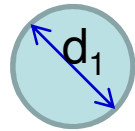
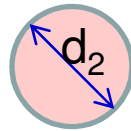


1. Considere la aplicación de la teoría del estado de transición a dos moléculas sin estructura interna, caracterizadas por tener masas m_1 y m_2 y diámetros d_1 y d_2 .

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



m_1



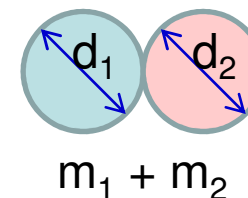
m_2

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

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

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.

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



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

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

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

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

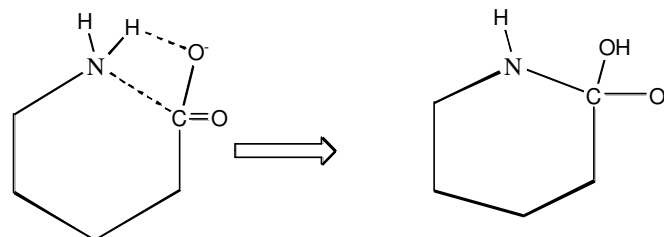
c) Compare la expresión obtenida para la constante de velocidad utilizando la TET con la correspondiente a la Teoría de Colisiones. ¿Qué conclusiones puede extraer?

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

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

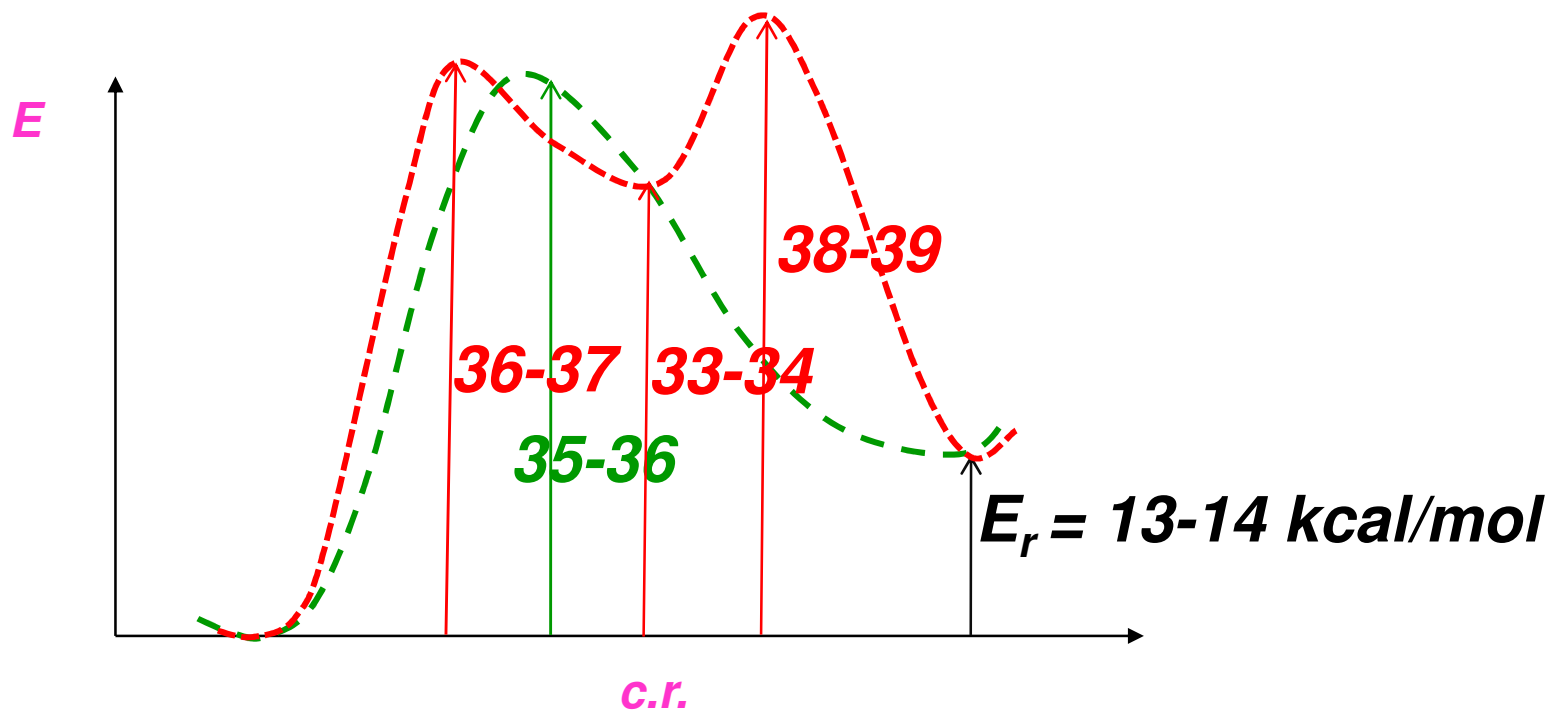
$$k_r = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_A \pi d_{12}^2 \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0^\ddagger}{kT}\right) = k_r(\text{Teoría Colisiones})$$

