

# Determinación de la energía de activación para la reacción de $H+H_2$ mediante el cálculo de superficie de energía potencial

F. Galindo Hernández y F. Méndez Ruiz.\*

*Departamento de Química, División de Ciencia Básicas e Ingeniería,  
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa,  
Apartado Postal 55-534, México D.F. 0934, México.*

*\*e-mail: fm@xanum.uam.mx*

Recibido el 17 de mayo de 2002; aceptado el 14 de octubre de 2002

Se estudia la trayectoria de reacción del sistema  $H + H_2$ ; éste consta de pares de átomos de hidrógeno interactuantes. Las energías de cada par de átomos ( $H_2$ ) del sistema triatómico ( $H_3$ ) las calculamos a partir de las ecuaciones de Heitler, London y Sato. Generamos un método de cálculo que nos permitió obtener una malla de valores de energía potencial en función de las distancias interatómicas, y con la ayuda de un programa de computación obtuvimos la superficie de energía potencial, la cual nos permitió conocer la trayectoria de reacción en términos energéticos desde reactivos hasta productos. Encontramos que el valor de la energía de activación es cercano al valor obtenido experimentalmente y a los obtenidos por cálculos cuánticos *ab-initio*.

*Descriptores:* Átomos de hidrógeno; energía potencial; sistema diatómico; sistema triatómico; trayectoria de reacción.

The study of the reaction path of the  $H + H_2$  system was considered, the system consist of pairs of interacting hydrogen atoms. The energies of each pair of atoms ( $H_2$ ) and the triatomic system ( $H_3$ ) were calculated by means of the Heitler, London and Sato equations. We developed a calculation method that allowed us to obtain a mesh of potential energy values based on the interatomic distances, and with the aid of computer software we obtained a potential energy surface. This procedure provided the reaction path in energetic terms from the reagents to products. We found that the value of the activation energy is close to the experimental value and to those values obtained by quantum *ab-initio* calculations.

*Keywords:* Hydrogen atoms; potential energy; diatomic system; triatomic system; reaction path.

PACS: 01.40.-d; 01.40.Fk

## 1. Introducción

Uno de los problemas más interesantes en la química es el estudio de las velocidades de reacción. Los experimentos cinéticos permiten estudiar los mecanismos de reacción de los procesos químicos a nivel macroscópico, mientras que los métodos teóricos de dinámica molecular ayudan a analizar los procesos químicos elementales a nivel microscópico [1,2].

Una reacción química se puede considerar como un proceso mediante el cual las interacciones entre reactivos determinan la formación de productos, por ejemplo la reacción de  $H + H_2$  involucra interacciones de tres cuerpos. La naturaleza de estas interacciones se ve reflejada de manera directa en la superficie de energía potencial del sistema, de tal forma que los cambios energéticos y geométricos que los reactivos experimentan en las colisiones se pueden representar en la superficie de energía potencial [1,3].

El análisis del modelo de dos cuerpos interactuantes ha abierto la posibilidad de estudiar sistemas de muchos cuerpos. Por ejemplo la reacción  $H + H_2$ , ha permitido por cerca de setenta años probar las nuevas teorías y métodos de cómputo que se utilizan para el estudio de la interacción de tres cuerpos en los sistemas químicos. La superficie de energía potencial de esta reacción fue estudiada con todo detalle por métodos cuánticos de alto nivel [4-6] con la idea de analizar las contribuciones no clásicas a la energía del sistema  $H + H_2$ .

La reacción  $H + H_2$  tiene gran importancia práctica debido a la observación de que el paso que controla la velocidad en algunas reacciones de combustión de hidrocarburos corresponde a la abstracción de un átomo de hidrógeno [7,8]. La superficie de energía potencial de algunos de los pasos involucrados en la reacción de abstracción de hidrógeno fue estudiada a nivel *ab-initio* [9,10].

El objetivo de este trabajo es ilustrar, a partir de la construcción de un algoritmo, el cálculo de la superficie de energía potencial para el sistema triatómico  $H + H_2$  colineal. Para un sistema colineal se puede simular la trayectoria de reacción del sistema de tres cuerpos a partir del análisis del modelo de dos cuerpos interactuantes. Este método sencillo y didáctico representa para el investigador y el estudiante una alternativa adecuada a los métodos tradicionales para encontrar trayectorias de reacción en sistemas simples [11,12].

Este trabajo es producto de uno de los temas del curso de Cinética y Dinámica Química que se imparte en el posgrado en química de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, se presentó en el marco de las actividades científicas del XXXVI Congreso Mexicano de Química 2001, con la finalidad de mostrar la utilidad en la docencia e investigación para el cálculo de superficies de energía potencial y de la energía de activación de un sistema colineal de tres átomos interactuantes, sin necesidad de calcular la estructura electrónica de los reactivos y del estado de transición.

