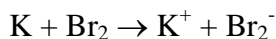


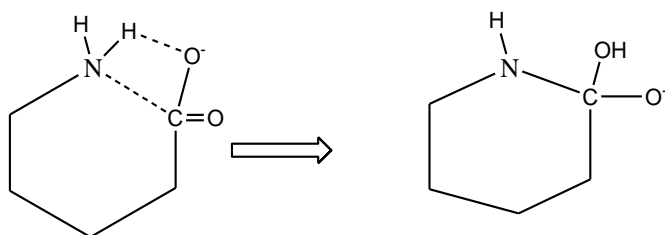
1.- En algunos casos es posible estimar el factor estérico. Así, en el caso de la reacción  $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$  se puede obtener como el cociente entre la sección de colisión ( $\pi d^2$ , siendo  $d=4.0 \text{ \AA}$ ) con la sección dada por la distancia ( $R^*$ ) a la cual se pondría en marcha el ‘mecanismo de arpón’:



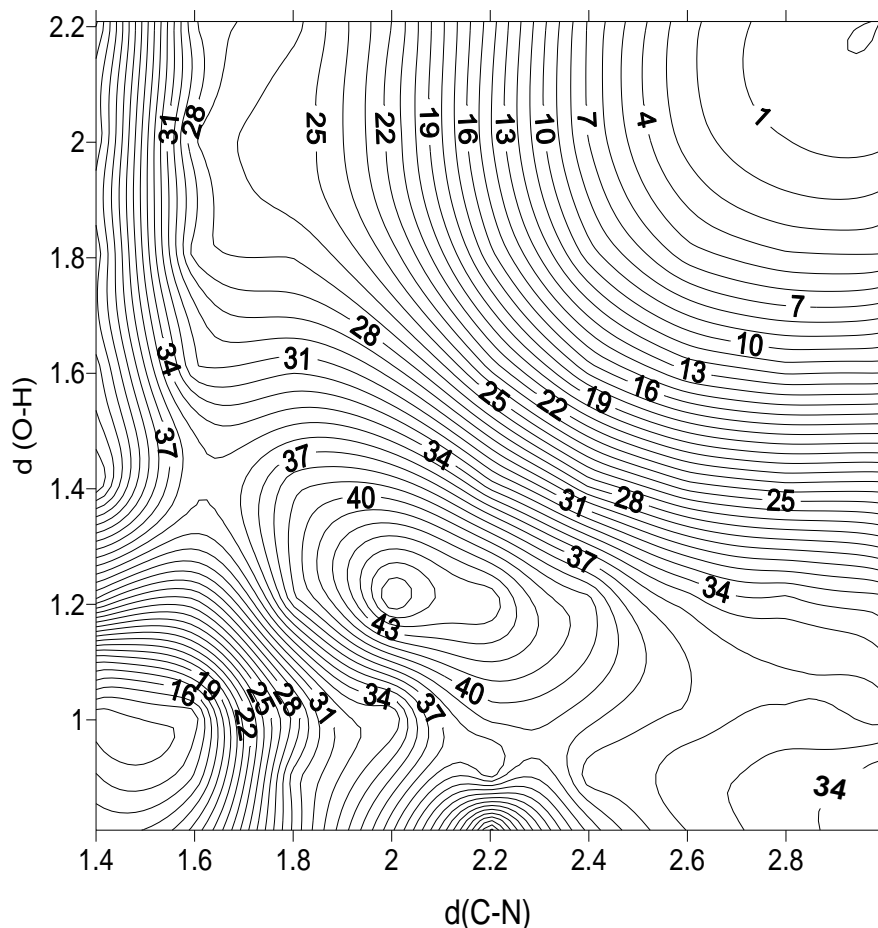
Una vez iniciado este mecanismo las trayectorias de los iones serían atractivas y colisionarían, incluso si inicialmente no se cruzaban, pudiendo dar lugar a productos. Para calcular la distancia  $R^*$  y la sección eficaz correspondiente ( $\pi R^{*2}$ ) tenga en cuenta que la energía necesaria para arrancar un electrón del átomo de potasio (energía de ionización) debe venir compensada por la afinidad electrónica de la molécula de bromo (250 kJ/mol) y la energía de atracción electrostática entre los iones resultantes (función de  $R^*$ ).

- Busque en la bibliografía la energía de ionización del potasio
- Plantee el balance energético del mecanismo arpón cuando la transferencia electrónica tienen lugar a una distancia  $R$  y calcule la distancia  $R^*$  para la cual el coste energético asociado a disparar este arpón es nulo.
- Distancias menores de  $R^*$  darán lugar a transferencia electrónica y por tanto a colisión. Calcule el factor estérico como el cociente entre los factores preexponenciales obtenidos a 300K estimando la sección eficaz con  $R^*$  o con el diámetro de colisión y compárelo con el valor experimental (4.8).

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 molécula de hidrógeno ( $H_2$ ) reacciona con un átomo de cloro (Cl) para dar  $ClH + H$  a  $T=500$  K pasando a través de un estado de transición lineal. Para este sistema:

a) Calcular la función de partición molecular electrónica de reactivos y estado de transición a 500 K. Téngase en cuenta que el átomo de cloro neutro posee un estado electrónico fundamental  $^2P_{3/2}$  y un estado excitado de baja energía  $^2P_{1/2}$  a  $881\text{ cm}^{-1}$  y que el estado de transición posee un electrón desapareado.

b) Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de  $4.9\text{ kcal/mol}$

Nota: describa la rotación usando la aproximación de alta temperatura.

Datos:

	Cl	$H_2$	E.T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35.5	2.0	37.5
B ( $s^{-1}$ )	---	$1.823 \cdot 10^{12}$	$1.888 \cdot 10^{11}$
$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	---	4400	1360; 540; 540*

\*excluida la coordenada de reacción

Soluciones: 1. b)  $R^* = 8.23 \text{ \AA}$  c) 4.23  
 3. a)  $q_{\text{ele}}(\text{Cl}) = 4.16$ ,  $q_{\text{ele}}(\text{H}_2) = 1$ ,  $q_{\text{ele}}(\text{ET}) = 2$   
 b)  $1.25 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$