

CM1.- 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:

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

$$\mu_{BC} = \frac{m_B + m_C}{2} = 3.295 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

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

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

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

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

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 arpó'). 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:

$$k_r = 5.61 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

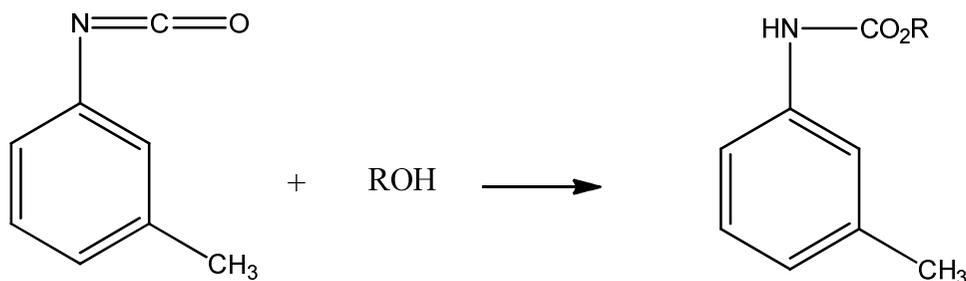
Y el factor estérico sale menor que la unidad, como cabía esperar:

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

CM2.- 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.

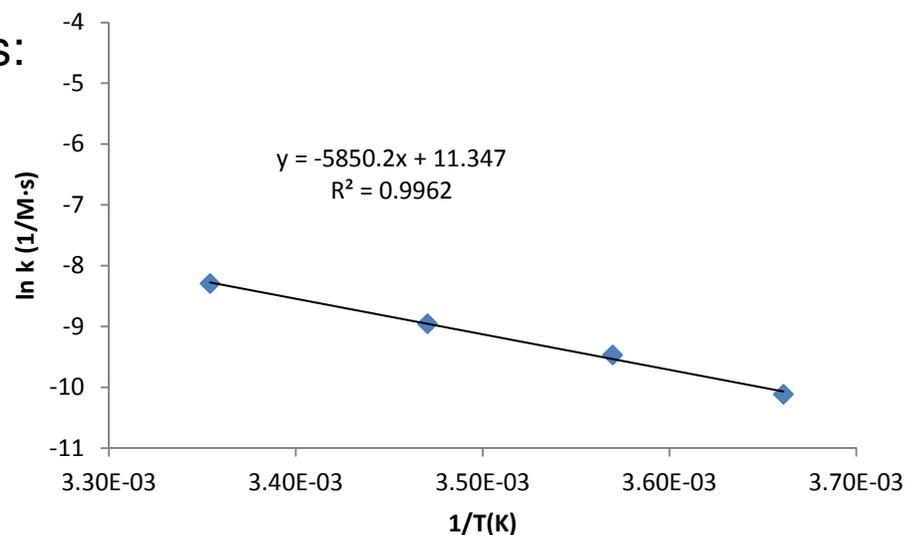


De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

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

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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:

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

CM3.- 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:

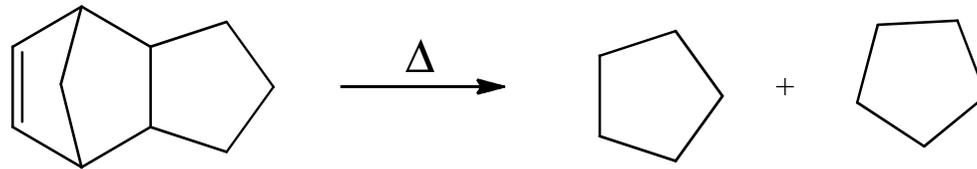
$$\Delta G_P^{0\ddagger} = \Delta H_P^{0\ddagger} - T \cdot \Delta S_P^{0\ddagger} = 285.1 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

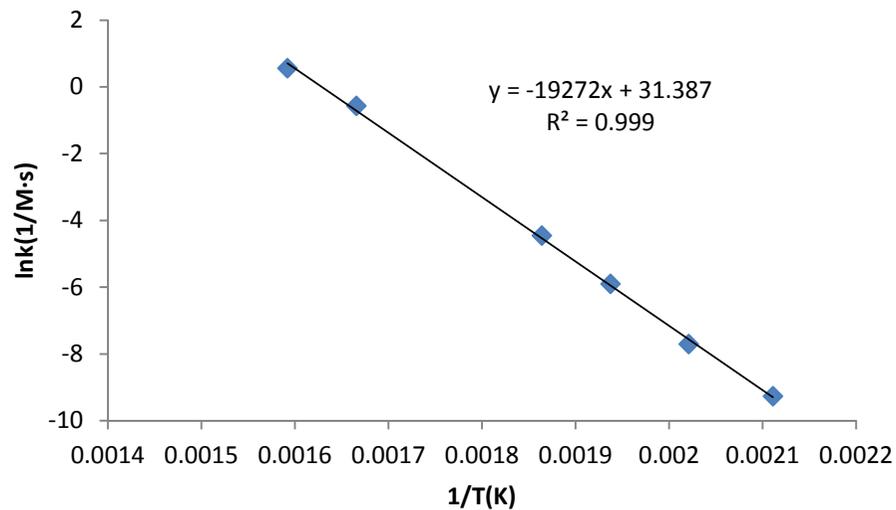
CM4.- A partir de los valores de la constante de velocidad para la descomposición térmica monomolecular en fase gas del exodicyclopentadieno calcular los parámetros de Arrhenius así como la entalpía y entropía de activación a 543.6 K.

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:

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

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

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 $n=1$

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

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

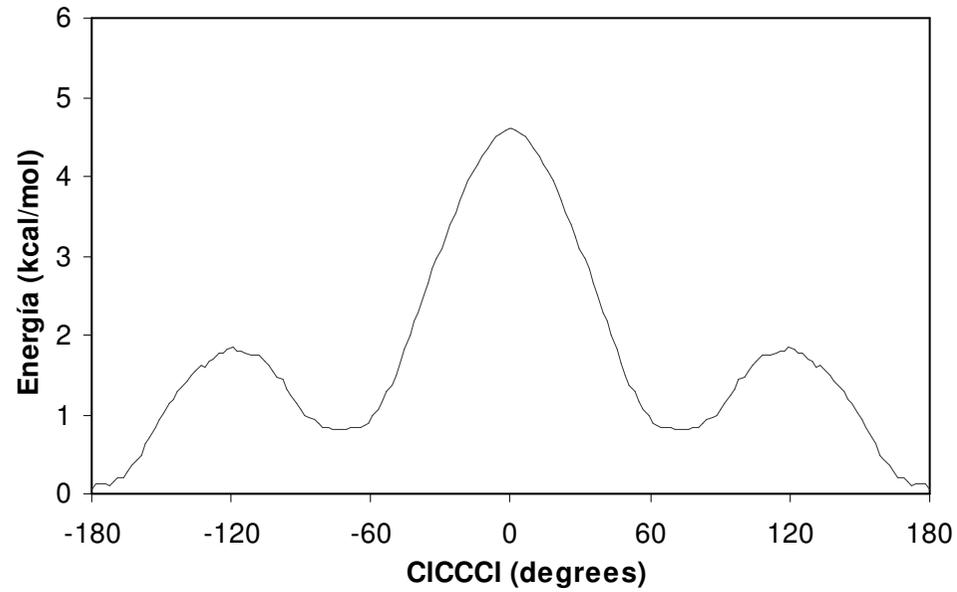
Sustituyendo los valores proporcionados por el ajuste encontramos:

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

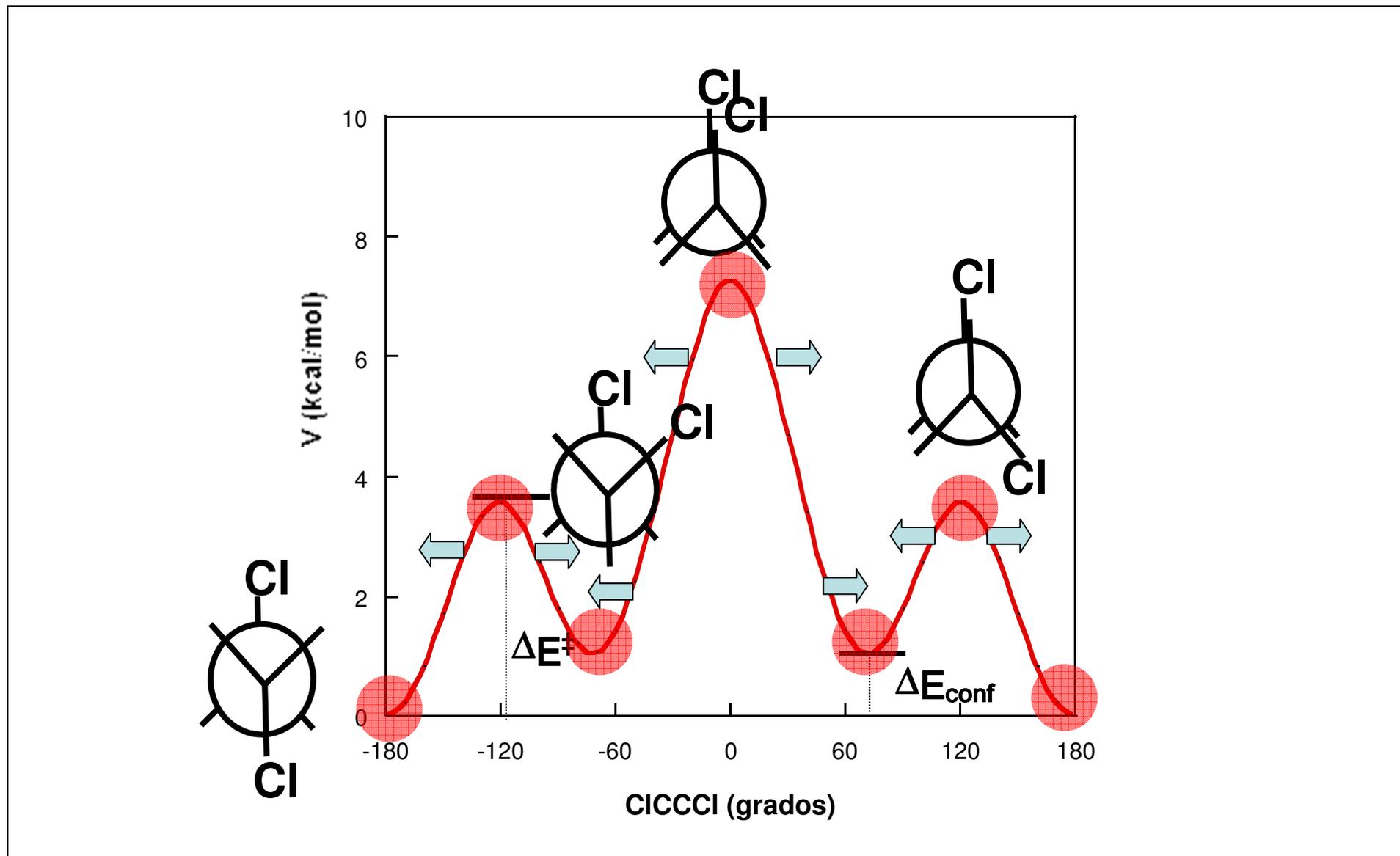
$$\Delta S_P^{0\ddagger} = R \cdot \ln \frac{A \cdot h}{k \cdot T \cdot e} = 2.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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.

CM5.- La siguiente figura presenta la superficie de energía potencial para la rotación alrededor del enlace C-C en el 1,2-dicloroetano. Identifica la geometría y energía de todos los puntos estacionarios y clasifícalos como mínimos, mínimo absoluto y estados de transición.



Los puntos estacionarios aparecen marcados como puntos en rojo y representados en sus proyecciones de Newman. Los máximos en una dirección corresponden a ET y los mínimos a estructuras estables (los conformeros *trans* y *gauche*)



Mínimos:

- $\text{ClCCCl} = 180^\circ$ (confórmero trans, mínimo absoluto)
- $\text{ClCCCl} \cong \pm 60^\circ$ (confórmero gauche, mínimo local)

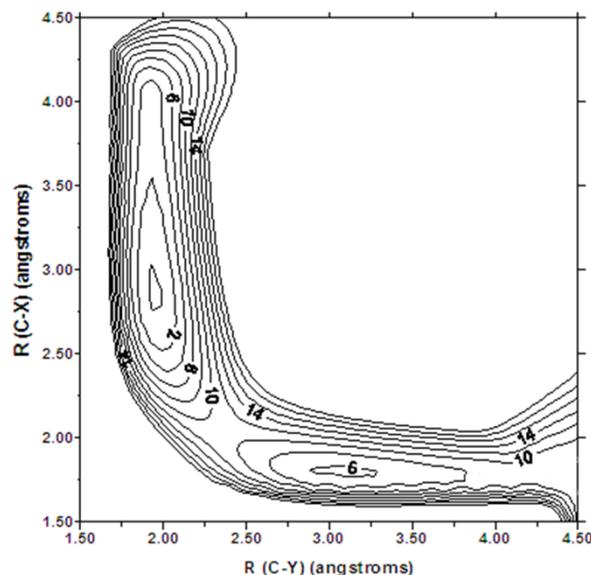
La diferencia de energía entre ambos confórmeros estará relacionada con la constante de equilibrio entre ellos y por lo tanto con las poblaciones relativas de cada uno que aparecerían en una muestra de dicloroetano en equilibrio.

Estados de Transición

- $\text{ClCCCl} = \pm 120^\circ$ (estado de transición para la conversión trans – gauche)
- $\text{ClCCCl} = 0^\circ$ (estado de transición para la conversión gauche – gauche)

- La diferencia de energía entre el estado de transición y el mínimo está relacionada con la constante de velocidad y por lo tanto marca la cinética de la transformación química considerada.