### 2. Antecedentes

Una de las relaciones más importantes en cinética química, que proporciona información acerca de los mecanismos de una reacción y que relaciona la constante de velocidad con la temperatura, es la ecuación de Arrhenius [2],  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , donde k= constante cinética, A= factor de frecuencia, E<sub>a</sub> = energía de activación, R= constante universal de los gases y T= temperatura.

La ecuación es de mucha utilidad para el estudio de reacciones elementales; desviaciones de ella sugieren que la reacción no es simple. Arrhenius señaló que durante el curso de una reacción las moléculas de reactivos se activan por colisiones mutuas y que existe un equilibrio entre las moléculas en el estado basal y las activadas. La energía de activación representa la energía promedio que las moléculas deben adquirir para poder participar en la reacción; cuando los reactivos han adquirido esta energía, y se hallan en condiciones de reaccionar para formar los productos, se dice que se encuentran en forma de complejos activados [13,14]: los llamados estados de transición de la teoría convencional del estado de transición [14 ]. El proceso se puede estudiar si se considera el curso de una reacción elemental en términos de las variaciones de energía potencial que tienen lugar en función de la distancia interatómica.

### 3. Ecuación de Heitler-London

El problema para describir la trayectoria de reacción entre dos átomos de hidrógeno, para formar la molécula correspondiente, fue abordado por primera vez por Heitler y London [15]. El importante resultado obtenido a partir de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger [16] aplicada a la molécula de hidrógeno, sugirió que la energía del sistema se puede representar de una manera muy aproximada como la suma o diferencia de dos integrales que tienen dimensiones de energía. La energía E<sub>HL</sub> para una molécula diatómica A-B puede expresarse por

$$E_{AB} = \frac{[Q_{AB} \pm J_{AB}]}{[1 \pm S_{AB}^2]} = E_{HL}, \tag{1}$$

donde Q<sub>AB</sub> y J<sub>AB</sub> son términos energéticos. La integral Q<sub>AB</sub> se denomina energía coulombiana y equivale aproximadamente a la energía que, según la mecánica clásica, procede de la interacción electrostática entre partículas cargadas. La energía J<sub>AB</sub> se denomina energía de intercambio; no tiene contraparte en la teoría clásica, pero surge en mecánica cuántica como resultado de la indistinguibilidad de los electrones. S<sub>AB</sub> es la integral de traslape. La integral coulombiana entre dos átomos A y B se expresa por [2]

$$Q_{AB} = 0.5[E_{Morse}(r) + E_{Anti-Morse}(r)] \tag{2}$$

y la integral de intercambio entre dos átomos A y B está dada por [2]

$$J_{AB} = 0,5[E_{Anti-Morse}(r) - E_{Morse}(r)]. \tag{3}$$

Las funciones E<sub>Morse</sub> (EM) y E<sub>Anti-Morse</sub> (EAM) se obtienen, respectivamente, por [2]

$$E_{M(AB)}(r) = D[e^{-2\beta(r-ro)} - 2e^{-\beta(r-ro)}] \tag{4}$$

y

$$E_{AM(AB)}(r) = 0.5D[e^{-2\beta(r-ro)} + 2e^{-\beta(r-ro)}], \tag{5}$$

donde

r = distancia internuclear,

r<sub>o</sub> = distancia internuclear de equilibrio,

D = energía clásica de disociación,

β = constante de interacción A-B.

Los valores empleados para la molécula de hidrógeno, se muestran en la Tabla I.

TABLA I. Constantes para la molécula H<sub>2</sub>

Molécula	D (kJ/mol)	r <sub>o</sub> (Å)	β (Å <sup>-1</sup> )
H-H	458.39	0.741	1.954

En la Fig. 1 se presentan las curvas de energía potencial para la molécula diatómica H-H, las curvas **a** y **b** corresponden a las funciones E<sub>M(AB)</sub>(r) y E<sub>AM(AB)</sub>(r), respectivamente.

La energía E<sub>AB</sub> de la Ec. (1) depende de la distancia de acercamiento de los átomos A y B. El mínimo de energía que corresponde al estado más estable se obtiene cuando se toma el signo positivo en la Ec. (1), debido a que Q<sub>AB</sub> y J<sub>AB</sub> tienen valores negativos: E<sub>AB</sub> = [Q<sub>AB</sub> + J<sub>AB</sub>]/[1 + S<sub>AB</sub><sup>2</sup>]. La función [Q<sub>AB</sub> - J<sub>AB</sub>]/[1 - S<sub>AB</sub><sup>2</sup>] corresponde al estado repulsivo de alta energía entre los átomos AB y bajo estas condiciones la molécula AB no es estable.