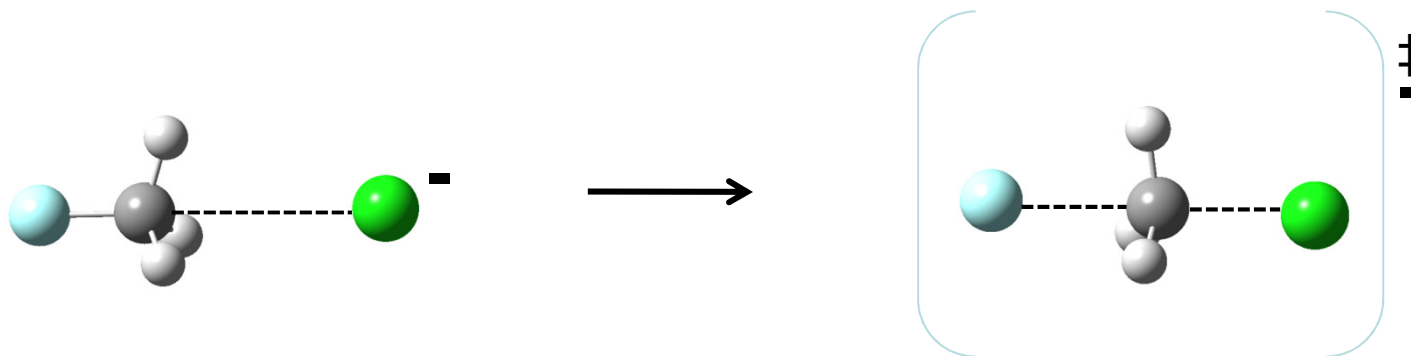
2. Se ha estudiado la siguiente reacción trazando para ello la superficie de energía potencial en función de las dos distancias que parecen punteadas en el dibujo. La superficie de energía potencial se representa mediante curvas isopotenciales trazadas cada 1 kcal/mol.



2.1. 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.

2.2. 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.



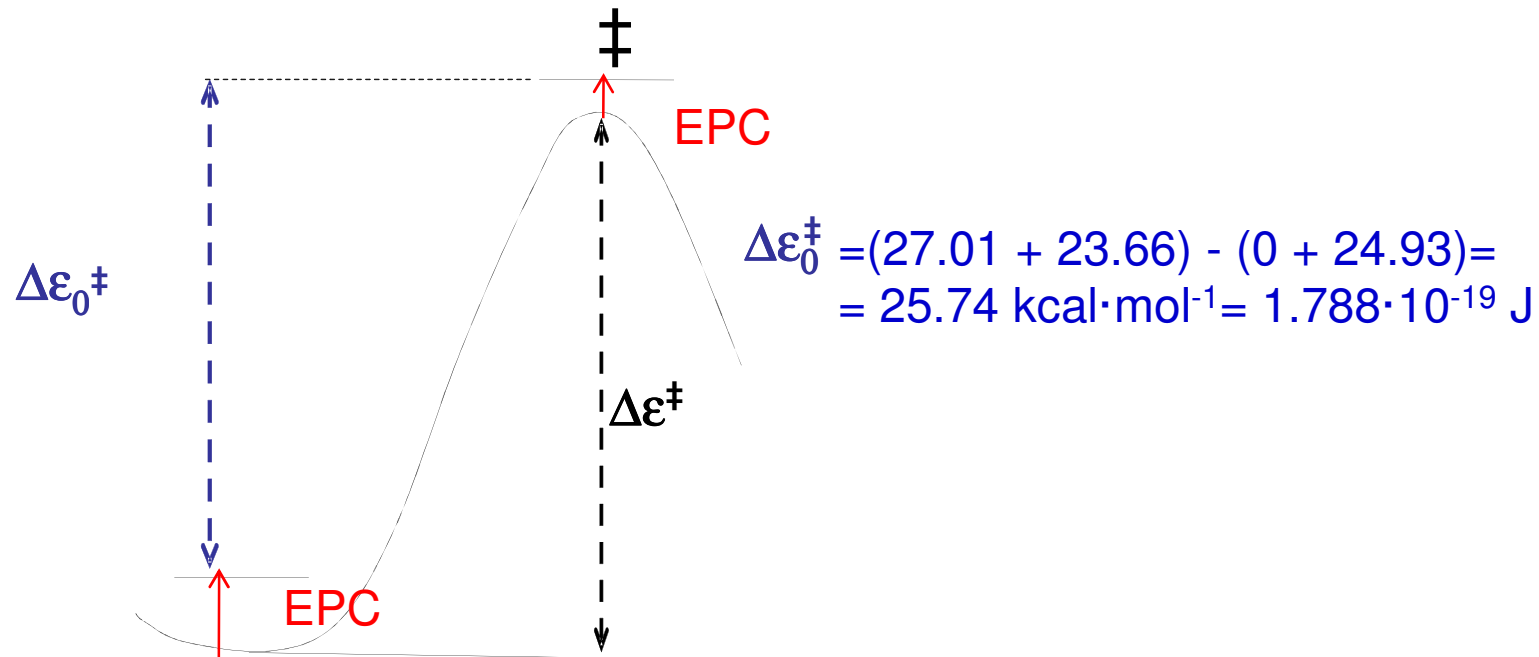


	Complejo de reactivos	Estado de transición
$M_r(\text{uma})$	69.5	69.5
q_{rot}	$1.393 \cdot 10^4$	$1.082 \cdot 10^4$
q_{vib}	23.51	3.703
Energía potencial (Kcal/mol)	0.	27.01
Energía punto cero (Kcal/mol)	24.93	23.66
Entalpía (Kcal/mol)	0.	25.32

