

Mecánica cuántica de algunos sistemas elementales

21-1. Calcular la probabilidad de encontrar la partícula en la "caja" en la región entre $1/4L$ y $3/4L$.

La probabilidad de encontrar a una partícula entre x y $x + dx$, está dada por

$$P = \Psi^* \Psi dx \quad (\text{XXI-1})$$

sumando todas las posibilidades en el intervalo que se pide,

$$P = \int_{1/4L}^{3/4L} \Psi^*(x) \Psi(x) dx$$

para la partícula en la caja, utilizamos la ecuación (21-11) del texto de Castellan,

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{XXI-2})$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} P &= \int_{1/4L}^{3/4L} \left[\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \right]^* \left[\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \right] dx \\ &= \int_{1/4L}^{3/4L} \frac{2}{L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \end{aligned}$$

si hacemos el cambio de variable $y = n\pi x/L$, se obtiene que

$$P = \frac{2}{n\pi} \int_{\frac{3n\pi}{4}}^{\frac{3n\pi}{4}} \sin^2 y dy = \frac{2}{n\pi} \left[\frac{1}{2} y - \frac{1}{4} \sin 2y \right]_{\frac{n\pi}{4}}^{\frac{3n\pi}{4}}$$

que se reduce a

$$P = \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2n\pi} \sin \frac{3n\pi}{2} + \frac{1}{2n\pi} \sin \frac{n\pi}{2} \right]$$

si n es par $P = 1/2$

si n es impar

$$P = \frac{1}{2} + (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{1}{n\pi}$$

21-2. Los electrones en un tubo al vacío están confinados en una "caja" entre el filamento y la placa con una separación de aproximadamente 0.1 cm de ancho. Calcular el espaciamiento entre los niveles de energía en esta situación. ¿Se comportan los electrones como ondas o como pelotas de golf? En un tubo simple la energía de un electrón es de aproximadamente 100 eV. ¿Cuál es el número cuántico de los electrones?

Los niveles de energía para la partícula en una caja, están dados por la ecuación (21-12) del texto de Castellan

$$E_n = \frac{n^2 h^2 \pi^2}{2mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{XXI-3})$$

que podemos escribir de la forma siguiente:

$$E_n = n^2 E_0 \quad (\text{XXI-4})$$

donde

$$E_0 = \frac{h^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

de esta forma, encontramos que la diferencia entre dos niveles consecutivos es

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = [(n+1)^2 - n^2] E_0 = (2n+1) E_0 \quad (\text{XXI-5})$$

sustituyendo los datos en la expresión para E_n tenemos

$$E_n = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{seg})^2}{8(9.109 \times 10^{-28} \text{ gm})(0.1 \text{ cm})^2} = 6 \times 10^{-25} \text{ ergs}$$

y por lo tanto

$$\Delta E = 6 \times 10^{-25}(2n + 1) \text{ ergs}$$

Podemos ver que en este caso los electrones se comportan como pelotas de golf pues el espaciamiento entre los niveles es imperceptible.

Despejando n de la ecuación (XXI-3) tenemos

$$n = \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} E_n \right)^{1/2} = \left(\frac{E_n}{E_0} \right)^{1/2}$$

dado que $E_n = 100 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-10} \text{ ergs}$ podemos evaluar n ,

$$n = \left(\frac{1.6 \times 10^{-10}}{6 \times 10^{-25}} \right)^{1/2} = 1.63 \times 10^7$$

21-3. Si la energía de un electrón es 5 eV ¿qué tamaño debe tener una caja que lo contenga para que presente propiedades ondulatorias? Supóngase que se puede observar 0.1% de la energía total.

El que podamos observar 0.1% de la energía total significa que el mínimo espaciamiento entre los niveles que podemos apreciar es

$$\Delta E = 0.001 (5 \text{ eV}) = 0.005 \text{ eV}$$

Dividiendo (XXI-5) entre (XXI-4) tenemos

$$\frac{\Delta E}{E_n} = \frac{(2n + 1)}{n^2}$$

que relaciona al espaciamiento observable con la energía y el número cuántico del nivel. En este problema $E_n = 5 \text{ eV}$, por lo tanto, ordenando la ecuación anterior

$$(\Delta E) n^2 - (2 E_n) n - E_n = 0$$

que es una ecuación cuadrática en n , así,

$$n = \frac{E_n \pm \sqrt{E_n^2 + E_n (\Delta E)}}{\Delta E}$$

$$n = \frac{5 \pm \sqrt{(5)^2 + (0.005)(5)}}{0.005} = 2001$$

una vez que conocemos el valor de n , podemos calcular el valor de L despejándolo de la ecuación (XXI-3),

$$L = \sqrt{\frac{n^2 \hbar^2}{8mE_n}} = \sqrt{\frac{(2001)^2 (6.6252 \times 10^{-27})}{8(9.1083 \times 10^{-28})(8.01 \times 10^{-12})}} = 5.49 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Así el electrón presenta propiedades ondulatorias pues lo determinamos de manera que la diferencia entre los niveles de energía fuese observable.

21-4. La velocidad inicial de una bala de rifle es aproximadamente de 3000 pie/seg. Si la bala pesa 30 gr, ¿con qué aproximación se puede medir la posición sin perturbar el momentum en más de una parte por millón?

El principio de incertidumbre establece que

$$\Delta x \Delta p_x \approx \hbar$$

El no perturbar el momentum en más de una parte por millón, significa que

$$\frac{\Delta p_x}{p_x} = 10^{-6}$$

como

$$p_x = mv = 30 \text{ gm} \cdot 91440 \frac{\text{cm}}{\text{seg}} = 2.74 \times 10^6 \text{ gm cm/seg}$$

$$\Delta p_x = 10^{-6} (2.74 \times 10^6) \text{ gm} \frac{\text{cm}}{\text{seg}} = 2.74 \text{ gm} \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$$

y por lo tanto

$$\Delta x \approx \frac{h}{\Delta p_x} = \frac{6.6252 \times 10^{-27}}{2.74} \text{ cm}$$

$$\Delta x \approx \pm 2.42 \times 10^{-27} \text{ cm}$$

21-5. Deducir la ecuación (21-49) utilizando la sugerencia indicada en el texto.

La ecuación que debemos deducir es la (21-49) del texto de Castellan

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \quad (\text{XXI-6})$$

utilizando las ecuaciones (21-48) y (21-41), que son

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2n H_{n-1}(\xi) \quad (\text{XXI-7})$$

y

$$u'' - 2\xi u' + 2nu = 0 \quad (\text{XXI-8})$$

Como las funciones H_n son solución de la ecuación diferencial (XXI-8), podemos calcular la segunda derivada y la primera derivada mediante la ecuación (XXI-7) y sustituirlas en (XXI-8), es decir,

$$\begin{aligned} \frac{dH_{n+1}(\xi)}{d\xi} &= 2(n+1) H_n(\xi) \\ \frac{d^2 H_{n+1}(\xi)}{d\xi^2} &= \frac{d}{d\xi} [(2)(n+1) H_n(\xi)] = 4n(n+1) H_{n-1}(\xi) \end{aligned}$$

así,

$$4n(n+1) H_{n-1}(\xi) - 2\xi 2(n+1) H_n(\xi) + 2(n+1) H_{n+1}(\xi) = 0$$

simplificando

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)$$

que era lo que queríamos demostrar.

