

# Tema 5. Cinética Molecular

➔ Introducción

➔ Teoría de Colisiones

➔ Superficies de Energía Potencial  
y Dinámicas de Reacción

➔ Teoría del Estado de Transición

- Desarrollo
- Formulación Termodinámica
- Efectos Cinéticos Isotópicos
- Limitaciones

# Tema 5. Bibliografía

- ➡ Levine 'Físico Química' (tema 23)
- ➡ Bertrán-Núñez 'Química Física' (temas 52 y 53)
- ➡ Moore & Pearson 'Kinetics and Mechanisms'
- ➡ Tuñón & Silla 'Química Molecular Estadística'
- ➡ Bertrán y otros 'Química Cuántica'

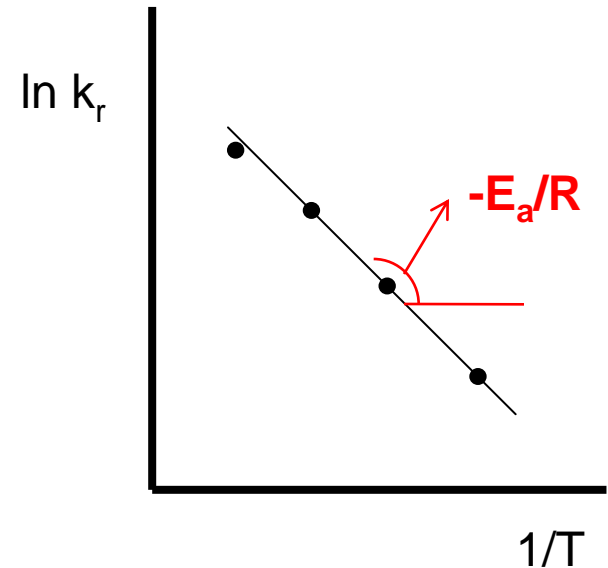
# 1. Introducción



$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k_r [C][B]$$

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

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



## 2. Teoría de Colisiones

- i) Describimos las moléculas como Esferas Rígidas de diámetro  $d$
- ii) Para que haya reacción debe producirse colisión entre B y C
- iii) Suponemos válida la Distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann

Si toda colisión fuera efectiva (es decir, diera lugar a reacción)

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

$$-\frac{N_A}{V} \frac{dn_C}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A^2 \frac{n_B}{V} \frac{n_C}{V} \quad \Rightarrow \quad \boxed{-\frac{d[C]}{dt} = \sigma \langle v_{BC} \rangle N_A [B][C]}$$

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

$$k_r(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon) N_A \langle v_{BC} \rangle$$

## 2. Teoría de Colisiones

iv) Sólo las colisiones con  $\varepsilon$  suficiente son efectivas

$$k_r = \sigma N_A \langle v_{BC} \rangle$$

$$k_r(\varepsilon) = \sigma(\varepsilon) N_A \langle v_{BC} \rangle$$

La magnitud  
macroscópica  
es un promedio

$$\Rightarrow k_r = \int_0^{\infty} N_A \sigma(\varepsilon) \langle v_{BC} \rangle G(\varepsilon) d\varepsilon$$

**Modelos** Teoría Cinética de Gases

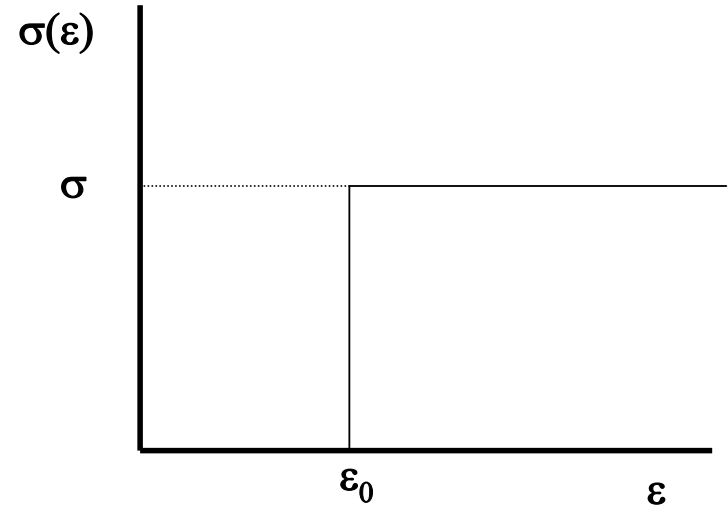
$$G(\varepsilon) = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \mu \langle v_{BC} \rangle^2$$

$$k_r = \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

## 2. Teoría de Colisiones

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



$$k_r = \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

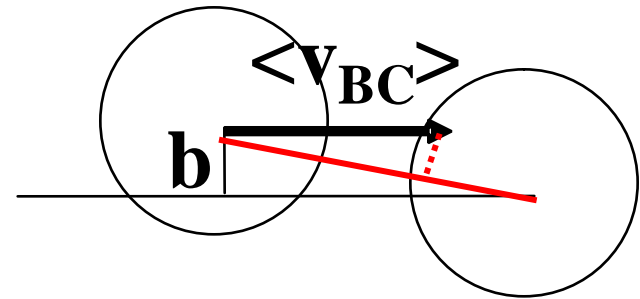
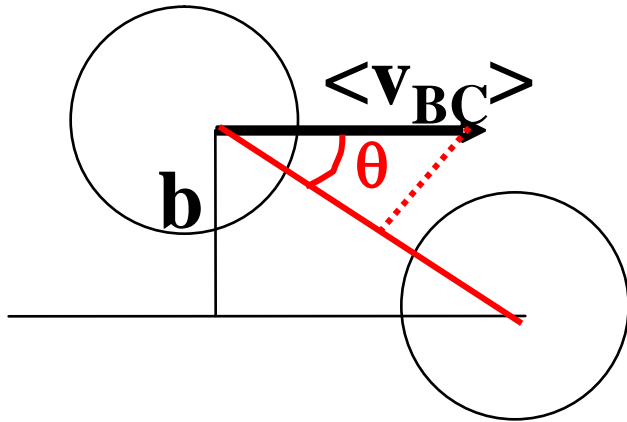
$$= \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_0^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon}{kT} \cdot 0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon + \left( \frac{8}{\pi \mu kT} \right)^{1/2} N_A \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{\varepsilon}{kT} \cdot \pi d_{BC}^2 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

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

## 2. Teoría de Colisiones

Supongamos dos trayectorias con colisión

$$b \leq d_{BC}$$

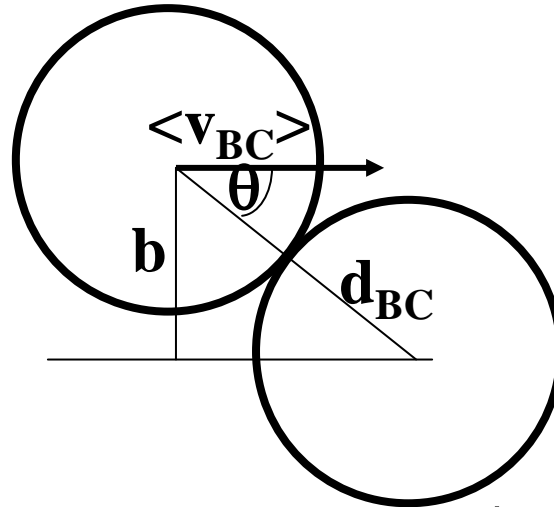


Teniendo ambas  $\varepsilon > \varepsilon_0$  ¿la probabilidad de que sean efectivas será igual?

Sólo algunas colisiones con  $\varepsilon > \varepsilon_0$  son efectivas

$$v_c = \langle v_{BC} \rangle \cos\theta$$

## 2. Teoría de Colisiones



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

iv.b) Las colisiones con  $\varepsilon_c \geq \varepsilon_0$  son efectivas

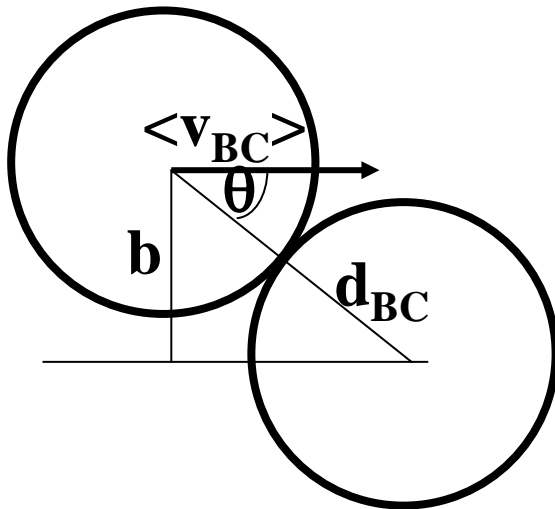


## 2. Teoría de Colisiones

- Las colisiones con  $\varepsilon_c \geq \varepsilon_0$  son efectivas

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

- Si  $\varepsilon < \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_c < \varepsilon_0$ , por lo que  $\sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0$
- Si  $\varepsilon > \varepsilon_0 \Rightarrow \varepsilon_c > \varepsilon_0$  ?



$$\varepsilon_c = \varepsilon \left( 1 - \frac{b^2}{d_{BC}^2} \right) \geq \varepsilon_0$$

$$b^2 \leq d_{BC}^2 \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right)$$

