

## **Tema 5. Cinética Molecular**

**Apuntes de Química Física Avanzada (I. Tuñón)**

**Departamento de Química Física**

**Universidad de Valencia**

**Indice:**

1. Introducción
2. Teoría de Colisiones
3. Superficies de Energía Potencial y Dinámicas de Reacción
4. Teoría del Estado de Transición
  - 4.1. Desarrollo de la TET
  - 4.2. Formulación Termodinámica
  - 4.3. Efectos Cinéticos Isotópicos
  - 4.4. Limitaciones de la TET
5. Bibliografía

## 1. Introducción

Hemos dicho a lo largo del curso que el objetivo de la Termodinámica Estadística es la de hacer de puente entre el mundo microscópico y el macroscópico. Es decir, la Termodinámica Estadística (y la Teoría Cinética de los Gases como parte de ella) permite explicar y predecir las propiedades macroscópicas de la materia a partir de las propiedades de sus constituyentes (átomos y moléculas). Hasta ahora hemos sido capaces de predecir las propiedades termodinámicas de sistemas tanto ideales como no ideales. Además hemos extendido la aplicación de la Termodinámica Estadística para estudiar sistemas fuera del equilibrio y predecir la velocidad a la que tenían lugar los fenómenos de transporte. Queda por abordar en este tema la situación de no equilibrio más importante en el campo de la Química: la velocidad de las transformaciones o reacciones químicas. El objetivo por tanto de este tema es ser capaces de, mediante la Termodinámica Estadística y la Teoría Cinética de Gases, explicar y predecir la velocidad de una reacción química.

Para abordar este objetivo, supongamos en principio una reacción elemental (en un solo paso) bimolecular, directa y en fase gas.



Experimentalmente se encuentra que la velocidad de reacción (definida como la variación con el tiempo de la concentración de uno de los componentes de la ecuación química) es directamente proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos:

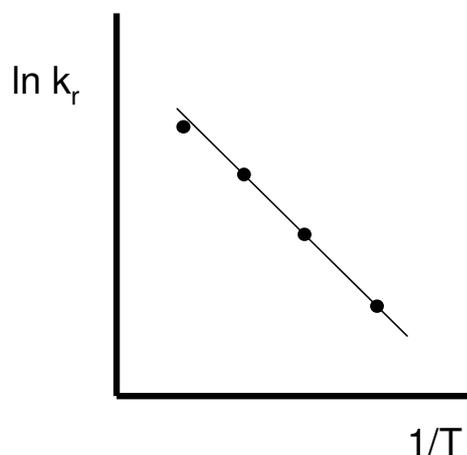
$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k_r [C][B] \quad (1)$$

La constante de proporcionalidad se denomina constante de velocidad (expresada habitualmente en unidades  $M^{-1}s^{-1}$ , para una reacción de segundo orden, que *no son* del Sistema Internacional) y se encuentra también experimentalmente que depende de la temperatura a través de la ecuación de Arrhenius:

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

donde  $A$  (factor preexponencial) y  $E_a$  (energía de activación) son dos constantes propias de cada reacción. De acuerdo con esta ecuación, la representación de  $\ln k_r$  frente a  $1/T$  debe proporcionar una línea recta de cuya pendiente puede determinarse la  $E_a$ .

$$E_a = -R \frac{d \ln k_r}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT}$$



Nuestro objetivo es pues dar una justificación teórica, desde un punto de vista microscópico, a la dependencia de la ley de velocidad con las concentraciones y la temperatura, así como obtener una expresión que nos permita calcular la constante de velocidad, sin necesidad de determinarla experimentalmente. Si somos capaces de entender a nivel microscópico este proceso bimolecular sencillo, seremos capaces también de abordar mecanismos de reacción más complejos, los cuales se descomponen en etapas elementales como la que aquí estudiamos. Además, desde las expresiones a las que lleguemos debería ser posible incorporar los efectos del medio (disolvente, fuerza iónica, etc...).

Vamos a presentar tres aproximaciones diferentes, pero complementarias, para el estudio de las reacciones químicas:

- 1- La *Teoría de Colisiones* que se basa en la Teoría Cinética de Gases.
- 2- *Superficies de Energía Potencial y Dinámicas de Reacción*: Constituye una aproximación al estudio de las reacciones a partir de las herramientas de la Química Cuántica y la resolución de las ecuaciones de movimiento
- 3- La *Teoría del Estado de Transición* o del *Complejo Activado* que utiliza la Termodinámica Estadística aplicada sobre la Superficie de Energía Potencial.

## 2. Teoría de Colisiones

La Teoría de Colisiones, desarrollada hacia 1920, parte de los siguientes supuestos para encontrar una expresión para la constante de velocidad:

- i) las moléculas se tratan como esferas rígidas, caracterizadas por un diámetro **d**.
- ii) para que se produzca reacción entre B y C debe producirse una colisión entre ambas moléculas.
- iii) durante la reacción se mantiene en todo momento la distribución de velocidades molecular de Maxwell-Boltzmann (que corresponde a una situación de equilibrio).

A partir de la Teoría Cinética de Gases, el número de colisiones B-C por unidad de tiempo y volumen es:

$$Z_{BC} = \sigma \langle v_{BC} \rangle \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V} = \sigma \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V} \quad (3)$$

donde  $\sigma$  es la sección de colisión  $\sigma = \pi d_{BC}^2$ , siendo  $d_{BC} = (d_B + d_C)/2$ ,  $v_{BC}$  es la velocidad relativa entre la molécula de tipo B y la de tipo C y  $N_i$  el número de moléculas de tipo i.

Si cada colisión produjera una transformación de B y C en productos (si todas las colisiones fuesen eficaces) entonces el número de moléculas de C que desaparecerían por unidad de tiempo y volumen sería igual a  $Z_{BC}$ .

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_C}{dt} = Z_{BC} = \sigma \langle v_{BC} \rangle \frac{N_B}{V} \frac{N_C}{V}$$

Que expresado en moles ( $n_i$ ) queda:

$$-\frac{N_A}{V} \frac{dn_C}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A^2 \frac{n_B}{V} \frac{n_C}{V}$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A [B][C] \quad (4)$$

Esta expresión explica la dependencia de la ley de velocidades con el producto de las concentraciones de B y C. Comparando con la ley experimental (ecuación 1) tendríamos además una expresión para la constante de velocidad:

$$k_r = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A = \sigma \left[ \frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right) \right]^{1/2} N_A \quad (5)$$

Esta última ecuación implica, erróneamente, una dependencia de la constante de velocidad con la temperatura como  $T^{1/2}$  y conduce a sobreestimaciones muy severas de las velocidades de reacción. Por ejemplo, para la reacción entre  $H_2$  y  $I_2$  para dar HI, la densidad de frecuencia de colisiones en condiciones estándar es de aprox.  $10^{35} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ , lo que conduce a una velocidad del orden de  $10^8 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ , es decir que reaccionarían 100 millones de moles por litro y segundo !!!

Parece pues evidente que sólo una pequeña fracción de colisiones da lugar a reacción. Por ello hemos de añadir un supuesto adicional a nuestra Teoría de Colisiones:

**iv)** Sólo aquellas colisiones con energía cinética suficiente dan lugar a reacción.

Este requerimiento energético puede incorporarse de una manera sencilla a través del concepto de sección eficaz. La sección de colisión, constante para dos moléculas dadas, da cuenta de todas las colisiones que pueden producirse entre ellas. La idea es sustituir esta sección de colisión  $\sigma$  por una sección eficaz  $\sigma(\epsilon)$  que dé cuenta sólo de las colisiones eficaces, de manera que si la colisión se produce con una energía  $\epsilon$  menor que la mínima necesaria ( $\epsilon_0$  o energía umbral) entonces a efectos de reacción las moléculas no se ven y la sección eficaz sería nula. De esta manera contaríamos sólo las colisiones capaces de dar lugar a reacción. Así, podemos calcular una constante de velocidad para cada valor de la energía de colisión:

$$k_r(\epsilon) = \sigma(\epsilon) N_A \langle v_{BC} \rangle \quad (6)$$

(Para una determinada energía de colisión  $\langle v_{BC} \rangle$  indica el promedio de la velocidad relativa sobre todas las posibles orientaciones durante la colisión). La constante de velocidad experimental, como toda propiedad macroscópica, corresponderá al promedio de todos los valores posibles de la energía de colisión  $\epsilon$ :

$$k_r = \int_0^{\infty} N_A \sigma(\epsilon) \langle v_{BC} \rangle G(\epsilon) d\epsilon \quad (7)$$

donde  $G(\varepsilon)$  es la función de distribución de la energía cinética traslacional proporcionada por la Teoría Cinética de Gases:

$$G(\varepsilon) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (8)$$

Además, para hacer la integral que aparece en la ecuación 7 hemos de tener en cuenta que la energía de la colisión y la velocidad relativa están relacionadas mediante la masa reducida  $\mu$ :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 \Rightarrow \langle v_{BC} \rangle = \left( \frac{2\varepsilon}{\mu} \right)^{1/2} \quad (9)$$

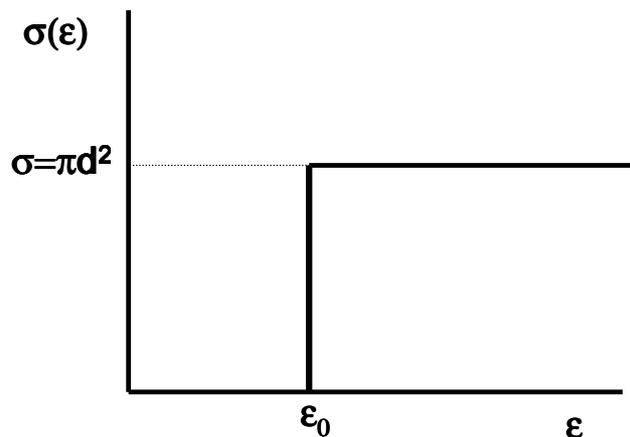
Sustituyendo en la ecuación 7:

$$k_r = \int_0^{\infty} N_A \sigma(\varepsilon) \langle v_{BC} \rangle G(\varepsilon) d\varepsilon = \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon \quad (10)$$

Para resolver la integral necesitamos una expresión para la sección eficaz  $\sigma(\varepsilon)$ .

La más sencilla sería :

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \sigma(\varepsilon) = \sigma = \pi d_{BC}^2 \quad \forall \quad \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{array} \right\}$$

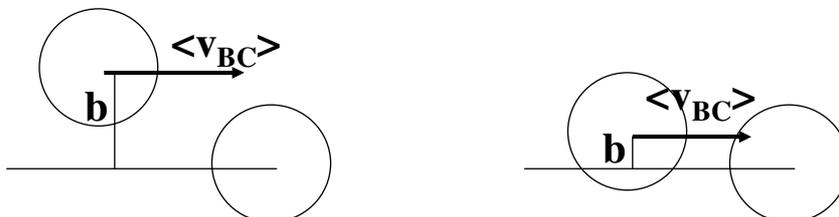


Es decir, que toda colisión con energía superior a un cierto umbral dará lugar a reacción y cualquier colisión con energía menor será no reactiva. En este caso la integral de la ecuación 10 queda:

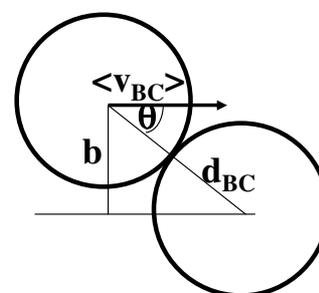
$$\begin{aligned} k_r &= \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \sigma \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \\ &= \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 (\varepsilon_0 + kT) \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \end{aligned} \quad (11)$$

Esta expresión tiene la ventaja de incorporar ya la dependencia exponencial de la velocidad con  $1/T$ . Ahora bien, suponer que toda colisión con la energía

suficiente produce reacción conduce también a una sobreestimación importante de la constante de velocidad. Supongamos las dos colisiones que aparecen en la figura siguiente, ambas con una misma velocidad relativa tal que la energía puesta en juego sea superior al umbral mínimo necesario:



La primera de estas colisiones se produciría de 'refilón', mientras que la segunda es una colisión 'de lleno'. Ambas colisiones se diferencian en el parámetro de impacto  $b$ , técnicamente la distancia entre las líneas que pasan por los centros de las moléculas con dirección igual a la de la velocidad relativa. Evidentemente, para que se produzca colisión  $b \leq d_{BC}$ . Pero además cuanto menor sea  $b$  mayor probabilidad habrá de que la colisión con  $\epsilon \geq \epsilon_0$  produzca reacción. La diferencia entre ambas colisiones es que cuanto menor sea el parámetro de impacto, mayor es la componente de la velocidad a lo largo de la línea que une los centros de las moléculas; es decir mayor es la energía cinética acumulada en esa línea y por tanto mayor será la probabilidad de producir reacción, ya que de esta forma la energía cinética se comunica mejor a los enlaces que deben romperse.



