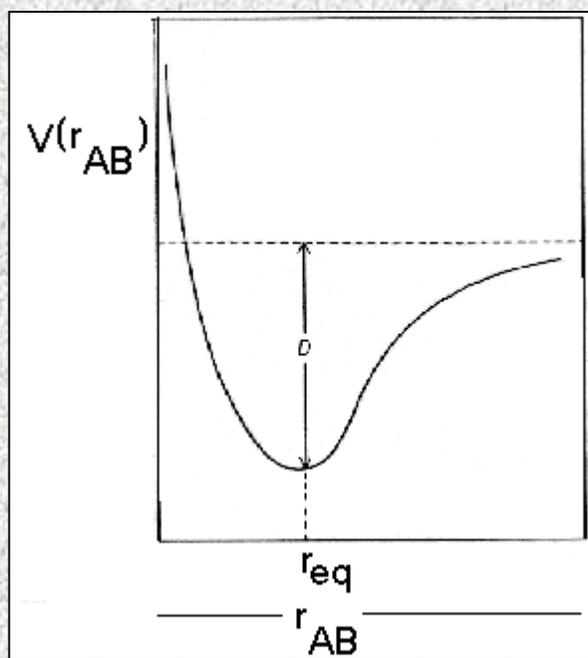


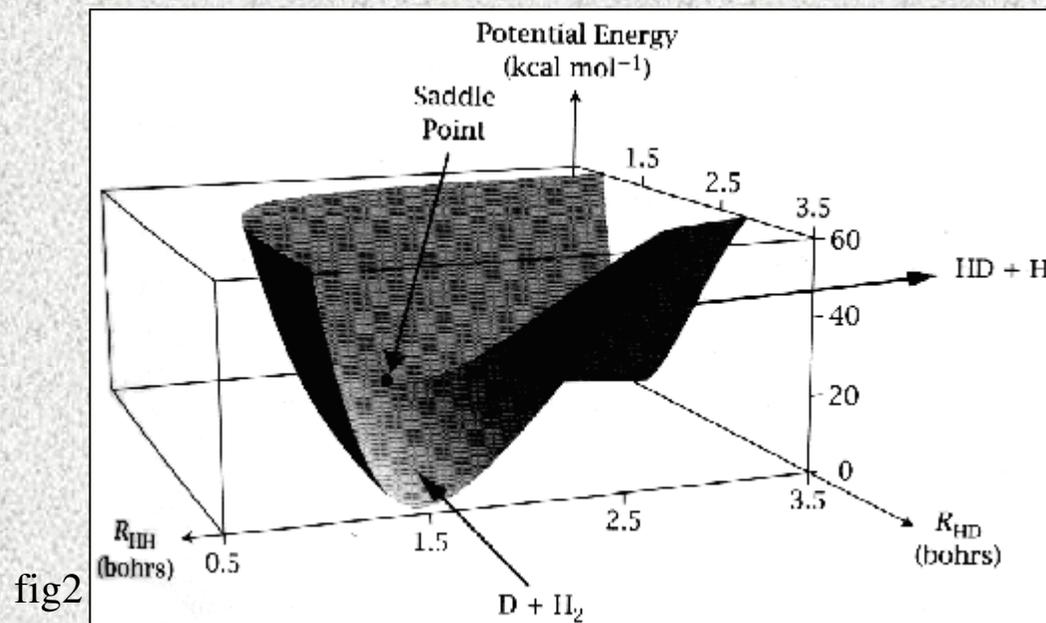
A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

La Superficie de Energía Potencial (SEP) de una reacción

N núcleos; $3N - 6$ (no lineal), $3N - 5$ (lineal) variables independientes de posición = número de vibraciones normales moleculares