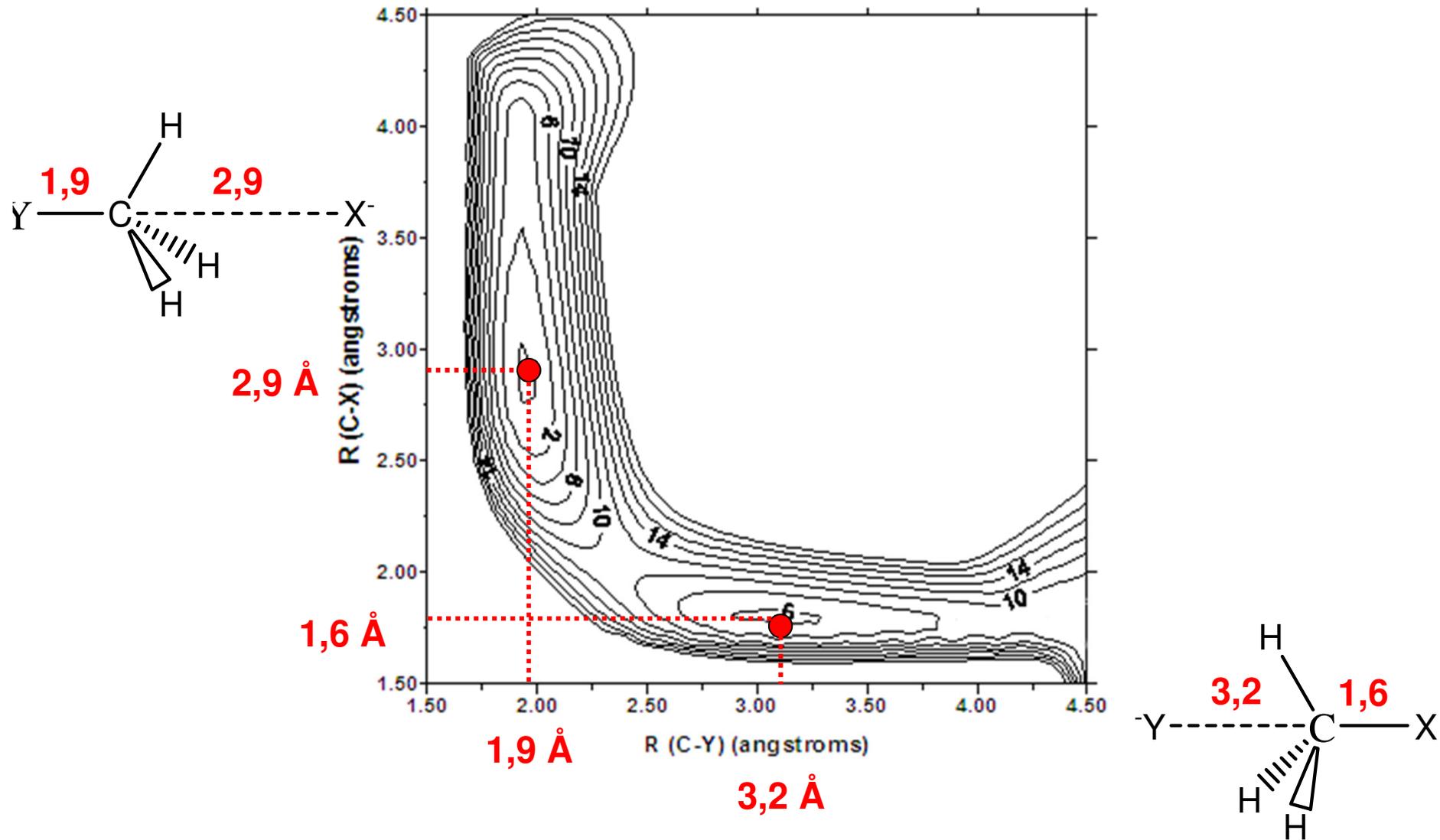
CM6.- La siguiente superficie de energía potencial corresponde a la reacción colineal en fase gas: $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$. Las líneas de isopotencial aparecen espaciadas cada 2 kcal/mol.



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

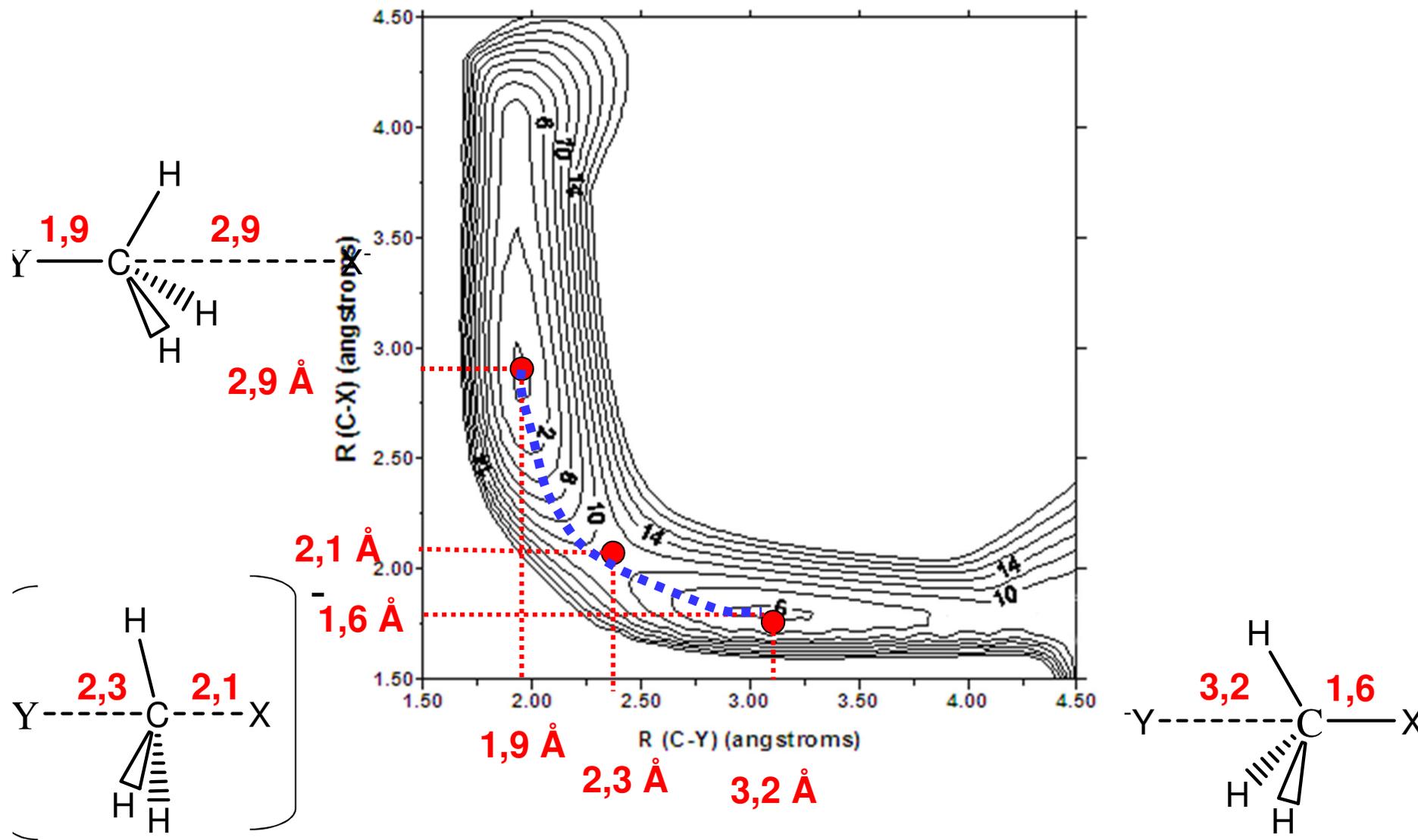
En un mapa bidimensional los mínimos aparecen en el centro de líneas de isopotencial concéntricas en las que la energía disminuya al ir hacia el centro. Para 'leer' una Superficie de Energía Potencial (SEP) conviene buscar primero los mínimos que correspondan a las estructuras de reactivos y productos. 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.

