

Tema 2

Problemas

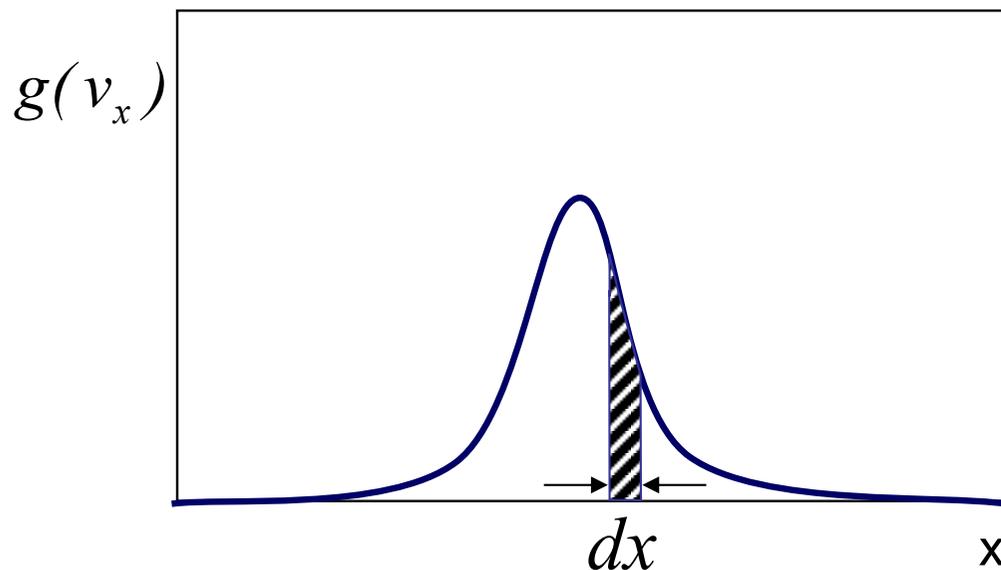
- 1.- Calcular la densidad de probabilidad para la componente x de la velocidad de una muestra de moléculas de O_2 a 300 K en el intervalo $0 < |v_x| < 1000 \text{ ms}^{-1}$
Representar la función de distribución resultante

$$dp(x) = f(x)dx$$

densidad de probabilidad
○
probabilidad por unidad de intervalo

fracción de moléculas con componente x de la velocidad entre v_x y $v_x + dv_x$

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = dp(v_x) = g(v_x)dv_x$$



- 1.- Calcular la densidad de probabilidad para la componente x de la velocidad de una muestra de moléculas de O₂ a 300 K en el intervalo $0 < |v_x| < 1000 \text{ ms}^{-1}$
Representar la función de distribución resultante

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right)$$

$$m = 5.3137 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$m = 32.0 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{1}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{g}} = 5.3137 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

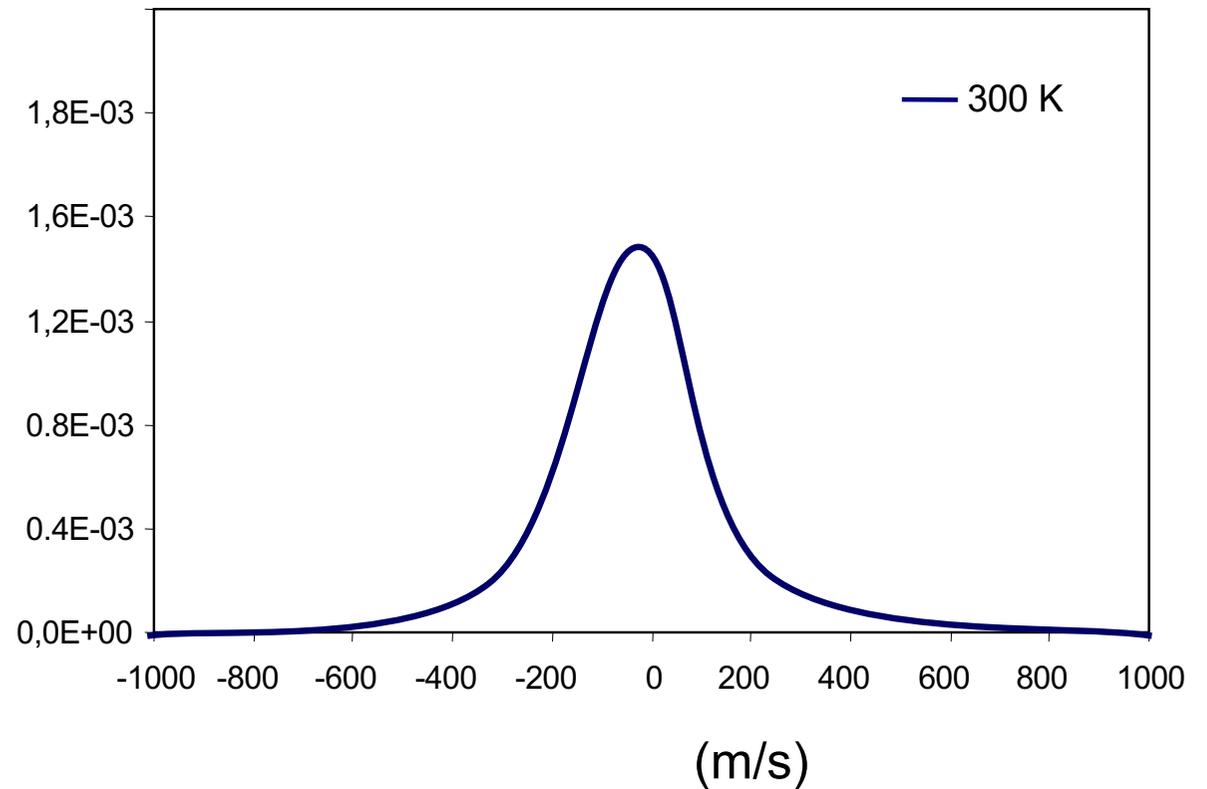
$$g(v_x) = (1.4289 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ s}) \exp(-6.4145 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-2} \text{ s}^2) v_x^2$$

- 1.- Calcular la densidad de probabilidad para la componente x de la velocidad de una muestra de moléculas de O₂ a 300 K en el intervalo 0 < |v_x| < 1000 ms⁻¹
 Representar la función de distribución resultante

$$g(v_x) = (1.4289 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ s}) \exp(-6.4145 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-2} \text{ s}^2) v_x^2$$

v_x	$g(v_x)$
-1000	2.34002E-6
-900	7.91623E-6
-800	2.35560E-5
.	.
.	.
.	.
0	1.42890E-3
.	.
.	.
.	.
800	2.35560E-5
900	7.91623E-6
1000	2.34002E-6

$g(v_x)$
 (m/s)⁻¹



- 2.- Calcular la densidad de probabilidad para la velocidad de una muestra de moléculas de O_2 a 300 K en el intervalo $0 < v < 1000 \text{ m s}^{-1}$. Representar la función de distribución resultante

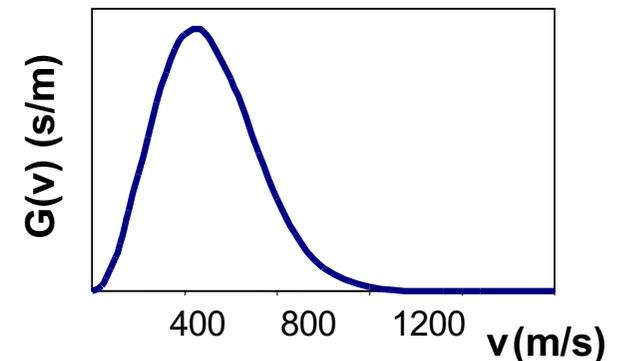
$$G(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

$$\frac{dN_v}{N} = G(v)dv \quad = \text{fracción de moléculas con módulo de velocidad entre } v \text{ y } v + dv$$

$$\left. \begin{array}{l} M = 32 \cdot 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1} \\ T = 300 \text{ K} \\ R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{array} \right\} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} = 2.9175 \cdot 10^{-9} \text{ m}^{-3} \text{ s}^3$$

$$\left(\frac{m}{2kT} \right) = \left(\frac{M}{2RT} \right) = 6.4145 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-2} \text{ s}^2$$

$$G(v) = 3.6663 \cdot 10^{-8} v^2 \exp(-6.4145 \cdot 10^{-6} v^2)$$



3.- Obtener la energía de traslación molecular media a partir de la distribución de Maxwell expresada como distribución de energías.

$$\frac{dN_E}{N} = G(E)dE \quad G(E_{tras}) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} E_{tras}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E_{tras}}{kT}} dE_{tras}$$

$$\langle E_{tras} \rangle = \int_0^{\infty} E_{tras} G(E_{tras}) dE_{tras} = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} E_{tras}^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{tras}}{kT}} dE_{tras} =$$

$$x = (E_{tras})^{\frac{1}{2}} \quad E_{tras} = x^2 \quad dE_{tras} = 2x dx$$

$$= \frac{2\pi}{(\pi kT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-\frac{x^2}{kT}} 2x dx = \frac{4\pi}{(\pi kT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} x^4 e^{-\frac{x^2}{kT}} dx = \frac{4\pi}{(\pi kT)^{\frac{3}{2}}} \frac{4! \pi^{\frac{1}{2}}}{2^5 2! \left(\frac{1}{kT} \right)^{\frac{5}{2}}} = \frac{3}{2} kT$$

$n = 2$
 $a = \frac{1}{kT}$

}

↑
↑

- 4.- Determinar la proporción entre (a) las velocidades medias y (b) las energías cinéticas traslacionales medias de las moléculas de H₂ y los átomos de Hg a 20 ° C

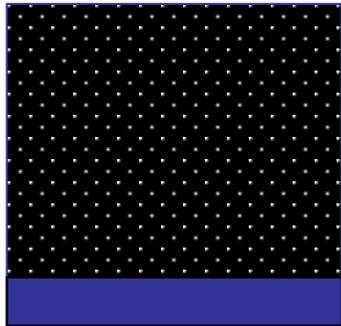
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{\langle v \rangle_{H_2}}{\langle v \rangle_{Hg}} = \left(\frac{M(Hg)}{M(H_2)} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{200.6}{2.016} \right)^{\frac{1}{2}} = 9.975 \quad \longrightarrow \quad \neq f(T)$$

$$\langle E_{tras} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \frac{3kT}{m} = \frac{3kT}{2}$$

$$\frac{\langle E_{tras} \rangle_{H_2}}{\langle E_{tras} \rangle_{Hg}} = 1 \quad \longrightarrow \quad \neq f(T)$$

- 5.- La presión de vapor de la plata a 2000 ° C es de 170 torr. Calcular los gramos de plata que colisionan por unidad de área (cm²) y de tiempo (s) de las paredes de un recipiente que contiene plata en equilibrio con su vapor a 2000 ° C .



Ag(g)

$$Z_P = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle$$

número de partículas que colisionan por s y por m²

Ag(l)

$$\frac{N}{V} = \frac{nN_A}{RT} = \frac{P}{kT}$$

$$Z_P = \frac{1}{4} \frac{P}{kT} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} = 1.2060 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \rightarrow = 2.16 \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$M_{Ag} = 107.868 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 2273.15 \text{ K}$$

$$N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$P = 170 \text{ Torr} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ Torr}} \cdot \frac{101325 \text{ Pa}}{1 \text{ atm}} = 22664.8 \text{ Pa}$$

$$g = Z_P \frac{1}{N_{Av}} \cdot M$$

6.- La temperatura media de la superficie de Marte es 220 K y la presión es 4.7 torr. La atmósfera marciana está compuesta principalmente por CO₂ y N₂, con pequeñas cantidades de Ar, O₂, CO, H₂O y Ne. Considerando sólo los dos componentes principales, se puede aproximar la composición de la atmósfera marciana como $x(\text{CO}_2) \approx 0.97$ y $x(\text{N}_2) \approx 0.03$. Los diámetros de colisión son 4.6 Å para el CO₂ y 3.7 Å para el N₂. Para la atmósfera de la superficie marciana, calcular:

(a) la frecuencia de colisión de una determinada molécula de CO₂ con otras moléculas de CO₂;

Si 2=CO₂

$$z_{22} = \sqrt{2} \pi d_2^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_2}{V} =$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44.00 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{N_1}{V} = \frac{P_1 N_A}{RT} = \frac{x_1 P N_A}{RT}$$

$$P = 626.6 \text{ Pa}$$

$$x_{\text{CO}_2} = 0.97 \quad d_{\text{CO}_2} = 4.6 \text{ \AA}$$

$$T = 220 \text{ K}$$

$$z_{22} = \sqrt{2} \pi \left(4.6 \cdot 10^{-10} \text{ m} \right)^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{0.97 \cdot 626.6 \text{ Pa} \cdot N_A}{RT} = 6.12 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

CM6.-

(b) la frecuencia de colisión de una determinada molécula de N_2 con moléculas de CO_2 ;

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_2 N_A}{RT} = 5.65 \cdot 10^7 s^{-1}$$

$$d_{CO_2} = 4.6 \text{ \AA}$$

$$d_{12} = \frac{1}{2} (4.6 + 3.7) = 4.15$$

$$d_{N_2} = 3.7 \text{ \AA}$$

$$M_{CO_2} = 44.00 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{N_2} = 28.00 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_{CO_2} = 0.97$$

$$\frac{N_2}{V} = \frac{P_2 N_A}{RT} = \frac{x_2 P N_A}{RT}$$

$$R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(c) el número de colisiones por segundo de una determinada molécula de N₂;

$$z_{11} + z_{12} = \sqrt{2}\pi d_2^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_2 N_A}{RT} + \pi d_{12}^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_2 N_A}{RT} = 1.54 \cdot 10^6 + 5.65 \cdot 10^7 = 5.80 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

(d) el número de colisiones CO₂-N₂ por segundo en 1.0 cm³;

$$\begin{aligned} Z_{12} &= \frac{N_1}{V} z_{12} = \frac{N_2}{V} z_{21} = \frac{P_2 N_A}{RT} z_{21} = \\ &= \frac{0.03 \cdot 626.6 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{8.31451 \cdot 220} \cdot 5.65 \cdot 10^7 = 3.51 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 3.51 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(e) el número total de colisiones por segundo en 1 cm³.

$$Z_{11} + Z_{12} + Z_{22} = \left\{ \begin{array}{l} Z_{11} = \frac{1}{2} \frac{P_1 N_A}{RT} z_{11} = 6.12 \cdot 10^{24} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ Z_{12} = \frac{P_2 N_A}{RT} z_{12} = 3.51 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ Z_{22} = \frac{1}{2} \frac{P_2 N_A}{RT} z_{22} = 4.78 \cdot 10^{21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{array} \right\} = 6.48 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

7.- Para el $N_2(g)$ con un diámetro de colisión de 3.7 \AA , calcular el recorrido libre medio a 300 K y: (a) 1.00 bar ; (b) 1.00 torr ; (c) $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ torr}$ (presión típica de “vacío”).