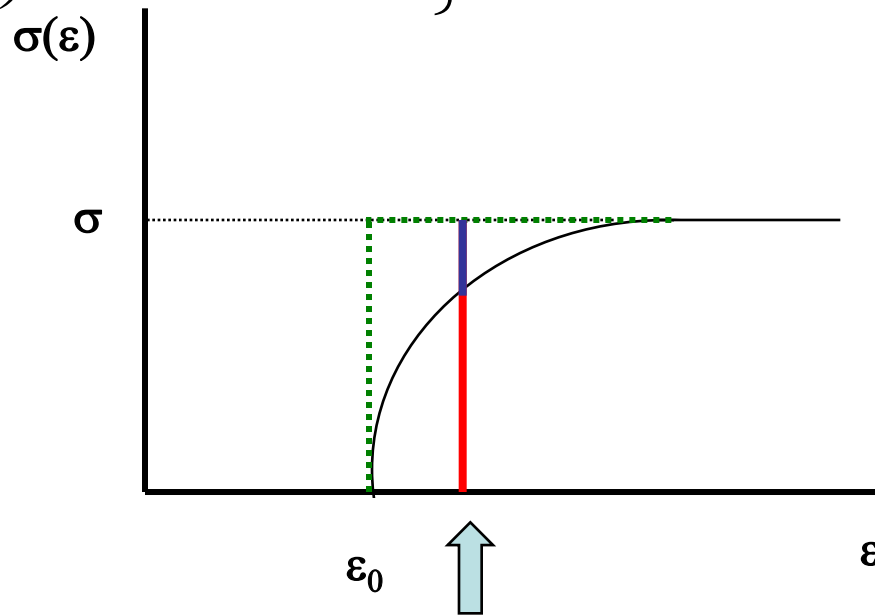
$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } \varepsilon = \varepsilon_0 \Rightarrow b = 0 \\ \text{Si } \varepsilon = \infty \Rightarrow b = d_{BC} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } \varepsilon = \varepsilon_0 \Rightarrow b = 0 \\ \text{Si } \varepsilon = \infty \Rightarrow b = d_{BC} \end{array} \right\}$$

$$\sigma(\varepsilon) = \pi b_{\max}^2 = \pi d_{BC}^2 \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right)$$

## 2. Teoría de Colisiones

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(\varepsilon) = 0 \quad \forall \quad \varepsilon < \varepsilon_0 \\ \sigma(\varepsilon) = \pi d_{BC}^2 \left( 1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \right) \quad \forall \quad \varepsilon \geq \varepsilon_0 \end{array} \right\}$$



## 2. Teoría de Colisiones

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

**N° Total de Colisiones**

**Fracción con Energía Suficiente**

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

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

## 2. Teoría de Colisiones

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> )
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	102.0	$9.4 \cdot 10^9$	$5.9 \cdot 10^{10}$
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	0.0	$6.3 \cdot 10^7$	$2.5 \cdot 10^{10}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	180.0	$1.24 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^{11}$

## 2. Teoría de Colisiones



v) Para que una colisión sea eficaz se ha producir con una determinada orientación

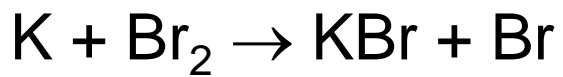
$$k_r = p \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left( -\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)$$

Nº Total de Colisiones

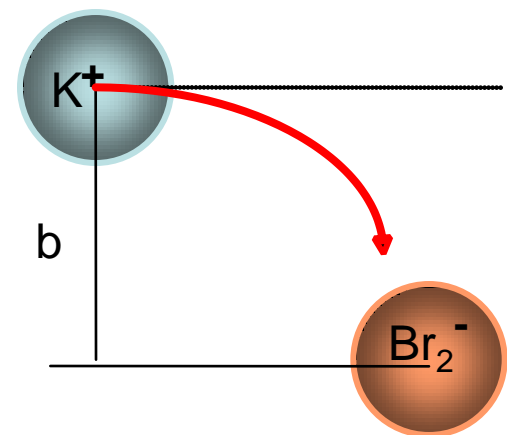
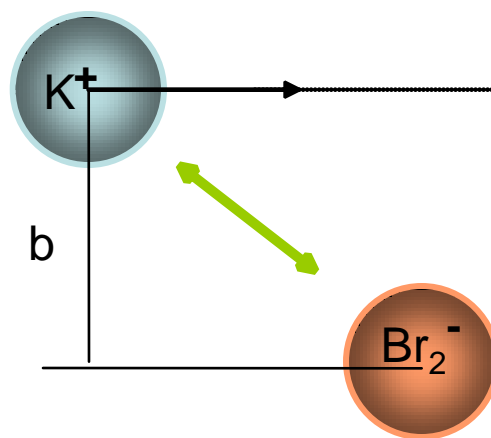
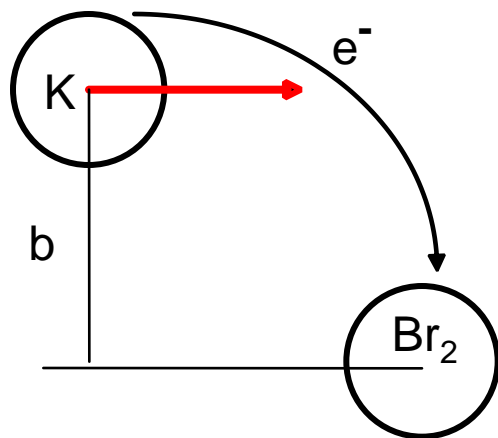
Fracción con Orientación Adecuada

Fracción con Energía Suficiente

## 2. Teoría de Colisiones



$$A_{\text{calc}} < A_{\text{exp}} \Rightarrow p > 1 ??$$



# 3. SEP y Dinámicas de Reacción

¿Cómo incorporar la estructura molecular y las interacciones intermoleculares?

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

¿Cómo resolvemos el problema? Aprox. Born-Oppenheimer  $m_n \gg m_e$

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \Rightarrow \quad \hat{H}_{ele} \Psi_{ele} = E_{ele} \Psi_{ele}$$

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

**Energía Potencial  
Molecular**

### 3. SEP y Dinámicas de Reacción

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

**Energía Potencial  
Molecular**

\* Depende de  $3N-6$  (o  $3N-5$ ) variables

\* Da las fuerzas sobre los átomos

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}V(\mathbf{R})$$

\* La energía total se obtiene sumando la energía cinética de los núcleos:  
Trasl + Rot + Vib

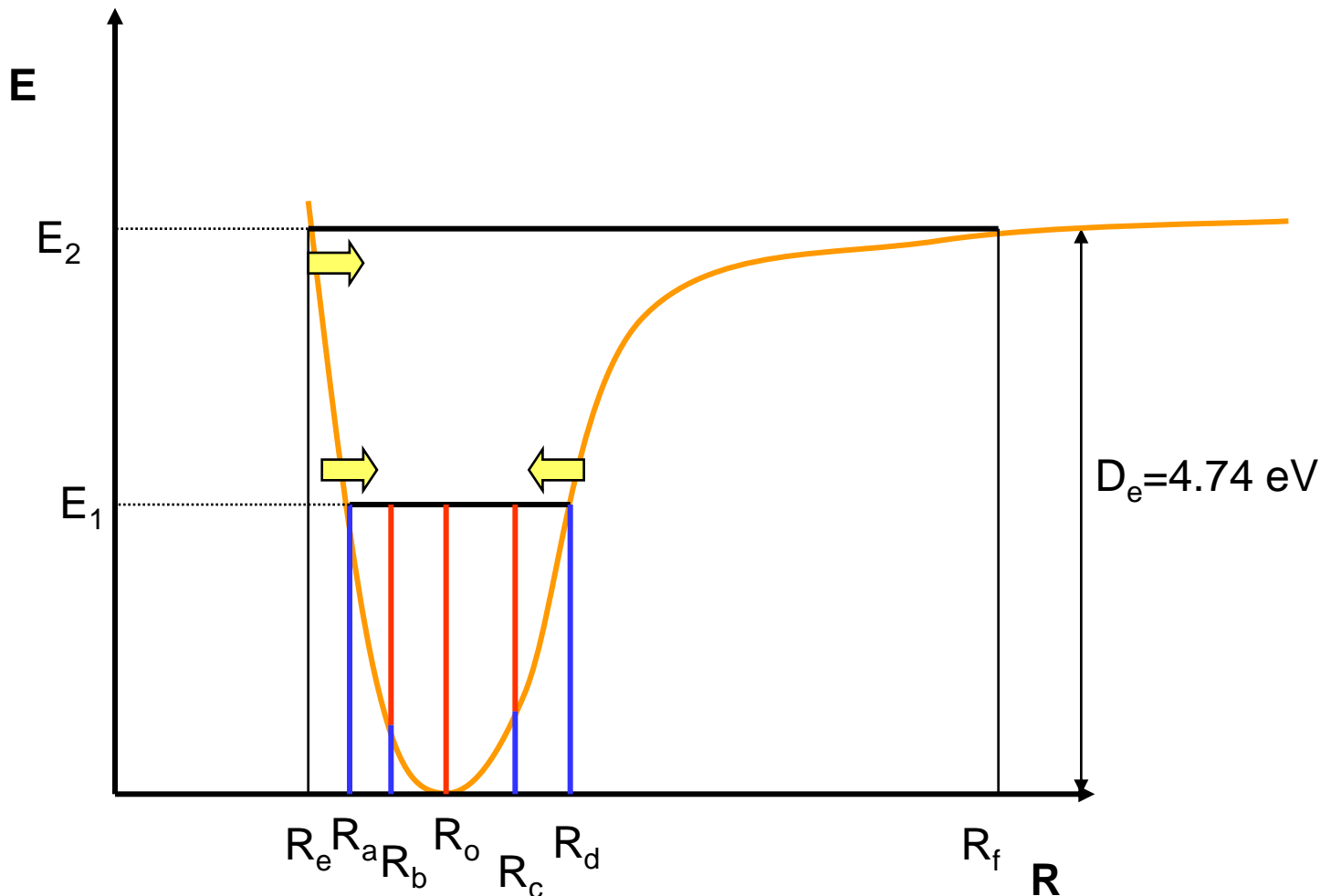
$$E_T = V(\mathbf{R}) + T_{\text{nn}}$$



# 3. SEP y Dinámicas de Reacción

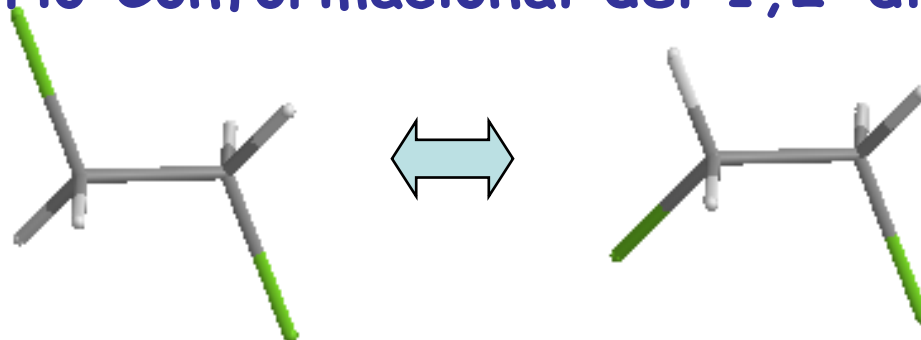
Ejemplo  $H_2 \rightarrow 2H$

$V(R)$  depende de  $3 \times 2 - 5 = 1$  variable  $R$

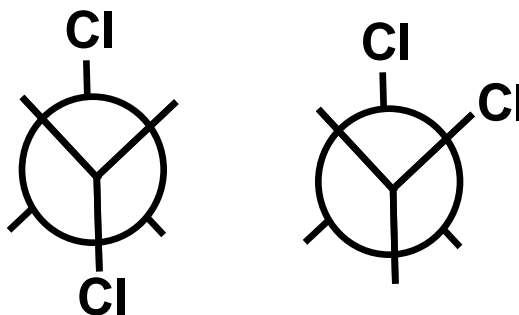


### 3. SEP y Dinámicas de Reacción

#### Equilibrio Conformacional del 1,2-dicloroetano



V depende de  $3 \cdot 8 - 6 = 18$  variables pero sólo una es significativa para el proceso  $\longrightarrow$  El dihedro ClCCl



