

Capítulo

18

**Cinética
molecular**

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

18.12 Solución: Partiendo del número de colisiones dado por la siguiente expresión

$$Z_{12} = \left(\frac{P_1 N_A}{RT} \right) \left(\frac{P_2 N_A}{RT} \right) A \left(\frac{8RT}{\pi \mu_M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{P_1 N_A}{RT} \right) \left(\frac{P_2 N_A}{RT} \right) \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$n_1 = n_2 = n$ y aplicándole el factor $\frac{1}{2}$ para no tener en cuenta dos veces las colisiones, se obtiene que las colisiones efectivas son

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \left(\frac{P_1 N_A}{RT} \right)^2 A \left(\frac{8RT}{\pi M_1} \right)^{\frac{1}{2}} = 2n^2 \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}$$

siendo M_1 el peso molecular y m la masa de la molécula.

18.13 Solución: El número de colisiones con energía superior a la energía de activación es

$$Z_{12} = \left(\frac{8\pi RT}{\mu_M} \right)^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2)^2 n_1 n_2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

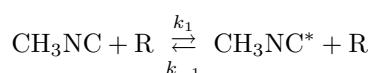
y entonces la constante de velocidad vendrá dada por

$$k = p \left(\frac{8\pi RT}{\mu_M} \right)^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2)^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

18.14 Solución: Por analogía con las reacciones bimoleculares respecto el número de colisiones que superan el umbral de la energía de activación e incluyendo un factor que absorbe todos los factores a excepción de aquél, tenemos

$$k = p \underbrace{8\sqrt{2}\pi^{3/2}(r_1 + r_2)^2(r_2 + r_3)^2\delta\sqrt{RT} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{12}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{23}}} \right)}_{Z_{123} \equiv \text{velocidad de colisión por unidad de concentración}} e^{-\frac{E_a}{RT}} = Z_{123} p e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

18.15 Solución: De acuerdo con la teoría de Lindemann podemos establecer el mecanismo



La ecuación de velocidad es

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{CH}_3\text{NC}][\text{R}_1]}{k_{-1}[\text{R}_1] + k_2}$$

Para que sea un proceso de primer orden se tiene que dar que

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{NC}]$$

para lo que es preciso que

$$k = \frac{k_2 k_1 [\text{R}_1]}{k_{-1}[\text{R}_1] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + \frac{k_2}{[\text{R}_1]}}$$

A bajas concentraciones

$$k_{-1}[\text{R}_1] \gg k_2 \Rightarrow k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

y k es independiente de $[\text{R}_1]$; si $k_2 > k_{-1}[\text{R}_1]$ $k = k_1[\text{R}_1]$ y la constante k depende de $[\text{R}_1]$

en primer orden.

18.16 Solución: Teniendo en cuenta que, según la teoría de colisiones, la constante de velocidad viene dada por $k = p \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2)^2 e^{-\frac{E_a}{RT}}$, el factor de frecuencia vendrá dado por $A = \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} (r_1 + r_2)^2$ donde hemos prescindido del factor estérico p .

18.17 Solución: La velocidad no es de primer orden, ni siquiera tiene orden definido, pero como

$$[R_1^*] = \frac{k_1[R_M][R_1]}{k_2[R_M] + k_3}$$

y la última reacción se puede interpretar como una reacción unimolecular, por tanto,

$$v = k_3[R_1^*]$$

con lo que

$$\frac{d[P_1]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [R_M][R_1]}{k_2 [R_M] + k_3}$$

Si

$$[R_M] \approx \text{cte} \Rightarrow k = \frac{k_3 k_1 [R_M]}{k_2 [R_M] + k_3}$$

con lo que $\frac{d[P_1]}{dt} = k[R_1]$. Invirtiendo los dos miembros tenemos

$$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_3 k_1} + \frac{1}{k_1 [R_M]}$$

por lo que representando los valores empíricos de k frente a $\frac{1}{[R_M]}$, la pendiente vale $\frac{1}{k_1}$ y la ordenada en el origen $\frac{k_2}{k_3 k_1}$.

18.18 Solución: Con la definición

$$k = \frac{k_3 k_1 [R_M]}{k_2 [R_M] + k_3}$$

con lo que podemos escribir la ecuación de velocidad

$$\frac{d[P_1]}{dt} = k[R_1]$$

con lo que finalmente podemos escribir

$$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_3 k_1} + \frac{1}{k_1 [R_M]}$$

Construimos la gráfica $\frac{1}{k}$ frente a $[R_M]$ de cuya pendiente y ordenada en el origen podemos obtener los valores de las diferentes constantes. En la Figura 18.6 vemos la representación gráfica de los datos de la tabla del enunciado cuyo ajuste lineal viene dado por la recta $k^{-1} = 3.0769 \cdot 10^{-5} + 0.0240[R_M]^{-1}$. Del valor de la pendiente deducimos que $k_1 = \frac{1}{0.0240} = 4.16 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y de la ordenada en el origen, al haber efectuado la traslación de 0.042307692, deducimos que $\frac{k_2}{k_1 k_3} = 0.042307692 - 3.0769 \cdot 10^{-5} \approx 0.042307692 \Rightarrow \frac{k_2}{k_3} = k_1 \cdot 0.042307692 = 1.76 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$.