21-6. Evaluar $\langle x^2 \rangle$ para el oscilador armónico y a partir de este valor obtener $\Delta x = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{1/2}$

El valor promedio de un operador, está dado por la ecuación (21-1) del texto de Castellan

$$\langle a \rangle = \int \Psi^* \hat{a} \Psi d\tau \quad (\text{XXI-9})$$

para el oscilador armónico, si definimos $x = \beta\xi$,

$$\Psi_n(\xi) = \beta^{-1/2} A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (\text{XXI-10})$$

donde

$$A_n = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \right)^{1/2} \quad (\text{XXI-11})$$

Haciendo uso de la ecuación (XXI-9) tenemos

$$\langle \xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi) \xi^2 A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} d\xi$$

utilizando la relación de recurrencia derivada en el problema anterior,

$$\begin{aligned} \langle \xi^2 \rangle &= A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2} [n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)] [n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)] d\xi \\ &= A_n^2 \left[n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{A_{n+1}^2} \right] \end{aligned}$$

en donde la relación

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_m A_n H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} d\xi = \delta_{mn}$$

ha sido utilizada.

Sustituyendo la definición de A_n en esta ecuación tenemos,

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{n}{2} + \frac{1}{2} (n+1) = n + \frac{1}{2}$$

como $x = \beta \xi$,

$$\langle x^2 \rangle = \beta^2 \langle \xi^2 \rangle, \text{ o sea}$$

$$\langle x^2 \rangle = \beta^2 (n + 1/2)$$

Para poder determinar Δx , necesitamos conocer también $\langle x \rangle$, por lo tanto,

$$\langle \xi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi) \xi A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

y utilizando la relación de recurrencia (XXI-6)

$$\langle \xi \rangle = A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) [n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)] d\xi$$

$$\langle \xi \rangle = 0 \quad y \quad \langle x \rangle = \beta \langle \xi \rangle = 0$$

por la ortogonalidad de las funciones de Hermite.

Utilizando estos resultados tenemos que

$$\Delta x = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{1/2} = [\beta^2 (n + \frac{1}{2}) - 0]^{1/2}$$

$$\Delta x = \beta (n + 1/2)^{1/2}, \quad \beta^2 = \frac{h\nu}{k}$$

21-7. Evaluar $\langle p_x^2 \rangle$ y $\langle p_x \rangle^2$ para el oscilador armónico y calcular la indeterminación en el momentum.

El operador de momentum p_x se define como

$$p_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

si hacemos el cambio de variable $x = \beta \xi$, entonces

$$p_\xi = -i\hbar \frac{1}{\beta} \frac{d}{d\xi}$$

$$\text{y por lo tanto} \quad \langle p_x \rangle = \frac{1}{\beta} \langle p_\xi \rangle$$

En forma similar al problema anterior, tenemos

$$\langle p_\xi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} [-i\hbar \frac{d}{d\xi}] A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} d\xi$$

utilizando la ecuación (XXI-7)

$$\begin{aligned} \langle p_\xi \rangle &= -i\hbar A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} [2n H_{n-1}(\xi) e^{-\xi^2/2} \\ &\quad - H_n(\xi) \xi e^{-\xi^2/2}] d\xi \end{aligned}$$

$\langle p_\xi \rangle = 0$ por la ortogonalidad de las funciones de Hermite.
Por otro lado

$$\langle p_\xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} [-\hbar^2 \frac{d^2}{d\xi^2}] A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} d\xi$$

utilizando las ecuaciones (XXI-6) y (XXI-7) y simplificando se obtiene que

$$\langle p_\xi^2 \rangle = -\hbar^2 A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} [-2n(n H_{n-1}^2(\xi) +$$

$$\frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) H_{n-1}(\xi) - H_n^2(\xi)]$$

$$-2n(n H_{n-1}^2(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) H_{n-1}(\xi))$$

$$+ (n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi))^2] d\xi$$

integrando,

$$\begin{aligned} \langle p_\xi^2 \rangle &= -\hbar^2 A_n^2 \left[-2n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2} - \frac{1}{A_n^2} - 2n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2} \right. \\ &\quad \left. + n^2 \frac{1}{A_{n-1}^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{A_{n+1}^2} \right] \end{aligned}$$

Haciendo uso de la ecuación (XXI-11) y simplificando

$$\langle p_x^2 \rangle = \hbar^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\langle p_x^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \langle p_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{\beta^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Combinando estos resultados podemos calcular la indeterminación en el momento Δp_x ,

$$\Delta p_x = [\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2]^{1/2} = \left[\frac{\hbar^2}{\beta^2} \left(n + \frac{1}{2} \right) - 0 \right]^{1/2}$$

$$\Delta p_x = \frac{\hbar}{\beta} \left(n + \frac{1}{2} \right)^{1/2}$$

21-8. Combinando los resultados de los problemas 21-6 y 21-7, hallar la relación de indeterminación para el oscilador armónico.

La relación de indeterminación consiste en determinar el producto $\Delta x \Delta p_x$, por lo tanto, de los resultados anteriores tenemos que

$$\Delta x \Delta p_x = \beta \left(n + \frac{1}{2} \right)^{1/2} \frac{\hbar}{\beta} \left(n + \frac{1}{2} \right)^{1/2}$$

$$= \frac{\hbar}{2\pi} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar}{4\pi} (2n + 1)$$

21-9. Demostrar que para $n = 1$, la probabilidad de encontrar el oscilador armónico en la región prohibida clásicamente es de 0.1116

Los niveles de energía del oscilador armónico están dados por la ecuación (21-38) del texto de Castellan,

$$E_n = \frac{1}{2} \hbar \nu (2n + 1)$$

(XXI-12)

En la fig. (XXI-1) hemos representado la región prohibida clásicamente para el estado con $n = 1$. Podemos observar que ésta empieza a partir del punto en que la energía total es igual a la energía potencial, es decir,

$$E_n = \frac{1}{2} k x_0^2 = \frac{1}{2} k \beta^2 \xi_0^2 = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu$$

por lo tanto $\xi_0 = \pm (2n + 1)^{1/2}$ establece los puntos que limitan las regiones clásica y no clásica.

Utilizando la ecuación (XXI-1) tendremos que la probabilidad de encontrar a la partícula en la región clásicamente prohibida está dada por

$$P(n) = \int_{-\infty}^{-\sqrt{2n+1}} A_n^2 H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi +$$

$$\int_{+\sqrt{2n+1}}^{\infty} A_n^2 H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

haciendo uso de la paridad del integrando,

$$P(n) = 2A_n^2 \int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

$$\text{Si } n = 1, A_1^2 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \text{ y } H_1(\xi) = 2\xi$$

por lo tanto

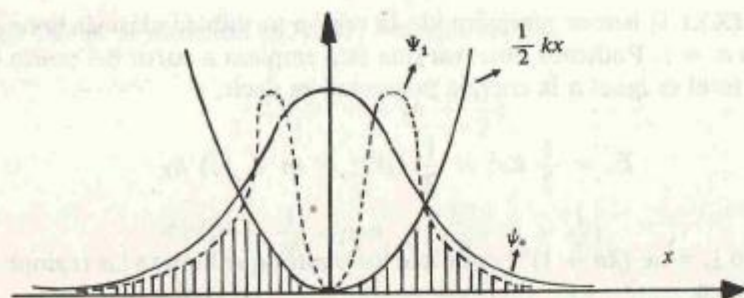
$$P(1) = 2 \frac{1}{2\sqrt{\pi}} 4 \int_{\sqrt{3}}^{\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi$$

Integrando, obtenemos que

$$P(1) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} e^{-3} \right] + 1 - \text{fer}(\sqrt{3})$$

donde $\text{fer}(x)$ es la función de error definida en el texto de Castellan [ecuación (4-45)].

De la tabla (4-2), encontramos que $\text{fer}(\sqrt{3}) = 0.9858$, y, por lo tanto $P(1) =$



21-10. Para una partícula en la caja cúbica, $L_1 = L_2 = L_3 = L$, tabular los valores correspondientes a los ocho primeros niveles de la energía (como múltiplos de $h^2/8mL^2$) y el degeneramiento de cada nivel.

