



CINÉTICA QUÍMICA

Tema 5 – Teorías Cinéticas

Contenido

- Velocidad de reacción
- Mecanismos de reacción
- Catálisis
- Teorías Cinéticas
- Reacciones en disolución

Teorías Cinéticas

- Teoría de Colisiones

 - Superficies de Energía Potencial y Dinámica Molecular

- Teoría del Estado de Transición o del Complejo activado

Consideramos el cálculo de la constante de velocidad de una **reacción elemental bimolecular en fase gaseosa** con varios niveles de aproximación.

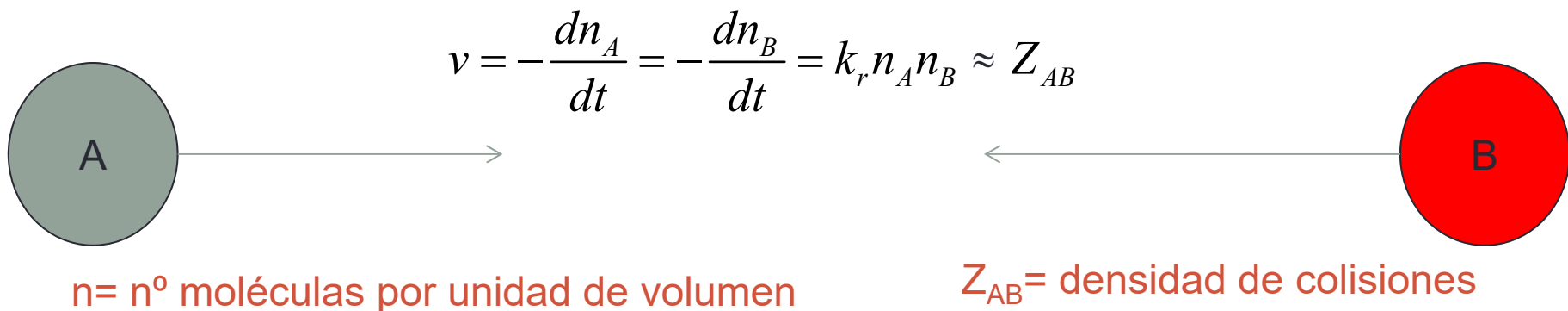
La versión más simplificada es la **TEORÍA DE COLISIONES SIMPLES**.

Idea inicial:

- Para que se produzca una reacción entre A y B, deben chocar:



- Las moléculas son esferas rígidas e indeformables
- Sólo colisiones con suficiente energía cinética dan lugar a reacción
- La colisión eficaz se produce cuando los reactivos tienen una determinada orientación



Metodología:

Se calcula la densidad de colisiones, Z_{AB} (nº de colisiones entre A y B por unidad de V y de t), considerando que tiene lugar una colisión siempre que los centros de dos moléculas se aproximan a una distancia d ($d \cong$ suma de los radios).

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B]$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Los valores numéricos de Z_{AB} pueden ser muy grandes.
Para N_2 ($d = 280 \text{ pm}$) a T y P ambientes, $Z = 5 \times 10^{34} \text{ s}^{-1}\text{m}^{-3}$

$\sigma =$ sección eficaz de colisión $= \pi d^2$

Según la TC, la velocidad de cambio de $[A]$ por unidad de tiempo es el producto de Z_{AB} por la probabilidad de que una colisión tenga lugar con suficiente energía.

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{Z_{AB} \cdot f}{N_A}$$

N_A se introduce para convertir el cambio en nº de moléculas de A por unidad de t y V , en cambio de **concentración molar** de A por unidad de t

f es la fracción de colisiones que se producen con la energía cinética a lo largo de la línea de aproximación por encima de cierto valor umbral E_u (que es casi E_a).

f viene dado por la distribución de Boltzmann: $f = e^{-E_u/RT}$ Entre 0 y 1

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{-Z_{AB} \cdot f}{N_A}$$

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B]$$

$$f = e^{-E_u/RT}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_u/RT} [A][B]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2 [A][B]$$

Reacción elemental
bimolecular

Si $A = B$:

$$k_2 = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_A e^{-E_u/RT}$$

$$k_2 = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_u/RT}$$

Para $A \neq B$

Esta expresión tiene la **forma** de la ec. de Arrhenius ($k_2 = A e^{-E_a/RT}$) siempre y cuando la dependencia con **T** del factor exponencial domine la débil dependencia con **T^{1/2}** del factor pre-exponencial

- La energía de activación **E_a** se puede interpretar como la mínima energía cinética necesaria para la reacción.
- El factor pre-exponencial es una medida de la velocidad a la que tienen lugar las colisiones en el gas.

$$k_2 = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_u/RT}$$

$$k_2 = A e^{-E_a/RT}$$

Para la mayoría de las reacciones, los valores del factor pre-exponencial A teóricos son mucho mayores (en varios órdenes de magnitud) que los experimentales.

Comparación entre valores de A calculados y experimentales

Reacción	E_a (kJ mol ⁻¹)	A_{exp} (M ⁻¹ s ⁻¹)	A_{calc} (M ⁻¹ s ⁻¹)
2NOCl → 2NO + 2Cl	102,0	9,4x10 ⁹	5,9x10 ¹⁰
2ClO → Cl ₂ + O ₂	0,0	6,3x10 ⁷	2,5x10 ¹⁰
C ₂ H ₄ + H ₂ → C ₂ H ₆	180,0	1,24x10 ⁶	7,3x10 ¹¹

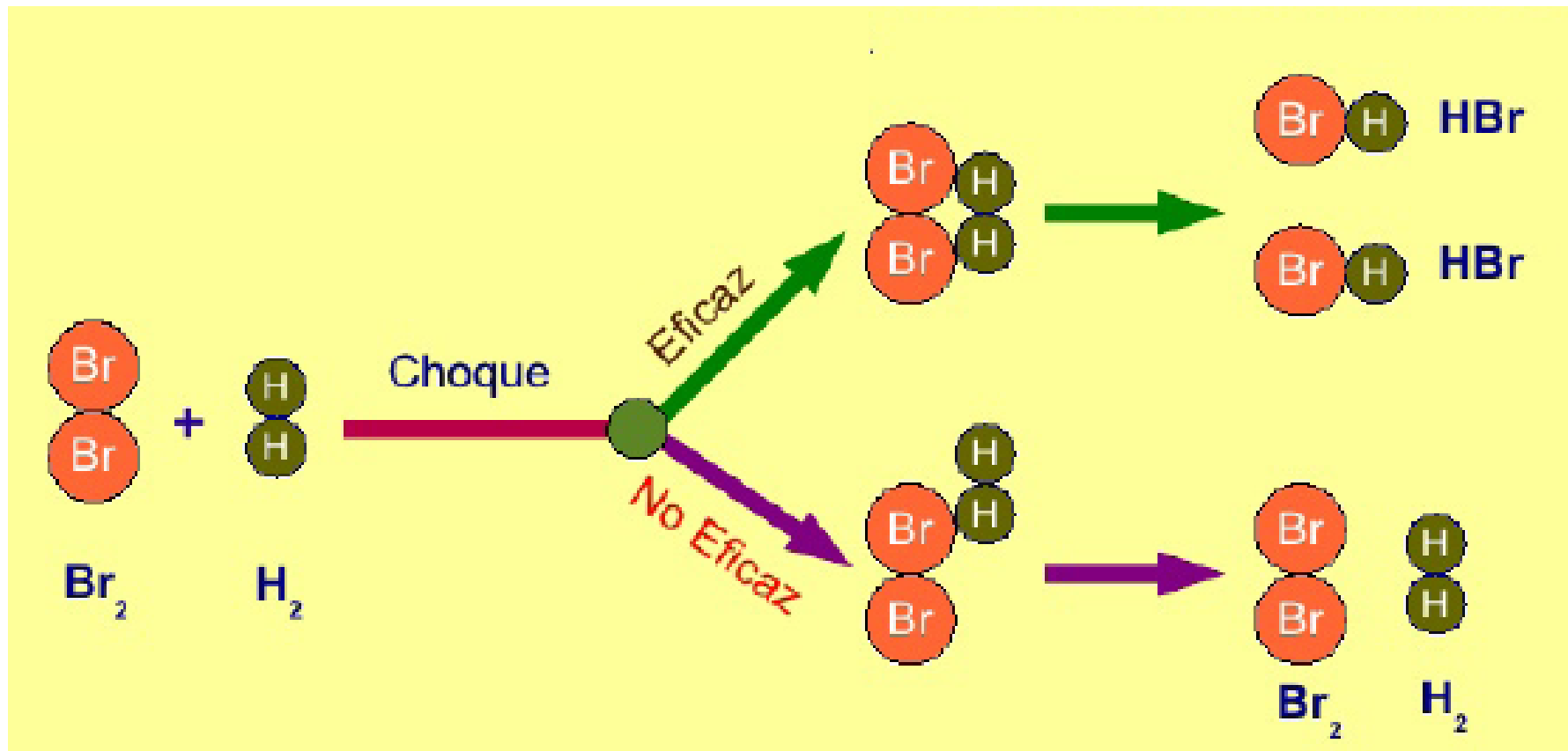
Esto sugiere que la energía de colisión no es el único criterio para que haya reacción. Debe existir algún otro factor con influencia, como puede ser la **orientación relativa de las especies que colisionan**.