18.19 Solución: Las moléculas poliatómicas tienen $3n - 5$ o $3n - 6$ grados de libertad de vibración, de modo que $\frac{k_1}{k_2} \gg e^{-\frac{E_a}{RT}}$, con lo que es mayor que lo que propone la teoría de colisiones simple. Para una reacción que implica un solo grado de libertad $l = 1$ (molécula diatómica), $\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

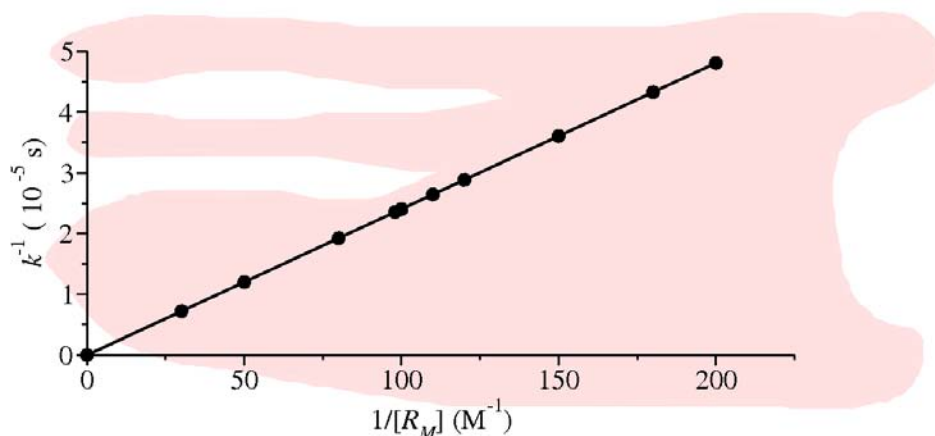


Figura 18.6 Representación de k^{-1} frente a $1/[R_M]$.

18.20 Solución: Para que la reacción en apariencia sea unimolecular, debe cumplirse $\frac{d[P_2]}{dt} = k[R_1]$, con $k = \frac{k_3 k_1 [R_M]}{k_2 [R_M] + k_3}$. Si $k_2 [R_M] \gg k_3$ entonces $k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$. Pero $k_2 \ll Z_{R_1 R_M}$ con lo que en condiciones normales de temperatura y presión $k_2 [R_M] \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Si $k_3 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ no es posible satisfacer la relación $k_2 [R_M] \gg k_3$. Si hacemos uso de la expresión de Polanyi y Wigner $\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT}} (\frac{E_a}{RT})^{l-1}}{(l-1)!}$ podemos estimar que $k = \frac{k_1 k_3}{k_2} = k_3 \frac{e^{-\frac{E_a}{RT}} (\frac{E_a}{RT})^{l-1}}{(l-1)!}$, que para $l = 1$ (molécula diatómica) $k = \frac{k_1 k_3}{k_2} = k_3 e^{-\frac{E_a}{RT}}$, y que, por comparación con la expresión de Polanyi y Wigner, conduce a $k_3 = f$, es decir, se puede identificar la constante k_3 con la frecuencia de vibración del enlace en moléculas diatómicas.

18.21 Solución: La contribución de las moléculas con diferentes excitaciones es distinta y cambia con la presión. A presiones elevadas, la fracción de moléculas con energía baja, colisionan con facilidad y se desactivan antes de que pueda tener lugar la descomposición, por lo que es previsible que k_3 sea pequeña. En cambio, a bajas presiones las moléculas con energía baja tienen, comparativamente con el caso anterior, muchas menos colisiones y es más probable que contribuyan a la descomposición en un mayor grado al tener un intervalo de tiempo mayor entre los procesos de colisión y, de esta forma, puede tener lugar la desactivación.

18.22 Solución: Véase la Tabla 18.4.

Tabla 18.4 Factores de frecuencia típicos.

Reacción	Moléculas/cm ³	mol/cm ³	mol/l
Unimol.	$10^{13}\text{-}10^{14} \text{ s}^{-1}$	$10^{13}\text{-}10^{14} \text{ s}^{-1}$	$10^{13}\text{-}10^{14} \text{ s}^{-1}$
Bimol.	$10^{-10}\text{-}10^{-9} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$10^{14}\text{-}10^{15} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$10^{11}\text{-}10^{12} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$
Trimol.	$10^{-32}\text{-}10^{-31} \text{ mol}^{-2} (\text{cm}^3)^2 \text{ s}^{-1}$	$10^{15}\text{-}10^{16} \text{ mol}^{-2} (\text{cm}^3)^2 \text{ s}^{-1}$	$10^9\text{-}10^{10} \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$

18.23

Solución: En la Figura 18.7 se incluye un trazado de aspás que ilustra una hipotética vibración de la molécula diatómica AB, situada en el eje de ordenadas y que tras su paso a través del estado de transición, (ABC), da lugar a la molécula diatómica BC que se supone en otro hipotético estado de vibración.

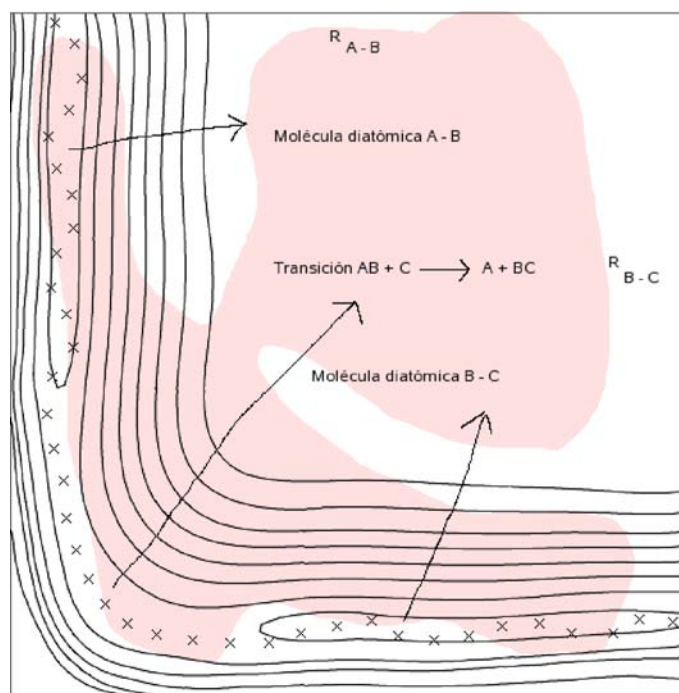


Figura 18.7 Ilustración de la vibración antes y después de la reacción de los fragmentos diatómicos.