Energía potencial de los núcleos de una molécula diatómica = Energía electrónica



S. Borman, *Chem. Eng. News*, June 4 (1990)
Datos de D.G. Truhlar

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

La Superficie de Energía Potencial (SEP) de una reacción

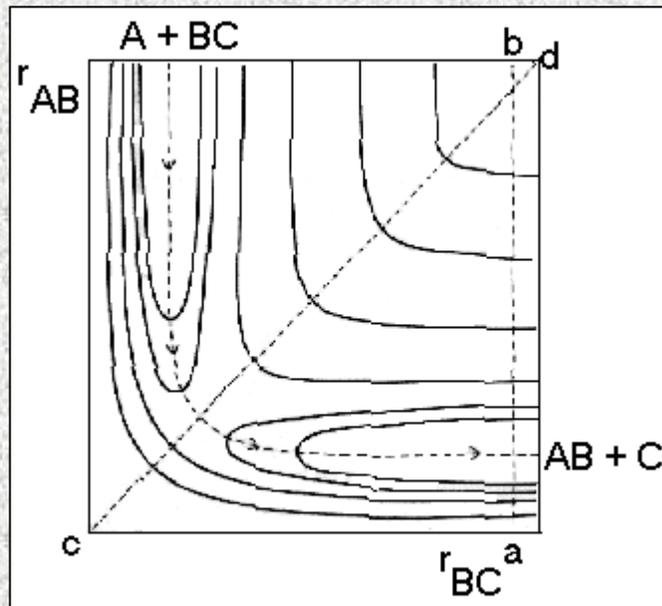


fig3

SEP en dos dimensiones con curvas de nivel. (----->, trayectoria)

