



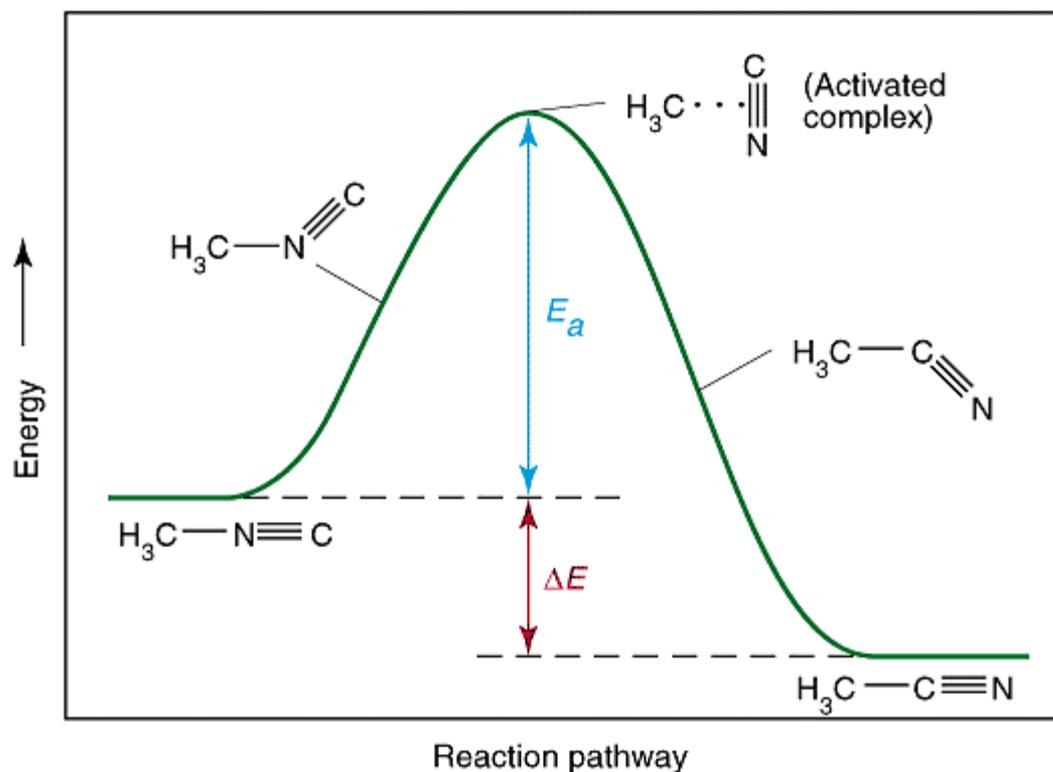
TEORIA DEL ESTADO DE TRANSICION.

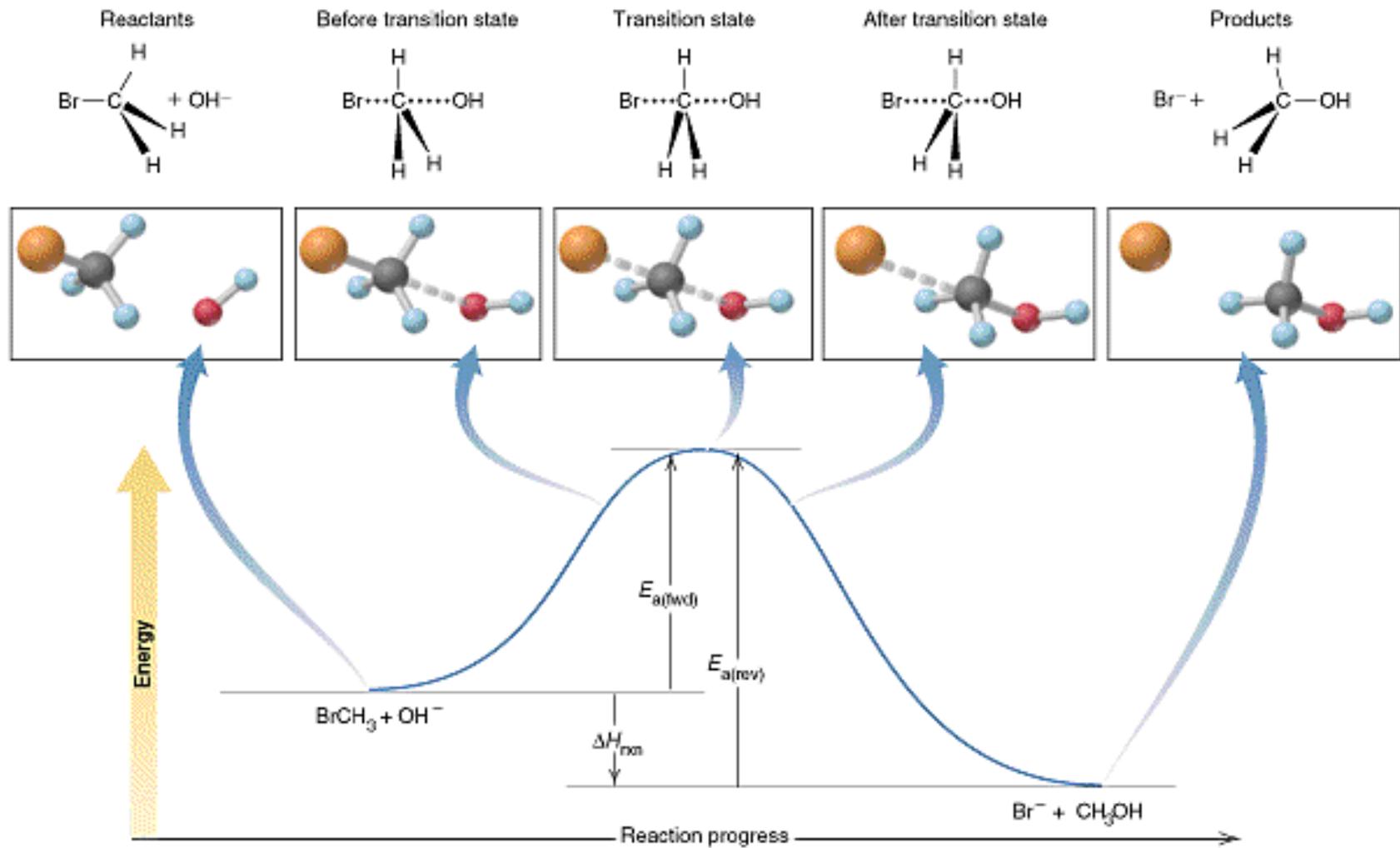
Poco después de que se desarrolló el concepto de superficies de energía potencial, varios autores, entre ellos Evans, Polanyi y Eyring desarrollaron teorías cuantitativas de velocidades de reacción basadas en la idea del papel crítico que tiene el estado de transición en el control de la velocidad.

