

Teoría del Estado de Transición Convencional (TST)

Eyring / Polanyi, 1935



Henry Eyring
(1901-1981)
Chihuahua, México



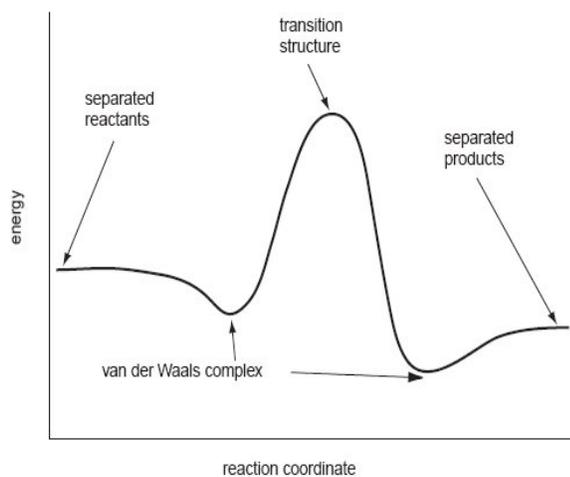
Michael Polanyi
(1891-1976)
Filosofía de la Ciencia

Eyring, H.; *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.

M. G. Evans, M Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875

Estados de Transición (TS)

TS = estructura que corresponde al máximo de la curva de mínima energía potencial que une a reaccionantes y productos (imprescindible para calcular barreras de reacción y modelar mecanismos)

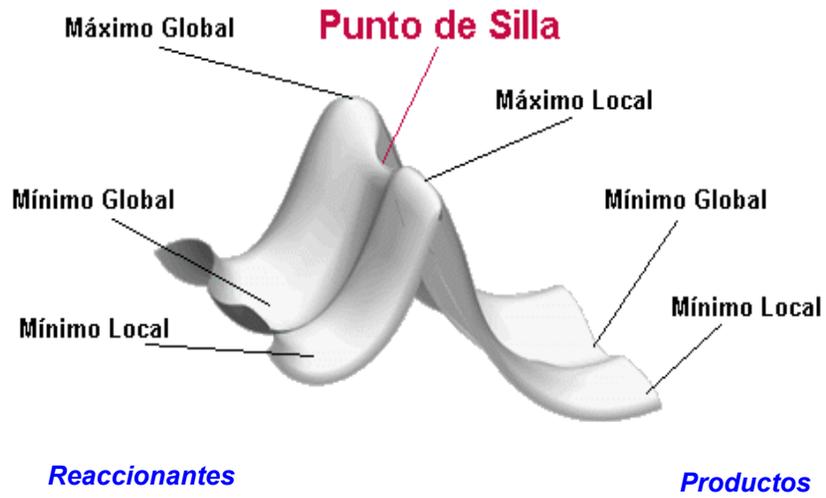


$$\frac{\partial E}{\partial r} = 0 \quad \text{Para toda } r$$
$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} > 0 \quad \text{Para todas las } r, \text{ excepto una: la coord. de reacc.}$$

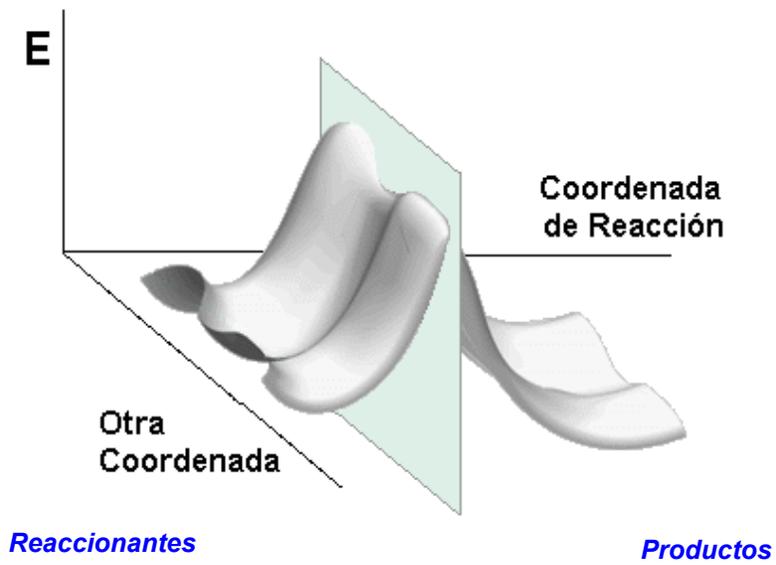
1 cte. De fuerza negativa
1 frecuencia imaginaria