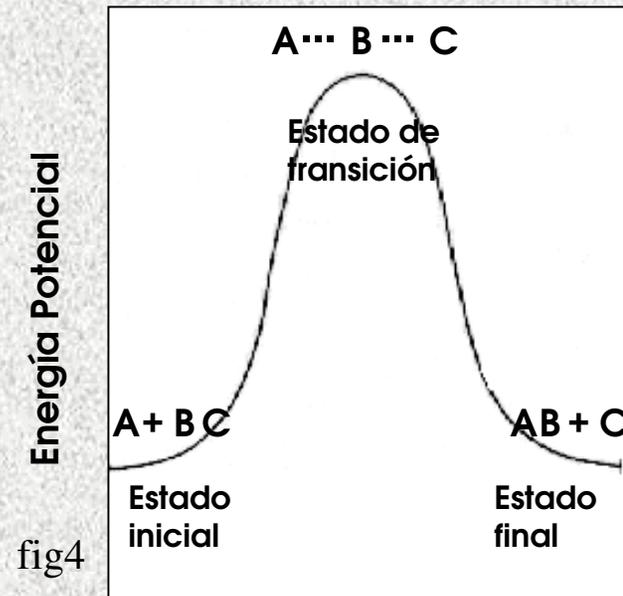


fig4

Coordenada de reacción

Diagrama de la coordenada de reacción para la SEP anterior

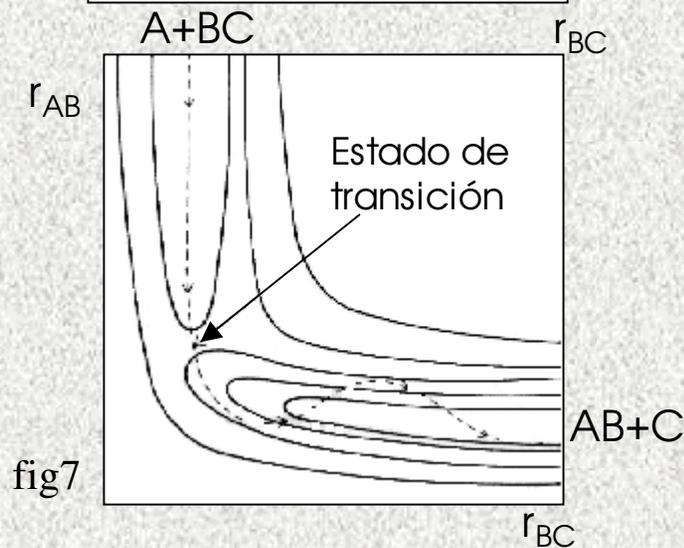
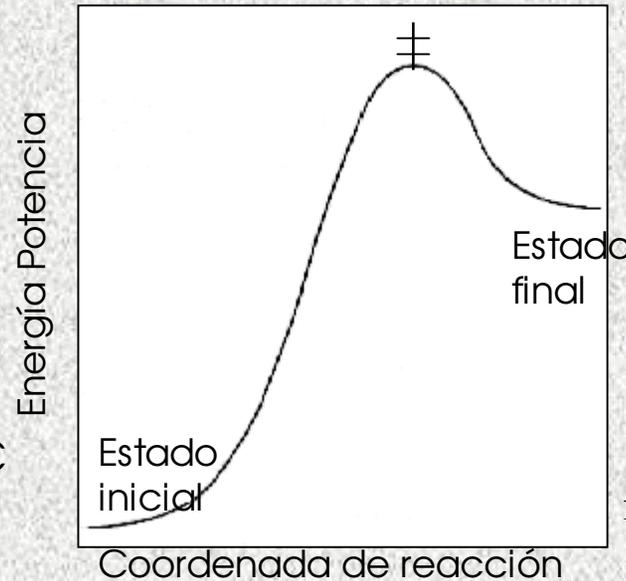
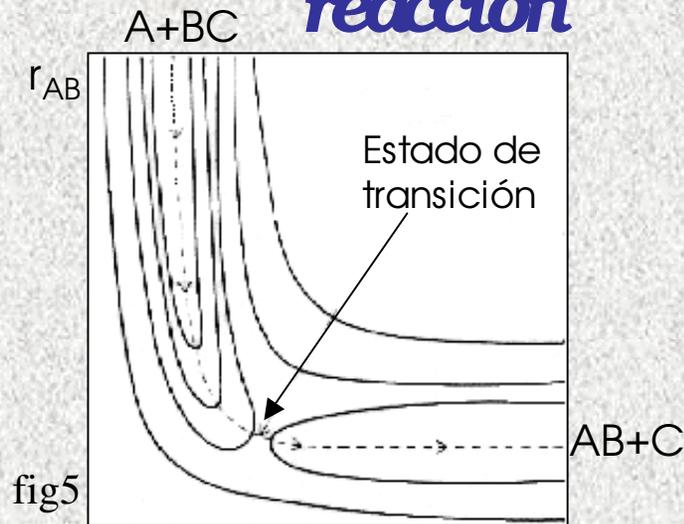
• Cálculos de la SEP

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

La Superficie de Energía Potencial (SEP) de una reacción



SEP repulsiva, ET (TS) tardío, "late downhill", ET (TS) similar a productos



SEP atractiva, ET (TS) temprano, "early downhill", ET (TS) similar a reactivos

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

Teoría de Evans Eyring y Polanyi

└ Cuando en la SEP se pasa del estado inicial al final, el sistema atraviesa una zona en el camino de reacción llamada *Estado de Transición*, cuya energía potencial es la mayor de toda la coordenada de reacción.

└ La especie química en el estado de transición (*complejo activado*) está en equilibrio con el estado de los reactivos.

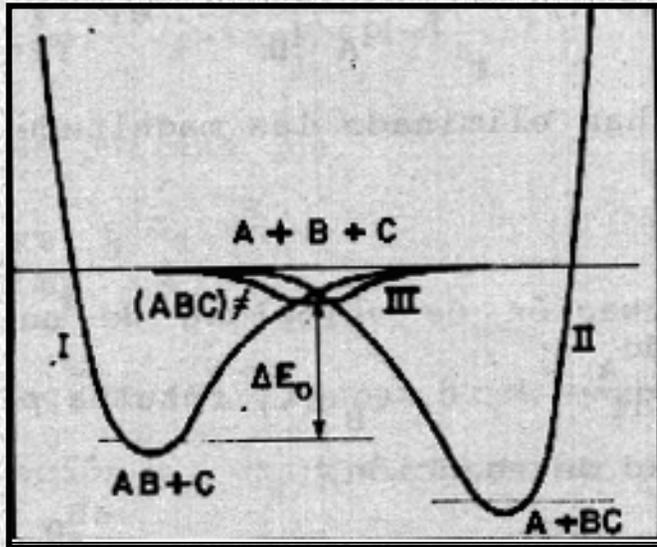
└ La velocidad de la reacción es el producto de la concentración de *complejo activado* formado a partir de los reactivos por la frecuencia con la que dicho *complejo activado* pasa al estado de productos.

Complejo activado: La especie química que existe en la región del del estado de transición de la coordenada de reacción. *Estado de transición*

Teoría del Complejo activado; Teoría Estado de transición; Teoría de la velocidad absoluta de reacción.