18.24 Solución: En la Figura 18.8 se incluye un trazado continuo en la parte del diagrama de contorno que corresponde a la molécula diatómica AB que se supone que llega hasta la pared interna, trazo fino más interno en el diagrama de contorno, donde sufre una colisión, supuestamente con el átomo, que excita los estados vibracionales y retorna describiendo una trayectoria oscilante, representada por un trazo grueso..

18.25 Solución: En la Figura 18.9 se incluye un trazado a mano alzada de un hipotético diagrama de contorno en el que los dos fragmentos diatómicos, representados en los ejes de ordenadas y de abscisas, presenta un mínimo indicado con un conjunto de trazos. Tanto en los ejes que corresponden a las distancias entre los átomos que forman la diatómica AB, como en el de la que corresponde a la diatómica BC, es posible disociar la molécula ABC.

18.26 Solución: La velocidad de formación de producto viene dada por

$$\frac{d[P_1]}{dt} = k_2 K^\ddagger [R_1][R_2]$$

pero como k_2 corresponde a la disociación de un enlace cuya frecuencia de vibración es ν podemos identificar la constante de velocidad de la reacción unimolecular de descomposición del complejo activado con dicha frecuencia y si no todos los enlaces se rompen porque el

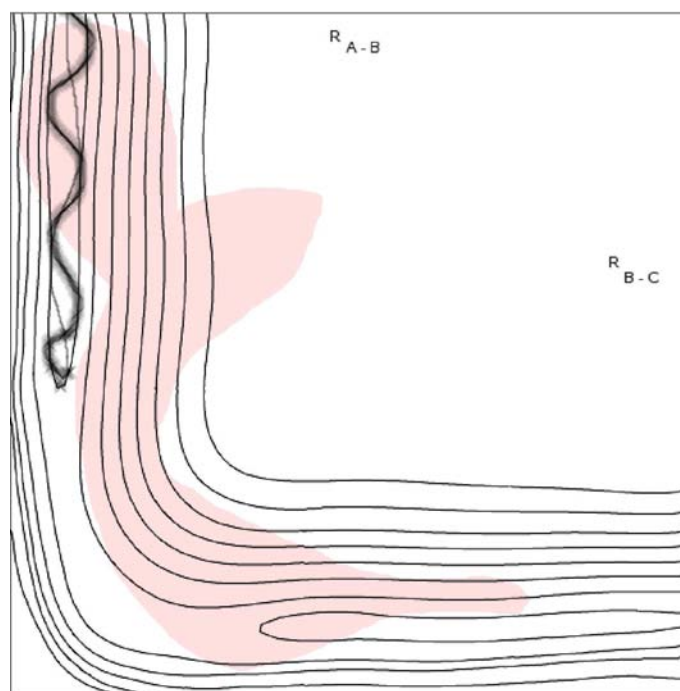


Figura 18.8 Ilustración de la transferencia de energía de traslación a vibración en el fragmento diatómico AB.

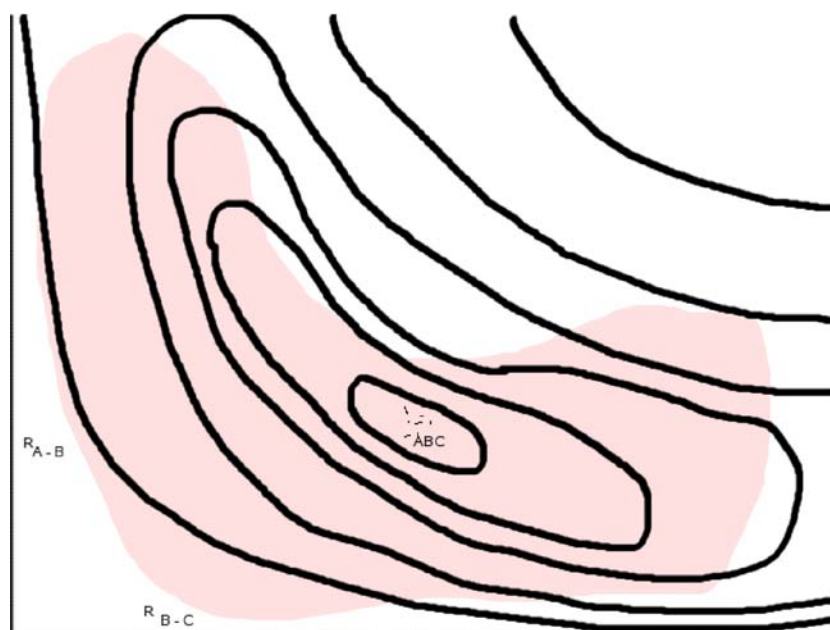


Figura 18.9 Ilustración de un sistema ABC estable.

complejo activado tiene una cierta probabilidad de retornar a los reactantes iniciales, que viene descrita por $1 - \kappa$, siendo κ el coeficiente de transmisión, entonces $k_2 = \kappa \cdot \nu$ y tenemos

finalmente

$$\frac{d[P_1]}{dt} = \kappa \cdot \nu \cdot K^\ddagger [R_1][R_2]$$

18.27 Solución:

$$K = \frac{(Q_{P_1})^{p_1} (Q_{P_2})^{p_2}}{(Q_{R_1})^{r_1} (Q_{R_2})^{r_2}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

donde E_0 es la energía de activación de la reacción con respecto al cero absoluto.