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2} \left(\frac{RT}{PN_A} \right)$$

(a) $1.00 \text{ bar} = 1.00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$\lambda = 6.81 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$\lambda \ll$ longitud recipiente

$\lambda \gg$ tamaño de la molécula

(b) $1.00 \text{ torr} = 133.32 \text{ Pa}$

$$\lambda = 5.11 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

(c) $1.00 \cdot 10^{-6} \text{ torr} = 133.32 \text{ Pa}$

$$\lambda = 51.1 \text{ m}$$

¿más/menos? choques
con el recipiente
que entre ellas

8.- Calcular, haciendo uso de la teoría de colisiones, la constante de velocidad para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ a 700 K; utilizando un diámetro de colisión de 1 Å y una energía de activación de 40 kcal mol⁻¹. Comparar el resultado con el valor experimental (6.42 10⁻² l mol⁻¹ s⁻¹).

Se estudia la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

En su versión más sencilla la teoría de colisiones proporciona la siguiente expresión para la constante de velocidad

$$k_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A \pi d_{BC}^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_0}{kT} \right)$$

Donde:

$$d_{BC} = \frac{d_B + d_C}{2} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu_{BC} = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} = 3.295 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$T = 700 \text{ K}$$

$$E_0 = E_a - \frac{RT}{2} = 39.3 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_r = 2.77 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} =$$

$$= 2.77 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Si calculamos el factor estérico comparando el resultado obtenido frente al valor experimental podemos comprobar que se obtiene un resultado extraño:

$$p = \frac{k_{r,exp}}{k_{r,calc}} = 2.32$$

El factor estérico representa, en principio, la fracción de colisiones que tiene lugar con la orientación requerida. De acuerdo con esta definición, el factor estérico debería ser menor que la unidad. Sin embargo, al calcularse como cociente entre el valor experimental y el calculado recoge cualquier limitación en la teoría y podría darse el caso de ser mayor la unidad cuando las interacciones intermoleculares hacen, por ejemplo, que las moléculas se atraigan y tengan lugar más colisiones que si no hubiera dichas interacciones (véase el 'efecto arpón'). Este no parece ser sin embargo nuestro caso, donde estudiamos la reacción entre hidrógeno y yodo donde las interacciones no deben ser muy fuertes.

La explicación del resultado obtenido para el factor estérico es mucho más sencilla en este caso. El diámetro de colisión propuesto es excesivamente pequeño, por lo que estamos calculando muchas menos colisiones que las que tienen lugar realmente, motivo por el que subestimamos la constante de velocidad. Si usamos un diámetro de colisión más lógico, derivado de los diámetros de las moléculas de hidrógeno y yodo:

$$\left. \begin{array}{l} d_{H_2} = 2.9 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ d_{I_2} = 6.2 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{array} \right\} d_{BC} = \frac{d_B + d_C}{2} = 4.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

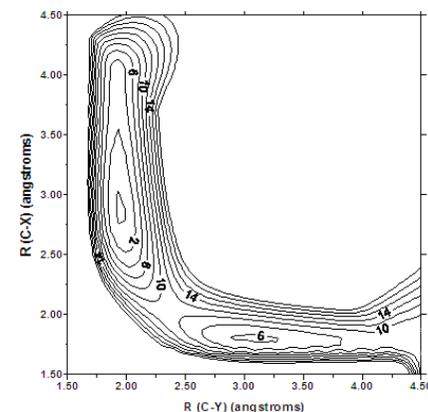
Con este valor se obtiene:

$$k_r = 5.61 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Y el factor estérico sale menor que la unidad, como cabía esperar:

$$p = \frac{k_{r,exp}}{k_{r,calc}} = 0.11$$

9.- La siguiente superficie de energía potencial corresponde a la reacción colineal en fase gas: $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$. Las líneas de isotopotencial aparecen espaciadas cada 2 kcal/mol.

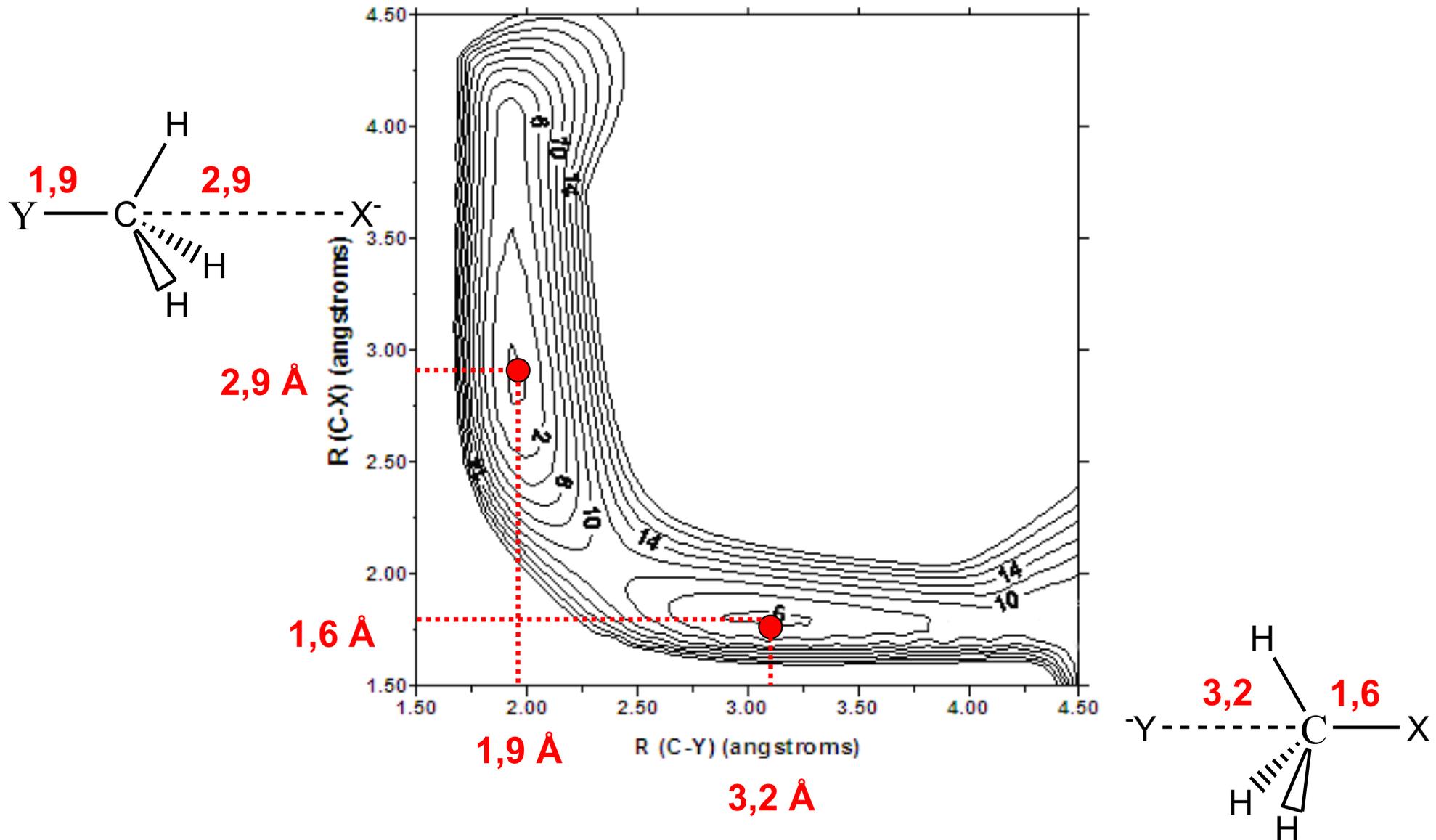


a) Dar la geometría aproximada (distancias C-X y C-Y) de los reactivos, productos y del punto de silla.

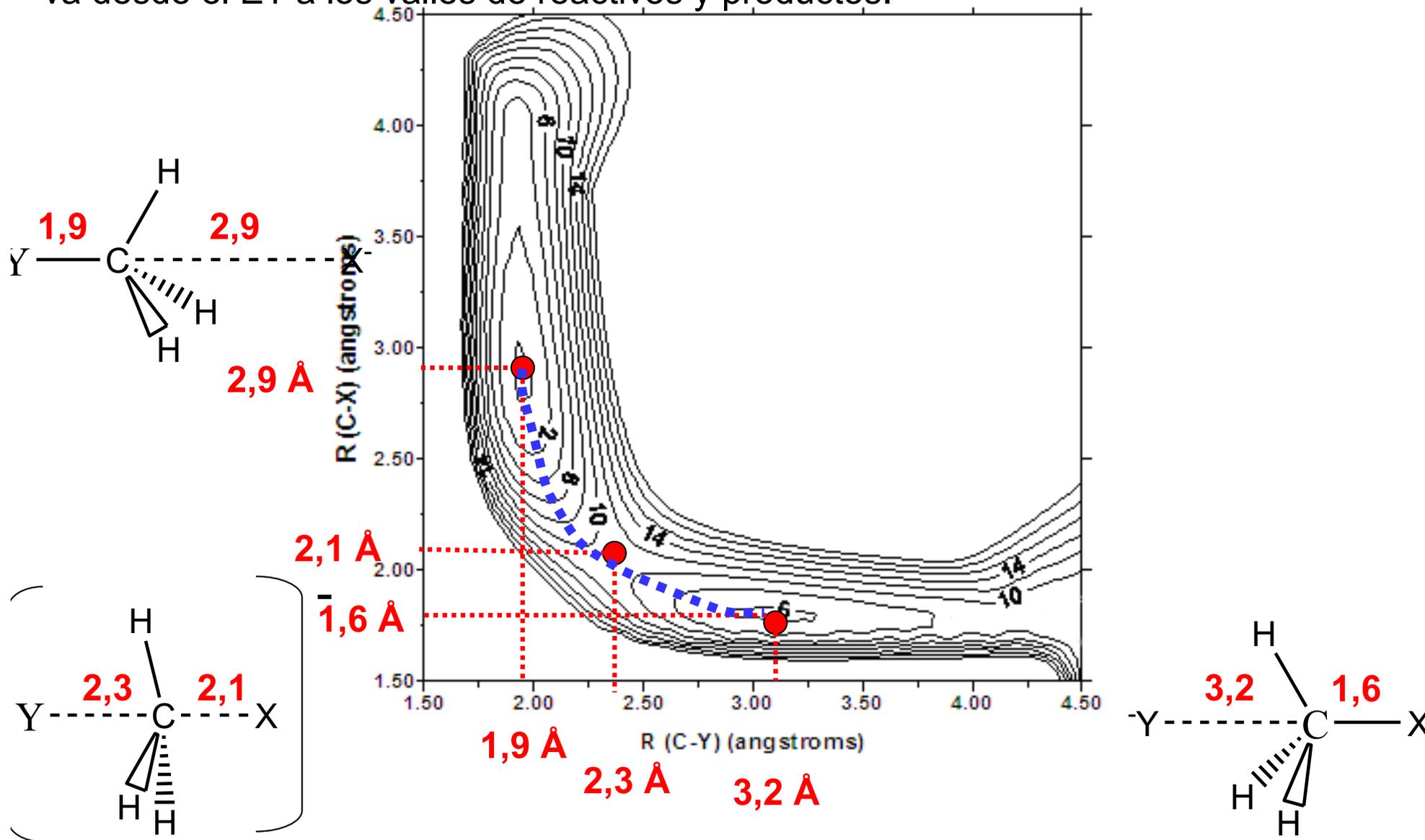
b) Hacer una representación aproximada de la variación de la energía potencial a lo largo del camino de reacción. Dar un valor aproximado de la energía de activación y de la energía de reacción.

En un mapa bidimensional los mínimos aparecen en el centro de líneas de isotopotencial concéntricas en las que la energía disminuya al ir hacia el centro. Para 'leer' una Superficie de Energía Potencial (SEP) conviene buscar primero los mínimos que correspondan a las estructuras de reactivos y productos. Una vez situados éstos podremos entender mejor la SEP. Si aparece algún otro mínimo deberá corresponder a un intermedio de la reacción.