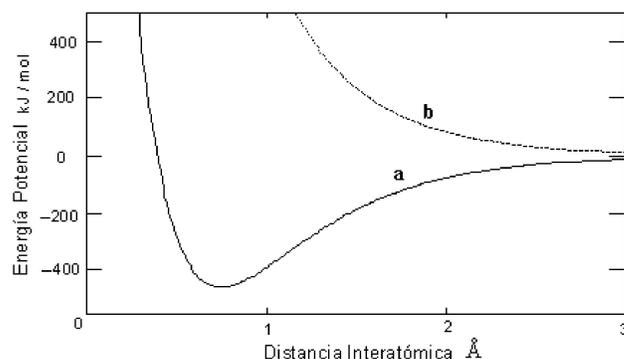


FIGURA 1. Curvas de energía potencial para la molécula diatómica H-H; la curva inferior (a) y superior (b) corresponden al estado basal y excitado, respectivamente.

#### 4. Ecuación de London–Eyring–Polangy

En general para una reacción del tipo  $A + B-C \rightarrow A-B + C$  la superficie de energía potencial del sistema triatómico se hace más compleja comparada con los sistemas diatómicos, en lugar de una curva simple (ver Fig. 1) tendremos una superficie.

A partir de información experimental y la teoría de enlace de valencia London, Eyring y Polanyi formularon una teoría en la cual la estructura electrónica de una molécula poliatómica se puede expresar en términos de las estructuras electrónicas de los posibles fragmentos diatómicos que la componen.

El aspecto fundamental de la teoría consiste en representar el estado basal de la molécula poliatómica ( $\Psi$ ) en términos de un conjunto de estructuras canónicas de enlace de valencia ( $\psi_n$ )  $\Psi = \sum a_n \psi_n$ .

El elemento de la matriz de energía ( $H_{nm}$ ) se divide en contribuciones independientes por fragmentos diatómicos y monoatómicos.

$$H_{nm} = \sum_p \sum_{a>p} H_{nm}^{pa} - (N-L) \sum_p H_{nm}^p, \quad (6)$$

donde  $H_{nm}^{pa}$  y  $H_{nm}^p$  son los elementos que se conocen como las matrices de energía de valencia diatómicos ( $\langle H^{pa} \rangle$ ) y atómicos ( $\langle H^p \rangle$ ), respectivamente, los cuales se evalúan en términos de integrales coulombianas ( $Q$ ) y de intercambio ( $J$ ). Por ejemplo, para una molécula triatómica ABC, la energía se puede descomponer en las energías diatómicas A–B, B–C y A–C (Fig. 2).

La expresión de la energía para el sistema triatómico ( $\mathcal{E}_{\text{London-Eyring-Polanyi}}$ ) en términos de las energías de moléculas diatómicas [17,18] se expresa por

$$\mathcal{E}_{\text{LEP}} = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} - \{0.5[(J_{AB} - J_{BC})^2 + (J_{BC} - J_{AC})^2 + (J_{AC} - J_{AB})^2]\}^{0.5}, \quad (7)$$

donde  $Q_{AB}$ ,  $Q_{BC}$  y  $Q_{AC}$  son las energías coulombianas y  $J_{AB}$ ,  $J_{BC}$  y  $J_{AC}$  son las energías de intercambio, de las moléculas diatómicas de Heitler-London [Ec. (1)].

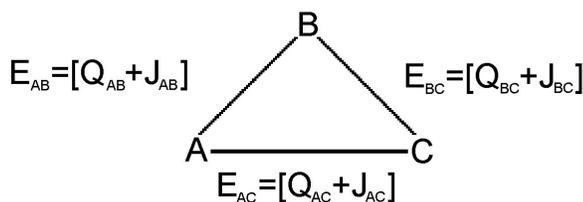


FIGURA 2. Tres pares de sistemas diatómicos.

#### 5. Ecuación de London–Eyring–Polanyi–Sato (LEPS)

Debido a que en los cálculos originales de Eyring y Polanyi, las cantidades  $Q$  y  $J$  de la ecuación de London se obtiene

empíricamente, (se considera el cociente  $Q / (Q + J)$  constante para distancias interatómicas nucleares  $> 0,8 \text{ \AA}$ ) Sato [19] introdujo modificaciones a la Ec. (7), incorporando el estado repulsivo de alta energía entre los átomos (ver curva **b** de la Fig. 1), de tal manera que las contribuciones de las energías coulombianas y de intercambio pueden evaluarse a diferentes separaciones internucleares:

$$\mathcal{E}_{\text{LEPS}} = [1 + S^2]^{-1} \{ Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} - [0.5[(J_{AB} - J_{BC})^2 + (J_{BC} - J_{AC})^2 + (J_{AC} - J_{AB})^2]]^{0.5} \}, \quad (8)$$

donde  $Q_{ij}$  y  $J_{ij}$  están dados por las Ecs. (9) y (10):

$$Q_{ij} = 0,25D \{ [(3 + K)e^{-2\beta(r_{ij}-r_0)}] - [(2 + 6K)e^{-\beta(r_{ij}-r_0)}] \}, \quad (9)$$