La componente de la velocidad relativa a lo largo de la línea que une los centros es  $\langle v_{BC} \rangle \cos \theta$  y por lo tanto la energía cinética acumulada en esa dirección será

$$\begin{aligned} \epsilon_c &= \frac{1}{2} \mu (\langle v_{BC} \rangle \cos \theta)^2 = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 (1 - \sin^2 \theta) = \\ &= \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2 \left( 1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2} \right) = \epsilon \left( 1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2} \right) \end{aligned} \quad (12)$$

Podemos dar un paso más en la Teoría de Colisiones introduciendo un supuesto adicional:

**iv.b)** Una colisión será reactiva si se produce con energía cinética suficiente acumulada en la dirección de la línea que une los centros de las moléculas que colisionan. Es decir, para que se produzca reacción  $\epsilon_c \geq \epsilon_0$ .

Hemos de encontrar la sección eficaz  $\sigma(\epsilon)$  que recoja adecuadamente este requisito para poder realizar la integral que aparece en la ecuación (10). De acuerdo con la ecuación 12, la energía cinética acumulada en la línea de los centros  $\epsilon_c$  es, evidentemente, menor o igual a la energía total de la colisión  $\epsilon$  por lo que si esta última es menor que la energía umbral  $\epsilon_0$  la sección eficaz debe ser nula:

- Si  $\epsilon < \epsilon_0 \Rightarrow \epsilon_c < \epsilon_0$ , por lo que  $\sigma(\epsilon) = 0 \quad \forall \quad \epsilon < \epsilon_0$

¿Pero qué ocurre si  $\epsilon \geq \epsilon_0$ ? En ese caso habrá reacción si:

$\epsilon_c = \epsilon \left( 1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2} \right) \geq \epsilon_0$ , es decir, habrá reacción si la colisión se produce con un

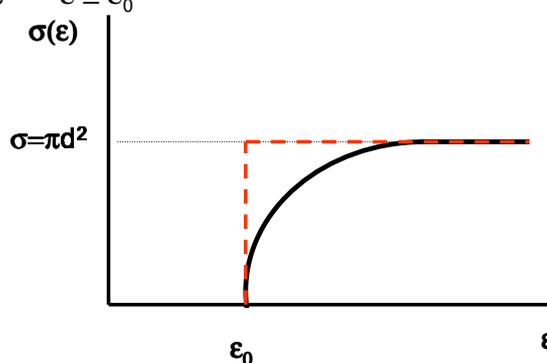
parámetro de impacto  $b^2 \leq d_{BC}^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)$ . Podemos decir por lo tanto, que para

una cierta energía de colisión  $\epsilon$ , la sección eficaz que presentan las moléculas y que da cuenta del número de colisiones reactivas será:

- Si  $\epsilon \geq \epsilon_0 \quad \sigma(\epsilon) = \pi b_{max}^2 = \pi d_{BC}^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right) \quad \forall \quad \epsilon \geq \epsilon_0$

La función resultante es por tanto:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(\epsilon) = 0 \quad \forall \quad \epsilon < \epsilon_0 \\ \sigma(\epsilon) = \pi d_{BC}^2 \left( 1 - \frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right) \quad \forall \quad \epsilon \geq \epsilon_0 \end{array} \right\}$$



Fijémonos en lo que representa esta función. Evidentemente si la energía puesta en juego en la colisión no alcanza el valor umbral ninguna colisión será reactiva. Si, por el contrario, la energía es infinita, toda colisión será reactiva. ¿Qué pasa entre ambos límites? Pues que la colisión es efectiva sólo si se acumula suficiente energía en la línea que une los centros de las moléculas. Lógicamente, a medida que aumenta la energía total de la colisión aumenta la probabilidad de tener energía suficiente acumulada en esa dirección y aumenta

la proporción de colisiones reactivas. Evidentemente la fracción de colisiones efectivas es menor que con el modelo anterior (línea roja).

Sustituyendo la expresión encontrada en la ecuación 10:

$$\begin{aligned}
 k_r &= \left( \frac{8}{\pi\mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \\
 &= \left( \frac{8}{\pi\mu kT} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \\
 &= \left( \frac{8}{\pi\mu kT} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)
 \end{aligned} \tag{13}$$

Detengámonos a analizar el resultado final.

La constante de velocidad puede verse como debida a dos términos

$$k_r = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{14}$$

El primero de ellos,  $\left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2$ , es debido al *número total de colisiones* de tipo B-C, mientras que el segundo,  $\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$ , da cuenta de la *fracción de colisiones que cumplen con el requisito energético*.

A partir de esta expresión para la constante de velocidad proporcionada por la teoría de colisiones podemos encontrar las expresiones correspondientes a la energía de activación y al factor preexponencial.

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} \quad A = k_r / \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = k_r \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Sustituyendo la ecuación 14 en estas expresiones:

$$\begin{aligned}
 E_a &= RT^2 \frac{d}{dT} \left[ \ln\left(\frac{8k}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 + \frac{1}{2} \ln T - \frac{\varepsilon_0}{kT} \right] = RT^2 \left[ \frac{1}{2T} + \frac{\varepsilon_0}{kT^2} \right] = \\
 &= \frac{1}{2} RT + N_A \varepsilon_0 = \frac{1}{2} RT + E_0
 \end{aligned} \tag{15}$$

donde  $E_0$  representa la energía umbral necesaria para que un mol de colisiones sea efectiva. Normalmente  $(1/2)RT$  es pequeño comparado con la energía de activación (alrededor de 0.5 kcal/mol a 300 K), mientras que las energías de

activación típicamente implican varias decenas de kcal/mol) por lo que vemos que prácticamente  $E_a \approx E_0$ . El problema es que la Teoría de Colisiones no proporciona ningún método para calcular  $E_0$  por lo que debe tomarse directamente de la energía de activación experimental. En cambio, la Teoría de Colisiones sí permite calcular el factor preexponencial:

$$A = k_r \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{1}{2} + \frac{E_0}{RT}\right) =$$

$$= \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(\frac{1}{2}\right) \quad (16)$$

Para la mayoría de reacciones los valores calculados de A utilizando la Teoría de Colisiones son mucho mayores que los determinados experimentalmente. Veamos algunos ejemplos:

Reacción	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A_{\text{exp}}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$A_{\text{calc}}$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
2NOCl → 2NO + 2Cl	102,0	9,4 10 <sup>9</sup>	5,9 10 <sup>10</sup>
2ClO → Cl <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	0,0	6,3 10 <sup>7</sup>	2,5 10 <sup>10</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	180,0	1,24 10 <sup>6</sup>	7,3 10 <sup>11</sup>

Estos resultados muestran la necesidad de introducir algún requisito adicional en la Teoría de Colisiones.

v) Para que una colisión sea eficaz se ha de producir además con una determinada orientación entre los reactivos.

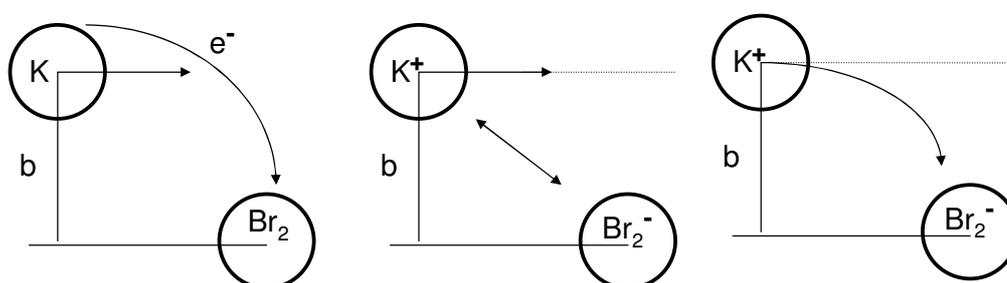
Este requisito en el fondo supone admitir que nuestras moléculas no son esféricas, sino que tienen una determinada estructura, lo que las hace susceptibles de reaccionar solamente si los reactivos se encuentran en la orientación adecuada. Por ejemplo, la reacción  $O_2 + CO \rightarrow O + CO_2$  sólo puede tener lugar si la molécula de oxígeno colisiona con la de monóxido de carbono por el lado del átomo de carbono, no si lo hace por el lado del átomo de oxígeno. Se puede introducir este requisito a través del llamado factor estérico  $p$ , que es la fracción de colisiones que se producen con la orientación precisa. De esta manera la constante de velocidad sería el producto de tres factores: uno que tiene en cuenta el número de colisiones B-C, otro que introduce el requisito energético y finalmente otro para el requisito de orientación:

$$k_r = p \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT}\right) \quad (17)$$

En la práctica  $p$  se determina como el cociente entre el factor preexponencial experimental y el calculado con la ecuación 16 ( $A_{\text{exp}}/A_{\text{calc}}$ ) con lo que tiene escaso valor predictivo.

Así pues nos encontramos con una teoría que permite interpretar la dependencia de la ley de velocidad con el producto de las concentraciones así como la variación de las constantes de velocidad con la temperatura (ley de Arrhenius). Básicamente la reacción se da a partir de una colisión que ha de cumplir una serie de requisitos. Sin embargo, esta teoría, en la forma expuesta hasta aquí, tiene escaso valor predictivo pues no permite calcular el valor de la energía de activación y conduce, habitualmente, a sobreestimaciones notables del factor preexponencial. Estos defectos de la Teoría de Colisiones son debidos fundamentalmente a la consideración de las moléculas como esferas rígidas. De hecho, la introducción del factor estérico es un intento de considerar en el modelo la estructura molecular. Así pues, la teoría de colisiones puede mejorarse considerando en el modelo la estructura de las moléculas (enlaces, vibraciones, ...) y las interacciones intermoleculares.

Un ejemplo claro para ilustrar la importancia de las interacciones intermoleculares es la reacción  $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ . En este caso la Teoría de Colisiones predice un factor preexponencial menor que el experimental, lo que lleva a un factor estérico mayor que la unidad ( $p=4.8$ ). La razón de este comportamiento es que algunas trayectorias que en principio serían no reactivas (con factor de impacto  $b > d_{BC}$ ) pueden dar lugar finalmente a colisión por la aparición de fuertes interacciones atractivas. Efectivamente un electrón del potasio puede saltar hasta la molécula de bromo, quedando ambas especies cargadas ( $K^+$  y  $Br^-$ ). Esto da lugar a la aparición de una fuerza electrostática que puede conducir a la colisión entre las dos moléculas.



### 3. Superficies de Energía Potencial y Dinámicas de Reacción

La mejor forma de incorporar las interacciones intermoleculares así como la estructura interna de las moléculas reaccionantes es mediante el planteamiento y solución de la correspondiente ecuación de Schrödinger del sistema reaccionante (si queremos estudiar la reacción de hidrogenación del eteno, nuestro sistema cuántico bajo estudio será el formado por la suma de las dos moléculas:  $H_2 + C_2H_4$ ).