18.28 Solución: Las diversas contribuciones son:

- Translación $Q_t = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h} l = \frac{(2\pi \frac{28 \text{ g/mol}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K})^{\frac{1}{2}}}{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} 0.01 \text{ m} = 4.05 \cdot 10^9$. Hemos tomado como referencia una molécula de CO en condiciones normales y suponiendo $l = 1 \text{ cm}$, obtenemos un valor del orden de 10^9 . La dependencia de la temperatura es $T^{\frac{1}{2}}$.
- Rotación $Q_r = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2 \sigma} = \frac{8\pi^2 1.8927 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 298 \text{ K}}{(6.62 \cdot 10^{-34})^2 \text{ J s}} = 140.298$, donde hemos tomado la molécula de HCN y hemos obtenido un valor del orden de 10^2 . La dependencia de la temperatura es $T^{\frac{1}{2}}$ por grado de libertad.
- Vibración $Q_v = (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^{-1} = (1 - e^{-\frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s} 2169.83 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}}{1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}})^{-1} = 1$, donde hemos tomado como referencia la molécula de CO en condiciones normales, con $\nu = 2169.83 \text{ cm}^{-1}$, con lo que el orden de magnitud es 10^0 . La dependencia de la temperatura puede ser una función complicada de la temperatura.

18.29 Solución: La constante de equilibrio viene dada por $K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots}$, con lo que

$$[C^\ddagger] = K^\ddagger [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots$$

y como la velocidad de paso a través del estado de transición en la dirección de reactantes a productos viene dada por

$$\frac{d[C^\ddagger]}{dt} = \frac{[C^\ddagger]}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}}$$

tenemos

$$\frac{d[C^\ddagger]}{dt} = \frac{K^\ddagger}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}} [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots$$

lo que supone que el orden de esta reacción es igual a la molecularidad $r_1 + r_2 + \dots$. Como por otro lado la velocidad de reacción satisface la relación

$$\frac{d[C^\ddagger]}{dt} = k [R_1]^{r_1} [R_2]^{r_2} \dots$$

deducimos que para la constante de velocidad

$$k = \frac{K^\ddagger}{\delta} \left(\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger} \right)^{\frac{1}{2}}$$

18.30 Solución: $K^\ddagger = \frac{Q_{C^\ddagger}}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$. La función de partición del complejo activado diferirá de la de una molécula estable en que solamente tiene un grado de libertad según la coordenada de reacción, que recorre la distancia δ , la región de existencia de los complejos activados, que corresponde al estado de transición y que es muy similar a un grado de libertad translacional, manteniendo constante la energía potencial, ya que δ se puede elegir suficientemente pequeña, de forma que

el cambio de energía potencial sea tan pequeña como queramos. De esta forma la contribución a la función de partición total será como un grado de libertad de translación, es decir, $(2\pi m^\ddagger k_B T)^{\frac{1}{2}} \frac{\delta}{h}$. De esta forma la función de partición total por unidad de volumen del complejo activado vendrá dada por $Q_{C^\ddagger}^0 (2\pi m^\ddagger k_B T)^{\frac{1}{2}} \frac{\delta}{h}$, donde $Q_{C^\ddagger}^0$ incluye el resto de grados de libertad que no son la coordenada de reacción. Finalmente, la constante de equilibrio es

$$K = \frac{Q_{C^\ddagger}^0 (2\pi m^\ddagger k_B T)^{\frac{1}{2}} \frac{\delta}{h}}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

donde E_0 corresponde a la energía de activación en el cero absoluto.

18.31 Solución: En la teoría de las velocidades absolutas la constante de velocidad viene dada por $k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$ y $K^\ddagger = \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$ con lo que $k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}}$. Tomando $T = 298$ K, el factor vale $\frac{k_B T}{h} = 6.213 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Para estimar $\frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots}$ tenemos $Q_{C^\ddagger}^0 = q_t^3 q_r^3 q_v^{(3n_1+3n_2)-7}$, donde hemos descontado el grado de libertad correspondiente al camino de reacción. Del mismo modo, $Q_{R_1} = q_t^3 q_r^3 q_v^{3n_1-6}$ y $Q_{R_2} = q_t^3 q_r^3 q_v^{3n_2-6}$. De forma que $\frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} = \frac{q_v^5}{q_t^3 q_r^3}$. Si tenemos en cuenta (véase el Problema 18.28) que las funciones de partición por grado de libertad de traslación, vibración y rotación están comprendidas en los intervalos, respectivamente, $q_t \approx 10^8 - 10^9$, $q_r \approx 10^1 - 10^2$ y $q_v \approx 1 - 10^1$, tenemos

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \frac{1}{10^{24} \cdot 10^3} = 6.215 \cdot 10^{-15} e^{-\frac{E_0}{RT}} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1}$$

con lo que el factor de frecuencia vale

$$A = 6.215 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1}$$

18.32 Solución: Tenemos

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v^3}{q_t^3 q_r^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &= 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{24} 10} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{-13} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &\approx 10^{-13} e^{-\frac{E_0}{RT}} \end{aligned}$$

con lo que el factor de frecuencia vale

$$A = 6.215 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} = 3.7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Cabe decir, en este caso, que la aproximación de identificar las funciones de partición de las moléculas de I_2 e H_2 es poco realista puesto que la función de partición translacional de H_2 es del orden de 10 veces más pequeña que la de I_2 , con lo que puede haber un rango de valores de la constante de velocidad $10^{-13} e^{-\frac{E_0}{RT}} < k < 10^{-10} e^{-\frac{E_0}{RT}}$.

