

Cinética de sistemas gaseosos con formación de moléculas de H₂O en función de temperatura

Eliseo Amado González
Instituto de Biocombustibles, Energías Alternativas y Renovables
e-mail: eamado@unipamplona.edu.co
Grupo de Investigación en Energía y Transformación Química.

ABSTRACT

The Arrhenius equation as a temperature dependence is used to analysis the evolution of water formation gaseous systems. The constants of the Arrhenius A, B, and E_a are calculated. An initial matrix with atoms of hydrogen, carbon, oxygen and nitrogen is used. It is found that in the case of the reactions N₂H + OH y HNO+OH, the ln(k) is temperature independent.

KEYWORDS

Arrhenius equation, Chemical Reaction kinetics, Gaseous systems, Hydrogen compounds, OH radicals, Probability, Temperatura, Water , H₂+ OH

RESUMEN

La ecuación de Arrhenius en función de temperatura es utilizada en el análisis de la evolución de sistemas gaseosos que reaccionan para formar moléculas de agua. Se calculan los valores de A, B y E de la ecuación de Arrhenius. Una matriz inicial con los átomos de hidrógeno, oxígeno, carbón y nitrógeno es usada. Se encuentra que para las reacciones N₂H + OH y HNO+OH, el ln (k) es independiente de la temperatura.

PALABRAS CLAVE

Ecuación de Arrhenius, Sistemas gaseosos, Formación de agua, Temperatura, Cinética química de reacción, Compuestos de hidrógeno, Probabilidad, Radicales OH, H₂+ OH

INTRODUCCION

“La termodinámica es una ciencia rara. Es un sistema de lógica basado en tres postulados que nunca fueron probados

ni refutados. La termodinámica puede decirnos cómo hace la naturaleza para moldear fenómenos tan complejos como la contracción muscular a partir

de reacciones más simples. Albert Szent.- Gyorgyi.”

La teoría moderna de las reacciones unimoleculares se inicia como una simple explicación en la que se asume que la energía distribuida en una gran cantidad de grados internos de libertad puede ser convertida en la energía de activación. (J. Polissar, 1932).

Las reacciones en fase gaseosa describen las interacciones y conversiones entre las distintas especies de la fase gaseosa. Dentro de la teoría de colisiones de reacciones en fase gaseosa bimoleculares, los productos son formados solo si la colisión es suficientemente energética. Dado que la temperatura se relaciona directamente con la energía cinética promedio de las moléculas, sin importar su tamaño y suponiendo que cualquier colisión es totalmente elástica. Se considera que con un aumento de la energía cinética promedio, el número de colisiones debe aumentar al igual que la probabilidad de producir una reacción (P.W. Atkins, 2001).

La reacción $H_2 + O_2$ es el futuro de la energía ecológica donde el concepto de contaminación desaparece, para dar como residuo la molécula de agua. En el presente trabajo se realiza un evaluación de distintos sistemas de reacción unimolecular que permiten la formación de moléculas de agua.

MARCO TEORICO

Los flujos de iones no siempre están determinados por la frecuencia de

colisión “térmica”. En vez de esto, los flujos de iones están determinados por el transporte desde los plasmas hasta los bordes de la cubierta de plasma, para el cual se genera un campo eléctrico adyacente al gas plasma. Existen en la actualidad, muchos ejemplos donde en la formación de material, los iones interactúan con las superficies para alterar su morfología o facilitar las reacciones químicas heterogéneas. Si se da un mayor valor a la temperatura del electrón en la determinación del flujo de iones sobre una superficie evolutiva. Entonces se puede aplicar el criterio de Bohm el cual permite determinar la probabilidad para que una reacción ocurra más que la rata a la cual la reacción ocurre. (Lieberman y Lietenberg,1994)

Para cualquier análisis de la evolución de un sistema es necesario determinar la condición de frontera, si se considere al proceso evolutivo como un resultado del movimiento de la energía y su interacción sobre distintos materiales, a cualquier temperatura, un flujo con cero calor (adiabático), o a una condición de flujo de calor específico es especificada en las paredes del sistema. (M. Zemansky y R. Dittman, 1997) Los flujos de masa difusos y convectivos de especies en la fase gaseosa sobre la superficie son balanceados por la rata de producción o salida de las especies. Esta relación es:

$$\rho Y_k (V_{k,y} + v) = s_k W_k$$

La difusión térmica es la separación de dos especies de diferente tamaño en la presencia de un gradiente temperatura. De acuerdo con la teoría de colisiones, la rata de cambio en la concentración de la especie A es el

producto de la densidad de colisión y la probabilidad de que una colisión ocurra con suficiente energía. Es decir, la colisión de la sección a través como una función de la energía cinética de aproximación de dos especies que

colisionan. Al igualar la sección a través $\sigma(\epsilon)$ igual a cero si la energía cinética de aproximación esta por debajo de un valor umbral, ϵ_a . (Figura 1)

