

QUIMICA FISICA AVANZADA

TUTORIA Nº 7

1.- 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 cm^{-1} y que el estado de transición posee un electrón desapareado.

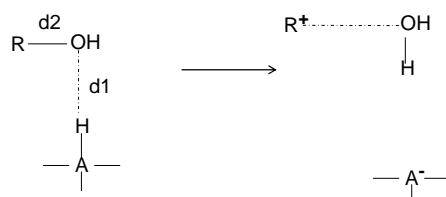
b) Calcular la constante de velocidad para dicha reacción sabiendo que la diferencia de energía entre los niveles fundamentales del estado de transición y los reactivos es de 4.9 kcal/mol

Datos:

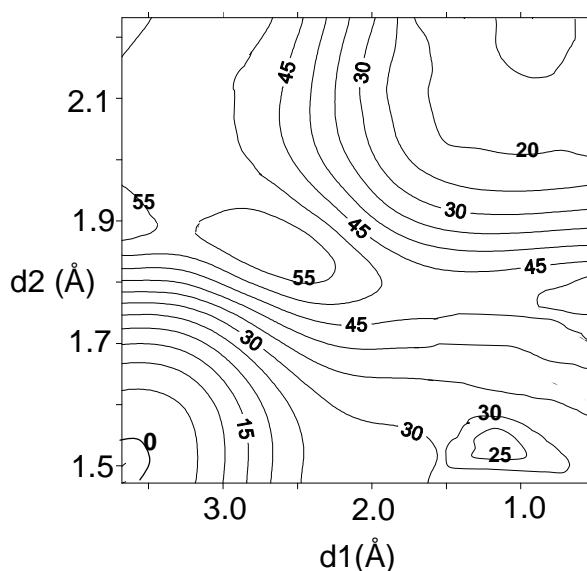
	Cl	H_2	E.T. (Cl—H—H)
M (g/mol)	35.5	2.0	37.5
B (s^{-1})	---	$1.823 \cdot 10^{12}$	$1.888 \cdot 10^{11}$
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	---	4400	1360; 540; 540*

*excluida la coordenada de reacción

2.- La deshidratación de algunos alcoholes sobre interfases que contienen grupos ácido (A-H). tiene lugar por transferencia de un protón desde el grupo ácido al oxígeno del alcohol y la rotura del enlace entre el oxígeno del grupo alcohol y carbono al que está unido.



La siguiente figura muestra la superficie de energía potencial para este proceso en función de la distancia entre el protón y el oxígeno ($d1$) y la distancia oxígeno-carbono ($d2$). Tenga en cuenta que las líneas isoenergéticas aparecen espaciadas cada 5 kcal/mol .



a) Indique la geometría ($d1$ y $d2$) y la energía de las estructuras estacionarias (reactivos, productos, intermedios y estructuras de transición) que aparecen sobre la superficie de energía potencial).

b) Dibuje la evolución de la energía con la coordenada de reacción para los posibles mecanismos de reacción, mostrando los valores aproximados de la energía de activación y de reacción para cada uno de ellos. Indique la diferencia entre ellos así como cuál será el más favorable desde el punto de vista termodinámico y cinético.

c) Para un determinado alcohol, la etapa limitante es la rotura del enlace A-H. Calcule la magnitud del efecto cinético isotópico a 80°C cuando este hidrógeno (protio) se sustituye por tritio sabiendo que la frecuencia de vibración del enlace A-H es de 3400 cm^{-1} . (suponga que la masa atómica de A es mucho mayor que la del hidrógeno y/o tritio).

3. 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 (μr^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 d_{12} .
- Compare la expresión obtenida para la constante de velocidad utilizando la TET. Simplifíquela y compárela con la expresión obtenida usando la Teoría de Colisiones ¿Qué conclusiones puede extraer?

Sol:

- $q_{ele}(Cl)=4.16$, $q_{ele}(H_2)=1$, $q_{ele}(ET)=2$
 - $1.25 \cdot 10^5\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$
- -
 - 18.7