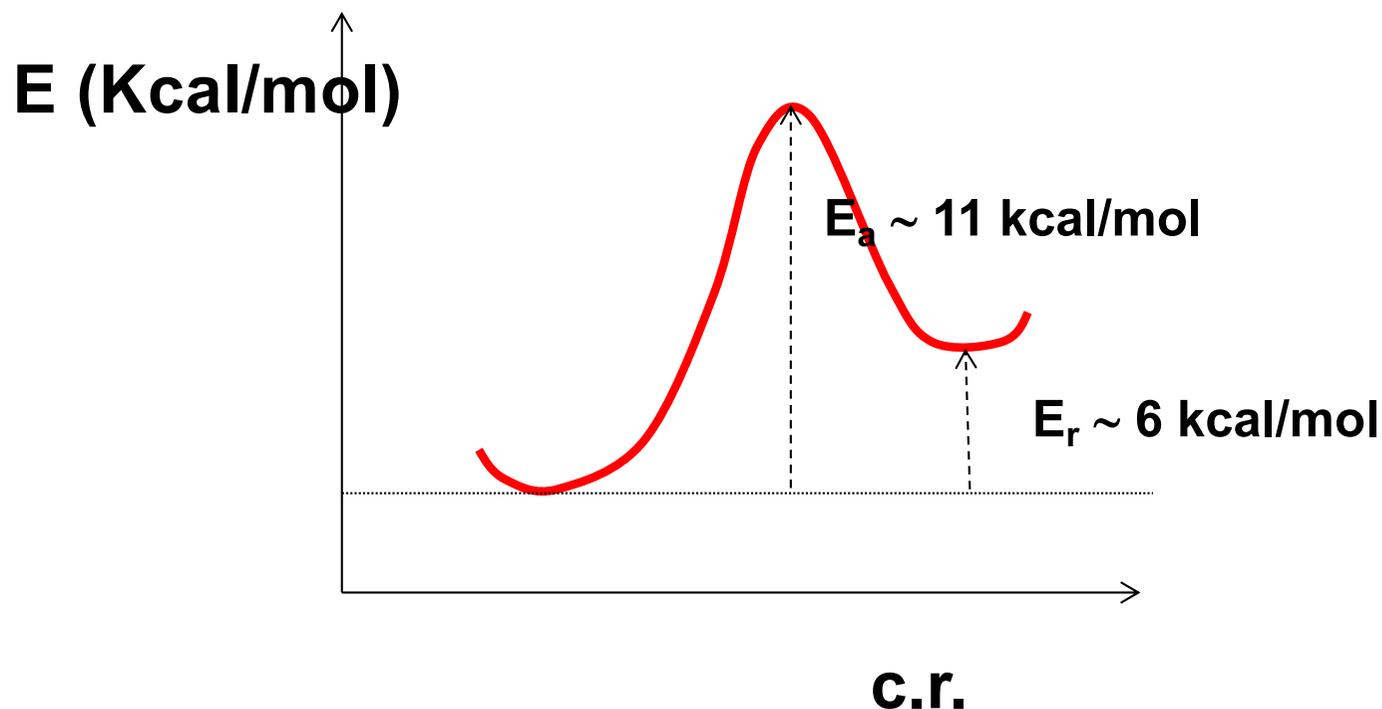
En esta SEP se ven claramente dos mínimos que deben de corresponder a la geometrías de reactivos y productos.



A continuación buscamos el ET que une los dos valles de reactivos y productos. El ET debe ser máximo en una dirección (la que va de una valle al otro) y mínimo en la otra. Una vez localizado el ET podemos trazar el camino de mínima energía (en azul) que va desde el ET a los valles de reactivos y productos.



Si vamos avanzando por el camino de mínima energía podemos ir leyendo los valores de la energía (las líneas de isopotencial que corta) y trazando la siguiente representación unidimensional.



La diferencia de energía potencial entre productos y reactivos está relacionada con la energía de reacción (realmente habría que incluir otras contribuciones como energía del punto cero y contribuciones térmicas de traslación, rotación y vibración)

La diferencia de energía potencial entre ET y reactivos está relacionada con la energía de activación. Realmente sería necesario incluir energía de punto cero y contribuciones térmicas, además del término nRT que aparece al relacionar la entalpía de activación con la energía de activación.

10.- Calcular, mediante el uso de la TET, la constante de velocidad para la reacción:
 $D + H_2 \rightarrow DH + H$ a $T = 450 \text{ K}$ y compararlo con el valor experimental $k_r = 9 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Datos:

a) Reactivos

- H-H $d_{HH} = 0.741 \text{ \AA}$
 $\nu = 4400 \text{ cm}^{-1}$
 $M_r = 2.0156 \text{ g mol}^{-1}$; $I = 4.5945 \cdot 10^{-41} \text{ g cm}^2$

- Atomo de Deuterio $M_r = 2.0014 \text{ g mol}^{-1}$

b) Estructura de Transición

- D----H----H $d_{DH} = d_{HH} = 0.930 \text{ \AA}$
 Vibraciones: 1) $D \rightarrow \leftarrow H \text{---} H \rightarrow$ Tensión Asim.
 2) $\leftarrow D \text{---} H \text{---} H \rightarrow$ Tensión Sim. $\nu = 1764 \text{ cm}^{-1}$
 3y4) $D \text{---} H \text{---} H$ Flexión $\nu = 870 \text{ cm}^{-1}$ (degenerada)

$$M_r = 4.0297 \text{ g mol}^{-1}; I = 3.9788 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

c) La Diferencia de energía entre estados fundamentales de reactivos y Estado de Transición es de $8.33 \text{ Kcal mol}^{-1} = 5.79 \cdot 10^{-20} \text{ J}$

Según la Teoría del Estado de Transición, la constante de velocidad de una reacción del tipo $B+C \rightarrow \text{Productos}$ puede expresarse como:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q_D / N_A V \cdot q_{HH} / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

Comenzamos calculando la función de partición de los reactivos. Para el átomo de deuterio:

$$q_D = q_{D,tras} q_{D,ele} \quad (\text{ya que se trata de un átomo})$$

$$q_{D,tras} = \left(\frac{2\pi m_D kT}{h^2}\right)^{3/2} V = 5.0797 \cdot 10^{30} V$$

$$q_{D,ele} \cong 2$$

El átomo de D tiene un electrón desapareado, el valor de $S=1/2$ y $L=0$. Existen dos estados electrónicos degenerados, que corresponden a $m_s=1/2$ y $m_s=-1/2$.

Para la molécula de hidrógeno:

$$q_{HH} = q_{HH,tras} q_{HH,rot} q_{HH,vib} q_{HH,ele}$$

$$q_{HH,tras} = 5.1338 \cdot 10^{30} V$$

$$q_{HH,rot} = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} = 2.5668 \quad (\sigma=2)$$

Ojo, el valor obtenido nos indica que la aproximación de alta temperatura no sería válida. Realmente habría que usar el sumatorio sobre los niveles rotacionales para evaluar correctamente la función de partición, aunque aquí daremos por buena esta aproximación

$$q_{HH,vib} = \frac{1}{1 - \exp(-hc\bar{\nu} / kT)} \cong 1$$

$$q_{HH,ele} \cong 1$$

Molécula con todos los electrones apareados $S=0$

Para el estado de transición hay que calcular la función de partición dejando fuera el vector de transición, es decir la vibración que permite la transformación hacia el valle de reactivo y productos, que en este caso es la tensión asimétrica (esta vibración en el ET tiene una frecuencia imaginaria):

$$\bar{q}_{DHH} = q_{DHH,tras} q_{DHH,rot} \bar{q}_{DHH,vib} q_{DHH,ele}$$

$$q_{DHH,tras} = 1.4513 \cdot 10^{31} V$$

$$q_{DHH,rot} = 44.456 \quad (\sigma=1) \quad \text{Molécula lineal}$$

$$\bar{q}_{DHH,vib} = \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \exp(-hc\nu_i / kT)} = 1.140 \quad \text{Descontando el vector de transición sólo quedan 3 vibraciones en el ET}$$

$$q_{DHH,ele} \approx 2 \quad \text{Molécula con un electrón desapareado}$$

Sustituyendo todos los valores en la expresión que proporciona la TET:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger N_A V}{q_B \frac{N_A V}{N_A V} q_C \frac{N_A V}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} N_A \frac{\frac{q_{DHH,tras}}{V} q_{DHH,rot} \bar{q}_{DHH,vib} q_{DHH,ele}}{\frac{q_{D,tras}}{V} q_{D,ele} \frac{q_{HH,tras}}{V} q_{HH,rot} q_{HH,vib} q_{HH,ele}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{KT}\right) =$$

$$k_r = \frac{RT}{h} \frac{1.4513 \cdot 10^{31} \times 44.456 \times 1.140 \times 2}{5.0797 \cdot 10^{30} \times 2 \times 5.1338 \cdot 10^{30} \times 2.5668 \times 1 \times 1} \exp\left(-\frac{5.79 \cdot 10^{-20}}{kT}\right) =$$

$$= 5.646 \cdot 10^{36} \times 1.098 \cdot 10^{-29} \times 8.968 \cdot 10^{-5}$$

$$k_r = 5.5 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 5.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



El resultado obtenido es prácticamente la mitad del experimental. Sin embargo, hemos de recordar que estamos haciendo un tratamiento clásico de la dinámica de los núcleos. En este caso, al tratarse de hidrógeno y deuterio (átomos ligeros) los efectos cuánticos pueden ser importantes. En concreto, el efecto túnel permite que situaciones sin la suficiente energía como para alcanzar el complejo activado den lugar a reacción química. Por lo tanto debe ser un factor que *umente* la velocidad de la reacción. Un cálculo aproximado de este factor (ver *Bibliografía*) da un valor de 2.0 para esta reacción a esta temperatura. Así el valor final sería bastante similar al valor experimental.

Bibliografía:

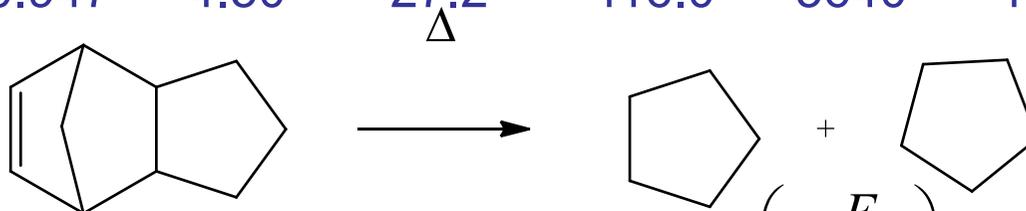
*Sobre el problema: I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 4ªed., Mc. Graw Hill, Vol.2, páginas 916-917, 1996.

*Sobre estudios teóricos de la reacción: D. G. Truhlar, R. E: Wyatt, *Ann. Rev. Phys. Chem.* Vol. 27, p 1, 1976.

*Sobre el efecto túnel: B. C. Garret, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* Vol. 72, p 3460, 1980.

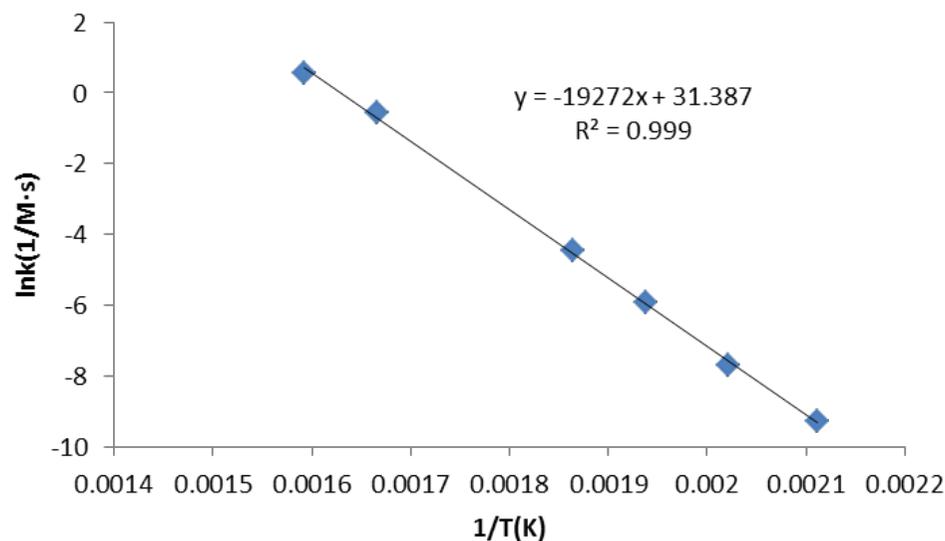
11.- A partir de los valores de la constante de velocidad para la descomposición térmica monomolecular en fase gas del exodicyclopentadieno calcular los parámetros de Arrhenius así como la entalpía y entropía de activación a 543.6 K.

T (K)	473.7	494.8	516.2	536.5	600.3	628.1
$k_r \cdot 10^4 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.947	4.50	27.2	116.0	5640	17430



De acuerdo con la ecuación de Arrhenius: $k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Haciendo el ajuste por mínimos cuadrados de los datos proporcionados:



Comparando el resultado del ajuste con la ec. de Arrhenius:

$$E_a = 19272 \cdot R = 160.2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln A = 31.387 \Rightarrow A = 4.278 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Ojo!, las unidades de A son las mismas que las de la constante de velocidad, tal y como se observa en la ecuación de Arrhenius

De acuerdo con la TET y teniendo en cuenta que en esta reacción $n=1$

$$A = \frac{kT}{h} \cdot e \cdot e^{\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R}\right)}$$

$$E_a = \Delta H_P^{0\ddagger} + RT$$

Sustituyendo los valores proporcionados por el ajuste encontramos:

$$\Delta H_P^{0\ddagger} = E_a - RT = 155.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_P^{0\ddagger} = R \cdot \ln \frac{A \cdot h}{k \cdot T \cdot e} = 2.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El valor positivo de la entropía de activación está de acuerdo con el hecho de que se trata de una reacción unimolecular en la que en el ET los enlaces empiezan a romperse. Es decir, el ET está más 'desordenado' que los reactivos.

12. Mediante métodos cuánticos se ha estudiado la reacción de Diels-Alder entre el eteno y el cis-butadieno:



A partir de la localización de las estructuras correspondientes a los reactivos y estructura de transición se han determinado las propiedades que aparecen en la siguiente tabla:

Considerando que la mezcla reactiva puede tratarse como un gas ideal y que no existen estados electrónicos de baja energía, calcular:

a) La constante de velocidad de la reacción (en $M^{-1}\cdot s^{-1}$) a 350 K utilizando la teoría del estado de transición (TET).

b) Calcula la energía libre de activación estándar a dicha temperatura.

