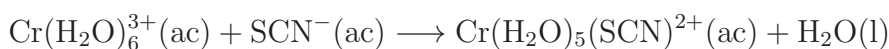


LICENCIATURA EN QUÍMICA
Examen de Química Física II
Julio 2011. Duración: 3 horas

NOMBRE Y GRUPO:

CINÉTICA

Problema 1: Considere la reacción descrita por

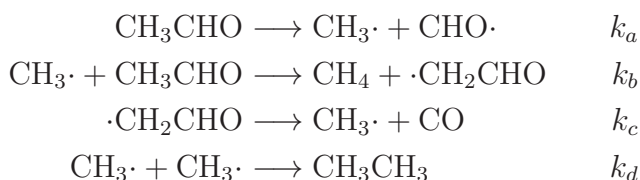


para la cual se obtuvieron los siguientes datos de velocidad inicial a 298,15 K.

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{SCN}^-]_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$v_0/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$
$1,21 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$2,11 \times 10^{-11}$
$1,46 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-5}$	$5,53 \times 10^{-11}$
$1,66 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-5}$	$2,82 \times 10^{-11}$
$1,83 \times 10^{-4}$	$3,11 \times 10^{-5}$	$9,44 \times 10^{-11}$

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:



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:

$$\begin{aligned} \Psi_n^{\text{caja}}(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \text{sen}(n\pi x/a) \\ \int \text{sen}^2(bx) dx &= \frac{x}{2} - \frac{\text{sen}(2bx)}{4b} \end{aligned}$$

Cuadro 1: Armónicos esféricos

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

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

$$v = k[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^a[\text{SCN}^-]^b$$

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

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

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

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:

$$v = k[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}][\text{SCN}^-]$$

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

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

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

Respuesta al problema 2

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

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_b[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_b[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

Aplicando la hipótesis del estado estacionario a $\text{CH}_3\cdot$ y $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, se tiene que:

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} \approx 0 = k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_b[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_c[\text{CH}_2\text{CHO}] - 2k_d[\text{CH}_3]^2$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{CHO}]}{dt} \approx 0 = k_b[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_c[\text{CH}_2\text{CHO}]$$

de donde se deduce que:

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_a}{2k_d} [\text{CH}_3\text{CHO}] \right)^{1/2}$$

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

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_a[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_b \left(\frac{k_a}{2k_d} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_b \left(\frac{k_a}{2k_d} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

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

Respuesta al problema 3

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

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

Respuesta al problema 4

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

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

se tiene que:

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

Respuesta al problema 5

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