El hamiltoniano que describe un sistema de este tipo está compuesto por términos que se refieren a los núcleos (n), a los electrones (e) y a las interacciones entre ambos (en):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (18)$$

donde  $T_e$  es la energía cinética de los electrones,  $T_n$  la de los núcleos,  $V_{en}$  la energía potencial de interacción electrostática entre los electrones y los núcleos,  $V_{ee}$  la energía de repulsión electrostática entre electrones y  $V_{nn}$  la energía de repulsión electrostática entre núcleos. Normalmente, para resolver el hamiltoniano de una molécula (o en este caso de un conjunto de moléculas) utilizamos la aproximación de Born-Oppenheimer que permite separar el movimiento de los electrones y los núcleos sobre la base de sus muy diferentes masas. De una manera simplificada podemos decir que ya que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones (para el átomo de hidrógeno  $m_n \sim 1000 m_e$ ) podemos resolver la función de onda electrónica suponiendo fijos los núcleos. Esta aproximación nos lleva pues a tomar como constante la energía de repulsión núcleo-núcleo ( $V_{nn} = \text{cte}$ ) y como cero su energía cinética ( $T_n = 0$ ) a la hora de resolver la estructura electrónica. Así, nos queda por resolver el hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (19)$$

La ecuación de Schrödinger correspondiente nos proporciona el valor de la energía electrónica (energía cinética de los electrones + energía de repulsión interelectrónica + energía interacción electrón-núcleo) y la función de onda que describe el comportamiento de los electrones en el campo creado por los núcleos:

$$\hat{H}_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} = E_{\text{ele}} \Psi_{\text{ele}} \quad (20)$$

Si a esta energía electrónica le sumamos la energía de repulsión internuclear ( $V_{\text{nn}}$ ) tendremos la energía total que corresponde a una *configuración fija de los núcleos*, es decir, la energía potencial de nuestra molécula o conjunto de moléculas:

$$V(\mathbf{R}) = E_{\text{ele}} + V_{\text{nn}} \quad (21)$$

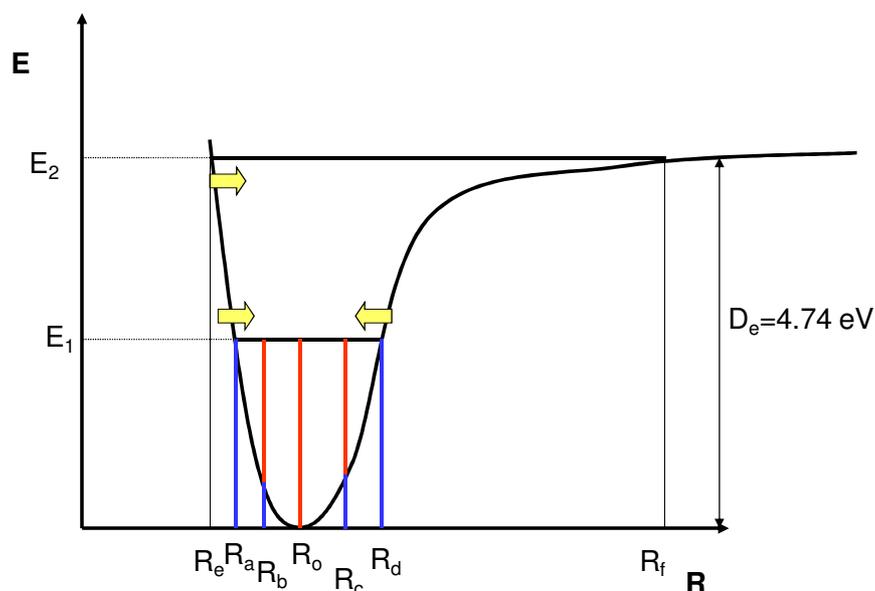
Para tener la energía total de la molécula tendríamos que añadir a la energía potencial la energía cinética de los núcleos:

$$E_{\text{T}} = V(\mathbf{R}) + T_{\text{n}} \quad (22)$$

En principio esta energía potencial depende de todas las coordenadas nucleares  $\mathbf{R}$ , es decir de  $3N$  variables, si  $N$  es el número de átomos. Sin embargo, ni la traslación de ni la rotación de la molécula o conjunto de moléculas afectan a su energía potencial (ya que en ese caso las distancias entre los núcleos no cambian), por lo que ésta dependerá de  $3N-6$  coordenadas ( $3N-5$  si nuestro sistema es lineal). Esta energía potencial es de suma importancia pues nos permite conocer cuáles son las fuerzas que actúan sobre los átomos de nuestras moléculas cuando éstas comienzan a reaccionar, es decir, cuando se producen cambios en la distribución de los electrones rompiéndose y formándose enlaces. Así, la fuerza que actuaría sobre un átomo  $i$  cualquiera sería:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V(\mathbf{R}) \quad (23)$$

Consideremos por ejemplo la reacción  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ . Nuestro sistema a estudiar son los dos átomos de hidrógeno. La energía potencial en este caso depende de  $3 \times 2 - 5 = 1$  coordenada, que es la distancia internuclear  $R$ . Para obtener la función energía potencial se realiza el cálculo de la función de onda electrónica (ecuación 20) a distintos valores de  $R$  y se le añade la repulsión internuclear ( $V_{\text{nn}} = q_{\text{H}}q_{\text{H}} / (4\pi\epsilon_0)R$ ). El resultado, si los cálculos son correctos debe ser una función como la representada en la figura:



La curva negra representa la variación de la energía potencial de la molécula de  $H_2$  con la distancia internuclear. Tiene la forma característica de un proceso disociativo. En general este tipo de representaciones se conocen como *Superficies de Energía Potencial* (SEP), siendo en este caso monodimensional. Lo primero que hay que destacar es que toda energía potencial tiene cero arbitrario, que en este caso se ha escogido en el mínimo de la curva ( $R_0$ ). El valor de la energía de disociación, energía necesaria para llegar desde este mínimo hasta la disociación completa (átomos a distancia infinita), es de 4.74 eV para la molécula de hidrógeno. Imaginemos que en un cierto instante tenemos nuestra molécula de hidrógeno congelada (sin energía cinética en los núcleos) a una distancia  $R_a$ . ¿Qué ocurriría cuando se descongele el movimiento nuclear?. De acuerdo con la ecuación 23, va a parecer una fuerza positiva sobre los núcleos (ya que la derivada de  $V$  con la distancia internuclear es negativa en este punto) que tenderá por lo tanto a aumentar la distancia internuclear. Al cabo de un cierto tiempo los núcleos se encontrarán a una cierta distancia  $R_b > R_a$ . En ese instante la energía potencial (representada como una línea vertical azul) ha disminuido ya que la repulsión internuclear es menor. Por supuesto, si la molécula no colisiona con otra o con las paredes, ésta debe de conservar la energía. ¿Qué ha pasado con la energía potencial? Se ha transformado en energía cinética (representada como una línea vertical roja), de forma que la energía total  $T_{nn}+V$  permanezca constante e igual a  $E_1$ . La fuerza sigue empujando a nuestra molécula a aumentar la distancia internuclear. Cuando llegamos a  $R_0$  toda la energía potencial se ha convertido

en cinética. En esta posición la fuerza es nula ( $\partial V / \partial R = 0$ ), pero la inercia adquirida sigue alejando los átomos. Poco a poco la energía cinética va convirtiéndose ahora en energía potencial, hasta llegar a  $R_d$  donde la energía cinética es nula. En esta posición, las fuerzas actúan en sentido contrario (la fuerza es negativa pues la derivada de  $V$  con  $R$  ahora es positiva) y el sistema comenzará ahora el proceso contrario, disminuyendo su distancia internuclear. El movimiento que hemos descrito no es más que una vibración molecular. Pero, ¿qué pasa si a nuestra molécula le damos una energía inicial igual a  $E_2$ ? La energía puede llegarle de una colisión por ejemplo. Supongamos que tenemos la molécula con una distancia igual a  $R_e$  y energía cinética nula. La fuerza hace que la molécula comience a separarse, transformando energía potencial en cinética, pero ahora, al llegar a  $R_f$  no hay ninguna fuerza recuperadora (la función potencial es horizontal, con lo que la derivada con  $R$  es nula). Por lo tanto el sistema continuaría moviéndose hacia distancias mayores produciéndose la disociación completa. Tenemos ahora una reacción química descrita sobre la SEP.

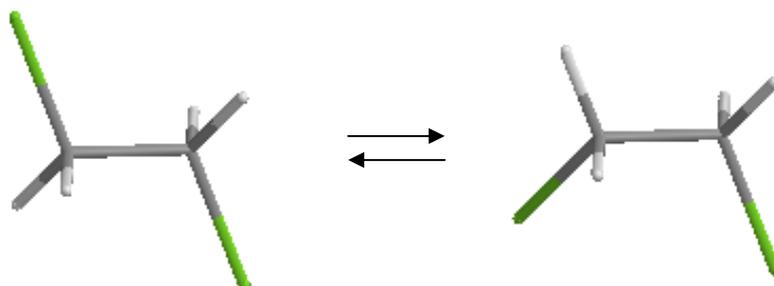
Así pues, el conocimiento de la SEP resulta fundamental para abordar el estudio de las reacciones químicas.

- Nos informa de cuál es la estructura estable para nuestra molécula de  $H_2$ . En este caso la estructura estable aparece cuando  $R=R_0$ , que para la molécula de hidrógeno vale alrededor de  $0.7 \text{ \AA}$ .
- Nos informa del cuál es la energía umbral o mínima necesaria para producir la reacción (en este caso  $4.74 \text{ eV}$  para disociar la molécula de  $H_2$ ).

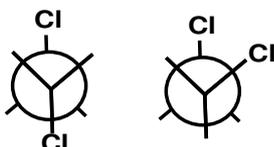
El problema surge al pasar a sistemas con un mayor número de átomos. Por ejemplo, si tenemos una molécula de agua, con 3 átomos, la superficie de energía potencial dependerá ahora de  $3 \times 3 - 6 = 3$  variables o grados de libertad. En este caso podríamos elegir las dos distancias OH y el ángulo HOH, o bien las dos distancias OH y la distancia HH. Este tipo de superficies de energía potencial no pueden representarse pues necesitaríamos 4 dimensiones (las tres variables geométricas más la energía). Se habla en este caso de hipersuperficies de energía potencial. Aunque no existe ninguna restricción en cuanto al cálculo el máximo número de variables que podemos representar es

dos. Afortunadamente, la gran mayoría de procesos químicos pueden seguirse bien utilizando una o dos variables, es decir trabajando con representaciones bi o tridimensionales. Veamos algunos ejemplos.

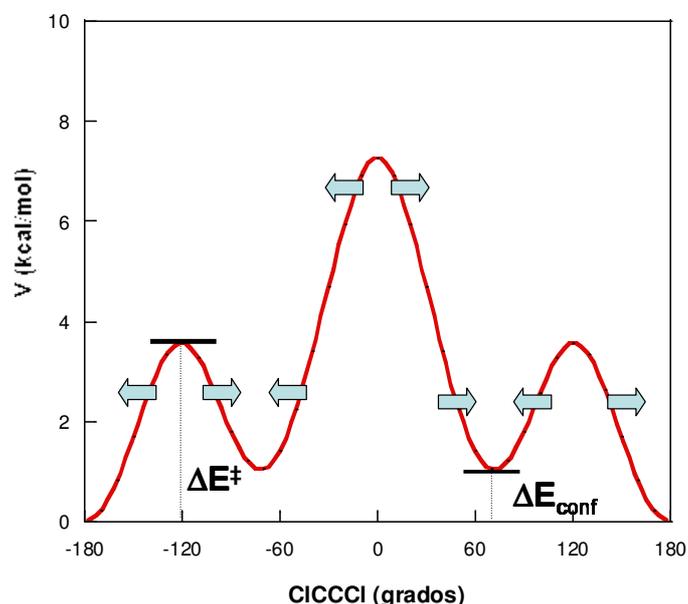
- Supongamos que estamos interesados en estudiar la velocidad a la que se da el equilibrio entre las formas trans y gauche del 1,2-dicloroetano:



En este caso tenemos un sistema con un total 8 átomos y por lo tanto con  $3 \times 8 - 6 = 18$  variables que afectan a la energía potencial del sistema. Sin embargo, sólo una de estas variables cambia significativamente durante la transformación trans  $\rightleftharpoons$  gauche: el ángulo diedro que da la rotación alrededor del enlace C-C. Efectivamente, el ángulo diedro ClCCl vale 180 grados en la forma trans y aproximadamente 60 en la forma gauche.