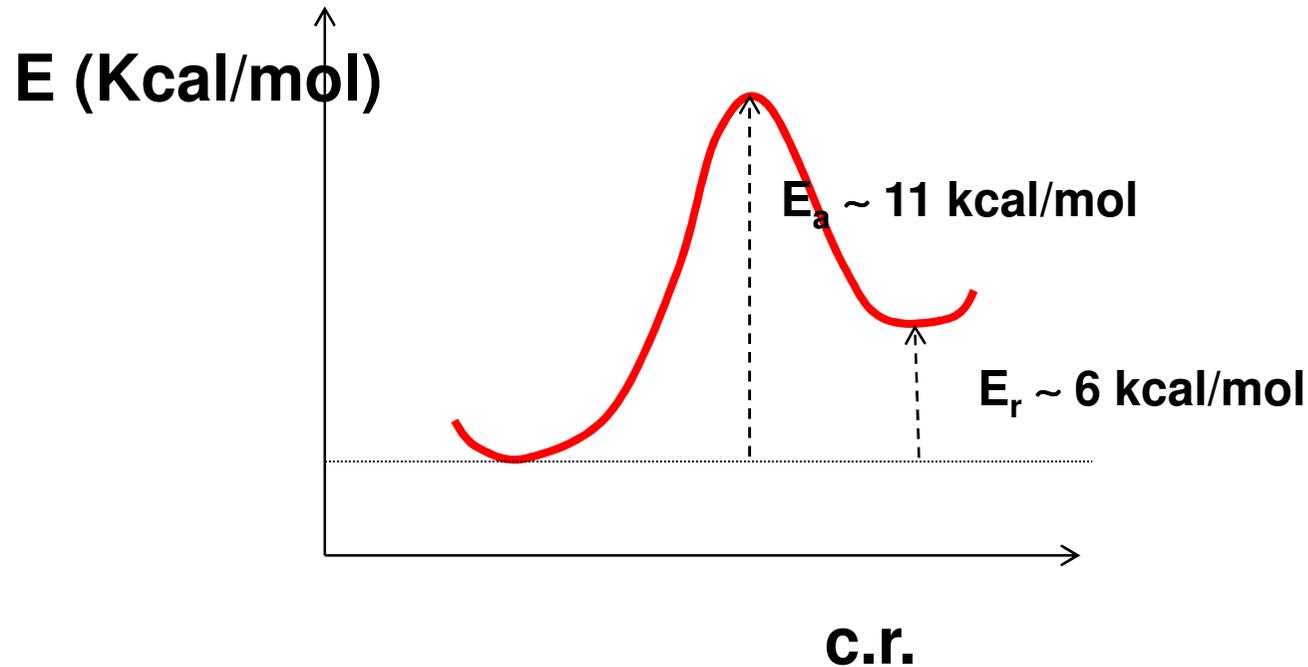


A continuación buscamos el ET que une los dos valles de reactivos y productos. El ET debe ser máximo en una dirección (la que va de una valle al otro) y mínimo en la otra.

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 isotérmica que corta) y trazando la siguiente representación unidimensional.

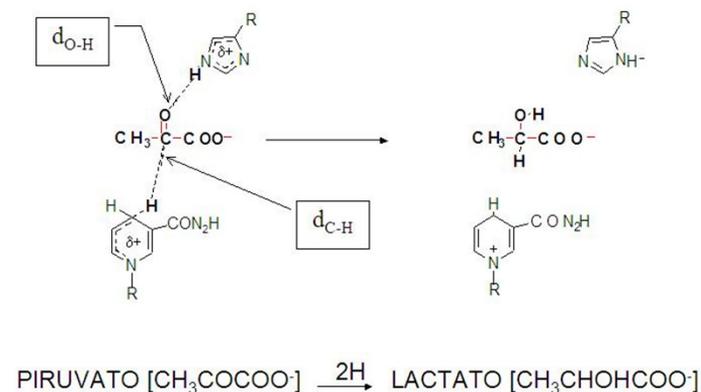
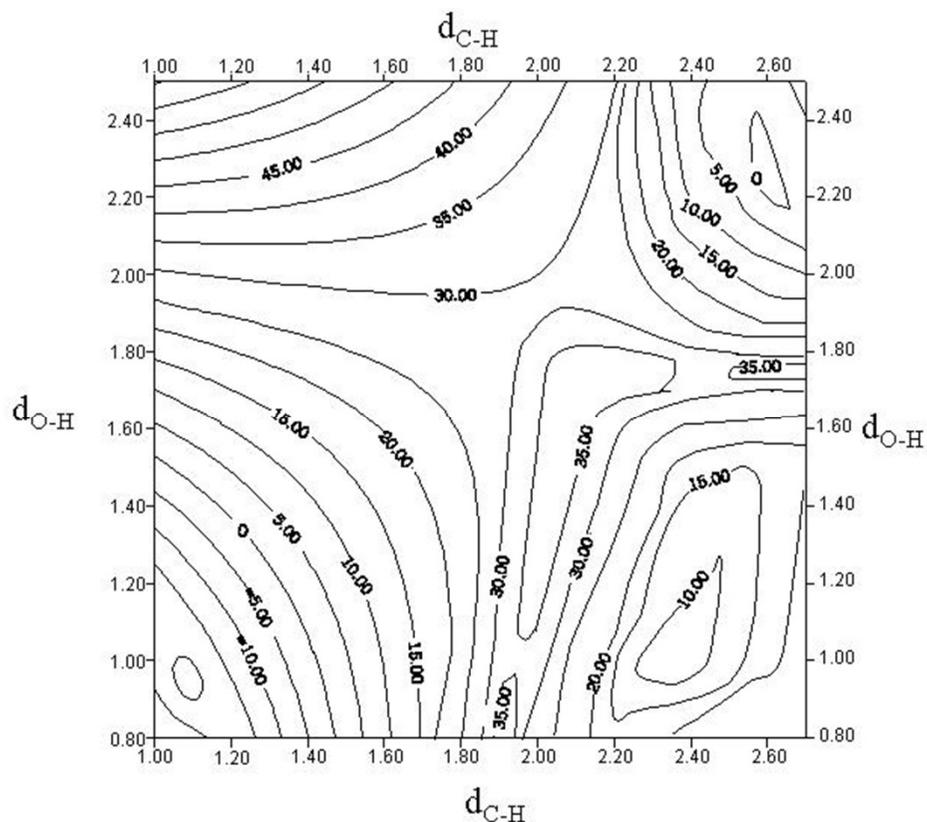