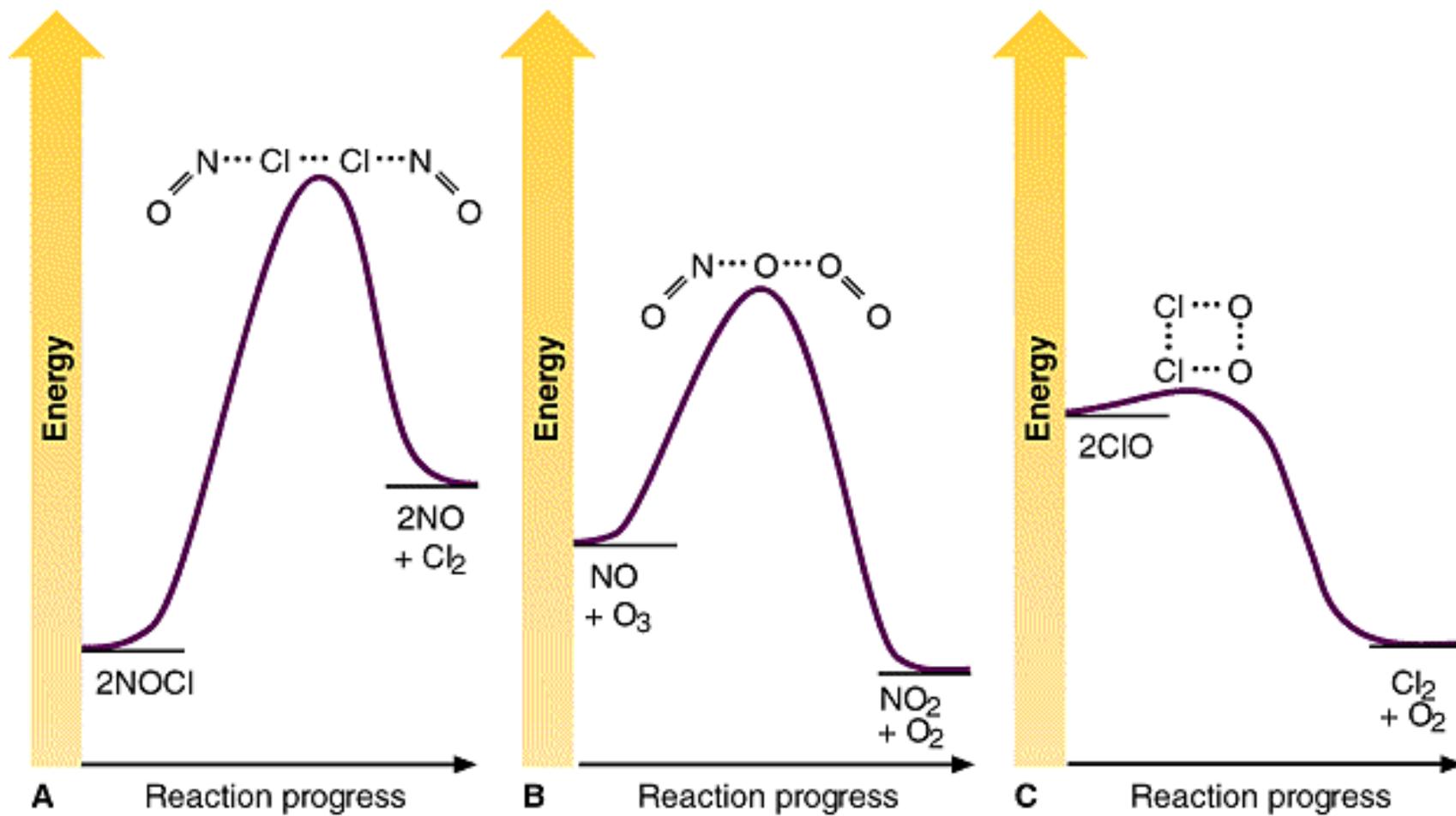
La especie química que existe en la región del estado de transición de la coordenada de reacción se nombró “complejo activado”, de forma que la teoría a veces se conoce como la teoría del complejo activado.

Utilizaremos la terminología teoría del estado de transición, en virtud de que en la química se ha abusado del término complejo.

Estado de transición se interpreta tanto como la región en el máximo en el diagrama de coordenada de reacción, como la especie que habita en esa región. También se le ha dado el nombre de teoría de las velocidades absolutas de reacción.









Suposiciones de la teoría.

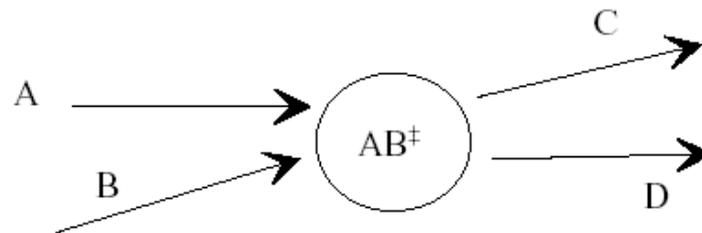
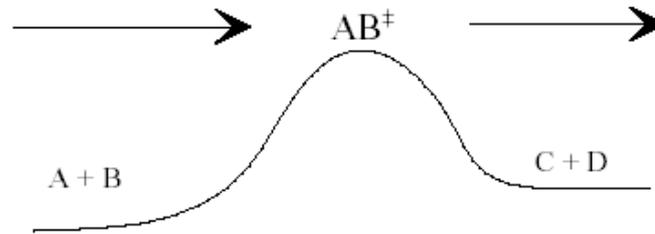
Se basa en tres postulados:

1. El sistema reaccionante al pasar del estado inicial al final por la superficie de energía potencial, debe atravesar una región dentro de la trayectoria de reacción, llamada estado de transición, cuya energía potencial corresponde a la energía más alta en la trayectoria.

2. La especie química en el estado de transición se encuentra en equilibrio con los reactivos.

3. La velocidad de reacción es igual al producto de la concentración de la especie del estado de transición formada a partir de los reactivos multiplicada por la frecuencia con que esta especie pasa a productos.

**ACT = Activated Complex Theory eller
TST = Transition State Theory**



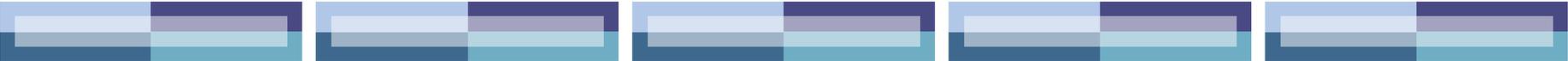
AB[‡] är ingen stabil molekyl, AB existerar normalt inte

$$-\frac{d[A]}{dt} = v^{\ddagger}[AB^{\ddagger}] \quad \left[\frac{d[A]}{dt} \right] = \frac{1}{3}M$$



Esto se refiere a una reacción elemental, que solamente posee un estado de transición. Una reacción compleja es un conjunto de reacciones elementales. En la superficie de energía potencial para reacciones consecutivas, por ejemplo, el producto de la primera reacción corresponde al reactivo de la segunda. Cada reacción tiene su propio estado de transición.

Examinemos la suposición del equilibrio de la teoría del estado de transición. Consideremos una reacción elemental reversible en estado de equilibrio. Debido a que los estados inicial y final se encuentran en equilibrio, seguramente el estado de transición se encuentra en equilibrio con cada uno de estos.



(Se puede concluir que para una reacción en el equilibrio, la teoría del estado de transición es exacta, en cuanto a la suposición del equilibrio).

Ahora, supongamos que, a partir de esta situación de equilibrio se elimina el estado final en forma instantánea. La producción del estado de transición a partir del estado final se detendrá; sin embargo su formación a partir del estado inicial no se verá afectada al suprimir el estado final y, de acuerdo al tercer postulado de la teoría, la velocidad es función de la concentración del estado de transición formado a partir del estado de reactivos. Este es el argumento usual para la suposición de equilibrio.



A pesar de su artificialidad aparente, la suposición del equilibrio generalmente se considera que tiene bases sólidas, con la excepción posible de su aplicación a reacciones muy rápidas.

La función de partición.

Para derivar la expresión de las constantes de velocidad a partir de la teoría del estado de transición se requieren algunas ideas de mecánica estadística.

Considere un ensamblaje de moléculas de una sustancia dada a una temperatura constante T y un volumen V . El número total de moléculas N está distribuido entre los estados cuánticos permitidos



para el sistema, que están determinados por T , V y la estructura molecular. Si n_i representa el número de moléculas en el estado i con energía ε_i por molécula, entonces:

$$n_i = \lambda e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (175)$$

que se conoce como la distribución de Boltzmann.

k_B es la constante de Boltzmann y es igual a $R/N_A = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1} = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

El parámetro λ es la actividad absoluta, depende de la temperatura, pero es una constante para todos los estados cuánticos i del sistema. La actividad absoluta está relacionada al potencial químico μ (por molécula) mediante:


$$\lambda = e^{\mu/k_B T}$$

Respondamos la pregunta relativa a la fracción de moléculas de N (número total de moléculas) que tienen energía ε_j , o que se encuentran en este estado de energía. Esto se define mediante la fracción:

$$f_j = \frac{n_j}{N} = \frac{n_j}{\sum n_i}$$

$$f_j = \frac{e^{-\varepsilon_j/k_B T}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}} \quad (176)$$

También se puede interpretar esta fracción f_j como la probabilidad de que una molécula esté en el estado de energía ε_j .



El denominador en la ecuación (176) es muy importante debido a que representa la distribución de moléculas en todos los estados de energía disponibles para ellas. Por lo que lo distinguimos con el símbolo Q y el nombre de función de partición.

$$Q = \sum_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (177)$$

El término de función de partición nos da la idea de una distribución dentro de estados.

De estas relaciones tenemos que:

$$N = \lambda Q$$

$$\mu = k_B T \ln(N / Q)$$



Exploraremos ahora algunas propiedades de la función de partición. Las moléculas poseen energía electrónica, vibracional, rotacional y translacional y suponiendo que las diversas contribuciones a la energía total son independientes, encontraremos que se puede factorizar la función de partición total.

Supongamos adicionalmente que el sistema se puede describir en términos de dos subsistemas (por ejemplo vibracional y rotacional) a y b, cada uno con dos niveles de energía 1 y 2. Una molécula puede encontrarse en el estado descrito por ϵ_{a1} o ϵ_{a2} y al mismo tiempo puede estar en el estado que tiene energía ϵ_{b1} o ϵ_{b2} de forma que los estados posibles de energía total son $(\epsilon_{a1} + \epsilon_{b1})$, $(\epsilon_{a1} + \epsilon_{b2})$, $(\epsilon_{a2} + \epsilon_{b1})$ y $(\epsilon_{a2} + \epsilon_{b2})$.