18.33 Solución:

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v^2}{q_t^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{24}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &= 6.215 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{E_0}{RT}} \end{aligned}$$

con lo que

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 30.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.34 Solución:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v q_r}{q_t^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{10}{10^{24}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$= 6.215 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

con lo que

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 300.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.35 Solución:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v^2}{q_t^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{24}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$= 6.215 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

con lo que

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 30.046 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.36 Solución:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v^4}{q_t^3 q_r^2} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{24} 10^2} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$= 6.215 \cdot 10^{-14} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

con lo que

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-14} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.30046 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.37 Solución:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v^3}{q_t^3 q_r} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{24} 10} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$= 6.215 \cdot 10^{-13} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

y, por tanto,

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-13} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 3.0046 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.38 Solución:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v^4}{q_t^3 q_r^2} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{24} 10^2} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$= 6.215 \cdot 10^{-14} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

y, finalmente,

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-14} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.3004 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.39 Solución:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_v^5}{q_t^3 q_r^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{24} 10^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$= 6.215 \cdot 10^{-15} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

y de esta forma obtenemos

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-15} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.03004 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.40 Solución:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q_{C^\ddagger}^0}{Q_{R_1}^{r_1} Q_{R_2}^{r_2} \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_t^3 q_r^2}{q_t^3 q_t^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{q_r^2}{q_t^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$\approx 6.215 \cdot 10^{12} \frac{10^2}{10^{24}} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

con lo que,

$$k \approx 6.215 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 4.9885 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = 3004.5553 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

18.41 Solución: La definición de factor estérico es el cociente entre la constante de velocidad, k , y la correspondiente a un modelo de esferas rígidas, k_{er} , es decir,

$$p = \frac{k}{k_{er}} \approx \frac{\frac{k_B T}{h} \frac{q_v q_r}{q_t^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}}{\frac{k_B T}{h} \frac{q_r^2}{q_t^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}} = \frac{q_v}{q_r} \approx 10^{-1}$$

18.42 Solución:

$$p \approx \frac{\frac{q_v^2}{q_t^3}}{\frac{q_r^2}{q_t^3}} = \left(\frac{q_v}{q_r} \right)^2 \approx 10^{-2}$$

18.43 Solución:

$$p \approx \frac{\frac{q_v^4}{q_t^3 q_r^2}}{\frac{q_r^2}{q_t^3}} = \left(\frac{q_v}{q_r} \right)^4 \approx 10^{-4}$$

18.44 Solución:

$$p \approx \frac{\frac{q_v^4}{q_t^3 q_r^2}}{\frac{q_r^2}{q_t^3}} = \left(\frac{q_v}{q_r} \right)^4 \approx 10^{-4}$$

18.45 Solución:

$$p \approx \frac{\frac{q_v^5}{q_t^3 q_r^3}}{\frac{q_r^2}{q_t^3}} = \left(\frac{q_v}{q_r} \right)^5 \approx 10^{-5}$$

18.46 Solución: No hay más que observar los valores del factor estérico cuyas potencias van aumentando conforme lo hace la complejidad. Por ejemplo, para dos moléculas lineales que forman un comple-

jo activado no lineal, el factor estérico es $\left(\frac{q_v}{q_r}\right)^3$, mientras que para una molécula lineal y otra no lineal formando un complejo activado no lineal, la estimación es $\left(\frac{q_v}{q_r}\right)^4$, y para dos moléculas no lineales formando un complejo activado no lineal vale $\left(\frac{q_v}{q_r}\right)^5$. Teniendo en cuenta que $\frac{q_v}{q_r} < 1$, porque la estimación es que generalmente $q_v > q_r$, la conclusión es que conforme aumenta la complejidad de las moléculas intervinientes, el factor estérico disminuye.

18.47 Solución: a) $\sim T^{-\frac{1}{2}}$, $A \sim T^{\frac{1}{2}}$. b) $\sim T^{-\frac{3}{2}} - T^{-\frac{1}{2}}$, $A \sim T^{-\frac{1}{2}} - T^{\frac{1}{2}}$. c) $\sim T^{-1} - T^0$, $A \sim T^0 - T^1$. d) $\sim T^{-\frac{3}{2}} - T^{-\frac{1}{2}}$, $A \sim T^{-\frac{1}{2}} - T^{\frac{1}{2}}$.

18.48 Solución: a) $\sim T^{-\frac{5}{2}} - T^{\frac{3}{2}}$, $A \sim T^{-\frac{3}{2}} - T^{\frac{1}{2}}$. b) $\sim T^{-2} - T^1$, $A \sim T^{-1} - T^2$. c) $\sim T^{-\frac{5}{2}} - T^{\frac{3}{2}}$, $A \sim T^{-\frac{3}{2}} - T^{\frac{3}{2}}$. d) $\sim T^{-3} - T^2$, $A \sim T^{-2} - T^3$.

18.49 Solución: a) $p \sim 1$. b) $p \sim T^{-1} - T^1$. c) $p \sim T^{-\frac{1}{2}} - T^{\frac{2}{2}}$. d) $p \sim T^{-1} - T^1$.

18.50 Solución: a) $p \sim T^{-2} - T^2$. b) $p \sim T^{-\frac{3}{2}} - T^{\frac{3}{2}}$. c) $p \sim T^{-2} - T^2$. d) $p \sim T^{-\frac{5}{2}} - T^{\frac{5}{2}}$.

18.51 Solución: Para una reacción entre tres átomos obtendríamos una expresión muy similar a la obtenida para una reacción bimolecular, con la salvedad de que la función de partición ahora incluiría los tres átomos, por tanto,

$$\begin{aligned} k_{\rightarrow} &\approx \frac{k_B T}{h} \frac{q_t^3 q_r^2 q_v^3}{q_t^9} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx \frac{kT}{h} \frac{q_r^2 q_v^3}{q_t^6} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &= 6.2150 \cdot 10^{12} \frac{10^2}{10^{48}} e^{-\frac{E_0}{RT}} - 6.2150 \cdot 10^{12} \frac{10^4}{10^{54}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &\approx [10^{-34} - 10^{-38}] e^{-\frac{E_0}{RT}} \end{aligned}$$

18.52 Solución:

$$\begin{aligned} k &\approx \frac{k_B T}{h} \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^{11}}{q_t^9 q_r^6 q_v^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} \approx \frac{kT}{h} \frac{q_v^8}{q_t^6 q_r^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &= 6.2150 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^{48} 10^3} e^{-\frac{E_0}{RT}} - 6.2150 \cdot 10^{12} \frac{10^8}{10^{54} 10^6} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &\approx [10^{-39} - 10^{-40}] e^{-\frac{E_0}{RT}} \end{aligned}$$

18.53 Solución: La constante de velocidad viene dada por $k \approx \frac{k_B T}{h} \frac{q_v^8}{q_t^6 q_r^3} e^{-\frac{E_0}{RT}}$. Como la dependencia de la temperatura es $q_t \sim T^{\frac{1}{2}}$, $q_r \sim T^{\frac{1}{2}}$ y $q_v \sim T^0 - T^1$, tenemos $k \approx \frac{kT}{h} \frac{1}{T^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \sim T^{-\frac{7}{2}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$.