**¡¡Leer apuntes y hacer problema CM5!!**

### 3. SEP y Dinámicas de Reacción

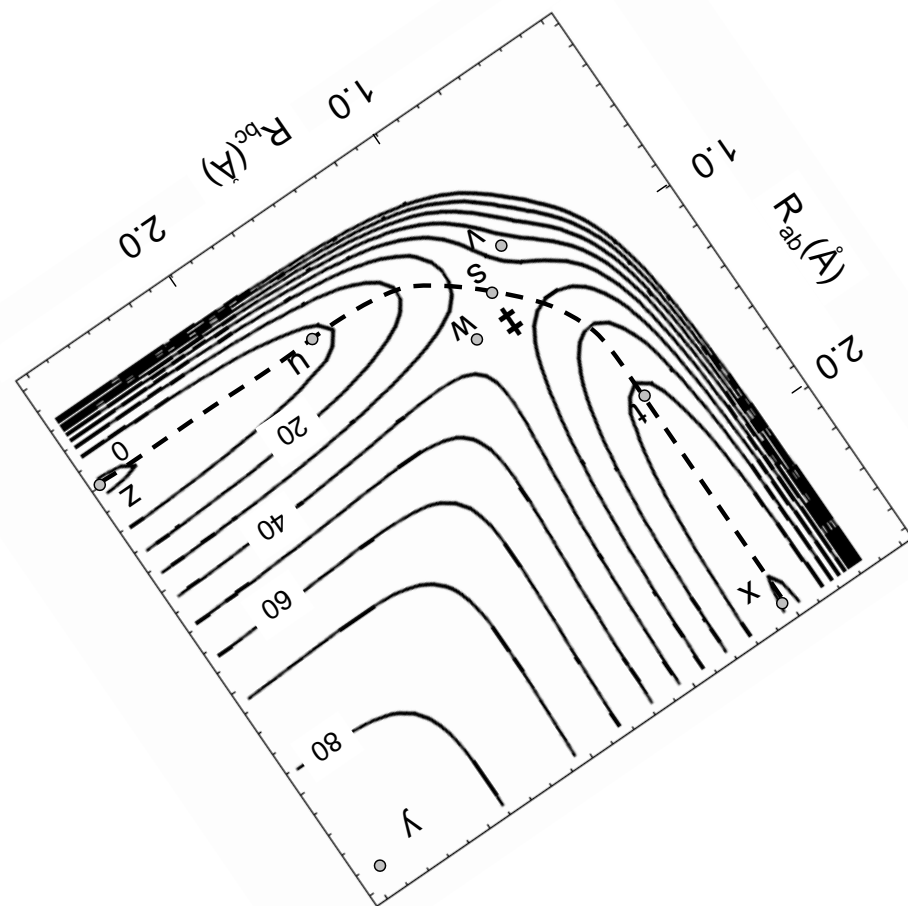
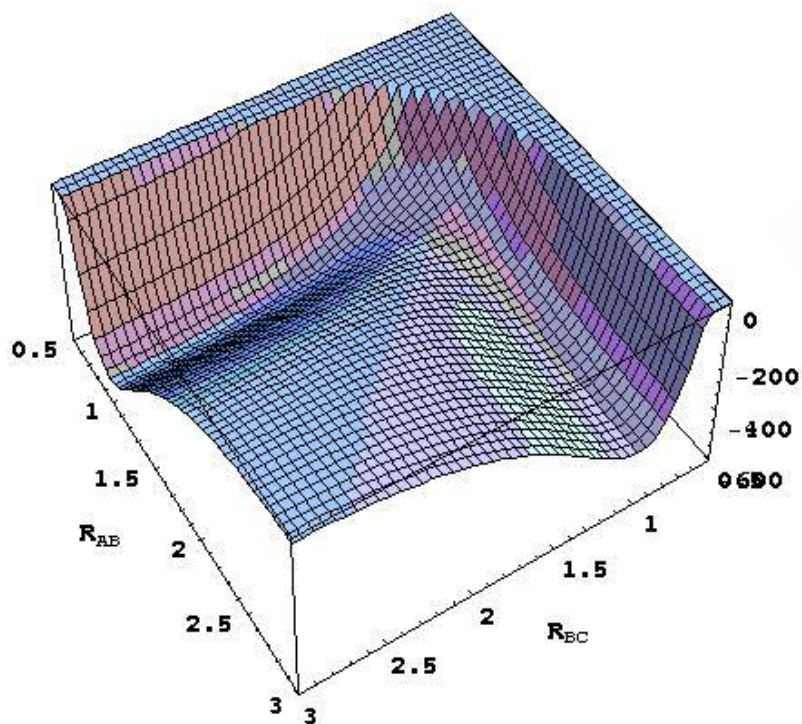


$3 \times 3 - 6 = 3$  variables

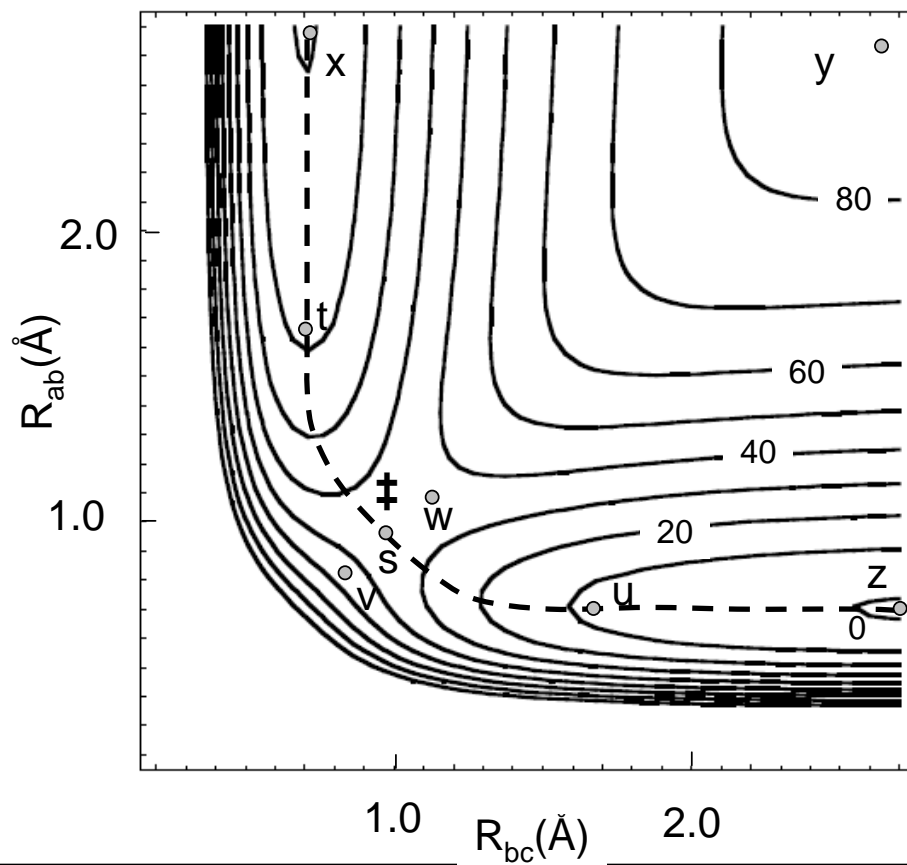
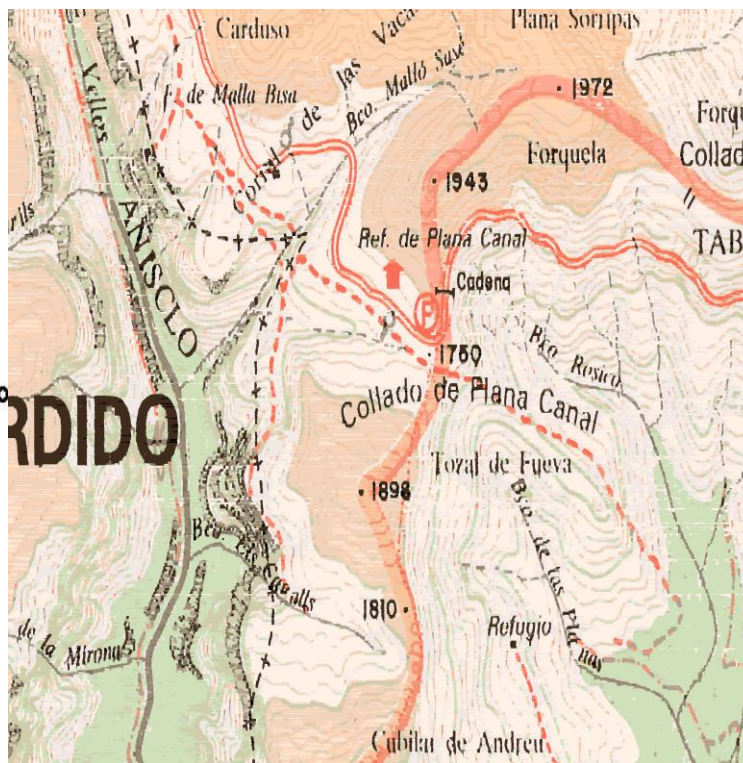
{	$R_{ab}$	disminuye
	$R_{bc}$	aumenta
	$\theta_{abc}$	suponemos fijo $180^\circ$