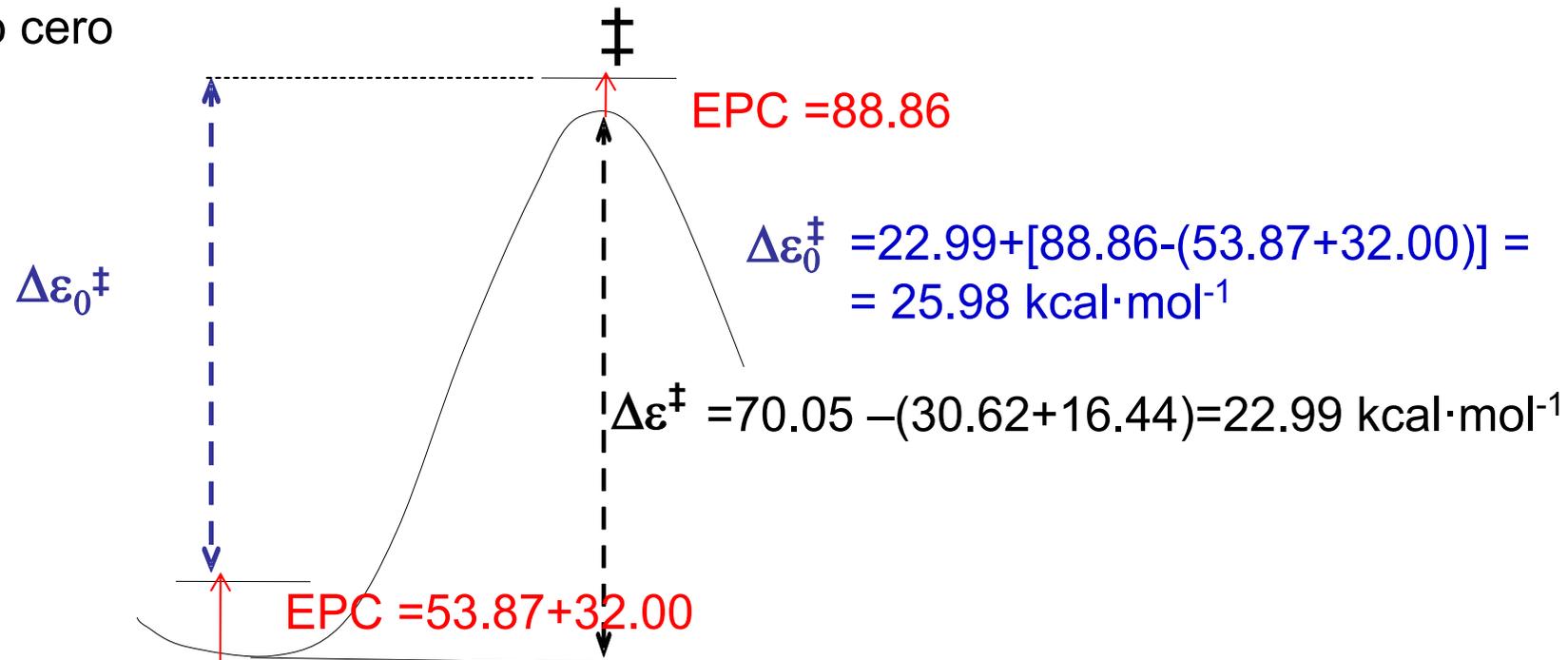
	Cis-butadieno	Eteno	E.T.
M_r (g/mol)	54	28	82
$q_{rot}(350)$	$4.65 \cdot 10^4$	$3.34 \cdot 10^3$	$1.71 \cdot 10^6$
$q_{vib}(350)$	10.54	1.11	13.92*
Energía Potencial (kcal·mol ⁻¹)	30.62	16.44	70.05
Energía Punto Cero (kcal·mol ⁻¹)	53.87	32.00	88.86*

*Excluida la coordenada de reacción

Para calcular la constante de velocidad utilizamos la expresión de la TET

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(\text{Et})} \frac{N_A V}{q(\text{c-But})} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

La diferencia de energía entre los estados fundamentales no es directamente la diferencia de energía potencial, hay que añadir las contribuciones de la energía de punto cero



Con este valor podemos calcular el término exponencial de la expresión de la TET

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) = 6.013 \cdot 10^{-17}$$

A continuación calculamos las funciones de partición

$$q(Et) = q_{\text{tras}}(Et)q_{\text{rot}}(Et)q_{\text{vib}}(Et)q_{\text{ele}}(Et)$$

$$q_{\text{tras}}(Et) = \left(\frac{2\pi m_{\text{Et}} kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = 1.823 \cdot 10^{32} \cdot V$$

$$q_{\text{rot}}(Et) = 3.34 \cdot 10^3$$

$$q_{\text{vib}}(Et) = 1.11$$

$$q_{\text{ele}}(Et) = 1$$

$$q(c - \text{But}) = q_{\text{tras}}(c - \text{But})q_{\text{rot}}(c - \text{But})q_{\text{vib}}(c - \text{But})q_{\text{ele}}(c - \text{But})$$

$$q_{\text{tras}}(c - \text{But}) = 4.883 \cdot 10^{32} \cdot V$$

$$q_{\text{rot}}(Et) = 4.65 \cdot 10^4$$

$$q_{\text{vib}}(Et) = 10.54$$

$$q_{\text{ele}}(Et) = 1$$

$$\bar{q}^{\ddagger} = q_{\text{tras}}^{\ddagger} q_{\text{rot}}^{\ddagger} q_{\text{vib}}^{\ddagger} q_{\text{ele}}^{\ddagger}$$

$$q_{\text{tras}}^{\ddagger} = 9.137 \cdot 10^{32} \cdot V$$

$$q_{\text{rot}}^{\ddagger} = 1.71 \cdot 10^6$$

$$q_{\text{vib}}^{\ddagger} = 13.92$$

$$q_{\text{ele}}^{\ddagger} = 1$$

Sustituyendo en la expresión de la TET y cambiando las unidades del resultado:

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(Et)} \frac{N_A V}{q(c - B_{ut})} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = 3.540 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3.540 \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Para calcular la energía libre de activación podemos emplear la relación

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT}\right)$$

Para n=2

$$\Delta G_P^{0\ddagger} = -RT \cdot \ln \frac{h \cdot P^0 \cdot k_r}{k \cdot R \cdot T^2} = 166.0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



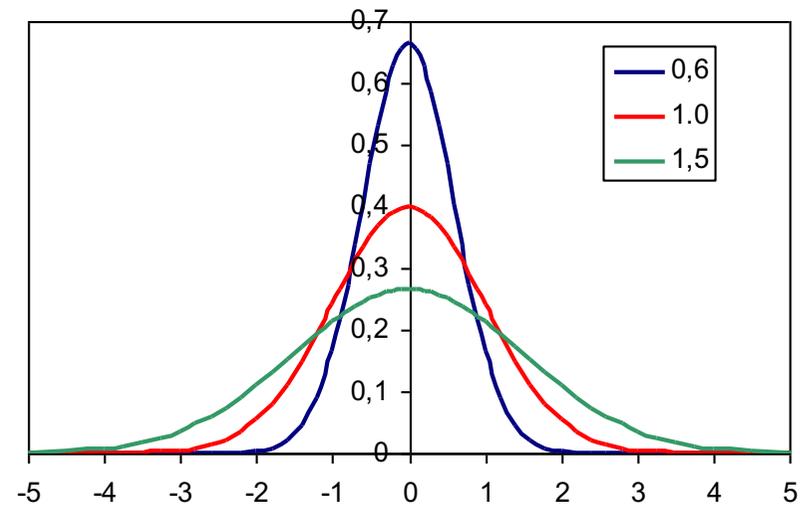
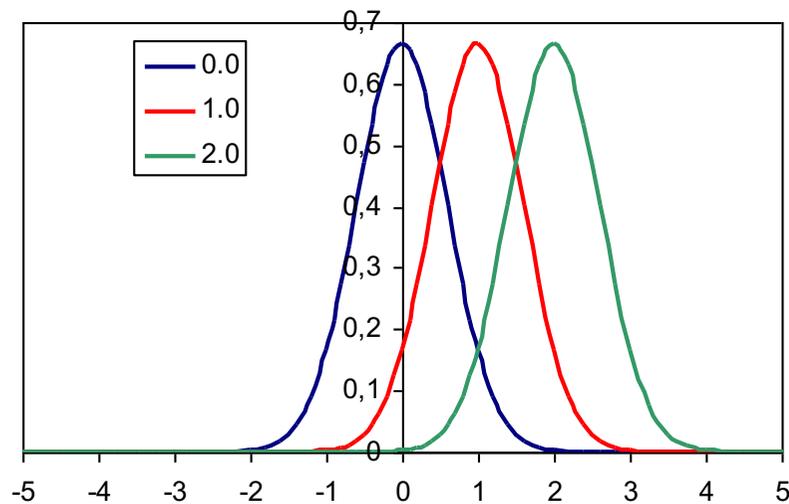
Apéndices

13. La distribución gaussiana se utiliza muy frecuentemente en distintos ámbitos para caracterizar funciones de distribución. Su forma genérica es:

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} e^{-\frac{(x-\delta)^2}{2\sigma^2}}$$

a) Representa esta función tomando $\sigma=0.6$ y $\delta=0,1,2$

b) Representála ahora tomando $\delta=0$ y $\sigma=0.6, 1.0, 1.5$



14. Al estudiar los ingresos mensuales de los trabajadores de un determinado país se empleó la siguiente función de distribución:

$$f(x) = Cx^2 e^{-ax^2}$$

donde x son los ingresos mensuales en euros y a se determinó que valía $3.785 \cdot 10^{-6}$ euros⁻².

a) Calcule C sabiendo que la función de distribución debe estar normalizada.

$$\int_{\forall x} dp_x = \int_{\forall x} f(x) dx = 1$$

Condición normalización

$$\int_{\forall x} f(x) dx = 1 = \int_0^{\infty} Cx^2 e^{-ax^2} dx$$

$$1 = C \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = C \frac{1}{4a} \frac{\pi^{1/2}}{a^{1/2}}$$

$$C = 4 \frac{a^{3/2}}{\pi^{1/2}} = 1.6618 \cdot 10^{-8} \quad \text{euros}^{-3}$$

Tabla integrales

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \pi^{1/2}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$$

b) ¿Cuáles son los ingresos mensuales medios de un habitante de ese país?

$$\langle x \rangle = \int_{\forall x} x dp_x = \int_{\forall x} x f(x) dx$$

Definición valor medio

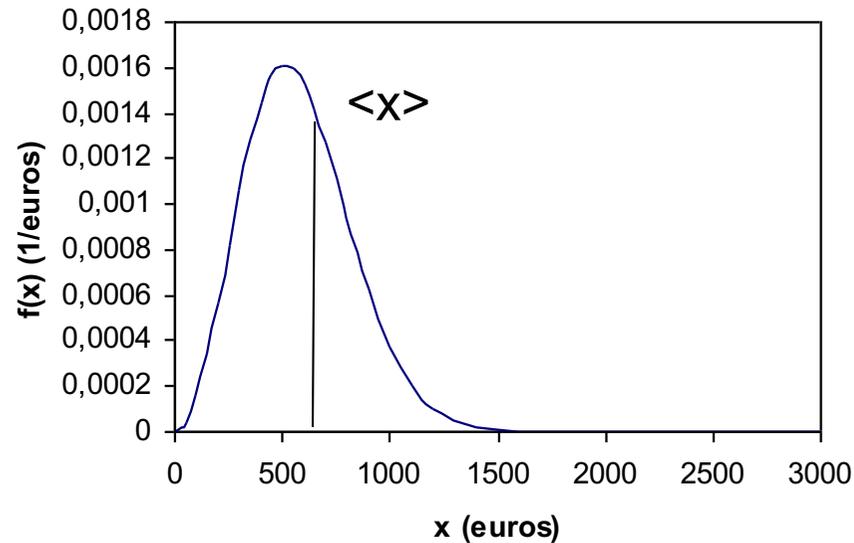
$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x C x^2 e^{-ax^2} dx = C \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{4a^{3/2}}{\pi^{1/2}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx$$

$$\langle x \rangle = \frac{4a^{3/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{2a^2} = \frac{2}{(\pi a)^{1/2}} = 580 \quad \text{euros}$$

Tabla integrales

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

c) Representa la función de distribución. Indique gráficamente como determinarías la proporción de habitantes del país que tienen ingresos mensuales menores que el valor medio? ¿y mayores?.
Calcula dichas proporciones haciendo uso de las tablas de integrales.



$$\frac{N(x < \langle x \rangle)}{N} = \int_0^{\langle x \rangle} \frac{dN_x}{N} = \int_0^{\langle x \rangle} dp_x = \int_0^{\langle x \rangle} f(x) dx$$

$$\frac{N(x > \langle x \rangle)}{N} = \int_{\langle x \rangle}^{\infty} \frac{dN_x}{N} = \int_{\langle x \rangle}^{\infty} dp_x = \int_{\langle x \rangle}^{\infty} f(x) dx$$

$$\int_0^{\langle x \rangle} dp_x + \int_{\langle x \rangle}^{\infty} dp_x = 1$$



Adicionales

15. Calcular el valor de la energía cinética de traslación más probable en función de la temperatura para un gas de masa molecular M_r

Función de distribución de la energía $G(\varepsilon) = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$

Máximo de probabilidad $\left(\frac{\partial G(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon_P} = 0$

$$\frac{\partial G(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} - 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

$$2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} - 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} = 0$$

$$2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left[\frac{\varepsilon^{-1/2}}{2} - \frac{\varepsilon^{1/2}}{k_B T} \right] = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} = 0 \quad \varepsilon = \infty \\ \left[\frac{\varepsilon^{-1/2}}{2} - \frac{\varepsilon^{1/2}}{k_B T} \right] = 0 \end{array} \right. \quad \boxed{\varepsilon_P = \frac{k_B T}{2}}$$

16.- La velocidad de la reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ depende de las colisiones entre las distintas especies en la mezcla de reacción. Calcular las frecuencias de colisión para los encuentros: (a) $H_2 + H_2$; (b) $I_2 + I_2$; (c) $H_2 + I_2$, para un gas a 400 K y 1 atm con cantidades equimoleculares de ambos componentes. Las secciones eficaces de colisión son $\sigma(H_2) \approx 0.27 \text{ nm}^2$ y $\sigma(I_2) \approx 1.2 \text{ nm}^2$.