Los niveles de energía de una partícula en una caja cúbica están dados por la ecuación

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

si $L_1 = L_2 = L_3 = L$ tenemos

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

Para expresar a la energía como un múltiplo de $h^2/8mL^2$ basta con calcular la suma $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$, por lo tanto, tendremos,

n_1	n_2	n_3	Energía	Degeneración (Nº de estados con la misma energía)
1	1	1	3	1
1	2	1	6	3
2	1	1	6	3
1	1	2	6	3
2	2	1	9	3
2	1	2	9	3
1	2	2	9	3
1	1	3	11	3
1	3	1	11	3
3	1	1	11	3
2	2	2	12	1
1	2	3	14	6

n_1	n_2	n_3	Energía	Degeneración (Nº de estados con la misma energía)
1	3	2		
2	1	3		
2	3	1		
3	1	2		
3	2	1		
3	2	2	17	3
2	3	2		
2	2	3		
4	1	1	18	3
1	4	1		
1	1	4		

21-11. Calcular el momento de inercia y la energía para el primer estado rotatorio sobre el nivel fundamental, $J = 1$, para:

- a) H_2 en la cual $r_0 = 0.746 \times 10^{-8}$ cm, y
b) O_2 en la cual $r_0 = 1.208 \times 10^{-8}$ cm.

Los niveles de energía de un rotor rígido están dados por la ecuación (21-68) del texto de Castellan

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (XXI-13)$$

donde I es el momento de inercia y es igual a

$$I = \mu r_0^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Como una primera aproximación al movimiento rotacional de una molécula diatómica, podemos suponer que se comporta como un rotor rígido, siendo m_1 , y m_2 las masas de los núcleos y r_0 la distancia de equilibrio.

Así, para $J = 1$

a) H_2

$$\mu_{H_2} = \frac{m_H m_H}{2m_H} = \frac{m_H}{2} = \frac{(1.6712 \times 10^{-24} \text{ gm})(1.00797)}{2}$$

$$\mu_{H_2} = 8.356 \times 10^{-25} \text{ gm}$$

$$I = \mu r^2 = (8.356 \times 10^{-25} \text{ gm})(0.746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2$$

$$I = 4.65 \times 10^{-41} \text{ gm} \cdot \text{cm}^2$$

$$\text{y } E_1 = 1(1 + 1) \frac{(6.6252 \times 10^{-27})^2}{4\pi^2(2)(4.65 \times 10^{-41})} = 2.39 \times 10^{-14} \text{ ergs}$$

b) O₂

$$\mu_{O_2} = \frac{m_o m_o}{2m_o} = \frac{m_o}{2} = \frac{(1.6712 \times 10^{-24} \text{ gm})(15.9994)}{2}$$

$$\mu_{O_2} = 1.34 \times 10^{-23} \text{ gm}$$

$$I = (1.34 \times 10^{-23} \text{ gm})(1.208 \times 10^{-8} \text{ cm})^2$$

$$I = 1.95 \times 10^{-39} \text{ gm} \cdot \text{cm}^2$$

y

$$E_1 = 1(1 + 1) \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{cm})^2}{4\pi^2(2)(1.95 \times 10^{-39} \text{ gm} \cdot \text{cm}^2)} = 5.688 \times 10^{-16} \text{ ergs}$$

21-12. Para una partícula en una caja unidimensional, supóngase que el potencial no es cero sino que está perturbado en una pequeña cantidad. Calcular el efecto sobre la energía potencial si el potencial tiene las siguientes formas:

- $V = bx$ (b es constante)
- $V = 0$ ($0 \leq x \leq L/2$)
 $V = b(L/2 \leq x \leq L)$
- $V = 0$ ($0 \leq x < L/2 - a$); $V = b$, ($L/2 - a \leq x < L/2 + a$)
 $V = 0$ ($L/2 + a < x \leq L$)
- $V = 1/2k(x - L/2)^2$

De acuerdo con la teoría de perturbación, la corrección a primer orden en la energía debido a la presencia de un potencial perturbativo, está dada por

$$E_n^{(1)} = \int \Psi_n^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} d\tau \quad (\text{XXI-14})$$

donde $\Psi_n^{(0)}$ representa a las funciones de onda no perturbadas y H' es la perturbación.

Para la partícula en una caja,

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Por lo tanto utilizando esta ecuación y efectuando la integral (XXI-14) para cada H' obtendremos el efecto sobre la energía

a)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} [bx] \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$E_n^{(1)} = \frac{2}{L} b \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{2bL}{n^2\pi^2} \int_0^{n\pi} y \sin^2 y dy$$

donde se ha hecho el cambio de variable $y = n\pi x/L$.

Integrando se obtiene que,

$$E_n^{(1)} = L \frac{b}{2}$$

b)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \left[\begin{matrix} 0 & \text{si } 0 \leq x \leq L/2 \\ b & \text{si } L/2 \leq x \leq L \end{matrix} \right] \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$E_n^{(1)} = \frac{2}{L} b \int_{L/2}^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

integrando se obtiene que

$$E_n^{(1)} = \frac{b}{2}$$

c)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \left[\begin{matrix} 0 & \text{si } 0 \leq x \leq L/2 - a \\ b & \text{si } L/2 - a \leq x \leq L/2 + a \\ 0 & \text{si } L/2 + a \leq x \leq L \end{matrix} \right] \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

integrando encontramos que,

$$E_n^{(1)} = \frac{2b}{n\pi} \left[\frac{n\pi a}{L} - \frac{1}{2} (-1)^n \sin \frac{2n\pi a}{L} \right]$$

d)

$$E_n^{(1)} = \int_0^L \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \left[\frac{1}{2} k(x - L/2)^2\right] \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} dx$$

$$E_n^{(1)} = \frac{k}{L} \left\{ \int_0^L x^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx - \frac{L}{2} \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \right.$$

$$\left. + \frac{L^2}{8} \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \right\}$$

efectuando las integrales y simplificando se obtiene que,

$$E_n^{(1)} = kL^2 \left(\frac{1}{24} - \frac{1}{4n^2\pi^2} \right)$$

21-13. Considérese el oscilador armónico y las siguientes formas del potencial de perturbación. Calcular la energía en cada caso:

a) $V = \alpha x^k$ (k es cualquier entero impar)

b) $V = \alpha x^4$

Procedemos en forma análoga al problema anterior, pero utilizando las funciones de onda del oscilador armónico, ecuaciones (XXI-10) y (XXI-11). Para resolver este problema es importante recordar que las funciones de onda del oscilador armónico tienen paridad definida, es decir, si n es par, la función es par, y si n es impar, la función es impar.

a)

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^{(0)*}(x) \alpha x^k \Psi_n(x) dx$$

$$\begin{array}{ccc} \text{par} & \text{impar} & \text{par} = \text{impar} \\ \text{impar} & \text{impar} & \text{impar} = \text{impar} \end{array}$$

La integral de $-\infty$ a ∞ de una función impar vale cero, por tanto

$$E_n^{(1)} = 0$$

b) Como αx^4 es par, tanto para n par como para n impar, el integrando será par.