Tendremos una SEP 3-D  $\longrightarrow R_{ab} ; R_{bc} ; V$

# 3. SEP y Dinámicas de Reacción



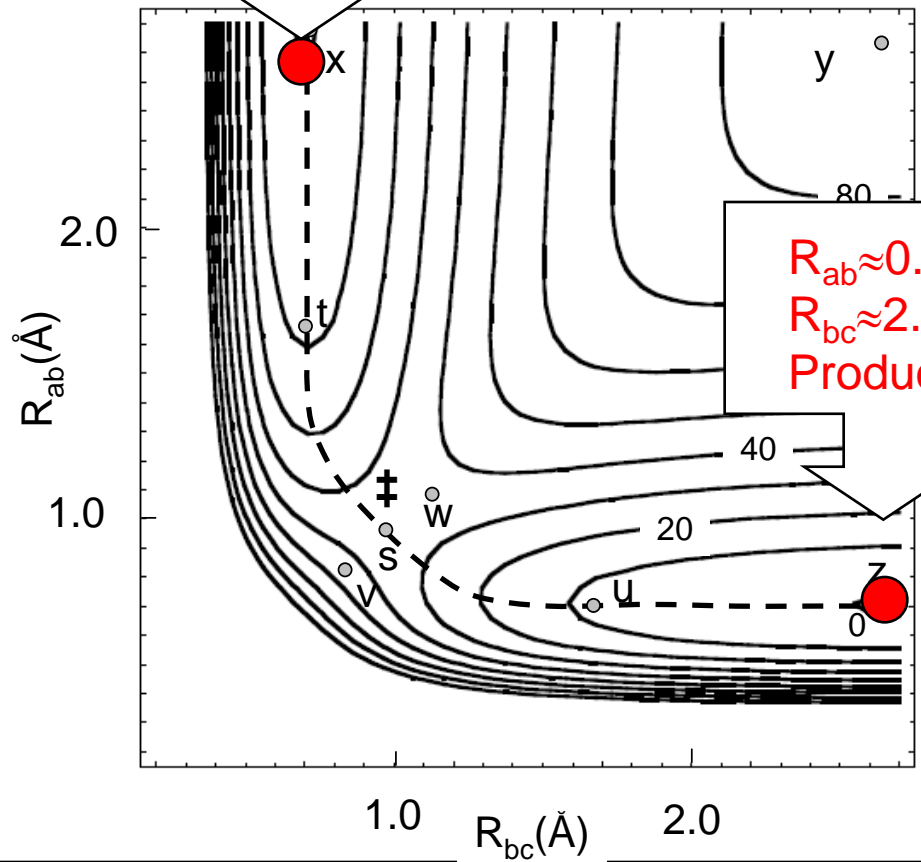
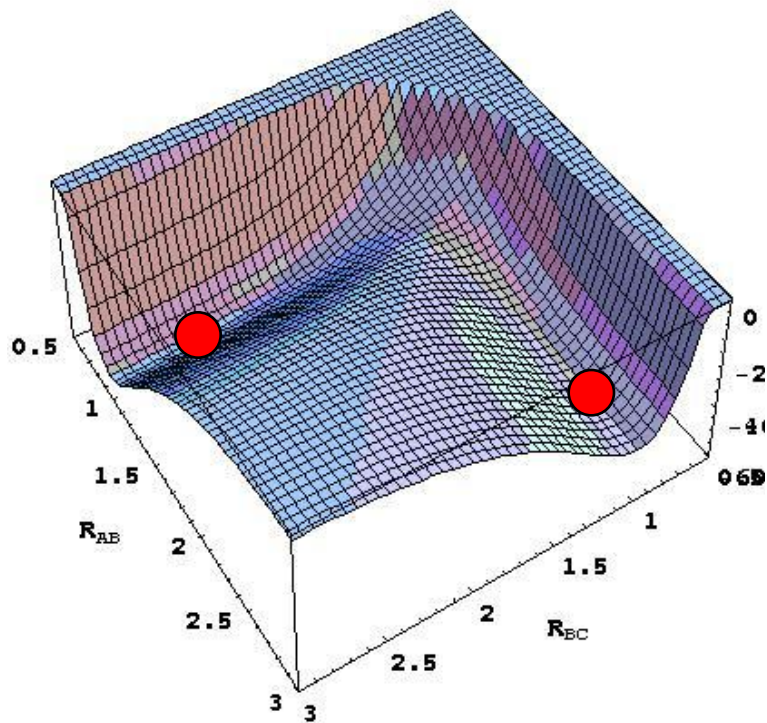
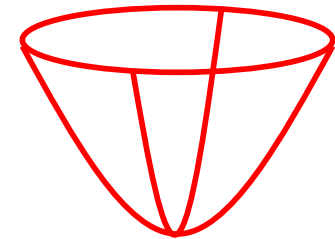
# 3. SEP y Dinámicas de Reacción



# 3. SEP y Dinámicas de Reacción



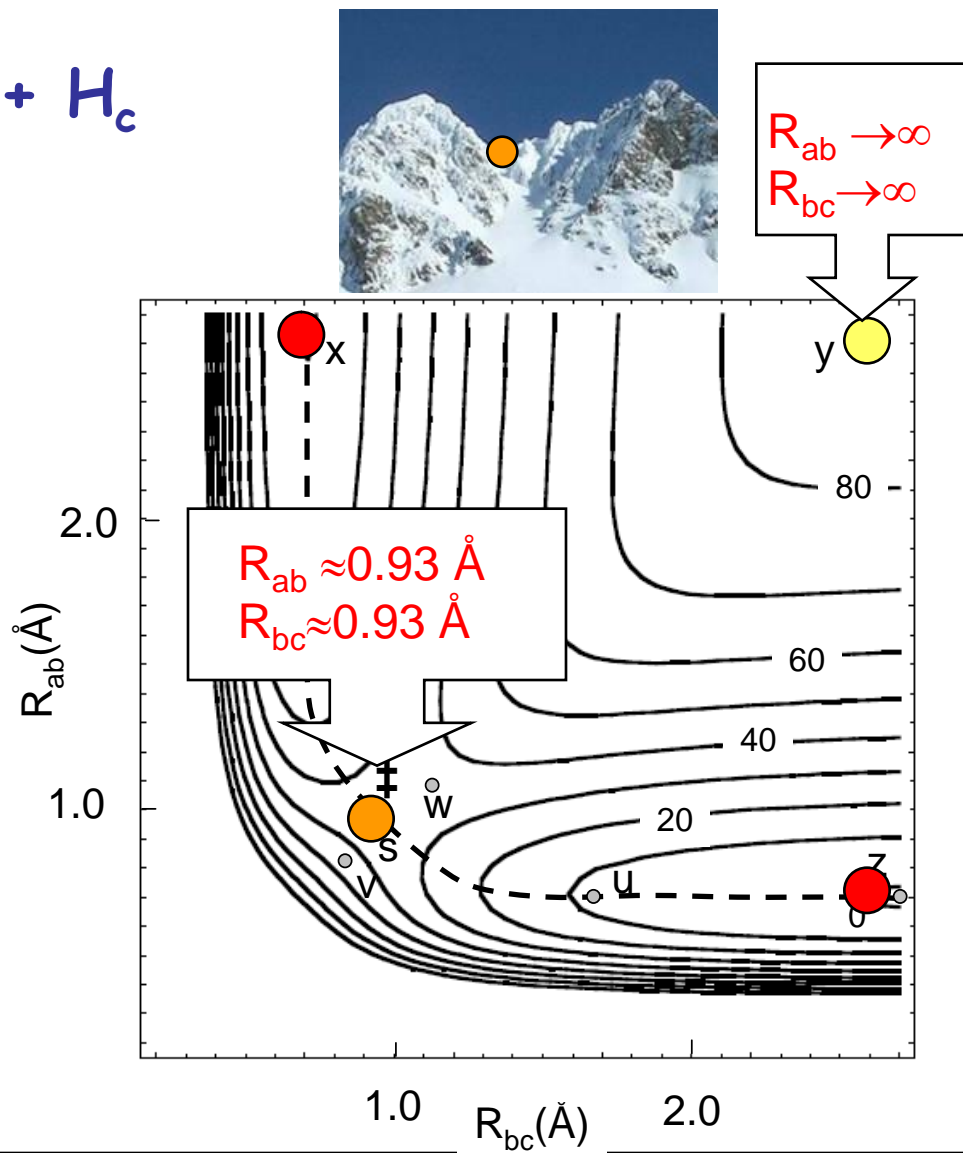
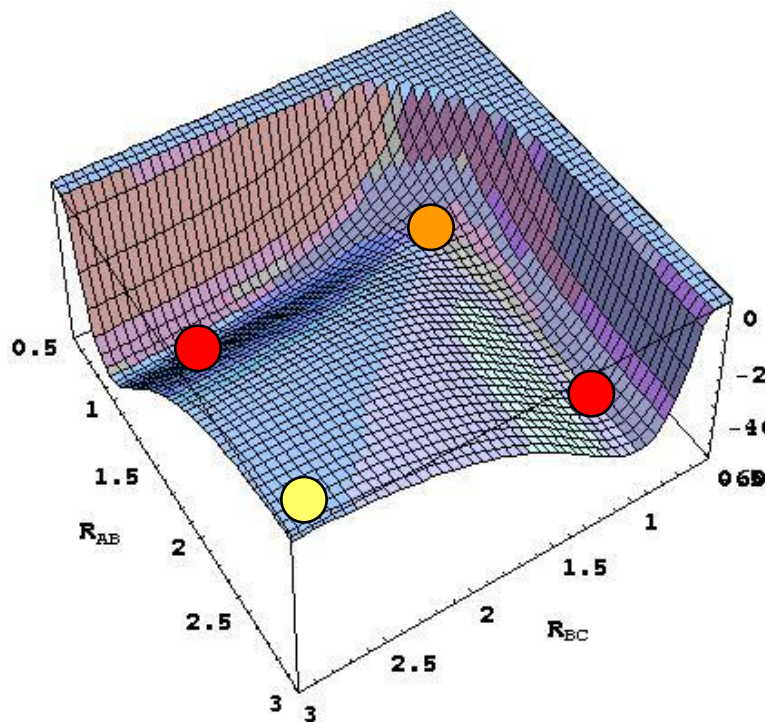
$R_{bc} \approx 0.74 \text{ \AA}$   
 $R_{ab} \approx 2.2 \text{ \AA}$   
 Reactivos



