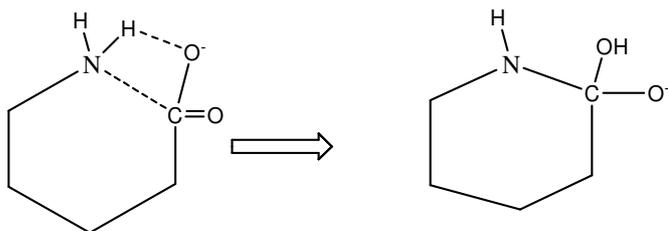


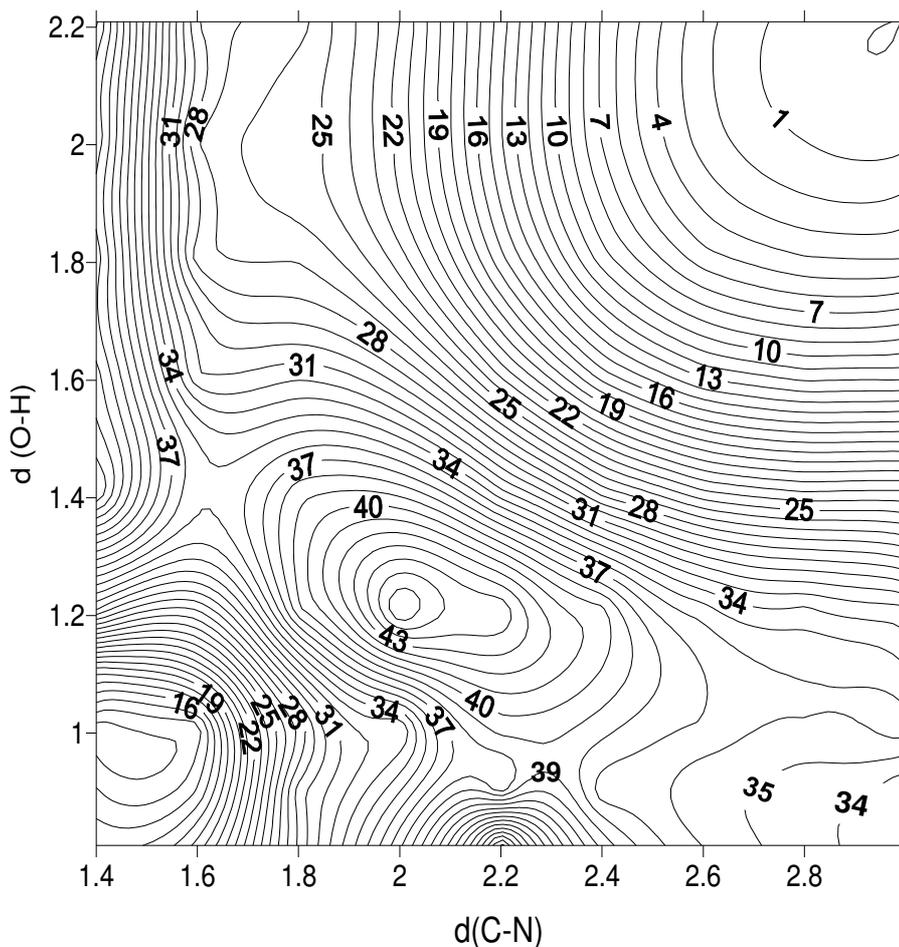
1.- Considere la aplicación de la teoría del estado de transición a la reacción entre dos átomos sin estructura interna, caracterizados por tener masas m_1 y m_2 y diámetros d_1 y d_2 que reaccionan formando un enlace entre ellos.

- Obtenga una expresión para la función de partición de los reactivos (considerando únicamente la contribución traslacional)
- Obtenga una expresión para 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 (tensión del enlace formado entre los átomos 1 y 2). Para el cálculo del momento de inercia ($I = \mu r^2$), necesario para estimar la función de partición rotacional, considere que en la estructura de transición las moléculas de reactivos están en contacto y por tanto la distancia es $r = d_{12}$. La masa reducida es $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$
- Obtenga una expresión para la constante de velocidad utilizando la TET, a partir de las funciones de partición calculadas en los apartados a y b. Simplifíquela, dejándola en función de constantes, la temperatura, diámetro de colisión, masas m_i y diferencia de energía entre los estados fundamentales de ET y reactivos. Compare la expresión obtenida con la proporcionada por la Teoría de Colisiones ¿Qué conclusiones puede extraer?

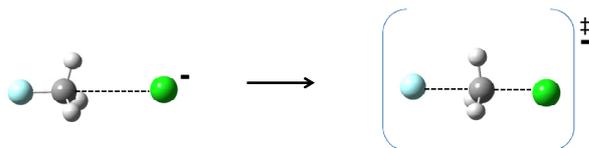
2. Se ha estudiado la siguiente reacción trazando para ello la superficie de energía potencial en función de las dos distancias que parecen punteadas en el dibujo. La superficie de energía potencial se representa mediante curvas isopotenciales trazadas cada 1 kcal/mol.



- 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.
- 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.



3. 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

- 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.
- Cuando la reacción se realiza con ^{37}Cl en lugar de con ^{35}Cl se observa que la energía libre de activación a 298 K disminuye en 5.3 J/mol. Calcula el efecto cinético isotópico asociado a esta sustitución a la temperatura indicada y explica el valor obtenido.

Soluciones:

$$1. \text{ a) } q_1 = \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{Vb) } q^\ddagger = \left(\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot \frac{8\pi^2 kT \left[\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d_{12}^2 \right]}{h^2}$$

$$3. \text{ a) } 1.017 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \quad \text{b) } \Delta G^\ddagger = 26.98 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H^\ddagger = 25.32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S^\ddagger = -5.57 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, E_a = 25.91 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}, A = 1.023 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad \text{c) } 0.9979$$