El resto de variables (distancias de enlace CH, CC, CCl, ángulos interno como el ClCC ...) apenas sufren variaciones durante el cambio conformacional del dicloroetano, por lo que para este proceso, podemos reducir el estudio de la superficie de energía potencial a su dependencia con el ángulo diedro ClCCl. Tenemos por tanto un problema representable en dos dimensiones (la energía y el diedro). Realizando los cálculos de la energía potencial se obtiene una representación como la de la siguiente figura:



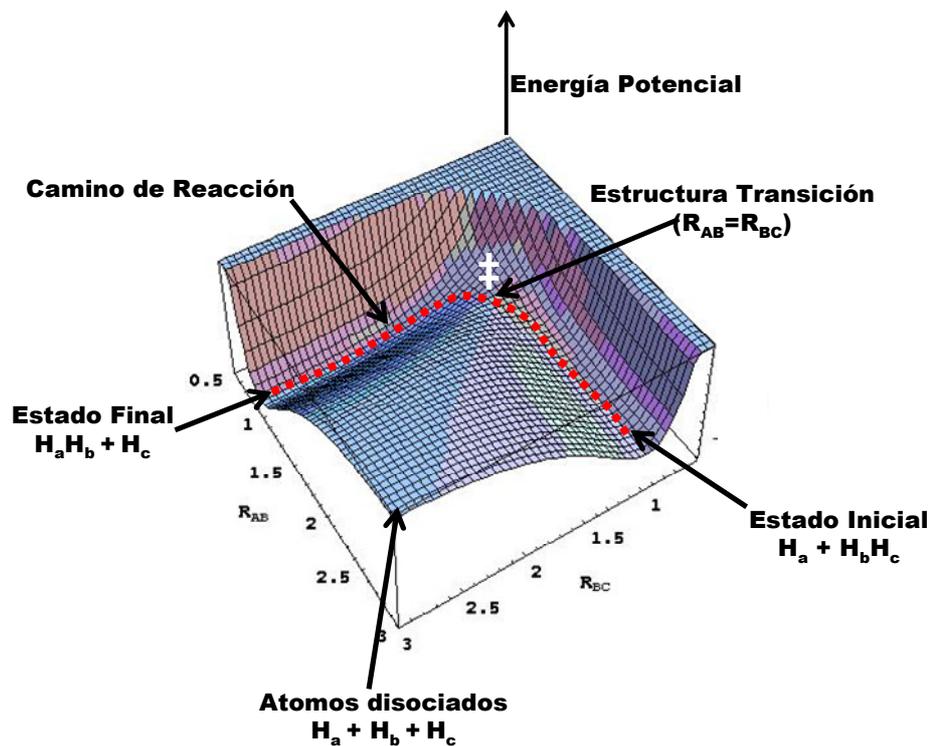
En esta figura hay varios aspectos importantes que destacar:

- Existen varias estructuras para las que las fuerzas se anulan, es decir, en las que se hace cero la derivada de la energía potencial. Estas estructuras son las que aparecen a valores del diedro de 180,  $\pm 60$ , 0 y  $\pm 120$  grados. Estas estructuras se denominan *puntos o estructuras estacionarias*, pues en ellas se anulan las fuerzas. Sin embargo, no todas las estructuras estacionarias son estructuras estables. Las estructuras que aparecen a 180 grados (confórmero trans) y  $\pm 60$  (confórmeros gauche) son estables. Si hacemos cualquier pequeño desplazamiento a derecha o izquierda la energía potencial aumenta, o lo que es lo mismo aparece una fuerza que intenta restituir el punto de partida (las flechas azules de la figura). Estas estructuras estables son *mínimos sobre la SEP*. Sin embargo, las estructuras que aparecen a 0 y  $\pm 120$  grados no son estables. Cualquier desplazamiento conduce a una disminución de la energía potencial o lo que es lo mismo ante cualquier desplazamiento aparecen fuerzas que alejan la estructura del punto de partida. Estas estructuras son *máximos sobre la SEP*.
- Las energías que aparecen en la figura también son relevantes para el equilibrio del proceso que estamos estudiando. La diferencia de energía entre

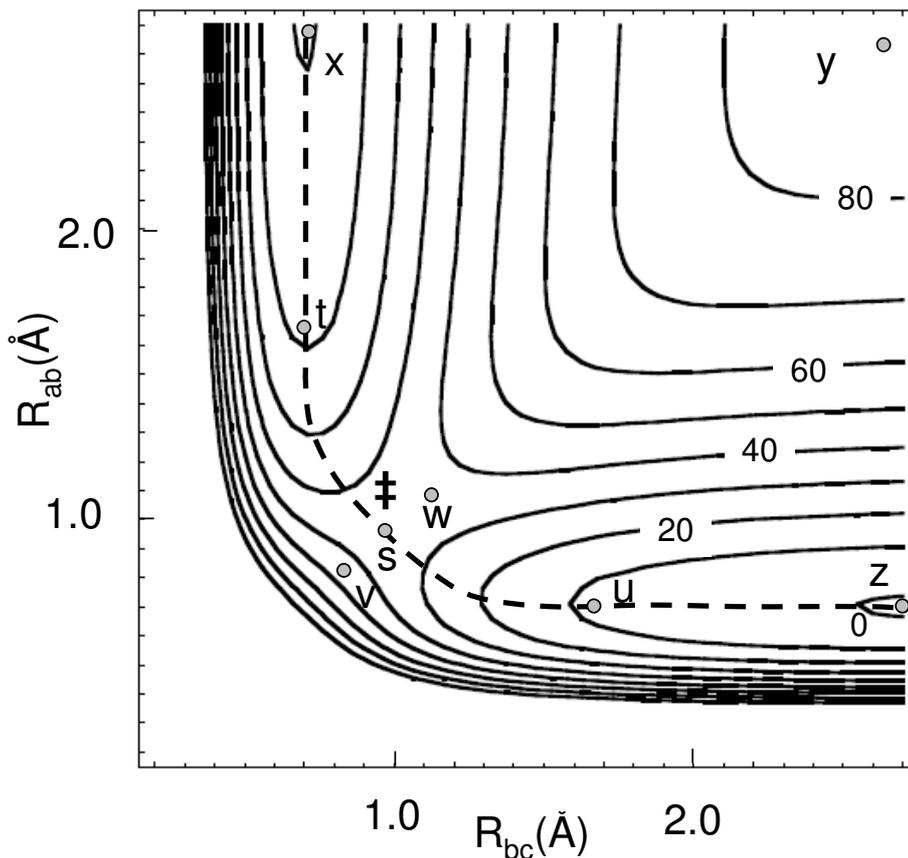
el confórmero gauche y el trans ( $\Delta E_{\text{conf}}$ ) determina el equilibrio entre dichas formas, o lo que es lo mismo la población de cada uno de ellos que existirá en una muestra de dicloroetano (ya sabemos que para tener la constante de equilibrio además de las diferencias de energía nos hace falta conocer las funciones de partición molecular de las formas gauche y trans).

- Para pasar de la forma trans a la gauche debemos sobrepasar una barrera energética en cuya cima aparece uno de los máximos de la SEP. La diferencia entre la energía de este máximo (con un diedro de  $\pm 120$  grados) y la forma trans ( $\Delta E^\ddagger$ ) nos da el mínimo de energía necesario para pasar desde la forma trans a la forma gauche, es decir, determina el tránsito entre las dos formas estables del dicloroetano. Es por ello que estos puntos estacionarios que son máximos en la dirección que conecta entre dos mínimos se denominan *estructuras de transición*. Como sabemos esta diferencia de energía entre la estructura de transición y el reactivo (*energía de transición*) nos determinará la velocidad del proceso químico.

- El ejemplo de reacción más sencillo con rotura y/o formación de enlaces es la de intercambio de hidrógeno  $H_a + H_bH_c \rightarrow H_aH_b + H_c$ . En principio la SEP para este proceso dependería de  $3 \times 3 - 6 = 3$  variables geométricas que podrían ser la distancia entre los átomos a y b ( $R_{ab}$ ), la distancia entre los átomos b y c ( $R_{bc}$ ) y el ángulo entre los átomos abc ( $\theta_{abc}$ ). Sin embargo, la aproximación del átomo  $H_a$  para dar lugar a la reacción suele ocurrir preferentemente a lo largo de la línea que une los centros (es decir, con  $\theta_{abc} = 180$  grados), ya que este ángulo de aproximación es el de menor energía al permitir establecer un nuevo enlace  $H_a-H_b$  más fácilmente. Así pues suele estudiarse la SEP con este valor fijo, pasando entonces a depender la energía únicamente de dos variables ( $R_{ab}$  y  $R_{bc}$ ). Tenemos así un problema de 3 dimensiones (las dos distancias y la energía). La SEP se obtendría calculando la energía para cada par de valores de las distancias. Punto a punto obtendríamos una representación 3-D como la que aparece en la figura:

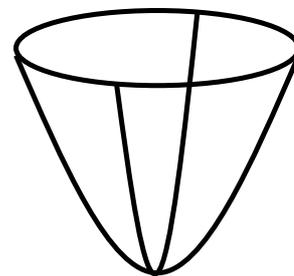


Este tipo de representaciones 3-D pueden ser difíciles de ver con claridad, por lo que frecuentemente se prefiere una representación en forma de curvas de nivel. Al igual que los mapas topográficos muestran curvas que indican la altura del terreno para cada punto (latitud y longitud), en una SEP las curvas indican el valor de la energía para cada punto (coordenadas  $R_{ab}$  y  $R_{bc}$ ). Para esta reacción el correspondiente mapa de curvas de nivel sería:



Sobre esta SEP, donde las líneas isoenergéticas aparecen cada  $10 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , podemos identificar diferentes estructuras para las que se anulan las fuerzas, es decir las derivadas de la energía potencial respecto a las coordenadas elegidas ( $\partial V / \partial R_{ab} = 0; \partial V / \partial R_{bc} = 0$ ). Estas estructuras son las que aparecen señaladas como 'x', 'z', 's', 'y' en la figura de curvas de nivel. Sin embargo, la naturaleza de estas cuatro *estructuras estacionarias* (estructuras con gradiente o fuerza nulo) es muy diferente:

- Las estructuras 'x' y 'z' son mínimos sobre la superficie de energía potencial. En cualquier dirección que nos movamos a partir de estos puntos la energía potencial aumenta (matemáticamente diríamos que las derivadas segundas son positivas). En un mapa topográfico correspondería al fondo de un valle.



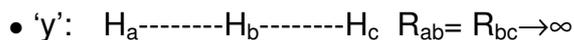
Los mínimos sobre la SEP corresponden a estructuras estables, ya que ante cualquier deformación de la geometría aparece una fuerza recuperadora. En

nuestro caso los puntos p y q corresponden al complejo formado por la molécula de hidrógeno con el átomo de hidrógeno en productos y reactivos:

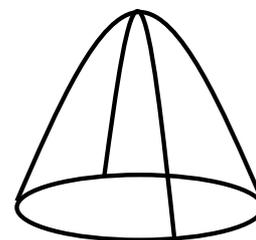


En este caso particular el valle es muy poco profundo en una de las direcciones ya que el complejo formado por la molécula y el átomo de hidrógeno presenta una energía de interacción muy pequeña.

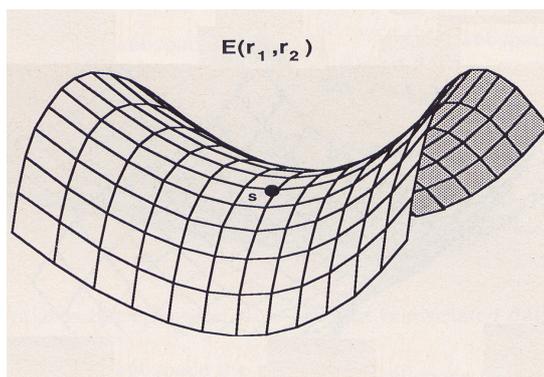
- Máximos y Puntos Asintóticos- En la figura anterior puede observarse que si aumentamos las dos distancias  $R_{ab}$  y  $R_{bc}$  simultáneamente la energía del sistema crece continuamente hasta llegar, asintóticamente, a tener los tres átomos de hidrógeno por separado. Esta es la estructura a la que denominamos 'y':



Este tipo de estructuras, no son relevantes para el estudio de la reacción química en la que estamos interesados, ya que la reacción puede transcurrir sin que el sistema visite estas regiones tan energéticas. Es decir, es posible formar una nueva molécula de hidrógeno sin necesidad de pasar por el estado correspondiente a tener los átomos completamente separados.



- La estructura 's' presenta una característica muy singular. Es un máximo únicamente en una dirección, mientras que es un mínimo en el resto de direcciones (en nuestro caso, sólo hay dos coordenadas, por lo tanto es máximo en una y mínimo en la otra). En un mapa topográfico correspondería a un collado entre montañas. Este tipo de estructuras se denominan puntos de silla, ya que su representación recuerda a una silla de montar.



