$  kcal/mol KJ/mol, a  $T = 300$ K, no vale  $5.80 \times 10^{-2}$  para una energía de activación de 7.1 kJ/mol, sino para una energía de activación  $V_a = 4.5$  kJ/mol

Este análisis sencillo nos permite poner de manifiesto que la verdadera energía de activación de esa reacción es considerablemente menor que la deducida de consideraciones exclusivamente clásicas (4.5 en lugar de 7.1).

**Tabla 2.** Probabilidades de reacción para  $W = -125$  kJ / mol y  $V_a = 1, 10$  y  $100$  kJ/mol

T	$V_a = 1$ kJ/mol			$V_a = 10$ kJ/mol			$V_a = 100$ kJ/mol		
	$P_{\text{Clas}}$	$P_{\text{Cuant}}$	$P_{\text{Total}}$	$P_{\text{Clas}}$	$P_{\text{Cuant}}$	$P_{\text{Total}}$	$P_{\text{Clas}}$	$P_{\text{Cuant}}$	$P_{\text{Total}}$
300	.670	.372	.249	.018	.363	.007	.000	.298	.000
400	.740	.412	.305	.050	.402	.020	.000	.333	.000
500	.786	.445	.349	.090	.434	.039	.000	.363	.000
600	.818	.472	.386	.135	.461	.062	.000	.387	.000
6000	.980	.808	.792	.818	.800	.654	.135	.734	.099

**Tabla 3.** Probabilidades de reacción para  $W = -143.9$  kJ/mol y  $T = 300$ K.

$V_a$ (kJ/mol)	$P_{\text{Clásica}}$	$P_{\text{Cuántica}}$	$P_{\text{Total}}$
7	$6.040 \times 10^{-2}$	0.3478	$2.102 \times 10^{-2}$
6	$9.019 \times 10^{-2}$	0.3487	$3.146 \times 10^{-2}$
5	$13.47 \times 10^{-2}$	0.3496	$4.709 \times 10^{-2}$
4.5	$16.46 \times 10^{-2}$	0.3500	$5.760 \times 10^{-2}$

Aún se puede mejorar la estimación de la energía de activación verdadera, sin complicar demasiado el procedimiento, separando las contribuciones a la energía de activación y al factor preexponencial. Para ello basta calcular  $P_{\text{Cuántica}}$  a varias temperaturas y ajustar los resultados a una expresión del tipo

$$P_{\text{Cuántica}} = k_0 \exp(-\tilde{V}_a / RT)$$

tal como hicimos en (36).

En la tabla 2 tenemos el resultado para una reacción con  $W = -150$  kJ/mol y para otra con  $W = -100$  kJ/mol. Interpolando los valores de  $k_0$  y  $\tilde{V}_a$  correspondiente a -144 kJ/mol obtenemos:

$$\tilde{V}_a = -1.36 \text{ kJ/mol} \quad \tilde{k}_0 = 0.53$$

lo que significa que la probabilidad de reacción será:

$$P_{\text{Reacción}} = P_{\text{Cuántica}} \cdot P_{\text{Clásica}} = (\tilde{k}_0 e^{-\tilde{V}_a/RT}) (e^{-V_a/RT}) = \tilde{k}_0 e^{-(V_a + \tilde{V}_a)/RT}$$

Comparando la energía de activación "experimental" 7.1 KJ/mol con el exponente ( $V_a + \tilde{V}_a$ ) y aplicando que para esta reacción  $\tilde{V}_a = -1.36$  kJ/mol, podemos deducir una energía de activación "verdadera" de  $V_a = 5.7$  kJ/mol. Pero además hay que multiplicar el término preexponencial (10) por un factor 0.53.

Obsérvese que la importancia de los efectos cuánticos introducidos por el procedimiento que presentamos aquí *está íntimamente ligada al valor de la energía de reacción, que es un factor que no influiría para nada en la teoría de colisiones clásicas.*

### Referencias

- Almeida, R., J. Mol. Struct (Theochem), **433**, 83 (1988).  
 Bender, C.F., O'Neill, S.V., Pearson, P.K., y Schaefer, H.F., Science, **176**, 1412 (1972).  
 Berry, R.S., Rice, S.A. y Ross J., Physical Chemistry, Wiley, New York, 1980. Trata los mismos temas que Levine a nivel más avanzado.  
 Eisberg, R. y Resnick, R., Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles, New York: Wiley, 1974, p. 200-215.  
 Levine, I.N., Fisicoquímica, McGraw Hill, México, 1996. Suministra un conocimiento muy claro de estos temas a nivel introductorio.  
 Logan, S.R., Educ. Chem., **23**, 148, 1986.  
 Schatz, G.C. y Koppermann A., J. Chem. Phys., **65**, 4668 (1976).  
 Zorrilla, D. y Fernández, M., Programa para el cálculo de coeficientes de transmisión de barreras de potencial. (Buscar el apartado de software en: [http://WWW2.uca.es/dept/quimica\\_fisica/](http://WWW2.uca.es/dept/quimica_fisica/))