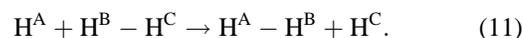
donde  $K = S^2$ ;

$$J_{ij} = 0,25D \{ [(1 + 3K)e^{-2\beta(r_{ij}-r_0)}] - [(6 + 2K)e^{-\beta(r_{ij}-r_0)}] \}. \quad (10)$$

Sato utilizó diferentes valores de  $S$  en los cálculos para diversos sistemas.

#### 6. Cálculo de la energía potencial para un sistema triatómico

Para el caso del sistema triatómico  $H + H_2$  la velocidad de reacción puede estudiarse experimentalmente marcando uno o más de los átomos involucrados en la reacción; por ejemplo, puede reaccionar un átomo de deuterio ( $D$ ) con una molécula de hidrógeno ( $H_2$ ), en cuyo caso el producto sería  $DH + H$ . Por otra parte, se puede hacer reaccionar hidrógeno atómico con para-hidrógeno puro, encontrándose en la mezcla de equilibrio las formas orto y para. En ambos casos la reacción puede representarse de la siguiente manera:



El primer estudio de reacciones químicas desde el punto de vista de la estructura molecular fue realizado en 1928 por London [17], quien sugirió que las propiedades del complejo activado pueden calcularse utilizando los métodos cuánticos aplicados al cálculo de energías de moléculas estables. Puede imaginarse una serie de etapas en las que  $H^A$  se va acercando cada vez más a la molécula  $H^B - H^C$ . Se considera que el átomo  $H^A$  y la molécula  $H^B - H^C$  poseen suficiente energía para formar el complejo activado. Durante el acercamiento del átomo  $H^B$  a la molécula  $H^B - H^C$  habrá una interacción electrónica entre ellos; en el proceso la energía potencial del sistema aumentará gradualmente y después disminuirá. Como este sistema en particular es simétrico, es de esperarse que la energía máxima corresponderá a un complejo simétrico en el que la distancia entre  $H^A$  y  $H^B$  sea igual a

la distancia entre H<sup>B</sup> y H<sup>C</sup>. Después de formado el complejo disminuirá gradualmente la energía a medida que el sistema se aproxima al estado correspondiente a la molécula H<sup>A</sup> – H<sup>B</sup> y al átomo separado H<sup>C</sup>.

En este trabajo utilizaremos la ecuación de Heitler y London [15] para un sistema diatómico y la aplicaremos conjuntamente con las ecuaciones de London [17], Eyring-Polanyi [18] y Sato [19] para un sistema triatómico H+H<sub>2</sub>. La trayectoria de reacción quedará descrita por una superficie tridimensional Energía vs (r<sub>AB</sub>, r<sub>BC</sub>) que nos mostrará de forma gráfica la trayectoria de reacción desde reactivos hasta productos, pasando por el estado de transición e indicándonos el comportamiento energético a través de la coordenada de reacción.

Dentro de la superficie de energía potencial para la reacción H + H<sub>2</sub> es importante reconocer lo siguiente: reactivos (H + H<sub>2</sub>), productos (H<sub>2</sub> + H), estado de transición (H – H – H), trayectoria de mínima energía y coordenada de reacción (Fig. 3).

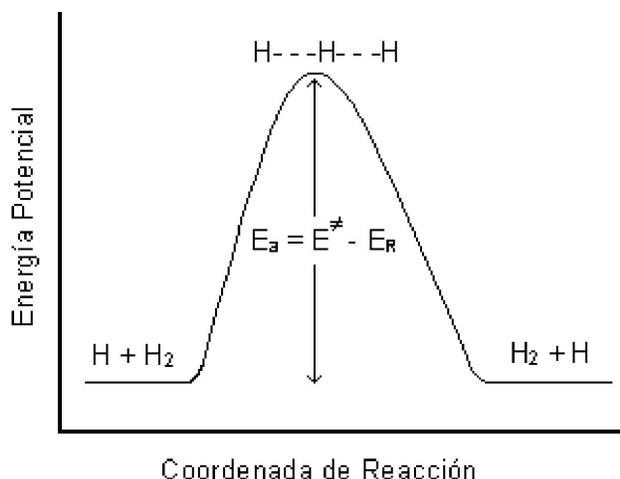


FIGURA 3. Representación de la energía potencial de un sistema químico.