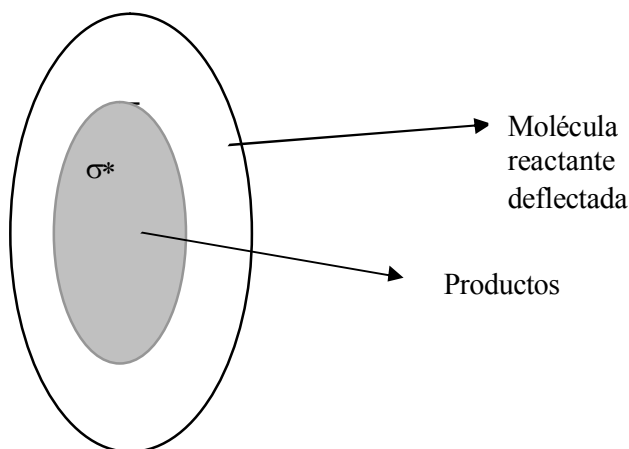


Figura 1. Muestra en forma esquemática la sección colisión a través que corresponde al área para que el cambio químico con la colisión.

que la dependencia exponencial de la temperatura domina sobre la raíz cuadrada de la dependencia. Luego, para una colisión con una velocidad relativa específica se tiene que:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma(\epsilon)v_{rel}N_A[A][B] \quad (2)$$

La energía cinética relativa, ϵ , y la velocidad relativa esta relacionadas por ϵ , así que

$$\epsilon = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2 \quad (3) \quad v_{rel} = \left(\frac{2\epsilon}{\mu}\right)^{1/2} \quad (4)$$

Al promediar la expresión (2) con relación a la distribución de energía de Boltzmann se obtiene:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left\{ \int_0^{\infty} \sigma(\epsilon)v_{rel}f(\epsilon)d\epsilon \right\} N_A[A][B]$$

De donde se obtiene la rata constante:

$$k_2 = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\epsilon)v_{rel}f(\epsilon)d\epsilon$$

Por encima de la sección a través de colisión de reactivo la energía varía como:

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) \sigma \quad (7)$$

Integrando la ecuación (6) y sustituyendo se obtiene:

$$k_2 = N_A \sigma c_{rel} e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

La ecuación (8) es la forma matemática de la ecuación de Arrhenius que muestra de la temperatura del factor pre-exponencial, $E_a \gg RT$.

METODOLOGIA

Las reacciones unimoleculares se pueden representar mediante la aproximación de Lindemann. En la forma de Arrhenius, los parámetros son dados de acuerdo con:

$$k = AT^B \exp(-E_a/R_cT) \quad (9)$$

Los cálculos se realizaron mediante el programa CHEMKIN 4.0 subroutine Gas-phase Chemical Rate Expressions.

Inicialmente, se introduce en la matriz las especies reactivas (Nitrógeno, Hidrógeno, Oxígeno y carbono) más el catalizador (M), se permite el cálculo hasta obtener la molécula requerida.

REQUERIMIENTO ESTERICO

El procedimiento para el cálculo de k es usando para los valores obtenidos para las colisiones no reactivas. La diferencia entre los valores experimentales y la teoría se calcula mediante el factor estérico, P, y expresando la sección de reactivo a través, σ como un múltiplo de las colisiones a través de sección, $\sigma^* = P\sigma$. De donde se obtiene:

$$k_2 = P\sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right) N_A e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Tabla 1, se presenta una lista de las posibles reacciones que se presentan en un sistema de reacción unimolecular de átomos de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Oxígeno. El total de reacciones que permiten la formación de la molécula de agua es de siete con energías de activación que varían entre -1190 cal/mol a 6500 cal/mol. En el caso de la reacción de rompimiento del radical ($2 \text{ OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$), aunque la energía de activación es negativa, la probabilidad de ocurrencia bajo condiciones estándar en menor que cero, además de producir oxígeno molecular de altísima reactividad, que inmediatamente rompería la molécula de H_2O . es decir, se trata de una reacción muy poco estable.

Las reacciones de formación de moléculas de agua obtenidos mediante el programa CHEMKIN son (4,5,8,11,15,18,21 y 23) para las cuales se calculo el factor de frecuencia (A), la constante b, que solo en la reacción 11 tiene un valor significativo y la energía de activación (E).

Desde la perspectiva de la energía de activación para que se forme la molécula de agua sin la presencia de un catalizador $\therefore 2 \text{ OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, $E_a = -1190$ cal/mol; $\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $E_a = 0.0$ cal/mol; $\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $E_a = 0.0$ cal/mol; $\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $E_a = 1876$ cal/mol; $\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$, $E_a = 2200$ cal/mol; $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$,

$E_a=6500\text{cal/mol}$; y con presencia de un catalizador: $\text{H} + \text{OH}^{-1} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$, $E_a=0.0\text{ cal/mol}$.

