



7154. Cinética de reacciones en disolución. Curso 05-06

Cuestiones y Ejercicios numéricos.

1. De acuerdo con la Teoría del Estado de Transición (TET), la constante de velocidad, k_v , de una reacción química en una sola etapa, $A + B \rightarrow C$, puede expresarse como:

$$k_v = \frac{kT}{h} \frac{Z_{AB^\ddagger}^\ddagger}{Z_A Z_B} e^{-\Delta E_0/kT}$$

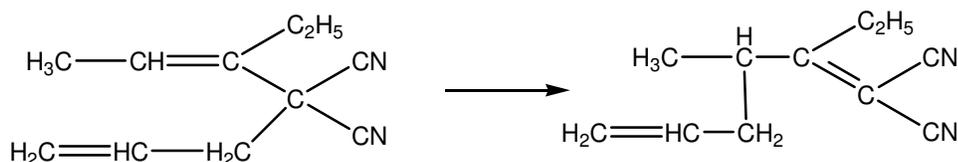
en donde AB^\ddagger es el *complejo activado*.

- ¿Cuáles son las características fisicoquímicas del *complejo activado* o *estado de transición*?
 - ¿Cual es el significado de $Z_{AB^\ddagger}^\ddagger$?
 - ¿Cual es el significado de ΔE_0 ?
2. Teniendo en cuenta la Formulación Termodinámica de la TET y la Ecuación de Arrhenius que expresa la variación empírica de la constante de velocidad con la temperatura; relaciones los parámetros de entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y entropía de activación (ΔS^\ddagger) con el factor preexponencial (A) y la energía de activación (E_a) para cualquier reacción química en disolución. Explique por qué un factor A pequeño indica un estado activado muy constreñido y un factor A grande indica un estado de transición (TS) con pocas restricciones.
3. La velocidad de isomerización del 1,etil-propenil-alil-malonil-nitrilo, presenta las siguientes constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

T (°C)	115	120	125	130	135	140	145	150
$k_v \cdot 10^4 (s^{-1})$	2,57	4,02	5,76	9,12	13,27	19,83	28,12	41,00

¿Cuánto valen la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius?
¿Cuánto valen la entalpía y la entropía de activación?

De acuerdo con estos valores proponga una posible estructura para el TS sabiendo que la reacción de isomerización es:



4. Predecir el orden de magnitud del efecto isotópico sobre las velocidades relativas de desplazamiento de (a) ^1H y ^3H , (b) ^{16}O y ^{18}O en los enlaces de estos átomos con C ¿Aumentará la diferencia con una elevación de la temperatura?
Datos: $k_f(\text{C-H}) \approx 450 \text{ N/m}$; $k_f(\text{C-O}) \approx 1750 \text{ N/m}$