

Química Física II. Grupo C. Curso 2003-04.

Segundo parcial, Junio de 2004.

INSTRUCCIONES: Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde en el espacio proporcionado. **Usa el dorso de las hojas como borrador para tus pruebas y operaciones.** Puedes escribir con lapicero, bolígrafo, estilográfica, etc. En cada pregunta se indica, entre paréntesis, la puntuación máxima que se otorga por la respuesta perfecta. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono. Profesor/Grupo

Pregunta 1 (25 puntos)	
Pregunta 2 (25 puntos)	
Pregunta 3 (25 puntos)	
Pregunta 4/5 (25 puntos)	

Datos:

Masa del electrón:	$m_e = 9.10938188 \times 10^{-31}$ kg,
Constante de Planck:	$h = 6.62606876 \times 10^{-34}$ J·s,
	$\hbar = 1.054571596 \times 10^{-34}$ J·s,
Número de Avogadro:	$N_A = 6.02214199 \times 10^{23}$ mol ⁻¹ ,
Constante de Boltzmann:	$k_B = 1.3806503 \times 10^{-23}$ J/K,
Constante de los gases:	$R = 8.314472$ J mol ⁻¹ K ⁻¹ ,
Masas atómicas:	1.0078250 (H), 80.9162911 g/mol (⁸¹ Br),
Unidades:	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m.

1. (a) **(5 puntos)** Los textos de química general citan frecuentemente la regla empírica de que muchas reacciones comunes duplican aproximadamente su velocidad cuando la temperatura aumenta 10 K. Calcula la energía de activación si esta regla se cumple al pasar de 298 a 308 K.

(b) **(10 puntos)** Define o indica:

- Orden de reacción (parcial y global):

- Constante cinética (o de velocidad) experimental:

- Las unidades de la constante de velocidad si la cinética es de orden 1. ¿Y si es de orden 2?

- Función de partición canónica:

- Función de partición molecular:

- (c) (**10 puntos**) La distancia de equilibrio de la molécula de H^{81}Br es 1.41443 \AA , en su estado electrónico fundamental. Determina la temperatura característica de rotación, θ_r . Calcula la población del estado $J = 5$, relativa a la del estado fundamental, a la temperatura de 298 K .

2. (**25 puntos**)

- (a) (**5 puntos**) Describe brevemente cómo se obtienen los niveles de energía electrónica molecular en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer y explica el concepto de superficie de energía potencial.

- (b) **(5 puntos)** ¿Cuántos grados de libertad de traslación, rotación y vibración tiene una molécula de N átomos? Se supone que la energía electrónica es independiente de las coordenadas de rotación y traslación. ¿Por qué? ¿De cuántas variables depende la superficie de energía potencial de una molécula triatómica?
- (c) **(5 puntos)** Usando el método de orbitales moleculares por combinación lineal de orbitales atómicos (MO-LCAO o de Mulliken-Hund), propón un conjunto de funciones monoelectrónicas y una función de onda molecular que describa el estado fundamental de la molécula de He_2 .
- (d) **(5 puntos)** ¿Cuál es el orden de enlace de este estado electrónico? ¿Qué dice este orden acerca de la estabilidad molecular?
- (e) **(5 puntos)** ¿Cuál sería la configuración electrónica y el orden de enlace del estado fundamental de los iones moleculares He_2^+ y He_2^- ? Pronostica su estabilidad comparada con la de la molécula neutra.

3. (25 puntos) La reacción de descomposición en fase gaseosa del compuesto A , con estequiometría global $2A \longrightarrow 4B + C$, ocurre por el siguiente mecanismo:



- (a) (5 puntos) Aplica la aproximación del estado estacionario a los dos intermedios de la reacción y demuestra que la velocidad de descomposición de A sigue la cinética $v = k[A]$. Encuentra k .

- (b) (5 puntos) Si la etapa 2 es la limitante y la etapa 1 y su inversa se encuentran en equilibrio, encuentra una ecuación cinética alternativa.

- (c) (5 puntos) ¿En qué condiciones la constante cinética del apartado (b) se reduce a la del (c)?

(d) **(5 puntos)** Define el concepto de tiempo fraccionario de la reacción (llamado t_α , t_λ o t_f , según los autores) y obtén su expresión general para esta reacción.

(e) **(5 puntos)** Si el factor preexponencial de la ley de Arrhenius es $A = 2.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ y la energía de activación $E_a = 103.1 \text{ kJ/mol}$ para la cinética global de esta reacción, calcula la temperatura a la que se consigue que la concentración inicial de A descienda a la mitad al transcurrir: (i) un segundo, (ii) una hora, (iii) un año. Discute tus resultados.