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} [\alpha \beta^4 \xi^4] A_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} d\xi$$

utilizando la relación de recurrencia (ecuación (XXI-6))

$$E_n^{(1)} = \alpha \beta^4 A_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 [n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)]^2 e^{-\xi^2} d\xi$$

elevando el binomio al cuadrado y haciendo uso de la ortogonalidad de las funciones de Hermite tenemos,

$$E_n^{(1)} = \alpha \beta^4 n^2 A_n^2 [(n-1)^2 \frac{1}{A_{n-2}^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{A_n^2}]$$

$$+ \alpha \beta^4 \frac{1}{4} A_n^2 [(n+1)^2 \frac{1}{A_n^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{A_{n+2}^2}]$$

$$+ \alpha \beta^4 n A_n^2 [\frac{n+1}{2} \frac{1}{A_n^2}]$$

utilizando la ecuación (XXI-11) y simplificando se encuentra que

$$E_n^{(1)} = \frac{3}{4} \alpha \beta^4 [2n^2 + 2n + 1]$$

21-14. Con base en las definiciones dadas en las ecuaciones (21-70) y (21-59), probar la ecuación (21-71).

Las ecuaciones (21-70) y (21-59) del texto de Castellan son

$$\widehat{M}_z = -i\hbar(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}) \quad (\text{XXI-15})$$

y

$$x = r \sin \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad \cos \theta = z / \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (\text{XXI-16})$$

$$z = r \cos \theta \quad \tan \phi = y/x$$

y la ecuación (21-71) que hay que demostrar es

$$\widehat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{XXI-17})$$

Para llegar a la ecuación (XXI-17) tenemos que transformar las derivadas con respecto a x y y en derivadas con respecto a r , θ y ϕ , es decir,

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

utilizando las ecuaciones (XXI-16) tenemos que

$$\frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{x}{r} \quad \frac{\partial r}{\partial y} = -\frac{y}{r}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{xz}{r \sin \theta} \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{yz}{r \sin \theta}$$

y

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{\sec^2 \phi} \frac{y}{x^2} \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{x \sec^2 \phi}$$

Sustituyendo estas relaciones en $\partial/\partial y$ y en $\partial/\partial x$, se obtiene que

$$\frac{\partial}{\partial y} = -\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + r \sin \phi \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + r \cos \phi \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Finalmente, sustituyendo estas expresiones en la ecuación (XXI-15) y simplificando, obtenemos que

$$M_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

que era lo que queríamos demostrar.

XXII

El átomo de hidrógeno

22-1. Calcular las longitudes de onda de las tres primeras líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen. Calcular el límite de las series, la línea de menor longitud de onda para cada serie.

Emplearemos la ecuación (22-15) del texto de Castellan

$$\Delta E = h\nu_{nk} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (\text{XXII-1})$$

con el valor más preciso para E_1 de 2.1784×10^{-11} erg. Ya que lo que se pide encontrar es λ , sustituiremos

$$\nu_{nk} = \frac{c}{\lambda_{nk}}$$

en (XXII-1) para obtener

$$\frac{hc}{\lambda_{nk}} = 2.1784 \times 10^{-11} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Despejando λ_{nk} y sustituyendo valores para h y c obtenemos

$$\lambda_{nk} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})(2.99793 \times 10^{10} \text{ cm/seg})}{2.1784 \times 10^{-11} \text{ erg} (1/n^2 - 1/k^2)} =$$

$$\lambda_{nk} = 9.11765 \times 10^{-6} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right) \text{ cm} \quad (\text{XXII-2})$$

a) Serie de Lyman. Sustituyendo $n = 1$ en (XXII-2) y realizando los cálculos para $k = 2, 3, 4$ y $k \rightarrow \infty$, tenemos

$$k = 2 \quad \lambda_{12} = \frac{9.11765 \times 10^{-6}(4)}{2^2 - 1^2} = 1.2157 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Para llegar a la ecuación (XXI-17) tenemos que transformar las derivadas con respecto a x y y en derivadas con respecto a r , θ y ϕ , es decir,

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

utilizando las ecuaciones (XXI-16) tenemos que

$$\frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{x}{r} \quad \frac{\partial r}{\partial y} = -\frac{y}{r}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{xz}{r \sin \theta} \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{yz}{r \sin \theta}$$

y

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{1}{\sec^2 \phi} \frac{y}{x^2} \quad \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{1}{x \sec^2 \phi}$$

Sustituyendo estas relaciones en $\partial/\partial y$ y en $\partial/\partial x$, se obtiene que

$$\frac{\partial}{\partial y} = -\sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + r \sin \phi \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

y

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + r \cos \phi \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Finalmente, sustituyendo estas expresiones en la ecuación (XXI-15) y simplificando, obtenemos que

$$M_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

que era lo que queríamos demostrar.

XXII

El átomo de hidrógeno

22-1. Calcular las longitudes de onda de las tres primeras líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen. Calcular el límite de las series, la línea de menor longitud de onda para cada serie.

Emplearemos la ecuación (22-15) del texto de Castellan

$$\Delta E = h\nu_{nk} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (\text{XXII-1})$$

con el valor más preciso para E_1 de 2.1784×10^{-11} erg. Ya que lo que se pide encontrar es λ , sustituiremos

$$\nu_{nk} = \frac{c}{\lambda_{nk}}$$

en (XXII-1) para obtener

$$\frac{hc}{\lambda_{nk}} = 2.1784 \times 10^{-11} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Despejando λ_{nk} y sustituyendo valores para h y c obtenemos

$$\lambda_{nk} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})(2.99793 \times 10^{10} \text{ cm/seg})}{2.1784 \times 10^{-11} \text{ erg} (1/n^2 - 1/k^2)} =$$

$$\lambda_{nk} = 9.11765 \times 10^{-6} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right) \text{ cm} \quad (\text{XXII-2})$$

a) Serie de Lyman. Sustituyendo $n = 1$ en (XXII-2) y realizando los cálculos para $k = 2, 3, 4$ y $k \rightarrow \infty$, tenemos

$$k = 2 \quad \lambda_{12} = \frac{9.11765 \times 10^{-6}(4)}{2^2 - 1^2} = 1.2157 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$k = 3 \quad \lambda_{13} = \frac{9.11765 \times 10^{-6}(9)}{3^2 - 1^2} = 1.0257 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$k = 4 \quad \lambda_{14} = \frac{9.11765 \times 10^{-6}(16)}{4^2 - 1^2} = 9.7255 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Para $k \rightarrow \infty$ y cualquier n

$$\lambda_{n\infty} = 9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm} \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{n^2 k^2}{k^2 - n^2}$$

Dividiendo numerador y denominador entre k^2 ,

$$\lambda_{n\infty} = 9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm} \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{n^2}{1 - n^2/k^2} =$$

$$\lambda_{n\infty} = n^2(9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm})$$

En este caso, $n = 1$ y tenemos para la línea de menor longitud de onda

$$\lambda_{1\infty} = 9.11765 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

Resumiendo la serie de Lyman:

$$\lambda_{12} = 1215.7 \text{ Å}$$

$$\lambda_{13} = 1025.7 \text{ Å}$$

$$\lambda_{14} = 972.6 \text{ Å}$$

$$\vdots$$

$$\lambda_{1\infty} = 911.8 \text{ Å}$$

b) Serie de Balmer. Empleando $n = 2$ y $k = 3, 4, 5$ y $k \rightarrow \infty$, obtenemos

$$\lambda_{23} = 6564.7 \text{ Å}$$

$$\lambda_{24} = 4862.7 \text{ Å}$$

$$\lambda_{25} = 4341.7 \text{ Å}$$

$$\vdots$$

$$\lambda_{2\infty} = 3647.1 \text{ Å}$$

c) Serie de Paschen. Ahora con $n = 3$ y $k = 4, 5, 6$ y $k \rightarrow \infty$ empleando las mismas fórmulas que en los casos anteriores,

$$\lambda_{34} = 18756 \text{ Å}$$

$$\lambda_{35} = 12822 \text{ Å}$$

$$\lambda_{36} = 10941 \text{ Å}$$

$$\vdots$$

$$\lambda_{3\infty} = 8205.9 \text{ Å}$$

22-2. La función de distribución radial para el estado $1s$ del hidrógeno está dada por

$$f_{1s}(r) = 4\pi r^2 P_{1s}(r) = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

Demostrar que el máximo de esta función se produce para $r = a_0$.