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

La Teoría



$$K^{TS} = \frac{[AB]^{TS}}{[A][B]} = \frac{Z_{[AB]^{TS}}}{Z_A Z_B} e^{-\Delta E_0 / kT} \quad [1]$$

Para la coordenada de reacción $v \rightarrow 0$

$$\lim_{v \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} \approx \frac{kT}{hv} \quad (e^x \approx 1 + x) \quad [2]$$

fig9

$$Z_{[AB]^{TS}} = Z^u \left(\frac{kT}{hv} \right) \quad [3]$$

ΔE_0 diferencia del mínimo de las energías vibracionales del TS y los reactivos

Z ; función de partición o suma de estados $\sum g e^{-\epsilon_i/kT}$; $Z_{tr} Z_{rot} Z_{vib}$

$$v [[AB]^{TS}] = [A][B] \frac{kT}{h} \frac{Z^u}{Z_A Z_B} e^{-\Delta E_0 / kT} = v \quad [4]$$

* Z_{tr} se evalúa sin inclusión del volumen

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

La Teoría

$$v = k_v [A][B]$$

$$k_v = \frac{kT}{h} \frac{Z^u}{Z_A Z_B} e^{-\Delta E_0/kT}$$

[5] (coeficiente de transmisión, κ)

$$[6] \quad K^u = \frac{Z^u}{Z_A Z_B} e^{-\Delta E_0/kT}$$

$$k_v = \frac{kT}{h} K^u \quad [7]$$

Constante de equilibrio (\ddagger) en términos de concentraciones

$\frac{kT}{h}$ Factor de frecuencia
(s^{-1})

Interpretación termodinámica:

$$K_o^u = \frac{a^u}{a_A a_B} = K^u \frac{\gamma^u}{\gamma_A \gamma_B}$$

[8]

Constante de equilibrio termodinámica

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

Interpretación termodinámica:

$$k_v = \frac{kT}{h} K_0^\mu \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\mu} = k_v^0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\mu} \quad [9] \quad \text{Ecuación de Brønsted-Bjerrum (efectos del medio)}$$

k_v^0 es la constante de velocidad en el estado estándar de reactivos y complejo activado ($a=1$)

Para que la homogeneidad de unidades es necesario multiplicar el segundo término $[]_0^{1-n}$; $n = \text{molecularidad de la reacción}$, $[]_0 = 1 \text{ mol/dm}^3$

ΔG^μ *Energía libre de Gibbs de activación*

$$\Delta G^\mu = -RT \ln K^\mu \quad [10]$$

ΔS^μ *Entropía de activación*

$$\Delta G^\mu = \Delta H^\mu - T\Delta S^\mu \quad [11]$$

ΔH^μ *Entalpía de activación*

$$\frac{d \ln K^\mu}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^\mu}{R} \quad [12]$$

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

Interpretación termodinámica:

Ecuación de Arrhenius $k_v = A e^{-E_a/RT}$

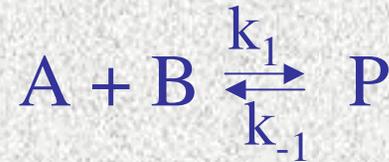
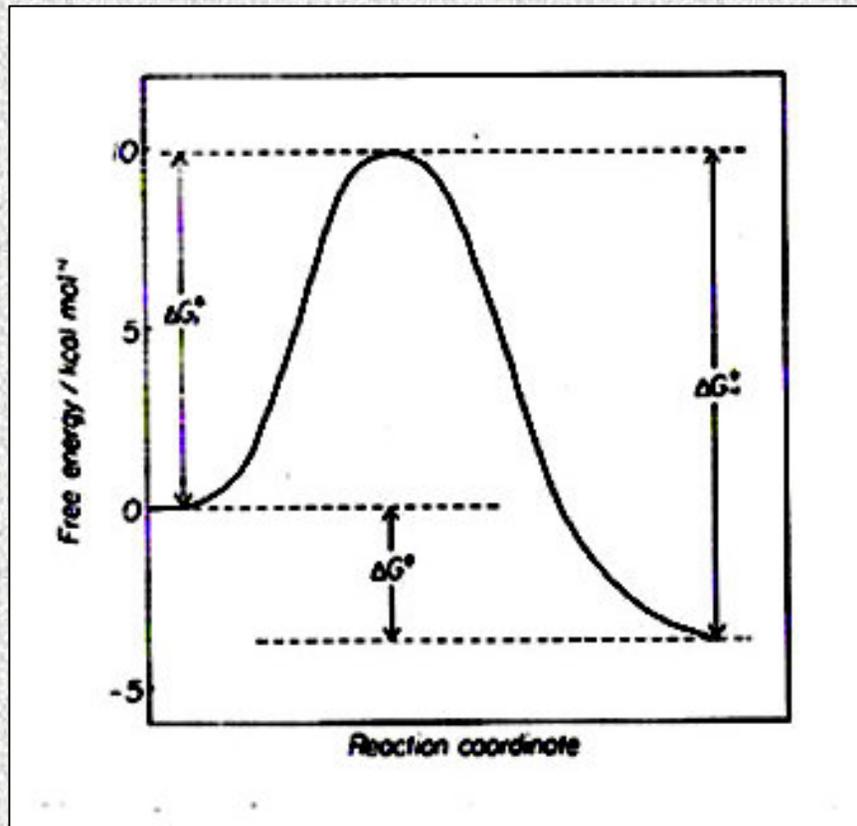
$$\boxed{\Delta H^\ddagger = E_a - RT} \quad [13] \quad (*se desprecian efectos de volumen)$$

