

CINÉTICA COMPUTACIONAL
Uso de los programas POLYRATE y MC-TINKERATE para el cálculo de constantes de velocidad

1. Conceptos generales (recordatorio)
2. Uso de POLYRATE para el cálculo de constantes de velocidad TST
3. Uso de POLYRATE para el cálculo de constantes de velocidad VTST
4. Uso de MC-TINKERATE para el cálculo de constantes de velocidad VTST

Conceptos Generales



Velocidad de Reacción:

Consumo de Reaccionantes:

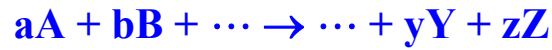
$$v_A \equiv -\frac{d[A]}{dt} \quad v_B \equiv -\frac{d[B]}{dt}$$

Formación de Productos:

$$v_Z \equiv \frac{d[Z]}{dt}$$

$$v_A = \frac{1}{3}v_B = \frac{1}{2}v_Z$$

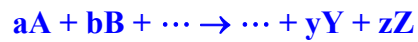
Velocidad de Reacción:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{z} \frac{d[Z]}{dt}$$

Unidades: mol m⁻³ s⁻¹
mol L s⁻¹
molécula cm⁻³ s⁻¹

Constante de Velocidad:



$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

α, β, \dots : órdenes parciales de la reacción

k : constante conocida como constante de velocidad

Unidades:

s⁻¹
m³ mol⁻¹ s⁻¹
L mol⁻¹ s⁻¹
cm³ molécula⁻¹ s⁻¹

Dependencia de (k vs. T):

$$k \equiv f(T)$$

Expresiones empíricas para el estudio de la dependencia de k con la temperatura:

Ecuación	Propuesta por
$k = A' e^{-B/T}$	van 't Hoff., 1884 . Arrhenius, 1889
$k = A' T^m$	Harcourt y Esson, 1895 , 1912
$k = A' e^{DT}$	Berthelot, 1862 . Hood, 1885
$k = A' T^m e^{-B/T}$	Kooji, 1893
$k = A' T^m e^{-(B-DT^2)/T}$	van 't Hoff, 1898

donde B, D y m son constantes e independientes de la temperatura.

Ecuación de Arrhenius:



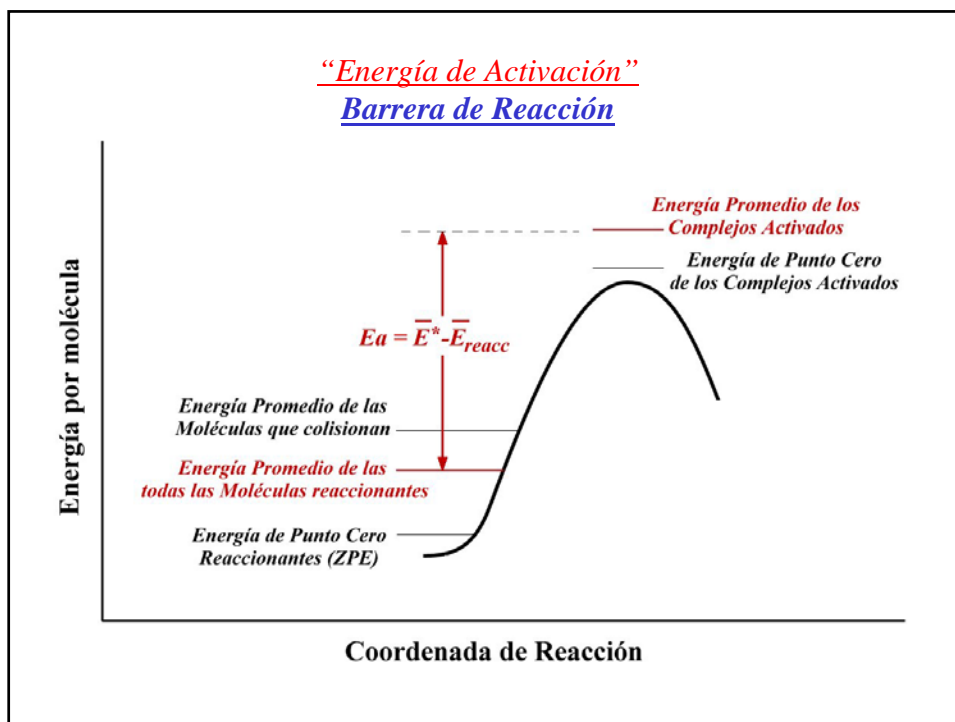
$$k = Ae^{-Ea / RT}$$

Svante Arrhenius
(1859-1927)
Premio Nobel, 1903

A: factor exponencial (depende de la temperatura)

R: constante de los gases ($R=8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Ea: energía de activación



Mecánica Estadística:

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

Energía de una vibración:

Ecuación de Planck: $E=h\nu$

Términos Clásicos: $E=k_B T$

$$h\nu = k_B T$$

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

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



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

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

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

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 volúmen. ($q = q_e, q_v, q_r, q_t$)

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



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

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

Formulación Termodinámica:

Constante de equilibrio en términos termodinámicos:

$$K_e = e^{-\Delta^\ddagger G^0 / RT} \quad \Delta^\ddagger G^0: \text{variación de energía libre estándar de Gibbs cuando el complejo activado se forma a partir de los reaccionantes}$$

$$\Delta^\ddagger G^0 = \Delta^\ddagger H^0 - T\Delta^\ddagger S^0 \quad \begin{array}{l} \Delta^\ddagger S^0: \text{variación de entropía estándar} \\ \Delta^\ddagger H^0: \text{entalpía de activación estándar} \end{array}$$

$$K_e = e^{-\Delta^\ddagger S^0 / R} e^{-\Delta^\ddagger H^0 / RT} \quad \nu = \frac{k_B T}{h} \cdot K_e [A][B]$$



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

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 está 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 $e^{-\varepsilon_i / kT}$

Limitaciones de TST:

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

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

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