La energía de reactivos y productos se puede obtener a partir de la Ec. (4).

El complejo más estable formado por la interacción entre un átomo de hidrógeno y una molécula de hidrógeno es lineal [2,12] como se observa en la Fig. 4.

La distancia entre H<sup>A</sup> y H<sup>B</sup> se denomina r<sub>AB</sub>, y la distancia entre H<sup>B</sup> y H<sup>C</sup>, r<sub>BC</sub>. Como el complejo es lineal, la distancia entre H<sup>A</sup> y H<sup>C</sup> es r<sub>AB</sub> + r<sub>BC</sub> = r<sub>AC</sub>. La energía del sistema se representa claramente en un diagrama tridimensional en el que se grafica la energía  $\mathcal{E}_{LEPS}$  vs (r<sub>AB</sub>, r<sub>BC</sub>).

El sistema triatómico se considera a partir de sistemas diatómicos, como se observa en la Fig. 5.

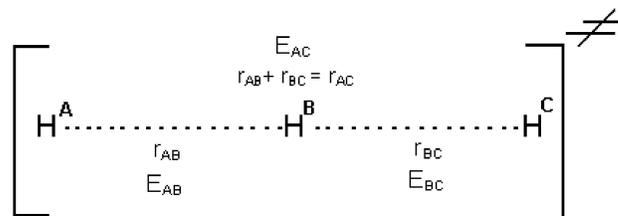


FIGURA 4. Complejo triatómico.

De acuerdo a la ecuación de Heitler y London [Ec. (1)], las energías de interacción para las moléculas diatómicas H<sup>A</sup>-H<sup>B</sup>, H<sup>B</sup>-H<sup>C</sup> y H<sup>A</sup>-H<sup>C</sup> se expresa como

$$E_{ij} = \frac{[Q_{ij} + J_{ij}]}{[1 + S^2]} \quad (12)$$

La energía E<sub>ij</sub> para una molécula diatómica se puede obtener a partir de la Ec. (4) en función de la distancia internuclear r y datos de análisis espectroscópicos [2,20].

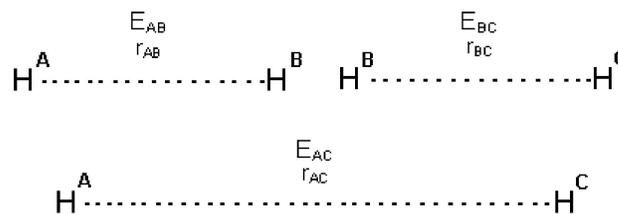


FIGURA 5. Tres pares de sistemas diatómicos.

### 7. Construcción del algoritmo de cálculo

A partir de las Figs. 3 y 4, observamos que la reacción entre H y H<sub>2</sub> involucra formación y ruptura de enlaces; el acercamiento de H<sup>A</sup> hacia H<sup>B</sup> forma el nuevo enlace H<sup>A</sup> – H<sup>B</sup> (r<sub>AB</sub> disminuye), mientras que el alejamiento de H<sup>C</sup> con respecto a H<sup>B</sup> rompe el enlace H<sup>B</sup> – H<sup>C</sup> (r<sub>BC</sub> incrementa). Para calcular el cambio en la energía del sistema H<sub>3</sub> en función de r<sub>AB</sub>, r<sub>BC</sub> y r<sub>AC</sub>, variamos r<sub>AB</sub> y r<sub>BC</sub> en el intervalo de 0.60 a 1.60 Å con el fin de localizar la región donde se encuentra el estado de transición [H<sup>A</sup> – H<sup>B</sup> – H<sup>C</sup>]<sup>≠</sup>. Posteriormente acotamos el intervalo de 0.60–1.60 Å a 0.88–0.97 Å, debido a que es en este intervalo donde se aprecia con más detalle la zona alrededor del estado de transición.

Para construir el algoritmo de cálculo, r<sub>AB</sub> y r<sub>BC</sub> se varían desde 0.88 a 0.97 Å con incrementos de 0.01Å, de tal manera que r<sub>3</sub> varía desde 1.79 a 1.88 Å en incrementos de 0.01 Å. Los valores de  $\mathcal{E}_{LEPS}$  calculados a partir de la Ec. (8) se obtiene en forma de una matriz cuadrada de 10 por 10. A partir de los valores de  $\mathcal{E}_{LEPS}$  en función de r<sub>AB</sub> y r<sub>BC</sub> se construyen las gráficas de superficie y contornos de la energía potencial.