La función de partición del sistema es:

$$Q = e^{-(\varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b1})/k_B T} + e^{-(\varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b2})/k_B T} + e^{-(\varepsilon_{a2} + \varepsilon_{b1})/k_B T} + e^{-(\varepsilon_{a2} + \varepsilon_{b2})/k_B T} \quad (178)$$

Que puede escribirse:

$$Q = e^{-\varepsilon_{a1}/k_B T} e^{-\varepsilon_{b1}/k_B T} + e^{-\varepsilon_{a1}/k_B T} e^{-\varepsilon_{b2}/k_B T} + e^{-\varepsilon_{a2}/k_B T} e^{-\varepsilon_{b1}/k_B T} + e^{-\varepsilon_{a2}/k_B T} e^{-\varepsilon_{b2}/k_B T} \quad (179)$$

que puede reacomodarse:

$$Q = \left(e^{-\varepsilon_{a1}/k_B T} + e^{-\varepsilon_{a2}/k_B T} \right) \left(e^{-\varepsilon_{b1}/k_B T} + e^{-\varepsilon_{b2}/k_B T} \right) \quad (180)$$

Definamos las funciones de partición para los subsistemas a y b:


$$q_a = \sum e^{-\varepsilon_{ai}/k_B T}$$
$$q_b = \sum e^{-\varepsilon_{bi}/k_B T} \quad (181)$$

Al comparar las ecuaciones (180) y (181) tenemos:

$$Q = q_a q_b \quad (182)$$

Se puede generalizar ésto para cualquier número de subsistemas y niveles de energía. Para el caso de un sistema molecular en un estado electrónico dado, la factorización en las contribuciones translacional, vibracional y rotacional da:

$$Q = q_{tr} q_{vib} q_{rot} \quad (183)$$



Hasta ahora hemos especificado los niveles de energía relativos a un nivel de cero arbitrario. Sin embargo, es común, representar las energías como la diferencia entre el nivel i ésimo y el nivel cero para las moléculas.

Podemos escribir:

$$\varepsilon_i = (\varepsilon_i - \varepsilon_0) + \varepsilon_0$$

entonces:

$$\exp(-\varepsilon_i) = \exp(-\varepsilon_0) \cdot \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)]$$

De donde se obtiene:

$$Q = e^{-\varepsilon_0/k_B T} \sum_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T} = e^{-\varepsilon_0/k_B T} Q' \quad (184)$$



Q y Q' son funciones de partición, pero se refieren a diferentes niveles de energía.

Las funciones de partición translacional, vibracional y rotacional se pueden evaluar a partir de la mecánica cuántica.

La función de partición vibracional está dada por la ecuación (185), donde ν es la frecuencia vibracional.

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \quad (185)$$

La función translacional es:

$$q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^3} \right)^{3/2} V \quad (186)$$

donde V es el volumen

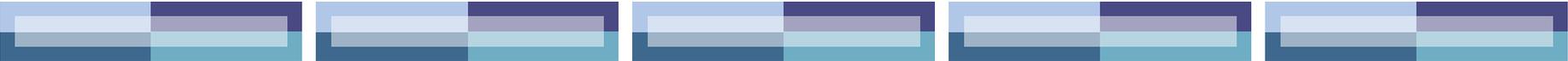


Los niveles de energía rotacionales son discretos pero suficientemente cercanos de forma que a temperaturas comunes, la rotación está completamente excitada. Para una molécula lineal la función de partición rotacional para dos grados de libertad es:

$$Q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma}$$

donde I es el momento de inercia y σ el número de simetría o el número de orientaciones equivalentes en el espacio. Para una molécula no lineal hay tres grados rotacionales de libertad y en general, tres momentos de inercia principales A , B y C :

$$Q_r = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{h^3 \sigma}$$



La energía electrónica generalmente no contribuye a la función de partición, ya que por lo general solamente el nivel electrónico basal se encuentra ocupado en el equilibrio térmico y corresponde al estado de singulete.

En la siguiente tabla se muestran algunos valores aproximados de la función de partición por grado de libertad.

Tabla 1. Funciones de partición

	Orden de magnitud	Dependencia en la temperatura.
Translación	10^8 - 10^9	$T^{1/2}$
Rotación	10^1 - 10^2	$T^{1/2}$
Vibración	10^0 - 10^1	T^0 - T^1



La mecánica estadística, a través de las funciones de partición nos proporciona una ruta para calcular las constantes de equilibrio. Tome como ejemplo la reacción reversible:



La constante de equilibrio se define (con base a concentraciones):

$$K = \frac{c_Z}{c_A c_B} = \frac{n_Z V}{n_A n_B} \quad (187)$$

donde n_A , n_B y n_Z son los números de moléculas contenidas en el volumen V . Estos números se pueden expresar en términos de las funciones de partición:


$$\begin{aligned}n_Z &= \lambda_Z e^{-\varepsilon_0^Z / k_B T} Q_Z \\n_A &= \lambda_A e^{-\varepsilon_0^A / k_B T} Q_A \\n_B &= \lambda_B e^{-\varepsilon_0^B / k_B T} Q_B\end{aligned}\tag{188}$$

donde Q_Z , Q_A y Q_B se refieren al nivel cero de energía. Si se combinan las últimas cuatro ecuaciones:

$$K = \frac{\lambda_Z}{\lambda_A \lambda_B} \frac{Q_Z V}{Q_A Q_B} e^{-\Delta\varepsilon_0 / k_B T}\tag{190}$$

La condición de equilibrio requiere que $d\mu = 0$, lo que para esta reacción implica que:


$$\mu_A + \mu_B = \mu_Z$$

Y, considerando que:

$$\mu = k_B T \ln \lambda$$

Se obtiene que en el equilibrio:

$$\lambda_A \lambda_B = \lambda_Z$$

Cuando se aplica esta condición a (189):

$$K = \frac{Q_Z}{Q_A Q_B} e^{-\Delta \varepsilon_0 / k_B T} \quad (190)$$

Es más común expresar las cantidades químicas en base molar y la ecuación (190) queda:

$$K = \frac{Q_Z}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (191)$$

La ecuación de velocidad.

La derivación de la ecuación de velocidad se basa en la reacción bimolecular que se muestra en el esquema I:



Esquema I

Z representa los productos de reacción, M^\ddagger es el estado de transición, la doble daga siempre significa una cantidad o estructura relacionada con el estado de transición.



El esquema I incorpora la suposición del equilibrio al escribir la conversión del estado inicial en el estado de transición como un equilibrio. Esta suposición nos permite aplicar la mecánica estadística al problema de la velocidad. Si se hace uso de la ecuación (191)

tenemos:

$$K^{ET} = \frac{Q_M}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (192)$$

La porción crítica del progreso del sistema químico reaccionante en la superficie de energía potencial está en la región del estado de transición. El estado de transición se considera de la misma forma que una molécula normal en casi todos los aspectos, pero es muy especial con respecto al movimiento a lo largo de la coordenada de reacción, en virtud de que este movimiento lo transforma en producto.



Este movimiento especial se considera como una vibración del enlace, que en el estado de transición se vuelve extremadamente flojo (es decir, una vibración de baja frecuencia). Factorizaremos este modo vibracional fuera de la función de partición y tomaremos el límite conforme la frecuencia tiende a cero, entonces:

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} = \frac{1}{1 - (1 - h\nu/k_B T)} = \frac{k_B T}{h\nu} \quad (193)$$

en donde se ha usado la aproximación $e^x \approx 1+x$

Ahora se puede escribir Q_M :

$$Q_M = Q^\ddagger \left(\frac{k_B T}{h\nu} \right) \quad (194)$$



Q^\ddagger es la función de partición del estado de transición con ese modo vibracional especial fuera:

$$K^{ET} = \frac{c^\ddagger}{c_A c_B} = \frac{k_B T}{h\nu} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (195)$$

donde c^\ddagger es la concentración de la especie del estado de transición. La ecuación se puede reacomodar:

$$v c^\ddagger = c_A c_B \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (196)$$

Sin embargo, uno de los postulados de la teoría del estado de transición es que la velocidad de reacción es igual al producto de la concentración de la especie del estado de transición multiplicada por la frecuencia de su conversión a productos, por lo que la ecuación de



velocidad teórica es:

$$v = c_A c_B \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (197)$$

La ecuación experimental es:

$$v = k c_A c_B \quad (198)$$

donde k es la constante de velocidad de segundo orden.
Si se comparan las ecuaciones (197) y (198), tenemos:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (199)$$

La ecuación (199) nos proporciona el resultado teórico para la constante de velocidad de reacción.