Derivando $f_{1s}(r)$ e igualando a cero, tenemos

$$\frac{df_{1s}}{dr} = \frac{4}{a_0^3} \left[-\frac{2}{a_0} r^2 e^{-2r/a_0} + 2r e^{-2r/a_0} \right] = 0$$

$$\frac{8r}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \left[1 - \frac{r}{a_0} \right] = 0$$

La última fórmula será válida cuando la cantidad entre paréntesis cuadrados se anule, y de ello que el valor extremo se tenga cuando

$$\frac{r}{a_0} = 1, \text{ o sea } r = a_0$$

como deseaba demostrarse.

22-3. Calcular el radio de la esfera que contiene el 90% de la nube electrónica del átomo de hidrógeno para los estados $1s$, $2s$ y $3s$.

a) $1s$

La función de onda $1s$ es

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0} \quad (\text{XXII-3})$$

Debe encontrarse el valor de r que satisfaga la ecuación

$$\int_0^r \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{1s}^* \Psi_{1s} d\tau = 0.9 \quad (\text{XXII-4})$$

Ya que las funciones s no dependen explícitamente de los ángulos, pueden realizarse las integrales para θ y ϕ , resultando 4π , como inmediatamente se muestra

$$0.9 = \int_0^r |\Psi_{1s}|^2 r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi =$$

$$\int_0^r |\Psi_{1s}|^2 r^2 dr [-\cos \theta]_0^\pi [\phi]_0^{2\pi}$$

$$0.9 = 4\pi \int_0^r |\Psi_{1s}|^2 r^2 dr \quad (\text{XXII-5})$$

Sustituyendo (XXII-3) en (XXII-5), tenemos

$$0.9 = 4/a_0^3 \int_0^r e^{-2r/a_0} r^2 dr$$

Esta integral radial puede realizarse por el método de integración por partes. Tomaremos el resultado de una tabla de integrales

$$\int r^2 e^{br} dr = \frac{e^{br}}{b} \left(r^2 - \frac{2r}{b} + \frac{2}{b^2} \right) \quad (\text{XXII-6})$$

En nuestro caso, $b = -2/a_0$, entonces podemos sustituir (XXII-6) para obtener

$$0.9 = \frac{4}{a_0^3} \left[\frac{a_0 e^{-2r/a_0}}{-2} \left(r^2 - \frac{2a_0 r}{-2} + \frac{2a_0^2}{4} \right) \right]_0^r$$

Evaluando para los límites de integración se obtiene

$$0.9 = -\frac{2}{a_0^2} \left[e^{-2r/a_0} (r^2 + a_0 r + \frac{a_0^2}{2}) - \frac{a_0^2}{2} \right]$$

Sea $x = r/a_0$. Entonces la ecuación anterior toma la forma

$$0.9 = 2 \left[\frac{1}{2} - e^{-2x} \left(x^2 + x + \frac{1}{2} \right) \right]$$

Debemos buscar entonces el valor de x que satisfaga la ecuación

$$f(x) = e^{-2x} \left(x^2 + x + \frac{1}{2} \right) - 0.05 = 0 \quad (\text{XXII-7})$$

Para ello emplearemos el método de Newton-Raphson, esbozado en la solución del problema 19-11. Derivando (XXII-7),

$$f'(x) = -2x^2 e^{-2x}$$

Para iniciar el proceso de tanteos supondremos $x = 2$ ya que para $x = 1$ ($r = a_0$) se tiene el máximo de la distribución radial (solución del problema anterior), y para contener el 90% de la carga será necesaria una esfera de mayor tamaño.

Evaluando f y f' para $x = 2$, obtenemos para la primera corrección Newton-Raphson

$$\Delta x = -\frac{f(2)}{f'(2)} = -\frac{0.06905}{-0.14652} = 0.4713$$

Para $x = 2 + \Delta x = 2.4713$, obtenemos para la segunda aproximación

$$\Delta x = -\frac{f(2.4713)}{f'(2.4713)} = -\frac{0.01479}{0.08716} = 0.1697$$

de donde el tercer valor de x en los tanteos será $x = 2.4713 + \Delta x = 2.641$ alcanzándose un nuevo Δx de

$$\Delta x = -\frac{f(2.641)}{f'(2.641)} = -\frac{0.00141}{0.0709} = 0.0199$$

El nuevo valor de $x = 2.641 + 0.0199 = 2.6609$ sustituido en (XXII-7) conduce a

$$f(2.6609) = 0.000018$$

que está lo suficientemente cercano a cero como para detener en este punto el proceso.

Por tanto, para el orbital $1s$, una esfera de radio $2.6609a_0$ contiene el 90% de la nube electrónica.

b) $2s$. En este caso

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} \quad (\text{XXII-8})$$

y la ecuación a resolver es similar a (XXII-5), es decir

$$0.9 = 4\pi \int_0^r |\Psi_{2s}|^2 r^2 dr$$

Sustituyendo (XXII-8) en ésta expresión, y realizando algunas operaciones, obtenemos

$$0.9 = 4\pi \left(\frac{1}{64} \right) \left(\frac{2}{\pi a_0^3} \right) \int_0^r \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} r^2 dr$$

$$0.9 = \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \int_0^r r^2 e^{-r/a_0} dr - \frac{4}{a_0} \int_0^r r^3 e^{-r/a_0} dr + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{a_0^2} \int_0^r r^4 e^{-r/a_0} dr \right]$$

Haciendo uso de una generalización de (XXII-6)

$$\int r^n e^{br} dr = \frac{e^{br}}{b} \left[r^n - \frac{nr^{n-1}}{b} + \frac{n(n-1)r^{n-2}}{b^2} - \dots + \frac{(-1)^n n!}{b^n} \right]$$

tenemos, empleando nuevamente $x = r/a_0$,

(XXII-9)

$$\frac{1}{2a_0^3} \int_0^r r^2 e^{-r/a_0} dr = 1 - \frac{e^{-x}}{2} (x^2 + 2x + 2)$$

$$-\frac{1}{2a_0^3} \int_0^r r^3 e^{-r/a_0} dr = -3 + \frac{e^{-x}}{3} (x^3 + 3x^2 + 6x + 6)$$

$$\frac{1}{8a_0^3} \int_0^r r^4 e^{-r/a_0} dr = 3 - \frac{e^{-x}}{2} \left(\frac{x^4}{4} + x^3 + 3x^2 + 6x + 6 \right)$$

Sumando los tres términos tenemos

$$0.9 = -\frac{e^{-x}}{2} \left(\frac{x^4}{4} + x^3 + 2x + 2 \right)$$

Es decir, la ecuación por resolver numéricamente es, en este caso

$$f(x) = e^{-x} \left(\frac{x^4}{4} + x^3 + 2x + 2 \right) - 0.2 = 0 \quad (\text{XXII-10})$$

cuya derivada es

$$f'(x) = e^{-x} \left(-\frac{x^4}{4} + x^3 - x^2 \right)$$

Ya que, de acuerdo al modelo de Bohr, los radios de las órbitas superiores van como n^2 veces el de la primera, convendrá iniciar las iteraciones con $x_0 = 10$, que es aproximadamente el cuádruple del resultado en el inciso a). Aplicando entonces el procedimiento de Newton-Raphson de una manera mecánica, obtenemos

$$x_1 = x_0 + \Delta x_0 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} = 10 - \frac{-0.08096}{-0.07264} = 10 - 1.1145 = 8.8845$$

$$x_2 = x_1 + \Delta x_1 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} = 8.885 - \frac{0.0294}{-0.1295} = 8.885 + 0.227 = 9.112$$

$$x_3 = x_2 + \Delta x_2 = x_2 - \frac{f(x_2)}{f'(x_2)} = 9.112 - \frac{0.00155}{-0.11584} = 9.112 + 0.013 = 9.125$$

