Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departamento de Química Física

LICENCIATURA EN QUÍMICA
Examen de Química Física II
Julio 2011. Duración: 3 horas

NOMBRE Y GRUPO:

CINÉTICA

Problema 1: Considere la reacción descrita por

$$Cr(H_2O)_6^{3+}(ac) + SCN^-(ac) \longrightarrow Cr(H_2O)_5(SCN)^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

para la cual se obtuvieron los siguientes datos de velocidad inicial a 298,15 K.

$[Cr(H_2O)_6^{3+}]_0/mol\cdot L^{-1}$	$[SCN^-]_0/mol\cdot L^{-1}$	$v_0/mol\cdot L^{-1}s^{-1}$
$1,21\times10^{-4}$	$1,05\times10^{-5}$	$2,11\times10^{-11}$
$1,46\times10^{-4}$	$2,28\times10^{-5}$	$5,53\times10^{-11}$
$1,66\times10^{-4}$	$1,05\times10^{-5}$	$2,82\times10^{-11}$
$1,83\times10^{-4}$	$3,11\times10^{-5}$	$9,44\times10^{-11}$

Determine la ecuación y la constante de velocidad a 298,15 K. Asuma que los órdenes son enteros.

Problema 2: Conocido el mecanismo para la descomposición térmica del etanal:

$$\begin{array}{rcll} CH_3CHO & \longrightarrow & CH_3\cdot + CHO\cdot & k_a \\ CH_3\cdot + CH_3CHO & \longrightarrow & CH_4 + \cdot CH_2CHO & k_b \\ \cdot CH_2CHO & \longrightarrow & CH_3\cdot + CO & k_c \\ CH_3\cdot + CH_3\cdot & \longrightarrow & CH_3CH_3 & k_d \end{array}$$

Encuentre y compare las expresiones para la velocidad de formación del metano y la velocidad de desaparición del acetaldehído. Asuma que es posible aplicar la hipótesis del estado estacionario a los intermedios de reacción.

CUÁNTICA

Problema 3: Considere una partícula de masa m confinada en una caja monodimensional de longitud a. Para los estados n=1, 2, y 3 calcule la probabilidad de que la partícula se encuentre en la mitad izquierda de la caja: $0 \leq x \leq a/2$.

Problema 4: Calcule a qué distancia del núcleo es más probable encontrar al electrón en un orbital $2s$ del átomo de hidrógeno.

Problema 5: Considere una partícula en una caja de potencial monodimensional, de manera que

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, && 0 \leq a/4 \text{ y } 3a/4 \leq x \leq a \\ V(x) &= k, && a/4 < x < 3a/4 \\ V(x) &= \infty, && x < 0,\ x > a \end{aligned}$$

donde k es una constante. Utilizando la partícula en una caja monodimensional como sistema no perturbado, calcule la correspondiente corrección de primer orden de la energía para el estado n=2.

Datos:

$$\Psi_n^{\text{caja}}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}(n\pi x/a)$$

$$\int \text{sen}^2(bx)\,dx = \frac{x}{2} - \frac{\text{sen}(2bx)}{4b}$$

Cuadro 1: Armónicos esféricos

l	m	$Y_{l,m}(\theta,\phi)$
0	0	$\big(1/(4\pi)\big)^{1/2}$
1	0	$\big(3/(4\pi)\big)^{1/2}\cos\theta$
1	± 1	$\mp\big(3/(8\pi)\big)^{1/2}\text{sen}\,\theta\exp(\pm i\phi)$
2	0	$\big(5/(16\pi)\big)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$
2	± 1	$\mp\big(15/(8\pi)\big)^{1/2}\cos\theta\,\text{sen}\,\theta\exp(\pm i\phi)$
2	± 2	$\big(15/(32\pi)\big)^{1/2}\text{sen}^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$

Cuadro 2: Funciones de onda radiales R_{nl}.

n	l	$R_{nl}(r)$[a]
1	0	$(Z/a_0)^{3/2}\,2\exp(-\rho/2)$
2	0	$(Z/a_0)^{3/2}\,8^{-1/2}(2-\rho)\exp(-\rho/2)$
2	1	$(Z/a_0)^{3/2}\,24^{-1/2}\rho\exp(-\rho/2)$

[a] $\rho = 2Zr/(na_0)$.