4. **(25 puntos)** PREGUNTA ESPECÍFICA PARA LOS GRUPOS A Y B

Un sistema macroscópico puede encontrarse en tres posibles niveles de energía, $\{E_k\} = \{\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon\}$, con degeneraciones $\{g_k\} = \{1, 2, 2\}$. Supongamos que tenemos un colectivo formado por muchas réplicas de este sistema, que siguen una distribución canónica (con temperatura T), de forma que la probabilidad de que una réplica escogida al azar se encuentre en un estado dado es proporcional a $e^{-E_i/k_B T}$, donde E_i es la energía de ese estado.

- (a) **(5 puntos)** Calcula la distribución de probabilidad en los distintos niveles de energía, $\{p_k\}$, debidamente normalizada, y relaciona la constante de normalización con la función de partición canónica.
- (b) **(10 puntos)** Haciendo uso de la variable $x = e^{-\epsilon/k_B T}$, calcula la probabilidad de cada uno de los tres niveles en los siguientes casos: (i) $k_B T \ll \epsilon$; (ii) $k_B T = \epsilon$; y (iii) $k_B T \gg \epsilon$. Discute estos resultados.
- (c) **(5 puntos)** Para una distribución de probabilidad discreta, el valor promedio de una variable se puede calcular como $\langle E \rangle = \sum_k p_k E_k$. Calcula la energía promedio en cada uno de los tres casos del apartado anterior.

- (d) (5 puntos) En un colectivo canónico, la energía promedio también se puede obtener a partir de las derivadas de la función de partición. Obtén una expresión general para $\langle E \rangle$ en este colectivo, y compárala con los valores obtenidos en el apartado anterior.

5. (25 puntos) PREGUNTA ESPECÍFICA PARA EL GRUPO C

Considera la molécula de difluorometano (CH_2F_2). **Sitúa el grupo CH_2 en el plano yz , el grupo CF_2 en el xz , y el eje de rotación binario como eje z .**

- (a) (8 puntos) Determina la simetría de sus modos normales de vibración. Es decir, construye y reduce la representación Γ^{3N} . ¿Cuál es la dimensión de la representación? Indica qué modos son de traslación, rotación y vibración pura. Determina también la simetría de los modos de tensión C-F y de los de tensión C-H. **Explica sucintamente lo que haces.**

C_{2v}	E	$C_2^1(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$h = ?$		A_1	A_2	B_1	B_2	Núm. total:
A_1	1	1	1	1	$z; x^2; y^2; z^2$	Γ^{3N}	Traslación				
A_2	1	1	-1	-1	$R_z; xy$						
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y; xz$						
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x; yz$						
χ^{xyz}											
N_{at}											
χ^{3N}											
$\chi(\text{C} \rightarrow \text{F})$											
$\chi(\text{C} \rightarrow \text{H})$											

- (b) (8 puntos) ¿Qué orbitales moleculares obtendremos a partir de los orbitales atómicos (AO) ocupados? La energía aproximada de los AO es: -0.5 (H, $1s$), -11.33 (C, $1s$), -0.71 (C, $2s$), -0.43 (C, $2p$), -26.38 (F, $1s$), -1.57 (F, $2s$), y -0.73 hartree (F, $2p$).

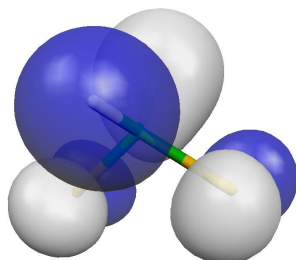
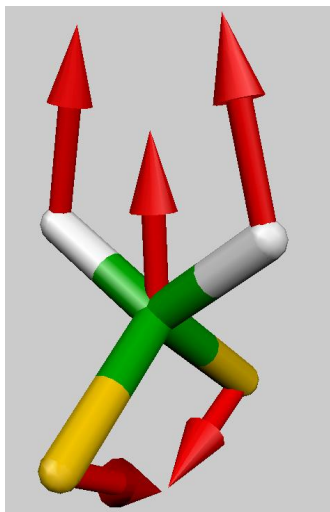
C_{2v}	E	$C_2^1(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$h = ?$
s					
p					
C					
H ₂					
F ₂					
s -C					
p -C					
s -H ₂					
s -F ₂					
p -F ₂					

	A_1	A_2	B_1	B_2	Núm. total:
s -C					
p -C					
s -H ₂					
s -F ₂					
p -F ₂					

Orden esperado de los MO:

- (c) (4 puntos) ¿Cuántos electrones tiene la molécula? Si su estado fundamental corresponde a una capa cerrada, ¿cuál será su configuración electrónica y simetría?

- (d) (5 puntos) ¿A qué simetría (*irrep*) pertenecen el modo de vibración y el orbital molecular siguientes?



C_{2v}	E	$C_2^1(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	<i>irrep</i> :
Vibración					
MO					