$$v^\ddagger = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A}{m}}$$

Superficie de Energía Potencial



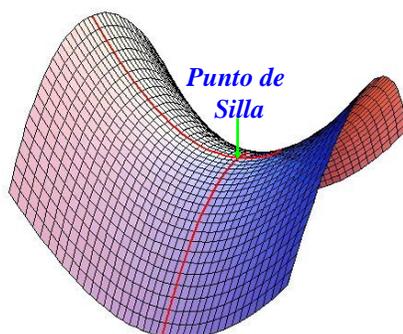
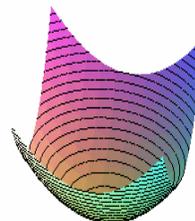
Superficie de Energía Potencial



Punto de Silla

- Punto Estacionario (gradiente =0)
- Matriz de Constantes de Fuerza con un único valor propio negativo (1 frecuencia imaginaria)
 - Punto de mayor E potencial en la línea continua que conecta reaccionantes y productos
 - Punto de mínima E que cumpla las trea anteriores

Mínimo



TS

Hipersuperficie en el espacio de configuraciones que pasa por el punto de silla y divide la hipersuperficie de E potencial de la reacción:
(Reaccionantes | Productos)

Definición de Estado de Transición (TST):

Para una reacción (**A+B**) que involucra N átomos: $N = N_A + N_B$

El sistema puede describirse en términos de $3N$ coordenadas y $3N$ momentos

$$P = m \cdot v$$

El espacio $6N$ dimensional, se conoce como **espacio de fase**

Un **estado de transición generalizado**, es un sistema hipotético localizado en una hipersuperficie que divide la región del espacio de fase correspondiente a los productos de la correspondiente a los reaccionantes.

El **TS** se describe por un subespacio $(6N-2)$ dimensional del espacio de fase

Las 2 coordenadas que no se incluyen son la *coordenada de reacción* y su momento conjugado.

Un **estado de transición convencional**, es independiente del momento

El **TS** se describe por un subespacio $(3N-1)$ dimensional del espacio de fase $3N$ dimensional.

La coordenadas que no se incluye es la *coordenada de reacción*.

Un TS convencional pasa por un punto de silla en la superficie de Epot

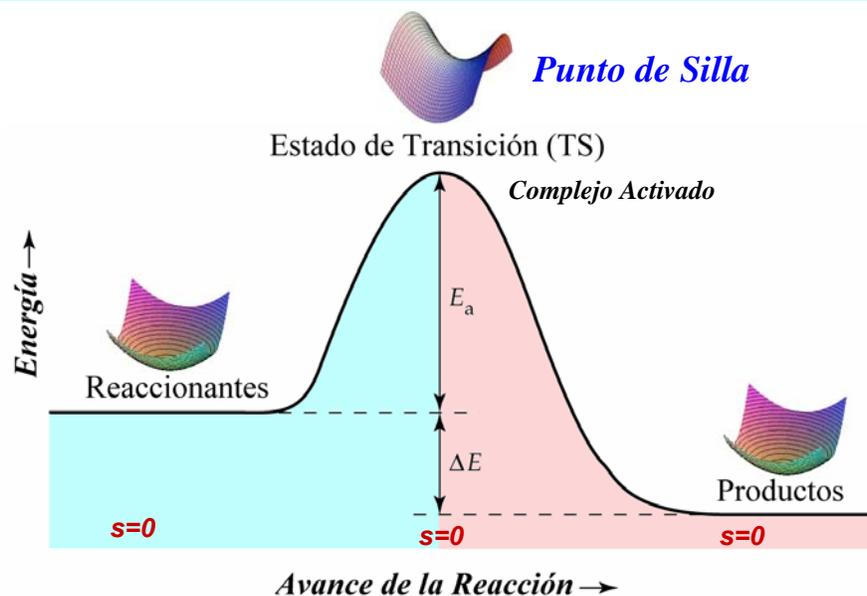
En general está caracterizado por:

($3N - 7$) frecuencias vibracionales

1 frecuencia imaginaria (coordenada de reacción)

6 frecuencias (3 traslaciones y 3 rotaciones del sistema como un todo)

2. Teoría del Estado de Transición Convencional (TST)



Teoría del Estado de Transición Convencional (TST)

Puede desarrollarse en términos macroscópicos:

La k depende de la concentración de complejos activados y de la Energía libre de activación

$$\Delta^\ddagger G^0 = G_{TS}^0 - G_A^0 - G_B^0$$

O en términos moleculares:

Termodinámica estadística, funciones de partición

Velocidad de Reacción TST:

$$\nu = \nu [AB^\ddagger]$$

$[AB^\ddagger]$: número de especies con suficiente energía para superar la barrera (concentración de complejo activado)

ν : frecuencia con que AB^\ddagger se descompone en productos

Factor universal de frecuencia:

$$\nu = \frac{k_B T}{h}$$

Ecuación de Planck: $E = h\nu$

Términos Clásicos: $E = k_B T$

Unidades: s^{-1}

$\sim 10^{13} s^{-1}$

Orden de magnitud de vibraciones moleculares lentas

Para calcular $[AB^\ddagger]$ se emplea la hipótesis del equilibrio:



$$K_e = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]}$$

$$[AB^\ddagger] = K_e [A][B]$$

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \cdot K_e [A][B]$$

Formulación Termodinámica:

Constante de equilibrio en términos termodinámicos:

$$K_e = e^{-\Delta^\ddagger G^0 / RT}$$

$\Delta^\ddagger G^0$: variación de energía libre estándar de Gibbs cuando el complejo activado se forma a partir de los reaccionantes

$$\Delta^\ddagger G^0 = \Delta^\ddagger H^0 - T\Delta^\ddagger S^0$$

$\Delta^\ddagger S^0$: variación de entropía estándar
 $\Delta^\ddagger H^0$: entalpía de activación estándar

$$K_e = e^{-\Delta^\ddagger S^0 / R} e^{-\Delta^\ddagger H^0 / RT}$$

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \cdot K_e [A][B]$$

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta^\ddagger S^0 / R} e^{-\Delta^\ddagger H^0 / RT}$$

Mecánica Estadística:

Según la mecánica estadística, para la reacción general:



$$K_e = \frac{\dots q_Y^y \cdot q_Z^z}{q_A^a \cdot q_B^b \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

donde:

q : funciones de partición totales, por unidad de volumen. ($q = q_e q_v q_r q_t$)

E_0 : cambio de energía (a 0 K) correspondiente a la reacción de a moles de A con b moles de B.

\therefore Para el cuasi-equilibrio: $A + B \leftrightarrow AB^\ddagger$

$$K_e = \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Substituyendo $K_e = \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$ en $v = \frac{k_B T}{h} \cdot K_e [A][B]$



$$v = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} [A][B]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad \text{TST}$$

Factor de Simetría (σ):