La cantidad $k_B T/h$ es un término fundamental en la teoría del estado de transición. La relación k_B/h tiene el valor de $2.0836 \times 10^{10} \text{ K}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_B T/h = 6.213 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para las reacciones en fase gaseosa la ecuación (199) ofrece una ruta para el cálculo de las constantes de velocidad a partir de datos no cinéticos (tales como mediciones espectroscópicas).

Si la teoría del estado de transición se aplica a una reacción entre dos esferas rígidas, el resultado es idéntico al obtenido por la teoría de colisiones.

El factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius es aproximadamente:


$$A \approx \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \quad (200)$$

Por lo que A , depende aparentemente de la temperatura, pero hay que recordar que las funciones de partición no tienen una dependencia fuerte con la temperatura.

Interpretación termodinámica.

Comparemos la ecuación (199) con (192) y definamos una nueva constante de equilibrio:

$$K^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad (201)$$



K^\ddagger es una clase especial de constante de equilibrio dado que carece de la contribución a la función de partición para el movimiento vibracional que conduce a productos. A partir de las ecuaciones anteriores podemos expresar la teoría del estado de transición de la siguiente forma:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (202)$$

La ecuación (202) presenta la ventaja práctica de que la constante de velocidad está dada en función de la constante de equilibrio y no de funciones de partición difíciles de evaluar. Nos permite introducir los conceptos bien desarrolladas de la termodinámica en un problema cinético.



Se definen las cantidades ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , como la energía libre de activación, entalpía de activación y entropía de activación.

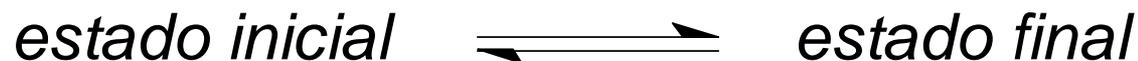
A partir de la termodinámica podemos escribir:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad (203)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (204)$$

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \quad (205)$$

Estas cantidades (molar estándar) describen el proceso:





Los valores numéricos de ΔG^\ddagger y ΔS^\ddagger dependen de la elección de los estados estandar; para estudios cinéticos en disolución, se utiliza generalmente la escala de concentración molar.

Al analizar la ecuación (202) se observa que la dependencia en la temperatura de k proviene de su dependencia en la constante de equilibrio.

Al combinar las ecuaciones (202) y (204) se puede expresar la constante de velocidad en diversas formas:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad (206)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R}$$



Para evaluar los parámetros de activación ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , se procede de la siguiente manera. A partir de la ecuación de Arrhenius tenemos:

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E_a}{R} \quad (207)$$

La ecuación (202) da:

$$\ln K^\ddagger = \ln k + \ln(1/T) + \ln(h/k_B) \quad (208)$$

Que lleva a:

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{d(1/T)} = \frac{d \ln k}{d(1/T)} + \frac{d \ln(1/T)}{d(1/T)} \quad (209)$$

y

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (210)$$



Este argumento ignora el cambio en volumen en el proceso, que tiene una contribución despreciable para reacciones en disolución.

La entropía de activación se puede obtener a partir de la ecuación (206):

$$\Delta S^\ddagger = \Delta H^\ddagger / T - R \ln(T / k) - R \ln(k_B / h) \quad (211)$$

donde k es la constante de velocidad de reacción a la temperatura T .

Finalmente ΔG^\ddagger se puede calcular mediante la ecuación (204) o (206).

Encontramos la relación entre la energía y la entalpía de activación. Si se combinan la ecuación de Arrhenius y la ecuación (204) obtenemos:


$$\Delta S^\ddagger = R \ln A - R \ln(k_B T / h) - R \quad (212)$$

La formulación de la teoría del estado de transición ha sido en términos de las concentraciones de los reactivos y del estado de transición, definamos una constante de equilibrio K_0^\ddagger en términos de actividades:

$$K_0^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = K^\ddagger \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} \quad (213)$$

y

$$k = k_0 \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} \quad (214)$$

donde k_0

$$k_0 = (k_B T / h) K_0^\ddagger$$



por lo que k_0 es el valor de la constante de velocidad de reacción en el estado de referencia con coeficientes de actividad unitarios. El coeficiente de actividad del estado de transición tiene las propiedades habituales de los coeficientes de actividad.

Interpretación química del estado de transición.

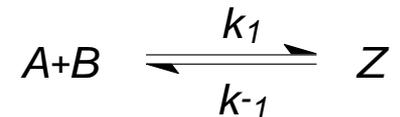
Diagramas de coordenada de reacción.

Este tipo de diagramas se pueden representar teniendo en el eje de las ordenadas la energía libre que es una cantidad más accesible que la energía potencial. La energía libre de activación está relacionada con la constante de velocidad de reacción, como lo muestra la ecuación (204) y el cambio de energía libre estándar está relacionado con la constante de equilibrio:


$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (215)$$

Mediante estas relaciones y los datos experimentales adecuados se pueden graficar los diagramas de coordenada de reacción que son útiles cuantitativamente para mostrar las diferencias de energía libre entre estados.

Por ejemplo para la reacción:



Los resultados cinéticos son $k_1 = 1.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} = 2.6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$. $K = k_1/k_{-1} = 6.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$. Se pueden calcular los valores de $\Delta G_1^\ddagger = 9.91 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta G_{-1}^\ddagger = 13.61 \text{ kcal/mol}$. Esto se puede representar gráficamente.



La ecuación (215) nos da el valor de $\Delta G^0 = -3.69$ kcal/mol, que es evidentemente la diferencia entre ΔG_1^{\neq} y ΔG_{-1}^{\neq} .

El cero de la energía libre se asigna arbitrariamente al estado inicial. En la curva que se presenta, solamente los valores inicial, final y el punto más alto tienen significado cuantitativo, en virtud de que cuando se conocen solamente los estados inicial, final de un sistema es imposible especificar la trayectoria de la reacción a partir de datos termodinámicos.

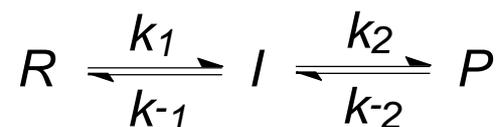
Al introducir la teoría cinética somos capaces de darle la vuelta a esta limitación y aprender algo acerca de otro punto, el estado de transición, dentro de la trayectoria de reacción.



La energía potencial es un concepto mecánico y se aplica a una partícula individual. La energía libre es un concepto termodinámico y se aplica a un número grande de partículas. La energía libre presenta la desventaja de que es una función compuesta, dependiente de la temperatura. En el cero absoluto la energía libre y la energía potencial deben ser iguales.

En general la localización del máximo a lo largo de la coordenada de reacción será diferente para la energía libre y para la energía potencial debido a la contribución entrópica.