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi d_1^2 \left(\frac{8RT}{\pi M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P_1 N_A}{RT} \right)^2 = 3.29 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$Z_{22} = 1.30 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

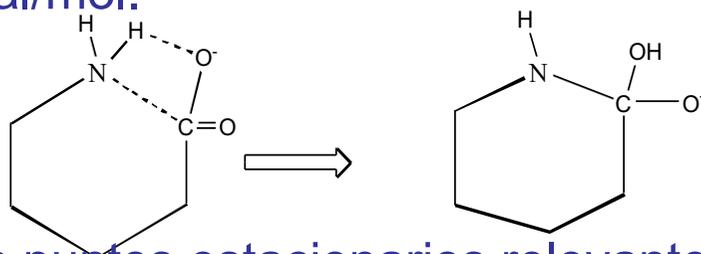
$$Z_{12} = \pi d_{12}^2 \left[\left(\frac{8RT}{\pi} \right) \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P_1 N_A}{RT} \right) \left(\frac{P_2 N_A}{RT} \right) = 1.13 \cdot 10^{35} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$M_{H_2} = 2.016 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{I_2} = 253.808 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

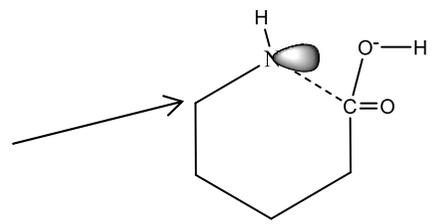
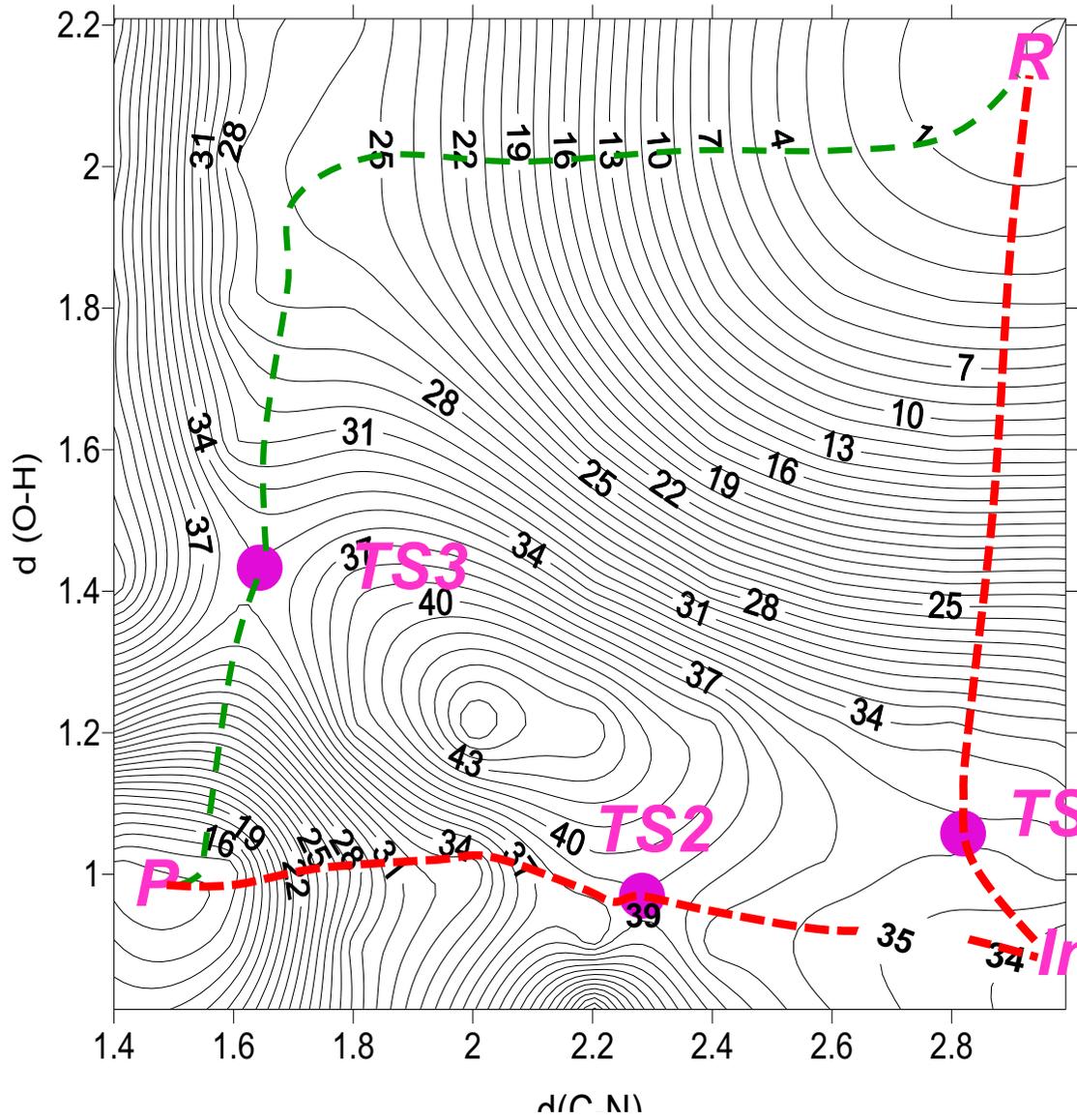
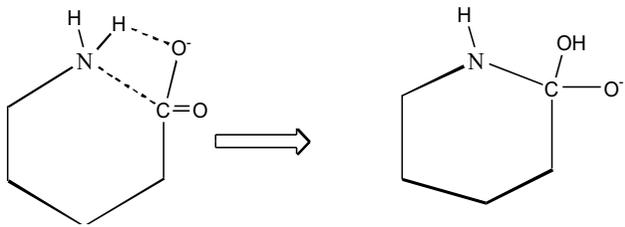
$$\sigma_{H_2} = \pi \cdot d_{H_2}^2 = 0.27 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \quad \sigma_{I_2} = \pi \cdot d_{I_2}^2 = 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \quad \sigma_{HI} = \pi \cdot \left(\frac{d_{H_2} + d_{I_2}}{2} \right)^2$$

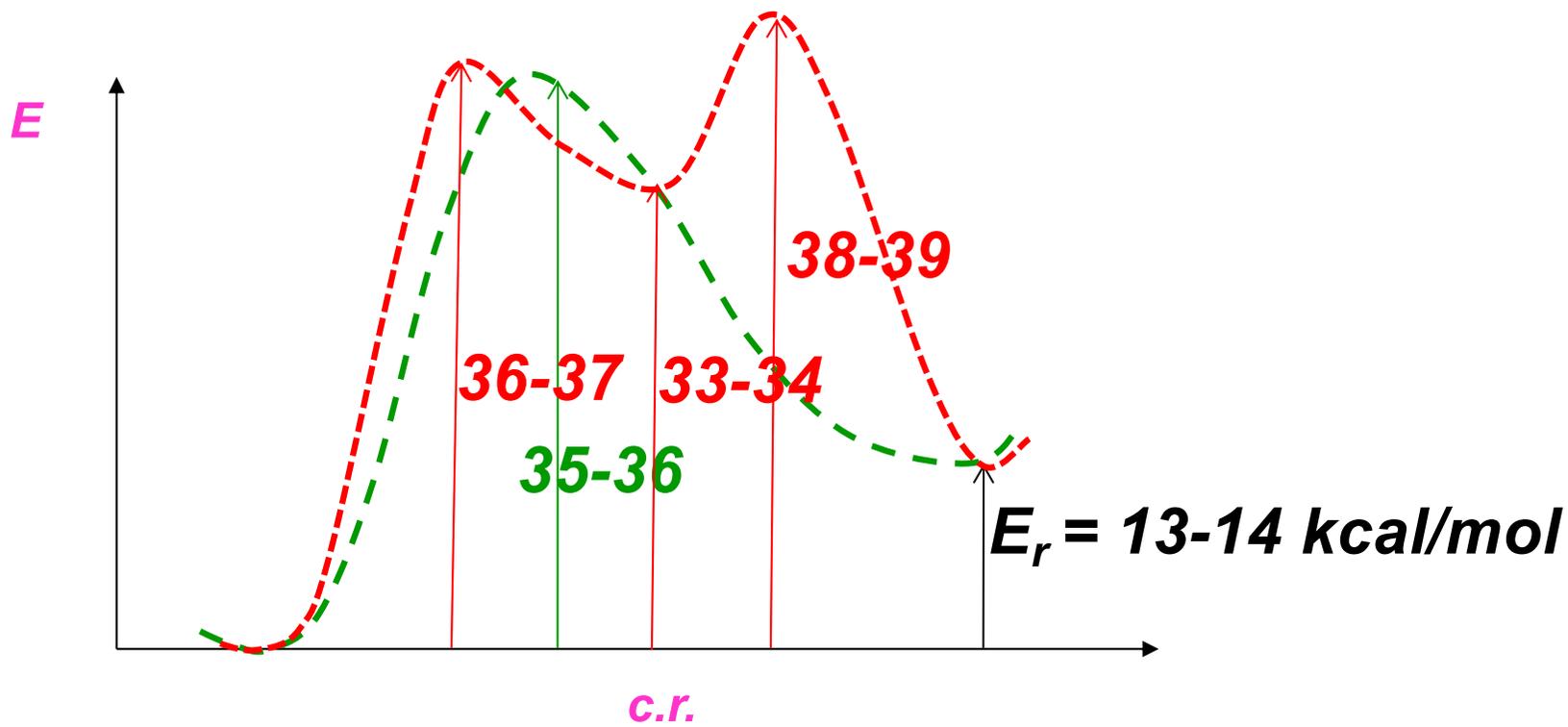
$$P_{H_2} = 0.5 \text{ atm} = 50662.5 \text{ Pa} \quad R = 8.31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

17. Se ha estudiado la siguiente reacción trazando para ello la superficie de energía potencial en función de las dos distancias que parecen punteadas en el dibujo. La superficie de energía potencial se representa mediante curvas isopotenciales trazadas cada 1 kcal/mol.



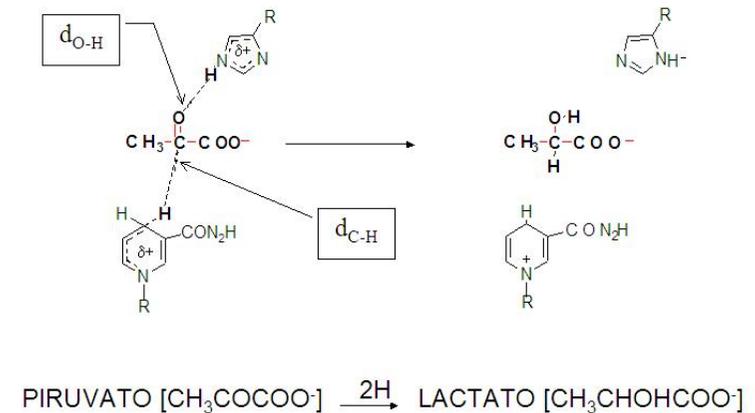
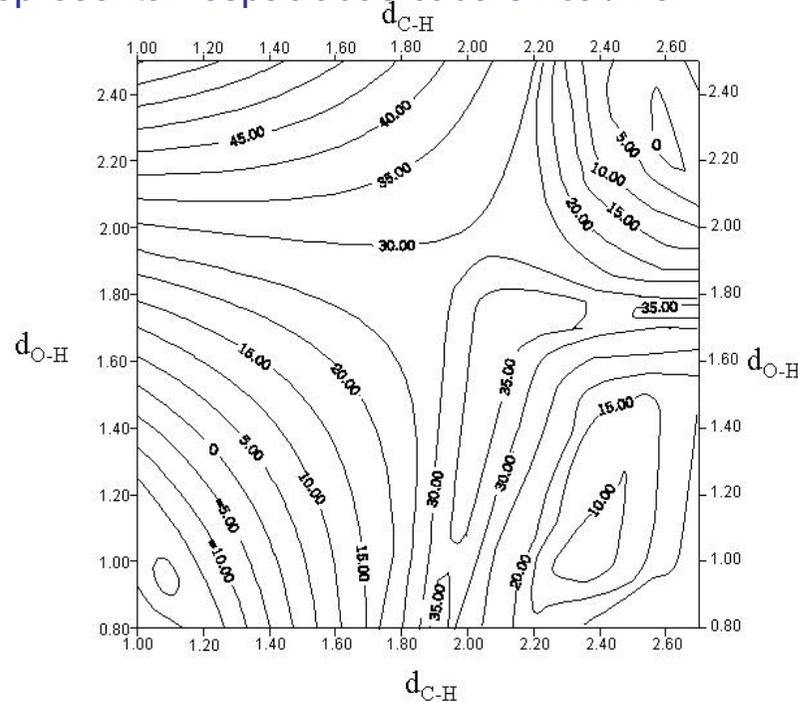
- a). Describe todos los puntos estacionarios relevantes desde el punto de vista de reactividad que aparecen sobre la SEP indicando su naturaleza (reactivos, productos, estructuras de transición, intermedios), el valor de las distancias seleccionadas así como su energía.
- b). Representa la variación de la energía potencial con la coordenada de reacción para los posibles mecanismos de reacción, indicando los valores aproximados de la energía de activación y de reacción. Describe los mecanismos indicando cuál se dará preferentemente.