La diferencia de energía potencial entre productos y reactivos está relacionada con la energía de reacción (realmente habría que incluir otras contribuciones como energía del punto cero y contribuciones térmicas de traslación, rotación y vibración)

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.

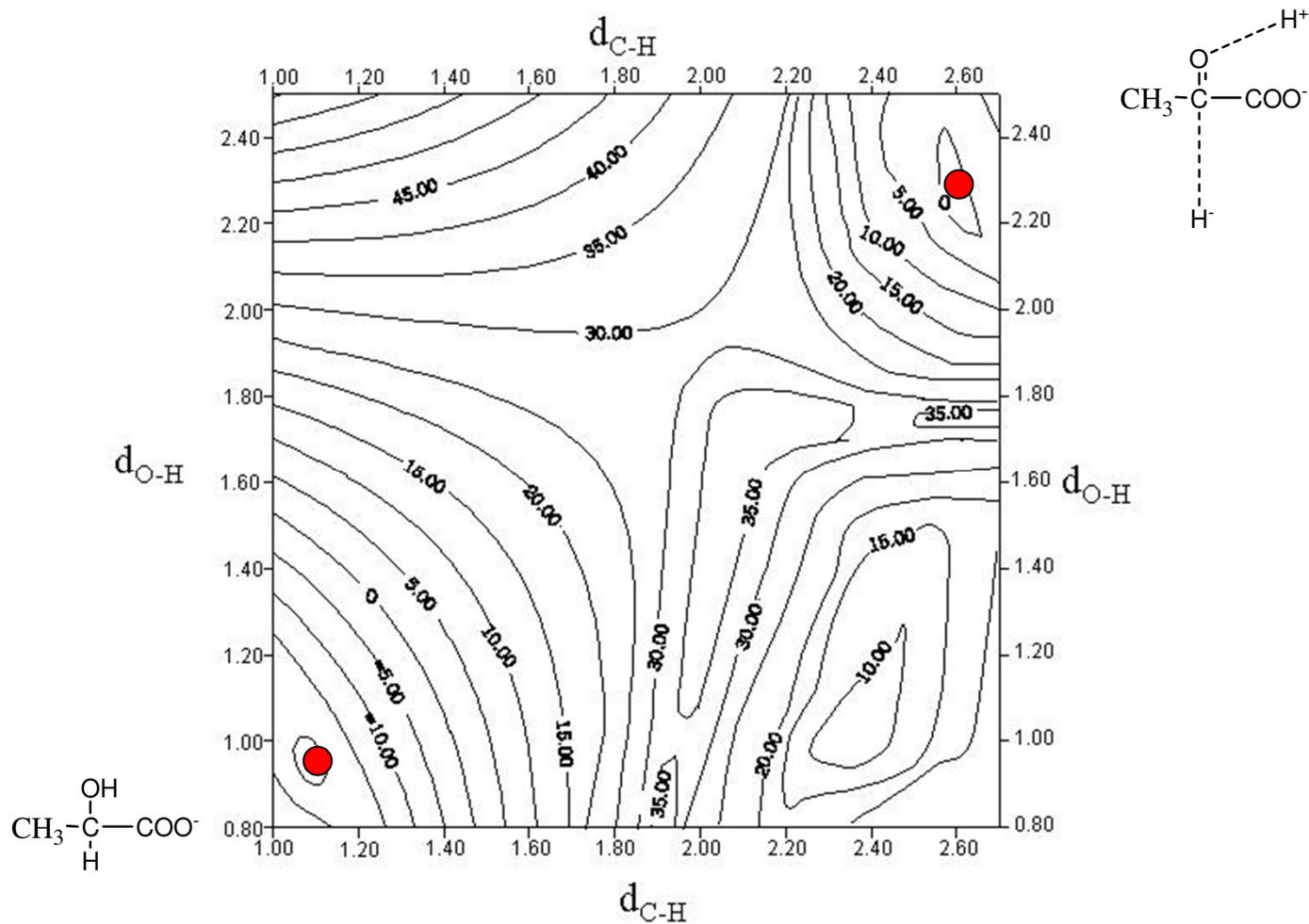
CM7.- La reducción enzimática de piruvato a lactato tiene lugar por la transferencia de dos átomos de hidrógeno (un protón y un hidruro) tal y como aparece representado en el siguiente esquema:

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 isotencial se representan espaciadas cada 5 kcal/mol.