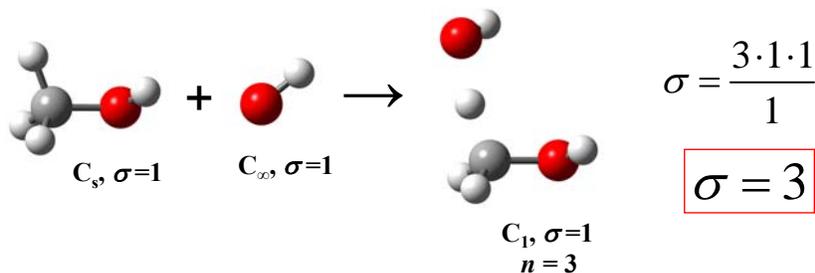
$$\sigma = \frac{n\sigma^R}{\sigma^{TS}}$$

n : # de TS idénticos

σ^R : número de simetría de los reaccionantes

σ^{TS} : número de simetría del TS

| Grupo | σ | Grupo | σ | Grupo | σ |
|-------------------------------|----------|----------------|----------|-------|----------|
| $C_1, C_i, C_s, C_{\infty v}$ | 1 | $D_{\infty h}$ | 2 | T, Td | 12 |
| C_n, C_{nv}, C_{nh} | n | S_n | $n/2$ | O_h | 24 |
| D_n, D_{nd}, D_{nh} | $2n$ | | | I_h | 60 |



Ejercicio:

Calcular k (298 K) para la reacción $A + B \rightarrow AB$, sabiendo que para una molécula lineal el momento de inercia viene dado por ($q_e=1$):

$$I = d_{AB}^2 \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$m(A)=1$ au $d(A-B)^* = 2 \text{ \AA}$ $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 $m(B)=16$ au $E_0 = 1.2 \text{ kJ/mol}$ $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
 $1 \text{ uma} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$

| Movimiento | Grados de libertad | Funciones de partición |
|--|--------------------|--|
| Traslación (por unidad de volumen) | 3 | $\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$ |
| Rotación (moléculas lineales) | 2 | $\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$ |
| Rotación (moléculas no lineales) | 3 | $\frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3}$ |
| Vibración (para cada modo normal) | 1 | $\frac{1}{1 - e^{-h\nu / k_B T}}$ |
| Rotación Interna libre (ver sección 3) | 1 | $\frac{(8\pi^2 I' k_B T)^{1/2}}{h}$ |

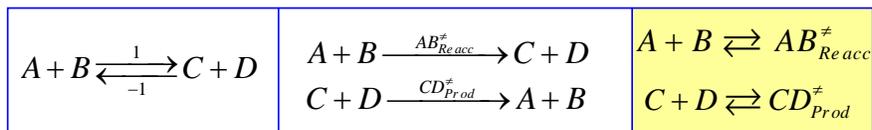
Teoría del Estado de Transición Convencional (TST)

Aproximaciones Fundamentales:

1. Los sistemas moleculares que han superado la barrera energética en dirección a los productos no pueden regresar a formar moléculas de reaccionantes nuevamente (reacciones elementales directas). *Bottleneck, non-recrossing*
2. Se asume que aun cuando todo el sistema no esta en equilibrio, la concentración de los complejos activados que van a convertirse en productos puede ser calculada usando la teoría del equilibrio (existe un cuasi-equilibrio entre los reaccionantes y el complejo activado).
3. Es permisible separar el movimiento del sistema sobre la barrera de cualquier otro movimiento asociado al complejo activado.
4. Una reacción química puede ser tratada en términos de movimiento clásico sobre la barrera, ignorando los efectos cuánticos.
5. Las moléculas de reaccionantes se distribuyen en sus estados energéticos según la distribución de Maxwell-Boltzmann. i.e. los grados de libertad traslacionales, vibracionales y rotacionales. El # de moléculas en un estado de energía ϵ_i es proporcional a $e^{-\epsilon_i/kT}$

Aproximación de Equilibrio:

Se asume que aun cuando todo el sistema no esta en equilibrio, la concentración de los complejos activados que van a convertirse en productos puede ser calculada usando la teoría del equilibrio (existe un cuasi-equilibrio entre los reaccionantes y el complejo activado).

