

PRACTICO 9

Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de una reacción química.

**Objetivos :** Estudio del efecto de la temperatura sobre la  $k_v$  de una reacción química y cálculo de la energía de activación.

Existen varias reacciones que aumentan su velocidad conforme aumenta la temperatura. Estas reacciones se dice que siguen un comportamiento *tipo Arrhenius*, a partir del cual se puede calcular la energía de activación. Una de las razones por la que es útil saber el valor de la energía de activación de una reacción química, es que cuanto mayor es  $E_a$ , mayor es la dependencia de la temperatura con la constante de velocidad.

1. Cálculo de la constantes de velocidad para las distintas temperaturas

Proceda a abrir el archivo *ch5j1tr1.dat*. Como podrá observar el archivo contiene la información necesaria para estudiar la reacción  $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ . Para dicho cálculo se emplea una superficie de energía potencial J1 y el algoritmo Page-Mclver para calcular los puntos a lo largo de la coordenada de reacción. Los modos normales son tratados utilizando una aproximación armónica. Las constantes de velocidad se calculan usando CVT y ICVT.

En la sección destinada a definir los aspectos relativos al efecto túnel (\*TUNNEL), note la presencia de los comandos switch ZCT y SCT, SCTOPT y LCTOT.

El comando de listado SCTOPT es utilizado para especificar el método a utilizar para calcular la masa reducida efectiva en cálculos de pequeña curvatura (SCT). Por defecto se encuentra la opción SPLINE. El método alternativo que se utiliza en este ejemplo se asigna con la keyword LAGRANGE.

El comando de listado LCTOT se utiliza para asignar distintas opciones que se pueden considerar a la hora de realizar un cálculo de gran curvatura.

Note además que existe otro comando switch NOALLEXCIT. El mismo especifica que los cálculos de gran curvatura (LCT) solo se aplicaran a las especies estables de la reacción.

A continuación se muestran las opciones existentes en el Polyrate para correr un cálculo de gran curvatura.

LCTOPT

LCTOPT is a list keyword that is used to set options for the large-curvature tunneling calculations. If this keyword is used, then it is assumed that large-curvature tunneling calculations are desired and LCT is automatically switched on. The valid options are defined below.

| Option               | Description   | Default |
|----------------------|---|---------|
| <i>interpolate</i> n | order of interpolation used for the LCG3 theta integrals, the excited state potential, the vibrational period, and the sine of the angle between the MEP and the tunneling path   | 4       |
| <i>ngamp</i>         | number of points for Gauss-Legendre quadrature and trapezoidal rule in computing the total tunneling amplitude along the incoming trajectory in the LCG3 method.  | 120     |
| <i>ngtheta</i>       | number of points for Gauss-Legendre quadrature in computing the theta integral over the straight-line tunneling path in the LCG3 method.  | 120     |
| <i>prfreq</i>        | print information about the frequency of the mode $p(s)$ , the classical energy $V_{MEP}(s)$ , and the vibrationally adiabatic potential energy as a function of $s$ and $n_p(V_a(n_p, s))$ , and all the uniformized probabilities at each $n_p$ . | off     |
| <i>prprob</i>        | print all uniformized probabilities at each $n_p$   | off     |
| <i>Example:</i>      |   |         |
| LCTOPT               |   |         |
| ngamp                | 150   |         |
| ngtheta              | 150   |         |
| END                  |   |         |

Por su parte, en la sección en que se definen las características del cálculo de las constantes de velocidad (\*RATE), observe que las mismas serán calculadas a 10 temperaturas. En esta sección además aparece una nueva Keyword EACT, la cual se utiliza cuando se desea calcular energías de activación.

### EACT

EACT is a list keyword used to specify the pairs of temperatures (in Kelvin) for which to compute Arrhenius activation energies (maximum of 10 pairs) from the calculated rate constants. Each line should first give the lower temperature and then the upper temperature for the pair. The default is not to compute any activation energies. (Note: the rate constant must be computed at all temperatures in this list; see the TEMP keyword.)

*Example:*

```
EACT
  298.  400.
  400.  600.
END
```

Una vez finalizado el cálculo proceda a abrir el archivo *ch5j1tr1.fu15*, en el cual como recordará se encuentra un resumen de las constantes de velocidad de la reacción calculadas con distintos métodos y dentro del rango de temperaturas especificado en el *.dat*. Realice la corrección del formato de los datos y gráfíquelos en Excel. Con los valores obtenidos proceda a graficar  $k$  vs. temperatura (en Kelvin) y una vez analizados los resultados (fijarse el comportamiento exponencial con respecto a la temperatura) proceda entonces a graficar  $\ln k$  vs.  $1/T$ . A partir del gráfico  $\ln k$  vs  $1/T$  procesa a calcular la  $E_a$  para la reacción considerando las distintas aproximaciones.

Una vez obtenidos estos resultados, proceda a compararlos con los obtenidos en el cálculo, los cuales se encuentran al final del archivo *ch5j1tr1.fu6*. Tenga en cuenta que las  $E_a$  que usted calcula a partir de la información que se encuentra en el archivo *fu15* corresponden a la reacción directa.