Colisión eficaz se producirá con los reactivos tengan una determinada orientación.

$$k_2 = P \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_u/RT}$$

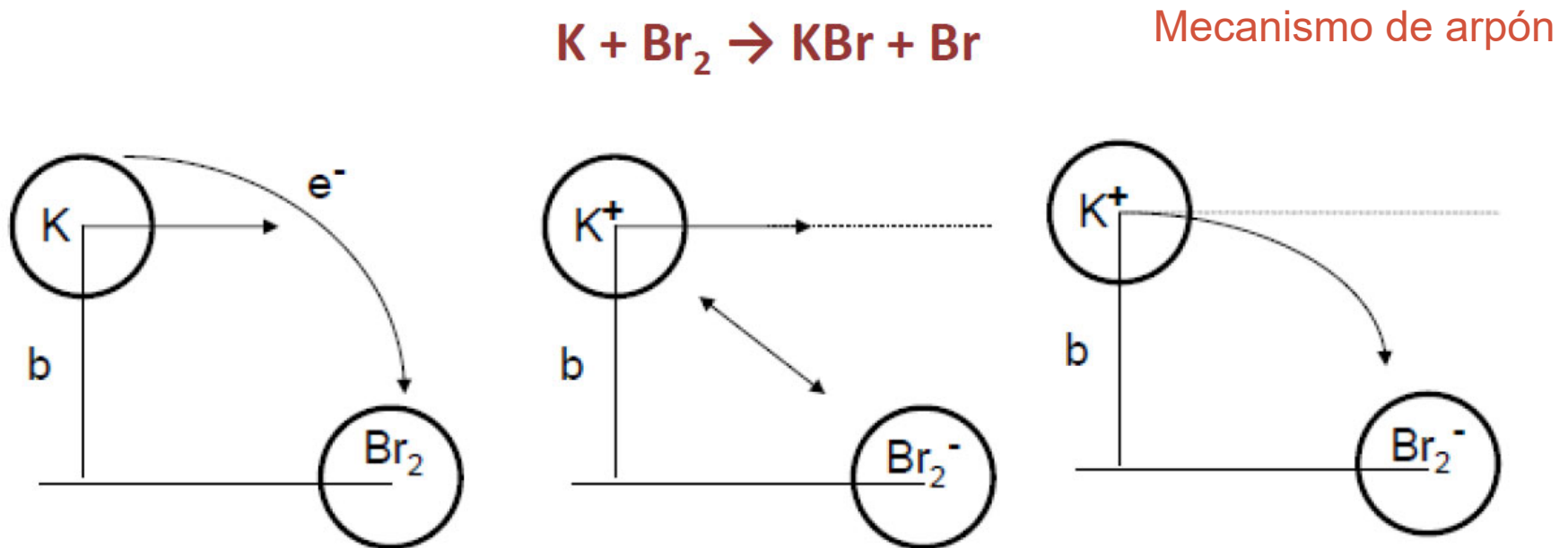
P factor estérico introduce el requisito de orientación por no ser las moléculas esféricas.

Factor estérico



TC se puede mejorar si se considera la estructura molecular
(enlaces, rotaciones, vibraciones, ...)

Las interacciones moleculares influyen en las trayectorias moleculares



En esta reacción el factor estérico es mucho mayor que la unidad ($p=4,8$) debido a la aparición de fuertes interacciones atractivas.

$$v = k_2 [A][B] = P \times \frac{Z_{AB}}{N_A} \times f$$

- **f** es el criterio energético.
- **Z_{AB}** es una propiedad de transporte.
- **P** se refiere a propiedades locales de la reacción, como orientaciones o cercanía.

La TC sería muy buena si fuera posible calcular P de manera teórica, y no simplemente por comparación con datos experimentales.

- Esto se ha hecho en algunos casos (ej. $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$), pero en general no es posible.
- Hace falta una teoría más poderosa.

SUPERFICIES DE ENERGIA POTENCIAL

Para mejorar la Teoría de Colisiones se debe:

- Utilizar las verdaderas fuerzas **intermoleculares** entre moléculas reactivas.
- Tener en cuenta la **estructura interna de las moléculas**, con sus vibraciones y rotaciones.

Hay que considerar **fuerzas inter- e intramoleculares**.

No se puede considerar por separado a cada una de las especies que chocan, sino que forman una única entidad mecanocuántica: **supermolécula**.

- Constituida por el conjunto de átomos de las moléculas que reaccionan.
- Esta denominación no implica estabilidad o permanencia temporal.
- Es **algo** que existe únicamente durante el proceso de colisión.

La fuerza sobre un átomo **a** de la supermolécula viene determinada por la energía potencial **V** (correspondiente al movimiento de los núcleos de la supermolécula)

$$F_{x,a} = - \frac{\partial V}{\partial x_a}$$

Componente X de la fuerza que actúa sobre el átomo **a**

V se calcula con la ec. Schorödinger electrónica para cada configuración nuclear.

Se obtiene **V** en función de las coordenadas nucleares.

Se obtiene V en función de las coordenadas nucleares *¿cuántas coordenadas?*

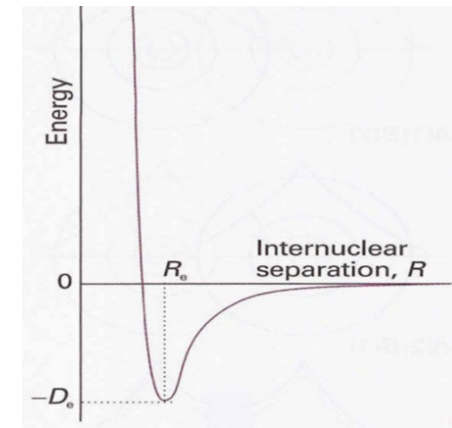
Supermolécula con N átomos \Rightarrow $3N$ coordenadas nucleares \Rightarrow 3 coordenadas traslacionales y 3 rotacionales **no afectan a las distancias internucleares** \Rightarrow V es función de $3N-6$ variables (para $N > 2$)

\Downarrow
No afectan a V

2 Núcleos

Una sola variable (distancia internuclear) basta para determinar V .

Diagrama bidimensional V vs R .



3 Núcleos

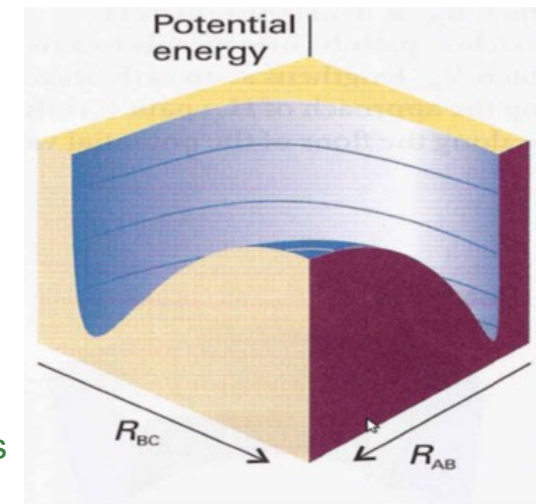
Tres variables:

- 3 coordenadas de posición relativa de los núcleos, o
- 2 distancias interatómicas (r_{AB} , r_{BC}) y el ángulo formado por **ABC**

Diagrama de 4 dimensiones \rightarrow **hipersuperficie**.

Se suele recurrir a diagramas tridimensionales, manteniendo fija una de las coordenadas. **Superficie de energía potencial: SEP**

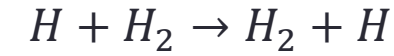
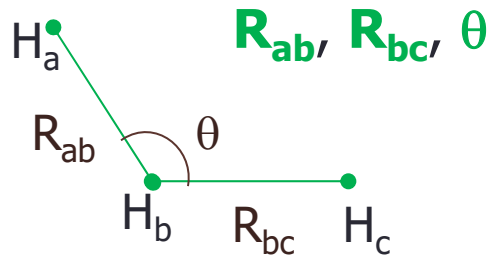
Las distintas zonas de la SEP corresponden a diferentes configuraciones puestas en juego en la reacción