Para el sistema que estamos estudiando el punto de silla aparece con la siguiente geometría:



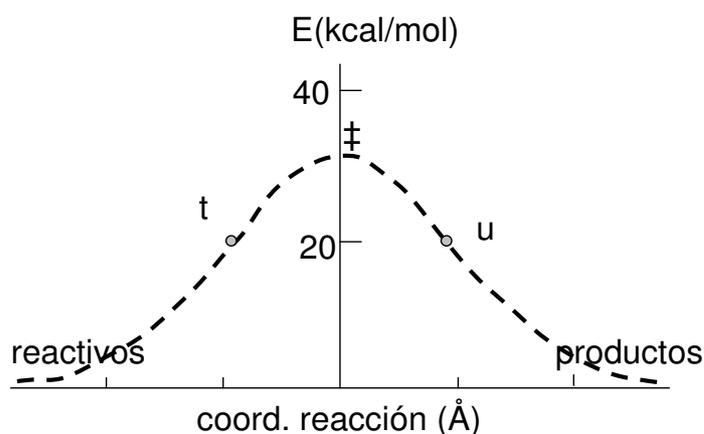
Esta estructura es fundamental en el estudio de la reactividad química, pues nos da la mínima energía necesaria para transformar nuestros reactivos en productos. Para pasar desde 'x' hasta 'z' se ha de alcanzar al menos la energía dada por la estructura s. Cualquier camino trazado de 'x' a 'z' requiere como mínimo que los reactivos alcancen una energía igual a la de 's'. Esta es por tanto la *estructura de transición* de la reacción. En general, una estructura de transición ha de verificar al menos las siguientes condiciones:

- Debe de tratarse de un punto estacionario.
- Debe de ser máximo sólo en una dirección.
- La estructura de transición debe ser el punto más alto de una línea trazada sobre la SEP que conecte entre sí reactivos y productos.

En principio, durante una reacción química los reactivos pueden transformarse en productos siguiendo cualquier ruta sobre la SEP. Sin embargo, de todas las rutas posibles, la más favorable es aquella que presente la menor energía potencial posible. Este camino, que debe pasar por la estructura de transición, se conoce como *camino de reacción* o también *coordenada de reacción* y aparece dibujado con líneas discontinuas sobre la representación de las curvas isoenergéticas y que pasa por las estructuras x-t-s-u-z. De acuerdo con este camino la reacción puede describirse de la siguiente manera: inicialmente el átomo de hidrógeno se va acercando a la molécula, permaneciendo la distancia de enlace prácticamente constante (transformación de 'x' a 't'). A continuación la distancia  $R_{ab}$  sigue disminuyendo, pero ahora la distancia  $R_{bc}$  aumenta simultáneamente (de 't' a 's'). En la estructura 's' las dos distancias son iguales. A continuación (de 's' a 'u') se acaba de formar el enlace ab y de romperse el bc, de manera que, en 'u', ya se ha formado la nueva molécula. Finalmente (de 'u' a 'z') el átomo c se aleja quedando ya estabilizada la molécula ab.

La representación del cambio de energía a lo largo de este camino aparece en la siguiente figura y es el tipo de representaciones que suele darse para

esquematisar los cambios energéticos en una reacción química. Ahora podemos ver que este camino corresponde a uno de los posibles caminos sobre la SEP que conducen de reactivos a productos. Pero no una cualquiera, sino al de menor energía. Este perfil energético recoge la esencia de la reacción química que queremos estudiar: en él aparecen los reactivos y productos (como mínimos de la curva) y la estructura de transición (como el punto de máxima energía), así como las diferencias de energía entre ellos, lo que da pie a conocer el equilibrio químico y la constante de velocidad.



Volvamos de nuevo sobre la estructura de transición. Para esta reacción en concreto corresponde a una estructura donde las distancias del enlace que se rompe y que se forma son iguales. Esto no es una característica general de las estructuras de transición, sino que se da en este caso por la simetría entre reactivos y productos. La estructura de transición es pues una estructura de tres átomos lineal y simétrica. En principio esta estructura debería tener 4 vibraciones (stretching asimétrico, stretching simétrico y el bending doblemente degenerado). Sin embargo al obligar a que el ángulo sea siempre  $\theta_{abc} = 180^\circ$  el bending desaparece y quedan dos posibles vibraciones:

-  $\overleftarrow{\text{H}} - - - \text{H} - - - \overrightarrow{\text{H}}$ . Esta vibración correspondería en la SEP a un movimiento a lo largo de la diagonal de pendiente unidad ( $\Delta R_{ab} = \Delta R_{bc}$ ) que pasa por el punto de silla (línea w-s-v en la SEP). A lo largo de este movimiento el punto de silla es el de mínima energía por lo que la estructura de transición es un *mínimo* en esta dirección.

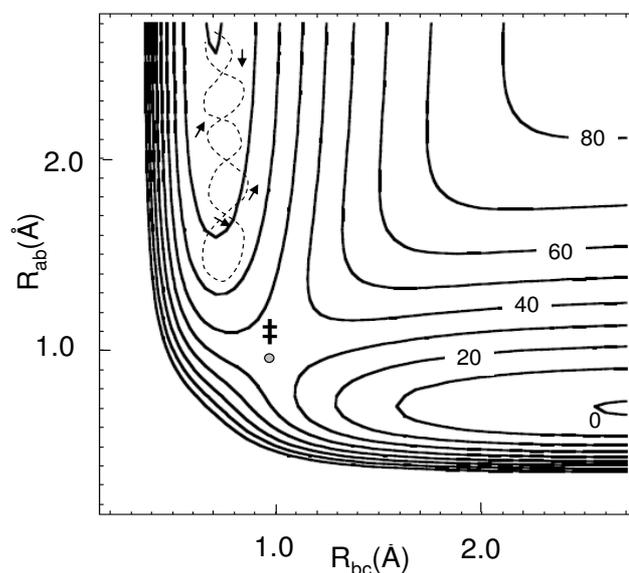
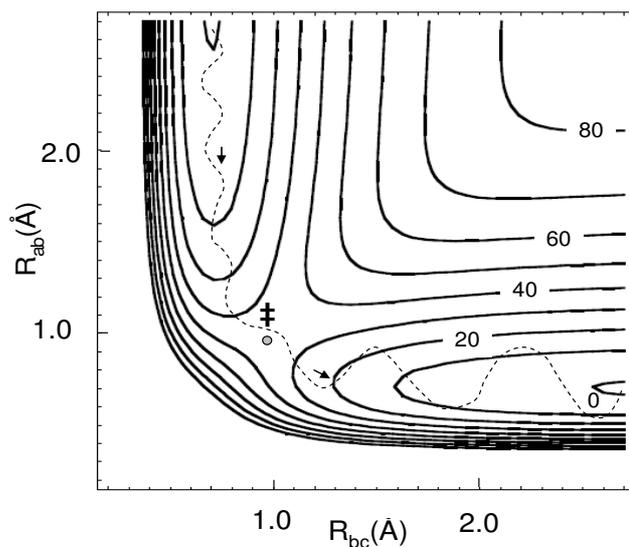
-  $\overleftarrow{\text{H}} - - - \overrightarrow{\text{H}} - - - \overleftarrow{\text{H}}$ . Esta vibración correspondería en la SEP a un movimiento a lo largo de la diagonal de pendiente menos uno ( $\Delta R_{ab} = -\Delta R_{bc}$ ) que pasa por el

punto de silla. A lo largo de este movimiento el punto de silla es un *máximo* de energía. Fijémonos que esta vibración en la que un enlace se alarga y el otro se acorta es el movimiento que permite pasar de reactivos a productos, es decir de un mínimo a otro mínimo. El punto de silla es justamente el máximo en la coordenada que transforma el reactivo en producto. Esta vibración especial de la estructura de transición se denomina *vector de transición* y es especial porque en ella nuestra estructura no es un mínimo, no hay fuerza recuperadora. Cualquier desplazamiento a lo largo de esta coordenada haría caer nuestra estructura de transición hacia el valle de los reactivos o hacia el valle de los productos.

La SEP es por lo tanto la piedra angular que permite acceder al estudio de las reacciones químicas. Para que los reactivos puedan transformarse en productos deberán tener al menos una energía cinética igual a la diferencia de energía potencial entre la estructura de transición y los reactivos. En ese caso, los reactivos podrían llegar hasta el punto de silla a base de invertir toda su energía cinética. Una vez allí podrían caer hacia el valle de productos transformando ahora la energía potencial en cinética. Para conocer la velocidad de la reacción química no es por tanto suficiente con conocer la SEP, además hemos de resolver las ecuaciones del movimiento para analizar con qué frecuencia pueden convertirse los reactivos en productos. Para ello se escoge un estado inicial de los reactivos (geometría, energía cinética translacional, rotacional, estado vibracional). Las fuerzas se obtienen de la SEP y a partir de ellas se resuelven las ecuaciones de Newton del movimiento:

$$R_i(t + \delta t) \approx R_i(t) + v_i(t)\delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\delta t^2 + \dots \quad a_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial R_i}$$

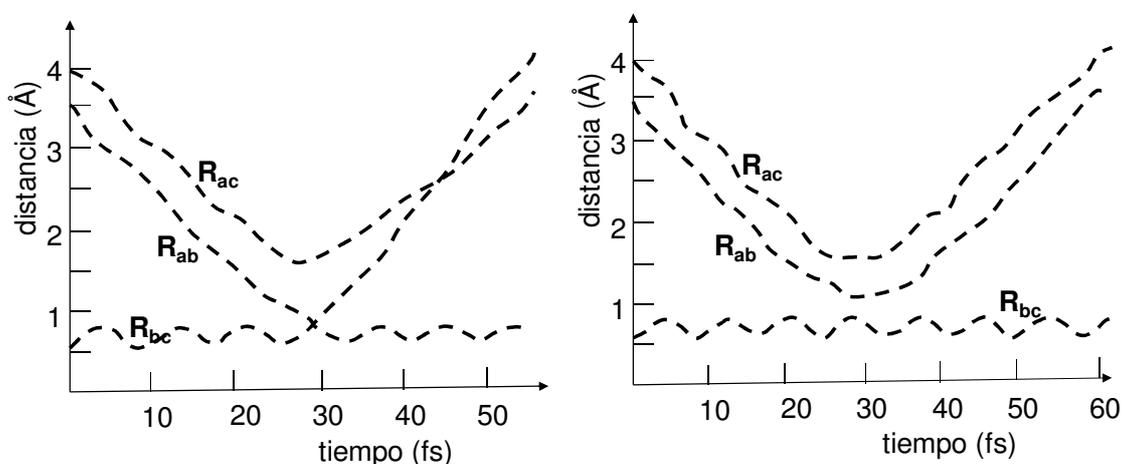
El camino que va trazando el sistema sobre la SEP se conoce como trayectoria. De esta manera, siguiendo la evolución del sistema (su trayectoria) podríamos determinar si las condiciones iniciales conducen o no a la transformación de los reactivos en productos. Calculando las trayectorias para un conjunto representativo de condiciones iniciales y promediando para todas ellas se puede obtener la constante de velocidad. La figura siguiente ilustra dos posibles trayectorias sobre la SEP:



La primera de ellas es una trayectoria reactiva. Comienza en reactivos  $H_a + H_bH_c$  y termina en productos. Podemos observar que la trayectoria no sigue exactamente el camino de reacción, ni pasa exactamente por el punto de silla, eso sólo ocurriría si la energía cinética fuera nula al llegar a ese punto. Al principio de la trayectoria la línea muestra una disminución de la distancia  $R_{ab}$  (los reactivos se aproximan) mientras la distancia  $R_{bc}$  oscila (lo que es característico de un enlace). Una vez se pasa por el punto de silla y se entra en el valle de productos, ahora se observa que la distancia  $R_{bc}$  crece, los productos se alejan, mientras aparecen las oscilaciones en la distancia  $R_{ab}$  (se ha formado el enlace).

La segunda de ellas es un ejemplo de trayectoria no reactiva. La distancia  $R_{ab}$  primero disminuye (el átomo  $H_a$  se acerca a la molécula  $H_bH_c$ ), colisionan y luego vuelve a alejarse  $H_a$  de la molécula  $H_bH_c$ . Si la energía cinética (traslacional+rotacional+vibracional) no es suficiente para superar la barrera de energía potencial la trayectoria no puede ser reactiva (al menos en mecánica clásica).

Otra forma de dibujar las trayectorias consiste en representar las distancias frente al tiempo, tal y como se muestra en la siguiente figura:

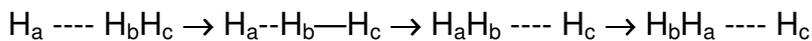


En este caso, el ejemplo de la derecha ilustra una trayectoria colineal no reactiva. La distancia  $R_{bc}$  está oscilando (vibración del enlace) mientras que disminuyen las distancia  $R_{ab}$  y  $R_{bc}$  (la segunda es siempre mayor que la primera lo que indica que  $H_a$  se acerca a la molécula por el lado de  $H_b$ ). Una vez producida la colisión, el enlace  $H_bH_c$  sigue formado (distancia corta vibrando) mientras que el átomo  $H_a$  se aleja manteniendo la colinealidad (las líneas  $R_{ab}$  y  $R_{ac}$  se mantienen con una separación constante).