Ahora bien, $f(9.125) = 0.000044 \approx 0$, como x_3 satisface (XXII-10), una esfera de radio $r = 9.125a_0$ contiene el 90% de la carga $2s$.

c) $3s$. Similarmente, por (XXII-5),

$$0.9 = 4\pi \int_0^r |\Psi_{3s}|^2 r^2 dr \quad (\text{XXII-11})$$

donde

$$\Psi_{3s} = \frac{1}{243} \left(\frac{3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/3a_0} \quad (\text{XXII-12})$$

Sustituyendo (XXII-12) en (XXII-11), resultan ahora más términos que en los incisos anteriores

$$0.9 = \frac{4\pi}{(243)^2} \left(\frac{3}{\pi a_0^3} \right) \int_0^r \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right)^2 e^{-2r/3a_0} r^2 dr$$

Efectuando operaciones

$$\begin{aligned} \frac{0.9(243)^2}{12} &= \frac{1}{a_0^3} \left[729 \int_0^r r^2 e^{-2r/3a_0} dr - \frac{972}{a_0} \int_0^r r^3 e^{-2r/3a_0} dr + \right. \\ &\quad \left. + \frac{432}{a_0^2} \int_0^r r^4 e^{-2r/3a_0} dr - \frac{72}{a_0^3} \int_0^r r^5 e^{-2r/3a_0} dr + \right. \\ &\quad \left. \frac{4}{a_0^4} \int_0^r r^6 e^{-2r/3a_0} dr \right] \end{aligned}$$

Realizando las cinco integrales empleando (XXII-9) y sustituyendo $x = r/a_0$, la ecuación a resolver es ahora

$$f(x) = 8.1 - e^{-2x/3} \left(\frac{8x^6}{81} - \frac{8x^5}{9} + 4x^4 + 18x^3 + 54x + 81 \right) = 0$$

con derivada

$$f'(x) = e^{-2x/3} \left(\frac{16x^6}{243} - \frac{32x^5}{27} + \frac{64x^4}{9} - 16x^3 + 12x^2 \right)$$

El procedimiento numérico lleva ahora al resultado, con $x_0 = 20$

$$x_1 = 20 - \frac{1.4258}{-2.3257} = 19.387$$

$$x_2 = 19.387 - \frac{-0.144}{2.7848} = 19.439$$

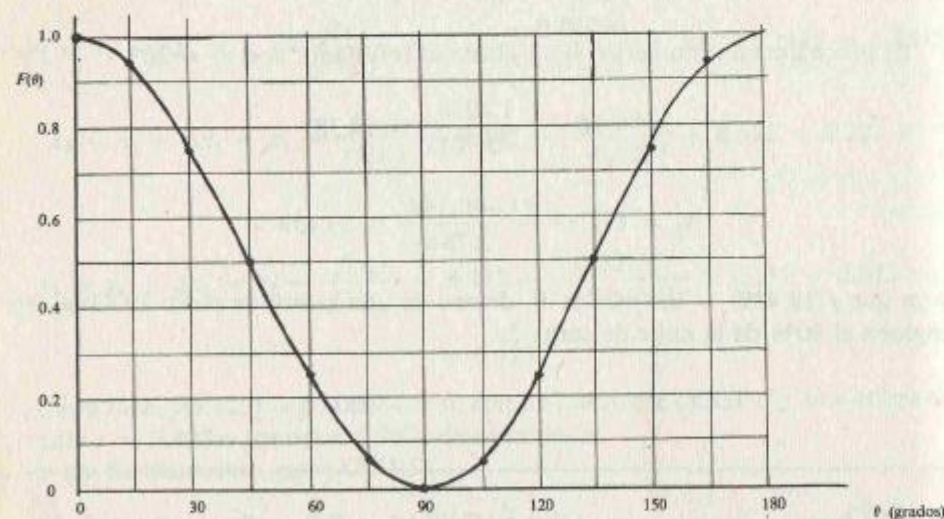
y ya que $f(19.439) = 0.00026 \approx 0$, dentro de una esfera de radio $19.439a_0$, se engloba el 90% de la nube de carga $3s$.

22-4. La función de onda p_z del átomo de hidrógeno tiene la forma $f(r)\cos\theta$, donde θ es el ángulo entre el radio vector y el eje z . Este ángulo puede variar de 0 a π . Representar gráficamente la densidad probabilística para un valor fijo de r , como una función de θ .

El cuadrado de la función p_z es $f^2(r)\cos^2\theta$. Para una r dada, $f^2(r)$ es una constante, así que se desea graficar $F(\theta) = \cos^2\theta$, haciendo caso omiso de dicha constante. Dando valores a θ entre 0 y 180 grados, tenemos

θ (grados)	$\cos \theta$	$F(\theta) = \cos^2 \theta$
0	1.0	1.0
15	0.9659	0.933
30	0.866	0.75
45	0.7071	0.5
60	0.5	0.25
75	0.2588	0.067
90	0.0	0.0
105	-0.2588	0.067
120	-0.5	0.25
135	-0.7071	0.5
150	-0.866	0.75
165	-0.9659	0.933
180	-1.0	1.0

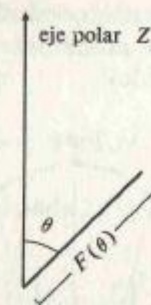
Una gráfica, en coordenadas cartesianas, colocando en las abscisas a θ y en las ordenadas a la función $F(\theta)$, sería



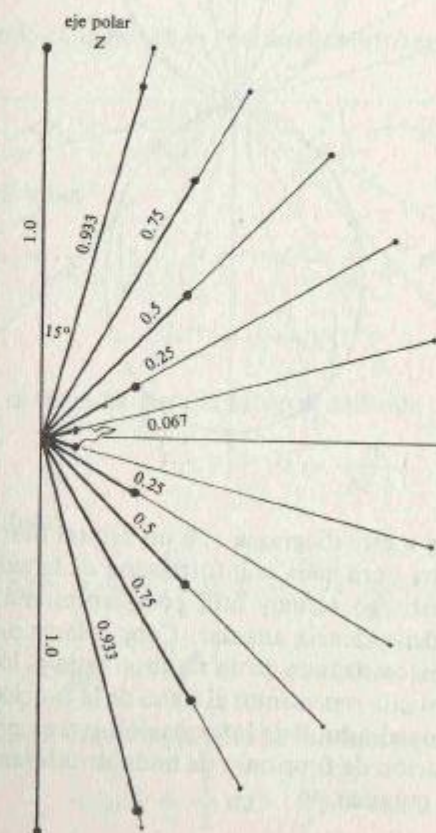
Así, la máxima densidad probabilística se da para $\theta = 0^\circ$ (parte positiva del eje z) y $\theta = 180^\circ$ (parte negativa del mismo eje). Sobre el plano xy , donde $\theta = 90^\circ$, existe un valor nulo para p_z^2 , por lo que éste es un plano nodal.