$$\boxed{\Delta S^\ddagger = \Delta H^\ddagger/T - R \ln(T/k) - R \ln(k_v/h)} \quad [14]$$

$$\boxed{\Delta S^\ddagger = R \ln A - R \ln(k_v T/h) - R} \quad [15]$$

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

Diagramas de la coordenada de reacción:



$$k_1 = 1,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 2,6 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$$

$$K = k_1 / k_{-1} = 6,5 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$$

$$\Delta G_1^\ddagger = 9,91 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{-1}^\ddagger = 13,61 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G = -3,69 \text{ kcal/mol}$$

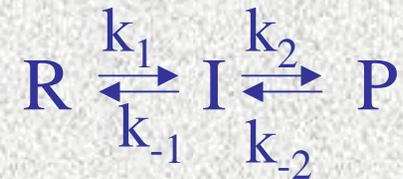
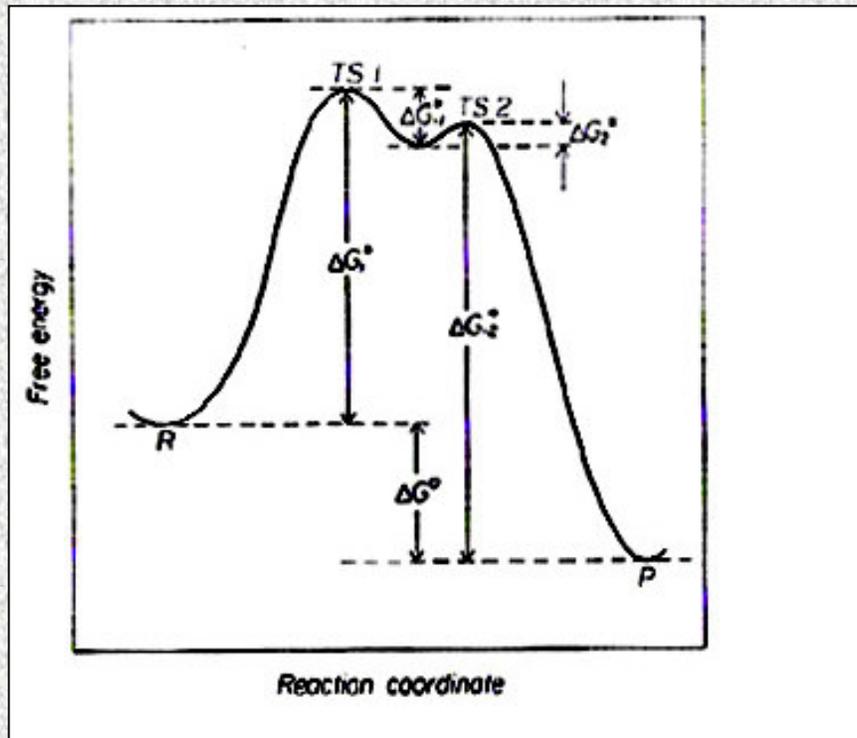
fig10

(Cero arbitrario de energía en reactivos)

La energía potencial es un concepto mecánico aplicable a una partícula individual, mientras que la energía libre es un concepto termodinámico aplicable a un conjunto grande de partículas.

