

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 ($6.42 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Sol: $2.77 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

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

$10^5 k_r (\text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ 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.

Sol: $E_a = 48.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 84.7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -193.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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 $E_a = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Sol. $\Delta G^\ddagger = 285.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = -184.0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 169.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

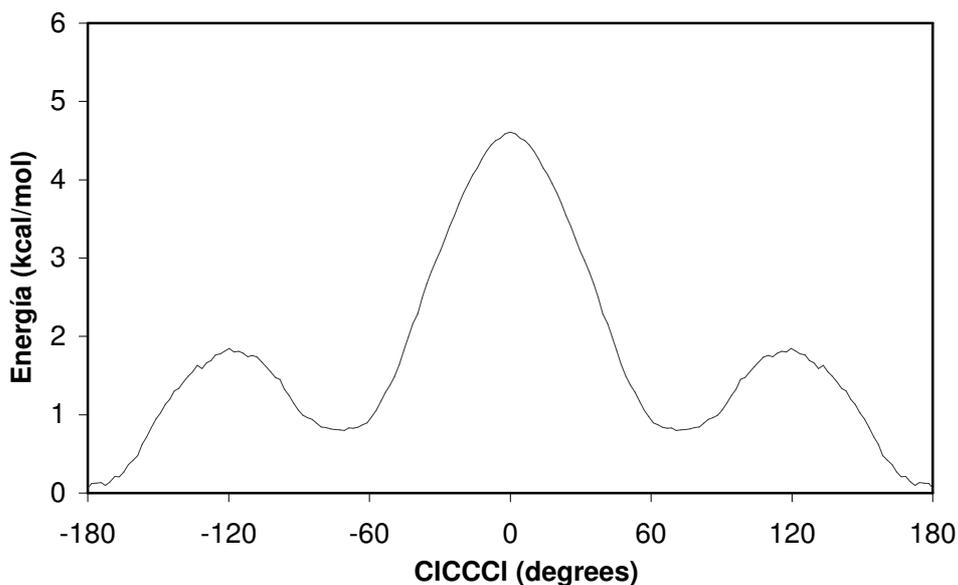
CM4.- A partir de los valores de la constante de velocidad para la descomposición térmica monomolecular en fase gas del exodicyclopentadieno calcular los parámetros de Arrhenius así como la entalpía y entropía de activación a 543.6 K.