El ejemplo de la izquierda ilustra una trayectoria reactiva pero donde el ángulo  $\theta_{abc}$  puede cambiar. Al principio tenemos el átomo  $H_a$  acercándose a la molécula  $H_bH_c$  que está vibrando. Cuando colisionan se produce reacción (la distancia  $R_{ab}$  se hace más corta que la  $R_{bc}$ ). El átomo  $H_c$  se aleja de la molécula  $H_aH_b$  siendo primero más larga la distancia con  $H_a$  que con  $H_b$ . Sin embargo ahora parte de la energía cinética liberada ha sido transferida a la rotación, la

molécula  $H_aH_b$  gira, haciéndose más pequeña la distancia  $R_{ac}$  que la  $R_{bc}$ . Podríamos ilustrar esquemáticamente el proceso como:

*giro*



La determinación de la constante de velocidad mediante el cálculo de trayectorias de reacción es laboriosa y complicada. Primero exige conocer la SEP y después resolver las ecuaciones del movimiento para un gran número de casos. Además hemos de tener en cuenta que los movimientos atómicos obedecen realmente las reglas de la mecánica cuántica y no las de la mecánica clásica. Cuanto más ligeros sean los átomos (con es el caso del hidrógeno) mayores desviaciones cabe esperar entre el tratamiento cuántico y clásico. Por supuesto el tratamiento cuántico es mucho más complejo. Debemos resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Una de las consecuencias más importantes es que desaparece el concepto de trayectoria, que ha de substituirse por el de probabilidad de encontrar al sistema en un determinado estado. A nivel práctico el tratamiento cuántico lleva a que es posible encontrar trayectorias de reactivos que sin disponer de la energía cinética necesaria sean capaces de atravesar la barrera de energía potencial y transformarse en productos (efecto túnel).

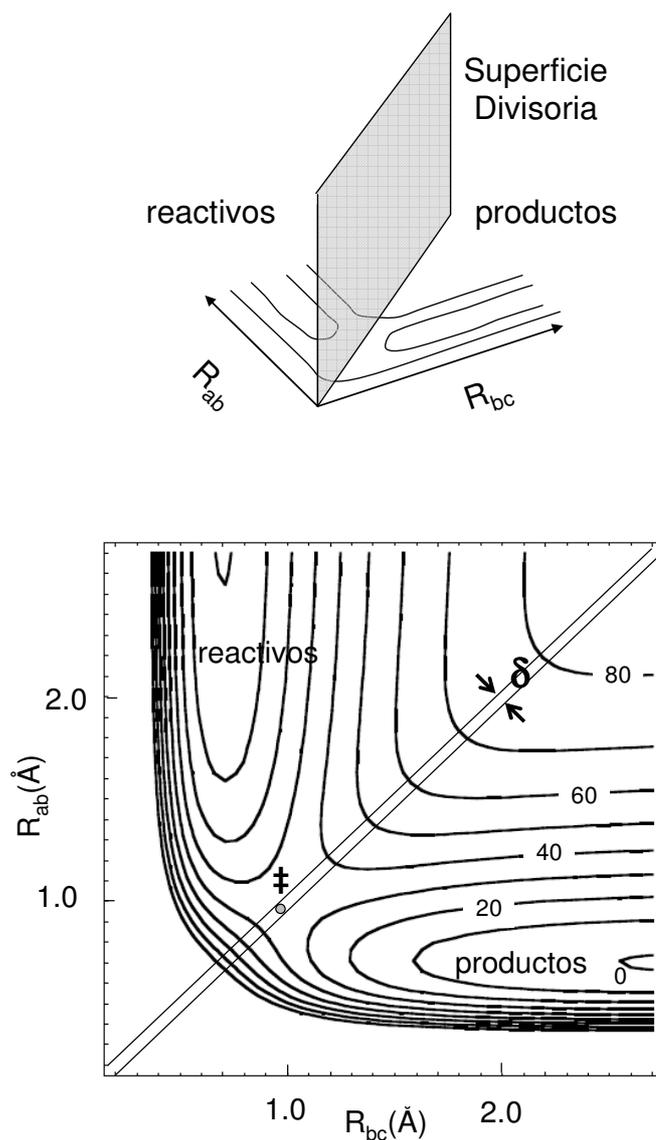
Por todo ello, sería deseable disponer de una teoría que, incorporando la rigurosidad en la descripción de las estructuras e interacciones (las moléculas no son esferas rígidas), permita estimar las constantes de velocidad por algún procedimiento menos laborioso. Dicha teoría es la Teoría del Estado de Transición o Teoría del Complejo Activado.

#### **4. Teoría del Estado de Transición o del Complejo Activado**

La enorme dificultad de generar la SEP y un número suficientemente grande de trayectorias, para después realizar un promedio estadístico, hace deseable disponer de una teoría más simple para obtener las constantes de velocidad pero incorporando algunas de las ventajas obtenidas al estudiar la SEP. Esta es la Teoría del Estado de Transición (TET) desarrollada por Eyring y

colaboradores a partir de 1930. La TET elimina la necesidad de realizar trayectorias y sólo requiere del conocimiento de la SEP en la región de los reactivos y del estado de transición.

En la TET se define una superficie que contiene el punto de silla y que divide la SEP en dos zonas, la correspondiente a reactivos y la de productos. Esta superficie se denomina *superficie divisoria o crítica* y para la reacción  $H + H_2$  aparece representada en la siguiente figura:



La superficie divisoria en este ejemplo recoge el conjunto de especies  $H_a-H_b-H_c$  con distancias  $R_{ab} = R_{bc}$ . De todo el conjunto de estructuras de la superficie crítica la de menor energía es la del punto de silla. Cualquier

estructura situada a una distancia arbitrariamente pequeña ( $\delta$ ) de la superficie divisoria se denomina *complejo activado*. El conjunto termodinámico de todos los complejos activados se denomina *estado de transición*.

Para estudiar la reacción directa  $B + C \rightarrow \text{Productos}$  partimos de los siguientes supuestos:

i) Se supone que todos los reactivos que cruzan la superficie crítica hacia los productos no pueden volver atrás. Esta suposición parece razonable pues, a partir de la superficie crítica, la pendiente es continuamente descendente hasta el valle de los productos, por lo que es lógico admitir que la mayoría de reactivos continuarán, una vez cruzada la superficie divisoria, hasta llegar a la zona de productos. Sin embargo, conviene señalar que pueden llegar a observarse algunas trayectorias las cuales, una vez superada la superficie divisoria, vuelven hacia atrás (recruzan la superficie). Volveremos a comentar este hecho más adelante.

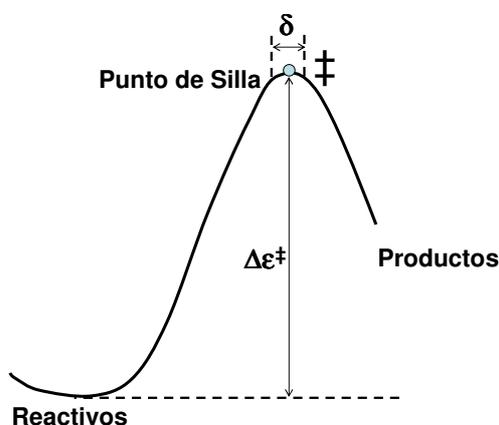
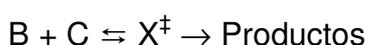
ii) Se supone que los reactivos mantienen una distribución de Boltzmann (de equilibrio), correspondiente a la temperatura del sistema, durante toda la reacción. Obviamente las moléculas de reactivos que superan una determinada energía son las que pueden convertirse en productos y por tanto los niveles energéticos correspondientes se despoblarían. Supondremos, sin embargo, que la frecuencia de colisión con las paredes y con otras moléculas es lo suficientemente alta como para recuperar rápidamente la distribución de equilibrio en todos los grados de libertad moleculares (traslación, rotación, vibración y electrónicos).

iii) Se supone que las moléculas que alcanzan la superficie crítica también mantienen una distribución de Boltzmann correspondiente a la misma temperatura que los reactivos. Aquí conviene tener presente que cualquier estructura de la superficie crítica, cualquier complejo activado, tiene un tiempo de vida media muy corto (del orden de los femtosegundos). Por ello, no parece lógico llegar a considerar que experimenta un número suficiente de colisiones, oscilaciones o rotaciones como para redistribuir su energía y alcanzar el

equilibrio. Sin embargo, podemos admitir que el conjunto de todos los complejos activados que aparecen durante la reacción sí que responden a una distribución de equilibrio. Es decir, considerados simultáneamente, los complejos activados que se forman durante la reacción darían lugar a una distribución de equilibrio para el estado de transición. Esto quiere decir que, puesto que el punto de silla es el de menor energía de todos los complejos activados, habrá una mayor probabilidad de que el complejo activado presente una geometría cercana a él que a la de cualquier otro punto.

**iv)** Se supone que el movimiento de los reactivos a lo largo de la coordenada de reacción cuando atraviesan la superficie divisoria puede ser separado de los demás grados de libertad y tratado clásicamente. Como ya hemos discutido, el tratamiento clásico de un movimiento puede ser más o menos válido dependiendo de las características del movimiento (traslación, rotación o vibración), de la masa de la molécula y de las condiciones de temperatura y volumen. La principal limitación de esta hipótesis se encontrará en la descripción de reacciones que impliquen transferencias de átomos ligeros (como el hidrógeno) donde los efectos cuánticos pueden ser notables.

De acuerdo con estos supuestos, nuestra reacción, en la TET puede representarse como:



Donde  $X^\ddagger$  representa al complejo activado y la doble flecha indica no un equilibrio en sentido químico (el complejo activado no es una especie aislable y

medible, excepto en el régimen de los femtosegundos), sino que de acuerdo con los supuestos ii y iii estas especies se mantendrán con la distribución que corresponda al equilibrio térmico entre ellas.

El número de moléculas de producto ( $N_P$ ) que se formarán por unidad de tiempo puede expresarse como el número de moléculas de complejo activado ( $N^\ddagger$ ) que atraviesan la superficie divisoria por unidad de tiempo:  $-\frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_P}{dt} = \frac{N^\ddagger}{\tau}$ , donde  $\tau$  es el tiempo que el complejo activado tarda en atravesar la superficie divisoria. Cuando nuestra molécula atraviesa la superficie divisoria podemos decir que se ha transformado de reactivos a productos. Si el espesor de esta superficie es  $\delta$ , este tiempo puede calcularse sabiendo la velocidad con la que se mueve el complejo a lo largo de la coordenada de reacción (c.r.):  $\tau = \delta / \langle v_{cr} \rangle$ . Así el número de moléculas de producto que se forman es:

$$\frac{dN_P}{dt} = -\frac{dN_C}{dt} = \frac{N^\ddagger \langle v_{cr} \rangle}{\delta} \quad (24)$$

que expresado en moles y dividiendo por el volumen  $V$ :

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{N_A V} \frac{N^\ddagger \langle v_{cr} \rangle}{\delta} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta} \quad (25)$$

Así pues, para calcular la velocidad de reacción necesitaremos conocer, en principio,  $\langle v_{cr} \rangle$ ,  $[X^\ddagger]$  y  $\delta$ . De todas formas ya podemos anticipar que puesto que el espesor de la superficie crítica es arbitrario, el resultado no deberá depender de esta magnitud.