18.54 Solución: La dependencia con la temperatura de la velocidad de reacción no solamente viene determinada por el factor exponencial. El factor preexponencial o factor de frecuencia incluye una dependencia lineal del factor $\frac{kT}{h}$ y una dependencia variada con la temperatura derivada de las funciones de partición que intervienen en la definición de la constante de velocidad para el equilibrio entre los reactantes y el complejo activado, donde el mecanismo o modelo puede ser variado. En el caso en el que el factor preexponencial tenga una dependencia con la temperatura $\sim T^{-p}$, siendo p entero, solamente se precisa que el factor exponencial $e^{-\frac{E_0}{RT}}$ tenga un valor inferior al aportado por el factor preexponencial. Y esta situación se da en cuanto la energía de

activación E_0 sea pequeña o nula, ya que en este caso el factor dominante es el preexponencial y éste disminuye al aumentar la temperatura.

18.55 Solución: La constante de velocidad viene dada por

$$\begin{aligned} k &\approx \frac{kT}{h} \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^{n_1-7}}{q_t^3 q_r^3 q_v^{3n_1-6}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &= \frac{kT}{h} \frac{1}{q_v} e^{-\frac{E_0}{RT}} = 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{1} e^{-\frac{E_0}{RT}} - 6.215 \cdot 10^{12} \frac{1}{10^1} e^{-\frac{E_0}{RT}} \\ &\approx 10^{12} e^{-\frac{E_0}{RT}} - 10^{13} e^{-\frac{E_0}{RT}} \end{aligned}$$

18.56 Solución: Como $\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} - (n-1)RT$ y $k_{\rightarrow} = \frac{kT}{h} K^\ddagger$, tenemos $\Delta H^\ddagger = \underbrace{RT^2 \frac{d \ln k_{\rightarrow}}{dT}}_{E_a} - RT - (n-1)RT = E_a - nRT$.

18.57 Solución: La ecuación de Arrhenius se puede escribir como $E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right)$ y como $k_{\rightarrow} = \frac{kT}{h} K^\ddagger$, tenemos $E_a = RT^2 \left(\frac{d}{dT} \ln \left(\frac{kT}{h} K^\ddagger \right) \right) = RT + RT^2 \left(\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \right)$. Como $\ln K_c = \frac{\Delta E}{RT^2}$, con lo que $E_a = RT + \Delta E^\ddagger$ y $H = E + PV$, escribimos $\Delta E^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta(PV)^\ddagger$. Pero supone la diferencia entre PV en el complejo activado y en los reactantes, que en una reacción en disolución es despreciable porque P es constante y el cambio de V es mínimo, con lo que $\Delta E^\ddagger = \Delta H^\ddagger$, de forma que la energía de activación viene a ser $E_a = RT + \Delta H^\ddagger$.

18.58 Solución: Si hacemos uso del resultado obtenido en el Problema 18.57, $\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$, por tanto, $E_a = H^\ddagger + RT$.

18.59 Solución: Derivando $k = C T^m e^{\frac{E_0}{RT}}$ con respecto a T e igualando a $\frac{E_a}{RT^2}$ obtenemos $E_0 = E_a - mRT$.

18.60 Solución: Como $\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$, siendo n la molecularidad de la reacción en fase gaseosa o $n = 1$ para reacciones en disolución, $E_0 = E_a - mRT$, siendo m un entero que corresponden a la dependencia con T de la constante de velocidad ($k = A T^m e^{\frac{E_0}{RT}}$) tenemos $\Delta H^\ddagger < E_0 < E_a$.

18.61 Solución: Como $k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$ y para una reacción bimolecular se cumple $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$ de forma que $k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a - 2RT}{RT}} = \left[\frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^2 \right] e^{-\frac{E_a}{RT}}$, de donde deducimos que $A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^2$.

18.62 Solución: A partir de la ecuación de Arrhenius para las dos temperaturas $k_{298} = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot 298 \text{ K}}}$ y $k_{323} = A e^{-\frac{E_a}{R \cdot 298 \text{ K}}}$ obtenemos $E_a = 104000 \text{ J mol}^{-1}$ y $A = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Como la relación entre el calor de reacción y la energía de activación viene dado por $\Delta H^\ddagger = E_a - nRT$ y $\Delta S^\ddagger = R \ln \left(\frac{A h}{e^2 k T} \right)$ y en este caso $n = 2$, puesto que es bimolecular, tenemos $\Delta H_{303}^\ddagger = 9.89 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ y $\Delta S_{303}^\ddagger = -12.80 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$, por tanto, el complejo activado tiene una entropía menor y está más ordenado que los reactantes.

18.63 Solución: $k_{298 \text{ K}} = 4.88 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{-\frac{E_a}{R \cdot 298}} = 3.547 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Del mismo modo $k_{220} = 4.88 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{-\frac{E_a}{R \cdot 220}} = 3.168 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo que supone un descenso de la velocidad

de un 10.68 % al pasar del nivel del mar al umbral de la estratosfera. $\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$ con lo que $\Delta H_{298}^\ddagger = -4165.44 \text{ J mol}^{-1}$ y $\Delta H_{220}^\ddagger = -2868.38 \text{ J mol}^{-1}$, lo que supone un aumento del calor de reacción del 31.13 %. Por último $\Delta S^\ddagger = R \left(\frac{A h}{e^2 k T} \right)$ y, por tanto, $\Delta S_{298}^\ddagger = -56.925 \text{ mol K}^{-1}$ y $\Delta S_{220}^\ddagger = -54.402 \text{ mol K}^{-1}$ lo que supone un aumento de 4.43 %.