$R_{ab} \approx 0.74 \text{ \AA}$   
 $R_{bc} \approx 2.2 \text{ \AA}$   
 Productos



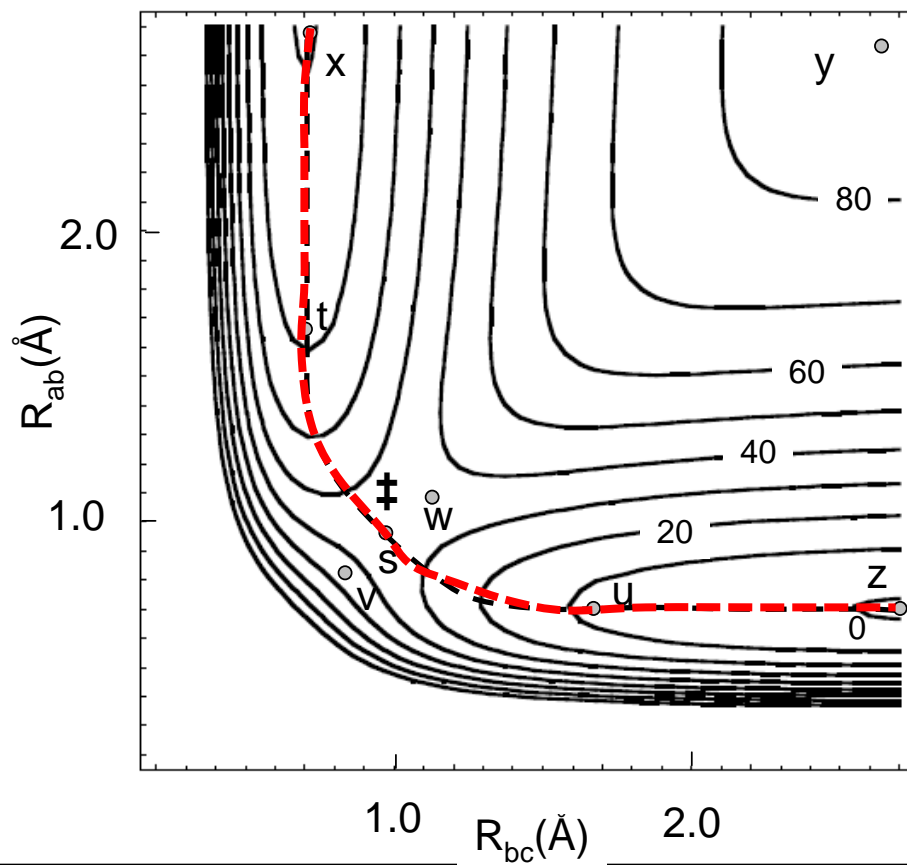
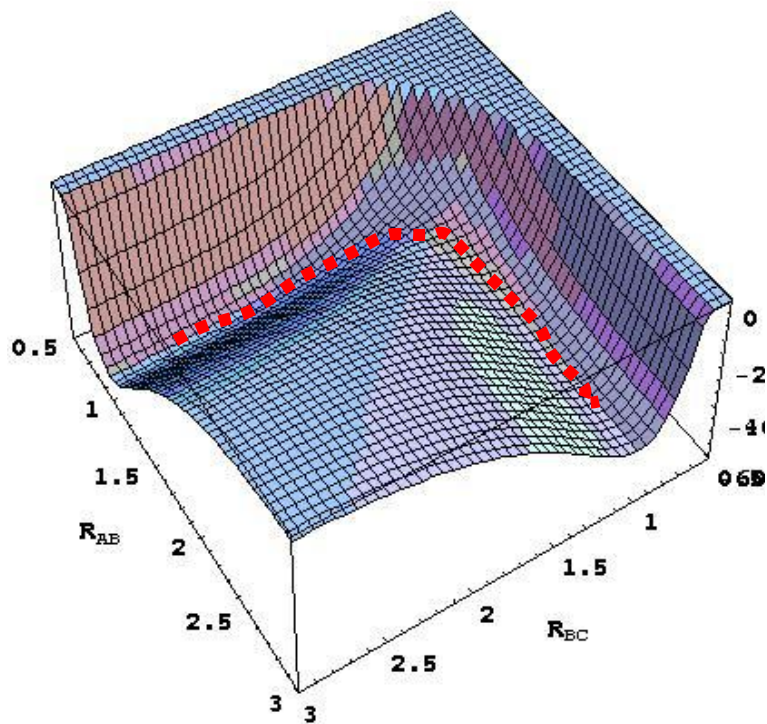
# 3. SEP y Dinámicas de Reacción



# 3. SEP y Dinámicas de Reacción



Camino de Reacción

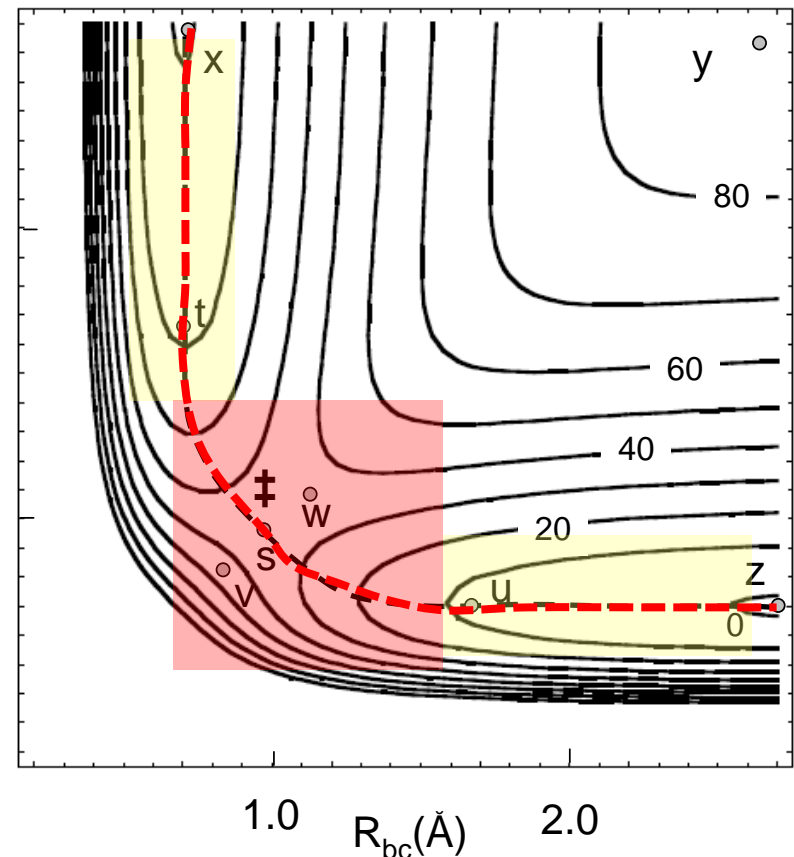
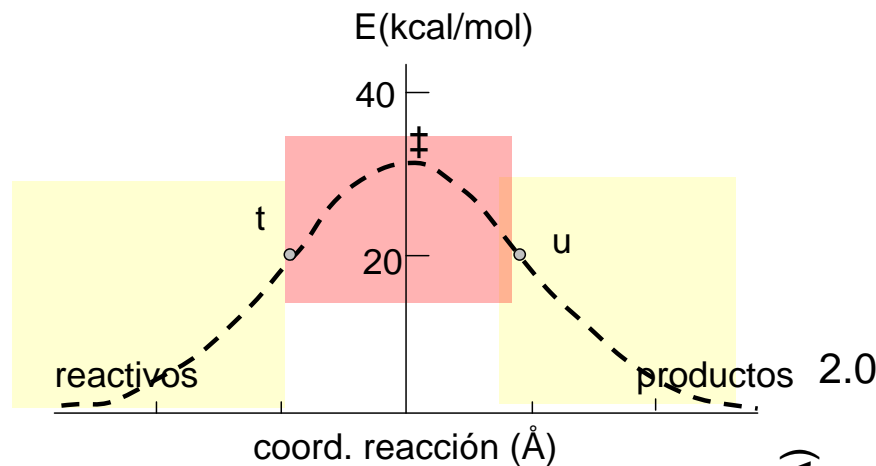




# 3. SEP y Dinámicas de Reacción

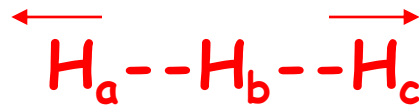


Camino de Reacción



- 1- Acercamiento de a ( $b-c \approx cte$ )
- 2- a-b se acorta b-c se alarga (se forman y rompen enlaces)
- 3- c se aleja ( $a-b \approx cte$ )