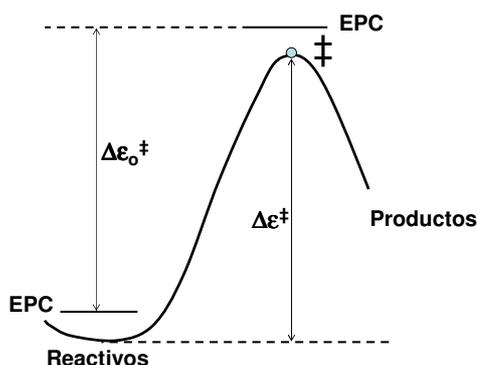
- Para obtener la concentración de complejo activado podemos hacer uso de las hipótesis de equilibrio térmico entre reactivos y complejo activado. Así, la relación entre las concentraciones de ambas especies vendrá dada por:

$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) \quad \frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) \quad (26)$$

donde  $q$  representa las funciones de partición y  $\Delta \epsilon_0^\ddagger$  es la diferencia a cero grados kelvin entre reactivos y estado de transición:

$$\Delta\varepsilon_0^\ddagger = \varepsilon_0(X^\ddagger) - (\varepsilon_0(B) + \varepsilon_0(C)) \quad (27)$$

Es decir,  $\Delta\varepsilon_0^\ddagger$  es la diferencia de energía entre los estados fundamentales, y por tanto no es directamente la diferencia de energía obtenida de la SEP sino que hemos de tener en cuenta la energía de los niveles vibracionales fundamentales (energía de punto cero, EPC), tal y como se destaca en la siguiente figura:



El cálculo de las funciones de partición de reactivos y productos (B y C) se realiza como ya estamos acostumbrados, teniendo en cuenta las distintas contribuciones a la energía (normalmente los términos nucleares se descartan pues permanecen constantes durante la reacción química):

$$q_B = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}} \quad (28)$$

Para el estado de transición tendremos las mismas contribuciones de los diferentes grados de libertad, pero hay que recordar que uno de esos grados de libertad corresponde precisamente a la coordenada de reacción. Efectivamente, una de las vibraciones de la estructura de transición, el vector de transición, corresponde a la coordenada que transforma reactivos en productos:  $\overleftarrow{\text{H}} - \text{---} - \overrightarrow{\text{H}} - \text{---} - \overleftarrow{\text{H}}$ , para la reacción  $\text{H} + \text{H}_2$ . Como los grados de libertad los consideramos independientes, para calcular la función de partición del estado de transición vamos a separar esta contribución ( $q_{\text{cr}}$ ):

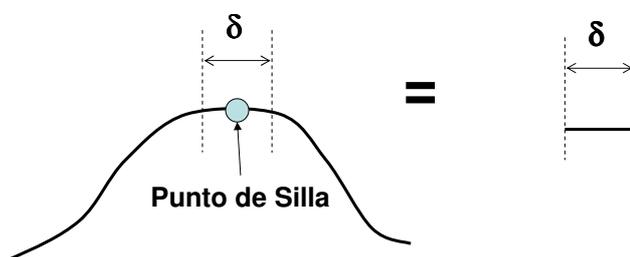
$$q^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger = q_{\text{cr}}^\ddagger \left[ q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \overline{q_{\text{vib}}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger \right] = q_{\text{cr}}^\ddagger \overline{q}^\ddagger \quad (29)$$

donde  $\overline{q}^\ddagger$  indica la función de partición para todos los grados de libertad excepto para el movimiento (de vibración) a lo largo de la coordenada de reacción. El cálculo de  $\overline{q}^\ddagger$  no implica ningún problema adicional a las funciones de partición de los reactivos. Necesitaremos conocer la masa, el momento de

inercia (geometría), frecuencias de vibración y niveles electrónicos del estado de transición para poder calcularla. Sin embargo, el cálculo de  $q_{cr}^\ddagger$  supone una novedad respecto a lo realizado hasta ahora. Efectivamente este grado de libertad corresponde a una vibración pero con el pozo invertido. La estructura de transición es un máximo en esta coordenada y, formalmente, este caso correspondería a un movimiento vibracional con la constante de fuerza ( $k_F$ ) negativa, ya que la energía disminuye cuando nos desplazamos del punto de silla. La frecuencia que podríamos calcular a partir de esta constante de fuerza sería por tanto imaginaria:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{m_{cr}^\ddagger}}$$

donde  $m_{cr}^\ddagger$  es la masa reducida asociada al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción. Así pues, no podemos emplear las fórmulas habituales basadas en el oscilador armónico para el cálculo de la función de partición vibracional. Para tratar este movimiento, puesto que en el punto de silla las derivadas de la energía respecto a cualquier coordenada son cero, podremos suponer que en el entorno inmediato la energía apenas cambia. Trataremos por lo tanto el movimiento del complejo activado a lo largo de la coordenada de reacción como un movimiento de traslación de una partícula en una caja unidimensional cuyo tamaño viene dado por el espesor de la superficie divisoria  $\delta$ .



Por tanto, asumiendo el límite clásico (separación entre niveles  $\ll kT$ ), la expresión para la función de partición traslacional asociada al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción puede escribirse como:

$$q_{cr}^\ddagger = \left( \frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta \quad (30)$$

Así, la concentración de complejo activado  $[X^\ddagger]$ , de acuerdo con la ecuación 26, quedará, usando 28, 29 y 30:

$$[X^\ddagger] = \left( \frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C] \quad (31)$$

• Para el cálculo de la velocidad media a lo largo de la coordenada de reacción podemos usar la distribución de Maxwell-Boltzmann para una componente de la velocidad (supuestos iii y iv de la TET):

$$g(v_{cr}) = \left( \frac{m_{cr}^\ddagger}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_{cr}^\ddagger v_{cr}^2}{2kT}\right) \quad (32)$$

Puesto que estamos calculando el proceso directo de conversión de reactivos en productos, para calcular el valor medio de esta componente de la velocidad sólo tomaremos los valores positivos (o negativos). Los valores negativos (o positivos) corresponderían al proceso inverso:

$$\langle v_{cr} \rangle = \int_0^{\infty} v_{cr} g(v_{cr}) dv_{cr} = \int_0^{\infty} v_{cr} \left( \frac{m_{cr}^\ddagger}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_{cr}^\ddagger v_{cr}^2}{2kT}\right) dv_{cr} = \left( \frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2} \quad (33)$$

Si sustituimos las ecuaciones 31 y 33 en la ecuación (25) tendremos la expresión que proporciona la TET para la ley de velocidad:

$$\begin{aligned} -\frac{d[C]}{dt} &= \frac{1}{\delta} \langle v_{cr} \rangle [X^\ddagger] = \frac{1}{\delta} \left( \frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C] = \\ &= \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C] \end{aligned} \quad (34)$$

Expresión que refleja correctamente la dependencia de la velocidad con el producto de las concentraciones. Comparando con la ley de velocidad experimental (ecuación 1), la constante de velocidad en la TET es igual a:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) \quad (35)$$

Esta expresión nos permite calcular (predecir) la constante de velocidad. Para ello necesitamos las funciones de partición de reactivos y del estado de transición, así como la diferencia de energía entre los estados fundamentales. La información de los reactivos puede obtenerse experimentalmente. De momento, para el estado de transición la información necesaria para obtener su energía y función de partición (masa, geometría, frecuencias, estados electrónicos ...) debe de obtenerse mediante cálculos de mecánica cuántica. El conocimiento de la SEP, al menos alrededor de reactivos y estructura de transición nos proporciona los datos necesarios. Sin embargo, el reciente desarrollo de la espectroscopia de femtosegundos está empezando a cambiar este hecho, al permitir la observación del estado de transición.

Para analizar esta expresión desde un punto de vista interpretativo podemos utilizar la llamada *Formulación Termodinámica de la TET*. Efectivamente, si nos fijamos en la ecuación 35 podemos ver que aparte del factor  $kT/h$ , el resto se parece mucho a una constante de equilibrio entre el complejo activado y los reactivos. Tal y como vimos en la ecuación 26, la relación entre las concentraciones de estado de transición y reactivos viene dada por:

$$\frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = \frac{q^\ddagger / N_A V}{\frac{q_B}{N_A V} \frac{q_C}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

Si dividimos todas las concentraciones por  $C^0$  (concentración estándar, 1M) tendremos la constante del equilibrio en escala de concentraciones:

$$K_C = \frac{[X^\ddagger] / C^0}{\frac{[B]}{C^0} \frac{[C]}{C^0}} = C^0 \frac{[X^\ddagger]}{[B][C]} = C^0 \frac{q^\ddagger / N_A V}{\frac{q_B}{N_A V} \frac{q_C}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) \quad (36)$$

La expresión de la constante de velocidad (ecuación 35) contiene un término prácticamente idéntico excepto por el hecho de que la función de partición del estado de transición no contiene la contribución de la coordenada de reacción. A la constante de equilibrio calculada sin este término la denominaremos  $K_C^\ddagger$  con lo que la expresión de la constante de velocidad quedaría:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_C^\ddagger}{C^0} \quad (37)$$

Así, la constante de velocidad puede verse como un término de equilibrio entre los reactivos y el estado de transición (equilibrio en el que descontamos la contribución de la coordenada de reacción en el estado de transición) y otro término ( $kT/h$ , que tiene unidades de  $s^{-1}$ ) que proviene de la coordenada de reacción y nos da la frecuencia con la que el estado de transición atraviesa la superficie divisoria. La constante de velocidad depende pues de la concentración que logre de complejos activados y de la frecuencia con que éstos se transforman en productos.

Continuando con la formulación termodinámica, podemos obtener algunas relaciones útiles para analizar los datos de constantes de velocidad. Efectivamente si  $K_C^\ddagger$  es una constante de equilibrio a la que hemos descontado un grado de libertad en el estado de transición, podremos relacionarla con una variación de energía libre estándar en la que hemos descontado esa misma contribución:

$$\Delta G_C^{0\ddagger} = -RT \ln(K_C^\ddagger) \quad (38)$$

donde  $\Delta G_C^{0\ddagger}$  es la energía libre de activación estándar en escala de concentraciones. Esta energía libre se calcula tal y como vimos en el tema de Termodinámica Estadística, excepto por el hecho de que en el estado de transición no hemos de contar el grado de libertad asociado a la coordenada de reacción. Es decir, para el cálculo de la energía libre del estado de transición contaríamos 3 traslaciones, 3 rotaciones (2 si fuera lineal) y  $3N-7$  vibraciones ( $3N-6$  si fuera lineal). La vibración que nos dejaríamos sería la correspondiente al vector de transición, aquella que presenta una constante de fuerza negativa. Utilizando las ecuaciones 37 y 38 la constante de velocidad queda:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{C^0} \exp\left(-\frac{\Delta G_C^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (39)$$

Si ahora descomponemos la energía libre en sus contribuciones entrópicas y entálpicas ( $\Delta G_C^{0\ddagger} = \Delta H_C^{0\ddagger} - T\Delta S_C^{0\ddagger}$ ) podremos escribir:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{1}{C^0} \exp\left(\frac{\Delta S_C^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_C^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (40)$$

donde aparecen la entalpía y la entropía de activación estándar (1M), que se obtienen dejando aparte la contribución del grado de libertad vibracional asociado a la coordenada de reacción en el complejo activado-

Las ecuaciones 37, 38, 39 y 40 están basadas en la selección del estado estándar 1M. para gases muchas veces se prefiere el estado estándar  $P^0=1$  bar. La conversión es sencilla teniendo en cuenta que para nuestro equilibrio entre dos reactivos para dar un estado de transición, la relación entre las constantes de equilibrio en escalas de concentración y de presión es:

$$\frac{K_C}{C^0} = \frac{RT}{P^0} K_P \quad (41)$$

usando este estado estándar las expresiones anteriores quedarían pues:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} K_P^\ddagger \quad (42)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (43)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right) \quad (44)$$

(Nota: si en lugar de dos reactivos hubiesen  $n$ , entonces el factor  $RT/P^0$  aparecería elevado a  $n-1$ ).

A partir de estas últimas expresiones podemos encontrar relaciones útiles para el análisis y predicción de la energía de activación y el factor preexponencial. Así por ejemplo, para la energía de activación, de acuerdo con la ecuación 42:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln\left(\frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} K_P^\ddagger\right) = RT^2 \left(\frac{2}{T} + \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT}\right) = 2RT + RT^2 \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT}$$

de acuerdo con la ecuación de van't Hoff, la derivada con respecto a la temperatura de una constante de reacción está relacionada con la entalpía de reacción. Puesto que estamos derivando la constante del equilibrio de activación, su derivada será la entalpía de activación estándar, que se calcula dejando fuera la contribución de la coordenada de reacción en el estado de transición:

$$E_a = 2RT + RT^2 \frac{d \ln K_P^\ddagger}{dT} = 2RT + \Delta H_P^{0\ddagger} \quad (45)$$

Utilizando esta relación podemos también tener una expresión para el factor preexponencial:

$$\begin{aligned}
 A &= k_r \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(\frac{2RT + \Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right) = \\
 &= \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right) \exp(2) \exp\left(\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right) = \\
 &= \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} \exp(2) \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right)
 \end{aligned} \tag{46}$$

Tenemos por lo tanto unas expresiones que relacionan la energía de activación y el factor preexponencial con las entalpías y entropías de activación. Respecto a estas expresiones hemos de hacer tres anotaciones importantes:

- La energía de activación y el factor preexponencial son magnitudes experimentales, la entalpía y la entropía de activación no son derivables únicamente de la experiencia. Para dar valores de la entalpía y entropía de activación hay que usar las relaciones 45 y 46, que se basan en la TET y por lo tanto en la validez de sus suposiciones. Las entalpías y entropías de activación que se dan muchas veces como ‘experimentales’ contienen por tanto un tratamiento de los datos basado en la teoría.
- Podemos dar la vuelta al argumento anterior. Disponemos ahora de unas relaciones que nos permiten calcular la energía de activación y el factor preexponencial. Para ello necesitamos la entalpía y entropía de activación que sabemos calcular de acuerdo con las expresiones vistas en Termodinámica Estadística. Evidentemente para calcular estos valores necesitamos las funciones de partición de reactivos y complejo activado. La información de los reactivos (masa, momento de inercia, frecuencias de vibración, estados electrónicos) puede obtenerse experimentalmente. La información del complejo activado debe extraerse de cálculos de la SEP, es decir, utilizando la mecánica cuántica.
- Estas relaciones permiten interpretar el sentido de la energía de activación y el factor preexponencial. La energía de activación viene determinada por el cambio de entalpía para pasar de los reactivos al complejo activado. Es decir, depende fundamentalmente de la energía que necesitamos para reorganizar nuestros enlaces y llegar al punto de

silla de la SEP. El factor preexponencial está ligado en cambio a la entropía de activación, es decir, al distinto grado de desorden que vamos a tener al pasar de reactivos al estado de transición. Como sabemos, esto depende fundamentalmente del número de estados accesibles que tengamos en una situación o en otra. Normalmente, para reacciones donde dos reactivos se unen para dar un complejo activado, la entropía de activación es negativa, ya que el proceso implica una ordenación del sistema.