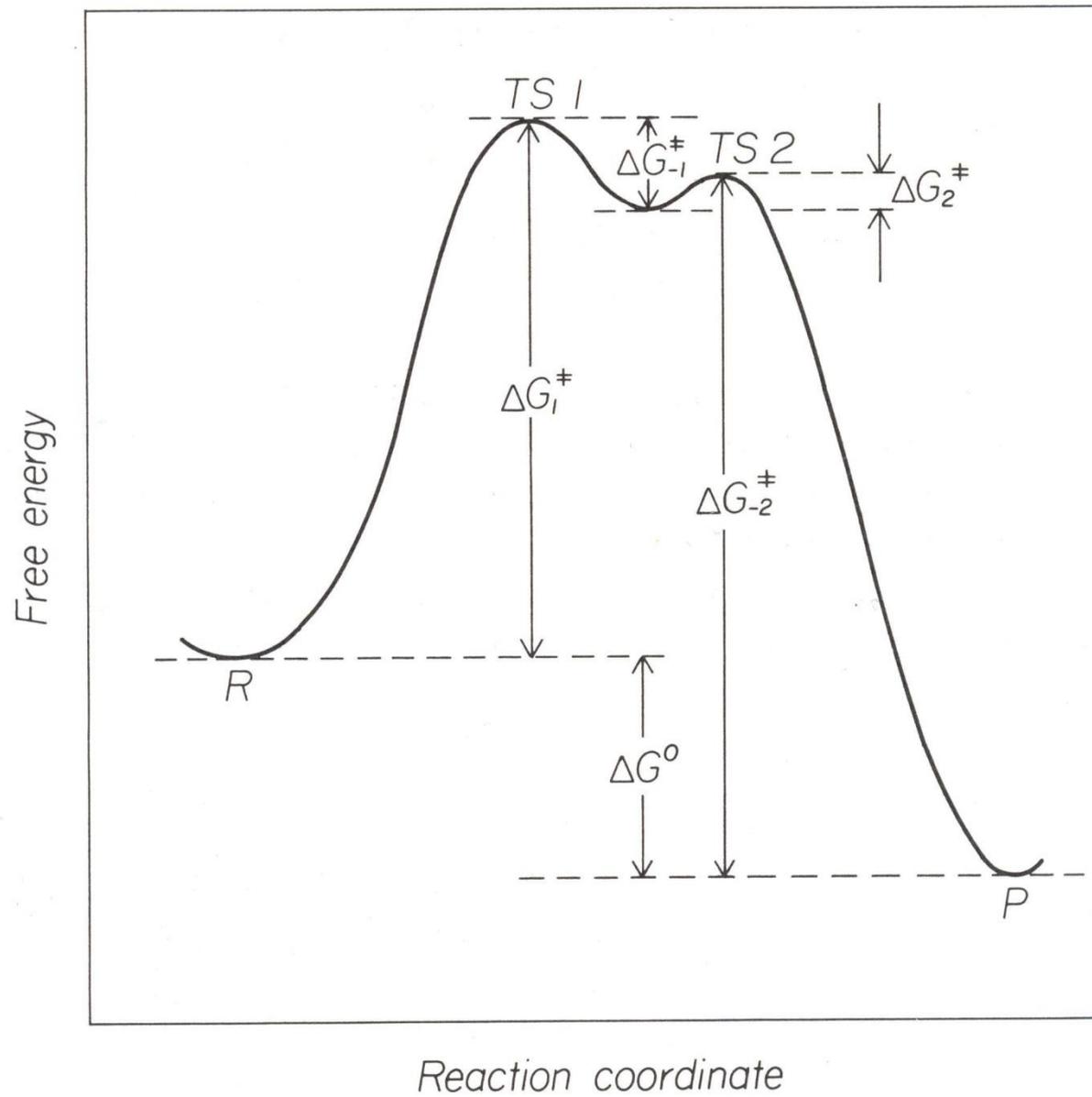
Dibujar la gráfica que muestra un intermedio de reacción para el esquema de reacción:





El intermediario I es inestable con respecto a reactivos y productos, pero se representa en un mínimo local, lo que lo hace diferente de un estado de transición.

Este esquema de reacción presenta dos estados de transición, uno para cada reacción elemental. A partir de la longitud de las líneas que representa los valores relativos de ΔG_1^\ddagger , ΔG_2^\ddagger y ΔG_{-1}^\ddagger y ΔG_{-2}^\ddagger y la ecuación (206), se ve que $k_2 > k_{-1} > k_1 > k_{-2}$.



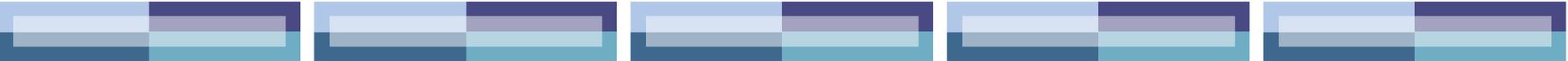


El paso determinante de la reacción

Considere las reacciones en serie $A \rightarrow B \rightarrow C$. Si el primer paso es mucho más lento que el segundo la velocidad de formación de C está controlada por la velocidad del primer paso, lo que se conoce como el paso determinante o limitante de la reacción.

En forma semejante, si el segundo paso es el lento, la producción de C está controlada por el segundo paso.

El paso más lento de estos dos es el cuello de botella en la reacción global.



Se utiliza ampliamente esta analogía con el flujo, para las constantes de velocidad de los pasos individuales que se comparan con los diámetros de los cuellos en una serie de embudos.

En forma estricta, esta analogía es válida únicamente para reacciones consecutivas irreversibles y puede ser confusa si las reacciones reversibles son significativas. Aún para reacciones irreversibles, solamente es válido aplicar esta analogía cuando una de las reacciones es mucho más lenta que las otras.

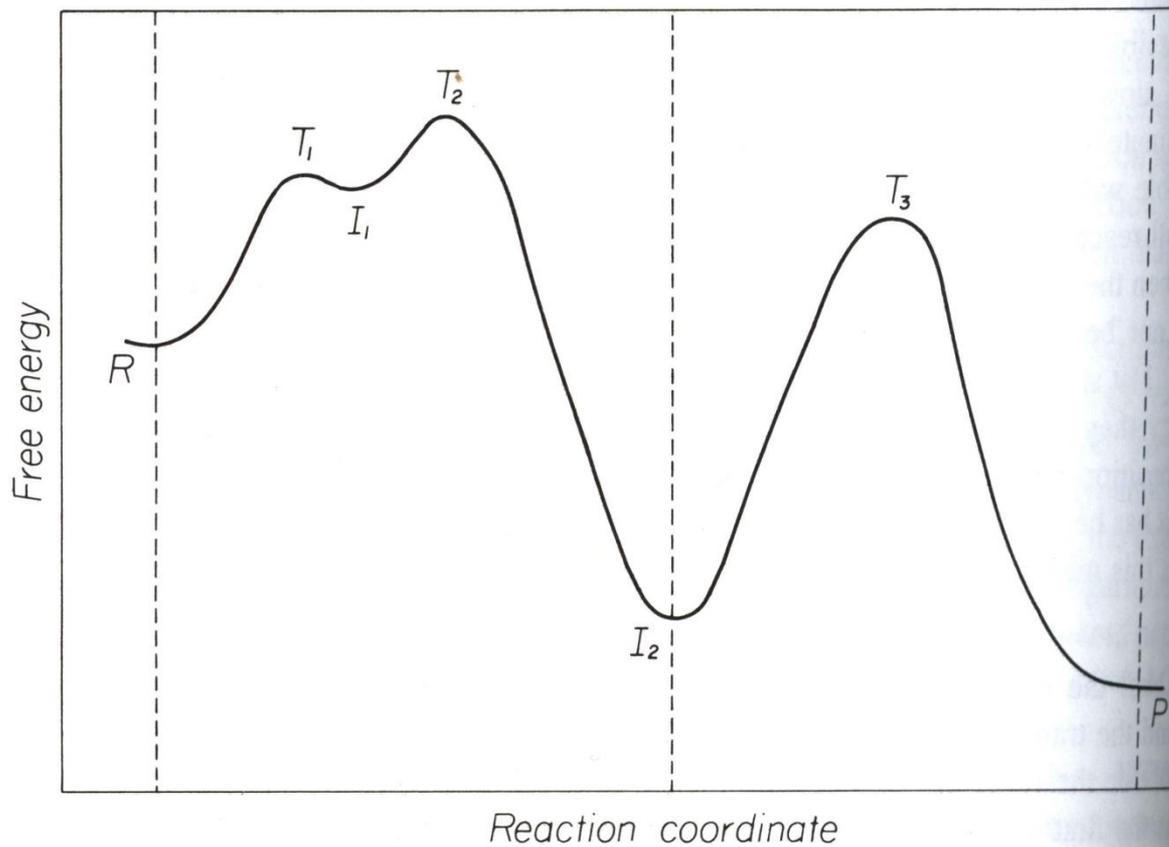
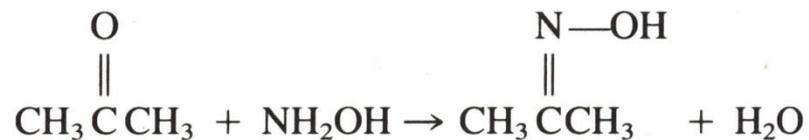


Para reacciones reversibles es muy útil el uso de diagramas de coordenada de reacción, en que se pueden observar las magnitudes relativas de los valores de ΔG^\ddagger .

Cuando la reacción global incluye más de dos reacciones elementales, puede ser que no sea fácil analizar la situación.

El producto de la reacción número n es el reactivo del paso $(n+1)$, pero con objeto de que estos dos estados se puedan representar mediante la misma energía, deben tener la misma composición, lo que significa que la composición estequiométrica debe ser constante a través de la serie completa de reacciones.

Coordenada de reacción que incluye dos intermediarios:



Composición del estado de transición.

Quizá la pieza más importante de información derivada de un estudio cinético es la composición del estado de transición. La base para esta inferencia se puede derivar mediante la reacción elemental bimoleuclar:



Donde M^{\ddagger} es el estado de transición. Definimos:

$$K^{\ddagger} = c_{M^{\ddagger}} / c_A c_B$$

y a partir de la teoría del estado de transición tenemos que:


$$v = \left(\frac{k_B T}{h} \right) K^\ddagger c_A c_B \quad (216)$$

Experimentalmente tenemos:

$$v = k c_A c_B$$

Concluimos por lo tanto que la dependencia en la concentración de la velocidad experimental proporciona la composición del estado de transición.