La misma información contenida en la gráfica anterior puede presentarse mediante una gráfica en coordenadas polares. Para un ángulo θ dado (medido a partir del eje polar, en este caso el eje z) se traza un radio vector cuyo tamaño sea igual a $F(\theta)$, lo que se representa en la figura:

<http://librosysolucionarios.net>



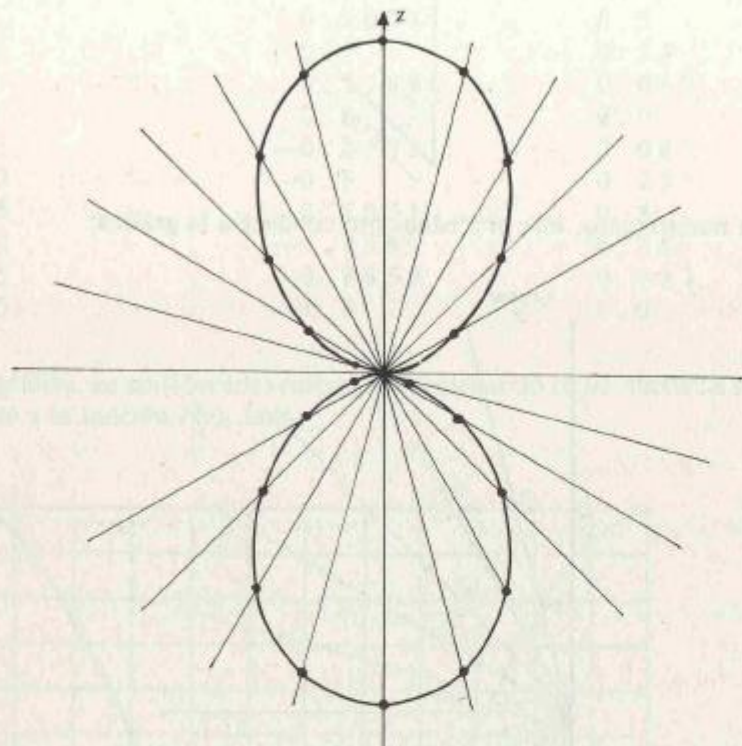
Para nuestro caso, éste procedimiento conduce a la gráfica:



Este resultado es más sugestivo respecto a las zonas del espacio con alta y baja densidad probabilística, pues la dirección en la que apunta el radio vector depende directamente del valor de θ y su magnitud de $F(\theta)$.

Se acostumbra presentar la gráfica anterior uniendo los extremos de los radios mediante un trazo continuo y midiendo θ tanto a la derecha, como a la

izquierda del eje polar. El resultado es el conocido diagrama para el orbital p_z que presentamos a continuación, el cual no es más que una gráfica polar de la parte angular de dicho orbital (al cuadrado).



No debe confundirse a este diagrama con un orbital hidrogenoide $2p_z$ ó $3p_z$, pues en él no se encuentra para nada la información de la parte radial del orbital correspondiente. Sin embargo es muy útil, pues representa apropiadamente el comportamiento de la dependencia angular. Cabe aclarar aquí que, en general, este gráfico se presenta acompañado de un signo + para el lóbulo superior y uno - para el inferior. Ello intenta representar el signo de la función de onda ($\cos\theta$) antes de haber tomado su cuadrado. Esta información es trascendente en el momento de analizar sobreposición de funciones de onda de diferentes átomos en la interpretación del enlace químico.

22-5. Mediante la evaluación de las integrales apropiadas, calcular $\langle r \rangle$ en los estados $2s$, $2p$ y $3s$ del átomo de hidrógeno. Comparar con los resultados de la función 22-23 del texto: $\langle r_{nl} \rangle = 1/2a_0[3n^2 - l(l+1)]$.

La definición del valor esperado de la distancia al núcleo puede obtenerse aplicando la ecuación 20-7 del texto de Castellan para el operador r , que es un simple operador multiplicativo, es decir

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* r \Psi d\tau \quad (\text{XXII-13})$$

a) $2s$. Sustituyendo la función de onda $2s$, de la ecuación (XXII-8) en (XXII-13), se obtiene

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{64} \left(\frac{2}{\pi a_0^3} \right) \left[\int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} r^3 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right]$$

La integral para los ángulos es 4π , como se mostró en el inciso a) del problema 22-3,

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{8a_0^3} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} r^3 dr$$

Haciendo operaciones

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr - \frac{4}{a_0} \int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0} dr + \frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty r^5 e^{-r/a_0} dr \right]$$

y aplicando ahora la fórmula para la integral definida

$$\int_0^\infty r^n e^{-br} dr = \frac{n!}{b^{n+1}} \quad (\text{XXII-14})$$

alcanzamos el resultado

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \cdot 3! a_0^4 - \frac{4}{a_0} 4! a_0^5 + \frac{5!}{a_0^2} a_0^6 \right]$$

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{4! a_0}{8} (1 - 4 + 5) = 6a_0$$

que es idéntico al que se tiene empleando la fórmula para $\langle r_{nl} \rangle$ del enunciado

$$\langle r_{20} \rangle = \frac{1}{2} a_0 (3 \cdot 2^2) = 6a_0$$

b) $2p$. Emplearemos el orbital

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{8} \left(\frac{2}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$$

sustituido en la ecuación (XXII-13), lo que conduce a

$$\langle r_{2p_z} \rangle = \frac{1}{64} \left(\frac{2}{\pi a_0^3} \right) \frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty r^5 e^{-r/a_0} dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

La integral para ϕ es 2π . Para θ ,

$$\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\frac{\cos^3 \theta}{3} \Big|_0^\pi = 2/3$$

y para r , utilizando (XXII-14)

$$\int_0^\infty r^5 e^{-r/a_0} dr = 5! a_0^6$$

Sustituyendo estos tres resultados,

$$\langle r_{2p} \rangle = \frac{1}{8} a_0 \left(\frac{1}{3} \right) 5! = 5a_0$$

Lo mismo se obtiene de $\langle r_{n1} \rangle$ del enunciado pues

$$\langle r_{21} \rangle = \frac{1}{2} a_0 [3 \cdot 2^2 - 1(2)] = 5a_0$$

c) $3s$. Sustituyendo (XXII-12) en (XXII-13) tenemos

$$\begin{aligned} \langle r_{3s} \rangle &= \frac{1}{3^{10}} \left(\frac{3}{\pi a_0^3} \right) \int_0^\infty \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right)^2 e^{-2r/3a_0} r^3 dr \\ &\quad \times \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

Como la integral angular es nuevamente 4π ,

$$\begin{aligned} \langle r_{3s} \rangle &= \frac{4}{3^9 a_0^3} \left[729 \int_0^\infty r^3 e^{-2r/3a_0} dr - \frac{972}{a_0} \int_0^\infty r^4 e^{-2r/3a_0} dr + \right. \\ &\quad \left. + \frac{432}{a_0^2} \int_0^\infty r^5 e^{-2r/3a_0} dr - \frac{72}{a_0^3} \int_0^\infty r^6 e^{-2r/3a_0} dr + \right. \\ &\quad \left. - \frac{4}{a_0^4} \int_0^\infty r^7 e^{-2r/3a_0} dr \right] \end{aligned}$$

Empleando (XXII-14) en todas estas integrales obtenemos

$$\begin{aligned} \langle r_{3s} \rangle &= \frac{4}{3^9 a_0^3} \left[729 \cdot 3! \left(\frac{3a_0}{2} \right)^4 - \frac{972}{a_0} 4! \left(\frac{3a_0}{2} \right)^3 + \frac{432}{a_0^2} \left(\frac{3a_0}{2} \right)^5 5! - \right. \\ &\quad \left. - \frac{72}{a_0^3} 6! \left(\frac{3a_0}{2} \right)^4 + \frac{4}{a_0^4} 7! \left(\frac{3a_0}{2} \right)^3 \right] \\ \langle r_{3s} \rangle &= a_0 \left(\frac{9}{2} - 36 + 120 - 180 + 105 \right) = \frac{27}{2} a_0 \end{aligned}$$

resultado nuevamente idéntico al alcanzado empleando $\langle r_{n1} \rangle$,

$$\langle r_{30} \rangle = \frac{1}{2} a_0 [3^2(3)] = \frac{27}{2} a_0$$

22-6. Calcular el valor esperado de la energía potencial $V(r) = -e^2/r$ para el átomo de hidrógeno en los estados $1s$, $2s$, $2p$ y $3s$. Calcular el valor esperado de la energía cinética en cada uno de los estados.