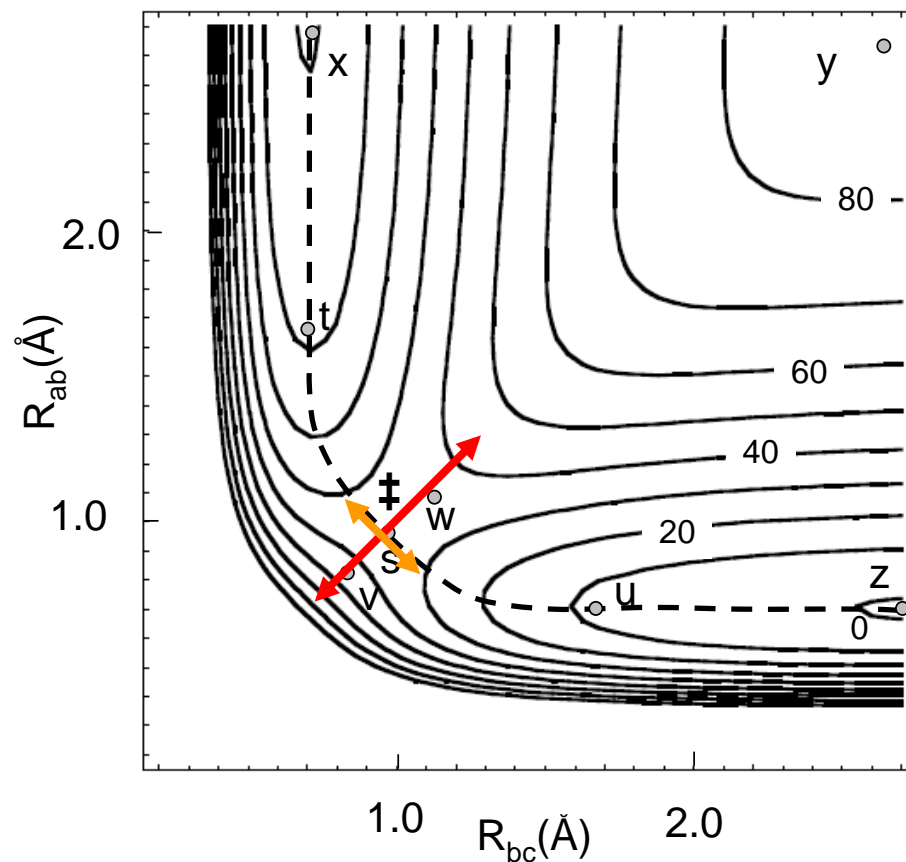
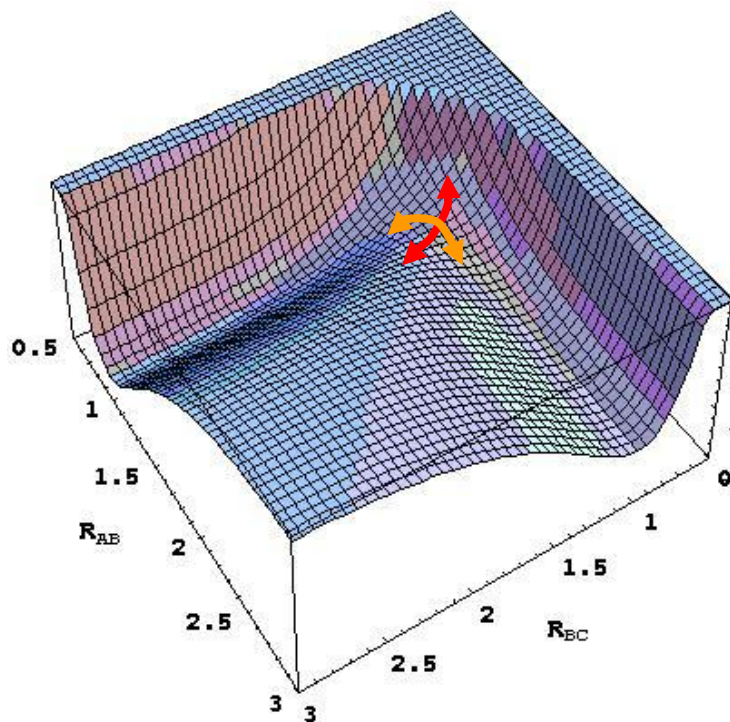
# 3. SEP y Dinámicas de Reacción



Stretching Simétrico



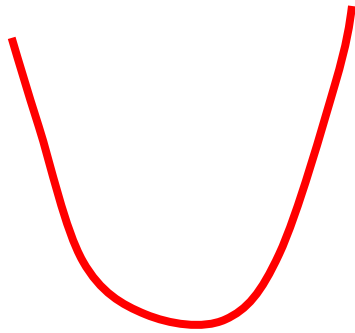
Stretching Asimétrico



# 3. SEP y Dinámicas de Reacción

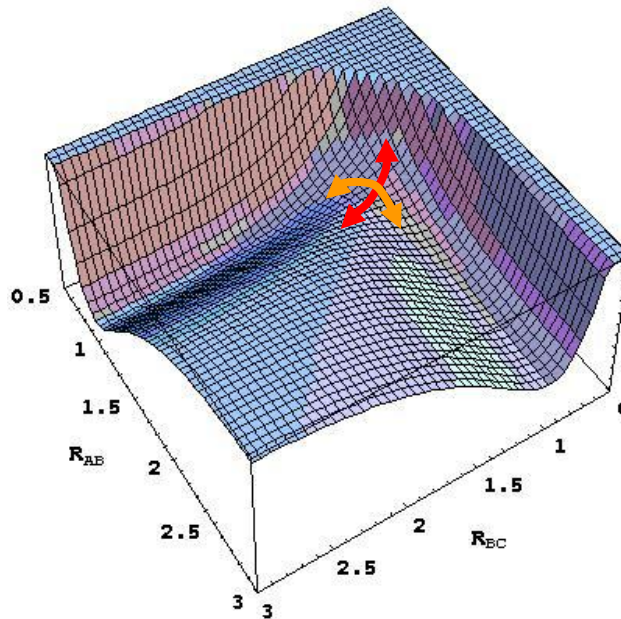


Stretching Simétrico

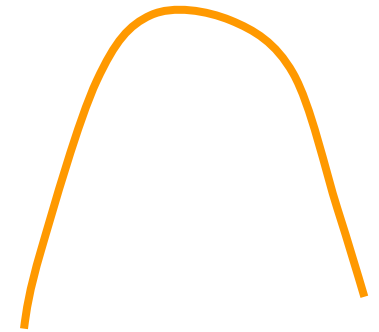


$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$



Stretching Asimétrico



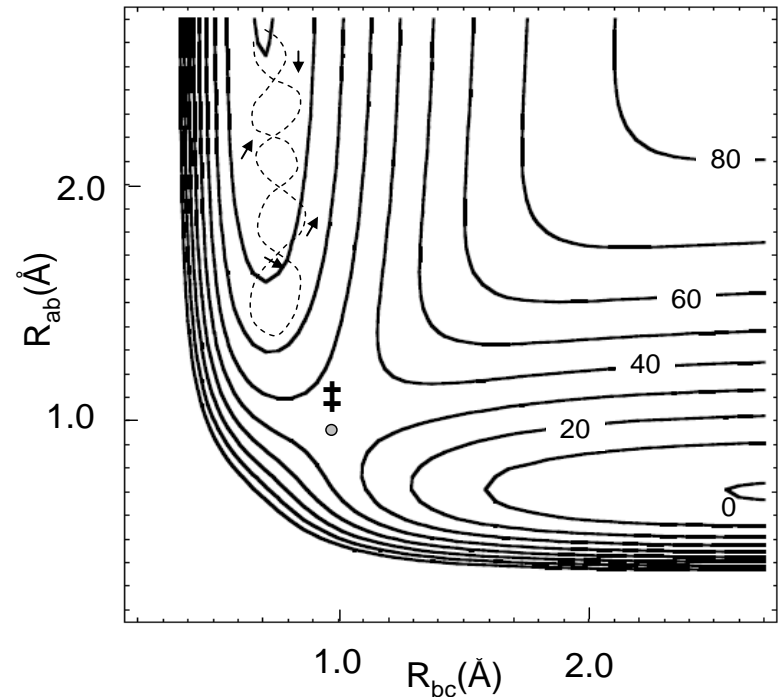
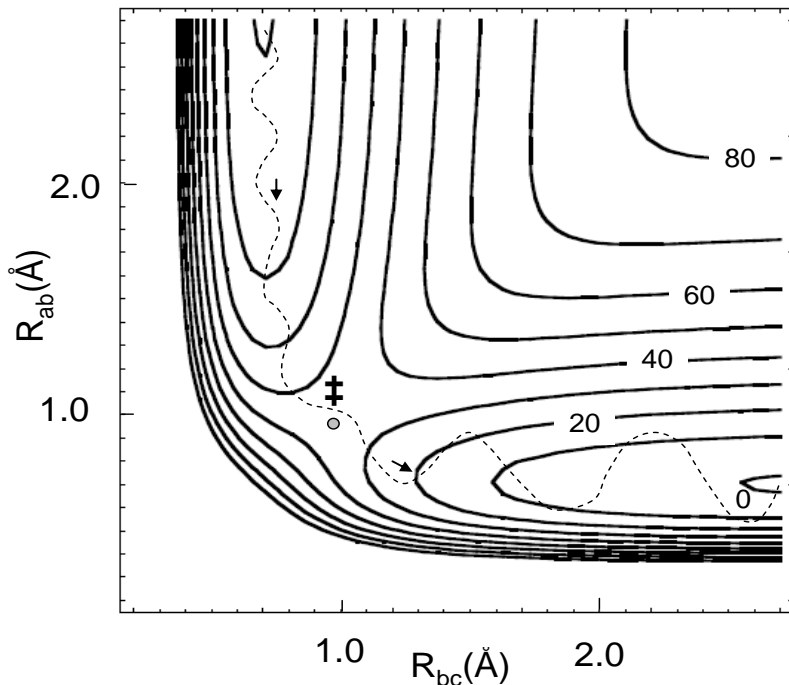
$$V = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 \rightarrow k < 0$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \rightarrow \text{imag.}$$