En este ejemplo el estado de transición está compuesto por una molécula de A y una de B, y el orden de reacción es uno para cada reactivo.

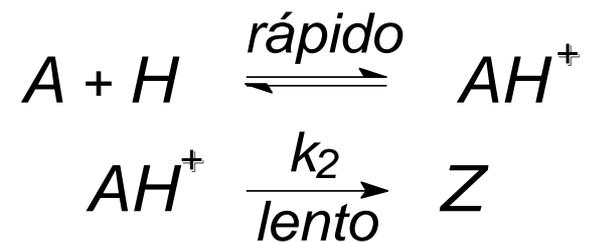
Este argumento se puede ampliar a reacciones consecutivas con un paso determinante de reacción. La composición del estado de transición del paso limitante de la reacción está dado por la ecuación de velocidad.





La composición incluye a los reactivos antes del paso determinante, pero no incluye nada después de éste. Por esta razón la ecuación de velocidad puede no corresponder con la ecuación estequiométrica.

Ejemplo:



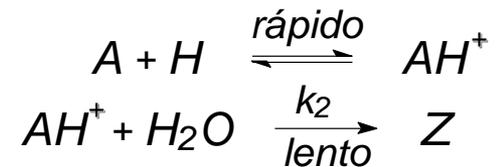
Al escribir:

$$K = c_{AH^+} / c_A c_{H^+}$$

se tiene:

$$v = k_2 c_{AH^+} = k_2 K c_A c_{H^+} \quad (217)$$

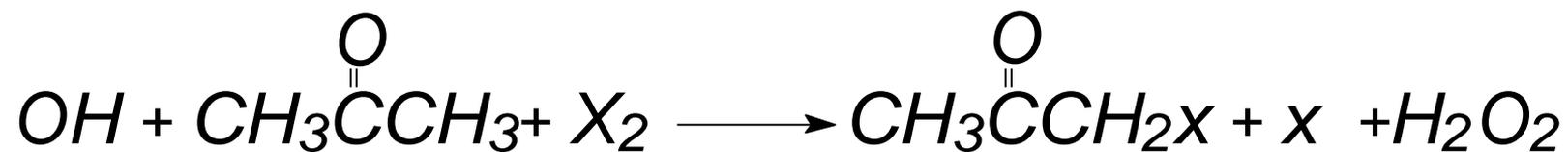
Por lo que el estado de transición incluye una especie A y un H⁺, sin embargo, la cinética no dice nada acerca de la distribución de carga o configuración espacial de estos componentes; esta es la base del problema de no distinguibilidad cinética.



Se vuelve a obtener la ecuación (217) debido a que la concentración del agua (disolvente) es esencialmente constante y queda incluida dentro de la constante de velocidad, por lo que el paso determinante de la reacción es bimolecular, pero la ecuación de velocidad es de primer orden, el papel del disolvente en el estado de transición no es evidente a partir de la ecuación de velocidad.



La evidencia cinética en la reacción de halogenación de acetona catalizada por el ion hidróxido proporciona información mecanística definitiva.

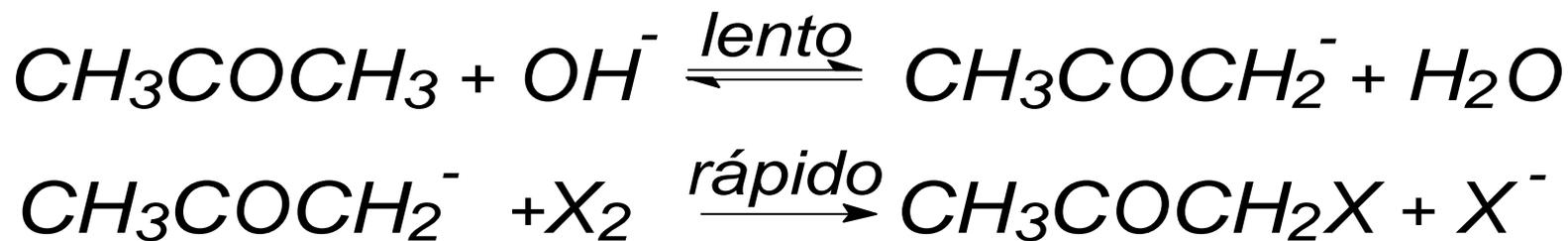


La ecuación es de primer orden con respecto a acetona, de primer orden con respecto al ion hidróxido, pero es independiente (es decir orden cero) del halógeno. Más aún, la velocidad es la misma cuando el halógeno es cloro, bromo o iodo. Estos resultados sólo pueden significar que el estado de transición del paso determinante de la reacción contiene a los elementos de la acetona y el hidróxido, pero no al halógeno, que

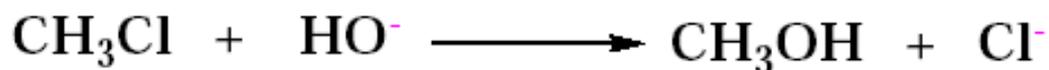
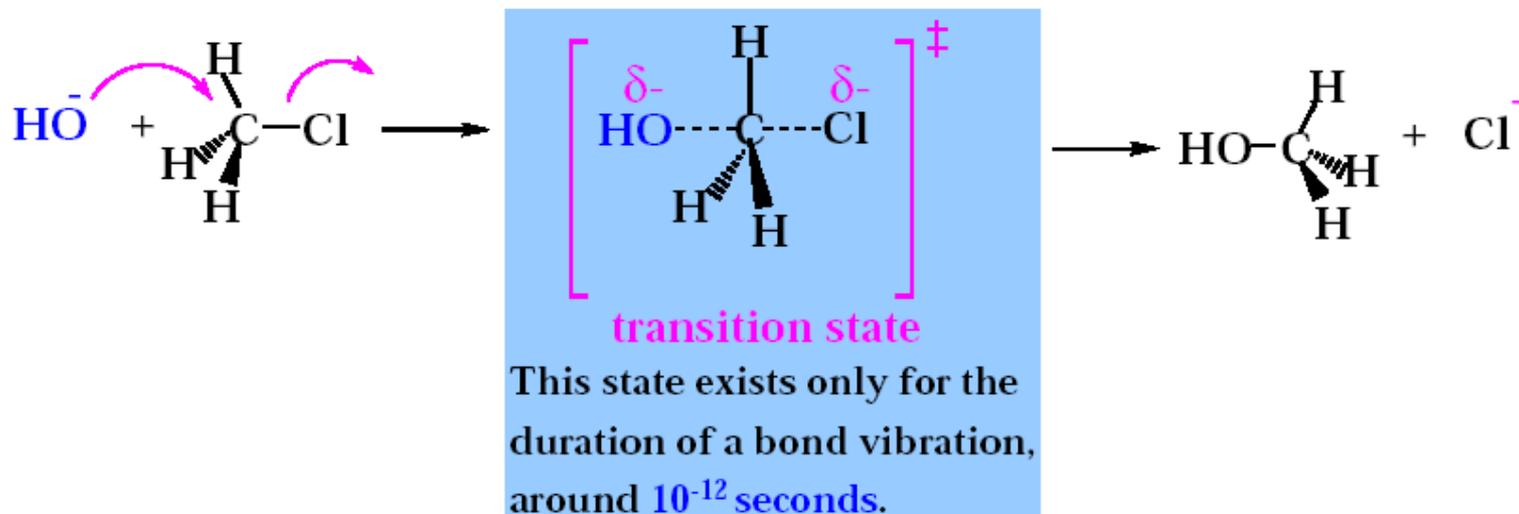


debe participar en una reacción rápida posterior al paso determinante de la reacción.

El siguiente esquema satisface los requerimientos cinéticos:



De la misma forma que la ley de velocidad nos proporciona la composición del estado de transición, pero no nos da información respecto a su estructura, tampoco nos indica el orden en que los componentes unieron en un ensamblaje.