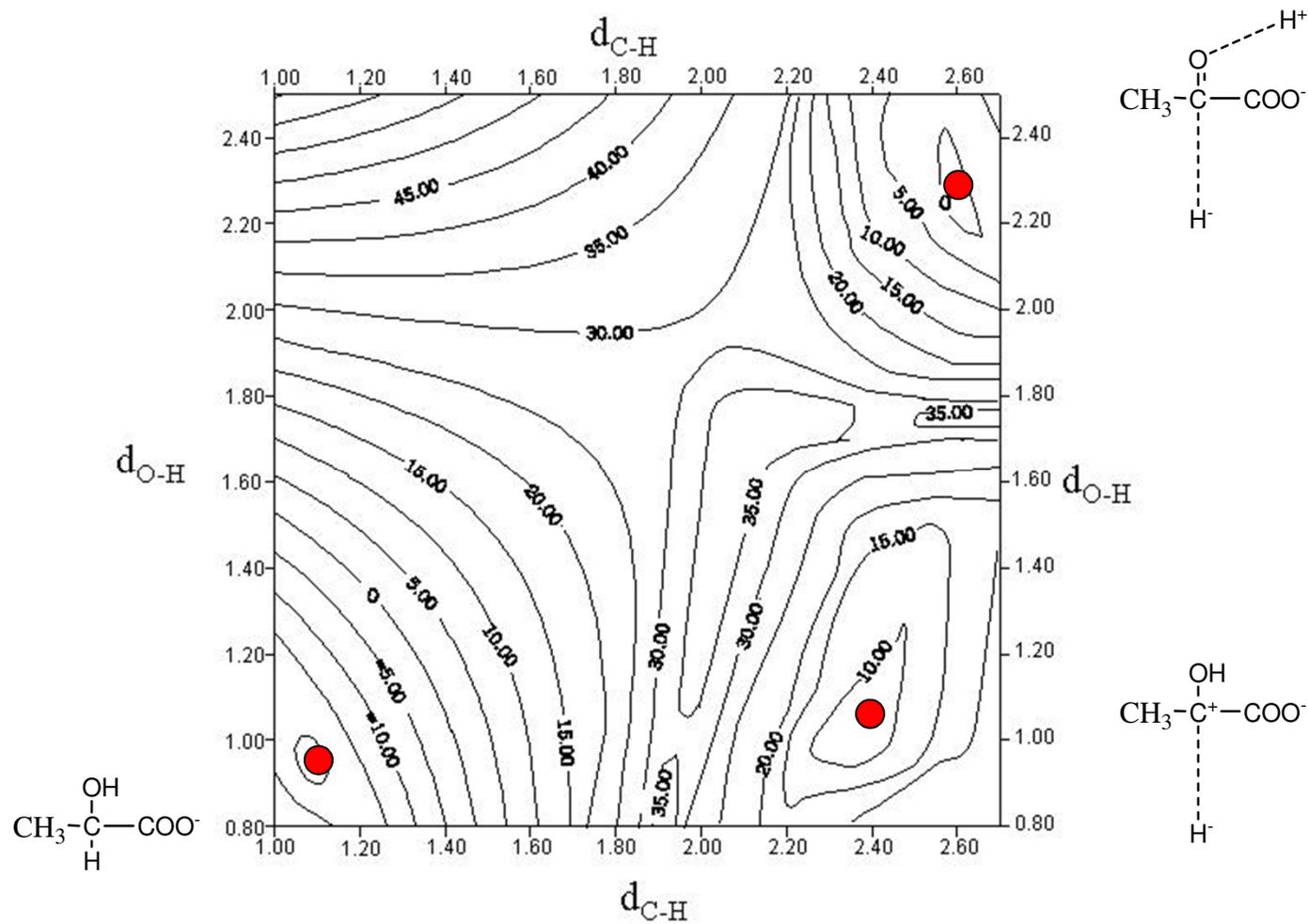


- Representa claramente sobre la superficie los caminos de reacción correspondientes a los dos posibles mecanismos. Identifica los diferentes puntos estacionarios indicando si son reactivos, productos, intermedios o estructuras de transición y dando el valor de las distancias C-H y O-H correspondiente 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?.
- La determinación experimental del efecto cinético isotópico, como cociente entre la constante de velocidad original y la obtenida cuando los hidrógenos transferidos se substituyen por deuterio, condujo a un valor mucho mayor del predicho mediante la Teoría del Estado de Transición. Explica el posible origen de esta discrepancia.

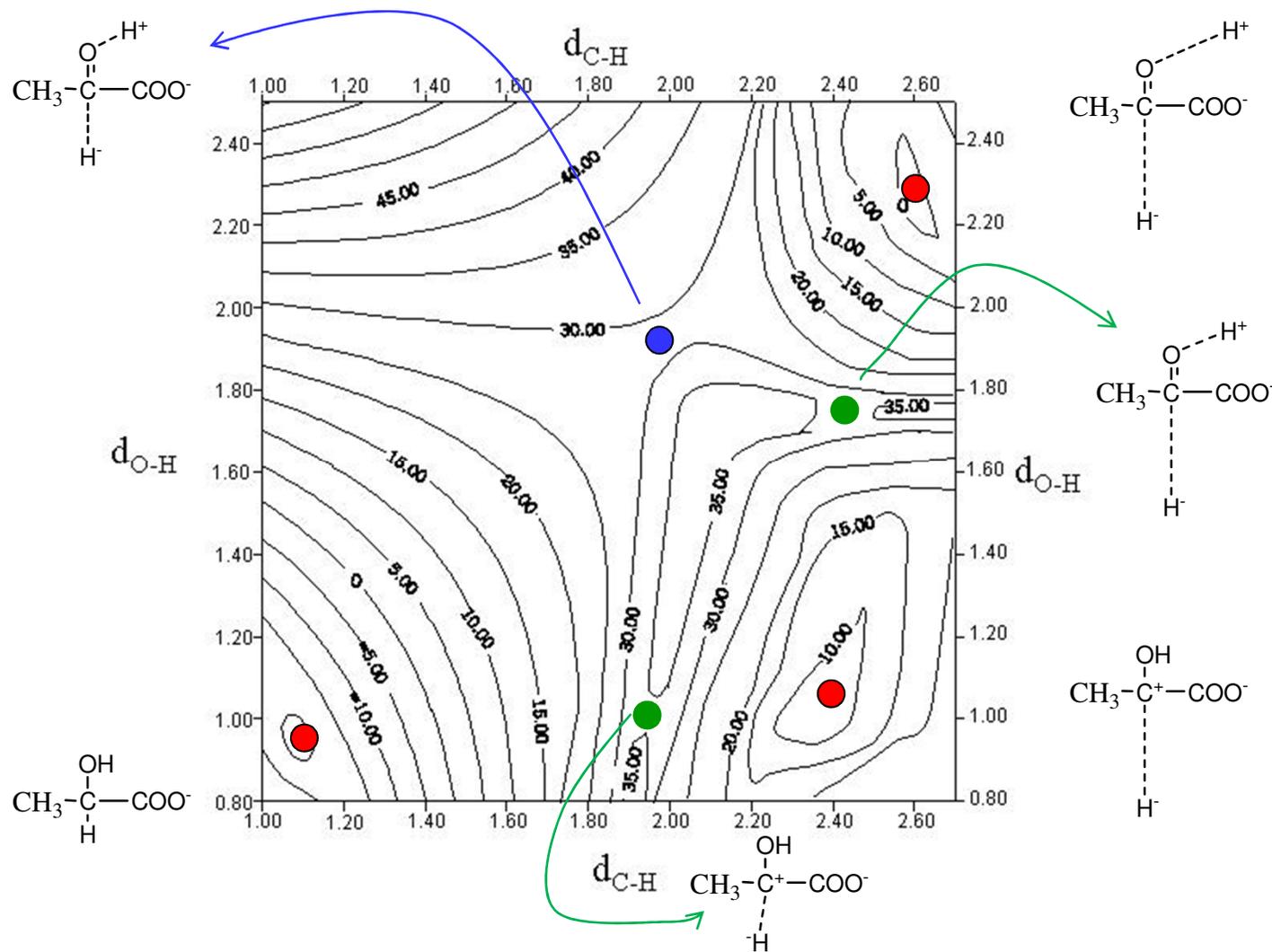
Comenzando localizando los mínimos correspondientes a reactivos y productos