Las pruebas más sólidas sobre la bondad de la TET vienen de experimentos de *efectos cinéticos isotópicos*, es decir de estudios del cambio de las constantes de velocidad como consecuencia de la sustitución de un isótopo por otro. Evidentemente este efecto es más importante cuando la reacción implica la rotura de un enlace con un átomo de hidrógeno y éste se sustituye por deuterio. En este caso, la relación de masas entre los isótopos ( $m_D/m_H$ ) es prácticamente 2. Experimentalmente se observa que la constante de velocidad cuando se tiene hidrógeno ( $k_{rH}$ ) es mayor que cuando se sustituye el átomo por deuterio ( $k_{rD}$ ). Por ejemplo, en muchas reacciones que implican la rotura de un enlace C-H la constante de velocidad disminuye significativamente al sustituir este átomo de hidrógeno por deuterio.

¿Cómo podemos explicar este fenómeno? En principio, al sustituir H por D el enlace sigue siendo igual desde el punto de vista electrónico, es decir es igual de fuerte para el caso C-H que para el caso C-D. Dicho de otra forma, la constante de fuerza ( $k_F$ ) para la vibración del enlace C-H es igual a la del enlace C-D. Entonces, ¿por qué cuesta más la rotura del enlace en el caso del enlace C-D?. Podemos explicar y cuantificar este fenómeno a través de la TET. Para ello hemos de darnos cuenta que aunque los enlaces son químicamente idénticos, las frecuencias de vibración no serán iguales ya que las masas cambian:

$$v_{CH} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{CH}}} \quad v_{CD} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{CD}}} \quad (47)$$

donde las masas reducidas ( $\mu$ ) pueden calcularse asimilando la vibración del enlace C-H (o C-D) a un problema de dos cuerpos, uno con masa igual a la del hidrógeno (o deuterio) y otro con masa igual a la del resto de la molécula ( $m_R$ ):

$$\mu_{CH} = \frac{m_R m_H}{m_R + m_H} \approx \frac{m_R m_H}{m_R} = m_H \quad (\text{ya que } m_R \gg m_H) \quad (48)$$

$$\mu_{CD} = \frac{m_R m_D}{m_R + m_D} \approx m_D \quad (49)$$

Así pues, dividiendo las ecuaciones 47 y sustituyendo 48 y 49 podemos ver cuánto cambia la frecuencia de vibración al cambiar el átomo de H por D:

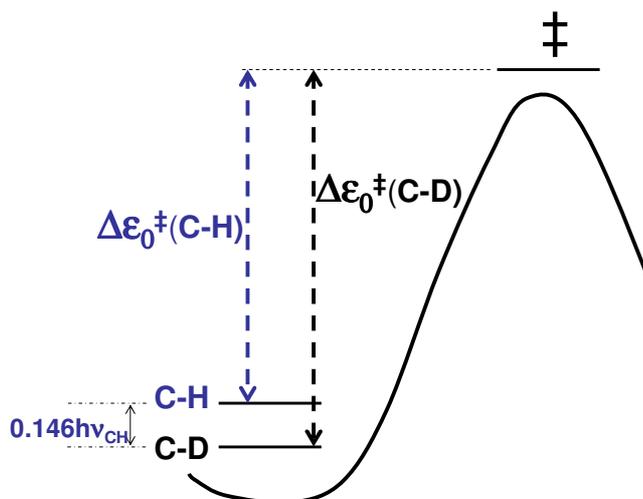
$$\frac{\nu_{CH}}{\nu_{CD}} = \left( \frac{\mu_{CD}}{\mu_{CH}} \right)^{1/2} \approx \left( \frac{m_D}{m_H} \right)^{1/2} \approx \sqrt{2} \quad (50)$$

Es decir, la frecuencia de vibración del enlace C-H es  $\sim 1.4$  veces mayor que la del enlace C-D. ¿Cómo influye este hecho sobre la constante de velocidad?. Fundamentalmente a través del cambio en las energías de punto cero de los reactivos. Las energías de punto cero debidas a la vibración del enlace C-H o C-D pueden calcularse teniendo en cuenta que la del nivel vibracional fundamental ( $v=0$ ) es  $(1/2)h\nu$ :

$$\begin{aligned} \varepsilon_0(C-H) &= \frac{1}{2} h \nu_{CH} \\ \varepsilon_0(C-D) &= \frac{1}{2} h \nu_{CD} \end{aligned}$$

$$\varepsilon_0(C-H) - \varepsilon_0(C-D) = \frac{1}{2} h (\nu_{CH} - \nu_{CD}) = \frac{1}{2} h \left( \nu_{CH} - \frac{\nu_{CH}}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{2} h \nu_{CH} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 0.146 h \nu_{CH} \quad (51)$$

Es decir, la energía de punto cero en el caso C-H es mayor que en el C-D por 0.146h veces la frecuencia de vibración del enlace C-H. ¿Qué pasa en el estado de transición? Para un proceso de rotura del enlace C-H (o C-D) esta vibración define justamente la coordenada de reacción, por lo que no contribuye a la energía de punto cero (recordemos que en el estado de transición esta vibración no es una vibración normal pues el punto de silla es un máximo para este movimiento, no un mínimo). Así pues tendríamos un esquema energético como el que se muestra en la figura:



Es decir, que la diferencia entre las energías de los estados fundamentales de reactivos y estado de transición aumenta cuando cambiamos H por D. Evidentemente, al aumentar la energía necesaria para llegar al estado de transición, disminuirá la constante de velocidad. De acuerdo con la expresión 35, e ignorando los efectos de la sustitución sobre las funciones de partición (el cambio de masa afecta a la traslación, la rotación y también puede afectar a otras vibraciones moleculares), podemos calcular el efecto de la sustitución isotópica sobre la constante de velocidad:

$$\frac{k_{r,CH}}{k_{r,CD}} \approx \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-H)}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-D)}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-D) - \Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-H)}{kT}\right) = \quad (52)$$

$$= \exp\left(\frac{0.146h\nu_{CH}}{kT}\right)$$

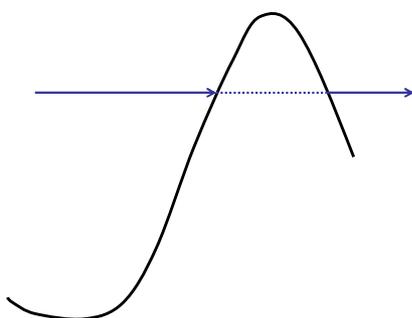
Teniendo en cuenta que los enlaces C-H presentan un número de ondas normalmente cercano a  $2800 \text{ cm}^{-1}$  esta expresión predice que la constante de velocidad para el hidrógeno a temperatura ambiente es aproximadamente 8 veces mayor que para el deuterio. Esta relación está en muy buen acuerdo con los datos experimentales para muchos procesos de este tipo.

El tratamiento que hemos hecho del efecto cinético isotópico es muy simplificado. Hay que tener en cuenta que en general, la energía de punto cero

del estado de transición sí que puede verse alterada por la sustitución isotópica, ya que la masa del átomo sustituido afecta a otras vibraciones. Si, por ejemplo, estudiamos un proceso de transferencia, como la reacción  $\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{H}$  vista en el apartado anterior, la sustitución de un H por D cambia la frecuencia no sólo de la tensión asimétrica (que es la coordenada de reacción) sino también de la tensión simétrica y de las flexiones. El efecto de la sustitución isotópica sobre las funciones de partición es fundamental para explicar los llamados efectos cinéticos isotópicos secundarios. En este caso se produce un cambio en la constante de velocidad al sustituir un átomo que no participa directamente en la reacción (no interviene ni en la rotura ni formación de enlaces) por otro isótopo. Su cálculo requiere evaluar la constante de velocidad utilizando la expresión completa (ecuación 35).

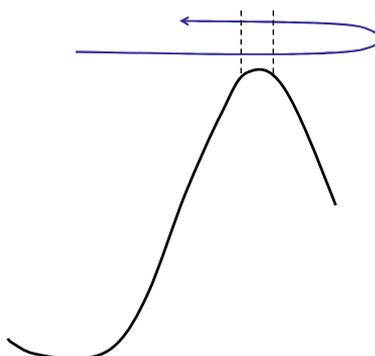
Por supuesto la TET presenta también algunas limitaciones. Las dos limitaciones más importantes de la TET son:

i) El movimiento a lo largo de la coordenada de reacción lo hemos tratado clásicamente, tanto al usar la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann para el cálculo de la velocidad media, como al tomar el límite de alta temperatura al calcular la función de partición de la coordenada de reacción. Para reacciones que impliquen el movimiento de átomos muy ligeros (por ejemplo hidrógeno) es necesario describir este movimiento cuánticamente, lo que lleva a considerar la posibilidad de efecto túnel. Ignorar este efecto conduce a subestimar la constante de velocidad cuando se utiliza la TET, ya que las situaciones que dan lugar a reacción sin tener energía suficiente para pasar la barrera energética no son tenidas en cuenta en la TET.



Experimentalmente, el efecto túnel se pone de evidencia al observarse efectos cinéticos isotópicos mayores que los obtenidos mediante la TET ya que al ser el deuterio más pesado que el hidrógeno sufre menos efecto túnel, por lo que la constante de velocidad disminuye también por este efecto y no sólo por el aumento en la diferencias de energías fundamentales.

ii) Otra limitación importante es el hecho de que hemos supuesto que todas las trayectorias que alcanzan la superficie divisoria son reactivas. Sin embargo, en estudios de dinámicas de reacción se observan a veces recruzamientos, es decir, trayectorias que una vez atraviesan la superficie divisoria vuelven de nuevo hacia los reactivos. Habitualmente este tipo de trayectorias puede suponer alrededor de un 10% del total, pero pueden llegar a significar hasta un 50% o más, sobre todo para reacciones en disolución. Imaginemos el caso de una reacción de tipo  $S_N2$  ( $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ ) donde en un determinado complejo activado el grupo saliente ( $Y^-$ ) no se encuentra correctamente solvatado, mientras que si lo está el nucleófilo. En ese caso, la trayectoria podría volver de nuevo al reactivo para formar de nuevo el anión  $X^-$ .



Ignorar los recruzamientos conduce a sobrestimar la constante de velocidad al utilizar la TET. Puede corregirse este efecto multiplicando la expresión obtenida por un factor que da cuenta de la proporción entre trayectorias que llevan de reactivos a productos y el número total de trayectorias que llegan al estado de transición. Este factor (menor o igual a la unidad) se denomina coeficiente de

transmisión ( $\kappa$ ), con lo que la expresión para la constante de velocidad quedaría:

$$k_r = \kappa k_r^{\text{TET}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_0^\ddagger}{kT}\right) \quad (53)$$

## 5. Bibliografía.

- I. N. Levine 'Fisicoquímica', tema 23. Mc Graw Hill, 4ª edición.
- J. Bertrán y J. Núñez (coords), 'Química Física II', temas 52 y 53. Ariel Ciencia. 1ª edición.
- J. W. Moore and R. G. Pearson, 'Kinetics and Mechanism'. Wiley Intesciencie. 3ª edición.
- I. Tuñón y E. Silla 'Química Molecular Estadística', Editorial Síntesis, Madrid 2008.