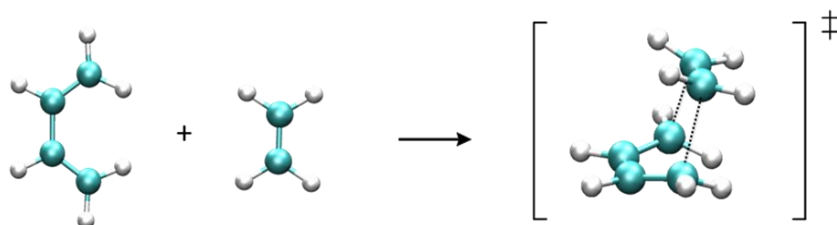


Cinética Molecular (temas 12, 13 & 14)

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
$q_{rot}(350)$	$4.65 \cdot 10^4$	$3.34 \cdot 10^3$	$1.71 \cdot 10^6$
$q_{vib}(350)$	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

Considerando que la mezcla reactiva puede tratarse como un gas ideal y que no existen estados electrónicos de baja energía, calcular:

- 1.1. La constante de velocidad de la reacción (en $M^{-1} \cdot s^{-1}$) a 350 K utilizando la teoría del estado de transición (TET).
- 1.2. Calcula la energía libre de activación estándar a dicha temperatura.
- 1.3. Utilizando como referencia la constante de velocidad obtenida con la TET estima el factor estérico que permitiría obtener el mismo resultado utilizando la teoría de colisiones. Emplea como energía umbral la diferencia de energía entre estados fundamentales de la estructura de transición y reactivos. Los diámetros del eteno y del cis-butadieno son 3.7 y 4.4 Å respectivamente.
- 1.4. Estima el factor preexponencial de Arrhenius utilizando la teoría de colisiones.

Soluciones:

1.1. $3.54 \cdot 10^{-11} M^{-1} \cdot s^{-1}$; 1.2. $156.2 kJ \cdot mol^{-1}$; 1.3. $3 \cdot 10^{-6}$; $973.4 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

**Función de partición de partículas no interactuantes (tema 3)
(aportado por el profesor Juan Luis Pascual-Ahuir)**

Se tiene un sistema formado por 2 partículas iguales, con 10^6 niveles energéticos no degenerados.

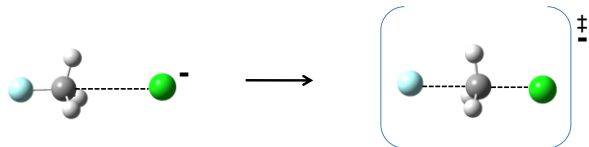
- 1.1 Calcular el número exacto de microestados (M) en los tres casos siguientes: partículas distinguibles, fermiones indistinguibles, bosones indistinguibles.
- 1.2 Repetir el cálculo, para los dos últimos casos haciendo uso de la expresión aproximada $M=n^N/N!$.
- 1.3 ¿Cuánto valdrá q a $T=0$ y $T=\infty$?
- 1.4 ¿Cuánto valdrá Q a $T=0$ y $T=\infty$?

Soluciones:

- 1.1. 10^{12} ; $0.4999995 \cdot 10^{12}$; $0.5000005 \cdot 10^{12}$;
1.2. $0.5 \cdot 10^{12}$; 1.3. $q(0)=1$; $q(\infty)=10^6$; 1.4 $Q(0)=1$; $Q(\infty)=M$

Cinética Molecular (temas 12, 13 & 14)

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

- 1.1. 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
- 1.2. Calcula la entalpía, entropía y energía libre de activación, así como el factor preexponencial y la energía de activación a 298 K.
- 1.3. 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:

1.1. $1.02 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$; 1.2. $25.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-5.6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $27.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1.3 0.998 Es inverso porque el enlace C-Cl es más fuerte en el ET que en reactivos.