Más habitual: mapas de **curvas de nivel**, con líneas equipotenciales

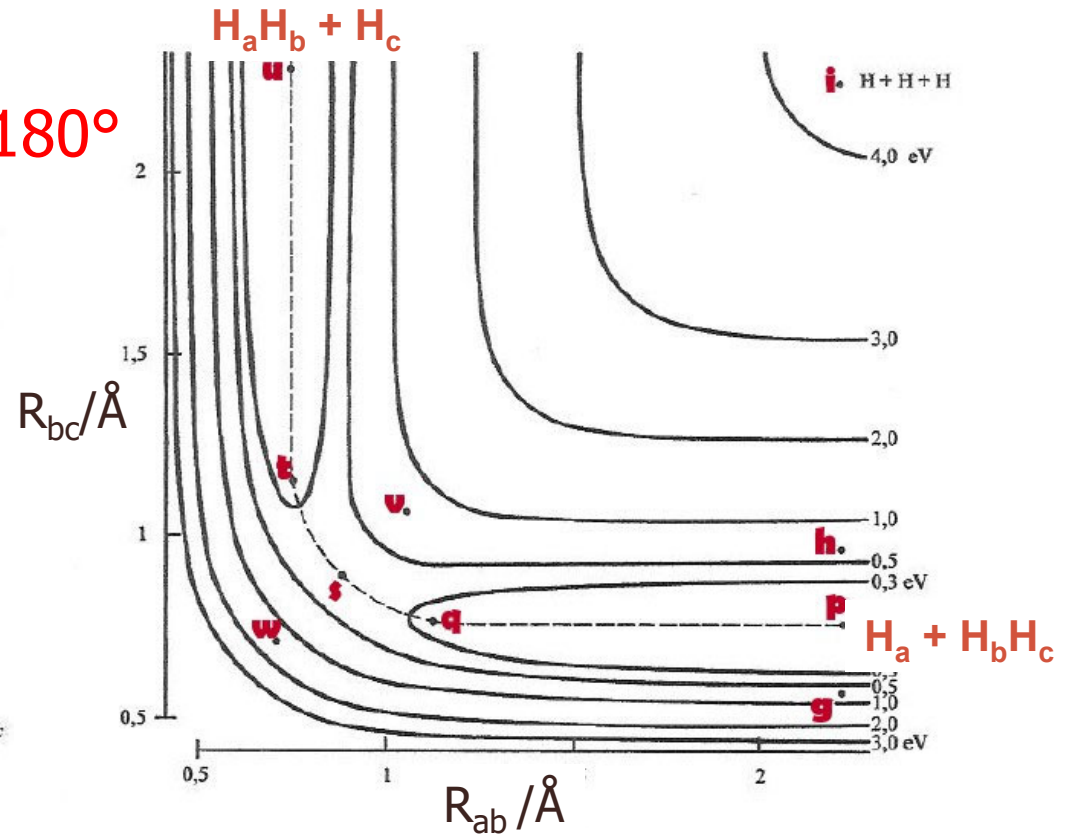
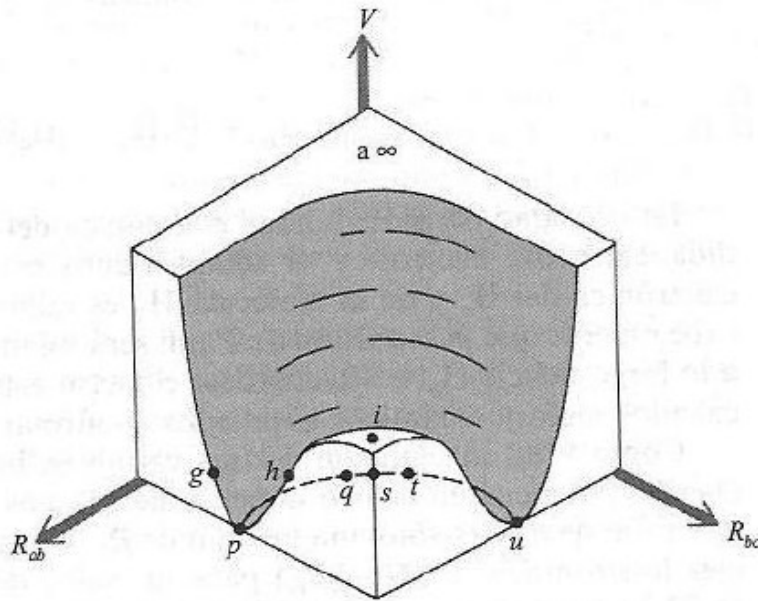


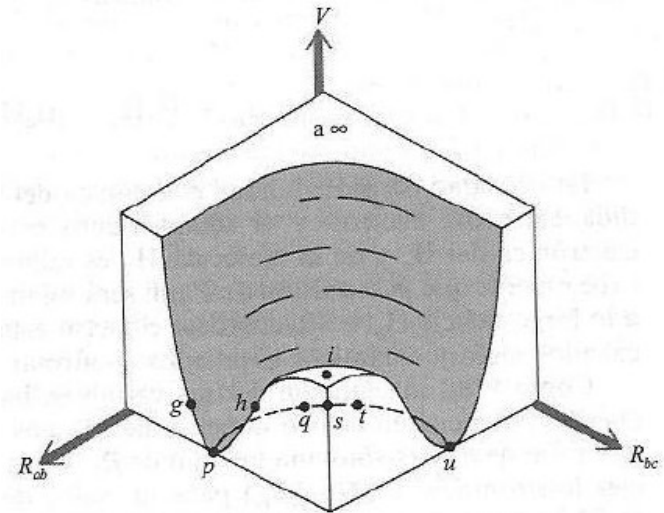
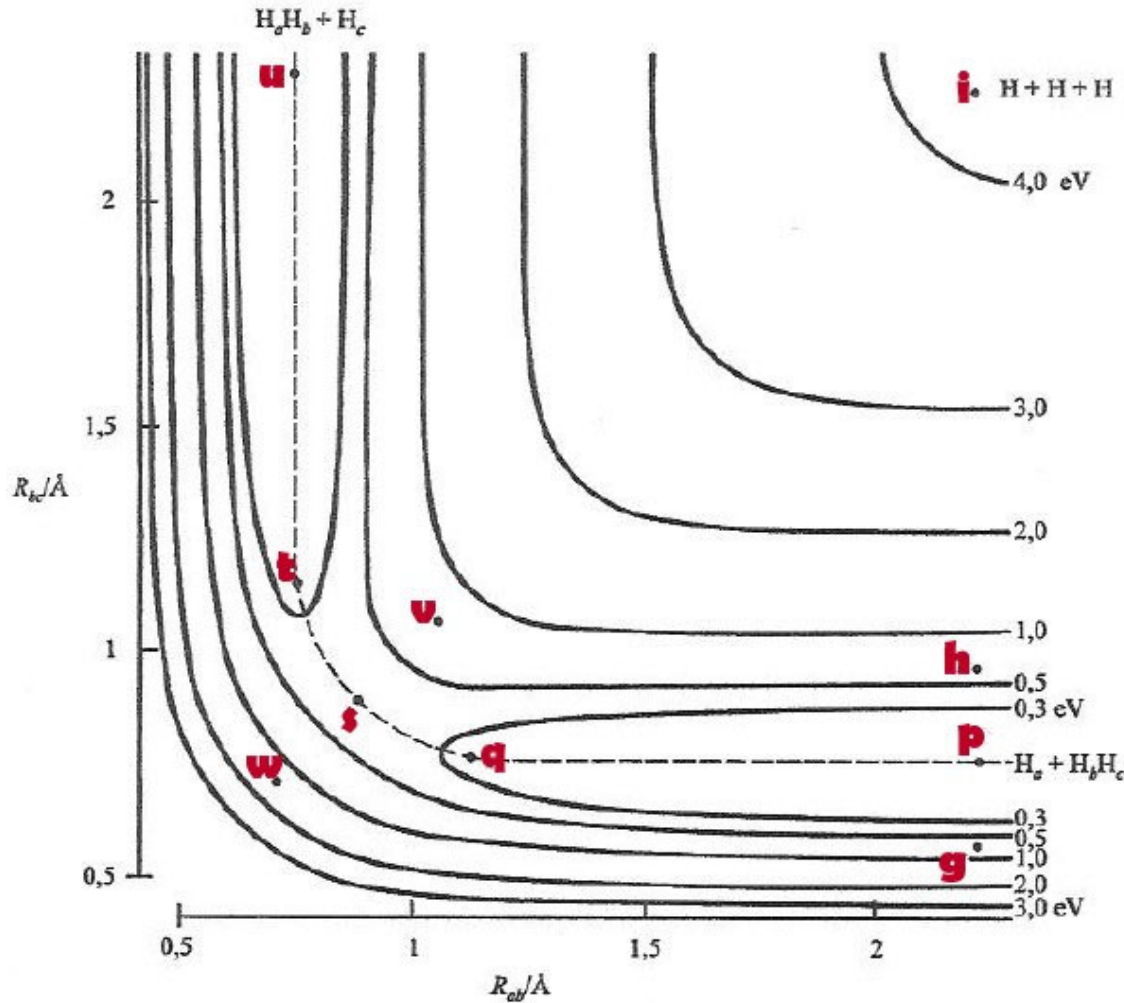
V es función de 3 variables:



la supramolécula es H_3

$\theta = 180^\circ$





p: Reactivos; $R_{BC} = 0.74 \text{ \AA}$

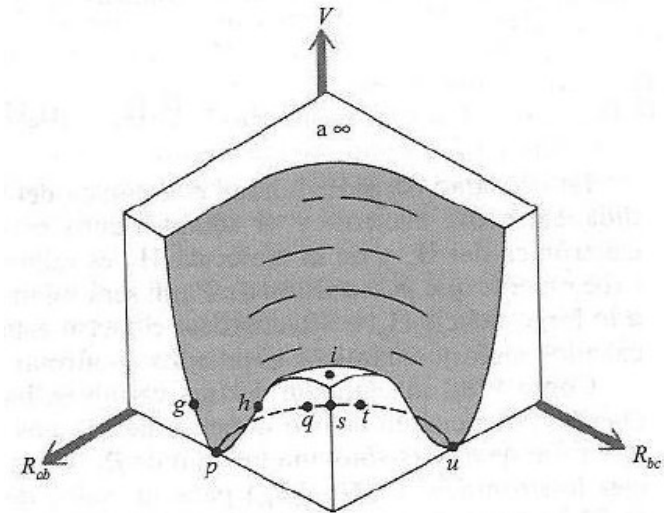
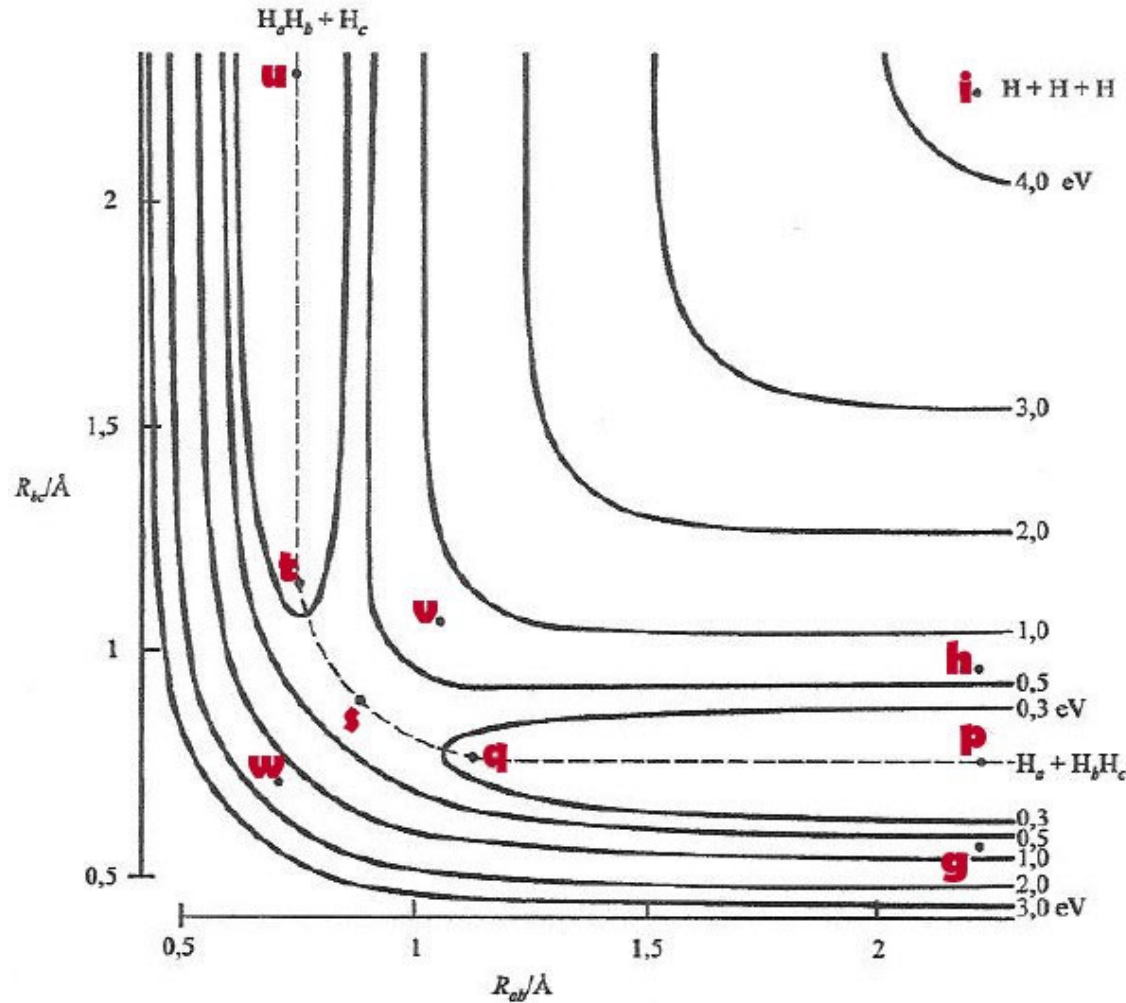
u: Productos; $R_{AB} = 0.74 \text{ \AA}$

$V(p) = V(u) = 0 \text{ eV}$

i: Los tres átomos de **H** están muy separados.
La región que rodea a **i** es una meseta casi plana.

$V(i) = 4.75 \text{ eV}$

Energía de disociación del **H₂** = $V(i) - V(p) = 4.75 \text{ eV}$



g, p, h

A lo largo de la línea que los une, R_{AB} es constante, pero R_{BC} de la molécula H_2 varía.

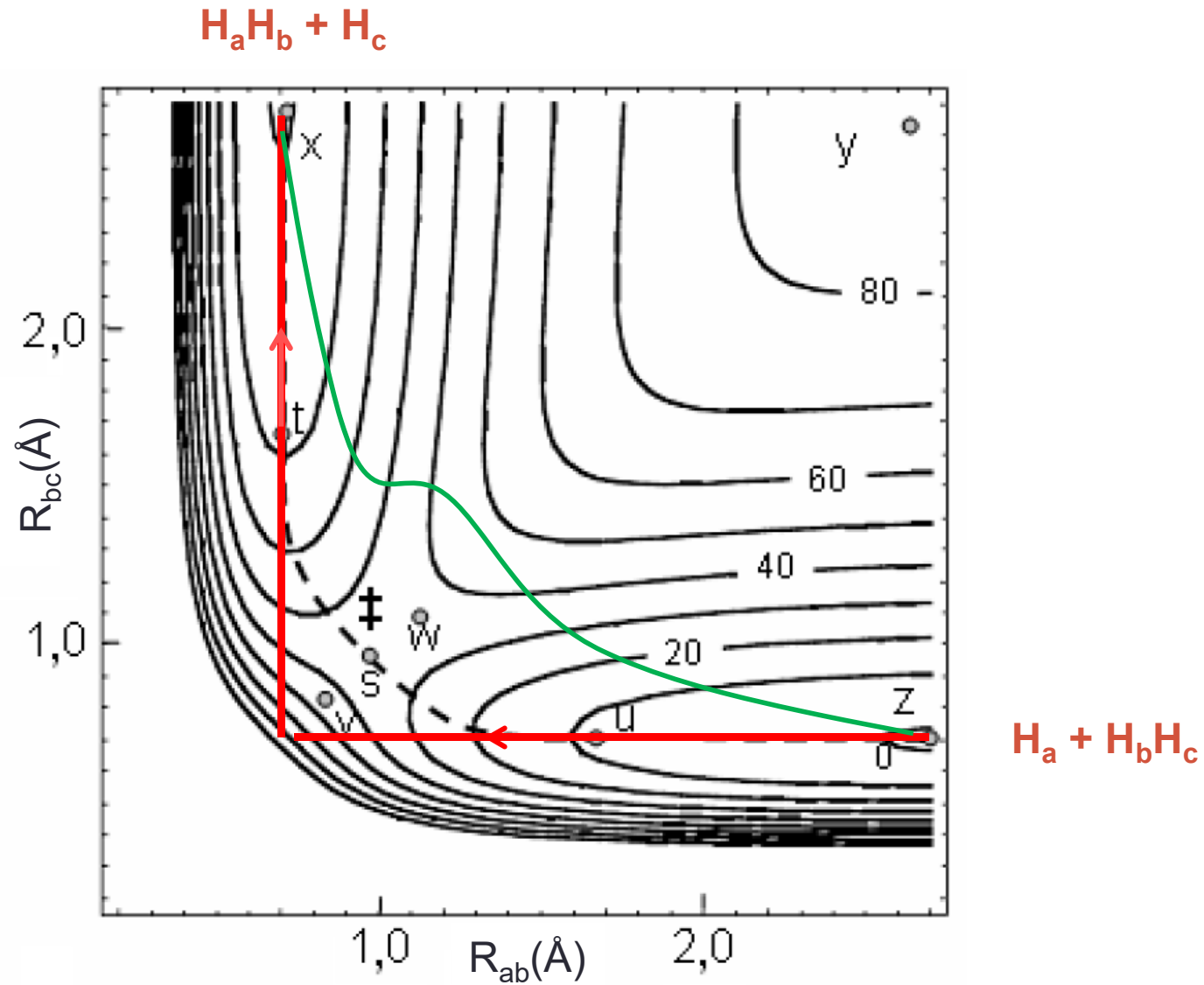
V aumenta de **p** → **g**, o de **p** → **h**, ya que **p** se encuentra en el **valle de los reactivos**.

