

Problema Tema 2

1.- Mediante cálculos mecánico-cuánticos se ha estudiado la reacción de descarboxilación del compuesto mandeliltiamin (MTh; $C_{20}SO_4N_4H_{22}$) en disolución acuosa. (Ver **Figura 1**).

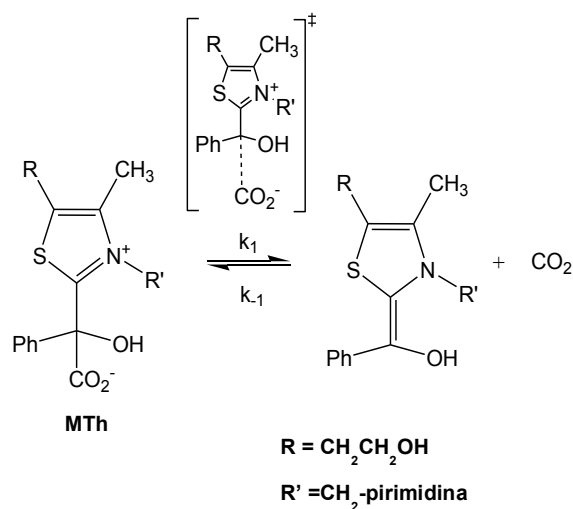


Figura 1

A partir de datos espectroscópicos (ver Tabla 1) y de los resultados obtenidos tras localizar y caracterizar los puntos estacionarios (ver Tabla 2) calcular:

- La función de partición rotacional y vibracional del CO_2 a 25 °C
- La constante de equilibrio de la reacción a 25 °C

Tabla 1

| | CO_2 |
|---|---------------------------|
| ν_1 (cm^{-1}); ν_2 (cm^{-1}); ν_3 (cm^{-1}) | 650 (2); 1364(1); 2412(1) |
| B (GHz) | 11.56 |

Tabla 2

| | MTh | TS* | MTh descarboxilado | CO_2 |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| $q_{\text{tras,m}}^{\circ}(T=25^{\circ}C)$ | $2.024 \cdot 10^{32}$ | $2.024 \cdot 10^{32}$ | $1.710 \cdot 10^{32}$ | $7.003 \cdot 10^{30}$ |
| $q_{\text{rot}}(T=25^{\circ}C)$ | $1.892 \cdot 10^7$ | $1.914 \cdot 10^7$ | $1.592 \cdot 10^7$ | ? |
| $q_{\text{vib}}(T=25^{\circ}C)$ | $1.309 \cdot 10^{13}$ ** | $6.996 \cdot 10^{12}$ ** | $5.091 \cdot 10^{11}$ ** | ? |
| Energía potencial estado fundamental (kcal/mol) | 206.89 | 227.81 | 255.33 | -40.34 |

*Estado de transición (TS, de sus siglas en inglés)

** Los valores de q_{vib} son elevados porque dichas estructuras tienen alrededor de 140 modos normales de vibración. En el valor q_{vib} del TS está excluida la contribución vibracional de la coordenada de reacción.