18.- La reducción enzimática de piruvato a lactato tiene lugar por la transferencia de dos átomos de hidrógeno (un protón y un hidruro) tal y como aparece representado en el siguiente esquema:

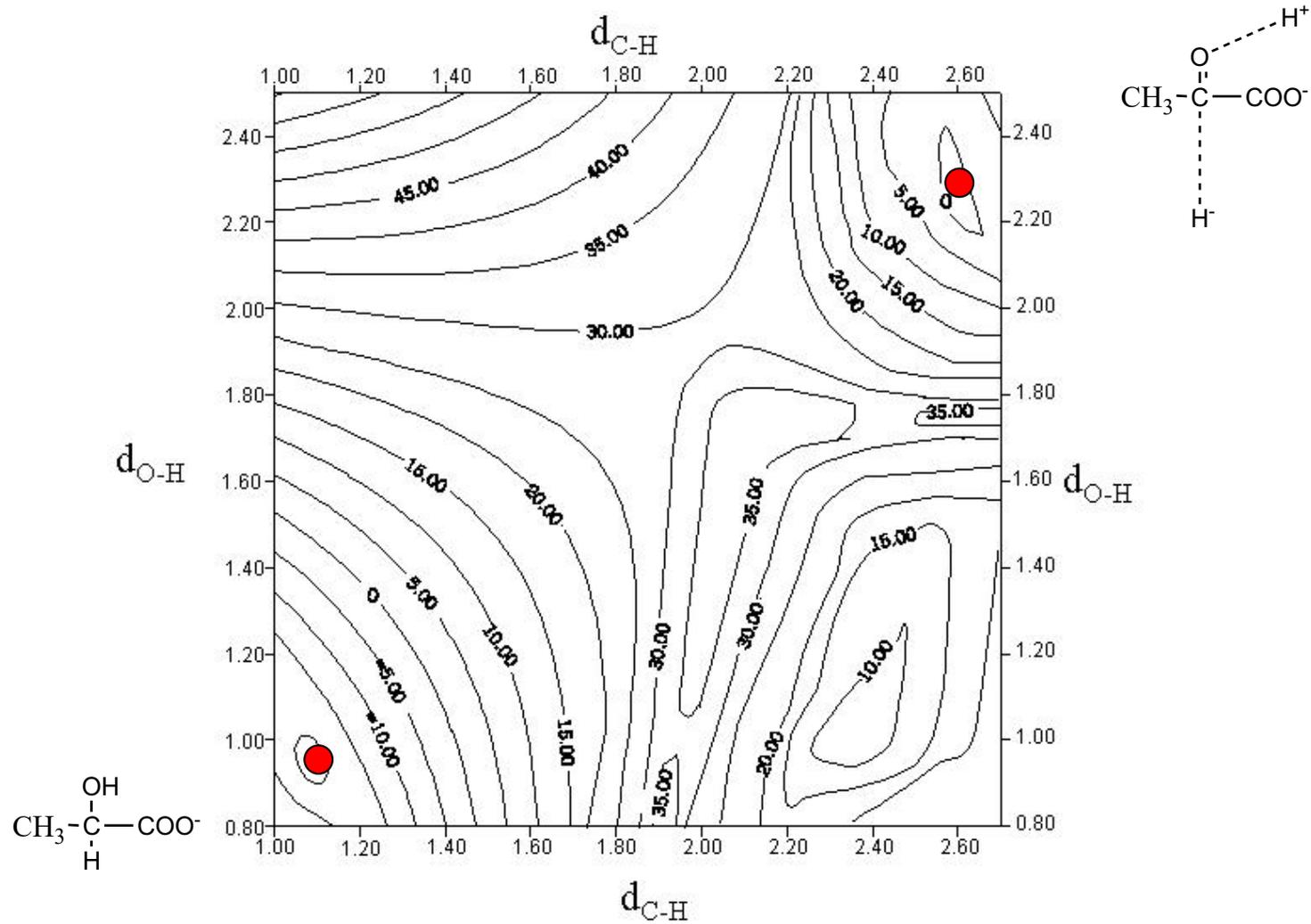
La transferencia puede tener lugar por medio de dos mecanismos distintos que aparecen reflejados en la superficie de energía potencial obtenida en función de las distancias C-H y O-H. En la figura las líneas de isopotencial se representan espaciadas cada 5 kcal/mol.



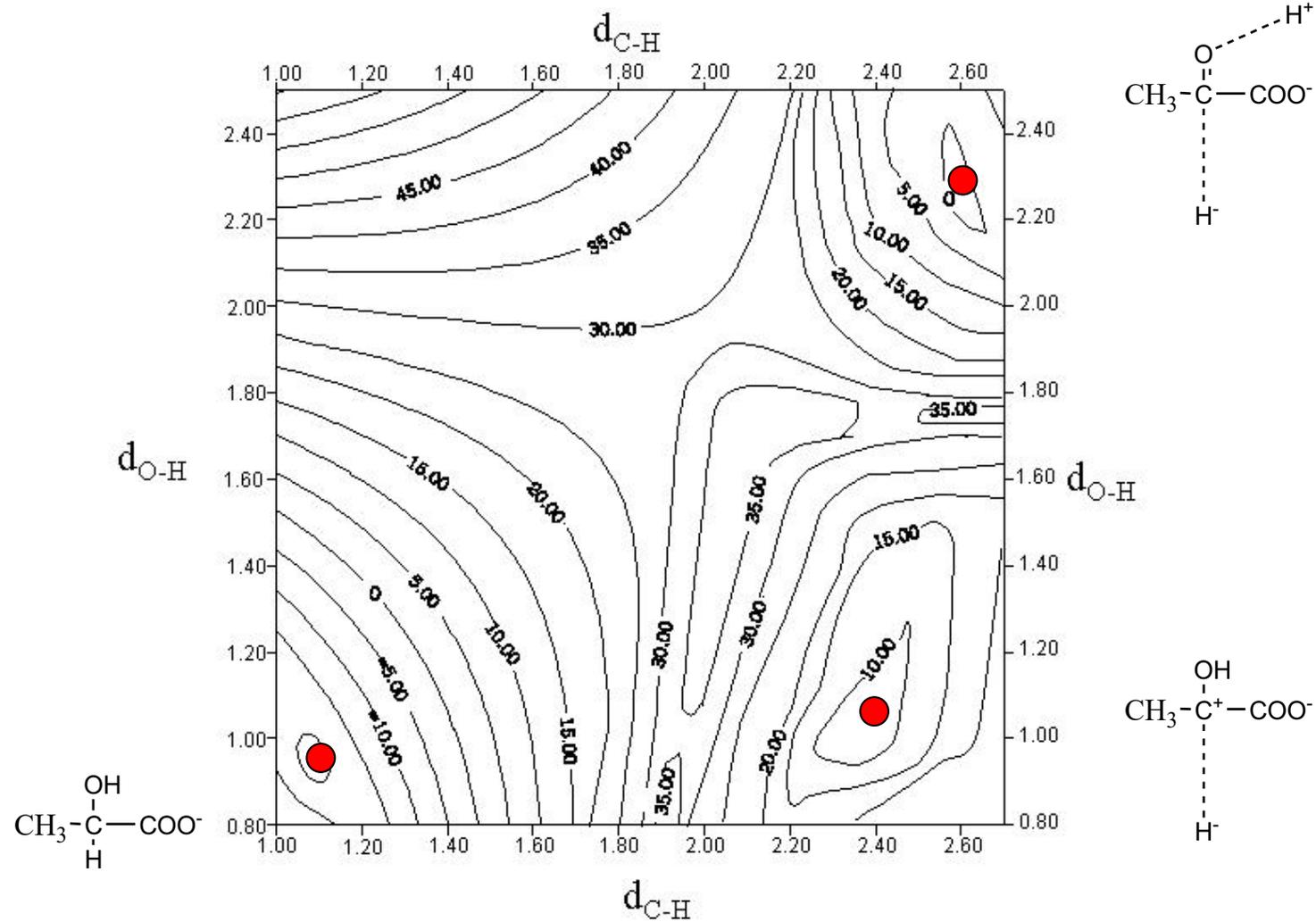
- Representa claramente sobre la superficie los caminos de reacción correspondientes a los dos posibles mecanismos. Identifica los diferentes puntos estacionarios indicando si son reactivos, productos, intermedios o estructuras de transición y dando el valor de las distancias C-H y O-H correspondiente a cada una de ellas. Explica brevemente en qué se diferencian ambos mecanismos.

- Dibuja los perfiles de energía potencial a lo largo del camino de reacción indicando los valores aproximados de las energías de activación y de reacción para cada mecanismo. ¿Qué mecanismo estará favorecido cinéticamente y cuál termodinámicamente?

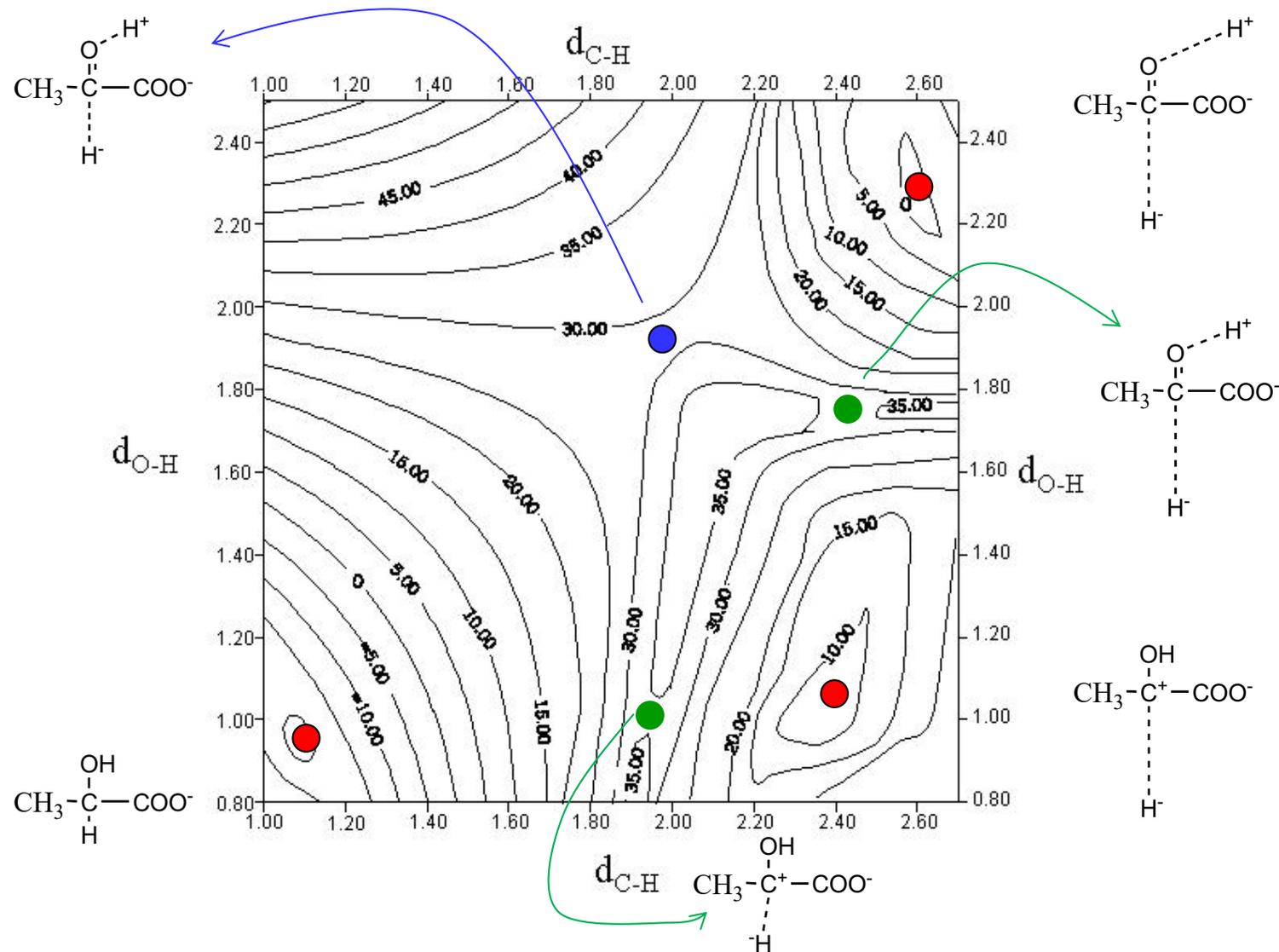
Comenzando localizando los mínimos correspondientes a reactivos y productos



Además en esta SEP aparece otro mínimo que debe de corresponder a un intermedio de la reacción