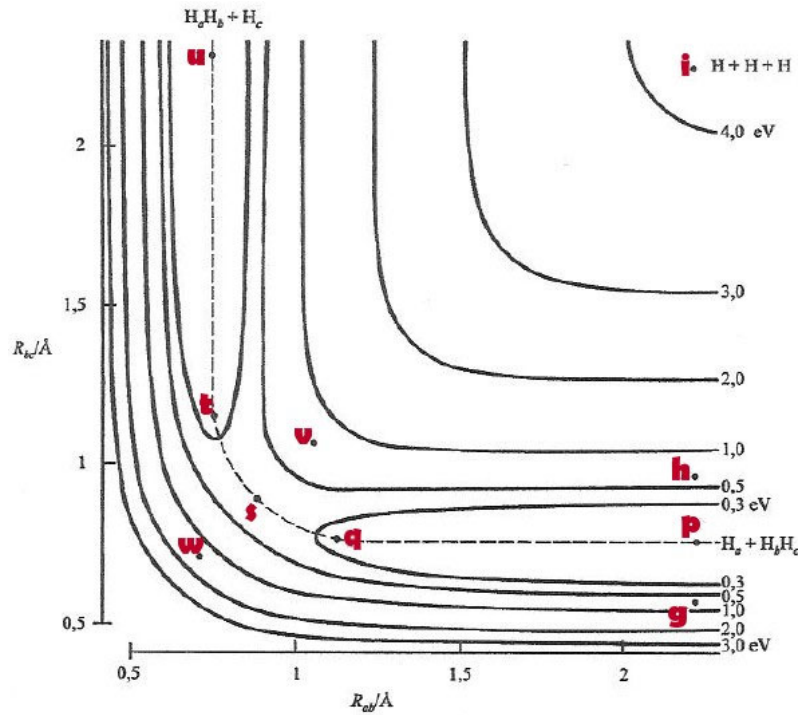
De modo análogo, **u** se encuentra en el **valle de los productos**.

Para que se produzca reacción, el sistema debe viajar del valle de los reactivos al de los productos



la supramolécula es H_3





Trayectoria de mínima energía:

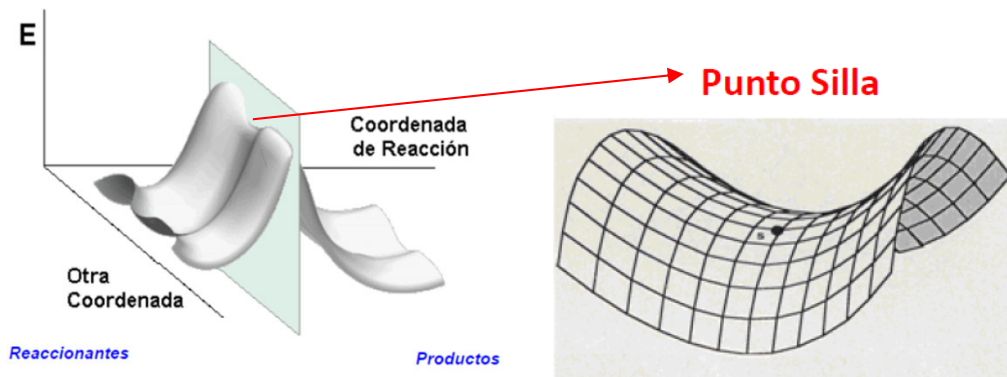
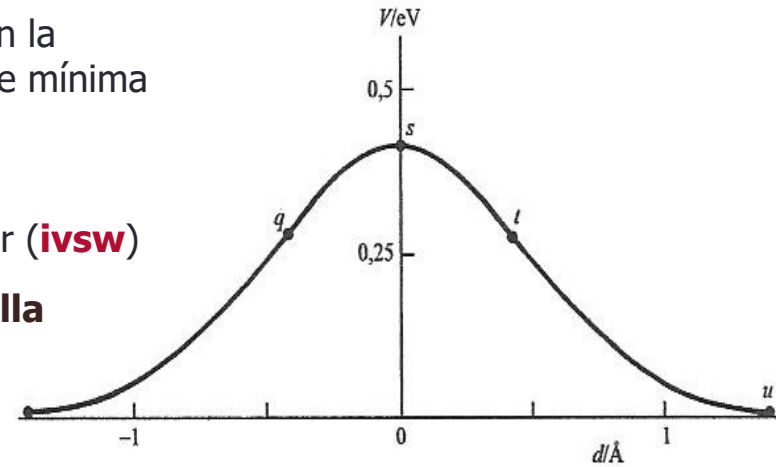
Camino de energía potencial mínima que conecta los reactivos con los productos: **pqstu**

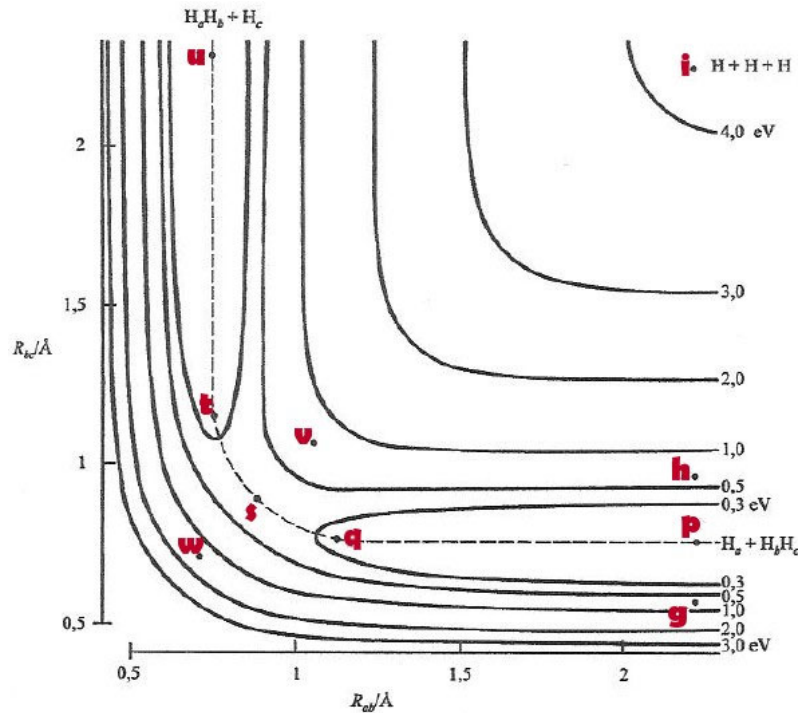
Una sección a través de dicha trayectoria es el **perfil de reacción**.

s: máximo en la trayectoria de mínima energía

Mínimo en la perpendicular (**ivsw**)

Punto de silla





Trayectoria de mínima energía:

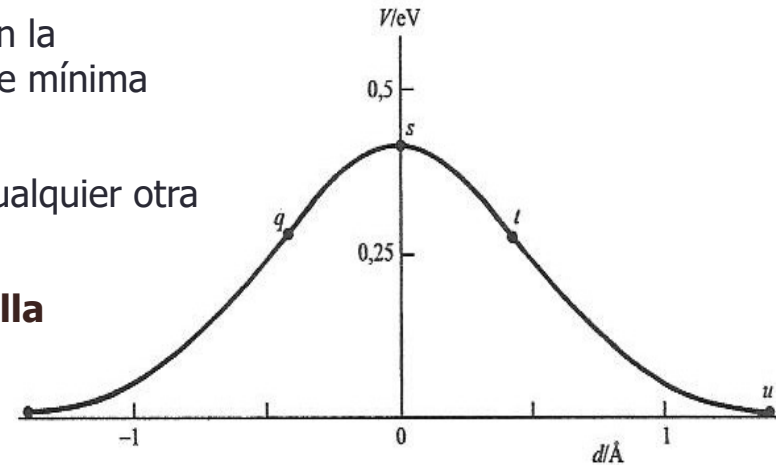
Camino de energía potencial mínima que conecta los reactivos con los productos: **pqstu**

Una sección a través de dicha trayectoria es el **perfil de reacción**.

s: máximo en la trayectoria de mínima energía

Mínimo en cualquier otra (**ivsw**)