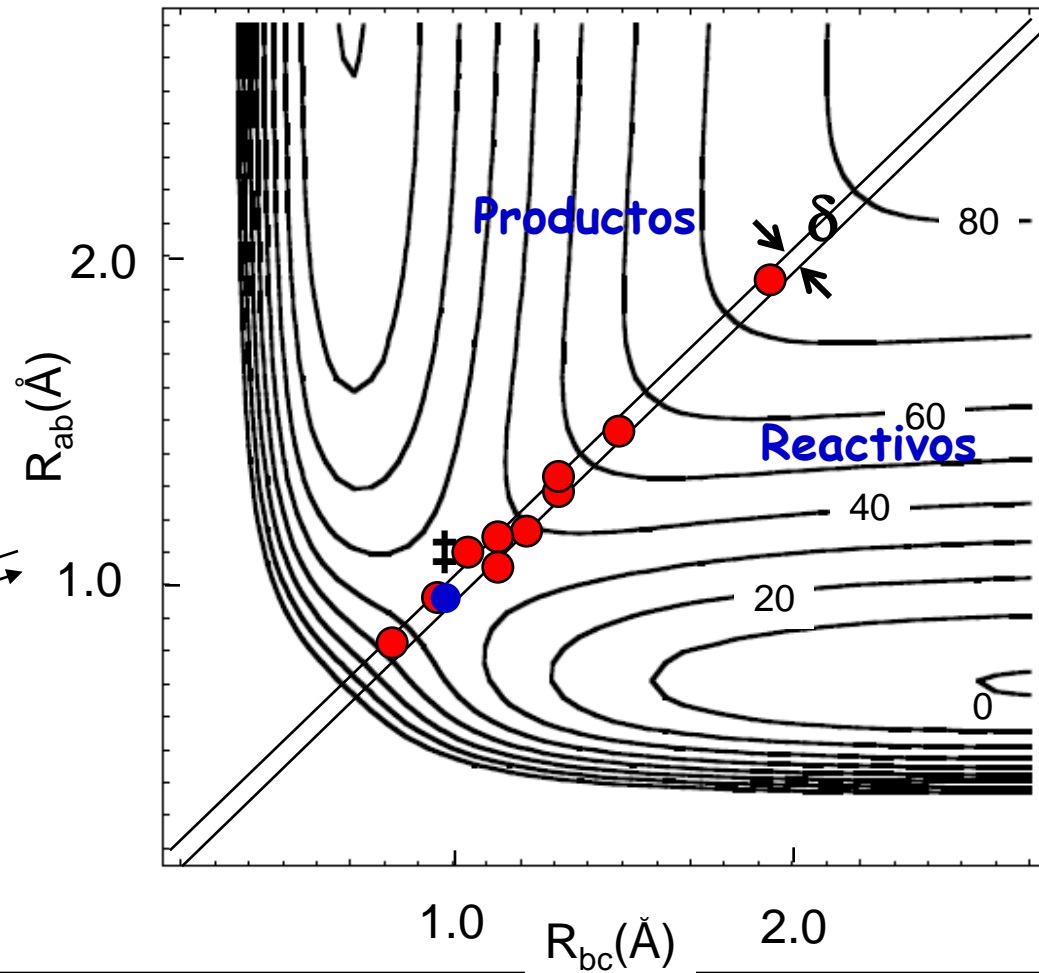
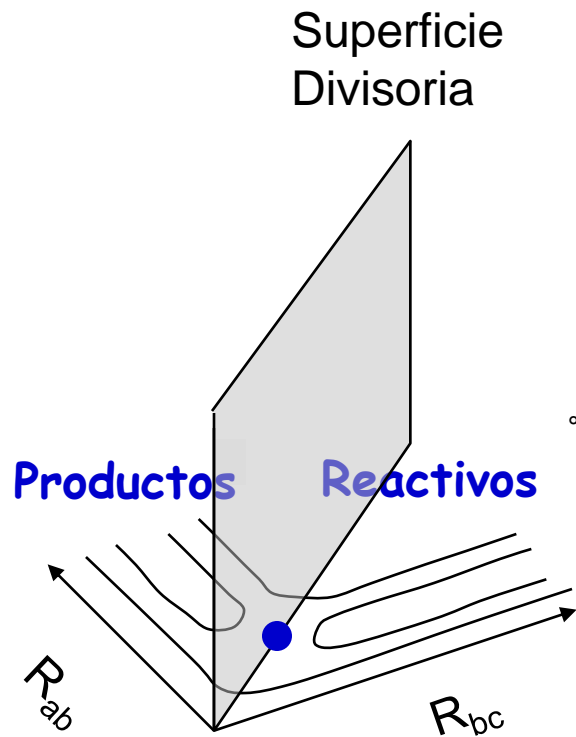
### 3. SEP y Dinámicas de Reacción

$$R_i(t + \delta t) \approx R_i(t) + v_i(t)\delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\delta t^2 + \dots$$

$$a_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial R_i}$$

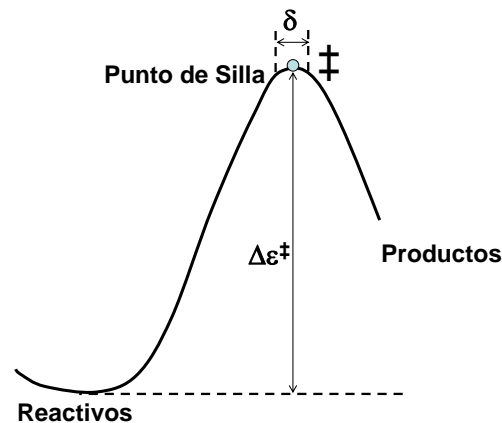
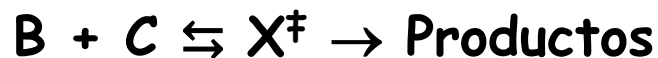


# 4. Teoría del Estado de Transición

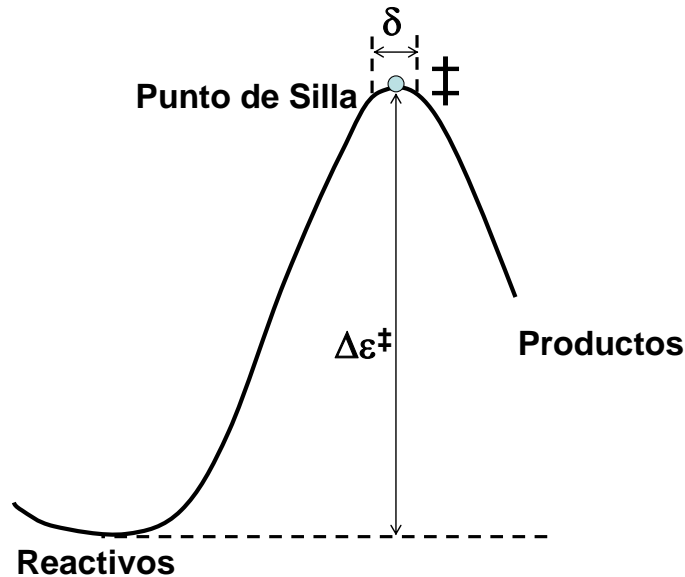
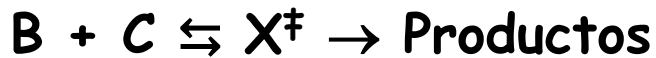


# 4. Teoría del Estado de Transición

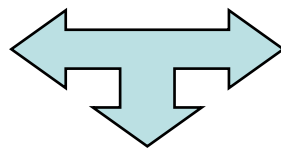
- i) Se supone que todos los reactivos que alcanzan la superficie crítica dan lugar a productos.
- ii) Se supone que los reactivos mantienen una distribución de Boltzmann correspondiente a una temperatura  $T$
- iii) Se supone que las moléculas que alcanzan la superficie crítica mantienen también una distribución de Boltzmann correspondiente a la misma temperatura  $T$ .
- iv) El movimiento a lo largo de la coordenada de reacción se describe clásicamente



# 4. Teoría del Estado de Transición



$$-\frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_P}{dt} = \frac{N^\ddagger}{\tau}$$



$$\tau = \delta / \langle v_{cr} \rangle$$

$$-\frac{dN_C}{dt} = \frac{N^\ddagger \langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

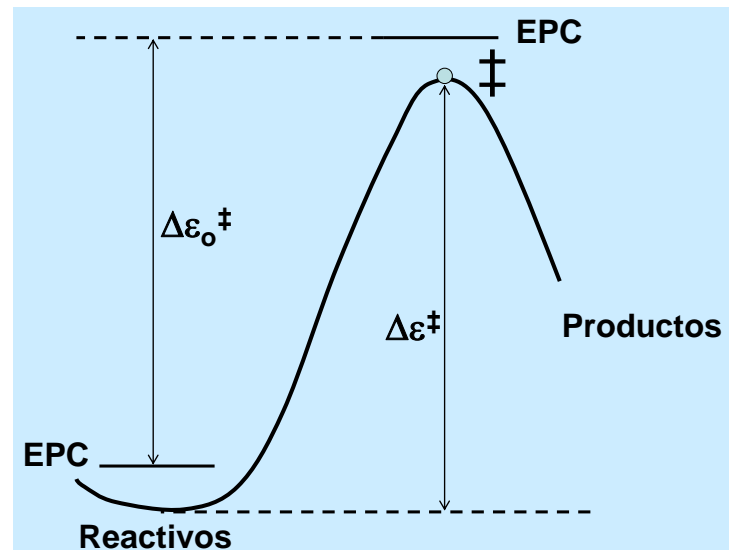
# 4. Teoría del Estado de Transición

$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

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

$$\Delta\varepsilon_0^\ddagger = \varepsilon_0(X^\ddagger) - [\varepsilon_0(B + C)]$$





# 4. Teoría del Estado de Transición

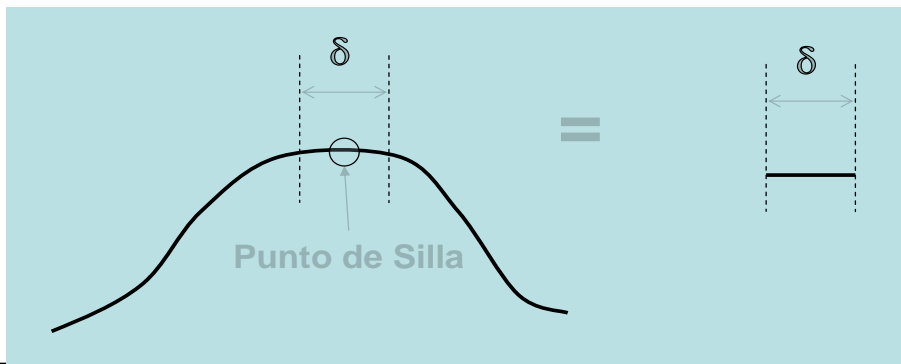
$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

$$\frac{N^\ddagger}{N_B N_C} = \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

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

$$q_B = q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_{ele}$$

$$q^\ddagger = q_{tras}^\ddagger q_{rot}^\ddagger q_{vib}^\ddagger q_{ele}^\ddagger = q_{cr}^\ddagger [q_{tras}^\ddagger q_{rot}^\ddagger \bar{q}_{vib}^\ddagger q_{ele}^\ddagger] = q_{cr}^\ddagger \bar{q}^\ddagger$$



