

PRACTICO 7
Estudio del efecto túnel sobre la constante de velocidad de una reacción química.

Objetivo: Determinación de coeficientes de transmisión para la evaluación de la constante de velocidad de una reacción química empleando distintas aproximaciones (ZCT, SCT y LCG3).

Cuando en una reacción química con barrera angosta la transformación involucra la transferencia de una partícula liviana, existe una probabilidad no nula de que el sistema molecular se transforme en productos sin pasar por la configuración del punto de ensilladura de primer orden que representa al estado de transición. En este práctico estudiaremos una reacción química degenerada ($H_2 + H' \rightarrow HH' + H$) en la que se detecta efecto túnel, utilizando tres tipos de tratamiento diferente, que son capaces de describir situaciones en las que el acoplamiento entre los modos transversales y la coordenada de reacción tiene distinta importancia (situaciones que corresponden a superficies con distinto grado de curvatura). Para ello se procederá a estudiar el comportamiento de la constante de velocidad en función de la temperatura, incluyendo en el cálculo el factor de trasmisión correspondiente con las aproximaciones correspondientes a curvatura nula (ZCT), pequeña curvatura (SCT) y gran curvatura (LCG3). Note que en cada caso se requiere distinto tipo y cantidad de información de la superficie de energía potencial.

1. Cálculo de la constantes de velocidad en función de la temperatura con las aproximaciones ZCT y SCT.

Proceda a abrir el archivo *h3tr1.dat*, previamente empleado en el Práctico N° 4. Como podrá observar el archivo contiene la información necesaria para estudiar la reacción de sustitución $H_2 + H' \rightarrow HH' + H$, que involucra la transferencia de un átomo de hidrógeno a lo largo de la coordenada de reacción.

Recuerde que en dicho cálculo se emplea una superficie analítica y el integrador de Page-McIver para generar los puntos a lo largo del camino de reacción, empleando un paso adecuado para asegurarse que el camino generado mediante métodos numéricos haya convergido. En virtud del hecho que el enlace H-H es débil, es de esperar que al vibrar se de para el mismo un apartamiento significativo del comportamiento armónico, tanto en reactivos como en productos, y en los estados de transición generalizados. Esto lleva a plantear un tratamiento de tipo anarmónico que en este caso concreto es abordado empleando las aproximaciones *Morsella* y *QQSemi*.

En la sección destinada a definir los aspectos relativos al efecto túnel (*TUNNEL), note la presencia de los comandos switch ZCT y SCT. Por su parte, en la sección en que se definen las características del cálculo de las constantes de velocidad (*RATE), proceda a ingresar los siguientes valores de temperatura a los cuales caracterizar las k_{vel} : 98, 100, 150, 200, 300, 600, 800 K.

A continuación corra el cálculo correspondiente empleando el ejecutable *./h3tr1.jc &*.

2. Cálculo de la constantes de velocidad en función de la temperatura con la aproximación LCG3.

De forma análoga, corra el cálculo correspondiente al archivo de entrada *h3tr2.dat* (como paso previo, recuerde modificar el rango de temperaturas en que va a realizar el cálculo). Note que a diferencia del cálculo anterior, en este caso se utiliza un tratamiento armónico para determinar

frecuencia y energía de los modos vibracionales. Esto se debe a que el tratamiento LCG3 del efecto túnel requiere de un esfuerzo computacional mayor (la evaluación de los caminos rectos representa el cálculo de un número muy elevado de estructuras), por lo que se vuelve aconsejable no emplear tantos recursos en la evaluación de las funciones de partición de cada una de las estructuras consideradas.

3. Comparación de los resultados obtenidos con las distintas aproximación.

Una vez finalizados los cálculos proceda a abrir los archivos *h3tr1.fu15* y *h3tr2.fu15* y realice la corrección del formato de los datos necesaria para poder graficarlos en Excel.

Con los valores obtenidos proceda a graficar $\ln k$ (logaritmo de la constante de velocidad) vs. $1/T$ (en grados Kelvin) y discuta con el docente los resultados.