Respuesta al problema 1

La ecuación de velocidad tiene la forma

$$v = k[\mathrm{Cr(H_2O)_6^{3+}}]^a[\mathrm{SCN^-}]^b$$

La primera y la tercera entradas en la tabla son para una concentración constante de $[\mathrm{SCN^-}]$, así que:

$$a = \frac{\ln(2,82 \times 10^{-11}/2,11 \times 10^{-11})}{\ln(1,66 \times 10^{-4}/1,21 \times 10^{-4})} = 0,917 \approx 1$$

Usando este resultado y las primeras dos entradas de la tabla, llegamos a:

$$2,11 \times 10^{-11}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}} = k(1,21 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}})(1,05 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}})^b$$
$$5,53 \times 10^{-11}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}} = k(1,46 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}})(2,28 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}})^b$$

Tomando el cociente entre estas dos ecuaciones se obtiene

$$0,460 = (0,460)^b \quad \mapsto b = 1$$

de forma que la reacción es de primer orden en cada reactivo y de orden dos global:

$$v = k[\mathrm{Cr(H_2O)_6^{3+}}][\mathrm{SCN^-}]$$

Sustituyendo los datos proporcionados en la tabla en la ecuación de velocidad anterior:

$v_0/\mathrm{mol \cdot L^{-1}s^{-1}}$	$2,11 \times 10^{-11}$	$5,53 \times 10^{-11}$	$2,82 \times 10^{-11}$	$9,44 \times 10^{-11}$
$k/\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$	$1,66 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-2}$

con lo que el valor medio de k es $1,66 \times 10^{-2}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$.

Respuesta al problema 2

La velocidad de desaparición del acetaldehído y la de formación del metano son, respectivamente:

$$-\frac{d[\mathrm{CH_3CHO}]}{dt} = k_a[\mathrm{CH_3CHO}] + k_b[\mathrm{CH_3}][\mathrm{CH_3CHO}]$$
$$\frac{d[\mathrm{CH_4}]}{dt} = k_b[\mathrm{CH_3}][\mathrm{CH_3CHO}]$$

Aplicando la hipótesis del estado estacionario a $\mathrm{CH_3\cdot}$ y $\mathrm{\cdot CH_2CHO}$, se tiene que:

$$\frac{d[\mathrm{CH_3}]}{dt} \approx 0 = k_a[\mathrm{CH_3CHO}] - k_b[\mathrm{CH_3}][\mathrm{CH_3CHO}] + k_c[\mathrm{CH_2CHO}] - 2k_d[\mathrm{CH_3}]^2$$
$$\frac{d[\mathrm{CH_2CHO}]}{dt} \approx 0 = k_b[\mathrm{CH_3}][\mathrm{CH_3CHO}] - k_c[\mathrm{CH_2CHO}]$$

de donde se deduce que:

$$[\mathrm{CH_3}] = \left(\frac{k_a}{2k_d}[\mathrm{CH_3CHO}]\right)^{1/2}$$

e insertando el resultado en las primeras dos ecuaciones se llega a:

$$-\frac{d[\mathrm{CH_3CHO}]}{dt} = k_a[\mathrm{CH_3CHO}] + k_b\left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2}$$
$$\frac{d[\mathrm{CH_4}]}{dt} = k_b\left(\frac{k_a}{2k_d}\right)^{1/2}[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2}$$

de forma que ambas coinciden si k_a es lo suficientemente pequeño.

Respuesta al problema 3

$$P(d_1, d_2) = \frac{2}{a}\int_{d_1}^{d_2} \operatorname{sen}^2(n\pi x/a)dx = \frac{1}{a}\Big[x - \frac{a}{2\pi n}\operatorname{sen}(2\pi n x/a)\Big]_{d_1}^{d_2}$$

$$P(0, a/2) = \boxed{\frac{1}{2} \quad \forall n}$$

Respuesta al problema 4

Teniendo en cuenta que (r en u.a.):

$$\Psi_{2s} = \frac{(2-r)e^{-r/2}}{4(2\pi)^{1/2}} \qquad D_{2s}(r) = \frac{r^2(2-r)^2}{8}e^{-r}$$

se tiene que:

$$0 = \frac{D_{2s}(r)}{dr} = -\frac{(r-2)r(r^2-6r+4)}{8}e^{-r} \longmapsto r = 0, 2, 3 \pm \sqrt{5}\ \text{au} \quad \longmapsto \boxed{r_{max} = 3 \pm \sqrt{5}\ \text{ua}}$$

Respuesta al problema 5

$$E^{(1)} = \frac{2k}{a}\int_{a/4}^{3a/4} \operatorname{sen}^2(2\pi x/a)dx = \boxed{k/2}$$