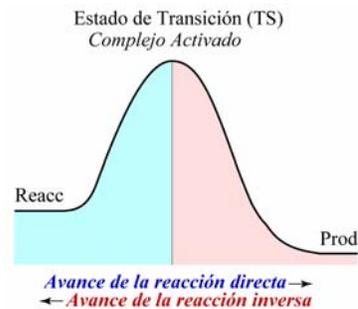


$$[AB_{Reacc}^\ddagger] + [CD_{Prod}^\ddagger] = [X^\ddagger]$$

$$[X^\ddagger] = K_{eq}^\ddagger [A][B]$$

$$[AB_{Reacc}^\ddagger] = [CD_{Prod}^\ddagger]$$

$$[X^\ddagger]_{Reacc} = \frac{1}{2} K_{eq}^\ddagger [A][B]$$



Aproximación de no recruzamiento:

Los sistemas moleculares que han superado la barrera energética en dirección a los productos no pueden regresar a formar moléculas de reaccionantes nuevamente (reacciones elementales directas). *Bottleneck, non-recrossing*

Todas las TS cuyo vector momento (correspondiente a la coordenada de reacción) tenga dirección hacia los productos, representan porciones de trayectorias que comienzan en los reaccionantes, pasan por el estado de transición **sólo 1 vez** y terminan en productos.
(Transformación real de reaccionantes en productos)

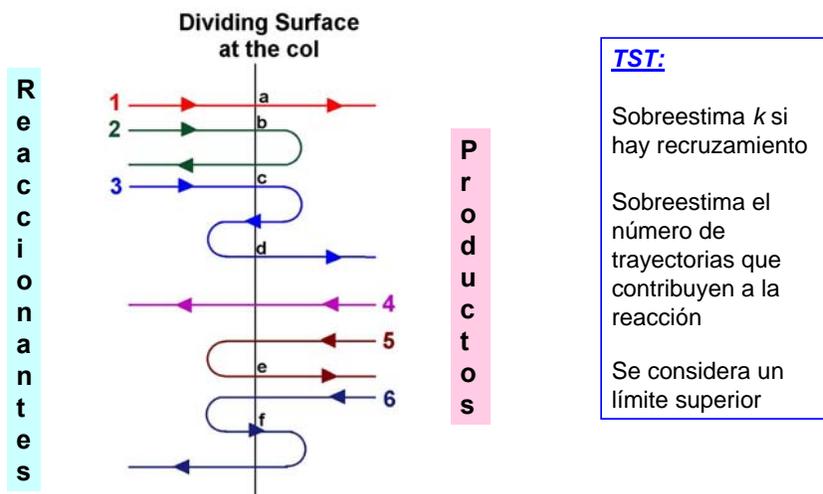
Si las trayectorias no comienzan en reaccionantes y terminan en productos, no contribuyen a K_{eq}^\ddagger y TST las cuenta introduciendo un error:

Como TST tiene en cuenta sólo TS con $p \rightarrow$ no tiene en cuenta las trayectorias que comienzan en productos, cruzan TS 1 vez y terminan en reaccionantes.

Pero incorrectamente tiene en cuenta cualquier trayectoria que comience en productos, cruce TS 1 vez y regrese a productos cruzando nuevamente TS en dirección \rightarrow

Y las que comienzan en reaccionantes, cruzan TS y regresan a reaccionantes

Recruzamiento



Separabilidad de la coordenada de reacción:

Es permisible separar el movimiento del sistema sobre la barrera de cualquier otro movimiento asociado al complejo activado

El movimiento asociado a s , es un movimiento unidimensional que involucra el paso sobre una barrera de energía potencial.