T (K) 473.7 494.8 516.2 536.5 600.3 628.1

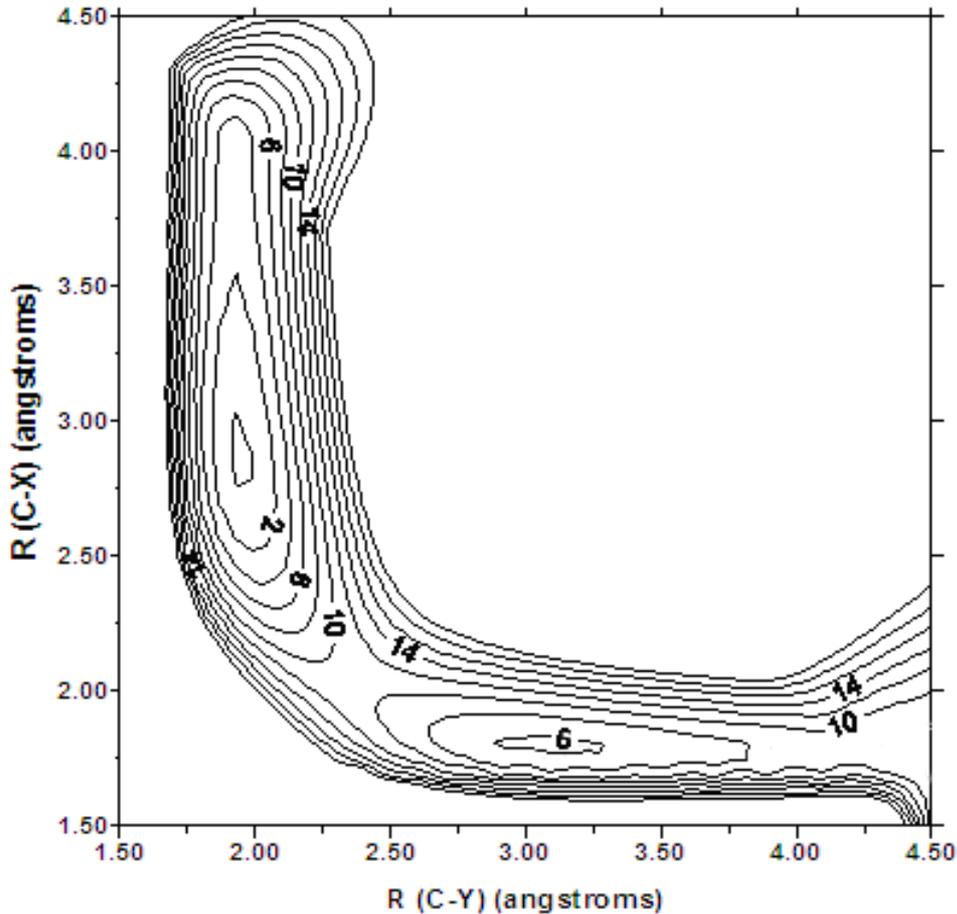
$k_r \cdot 10^4 (\text{ s}^{-1})$ 0.947 4.50 27.2 116.0 5640 17430

Sol.: $A = 4.28 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$; $E_a = 160.2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 2.73 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 155.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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.

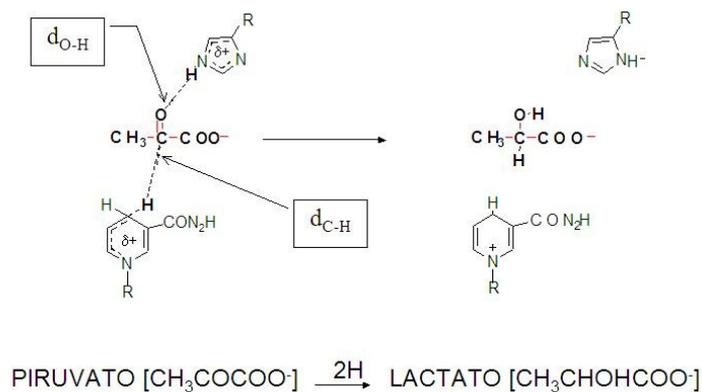


CM6.- La siguiente superficie de energía potencial corresponde a la reacción colineal en fase gas: $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$. Las líneas de isopotencial aparecen espaciadas cada 2 kcal/mol.