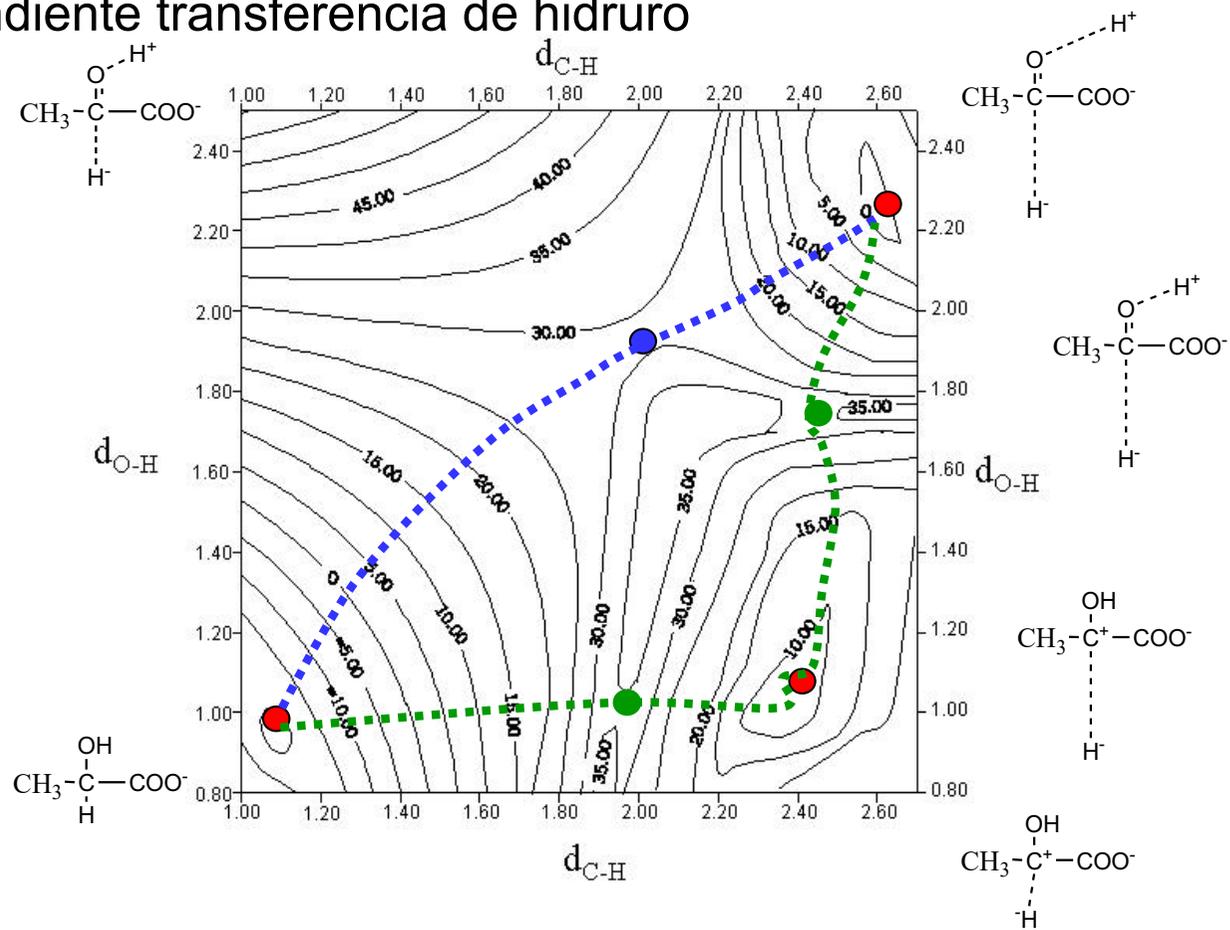


A continuación buscamos el/los ET que unen los diferentes valles (reactivos, productos e intermedios). En este caso aparecen tres ET (señalados en azul y verde)

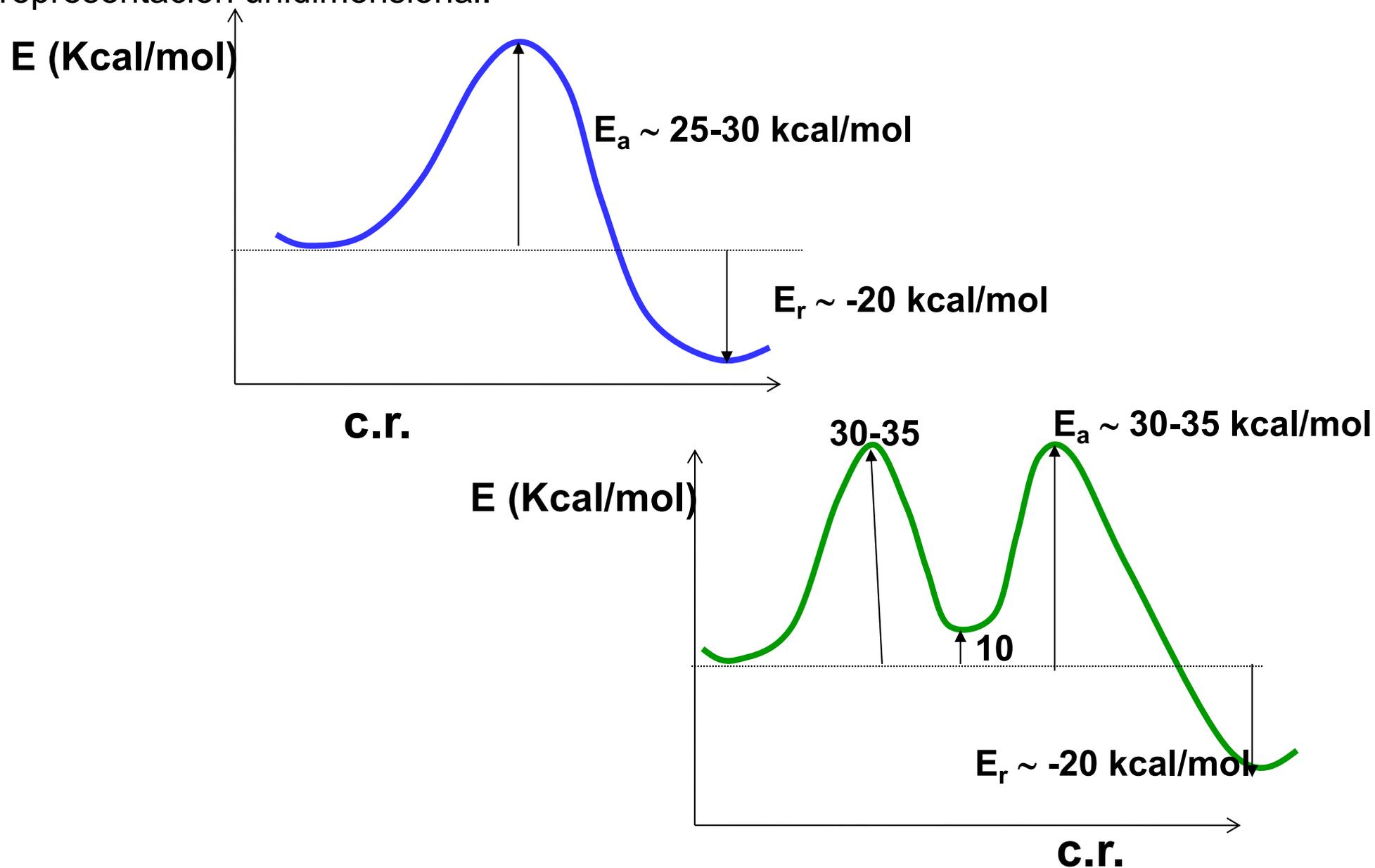


Una vez localizado los ETs podemos trazar los caminos de mínima energía (en azul y verde) que van desde los ET a los valles de reactivos y productos.

En este caso aparecen 2 caminos que corresponden a dos mecanismos competitivos. En uno (azul) la transferencia protónica y de hidruro tienen lugar en un solo paso. En el otro (verde) la reacción ocurre en 2 etapas: la primera en la que se transfiere un protón, obteniéndose un intermedio y la segunda que va del intermedio al producto con la correspondiente transferencia de hidruro



Si vamos avanzando por el camino de mínima energía podemos ir leyendo los valores de la energía (las líneas de isotopotencial que corta) y trazando la siguiente representación unidimensional.





Desde el punto de vista termodinámico ambos mecanismos son idénticos, pues llevan a los mismos productos desde los mismos reactivos. El punto de partida y de llegada son idénticos.

Desde el punto de vista cinético, el mecanismo más favorecido es el que tenga una constante de velocidad mayor, lo que generalmente se traduce en una energía de activación menor. En este caso el mecanismo concertado (azul) tendría una energía de activación menor que el mecanismo por etapas (verde) y por lo tanto sería el que se daría en mayor proporción.

La observación de un efecto cinético isotópico (KIE en sus siglas en inglés) mayor que el predicho por la TET suele ser señal de que hay contribución de efecto túnel a la constante de velocidad.

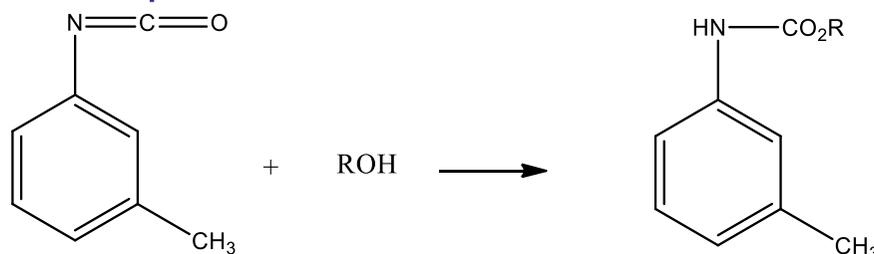
$$KIE = \frac{k_{r,H}}{k_{r,D}}$$

La cte de velocidad con H es mayor no sólo por el efecto sobre las energías de vibración (efecto explicado por la TET) sino también porque el H tiene una probabilidad de túnel mayor que el D, ya que este último es más pesado. El KIE observado es consecuencia pues de los efectos que contribuyen en el mismo sentido (KIE>1)

19.- Para la reacción entre el isocianato de m-tolueno y el alcohol n-butílico se han obtenido las siguientes constantes de velocidad de segundo orden:

T(° C)	0.0	7.0	15.0	25.0
10 ⁵ k _r (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	4.04	7.72	12.9	25.0

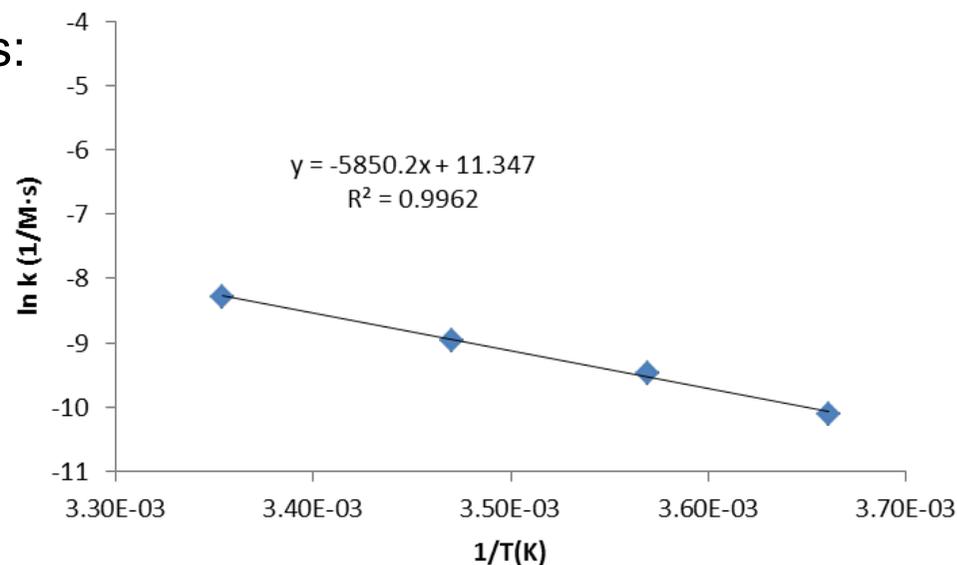
Calcular la energía de activación y el factor de frecuencia. Usando la teoría del estado de transición calcular la entropía de activación a 298 K.



De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Haciendo el ajuste por mínimos cuadrados:



Comparando el resultado del ajuste con la ec. de Arrhenius:

$$E_a = 5850.2 \cdot R = 48.64 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln A = 11.347 \Rightarrow A = 8.471 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 84.71 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La TET permite relacionar el factor pre-exponencial con la entropía de activación. Usando 1 bar (10^5 Pa) como estado estándar y para una reacción en la que participen n moléculas de reactivos:

$$A = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp(n) \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R} \right)$$

Sustituyendo n=2 y despejando la entropía:

$$\Delta S_P^{0\ddagger} = R \cdot \ln \frac{A \cdot h \cdot P^0}{k \cdot R \cdot T^2 \cdot e^2} = -193.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

20.- Calcular la energía libre, la entalpía y la entropía de activación para la reacción de hidrogenación del eteno a 628 K sabiendo que $A=1.24 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $E_a=180 \text{ kJmol}^{-1}$.