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

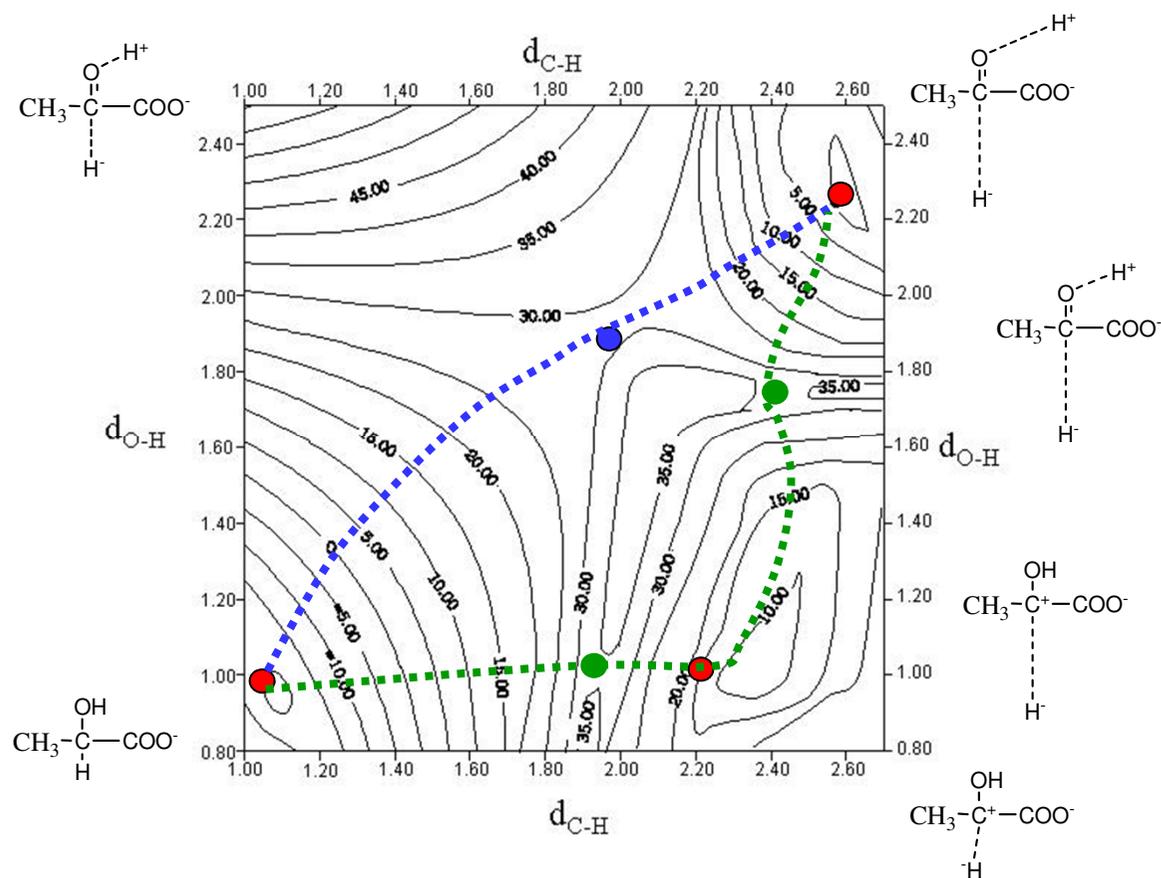


A continuación buscamos el/los ET que unen los diferentes valles (reactivos, productos e intermedios). En este caso aparecen tres ET (señalados en azul y verde)

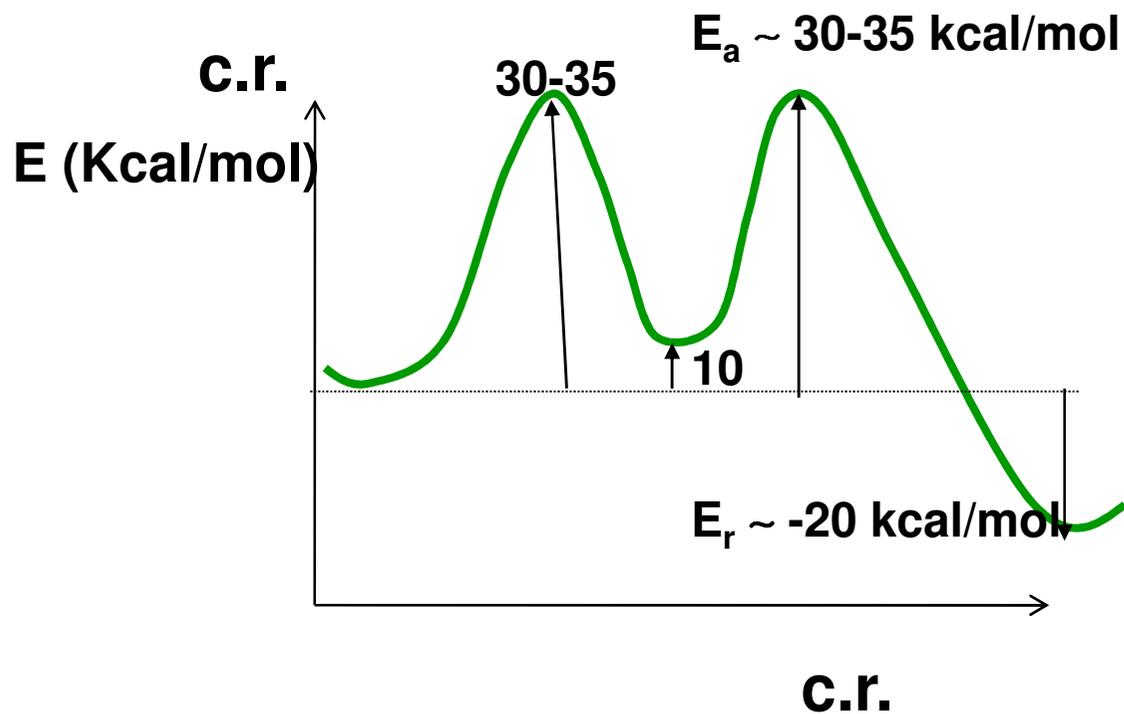
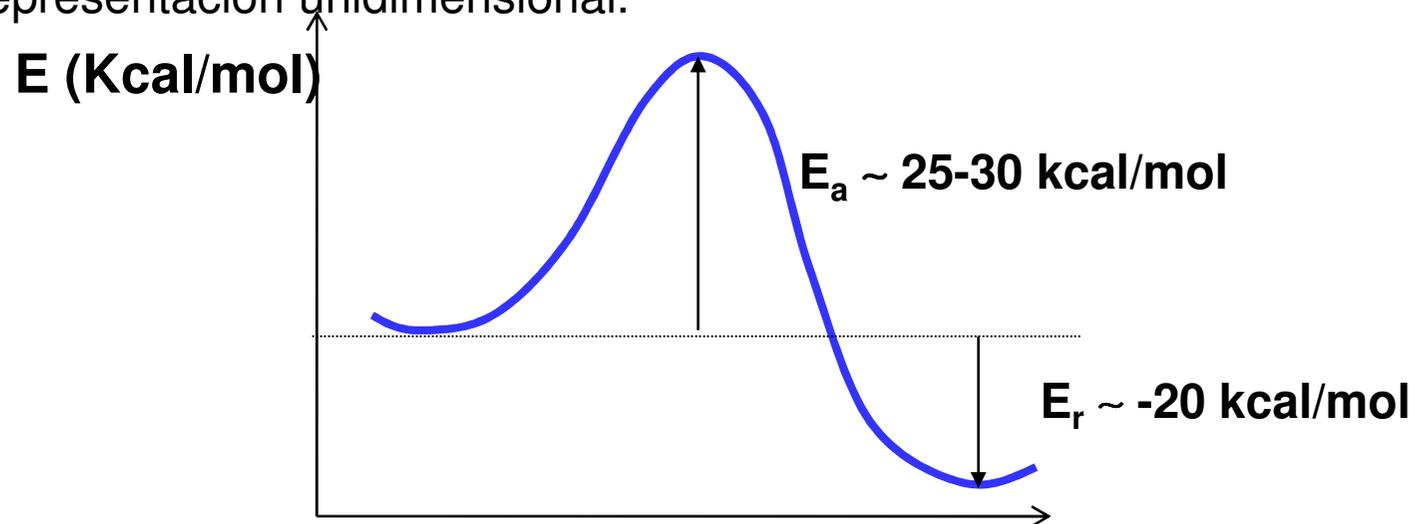