Punto de silla



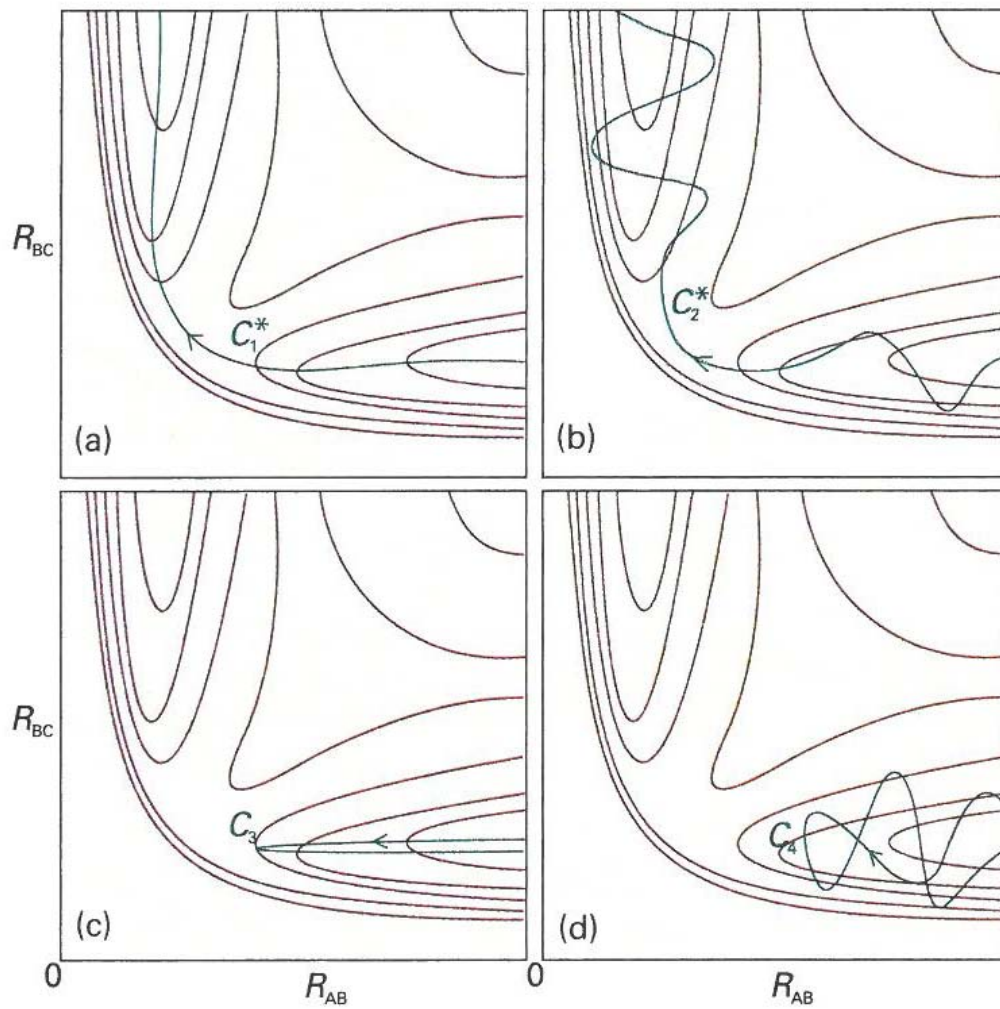
θ puede ser $\neq 180^\circ$: hay que considerar todos los posibles valores.

➤ Las SEP serán similares, pero con otros valores numéricos. Los cálculos muestran que el máximo a remontar (**s**) es menor si la aproximación es lineal ($\theta=180^\circ$).

➤ s es un mínimo tanto en las variaciones tipo **vsw**, como en las de otros θ .

➤ La configuración en el punto **s** de las moléculas que chocan se denomina **estado de transición**

$$V(\mathbf{s}) - V(\mathbf{p}) = \text{barrera energética (clásica)} \varepsilon_B$$

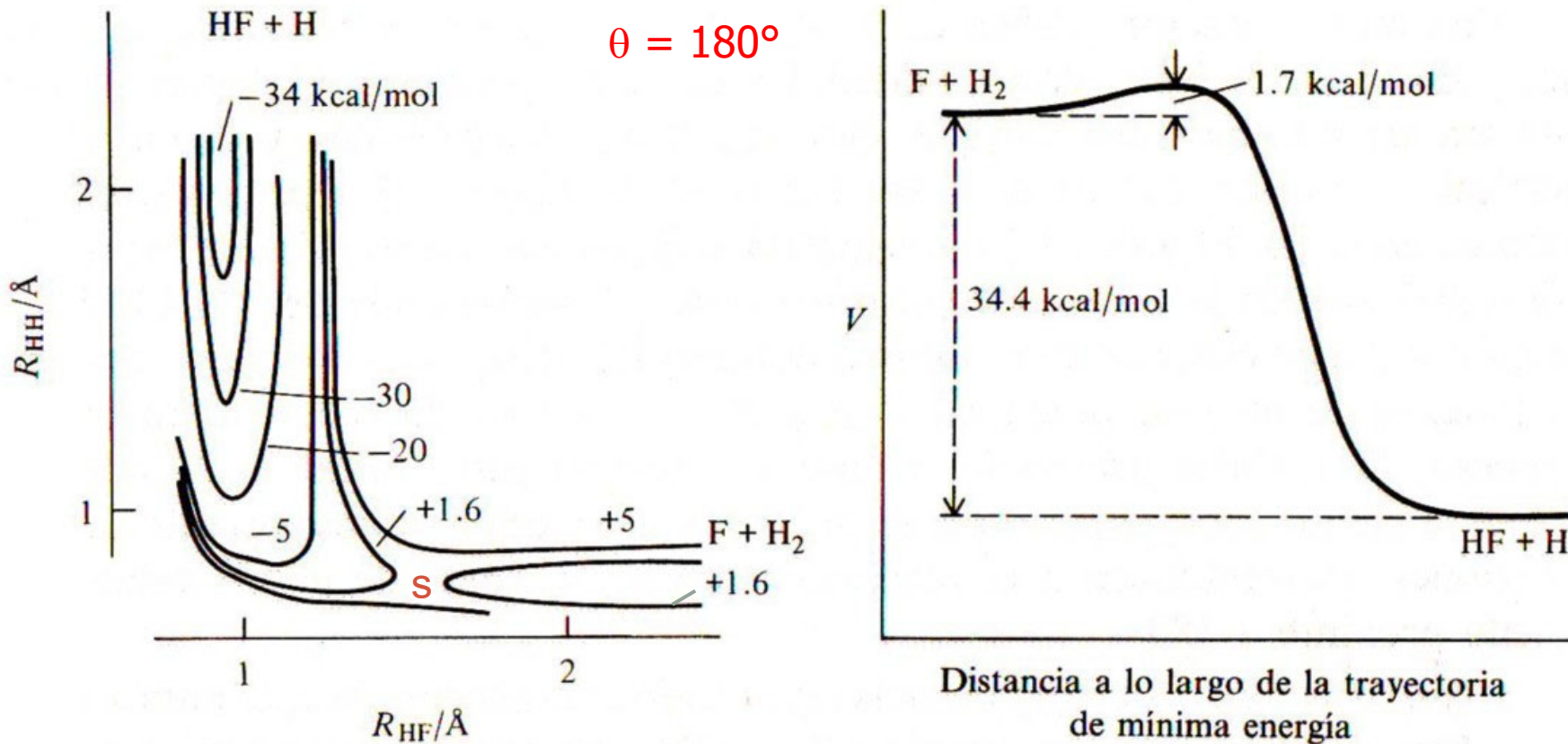


Para reacciones distintas de $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$, en general las SEP ya no son simétricas.

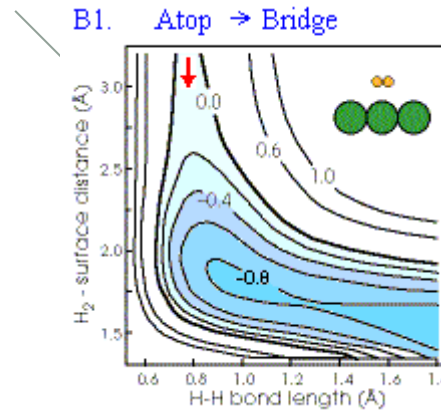
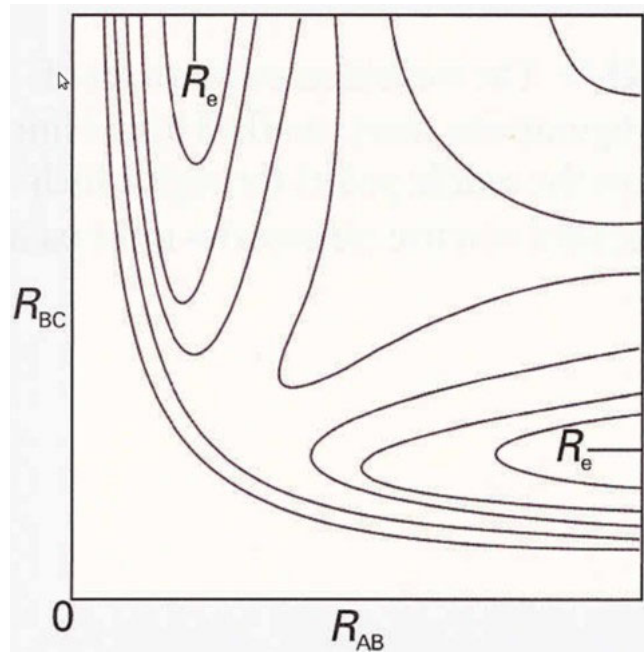
- Se suele considerar el cero de V en los reactivos separados ($V \neq 0$ que para los productos separados)
- La geometría del punto de silla ya no es simétrica.