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

Diagramas de la coordenada de reacción:



$$k_2 > k_{-1} > k_1 > k_{-2}$$

fig11

*El intermedio de reacción no es un complejo activado. Es un **mínimo** de energía en el camino de reacción y no máximo (punto de silla)*

*(concepto de **paso limitante de la velocidad de reacción**)*

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

¿Cómo es el estado de transición (TS)?

Postulado de Hammond

Si dos especies que están relacionadas por una transformación química tienen energías similares, probablemente también tendrán estructuras similares (fundamento químico)

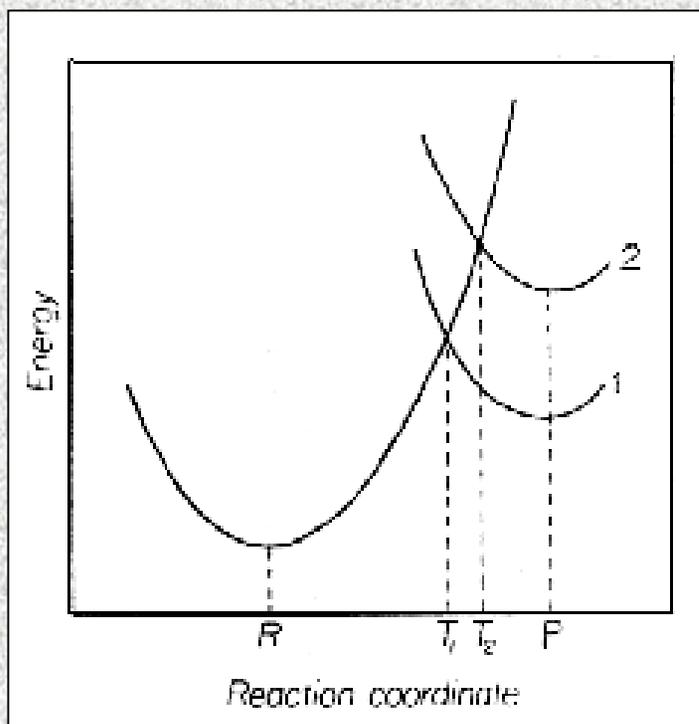
| Si dos estados que se dan consecutivamente sobre la coordenada de reacción tienen energías similares, su interconversión requerirá solo pequeños cambios en sus

| El TS de una reacción elemental está más cercano a aquel estado (inicial o final) que tiene la mayor energía (fig5, 6, 7, 8)

El postulado de Hammond permite tener un criterio sobre la estructura del TS basándose en los datos de la estructura y la energía de los reactivos y los productos.

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

¿Cómo es el estado de transición (TS)? Postulado de Hammond



El postulado de Hammond con curvas de potencial armónico.

La desestabilización del producto, aumenta la energía de activación y desplaza la posición del TS hacia la estructura del producto

fig12

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

¿Cómo es el estado de transición (TS)?