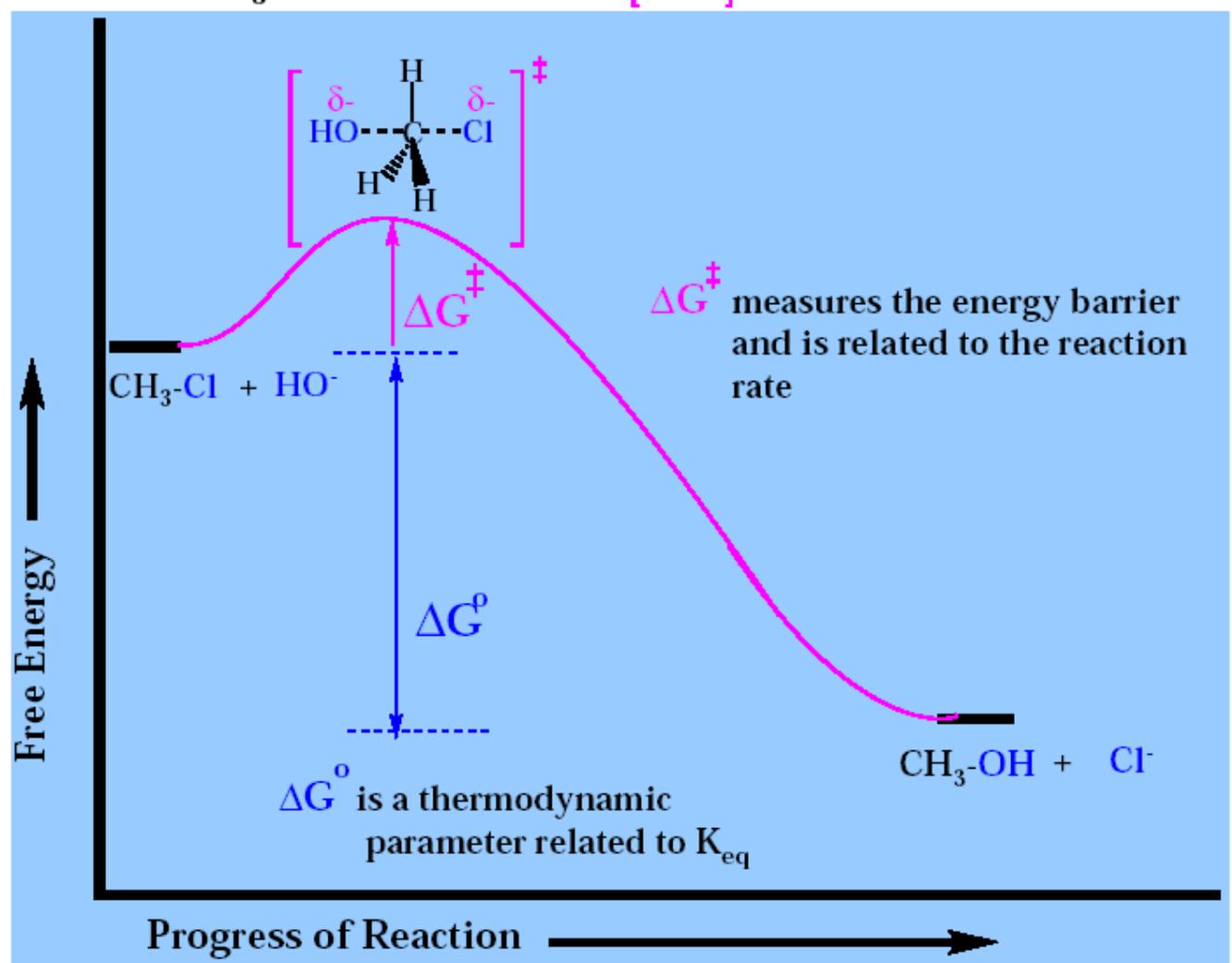


At 60°C in water, this reaction is both **exergonic** and **exothermic**.

$$\Delta G^\circ = -24 \text{ kcal/mol}$$

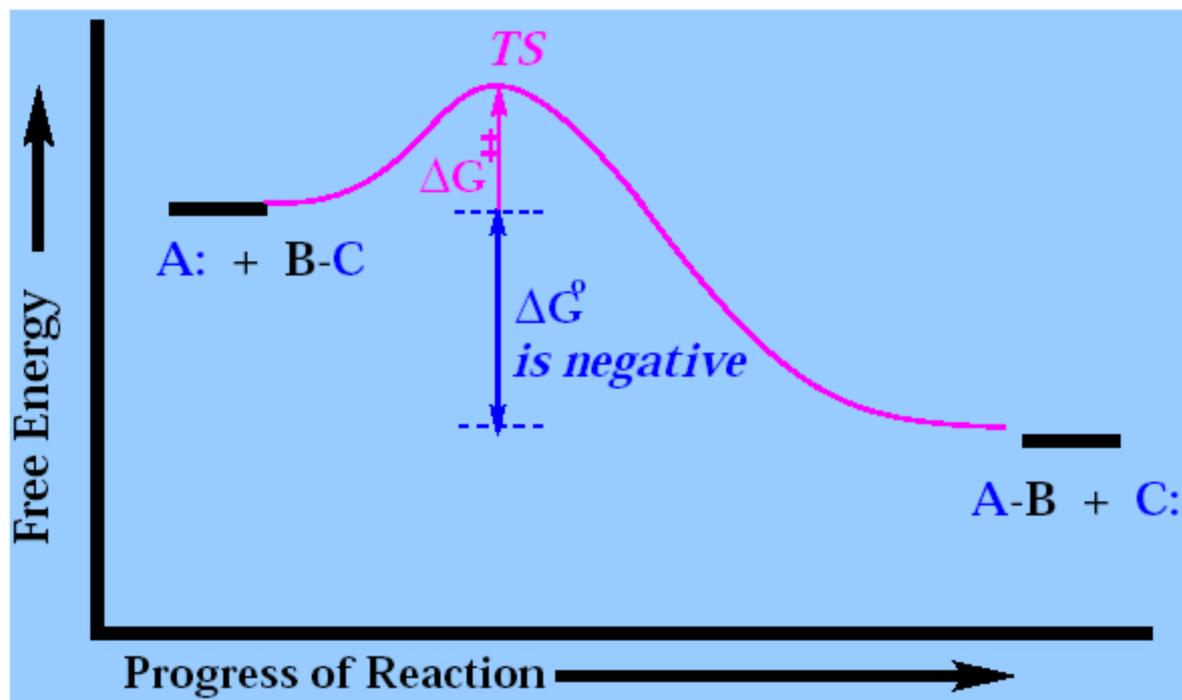
$$\Delta H^\circ = -18 \text{ kcal/mol}$$