Se estudia la reacción $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6$ $T=628\text{K}$

La TET permite relacionar el factor pre-exponencial y la energía de activación con la entropía y entalpías de activación, respectivamente.

$$A = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp(n) \exp\left(\frac{\Delta S_P^{0\ddagger}}{R} \right)$$

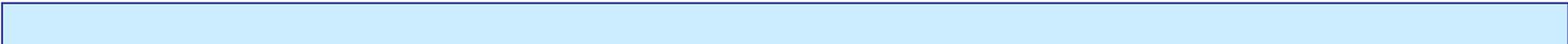
$$E_a = \Delta H_P^{0\ddagger} + nRT$$

Sustituyendo los valores proporcionados por el problema encontramos:

$$\Delta H_P^{0\ddagger} = E_a - 2RT = 169.6 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_P^{0\ddagger} = R \cdot \ln \frac{A \cdot h \cdot P^0}{k \cdot R \cdot T^2 \cdot e^2} = -184.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El valor negativo indica que el ET está más 'ordenado' que los reactivos, lo que concuerda con el hecho de que pasamos de 2 moléculas separadas a un complejo. De esta manera pasamos de 6 grados de libertad traslacional a solo 3, perdiendo muchos niveles de energía accesibles y por lo tanto disminuyendo el número posible de conformaciones para nuestro sistema



Conocidas la entalpía y entropías de activación podemos calcular la energía libre de activación:

$$\Delta G_P^{0\ddagger} = \Delta H_P^{0\ddagger} - T \cdot \Delta S_P^{0\ddagger} = 285.1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Esta energía libre se relaciona con la constante de velocidad de acuerdo con la expresión proporcionada por la TET

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT} \right)$$

21.- La molécula de hidrógeno (H_2) reacciona con un átomo de cloro (Cl) para dar $ClH + H$ a $T=500$ K pasando a través de un estado de transición lineal. Para este sistema:

a) Calcular la función de partición molecular electrónica de reactivos y estado de transición a 500 K. Téngase en cuenta que el átomo de cloro neutro posee un estado electrónico fundamental $^2P_{3/2}$ y un estado excitado de baja energía $^2P_{1/2}$ a 881 cm^{-1} y que el estado de transición posee un electrón desapareado.

$$q_{\text{ele}} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

$$q_{\text{ele}}(\text{Cl}) = \sum_i (2J_i + 1) e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = 4 + 2e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}} = 4.16$$

$$q_{\text{ele}}(H_2) = (2S + 1) = 1$$

$$q_{\text{ele}}^{\neq} = (2S + 1) = 2$$

b) Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de 4.9 kcal/mol

Datos:

	Cl	H ₂	E.T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35.5	2.0	37.5
B (s ⁻¹)	---	1.823·10 ¹²	1.888·10 ¹¹
(cm ⁻¹)	---	4400	1360; 540; 540*

*excluida la coordenada de reacción

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(\text{Cl}) q(\text{H}_2)} \frac{N_A V}{N_A V} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) = 7.216 \cdot 10^{-3}$$

$$q(\text{Cl}) = q_{\text{tras}}(\text{Cl}) q_{\text{ele}}(\text{Cl})$$

$$q_{\text{tras}}(\text{Cl}) = \left(\frac{2\pi m_{\text{Cl}} kT}{h^2}\right)^{3/2} V = 4.44 \cdot 10^{32} V$$

$$q_{\text{ele}}(\text{Cl}) = 4.16$$

$$q(\text{H}_2) = q_{\text{tras}}(\text{H}_2)q_{\text{rot}}(\text{H}_2)q_{\text{vib}}(\text{H}_2)q_{\text{ele}}(\text{H}_2)$$

$$q_{\text{tras}}(\text{H}_2) = \left(\frac{2\pi m_{\text{H}_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} V = 5.94 \cdot 10^{30} V$$

$$q_{\text{rot}}(\text{H}_2) = \frac{kT}{\sigma hB} = 2.86$$

$$q_{\text{vib}}(\text{H}_2) = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = 1$$

$$q_{\text{ele}}(\text{H}_2) = 1$$

$$q^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger = q_{\text{cr}}^\ddagger [q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger] = q_{\text{cr}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger$$

$$q_{\text{tras}}^\ddagger = \left(\frac{2\pi m_{\text{HHCl}} kT}{h^2} \right)^{3/2} V = 4.83 \cdot 10^{32} V$$

$$q_{\text{rot}}^\ddagger = \frac{kT}{\sigma hB} = 55.18$$

$$q_{\text{vib}}^\ddagger = \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} = 1.02 \cdot 1.268 \cdot 1.268 = 1.641$$

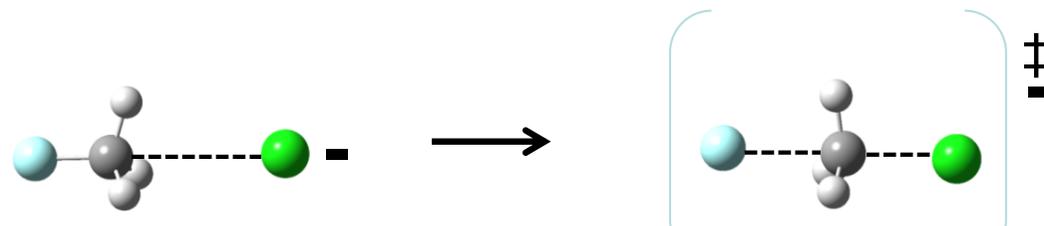
$$q_{\text{ele}}^\ddagger = 2$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{q(\text{Cl}) / N_A V} \frac{N_A V}{q(\text{H}_2) / N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = 1.042 \cdot 10^{13} \frac{1.452 \cdot 10^{11}}{3.067 \cdot 10^9 \cdot 5.642 \cdot 10^7} 7.216 \cdot 10^{-3}$$

$$k_r = 1.262 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

22. La reacción de sustitución nucleofílica en fase gas entre el fluoruro de metilo y el anión cloruro transcurre desde un complejo ion-dipolo (un solo reactivo) hasta productos a través de un estado de transición, tal y como viene representado en la siguiente figura:



Mediante cálculos teóricos se han determinado las siguientes propiedades de reactivos y estado de transición a 298 K.

	Complejo de reactivos	Estado de transición
$M_r(\text{uma})$	69.5	69.5
q_{rot}	$1.393 \cdot 10^4$	$1.082 \cdot 10^4$
q_{vib}	23.51	3.703*
Energía potencial (Kcal/mol)	0.	27.01
Energía punto cero (Kcal/mol)	24.93	23.66*
Entalpía (Kcal/mol)	0.	25.32

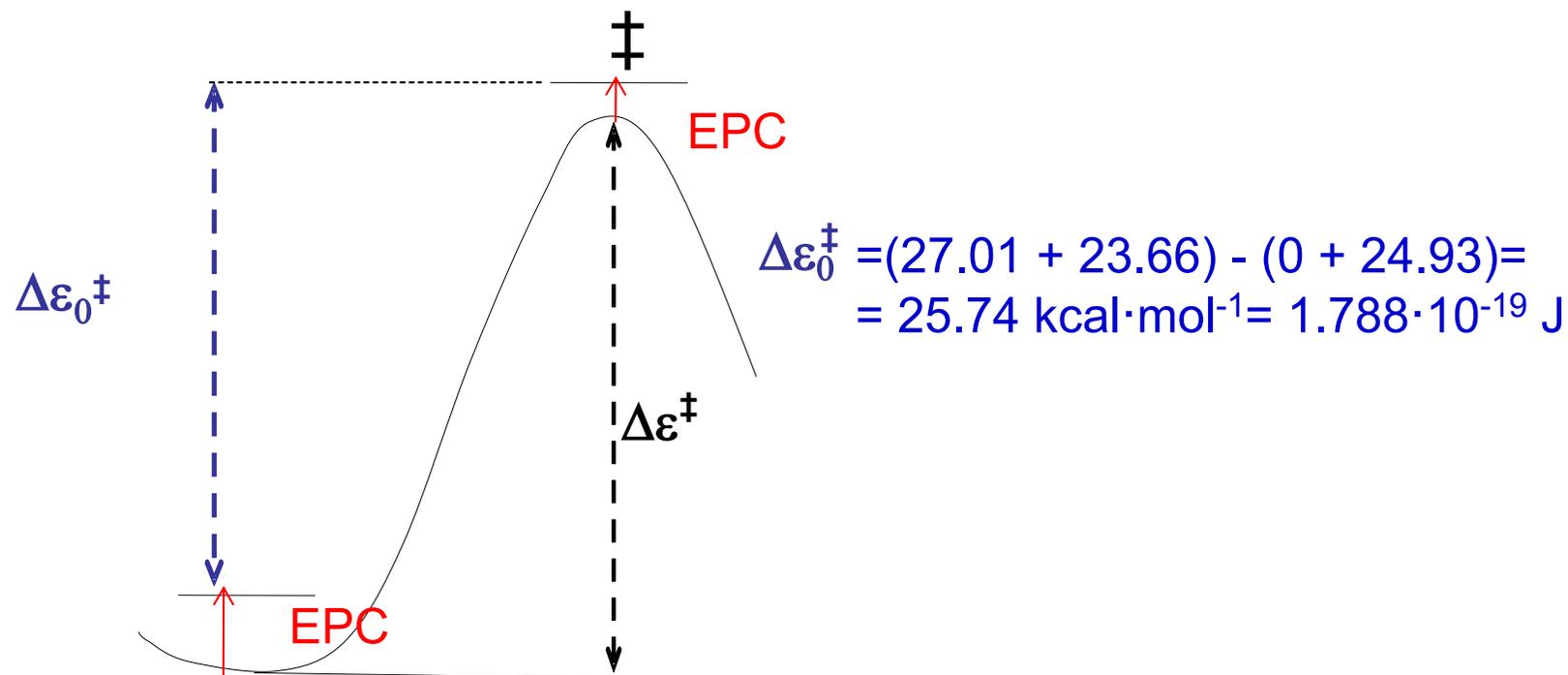
*Excluida la contribución de la coordenada de reacción

- Calcula, mediante la teoría del estado de transición, la constante de velocidad a 298 K, expresándola en unidades del sistema internacional. Suponga que no existen estados electrónicos de baja energía ni en reactivos ni en el estado de transición
- Calcula la entalpía, entropía y energía libre de activación, así como el factor preexponencial y la energía de activación a 298 K.

a)

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(R)} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

Cálculo diferencia de energía entre los estados fundamentales (incluyendo las energías de punto cero, EPC)



$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger}{q(R)} \frac{N_A V}{N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

*Cálculo funciones de partición

$$q(R) = q_{\text{tras}}(R)q_{\text{rot}}(R)q_{\text{vib}}(R)q_{\text{ele}}(R)$$

$$q_{\text{tras}}(R) = \left(\frac{2\pi m_R kT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$$

No hace falta calcularla, pues la masa es igual en el ET

$$q_{\text{rot}}(R) = 1.393 \cdot 10^4$$

$$q_{\text{vib}}(R) = 23.51$$

$$q_{\text{ele}}(R) = 1$$

$$\bar{q}^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger$$

$$q_{\text{tras}}^\ddagger = q_{\text{tras}}(R)$$

$$q_{\text{rot}}^\ddagger = 1.082 \cdot 10^4$$

$$\bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger = 3.703$$

$$q_{\text{ele}}^\ddagger = 1$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\cancel{q^\ddagger} N_A V}{q(R) \cancel{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger}{q_{\text{tras}}(R) q_{\text{rot}}(R) q_{\text{vib}}(R) q_{\text{ele}}(R)} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$= \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{rot}}^\ddagger \bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger}{q_{\text{rot}}(R) q_{\text{vib}}(R)} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$= \frac{1.38066 \cdot 10^{23} \cdot 298}{6.626068 \cdot 10^{-34}} \frac{1.082 \cdot 10^4 \cdot 3.703}{1.393 \cdot 10^4 \cdot 23.51} \exp\left(-\frac{1.788 \cdot 10^{-19}}{1.38066 \cdot 10^{-23} \cdot 298}\right)$$

$$= 7.597 \cdot 10^{11} \cdot 1.339 \cdot 10^{-19} = 1.017 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

b)

$$k_r = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_P^{0\ddagger}}{RT} \right)$$

Para una reacción con $n=1$ podemos escribir simplemente:

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

La energía libre de activación quedará:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln \frac{k_r h}{kT} = 26.98 \text{ kcal/mol}$$

La entalpía de activación se obtiene de los datos de la tabla:

$$\Delta H^\ddagger = H^\ddagger - H(R) = 25.32 \text{ kcal/mol}$$

b) La entropía de activación será entonces

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T} = -5.57 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

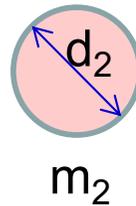
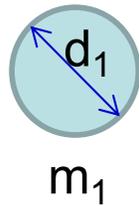
De acuerdo con la teoría del estado de transición estas magnitudes pueden relacionarse con el factor preexponencial y la energía de activación (teniendo en cuenta que $n=1$)

$$E_a = nRT + \Delta H^\ddagger = RT + \Delta H^\ddagger = 25.91 \text{ kcal/mol}$$

$$A = \frac{kT}{h} \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{n-1} \exp(n) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) = \frac{kT}{h} \exp(1) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) = 1.023 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

23. Considere la aplicación de la teoría del estado de transición a dos moléculas sin estructura interna, caracterizadas por tener masas m_1 y m_2 y diámetros d_1 y d_2 .

a) Calcule la función de partición de los reactivos (considerando únicamente la contribución traslacional)

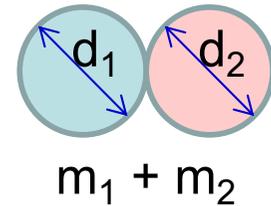


$$q_1 = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_2 = \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

b) Calcule la función de partición \bar{q}^\ddagger considerando que la estructura de transición presenta contribuciones traslacionales, rotacionales y un sólo modo vibracional que es justamente el asociado a la coordenada de reacción (stretching del átomo formado entre los átomos 1 y 2). Para el cálculo del momento de inercia considere que en la estructura de transición las moléculas de reactivos están en contacto.

$$q^\ddagger = q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger q_{\text{vib}}^\ddagger q_{\text{ele}}^\ddagger = q_{\text{cr}}^\ddagger \left[q_{\text{tras}}^\ddagger q_{\text{rot}}^\ddagger \cancel{q_{\text{vib}}^\ddagger} \cancel{q_{\text{ele}}^\ddagger} \right] = q_{\text{cr}}^\ddagger \bar{q}^\ddagger$$



$$q_{\text{tras}}^\ddagger = \left(\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2$$

$$q_{\text{rot}}^\ddagger = \frac{kT}{hB} = \frac{8\pi^2 kT I}{h^2} = \frac{8\pi^2 kT \left[\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \right]}{h^2}$$

$$= \frac{8\pi^2 kT \left[\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d_{12}^2 \right]}{h^2}$$

c) Compare la expresión obtenida para la constante de velocidad utilizando la TET con la correspondiente a la Teoría de Colisiones. ¿Qué conclusiones puede extraer?

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{q^\ddagger}{q_1 q_2} \frac{N_A V}{N_A V N_A V} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{8\pi^2 kT}{\left(\frac{2\pi(m_1+m_2)kT}{h^2}\right)^{3/2} v} \left[\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d_{12}^2\right] \frac{N_A V}{\left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2}\right)^{3/2} v \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2}\right)^{3/2} v} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

$$k_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A \pi d_{12}^2 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) = k_r(\text{Teoría Colisiones})$$

Para 'moléculas' sin estructura interna ambas teorías conducen al mismo resultado