Una vez localizado los ETs podemos trazar los caminos de mínima energía (en azul y verde) que van desde los ET a los valles de reactivos y productos.

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 isotérmica 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)

CM8.- 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)
 $\downarrow \qquad \qquad \downarrow$

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

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

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

$$k_r = \frac{kT}{h} \frac{\bar{q}^\ddagger / N_A V}{\frac{q_B}{N_A V} \frac{q_C}{N_A V}} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}\right)$$

En nuestro caso $B = D$; $C = H-H$

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

$q_D = q_{D,tras} q_{D,ele}$ (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:

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

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

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

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):

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

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

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

$$\bar{q}_{DHH,vib} = \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \exp(-hc\bar{\nu}_i / kT)} = 1.140$$

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 *aumente* 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.

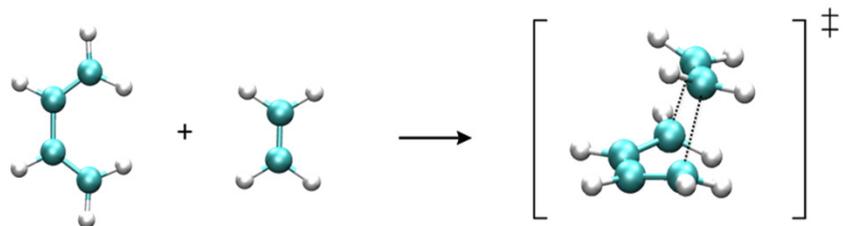
Bibliografía:

*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-

CM9. 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:

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

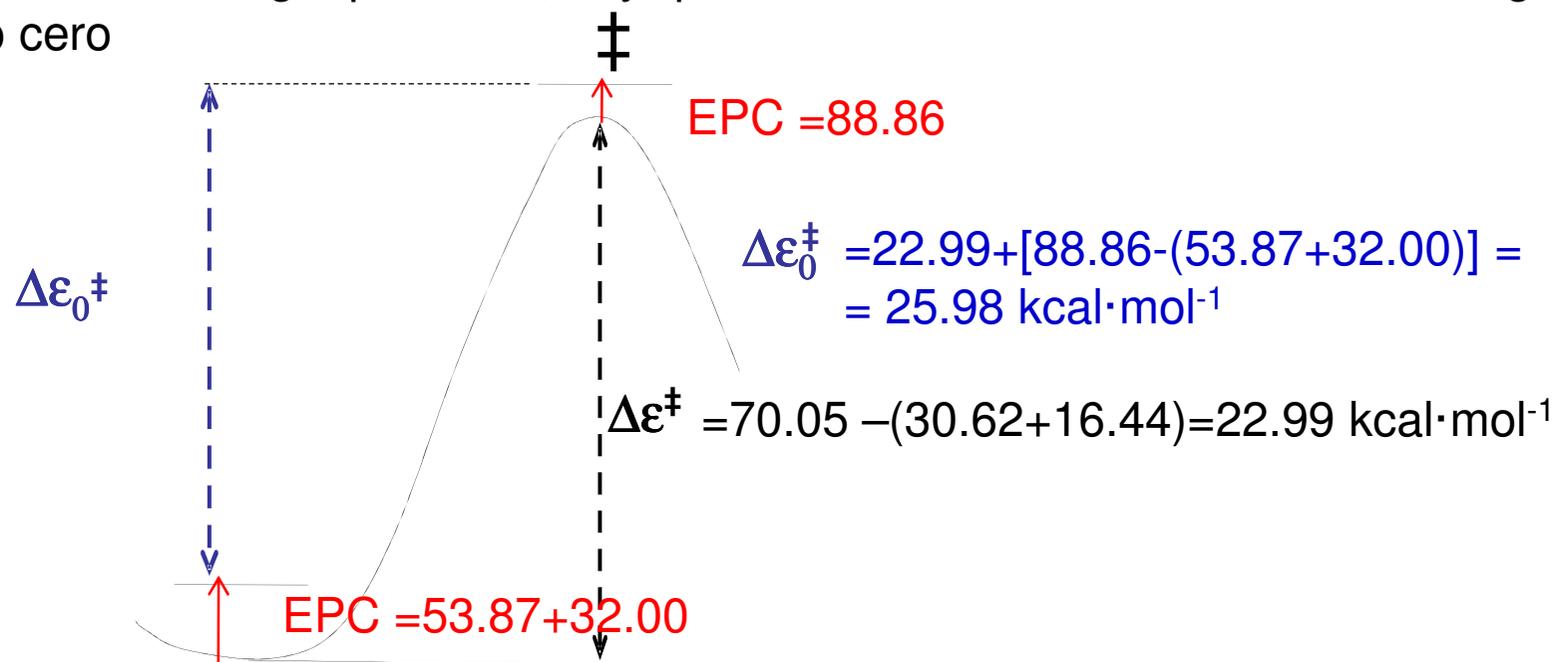
	Cis-butadieno	Eteno	E.T.
M_r (g/mol)	54	28	82
$q_{rot}(350)$	$4.65 \cdot 10^4$	$3.34 \cdot 10^3$	$1.71 \cdot 10^6$
$q_{vib}(350)$	10.54	1.11	13.92*
Energía Potencial (kcal·mol ⁻¹)	30.62	16.44	70.05
Energía Punto Cero (kcal·mol ⁻¹)	53.87	32.00	88.86*

*Excluida la coordenada de reacción

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\bar{q}_{\text{vib}}^\ddagger = 13.92$$

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

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

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

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

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

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