Postulado de Hammond

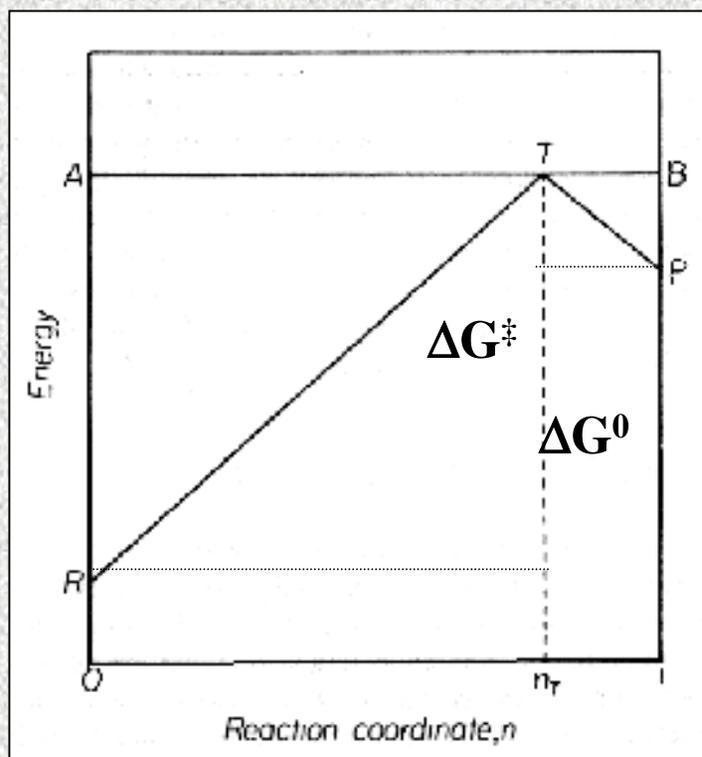


fig13

La coordenada de reacción es el orden de enlace, n_T



$0 \leq n_{AB} \leq 1$ orden de enlace AB

$n_{AB} + n_{BC} = 1$

$AT/AR = TB/PB$

$$\frac{n_T}{\Delta G^u} = \frac{1 - n_T}{\Delta G^u - \Delta G^0} \quad [16]$$

$$n_T = \frac{1}{2 - (\Delta G^0 / \Delta G^u)} \quad [17]$$

La posición del TS sólo depende de las energías de Gibbs de reacción y de activación

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

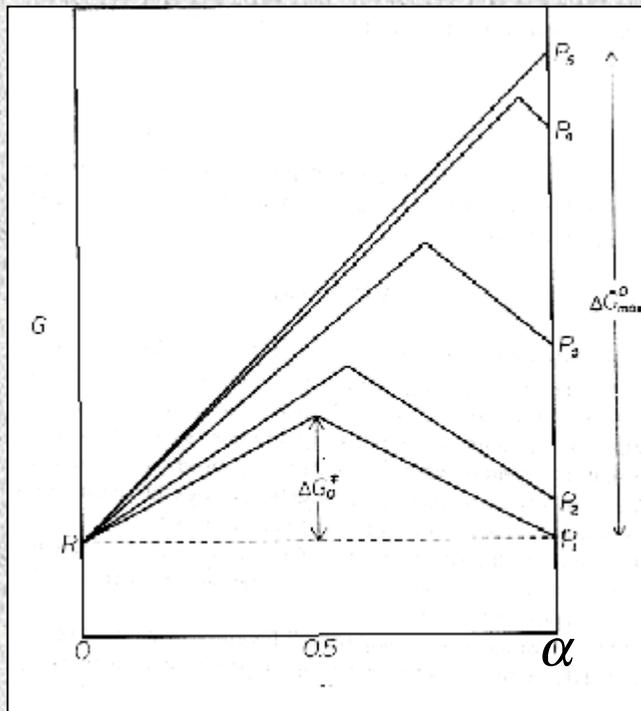
Relaciones de Energía libre (LFER)

¿Hay alguna relación entre la velocidad de reacción y el equilibrio?

$$\Delta G^\ddagger(\log k) \sim \Delta G^0(\log K)$$

¿Cómo afectan los cambios estructurales a ΔG^\ddagger ?

Leffler (postulado): $\delta G^\ddagger = a \delta G^0_P + b \delta G^0_R$ [18] $(a+b=1)$



$$\delta G^\ddagger = \alpha \delta G^0_P + (1-\alpha) \delta G^0_R \quad [19] \quad (0 \leq \alpha \leq 1)$$

$$\delta \Delta G^\ddagger = \alpha \delta \Delta G^0 \quad [20]$$

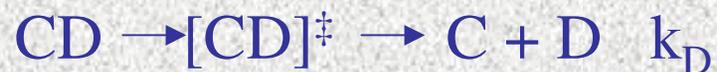
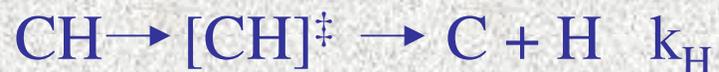
α Coeficiente de Brønsted,
coeficiente de sensibilidad

fig14

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

El efecto isotópico cinético primario

*Sólo los electrones de valencia intervienen en la transformación química
¿La reactividad química de un elemento debería estar influenciada por su núcleo (isótopo del elemento)?*

