

QUÍMICA FÍSICA II. Plan 2001

Curso 2003–2004. Examen final. Septiembre–2004

Completa en letras mayúsculas los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde en el espacio asignado a cada una. Sólo se corrige la cara anterior de cada folio. Las caras posteriores puedes utilizarlas como borrador. Puede usar lápiz o bolígrafo. Tiempo máximo: TRES HORAS Y MEDIA.

Nombre y apellidos (teléfono o email)	DNI	Grupo
Pregunta 1 (25 puntos)		
Pregunta 2 (25 puntos)		
Pregunta 3 (25 puntos)		
Pregunta 4 (25 puntos)		

Datos:

Masa del electrón:	$m_e = 9,1093826 \times 10^{-31} \text{ kg},$
Constante de Planck:	$h = 6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J s},$
Constante de Planck reducida:	$\hbar = 1,05457168 \times 10^{-34} \text{ J s},$
Hartree:	$E_h = 4,35974417 \times 10^{-18} \text{ J},$
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$
Número de Avogadro:	$N_A = 6,0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,3806505 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$

Pregunta 1. (25 puntos)

A. (5 puntos) Las soluciones de la ecuación de Schrödinger del átomo monoeléctrico, $|nlm_l\rangle = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$, forman un conjunto ortonormal. La simetría esférica de este problema hace que las $|nlm_l\rangle$ sean, además, autofunciones de los operadores de momento angular \hat{l}^2 y \hat{l}_z de este átomo. Considera las funciones $f_1 = \psi_{100} + \psi_{200}$ y $f_2 = \psi_{211} + \psi_{21-1}$. Normalízalas a la unidad y calcula la integral de solapamiento $\langle f_1 | f_2 \rangle$.

B. (5 puntos) ¿Son estas funciones f_1 y f_2 autofunciones del operador \hat{l}_z ? ¿Y del operador hamiltoniano del átomo monoeléctrico? ¿Es alguna de ellas estacionaria?

C. (5 puntos) Si preparamos un átomo de hidrógeno en el estado f_1 de las preguntas anteriores y medimos su energía, ¿cuál es la probabilidad de obtener el valor $-0,5$ hartree? ¿Y el valor $-0,125$ hartree? Si el átomo se prepara en el estado f_2 y medimos su energía ¿qué valor obtendremos?

D. (5 puntos) Calcula el valor esperado del hamiltoniano y del operador \hat{l}_z en los estados normalizados f_1 y f_2 de la pregunta **A**.

E. (5 puntos) Expresa la densidad radial de las funciones f_1 y f_2 en términos de las funciones radiales R_{10} , R_{20} y R_{21} .

Pregunta 2. (25 puntos)

A. (10 puntos) Un gas de partículas independientes tiene la función de partición molecular $q(T, V) = aV^xT^y$, donde a , x , e y son constantes conocidas. Obtén la ecuación de estado y la ecuación de la energía de este gas y explica qué valores deberían tener los exponentes en la función $q(T, V)$ para que el gas fuera ideal monoatómico.

B. (5 puntos) Calcula las capacidades caloríficas C_V y C_p de este gas.

C. (5 puntos) Calcula su entropía.

D. (5 puntos) Enuncia el Principio de Equipartición de la Energía e indica cuántos términos cuadráticos tiene la función energía total clásica de este gas.

Pregunta 3. (25 puntos)

A. (10 puntos) Define los siguientes conceptos de la teoría electrónica de las moléculas:

1. Aproximación de Born-Oppenheimer.
2. Curva de energía potencial de una molécula diatómica.
3. Distancia internuclear de equilibrio de una molécula diatómica.
4. Orbital molecular.
5. Orbitales σ y π .
6. Orbital enlazante y antienlazante.
7. Configuración electrónica de una molécula diatómica.
8. Orden de enlace.
9. Multiplete de una molécula diatómica.
10. Energía de disociación D_e (electrónica) y D_0 (termodinámica).

B. (10 puntos) La curva de energía potencial en las inmediaciones del mínimo de la molécula $^{35}\text{Cl}_2$ es expresable, en la aproximación armónica, en la forma $E(R) = A + BR + CR^2$, donde R es la distancia internuclear, $A = 6,89816 \times 10^{-18}$ J, $B = -6,535222 \times 10^{-8}$ J m $^{-1}$ y $C = 164,3667$ J m $^{-2}$. Calcula la distancia internuclear de equilibrio de esta molécula diatómica en Å, la constante de fuerza en unidades SI, la frecuencia de vibración armónica en s $^{-1}$, su número de ondas en cm $^{-1}$ y la energía de punto cero en kJ mol $^{-1}$. La masa del isótopo ^{35}Cl es 34.96885271 g mol $^{-1}$.

C. (5 puntos) La función de Helmholtz de una sustancia pura es $A = F = -k_B T \ln Z(T, V, N)$, donde k_B es la constante de Boltzmann, $Z(T, V, N) = Q(T, V, N)$ es la función de partición canónica y N es el número de partículas (moléculas) del sistema. Utilizando las relaciones deducibles de la forma diferencial termodinámica $dA = -SdT - pdV + \mu dN$, obtén la expresión para el potencial químico $\mu(T, V, N)$.

Pregunta 4. (25 puntos)

A. (10 puntos) Explica el método del tiempo de reacción fraccionario utilizado en Cinética Química para la determinación del orden de reacción y la constante de velocidad. Utiliza como ejemplo el caso de la ecuación cinética $v = r = k[A]^n$, con $n \neq 1$.

B. (10 puntos) La obtención de una ecuación cinética a partir de un mecanismo plausible obliga, en la mayoría de los casos, a utilizar aproximaciones. Describe en qué consisten las aproximaciones de (a) la etapa limitante y (b) el estado estacionario, y explica en qué condiciones son aplicables.

C. (5 puntos) Escribe las ecuaciones del mecanismo de Lindemann- Hinshelwood para las reacciones unimoleculares, $A \rightarrow P$, mostrando que consiste en una activación colisional de la especie A seguida de una competición entre la desactivación colisional y el proceso unimolecular que genera los productos P. Prueba que el orden global de la reacción depende de la presión o, equivalentemente, de los valores relativos de las constantes de desactivación.