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

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

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 $n=1$)

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

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

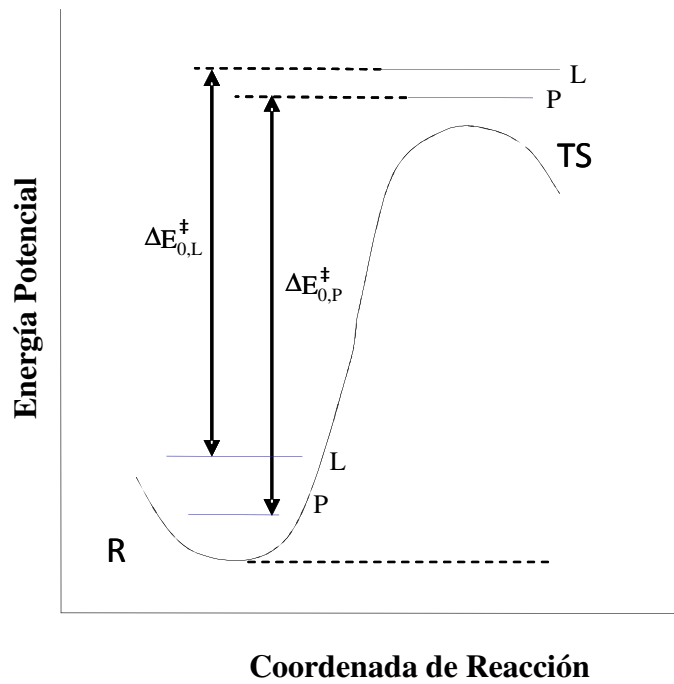
c)

$$\text{KIE} = \frac{k_{r,\text{Ligero}}}{k_{r,\text{Pesado}}}$$

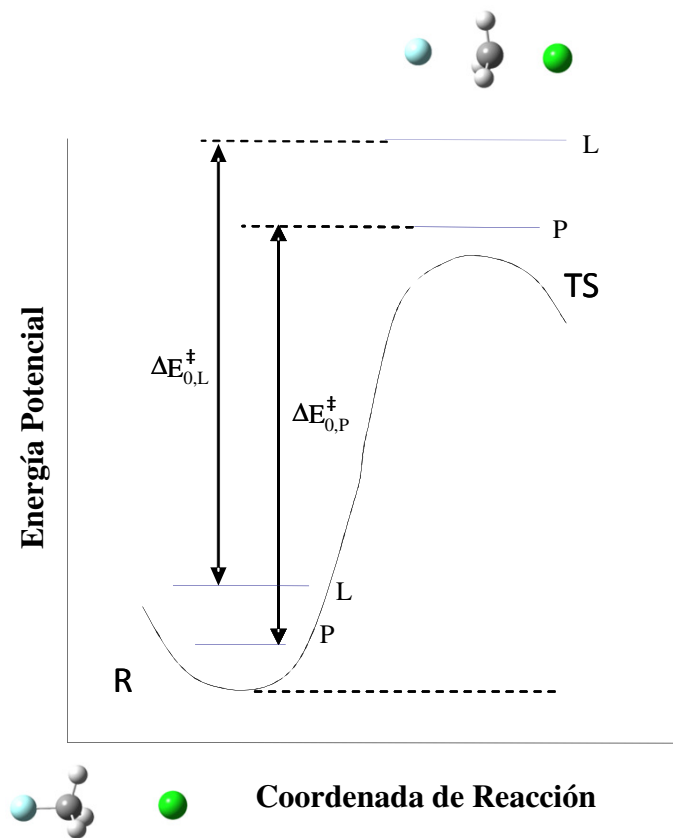
$$\text{KIE} = \frac{k_{r,\text{Ligero}}}{k_{r,\text{Pesado}}} = \frac{\frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Ligero}}^\ddagger}{RT}\right)}{\frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Pesado}}^\ddagger}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Ligero}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Pesado}}^\ddagger}{RT}\right)$$

$$\text{KIE} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Ligero}}^\ddagger - \Delta G_{\text{Pesado}}^\ddagger}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-5.3}{8.3145 \cdot 298}\right) = 0.9979$$

Sale inverso ($\text{KIE} < 1$) porque el enlace C-Cl está más formado en el ET que en los reactivos



KIE > 1
normal



KIE < 1
inverso