

3.4 Teoria Estadística Unificada.

Fins aquí s'ha explicat com es fa un càlcul de $k^{\text{CVT/MT}}(T)$ per a una reacció amb un únic estat de transició. Però en parlar de la localització dels punts estacionaris ja s'ha comentat que en el tipus de reaccions estudiades és freqüent trobar complexos per pont d'hidrogen en la superfície d'energia potencial. Si en construir el MEP es veu que aquests complexos estan connectats amb el punt sella de la reacció, implicarà que hi pot haver més d'un màxim d'energia lliure al llarg del camí que porta de reactius a productes.

Un altre cas en què apareix més d'un coll d'ampolla dinàmic és en l'estudi de reaccions competitives. En aquest cas els reactius poden passar per camins completament diferents en les dues reaccions, o començar formant un complex comú i després bifurcar-se el camí, per exemple.

En aquest apartat es parlarà de què cal fer en aquests dos casos.

3.4.1 Model estadístic unificat canònic (CUS).

En la Figura 22 es mostra un exemple de perfil d'energia potencial, i del corresponent perfil d'energia lliure, en el cas d'una reacció amb colls d'ampolla dinàmics consecutius.

Per al càlcul de la constant de velocitat global s'haurà de tenir en compte com influeix cada una d'aquestes hipersuperfícies de divisió en el flux total, i no només en els màxims sinó també en el mínim que els separa. Per exemple, quan el sistema reactiu arribi al complex C pot tirar endavant o rebotar i, per tant, això afectarà al flux total. El que fa el model estadístic unificat és deduir l'expressió d'un coeficient que corregeixi pel recreuament que hi ha degut a la presència de varis colls d'ampolla^{7,22-23}. A nivell pràctic, la conseqüència d'aquest coeficient és que la constant de velocitat del procés global ($k^{\text{CUS}}(T)$) representat a la Figura 22 vindrà donada per l'expressió:

$$\frac{1}{k^{\text{CUS}}(T)} = \frac{1}{k_1(T)} - \frac{1}{k_C(T)} + \frac{1}{k_2(T)} \quad (\text{Eq.52})$$

on $k_1(T)$ i $k_2(T)$ són les constants de velocitat avaluades en els dos màxims, que es calculen per separat i respecte als reactius R seguint els passos que s'han explicat en el punt anterior (la correcció κ^{MT} només hi serà si el coll d'ampolla té associat un màxim de l'energia adiabàtica per sobre de l'energia de punt zero dels reactius). I $k_C(T)$ és el flux avaluat en el mínim d'energia lliure corresponent al complex C.

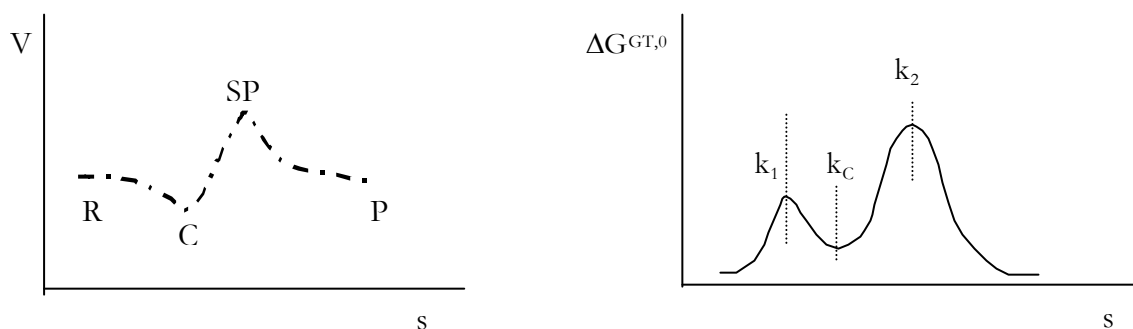


Figura 22. Perfils d'energia potencial (V) i d'energia lliure ($\Delta G^{\text{GT},0}$) hipotètics per a una reacció bimolecular. Els dos reactius (R) s'acosten per formar un complex (C) en un procés que no presenta punt sella però sí un màxim d'energia lliure (senyalitzat amb la línia discontinua). Aquest complex evoluciona a través d'un punt sella que té associat un màxim d'energia lliure, per donar productes (P).

3.4.2 Model estadístic unificat canònic per a reaccions competitives (CCUS).

Una variant de la CUS és la Teoria Estadística Unificada per a Reaccions Competitives (CCUS)²³. Aquesta permet el tractament de reaccions amb varis màxims d'energia lliure en paral·lel, com és el cas de dues reaccions competitives.

Un perfil d'energia lliure possible per a aquest cas seria el mostrat a la Figura 23.

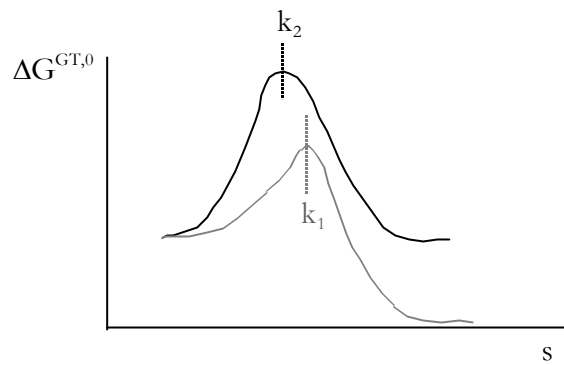


Figura 23. Exemple de perfil d'energia lliure per a dues reaccions competitives, totes dues amb coll d'ampolla dinàmic.

La constant de velocitat global del procés mostrat en la Figura 23 serà:

$$k^{\text{CCUS}}(T) = k_1(T) + k_2(T) \quad (\text{Eq.53})$$