Tratamiento clásico

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

# 4. Teoría del Estado de Transición

$$-\frac{d[C]}{dt} = [X^\ddagger] \frac{\langle v_{cr} \rangle}{\delta}$$

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

$$\langle v_{cr} \rangle = \int_0^{\infty} v_{cr} g(v_{cr}) dv_{cr} =$$

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

# 4. Teoría del Estado de Transición

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \langle v_{cr} \rangle [X^\ddagger]$$

$$= \frac{1}{\delta} \left( \frac{kT}{2\pi m_{cr}^\ddagger} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi m_{cr}^\ddagger kT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \frac{1}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C]$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \frac{1}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) [B][C]$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q_B} \frac{N_A V}{q_C} \frac{1}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

# 4. Teoría del Estado de Transición

## Formulación Termodinámica de la TET

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger / N_A V}{q_B / N_A V \cdot q_C / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

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

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

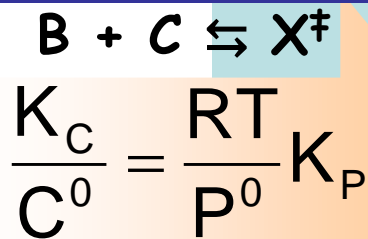
$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_C^\ddagger}{C^0}$$

# 4. Teoría del Estado de Transición

## Formulación Termodinámica de la TET

$C^0 = 1M$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{K_C^\ddagger}{C^0}$$



$P^0 = 1bar$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{RT}{P^0} K_P^\ddagger$$

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

$$\Delta G_P^{0\ddagger} = -RT \ln(K_P^\ddagger)$$

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

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

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

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

### Para n moléculas de reactivos

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

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0}\right)^{n-1} \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_P^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

# 4. Teoría del Estado de Transición

## Formulación Termodinámica de la TET

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

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

# 4. Teoría del Estado de Transición

## Efectos Cinéticos Isotópicos (KIEs)

$$\text{KIE} = \frac{k_{r,L}}{k_{r,P}}$$



$k_{r,H}$



$k_{r,D}$

$$k_{r,H} > k_{r,D}$$

$$v_{\text{CH}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{\text{CH}}}}$$

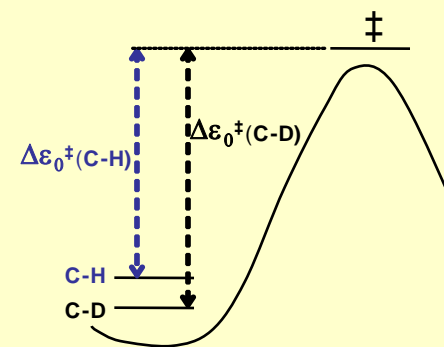
$$v_{\text{CD}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_F}{\mu_{\text{CD}}}}$$

$$\frac{v_{\text{CH}}}{v_{\text{CD}}} = \left( \frac{\mu_{\text{CD}}}{\mu_{\text{CH}}} \right)^{1/2} = \left( \frac{\frac{m_{\text{R}}m_{\text{D}}}{m_{\text{R}}+m_{\text{D}}}}{\frac{m_{\text{R}}m_{\text{H}}}{m_{\text{R}}+m_{\text{H}}}} \right)^{1/2} \approx \left( \frac{\cancel{m_{\text{R}}}m_{\text{D}}}{\cancel{m_{\text{R}}}m_{\text{H}}} \right)^{1/2} \approx \left( \frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{H}}} \right)^{1/2} \approx \sqrt{2}$$

$$\varepsilon_0(\text{C-H}) = \frac{1}{2} h v_{\text{CH}}$$

$$\varepsilon_0(\text{C-D}) = \frac{1}{2} h v_{\text{CD}}$$

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h (v_{\text{CH}} - v_{\text{CD}}) = \frac{1}{2} h \left( v_{\text{CH}} - \frac{v_{\text{CH}}}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{2} h v_{\text{CH}} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 0.146 h v_{\text{CH}}$$

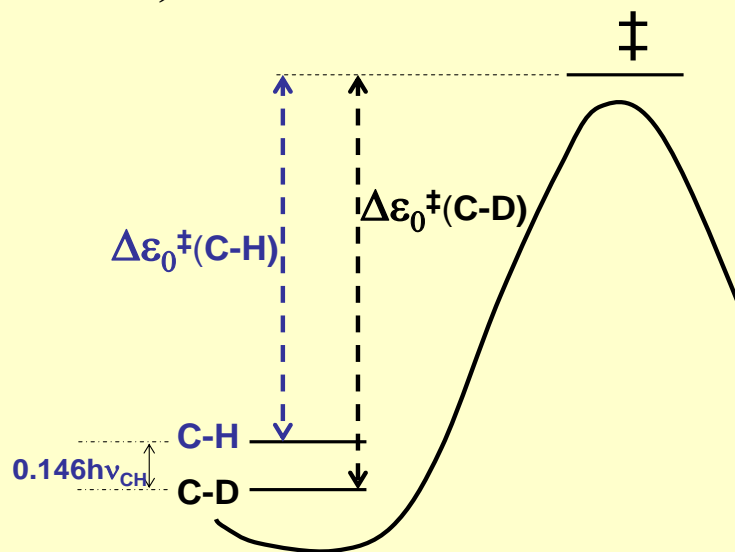


# 4. Teoría del Estado de Transición

## Efectos Cinéticos Isotópicos

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_B q_C} \frac{N_A V}{N_A V N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\frac{k_{r,CH}}{k_{r,CD}} \approx \frac{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-H)}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-D)}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-D) - \Delta\varepsilon_0^\ddagger(C-H)}{kT}\right) = \exp\left(\frac{0.146h\nu_{CH}}{kT}\right)$$

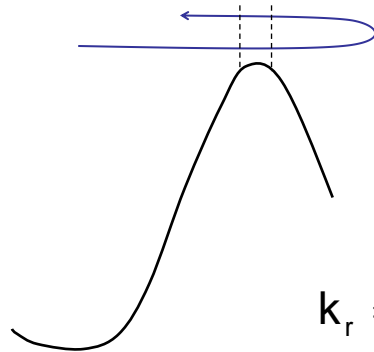




# 4. Teoría del Estado de Transición

## Limitaciones de la TET

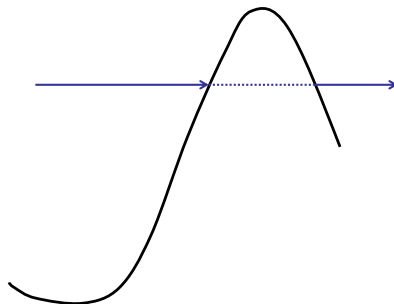
\* Recruzamientos de la Superficie divisoria



$$k_r = \kappa k_r^{\text{TET}} = \kappa \frac{kT}{h} \frac{q^{\ddagger}}{q_B} \frac{N_A V}{N_A V} \frac{q_C}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^{\ddagger}}{kT}\right)$$

$$k_{r,\text{TET}} > k_{r,\text{exp}}$$

\* Efectos cuánticos en la coordenada de reacción → Efecto túnel

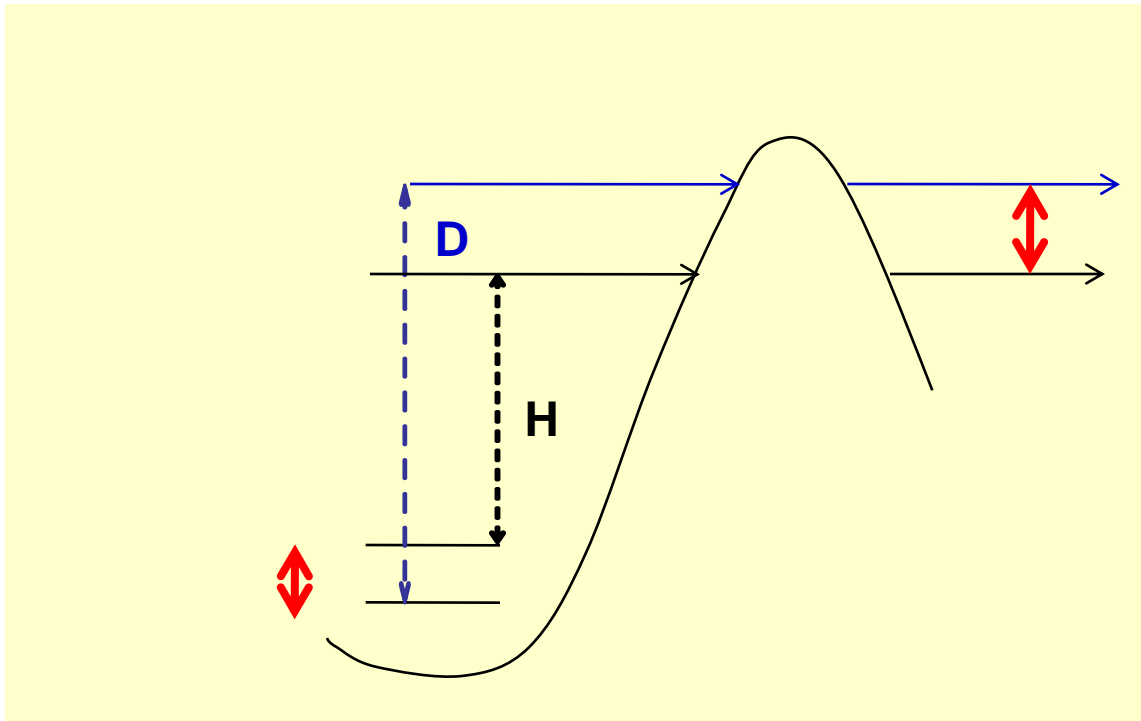


$$k_{r,\text{TET}} < k_{r,\text{exp}}$$

# 4. Teoría del Estado de Transición

El efecto túnel conduce a KIEs mayores de los esperado

$k_{r,H} > k_{r,D}$  Por dos motivos: i) H tiene menor energía punto cero  
ii) H presenta mayor probabilidad de túnel



# 3. SEP y Dinámicas de Reacción