La probabilidad de reacción para la reacción de cuatro átomos $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ ha sido estudiada usando distintas aproximaciones de transición de estado por el grupo de D. Zhang. Donde se ha encontrado que dividiendo la superficie del operador de flujo en la región del estado de transición se reduce en forma importante el número de probabilidades.

En las reacciones isotópicas, Y. Zhang et.al. (1995) con cálculos de la probabilidad de reacción, sección a través, y constantes son comparadas en las reacciones $\text{D}_2 + \text{OH} \rightarrow$ y $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow$, encontraron que el grado de libertad en la orientación rotacional de D_2 tiene un efecto más fuerte que la molécula de OH , con la probabilidad de reacción más alta, lo cual es atribuido a l efecto estérico.

El análisis de la dependencia energética de estado para la probabilidad de reacción de estado muestran que aunque la probabilidad total de reacción es una función suavizada de la energía, el estado final de la probabilidad específica del estado final muestra estructuras oscilatorias como una función de la energía de colisión para el total de la reacción $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (J. Dai, W. Zhu y H.Zhang, 1996).

Desde la teoría el efecto de la temperatura sobre la rata de reacción es conocida como:

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{H}{R} \quad (11)$$

donde H es el calor de reacción, que puede interpretarse como la representación de la diferencia de energías entre las especies reactantes y las especies activadas, que en términos de E_a implica la estabilidad de la reacción. La variación de $\ln k$ versus $1/T$ muestra que para las reacciones $\text{HNO} + \text{OH}$ y $\text{N}_2\text{H} + \text{OH}$ no son afectadas con la variación de la temperatura, mientras que para las reacciones $\text{NH}_2 + \text{NO}$ y 2OH , el efecto es menor. La reacción $\text{H}_2 + \text{OH}$ presenta dependencia de la temperatura.

Al evaluar el efecto de rotación del reagente sobre la dinámica de reacción, D.Zhang and S.Lee. (1998, 1999) encontraron que la excitación rotacional del OH aumenta el total de la sección de reacción a través mientras que en el caso del H_2 se obtenía el resultado contrario. La excitación rotacional simultánea tenía un efecto no correlacionado. De lo cual se deducía que la rata térmica puede ser obtenida del efecto de excitación rotacional del H_2 . Estos resultados han sido corroborados por U. Mantle and F. Matzkies (2000).

Unidades: A (mol-cm-s-K), E (cal/mol)

Tabla 1. Cálculo de las constantes para la ecuación de Arrhenius para las posibles reacciones en un sistema en fase gaseosa

REACCIONES CONSIDERADAS		
A		E _a
β		
	1. NH ₃ +M=NH ₂ +H+M	9.20E
+15		0.0
.0		84800
	2. NH ₃ +H= NH ₂ + H ₂	2.46E
+13		0.0
.0		17071
	3. NH ₃ +O= NH ₂ + OH ⁻¹	1.50E
+12		0.0
0		6040.
	4. NH ₂ + OH=NH+H ₂ O	1.25E
+13		0.0
0		2200.
	5. NH ₃ + OH= NH ₂ +H ₂ O	3.25E
+12		0.0
0		2120.
	6. H+HNO=NH+ OH ⁻¹	2.00E
+11		0.5
0		1300.
	7. HNO+M=H+NO+M	3.00E
+16		0.0
.0		48680

8. HNO+ OH=NO+ H ₂ O	3.60E
+13	0.0
	0.0
9. NH ₂ +HNO= NH ₃ +NO	5.00E
+13	0.0
	1000.
0	
10. NH ₂ +NO=NNH+OH	4.68E
+19	-2.5
	1876.
0	
11. NH ₂ +NO=N ₂ + H ₂ O	7.02E
+19	-2.5
	1876.
0	
12. NH+O ₂ =HNO+O	1.12E
+12	0.0
	3250.
0	
13. N ₂ H +M= N ₂ +H+M	2.00E
+14	0.0
	20000
.0	
14. N ₂ H+NO= N ₂ +HNO	5.00E
+13	0.0
	0.0
15. NH ₂ + OH= N ₂ + H ₂ O	3.00E
+13	0.0
	0.0
16. NH ₂ + NH ₂ = NH ₃ +NH	6.30E
+12	0.0
	10000
.0	
17. CO+OH=CO ₂ +H	1.51E