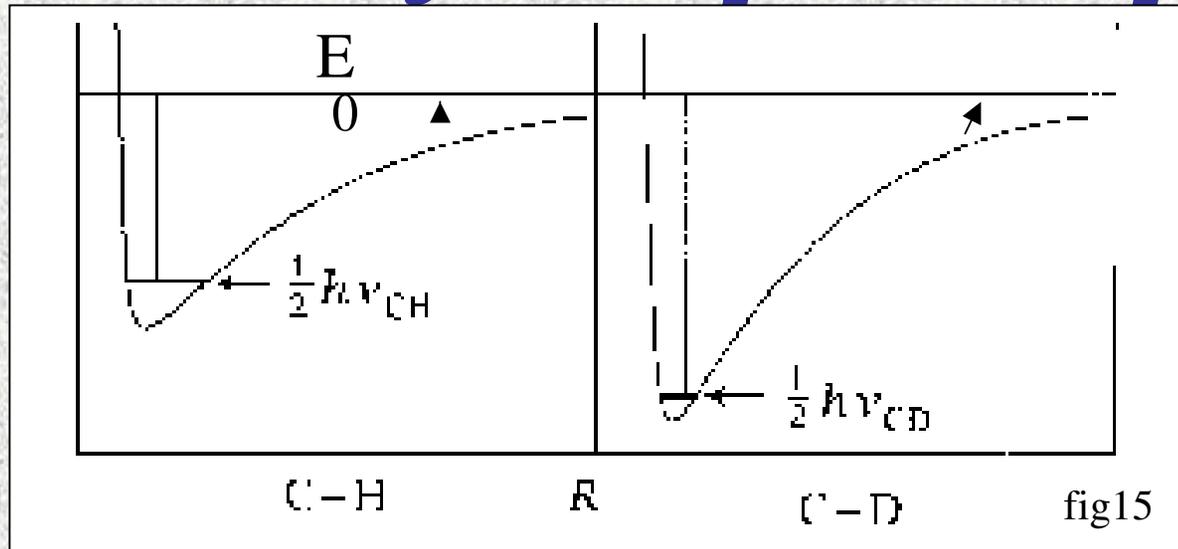


De acuerdo con [5]

$$\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}} = \frac{\left(\frac{Z_{\text{CH}}^{\text{u}}}{Z_{\text{CH}}} \right) e^{-\Delta E_0^{\text{CH}} / kT}}{\left(\frac{Z_{\text{CD}}^{\text{u}}}{Z_{\text{CD}}} \right) e^{-\Delta E_0^{\text{CD}} / kT}} \approx e^{(\Delta E_0^{\text{CD}} - \Delta E_0^{\text{CH}}) / kT} \quad [21]$$

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

El efecto isotópico cinético primario



$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_f}{\mu}}$$

k_f constante de fuerza

μ masa reducida

$$\mu_{CD} \approx 2 \mu_{CH}$$

$$\Delta E_0^{CD} - \Delta E_0^{CH} = \frac{1}{2} h \nu_{CD} - \frac{1}{2} h \nu_{CH} \quad [22]$$

$$\frac{k_H}{k_D} \approx \exp\left(-\frac{h \nu_{CH}}{2kT} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1\right)\right) \quad [23]$$

La distinta masa del isótopo afecta a la μ y por tanto al valor de la Z_{tr} , Z_{rot} y Z_{vib} y fundamentalmente al cero de energía.

A. O Revisión de la Teoría del Estado de Transición (TET)

El efecto isotópico cinético primario

$$v_H$$

enlace	cm ⁻¹	(Hz)	ΔE_0 (kJ/mol)	k_H/k_D
C-H	2800	$8,4 \cdot 10^{13}$	4,90	7,2
N-H	3100	$9,3 \cdot 10^{13}$	5,31	8,5
O-H	3300	$9,9 \cdot 10^{13}$	5,86	10,6

Valores calculados del cociente de constantes teniendo solo en cuenta la diferencia de energías en el punto cero.

El efecto isotópico cinético secundarios

No hay rotura directa del enlace con el átomo isotópico, sino uno cercano cuya frecuencia vibracional está afectada por la sustitución isotópica. Son muchísimo menores con vales menores que 2.