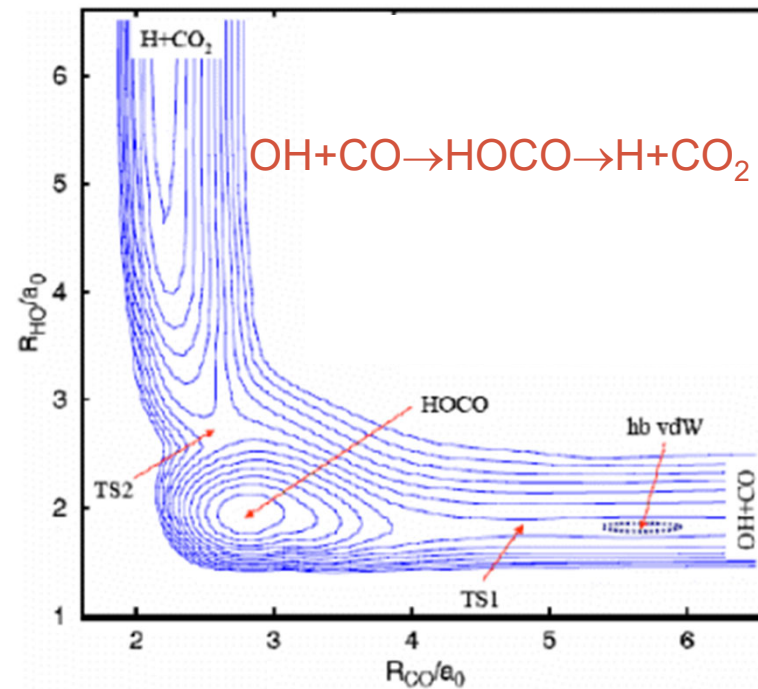
En este caso el estado de transición aparece bastante pronto, cuando R_{HH} ha aumentado solo de 0.74 a 0.77 Å.



Más habitual: **mapas de curvas de nivel**, con líneas equipotenciales



Adsorción de H_2
sobre una
superficie



A medida que **aumenta N**, la SEP se hace función de un número más alto de variables, y su cálculo cada vez es más **complejo**.

- ✓ Cuando se tiene la SEP rigurosamente calculada para una reacción, se puede utilizar para calcular **k (teoría del estado de transición)**.
- ✓ El proceso riguroso utiliza la **mecánica cuántica**, y es muy laborioso.



Se puede hacer cálculos aproximados más sencillos: **cálculos de trayectorias**

- ✓ Utilizan la **mecánica clásica** junto con la SEP.
- ✓ Los errores más importantes son imprecisiones en la SEP y el efecto túnel, especialmente importante cuando las especies involucradas son muy pequeñas.

TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN (TET)

La teoría se basa en los siguientes supuestos:

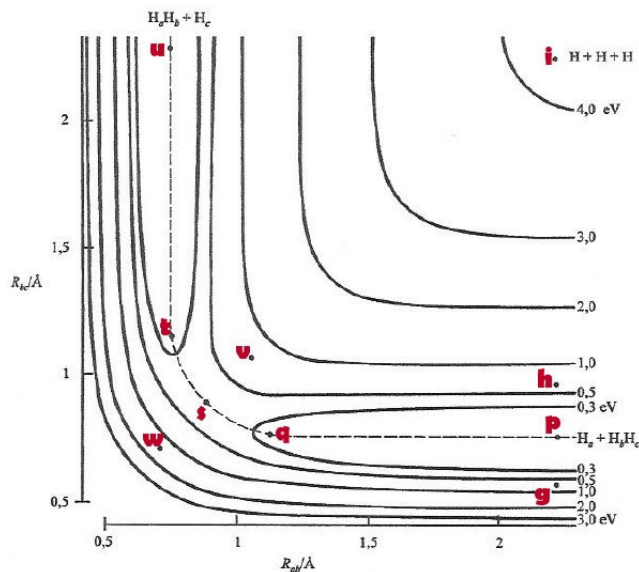
Se considera la barrera energética que los reactivos deben superar para convertirse en productos.

Durante la reacción se mantiene la distribución de energías de Boltzmann para los reactivos.

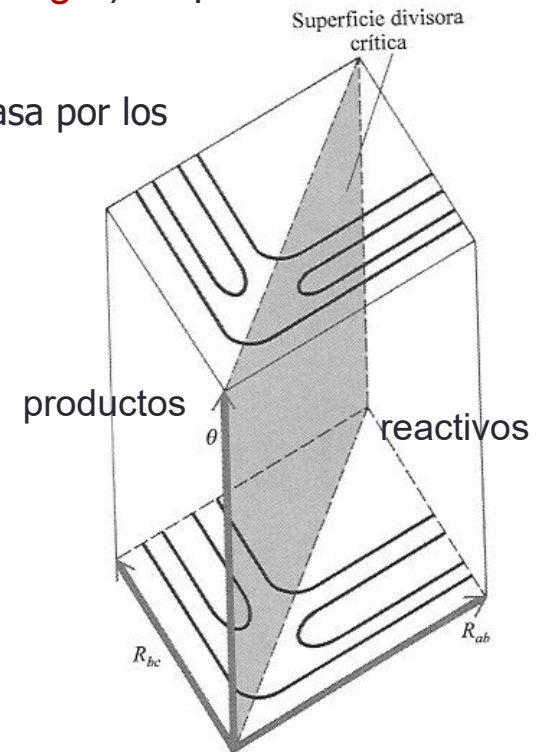
Otros supuestos más específicos:

Los sistemas que han cruzado una **superficie frontera o divisoria crítica (SDC)** en la SEP (pasa por el punto de silla y es perpendicular al camino de mínima energía) no pueden volver atrás (dan productos necesariamente).

- En la SEP del H_3 , es una recta que parte del **origen**, pasa por los puntos **w**, **s** y **v** y se extiende hacia **H + H + H**.

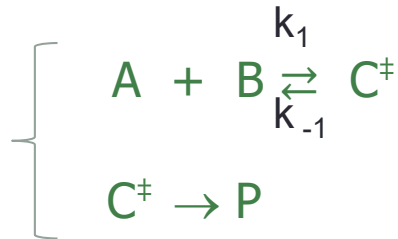


En esta figura solo se tenía $\theta = 180^\circ$; la SDC se compone de esta línea más las equivalentes en otros ángulos de aproximación.



Constante de Velocidad según la TCA:

- Reacción bimolecular en fase gaseosa:
- Se postula un complejo activado en preequilibrio con los reactivos (aunque no es una especie aislable):



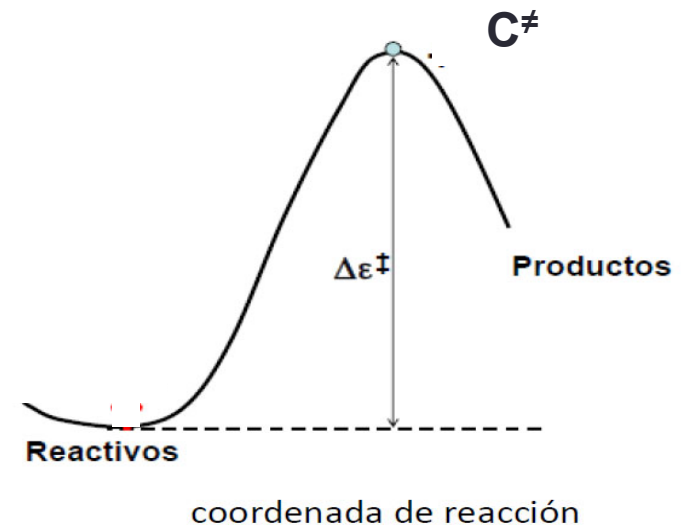
C^\ddagger decae unimolecularmente a productos

El complejo activado representa el sistema en el estado de transición (= la supermolécula cuya configuración corresponde al estado de transición)

$$K_C^\ddagger = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^\ddagger}{[A][B]}$$

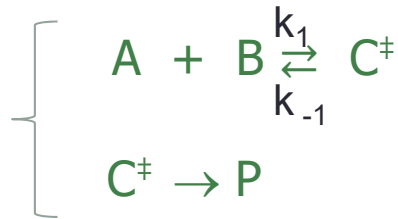
$$[C^\ddagger] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] = \frac{K_C^\ddagger}{c^0} [A][B]$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [C^\ddagger] = \frac{k_2 K_C^\ddagger}{c^0} [A][B]$$



Constante de Velocidad según la TCA:

- Reacción bimolecular en fase gaseosa:
- Se postula un complejo activado en preequilibrio con los reactivos:



$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [C^\ddagger] = \frac{k_2 K_c^\ddagger}{c^0} [A][B]$$

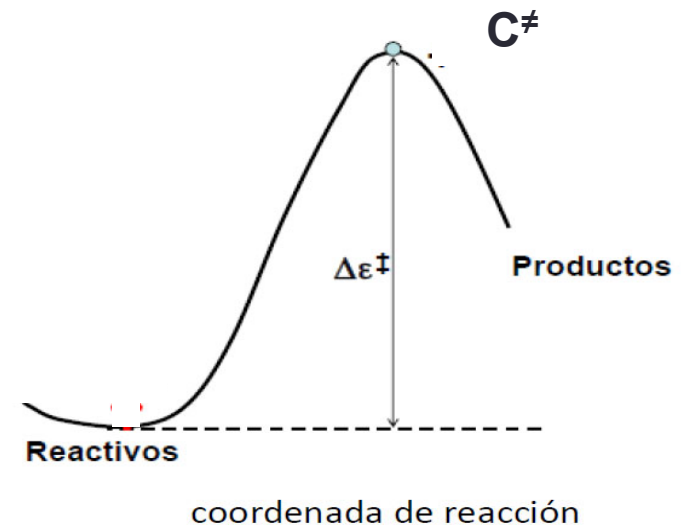
$$K_c^\ddagger = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^\ddagger}{[A][B]}$$

$$[C^\ddagger] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] = \frac{K_c^\ddagger}{c^0} [A][B]$$