Bistua	Vol.2	Nº2	Universidad de Pamplona	ISSN 0120-4211
+07				1.3 -
758.0				
		18.	$H_2 + OH = H_2O + H$	
				5.20E
+13				0.0
				6500.
0				
		19.	$H + O_2 = OH^{-1} + O$	
				7.19E
+16				-0.9
				16523
.0				
		20.	$O + H_2 = OH^{-1} + H$	
				1.80E
+10				1.0
				8826.
0				
		21.	$2 OH = O + H_2O$	
				1.70E
+06				2.0 -
1190.0				
		22.	$H_2 + M = H + H + M$	
				2.23E
+12				0.5
				92600
.0				
		23.	$H^+ + OH + M = H_2O + M$	
				7.50E
+23				-2.6
				0.0

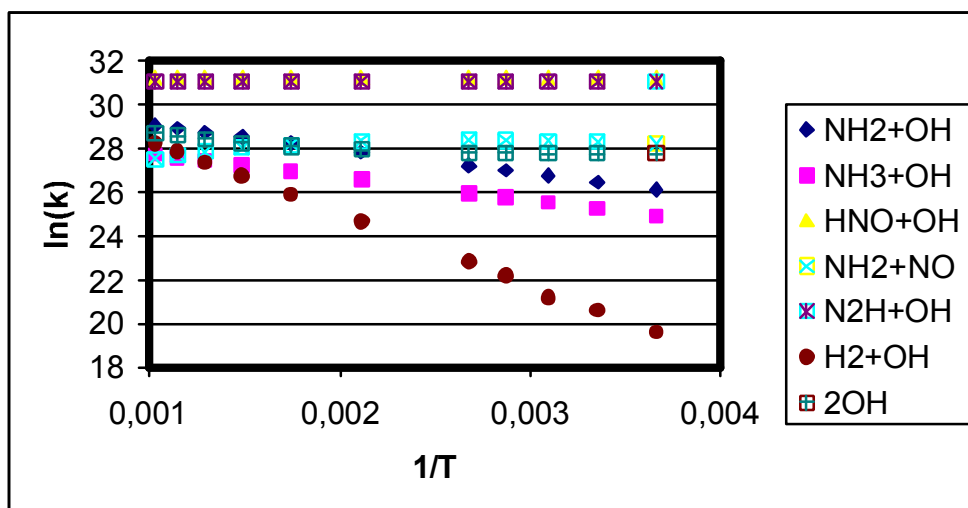


Figura 2. Variación de la constante de Arrhenius en función de $1/T$ para las reacciones que permiten la formación de la molécula de agua.

La investigación futura se debe enfocar en los resultados obtenidos en la reacción catalizada , H^+

$OH+M=H_2O+M$, con una $E_a = 0.0$ ca1/mol que permita una evaluación de distintos tipos de catalizadores.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. P.H. Atkins. Physical Chemistry. Oxford University Press. Oxford. (2002)
2. J. Dai, W. Zhu, John Z., H. Zhang. Energy Dependence of State-to-State Reaction Probabilities for $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$ in Six Dimensions. J. Phys. Chem. 100, 13901-13903 (1996).
3. R. J. Kee, F. Rupley, J. Miller, M. Coltrin, F. Grcar, H. Moffat, A. Lutz, G. Dixon, M. Smooke, J. Waenatz, G. Evans, R. Larson, L. Petzold, W. Reynolds, M. Caracotsios, W. Stewart, P. Glarborg, C. Wang, O. Adigun, W. Houf, C. Chou, F. Miller, P. Ho, and D. Young. CHEMKIN Release 4.0. Reaction Design, Inc., San Diego CA. (2004).
4. M.A. Lieberman and A. J. Lichtenberg. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. John Wiley and Sons. New York . 1994.
5. U. Mantle and F. Matzkies. Rotational effects in the $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$ reaction rate: Full-dimensional close-coupling results. J. Chem. Phys. 13(14):5725- (2000).
6. M. Polissar. The relation between the two constants of the Arrhenius equation. J. Am. Chem. Soc., 54(8):3105-3111. (1932).
7. M. Zemansky y R. Dittman. Heat and Thermodynamics. (7 ed) McGraw-Hill Inc. Singapore. (1997).
8. D. Zhang and J. Light. The cumulative reaction probability for the $H_2 + OH$ reaction.

9. J.Chem.Phys. 106(2):551-563. (1997).
- 10.D.Zhang and S.Lee. Effects of reagent rotation on the dynamics of the H_2+OH reaction. A full dimension quantum study. J.Chem.Phys.109(1)2708- 2716 (1998).
- 11.D.Zhang and S.Lee. Fully converged integral cross sections of diatom reactions and the accuracy of the centrifugal sudden approximation in the H_2+OH reaction. J.Chem.Phys.110(9):4435 (1999).
- 12.Y. Zhang, D.Zhang, W. Li, Q. Zhang, D.Wang, D. Zhang, H. Zhang. Quantum Dynamics Study for $D_2 + OH$ Reaction. J. Phys. Chem. 99, 16824-16828 (1995).