A Free Energy Diagram of the Bonding Changes

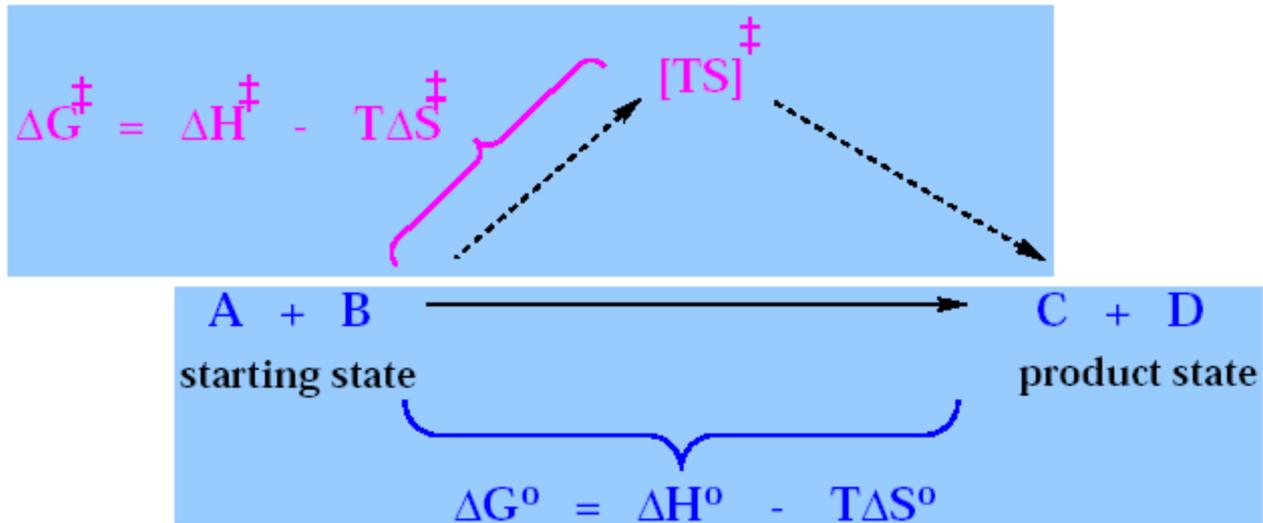


Some General Observations about Free Energy Diagrams

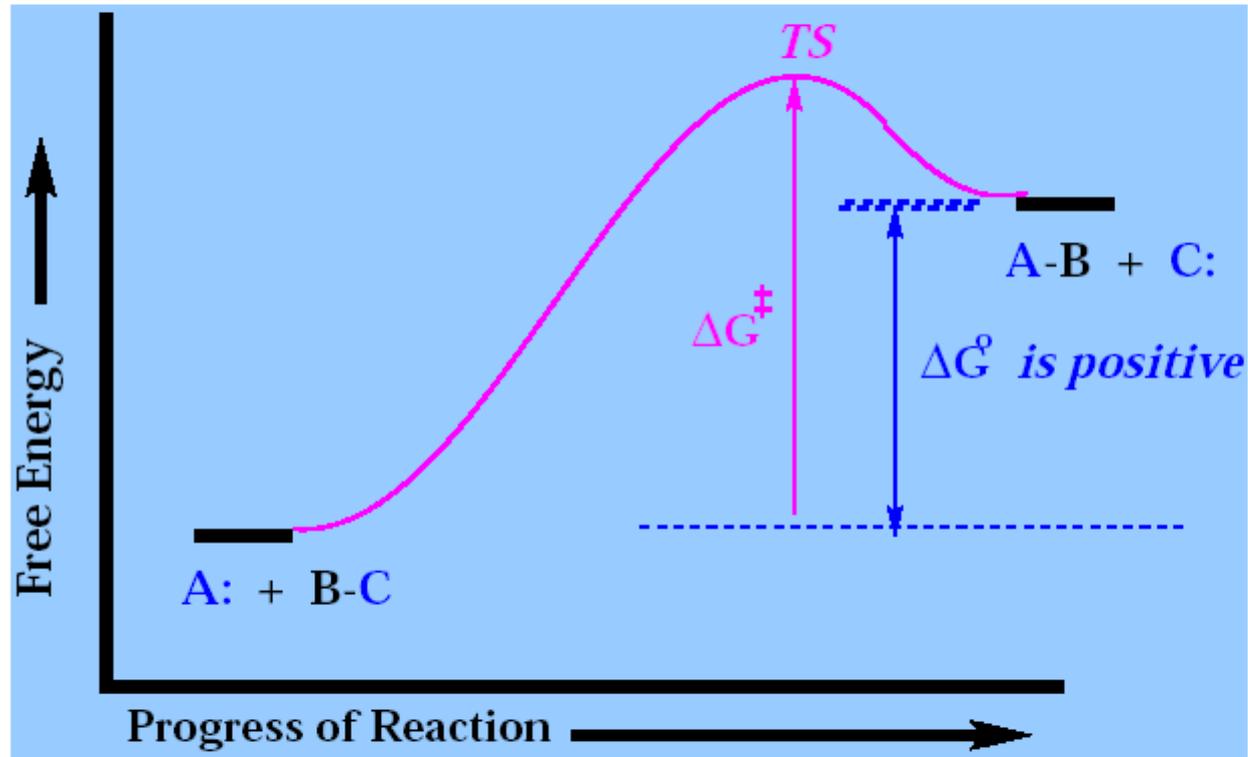
The General Case for an Exergonic Reaction



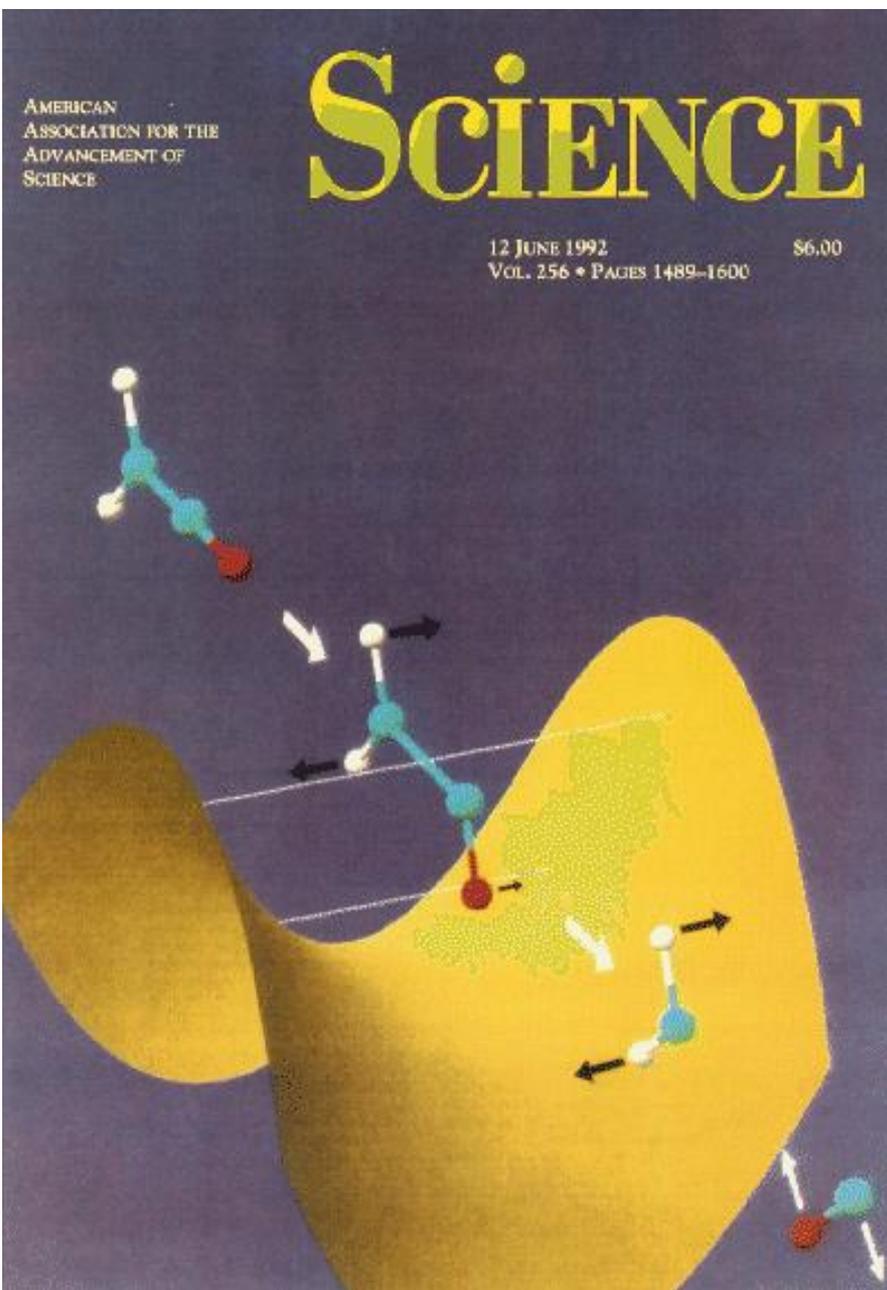
Highly exergonic reactions generally have smaller **free energy of activation** values .



The General Case for an Endergonic Reaction



Highly endergonic reactions generally have larger **free energy of activation** values.



The schematic depicts the dissociation of ketene (CH_2CO), showing how the rate of reaction increases in a stepwise manner as the total energy increases through transition state vibrational thresholds (white lines), and how motions (black arrows) at the transition state carry through to products.



La observación de la rapidez con que una molécula transita de reactivo a producto ha proporcionado la primera evidencia experimental para una predicción crítica de una de las teorías químicas fundamentales. Los resultados de un experimento realizado por Bradley Moore, ayudarán a los químicos en su esfuerzo continuo de entender, predecir y finalmente controlar las velocidades de las reacciones químicas. No es exagerado decir que los niveles de vida de la sociedad dependen en gran medida de su conocimiento de las reacciones químicas.



Durante más de 50 años, mucho de nuestro conocimiento de las reacciones químicas se ha derivado de la teoría del estado de transición que explica como el movimiento de los átomos en una molécula durante la reacción determina el resultado de ésta.



Sin embargo, se han probado pocas de las predicciones de la teoría, dado que los químicos no contaban con las herramientas para lograrlo.

Mediante la técnica conocida como fotofragmentación, Moore y colaboradores pudieron hacer las primeras observaciones directas de los niveles de energía cuánticos del estado de transición en una reacción unimolecular y deducir los movimientos moleculares asociados.



Al lograr esto fueron capaces de confirmar que la rapidez de una reacción es proporcional al número de diferentes modos de vibración en el estado de transición.

Los experimentos se realizaron con cetena (CH_2CO), gas reactivo que absorbe energía cuando se irradia con luz ultravioleta, y se rompe en CH_2 y CO .



Se enfrió a una temperatura cercana al cero absoluto una muestra de cetena. Se irradió con un láser de luz ultravioleta para que se llevara a cabo la reacción, rompiendo el enlace C-C y generando CH_2 y CO.

Las energías de excitación correspondieron a los niveles de energía predichos en la teoría del estado de transición.



Las velocidades de reacción se midieron monitoreando la aparición de fragmentos CO en cada nivel de energía.

Se observó que la velocidad de reacción aumentó conforme aumentaba la energía, de acuerdo a lo predicho por la teoría.

Cada paso corresponde a un nivel de energía vibracional para el estado de transición: los pasos son cercanos a las energías predichas mediante cálculos.