C[‡] puede visualizarse como una molécula normal en muchos aspectos, pero muy especial respecto al **movimiento a lo largo de la coordenada de reacción**, ya que dicho movimiento lo convierte en productos:

- Es una vibración ν sin fuerza recuperadora: **de muy baja frecuencia.**
- κ coeficiente de transmisión (normalmente $\kappa=1$)

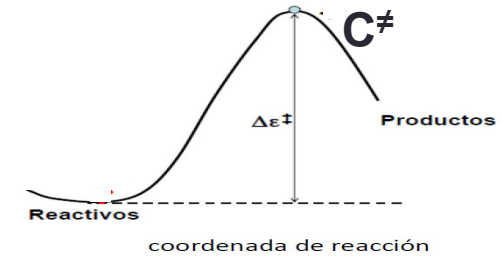
$$k_2 = \kappa \nu$$





$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[C^\ddagger] = \frac{k_2 K_C^\ddagger}{c^0} [A][B] = \frac{\kappa v K_C^\ddagger}{c^0} [A]$$

Asumir preequilibrio permite aplicar la Termodinámica Estadís



$$K_C = \prod_i C_i^{v_i} = e^{-\Delta\varepsilon_0/RT} \prod_i \left(\frac{q_i}{VN_A} \right)^{v_i}$$

Gases ideales
V = volumen

$$K_C^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{q_{C^\ddagger}}{q_A q_B} VN_A e^{-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/RT}$$

$\Delta\varepsilon_0^\ddagger$ es la separación energética, en unidades molares, entre los niveles energéticos de C^\ddagger y de (A + B)

q_i son funciones moleculares de partición.

Dan una estimación del número de estados que están significativamente ocupados en una molécula a la temperatura del sistema. Son adimensionales y factorizables:

$$q = q^T \cdot q^R \cdot q^V \cdot q^E$$

Cada q es calculable, con expresiones distintas para cada tipo. Interesa en la TCA explícitamente q^V

$$q^V_{global} = \prod_i q^{V_i} \quad q^{V_i} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}}$$

ν_i es la frecuencia vibracional del modo normal i

$$K_{C^\ddagger} = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{q_{C^\ddagger}}{q_A q_B} V N_A e^{-\Delta \varepsilon_o^\ddagger / RT}$$

$$q_{C^\ddagger} = q^\ddagger \cdot q'$$

q' es la función de partición del modo de vibración anómalo.

q^\ddagger incluye todo lo demás

$$q' = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$$



Como ν es muy pequeña para el modo vibracional anómalo:

$$\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow e^{-h\nu/k_B T} = 1 - \frac{h\nu}{k_B T} + \dots \cong 1 - \frac{h\nu}{k_B T} \Rightarrow q' \cong \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

$$q_{C^\ddagger} = q^\ddagger \frac{k_B T}{h\nu} \Rightarrow K_{C^\ddagger} = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h\nu} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} V N_A e^{-\Delta \varepsilon_o^\ddagger / RT}$$

$$\nu [C^\ddagger] = \frac{k_B T}{h} V N_A \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\Delta \varepsilon_o^\ddagger / RT} [A][B]$$



$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[C^\ddagger] = \frac{k_2 K_c^\ddagger}{c^0} [A][B] = \frac{\kappa v K_c^\ddagger}{c^0} [A][B]$$

$$K_c^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h \nu} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} V N_A e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / RT}$$



$$v = \kappa \frac{k_B T}{h} V N_A \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / RT} [A][B]$$



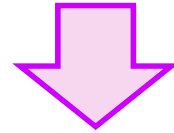
$$v = \frac{k_2 K_c^\ddagger}{c^0} [A][B] = k [A][B]$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} V N_A \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / RT}$$

Ecuación de la TCA para **k** de una **reacción bimolecular** entre gases ideales

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} V N_A \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / RT}$$

$$K_C^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h \nu} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} V N_A e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / RT}$$



K_C^\ddagger no es una constante de equilibrio completa ya que carece de la contribución del modo vibracional anómalo que conduce a los productos

$$K'_C^\ddagger = V N_A \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / RT}$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K'_C^\ddagger$$

resultado central de la TCA,

(relación entre k y los parámetros moleculares de las especies Implicadas)

Formulación Termodinámica de la TCA:

- Si se acepta que K_C^\ddagger es una especie de constante de equilibrio, se pueden introducir conceptos termodinámicos.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ$$

$$\Delta G_C^\circ = -RT \ln K_C^\circ$$

ΔG_C° está definido en la escala de concentraciones, donde el estado de referencia es $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
Es lo más adecuado ya que $k=f(C)$

- Se define **la Energía de Gibbs estándar de activación** en la escala de concentraciones:

$$\Delta G_C^{o\ddagger} = -RT \ln K_C^{\ddagger o}$$

$$K_C^{\ddagger o} = \frac{K_C^{\ddagger}}{(c^\circ)^{\Delta n}} = K_C^{\ddagger} c^\circ$$

bimolecular

$$\Delta G_C^{o\ddagger} = -RT \ln K_C^{\ddagger} c^\circ$$

versión termodinámica de la expresión de **k** según la TCA

$$K_C^{\ddagger} = \frac{1}{c^\circ} e^{-\Delta G_C^{o\ddagger}/RT} \xrightarrow{k = \kappa \frac{k_B T}{h} K_C^{\ddagger}} \rightarrow$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h c^\circ} e^{-\Delta G_C^{o\ddagger}/RT}$$

Ec. de Eyring

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h C^o} e^{-\Delta G_C^{o\ddagger} / RT}$$

$$\Delta G_C^{o\ddagger} = \Delta H_C^{o\ddagger} - T \Delta S_C^{o\ddagger}$$

Al ser gases ideales, $H = f(T)$, y da igual que el estado estándar sea p^o o C^o : $\Delta H_C^{o\ddagger} = \Delta H^{o\ddagger}$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h C^o} e^{\Delta S_C^{o\ddagger} / R} e^{-\Delta H^{o\ddagger} / RT}$$

Ec. de Eyring

¿Cuál es la relación entre $\Delta G_c^{o\neq}$, $\Delta H^{o\neq}$ y $\Delta S_c^{o\neq}$ y los **parámetros de Arrhenius**?

$$k = A e^{-E_a/RT}$$



$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K_C^{\neq} = \kappa \frac{k_B T}{h c^o} K_C^{\neq} \stackrel{\kappa \cong 1}{\cong} \frac{k_B T}{h c^o} K_C^{\neq}$$

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h c^o} + \ln K_C^{\neq}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{h c^o}{k_B T} \frac{k_B}{h c^o} + \frac{d \ln K_C^{\neq}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_C^{\neq}}{dT}$$

$$E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln K_C^{\neq}}{dT} \right) = RT + RT^2 \frac{d \ln K_C^{\neq}}{dT}$$

$$E_a = RT + RT^2 \frac{d \ln K_C^{\neq 0}}{dT}$$

$$K_P^{\neq 0} = K_C^{\neq 0} \left(\frac{RT c^0}{p^0} \right)^{\Delta n} = K_C^{\neq 0} \frac{p^0}{RT c^0}$$

$$K_C^{\neq 0} = K_P^{\neq 0} \frac{RT c^0}{p^0}$$

$$\frac{d \ln K_C^{\neq 0}}{dT} = \frac{d \ln K_P^{\neq 0}}{dT} + \frac{1}{T}$$

Resultados ya conocidos de Termodinámica

$$E_a = RT + RT^2 \frac{d \ln K_P^{\neq 0}}{dT} + RT = 2RT + RT^2 \frac{d \ln K_P^{\neq 0}}{dT}$$

$$\frac{d \ln K_P^{\neq 0}}{dT} = \frac{\Delta H^{0\neq}}{RT^2}$$

$$E_a = RT(1 - \Delta n^*) + \Delta H^{\neq}$$

$$E_a = 2RT + \Delta H^{0\neq}$$

$$E_a = 2RT + \Delta H^{o\ddagger}$$

$$\Delta H^{o\ddagger} = \Delta U^{o\ddagger} + \Delta(PV)^{gas\ ideal} = \Delta U^{o\ddagger} + \Delta n \cdot (RT)^{\Delta n = -1} = \Delta U^{o\ddagger} - RT$$

$$E_a = RT + \Delta U^{o\ddagger}$$

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h C^o} e^{\Delta S_C^{o\ddagger} / R} e^{-\Delta H^{o\ddagger} / RT} \quad \kappa \cong 1$$

$$k = \frac{k_B T}{h C^o} e^{\Delta S_C^{o\ddagger} / R} e^2 e^{-E_a / RT}$$

Esta ecuación tiene la forma de la de Arrhenius con:

$$A = \frac{k_B T}{h C^o} e^{\Delta S_C^{o\ddagger} / R} e^2$$

Limitaciones de la TET

- a) Reacciones con átomos ligeros
- b) No son reactivas todas las trayectorias que alcanzan la superficie divisoria
- c) A presiones muy bajas no se cumple la hipótesis de equilibrio entre los reactivos y el estado de transición