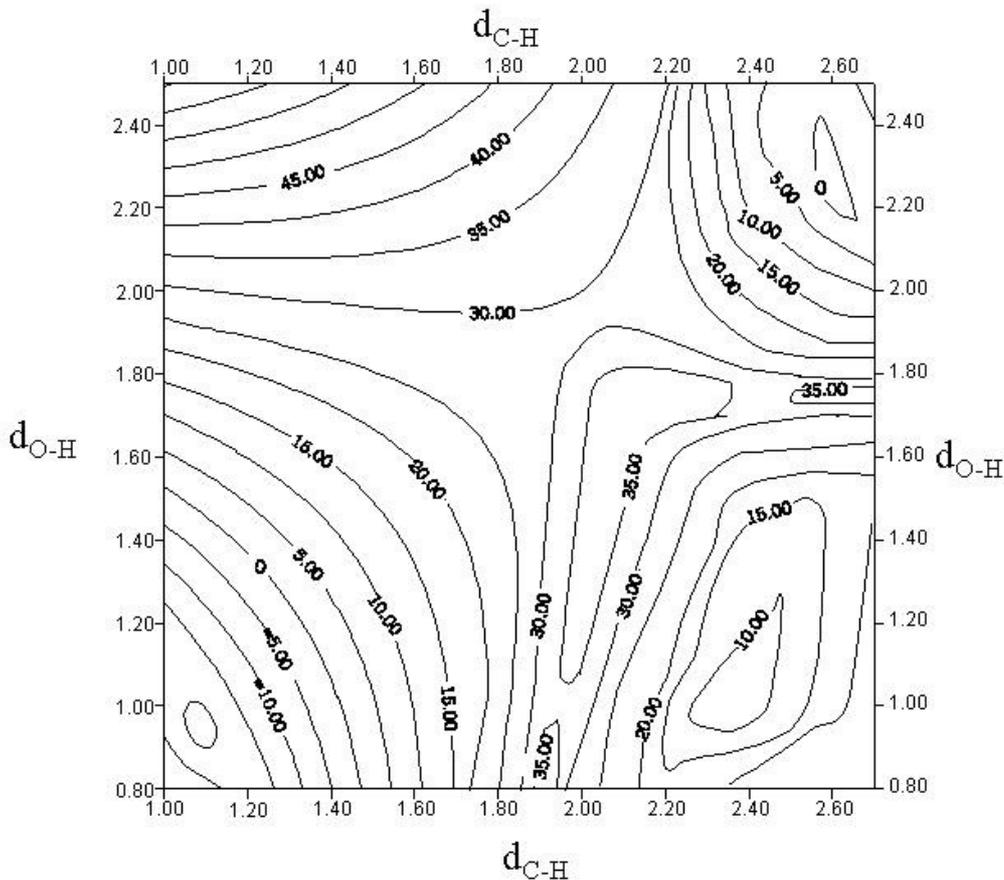


- Dar la geometría aproximada (distancias C-X y C-Y) de los reactivos, productos y del punto de silla.
- Hacer una representación aproximada de la variación de la energía potencial a lo largo del camino de reacción. Dar un valor aproximado de la energía de activación y de la energía de reacción.

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 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?.
- 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.

CM8.- Calcular, mediante el uso de la TET, la constante de velocidad para la reacción: $D + H_2 \rightarrow DH + H$ a $T = 450$ 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 $d_{HH} = 0.741 \text{ \AA}$
- Vibraciones: 1 $\nu = 4400 \text{ cm}^{-1}$
- $M_r = 2.0156 \text{ g mol}^{-1}$; $I = 4.5945 \cdot 10^{-41} \text{ g cm}^2$

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

b) Estructura de Transición

• D---H---H

Vibraciones: 4

$$d_{DH} = d_{HH} = 0.930 \text{ \AA}$$

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---H---H Flexión $\nu = 870 \text{ cm}^{-1}$ (degenerada)
↓ ↓

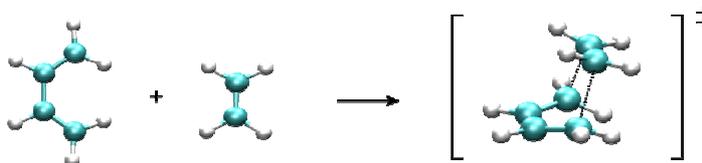
$$M_r = 4.0297 \text{ g mol}^{-1}; I = 3.9788 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

c) Diferencia de energía entre estados fundamentales de reactivos y Estado de Transición

$$\Delta \epsilon_0^\ddagger = 8.33 \text{ Kcal mol}^{-1} = 5.79 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Sol.: $5.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

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:

	Cis-butadieno	Eteno	E.T.
M_r (g/mol)	54	28	82
$q_{\text{rot}}(350)$	$4.65 \cdot 10^4$	$3.34 \cdot 10^3$	$1.71 \cdot 10^6$
$q_{\text{vib}}(350)$	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

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

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

Sol.: $3.54 \cdot 10^{-11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $\Delta G^\ddagger = 166.0 \text{ kJ mol}^{-1}$