La formulación de TST requiere del conocimiento simultaneo de la posición de la coordenada de reacción y su momento correspondiente, lo que no es posible en Mecánica Cuántica:

$$s, p: \text{ variables canónicas conjugadas, } \Delta s \cdot \Delta p = \frac{h}{4\pi}$$

principio de incertidumbre de Heisenberg

∴ No se pueden cuantizar rigurosamente los resultados TST

Tratamiento semiclásico: cuantización *adiabática*

Para cada valor de s , se calculan cuánticamente los niveles de energía correspondientes a los grados de libertad ortogonales a s , considerando que la $E_{\text{cinética}}(s) = 0$, i.e. la contribución de s a la E_{total} es solamente un término de $E_{\text{potencial}}$

La coordenada de reacción se trata clásicamente
Las otras coordenadas se tratan cuánticamente

Limitaciones de TST:

1. Se requiere conocimiento suficientemente exacto de la superficie de energía potencial (PES) (*limitación general*)

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q_{\ddagger}}{q_A \cdot q_B \cdots} \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

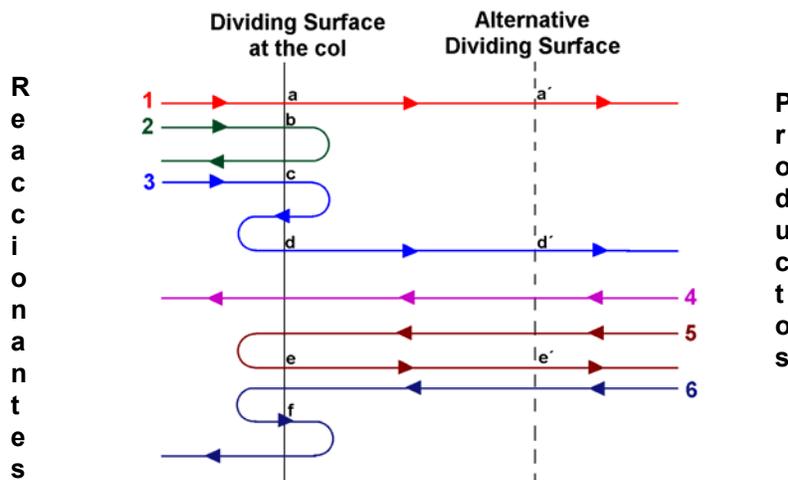
Posibles Soluciones:

- a) Cálculos de alto nivel
- b) Procedimiento **B//A**
 - A:** Optimización de geometrías y cálculo de frecuencias
 - B:** Energías (punto simple)

Ejemplo: CCSD(T)/6-311++G(d,p)//BH&HLYP/6-311G(d,p)

Limitaciones de TST:

2. Aproximacion 1. No se tienen en cuenta los recruzamientos.



El retorno al valle de entrada es mucho más probable para aquellas colisiones que involucran una energía mucho mayor que la requerida para superar la barrera de energía.

Para las reacciones químicas que ocurren en condiciones ordinarias, la mayoría de las colisiones que llevan a la formación del complejo activado son las que involucran un pequeño exceso de energía por lo que la probabilidad de regreso al valle de los reaccionantes se hace realmente pequeña.

Este error es considerable si las reacciones tienen barreras muy pequeñas u ocurren a altas temperaturas.

Solución al recruzamiento:

Incluir coeficiente de transmisión, $\kappa = 1/2$ para PES simétricas.

Realizar el cálculo de la constante de velocidad empleando la teoría variacional (VTST)

Limitaciones de TST:

3. Aproximación 3. Tomemos por ejemplo la reacción $ABC \rightarrow AB + C$, que forma un complejo activado lineal $[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$. En este caso en particular la coordenada de reacción no se corresponde simplemente a la extensión del enlace $B-C$, sino a dos procesos simultáneos: la extensión del enlace $B-C$ y la contracción del enlace $A-B$.

Solución: Cálculos mecánico-cuánticos (frecuencias)

4. Aproximación 4. Se asume que el movimiento del sistema sobre la barrera puede tratarse como un movimiento clásico.

Solución: introducir coeficiente de transmisión

Limitaciones de TST:

5. Las funciones de partición vibracionales se calculan (Gaussian) según el modelo del oscilador armónico, \therefore para determinados modos correspondientes a rotaciones internas estos valores están subestimados.

Solución: Cálculos de Rotaciones Internas