18.64 Solución: $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT = 37044 \text{ J mol}^{-1} + 2R \cdot 220 = 41999 \text{ J mol}^{-1}$, $A = \frac{2kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ahora podemos calcular los valores correspondientes a 220 K. $\Delta H_{220}^\ddagger = 45657.38 \text{ J mol}^{-1}$ y $\Delta S^\ddagger = R \ln \left(\frac{A h}{2kT} \right) = 9.85 \text{ J mol K}^{-1}$. La constante de velocidad a 220 K valdrá $k_{220} = 3 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{-\frac{41999 \text{ J mol}^{-1}}{R \cdot 220 \text{ K}}} = 3.202 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

18.65 Solución: A partir de las constantes de velocidad para dos temperaturas obtenemos los magnitudes de la ecuación de Arrhenius E_a y A , que se recogen en la Tabla 18.5 y la entropía de activación ΔS^\ddagger . El factor estérico viene dado aproximadamente por $p = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ y se incluye en la Tabla 18.5.

Tabla 18.5 E_a , A , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger .

Constante ^(a)	$T = 298.15 \text{ K}$	$T = 300 \text{ K}$	$E_a^{(b)}$	$A^{(a)}$	$\Delta S^\ddagger, (c)$	p
k_1	$2.9526 \cdot 10^6$	$3.0593 \cdot 10^6$	13193.86	$6.0648 \cdot 10^8$	-82.54	$4.8 \cdot 10^{-5}$
k_2	$4.7549 \cdot 10^6$	$5.0232 \cdot 10^6$	20400.87	$1.7906 \cdot 10^{10}$	-54.37	$1.44 \cdot 10^{-3}$
k_3	$2.1188 \cdot 10^6$	$2.1848 \cdot 10^6$	11400.39	$2.1099 \cdot 10^8$	-91.32	$1.6 \cdot 10^{-5}$

(a) $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b) J/mol (c) J/molK

18.66 Solución: La expresión de la constante de velocidad es

$$k = \sigma_{12}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu_M}} e^{\frac{E_a}{RT}}$$

siendo σ_{12}

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{\text{He}} + \sigma_{\text{O}_2}}{2} = \frac{2.6 + 3.6}{2} = 3.1 \text{ Å}$$

El factor estérico determina la relación entre la constante de velocidad y la que le correspondería si la energía de activación fuera nula, lo que se traduce en

$$p = \frac{k}{k(E_a = 0)} = \frac{A}{A(E_a = 0)} = \frac{A_{\text{experimental}}}{A_{\text{teórico}}} = \frac{2.6272 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{A_{\text{teórico}}} = 0.01$$

de donde deducimos que

$$\begin{aligned} A_{\text{teórico}} &= \frac{2.6272 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0.01} = 2.6272 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ &= 2.6272 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Como la expresión del factor de frecuencia es el factor preexponencial de la constante de velocidad, tenemos

$$A_{\text{teórico}} = \sigma_{12}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu_M}} \cdot N_A$$

siendo N_A el número de Avogadro. A partir de aquí deducimos

$$\begin{aligned}\mu_M &= \frac{8\pi RT \cdot N_A^2 \cdot \sigma_{12}^4}{A_{\text{teórico}}^2} \\ &= \frac{8\pi \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 350 \text{ K} \cdot (6.023 \cdot 10^{23})^2 (\text{moléculas mol}^{-1})^2 \cdot (3.1 \cdot 10^{-10} \text{ m})^4}{(2.6272 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})^2} \\ &= \frac{8\pi \cdot 8.3145 \cdot 350 \cdot 3.1^4 \cdot 6.023^2}{2.6272^2} \frac{10^{46} 10^{-40}}{10^{16}} = 3.599 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 3.599 \text{ g}\end{aligned}$$

Como la relación entre las masas es que una de ellas es 8 veces la del otro, tenemos

$$\mu_M = 3.599 \text{ g} = \frac{8M_1^2}{M_1 + 8M_1}$$

de donde

$$M_1 = 3.599 \frac{9}{8} = 4.04 \text{ g}$$

$$M_2 = 8 \cdot M_1 = 32.391 \text{ g}$$

que podemos identificar con el átomo de Helio y la molécula de oxígeno, respectivamente.

18.67 Solución: Vamos a deducir la función que relaciona la constante de velocidad con la temperatura para este proceso. Para una reacción entre dos moléculas lineales tenemos

$$\begin{aligned}Z_1 &= q_t^3 q_r^2 q_v^{(3n_1-5)} \\ Z_2 &= q_t^3 q_r^2 q_v^{(3n_2-5)} \\ Z^\ddagger &= q_t^3 q_r^2 q_v^{(3(n_1+n_2)-7)}\end{aligned}$$

por tanto,

$$\begin{aligned}k &= \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_1 Z_2} e^{\frac{-E_0}{RT}} \\ &= \frac{k_B T}{h} \frac{q_t^3 q_r^2 q_v^{(3(n_1+n_2)-7)}}{q_t^3 q_r^2 q_v^{(3n_1-5)} \cdot q_t^3 q_r^2 q_v^{(3n_2-5)}} e^{\frac{-E_0}{RT}} \\ &= \frac{k_B T}{h} \frac{q_v^3}{q_t^3 q_r} e^{\frac{-E_0}{RT}}\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la dependencia de la temperatura de las funciones de partición, suponiendo que para bajas temperaturas la dependencia de la función de partición vibracional está bien descrita como independiente de T , tenemos