Esquema del algoritmo:

Paso 1 Para un valor de r<sub>AB</sub> = 0.91 Å y r<sub>BC</sub> = 0.88 Å se calcula r<sub>3</sub> como sigue:

Si r<sub>AB</sub> = 0.91 Å y r<sub>BC</sub> = 0.88 Å, entonces  
 $r_{AC} = r_{AB} + r_{BC} = 1.79 \text{ \AA}$

Paso 2 Usando los datos de la Tabla I y los valores de  $r_{ij}$  del paso 1, se puede calcular  $Q_{ij}$  y  $J_{ij}$  como sigue:

$$Q_{ij} = 0,25D\{[(3 + K)e^{-2\beta(r_{ij}-r_0)}] - [(2 + 6K)e^{-\beta(r_{ij}-r_0)}]\},$$

donde  $K = S^2$

$$J_{ij} = 0,25D\{[(1 + 3K)e^{-2\beta(r_{ij}-r_0)}] - [(6 + 2K)e^{-\beta(r_{ij}-r_0)}]\}.$$

Paso 3 Finalmente, usando la Ec. (8) se calcula el primer valor  $\mathcal{E}_{LEPS}$  igual a  $-431.751$  kJ/mol. Repitiendo los pasos 1, 2 y 3 para  $r_{BC} = 0.89, 0.90, 0.91, \dots, 0.97$  Å, se obtiene la Tabla II.

Repitiendo los pasos 1, 2 y 3 para valores de  $r_{AB} = 0.88, 0.89, \dots, 0.97$  Å, se obtiene la siguiente matriz de energías:

$r_{AB}$	0.88	0.89	0.90	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97
0.88	-430.113	-430.748	-431.291	-431.751	-432.135	-432.451	-432.706	-432.906	-433.057	-433.165
0.89	-430.748	-431.277	-431.715	-432.071	-432.352	-432.566	-432.721	-432.821	-432.875	-432.886
0.90	-431.291	-431.715	-432.049	-432.301	-432.480	-432.593	-432.647	-432.649	-432.604	-432.519
0.91	-431.751	-432.071	-432.301	-432.451	-432.527	-432.539	-432.494	-432.397	-432.255	-432.074
0.92	-432.135	-432.352	-432.480	-432.527	-432.503	-432.415	-432.270	-432.075	-431.836	-431.559
0.93	-432.451	-432.566	-432.593	-432.539	-432.415	-432.227	-431.984	-431.691	-431.355	-430.982
0.94	-432.706	-432.721	-432.647	-432.494	-432.270	-431.984	-431.642	-431.252	-430.820	-430.352
0.95	-432.906	-432.821	-432.649	-432.397	-432.075	-431.691	-431.252	-430.765	-430.238	-429.675
0.96	-433.057	-432.875	-432.604	-432.255	-431.836	-431.355	-430.820	-430.238	-429.616	-428.959
0.97	-433.165	-432.886	-432.519	-432.074	-431.559	-430.982	-430.352	-429.675	-428.959	-428.209

Matriz de valores de  $\mathcal{E}_{LEPS}$  para valores de  $r_{AB} = 0.88, 0.89, \dots, 0.97$  Å.

Haciendo uso del programa de computación Mathcad 2000 [20] y una PC con procesador Pentium III, se construyen las superficies de energía potencial (Fig. 6a) y contornos (Fig. 6b).

## 8. Resultados y discusión

Las Figs. 6a y 6b muestran que al pasar de reactivos (R) a productos (P) existen valles que se comunican a través de una cima (X).

El procedimiento más económico para ir desde el punto R al punto P empleando el mínimo de energía será que el sistema parta de un valle (R), pase por la cima (X) y baje el segundo valle (P). Este camino de reacción estará representado por la zona clara del diagrama de curvas de nivel, y por razones energéticas la mayoría de los sistemas reaccionantes seguirán este camino. Puede observarse que la energía correspondiente a la cima es un máximo en el sentido de que el sistema, al pasar por él, sigue el camino más económico desde el punto de vista energético. La explicación física de ello es que la energía desprendida al construirse el segundo enlace

(entre  $H^A$  y  $H^B$ ) contribuye continuamente a la energía necesaria para romper el primer enlace entre  $H^B$  y  $H^C$ .

