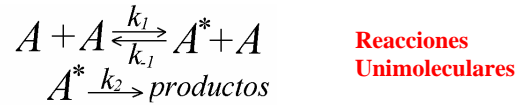


Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)

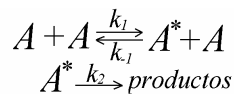
Hipótesis de Lindemann y Christiansen:



Molécula activada: una molécula que está pasando a través de la superficie divisoria desde el valle de los reaccionantes al valle de los productos

Molécula energizada: aquella que ha adquirido energía suficiente para convertirse en una molécula activada, sin embargo puede sufrir vibraciones antes y no llegar a serlo

$$\begin{array}{l} \text{velocidad de energización: } \nu^{Energ} = k_1[A]^2 \\ \text{velocidad de des-energización: } \nu^{Des} = k_{-1}[A^*][A] \\ \text{velocidad de formación de productos: } \nu^{Prod} = k_2[A^*] \end{array}$$



$$\begin{array}{l} \nu^{Energ} = k_1[A]^2 \\ \nu^{Des} = k_{-1}[A^*][A] \\ \nu^{Prod} = k_2[A^*] \end{array}$$

A Presiones altas:

$$\nu^{Des} > \nu^{Prod}$$

$$[A^*] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$$



$$\nu^{Prod} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$$

Cinética sería de primer orden

A Presiones altas:

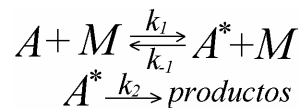
$$\nu^{Des} < \nu^{Prod}$$

$$k_2[A^*] = k_1[A]^2$$



$$\nu^{Prod} = k_1[A]^2$$

Cinética sería de segundo orden

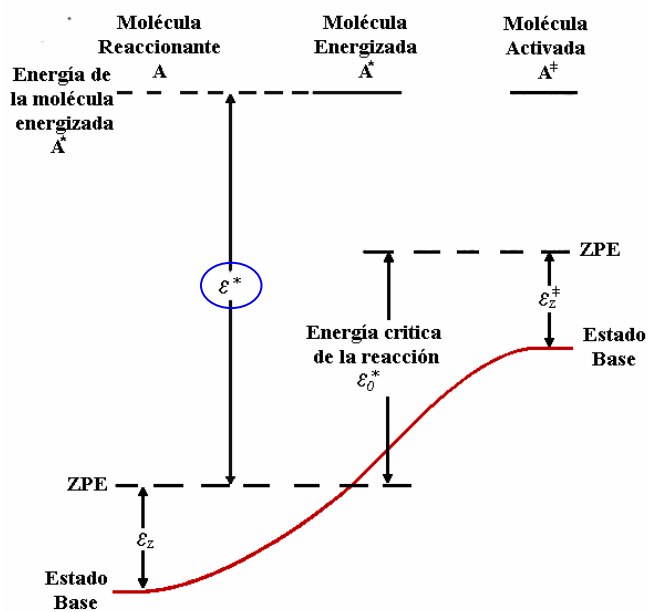


Rice and Ramsperger

Kassel

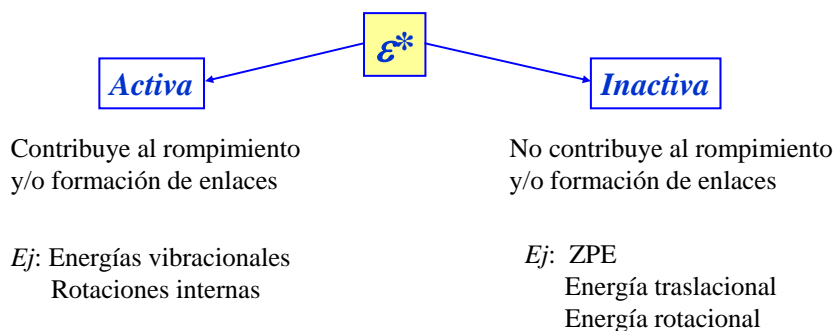
k_2 y k_1/k_{-1} son tratadas como dependientes de la energía ε^* contenida en una molécula energizada

RRK



Extensión de Marcus:

- Considera explícitamente las frecuencias vibracionales individuales de las especies energizadas y del complejo activado
- Tiene en cuenta el modo en que los diferentes modos vibracionales contribuyen a la reacción
- Introduce correcciones de energía de punto zero (ZPE)



Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM)

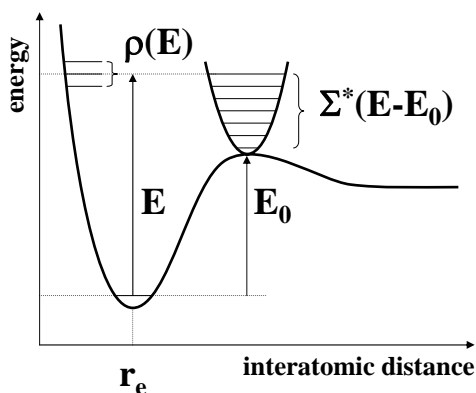
RRKM

$$k(E) = \frac{\Sigma^*(E - E_0)}{h \rho(E)}$$

h = constante de Plank

$\Sigma^*(E - E_0)$ = número de estados vibracionales en el TS con energía $E - E_0$

$\rho(E)$ = densidad de estados en A^* con energía E



RRKM

- Energía total disponible
- Barrera de reacción
- Geometría de las moléculas energizadas y activadas (TS)
- Vibracionales de las moléculas energizadas (3n-6) y del TS (3n-7)

<http://home.gwu.edu/~mnelu/rrkm.html>

RRKM ONLINE CALCULATOR

RRKM stands for Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus. RRKM theory provides the means to evaluate the rate coefficient of a unimolecular reaction:

$$k_{\text{RRKM}} = \frac{1}{h} \frac{\Sigma^{\ddagger}(E - E_0)}{\rho(E)}$$

where:

- E = given internal energy for which the rate coefficient is estimated
- E_0 = critical energy of the unimolecular reaction
- $\Sigma^{\ddagger}(E - E_0)$ = number of states of the transition state in the energy range E - E_0
- $\rho(E)$ = density of states of the equilibrium geometry at energy E
- h = Plank's constant

Critical Energy:

Maximum Energy:

Vibrational Frequencies

Equilibrium Geometry:

Transition Structure:

<input type="text"/>	<input type="text"/>
----------------------	----------------------

RRKM Curve