$$k = \frac{C \cdot T}{T^{3/2} T^{1/2}} e^{\frac{-E_0}{RT}} = \frac{C}{T} e^{\frac{-E_0}{RT}}$$

donde la constante C contiene el factor $\frac{K_B}{h}$ y los factores que acompañan a la variable T en el término que incluye las funciones de partición, $\frac{q_v^3}{q_t^3 q_r}$. Podemos escribir,

$$\begin{aligned}\ln k &= \ln C - \ln T - \frac{E_0}{RT} \\ \frac{d \ln k}{dT} &= -\frac{1}{T} + \frac{E_0}{RT^2} = \frac{E_0 - RT}{RT^2}\end{aligned}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}E_a &= E_0 - RT = 15600 \text{ cal mol}^{-1} \cdot 4.184 \text{ J cal}^{-1} - 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \\ &= 62792.68 \text{ J mol}^{-1} = 62.7927 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

18.68 Solución: Partimos de la consideración del equilibrio entre los reactantes y el complejo activado definiendo una energía libre de activación y un calor de activación dados por

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \Rightarrow K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (18.7)$$

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln K_p^\ddagger}{dT} = RT^2 \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} - (n-1)RT \quad (18.8)$$

ya que $K_p^\ddagger = K_c^\ddagger (RT)^{1-n}$, siendo n la molecularidad de la reacción en fase gaseosa. A partir de estas magnitudes obtenemos la entropía de activación a partir de

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$$

con lo que haciendo uso de la Ecuación (18.7), tenemos

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Como la relación entre la constante de velocidad y la constante de equilibrio de la reacción de formación del complejo activado es

$$k = \frac{k_B T}{hc^0} K^\ddagger \quad (18.9)$$

donde c^0 es la concentración del estado estándar, normalmente $c^0 = 1 \text{ M}$, podemos establecer una relación entre la constante de velocidad y las magnitudes termodinámicas de activación a través de la dependencia con éstas de la constante del equilibrio de formación del complejo activado,

$$k = \frac{k_B T}{hc^0} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{hc^0} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (18.10)$$

Por otro lado, la ecuación de Arrhenius establece una relación entre la constante de velocidad y la energía de activación de la reacción

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (18.11)$$

y, a partir de las Ecuaciones (18.8) y (18.9), tenemos

$$\begin{aligned} K^\ddagger &= \frac{hc^0}{k_B T} k \\ \ln K^\ddagger &= \ln \frac{hc^0}{k_B T} + \ln k \\ \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} &= \frac{d \ln \frac{hc^0}{k_B T}}{dT} + \frac{d \ln k}{dT} \\ &= \frac{-\frac{hc^0}{k_B T^2}}{\frac{hc^0}{k_B T}} + \frac{d \ln k}{dT} = -\frac{1}{T} + \frac{d \ln k}{dT} \end{aligned}$$

Por tanto, la Ecuación (18.8) se convierte en

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \left(-\frac{1}{T} + \frac{d \ln k}{dT} \right) - (n-1)RT = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} - RT - (n-1)RT$$

y haciendo uso de la Ecuación (18.11), tenemos, finalmente,

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \left(\frac{E_a}{RT^2} \right) - RT - (n-1)RT = E_a - nRT \quad (18.12)$$

De la comparación de la Ecuación (18.6) con la Ecuación (18.10), tenemos

$$k = \frac{k_B T}{hc^0} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (18.13)$$

$$= 2.6272 \cdot 10^9 e^{\frac{-125 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (18.14)$$

deducimos que

$$\frac{k_B T}{h c^0} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = 2.6272 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = e^{\frac{-125 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}}$$

por tanto,

$$\Delta H^\ddagger = 125 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Así tenemos para la energía de activación

$$E_a = \Delta H^\ddagger + nRT = 125 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 2 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 450 \text{ K}$$

$$= 128.741 \text{ kJ mol}^{-1}$$

y para la entropía de activación

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{2.6272 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 450 \text{ K}} = -68.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Finalmente la energía libre es

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 125 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 450 \text{ K} \cdot 68.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 155.604 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Podemos refinar un poco más la relación entre las expresiones de la teoría de colisiones y la de velocidades absolutas. Así si la relación entre la constante de velocidad y la temperatura responde a

$$k = \text{cte} \cdot T^m \cdot e^{\frac{E_0}{RT}}$$

y de la comparación con la ecuación de Arrhenius

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{cte}'$$

$$\ln k = \frac{E_0}{RT} + m \ln T + \ln \text{cte}$$

que derivando con respecto a T e igualando, tenemos

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_0}{RT^2} + \frac{m}{T}$$

con lo que la relación entre E_0 y E_a es

$$E_a = E_0 + mRT$$

Para ΔH^\ddagger las Ecuaciones (18.12) y esta última tenemos

$$\Delta H^\ddagger = E_a - nRT = E_0 + mRT - nRT = E_0 + (m - n)RT$$

con lo que de la comparación entre las expresiones de la constante de velocidad para la teoría de colisiones y la teoría de velocidades absolutas, tenemos

$$k = pZ e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{E_0 + (m-n)RT}{RT}}$$

$$= \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{(n-m)} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

con lo que

$$E_0 \approx \Delta H^\ddagger$$

$$pZ \approx \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{(n-m)}$$

Por tanto,

$$E_0 = \Delta H^\ddagger = 125 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

y si suponemos aplicable la aproximación $m = 0$, e identificamos con el factor de la Ecuación (18.6),

$$k = 2.6272 \cdot 10^9 e^{\frac{-125 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{(n-m)} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$2.6272 \cdot 10^9 = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^2$$

de donde

$$\Delta S^\ddagger = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{2.6272 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 450 \text{ K}} - 2R$$

$$= -68.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 2 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -84.64 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

y, finalmente

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger = 125 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 450 \text{ K} \cdot 84.64 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 163.088 \text{ kJ mol}^{-1}$$