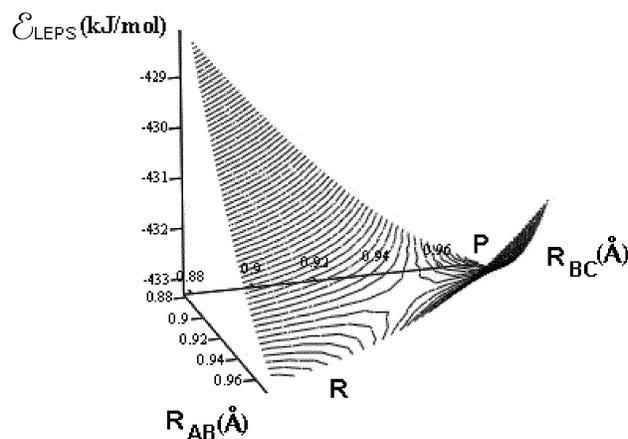
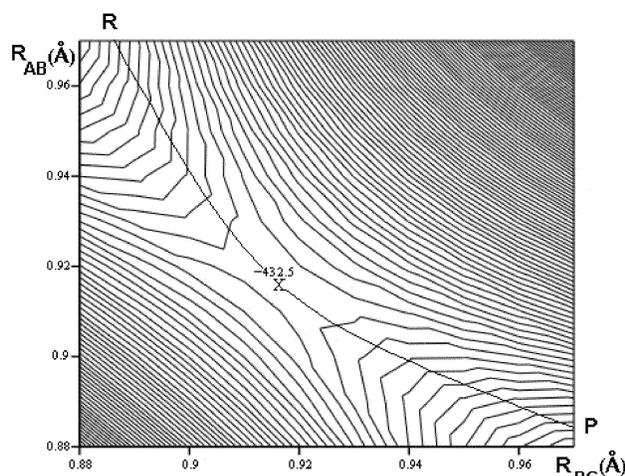


FIGURA 6a. Superficie de energía potencial para la reacción de  $H + H_2$  utilizando la ecuación de Sato. R = reactivos, P = productos. Se presenta solamente el intervalo de  $0.88 - 0.97$  Å.

TABLA II. Resultados del cálculo de la energía  $\mathcal{E}_{LEPS}$  para diferentes distancias interatómicas del sistema H-H-H.

$r_{AB}$	$r_{BC}$	$r_{AC}$	$Q_{AB}$	$Q_{BC}$	$Q_{AC}$	$J_{AB}$	$J_{BC}$	$J_A$	$\mathcal{E}_{LEPS}$ (kJ/mol)
0.91	0.88	1.79	-61.078	-52.751	-38.541	-432.818	-435.225	-90.687	-431.751
0.91	0.89	1.80	-61.078	-55.735	-37.910	-432.818	-446.363	-88.986	-432.071
0.91	0.90	1.81	-61.078	-58.507	-37.286	-432.818	-439.560	-87.313	-432.301
0.91	0.91	1.82	-61.078	-61.078	-36.270	-432.818	-432.818	-85.677	-432.451
0.91	0.92	1.83	-61.078	-63.458	-36.062	-432.818	-426.139	-84.068	-432.527
0.91	0.93	1.84	-61.078	-65.655	-35.462	-432.818	-419.525	-82.488	-432.539
0.91	0.94	1.85	-61.078	-67.678	-34.870	-432.818	-412.976	-80.936	-432.494
0.91	0.95	1.86	-61.078	-69.535	-34.286	-432.818	-406.493	-79.413	-432.397
0.91	0.96	1.87	-61.078	-71.236	-33.709	-432.818	-400.078	-77.918	-432.255
0.91	0.97	1.87	-61.078	-72.786	-33.140	-432.818	-393.732	-76.450	-432.074

FIGURA 6b. Gráfico de contornos para la reacción de  $H + H_2$  utilizando la ecuación de Sato. R = reactivos, P = productos,  $\mathcal{E}_{LEPS}$  en  $\text{kmol}^{-1}$ . Se presenta solamente el intervalo de  $0.88 - 0.97 \text{ \AA}$ .TABLA III. Valores de  $E_{ac}$  para la reacción de  $H+H_2$ . <sup>a</sup>Valores reportados con corrección de punto cero y autointeracción, base 6-311++G (d, 3pd)[22]. <sup>b</sup> Valor calculado al nivel CI, base STO [23,24]. <sup>c</sup>Valor estimado mediante el cálculo de la superficie de energía potencial en este trabajo. <sup>d</sup>Energía de activación experimental [20]

$E_{ac}$	DFT					CI <sup>b</sup>	$(\mathcal{E}_{LEPS}^{\neq} - \mathcal{E}_M^{\text{Reactivos}})^c$	Exp. <sup>d</sup>
	B-PW <sup>a</sup>	B3PW <sup>a</sup>	B-LYP <sup>a</sup>	B3LYP <sup>a</sup>				
(kJ/mol)	59.66	53.09	52.59	46.48	41	25.89	31-34	

Se podría pensar que el sistema al viajar a través de los valles podría experimentar una reacción favorable de menor energía, si en el mecanismo de reacción la molécula de  $H_2$  disociara primero y posteriormente reaccionara con otro átomo de H. En realidad esto conduciría a una trayectoria de reacción de mayor energía que la anterior. La energía de activación corresponde a la altura de la barrera desde reactivos hacia el estado de transición.

En la Tabla III se muestra el valor experimental de la energía de activación, los resultados obtenidos por métodos *ab-initio* de otros autores, y el obtenido en este trabajo (el método de superficies de energía potencial).

Los métodos CI y DFT utilizan una serie de aproximaciones adicionales que conducen a una sobre estimación del valor experimental por 29, 22, 21, 15 y 10 kJ/mol, respectivamente. El método que empleamos de superficies de energía potencial subestima el valor de la energía de activación experimental en 5 kJ/mol.

## 9. Conclusiones

A partir de las ecuaciones London, Eyring, Polanyi y Sato se obtuvo la superficie de energía potencial clásica para la reacción  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ .

El valor de la energía de activación obtenida mediante la superficies de energía potencial, se aproxima junto con otros calculados por métodos *ab-initio* al resultado experimental.

A diferencia de los métodos *ab-initio*, el método presentado en este trabajo permite obtener la trayectoria de reacción del sistema  $H + H_2$  a partir de ecuaciones analíticas sencillas que aproximan el problema de tres cuerpos a dos cuerpos sin obtener la estructura electrónica de los reactivos y del estado de transición.

Este método representa una alternativa para el investigador y el estudiante para obtener trayectorias de reacción en sistemas simples, ya que se puede extrapolar a la reacción general de sustitución  $A + B - C \rightarrow A - B + C$ , y al igual que en los otros métodos es posible calcular la interacción  $H + H_2$  en función del ángulo de valencia  $H - H - H$ .

Con el método de superficies de energía potencial se obtiene una diferencia de 5 kJ/mol con respecto a la energía de activación experimental, que se puede considerar como una buena aproximación al valor experimental.

Nuestro trabajo muestra la flexibilidad de este enfoque, ya que permite comprender la investigación sistemática de tendencias estructurales y energéticas de sistemas de tres cuerpos interactuantes. Esto sugiere la eficacia del método

LEPS al describir la interacción internuclear y la validez de nuestra aproximación cuantitativa de la energía de activación clásica.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del CONACyT al proyecto 400200-5-29299E y al Dr. Hugo Jiménez por sus valiosas observaciones y sugerencias para este trabajo.

1. R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics* (Oxford University, Press, Oxford, 1974) p.98.
2. K.J. Laidler, *Chemical Kinetics* (Harper and Row, 3<sup>a</sup> ed., New York 1987) p.46.
3. D.L. Bunker, *Methods Comput. Phys* **10** (1971) 287.
4. H. Patridge, CW Jr. Bauschlicher and E. Lavine, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 5951.
5. B.G. Johnson, C.A. Gonzales, P.M.W. Gill and J.A. Pople, *Chem Phys Lett* **221** (1994) 100.
6. A.I. Boothroyd, W.J. Keogh, P.G. Martin and M.R. Peterson, *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 7139.
7. J. Warnatz, In: Gardiner, W.C.Jr. (ed) *Combustion Chemistry* (Springer, Berlin Heidelberg, New York., 1984).
8. D.J. Hucknall, In: *Chemistry of hydrocarbons* (Chapman and Hall, London, 1985).
9. C. Gonzales, J.J.M. MacDouall, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **94** (1990) 7467.
10. G.C. Shatz, A.F. Wagner and T.H.Jr. Dunning, *J.Phys. Chem.* **88** (1984) 221.
11. S. Mahapatra, *J. Phys. Chem.* **105** (2001) 2321.
12. J. Liao and E. Pollak, *J. Phys. Chem.* **104** (2000) 1799.
13. S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes* (Ed., McGraw-Hill, New York, 1941).
14. P. J. Robinson, *J. Chem. Educ.*, **55** (1978) 509.
15. W. Heitler and F. London, *Z. Phys.* **44** (1927) 455.
16. T.I. Sachse and U. Kleinekathufer, *Eur. Phys. J. D.* **18** (2002) 61.
17. F. London, *Problema der modernen Physik* (Sommerfeld Festschrift, 1928) p. 104.
18. H. Eyring and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* **1312** (1931) 279.
19. S. Sato, *Bull. J. Chem. Soc. Jpn.* **28** (1955) 450.
20. S.J. Moss and C.J. Coady, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 455.
21. MathSoft, *Microsoft Corporation* (1999).
22. I. Gabor Csonka and G. Benny Johnson, *Theoretical Chemistry Accounts* **99** (1998) 158.
23. D.G. Truhlar and C.J. Horowitz, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2466.
24. P. Siegbahn and B. Liu, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2457.