Para la energía potencial, de acuerdo a la ecuación (20-7) del texto de Castellan,

$$\langle V \rangle = \int \Psi^* \left(-\frac{e^2}{r} \right) \Psi d\tau \quad (\text{XXII-15})$$

a) $1s$. Empleando (XXII-3) en (XXII-15) y recordando que la integral para los ángulos es 4π (inciso (a) del problema 22-3),

$$\langle V_{1s} \rangle = 4 \left(-\frac{e^2}{a_0^3} \right) \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr$$

Evaluando la integral definida mediante (XXII-14)

$$\langle V_{1s} \rangle = -\frac{4e^2}{a_0^3} \left(\frac{a_0^2}{4} \right) = -\frac{e^2}{a_0} \quad (\text{XXII-16})$$

Para la energía cinética, el operador asociado es

$$\mathbf{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

lo que lleva a que su valor esperado sea

$$\langle K \rangle = \int \Psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi dz$$

Sustituyendo nuevamente (XXII-13) y aprovechando el hecho de que el laplaciano de una función sólo dependiente de r puede evaluarse como

$$\nabla^2 f(r) = \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} \quad (\text{XXII-17})$$

obtenemos

$$\begin{aligned} \langle K_{1s} \rangle &= \left(\frac{4}{a_0^3} \right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int_0^\infty r^2 e^{-r/a_0} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) e^{-r/a_0} dr \\ \langle K_{1s} \rangle &= -\frac{2\hbar^2}{a_0^3 m} \left[\frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr - \frac{2}{a_0} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r dr \right] \end{aligned}$$

Volviendo a emplear la integral (XXII-14) se tiene

$$\langle K_{1s} \rangle = \frac{\hbar^2}{2a_0^2 m}$$

Remplazando, en esta última ecuación, uno de los factores a_0 en el denominador por

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

que es la ecuación (19-20) del texto de Castellan, obtenemos

$$\langle K_{1s} \rangle = \frac{e^2}{2a_0}$$

Comparando este resultado con aquel para la energía potencial en la ecuación (XXII-16), es claro que

$$-2 \langle K_{1s} \rangle = \langle V_{1s} \rangle$$

Esta relación se conoce como teorema virial y es válida para cualquier estado del átomo de hidrógeno. Más aún, dicha relación se cumple en todo sistema donde la energía potencial dependa del inverso de r , es decir, todo problema de electrostática. En adelante, para los siguientes incisos, calcularemos el valor esperado de $V(r)$ por (XXII-15) y aquél de la energía cinética de

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle \quad (\text{XXII-18})$$

b) 2s. Sustituyendo (XXII-8) en (XXII-15)

$$\langle V_{2s} \rangle = \frac{4\pi}{64} \left(\frac{2}{\pi a_0^3} \right) (-e^2) \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 \frac{1}{r} e^{-r/a_0} r^2 dr$$

Desarrollando y empleando (XXII-14) se llega a

$$\langle V_{2s} \rangle = \frac{-e^2}{8a_0^3} \left[4 \int_0^\infty r e^{-r/a_0} dr - \frac{4}{a_0} \int_0^\infty r^2 e^{-r/a_0} dr + \frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr \right]$$

$$\langle V_{2s} \rangle = \frac{-e^2}{8a_0^3} \left[4a_0^2 - \frac{4}{a_0} 2a_0^3 + \frac{1}{a_0^2} 3! a_0^4 \right] = -\frac{e^2}{4a_0}$$

y del teorema virial (XXII-18)

$$\langle K_{2s} \rangle = \frac{e^2}{8a_0}$$

c) 2p. Empleando Ψ_{2p} en (XXII-15),

$$\langle V_{2p} \rangle = \frac{1}{64} \left(\frac{2}{\pi a_0^3} \right) \left(-\frac{e^2}{a_0^2} \right) \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \times \int_0^{2\pi} d\phi$$

En la solución del problema anterior desarrollamos las integrales para los ángulos, siendo $4\pi/3$ el resultado. Realizando también la integral para r mediante (XXII-14) tenemos

$$\langle V_{2p} \rangle = -\frac{e^2}{24a_0^3} (3! a_0^4) = -\frac{e^2}{4a_0}$$

resultado idéntico al de $\langle V_{2s} \rangle$.

Por el teorema virial,

$$\langle K_{2p} \rangle = \frac{e^2}{8a_0}$$

d) 3s. Finalmente, empleando (XXII-12) en (XXII-15),

$$\langle V_{3s} \rangle = \frac{4\pi}{(243)^2} \left(\frac{3}{\pi a_0^3} \right) (-e^2) \int_0^\infty \left(27 - 18 \frac{r}{a_0} + 2 \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-2r/3a_0} r dr$$

La evaluación de la integral como en los casos anteriores conduce a

$$\langle V_{3s} \rangle = -\frac{e^2}{9a_0}$$

y entonces

$$\langle K_{3s} \rangle = \frac{e^2}{18a_0}$$

22-7. a) ¿Cuántos niveles de energía aparecen en la separación de Zeeman del nivel d del hidrógeno?

b) ¿Cuántas líneas aparecen en la transición $3d$ a $2p$ en presencia de un campo magnético?

a) La energía de un átomo de hidrógeno con un electron $3d$ es, en presencia de un campo magnético,

$$E'_{3d} = E_{3d} + (m + 2m_s) \mu_1 H$$

siendo E_{3d} la energía en ausencia del campo, m y m_s números cuánticos, μ_1 el magnetón de Bohr

$$\mu_1 = \frac{eh}{2mc} = 0.9273 \times 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{gauss}}$$

Para el estado $3d$, m y m_s tienen los posibles valores

$$m = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Por tanto, $m + 2m_s$ puede tomar valores $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

Debido a ello, E'_{3d} podrá tomar siete diferentes valores en presencia de un campo magnético.

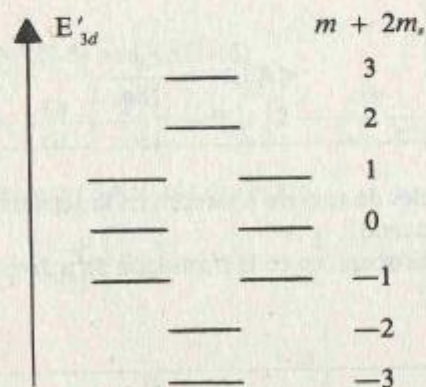
Las posibilidades de sumar m y m_s son diez:

$$m \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

$$m_s \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$$

$$m + 2m_s \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad -3$$

En total se tienen diez estados, pero aquellos con $m + 2m_s = 1, 0, -1$ están doblemente degenerados

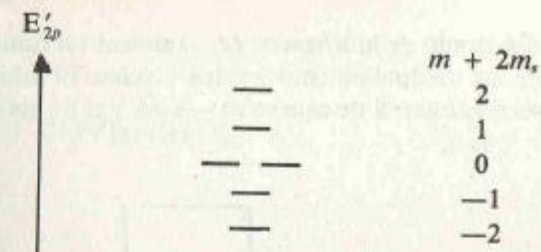


b) Como se ilustra en el texto, la separación del orbital $2p$ en un campo magnético se da en seis estados, un par de ellos degenerados

$$m \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad 1 \quad 0 \quad -1$$

$$m_s \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$$

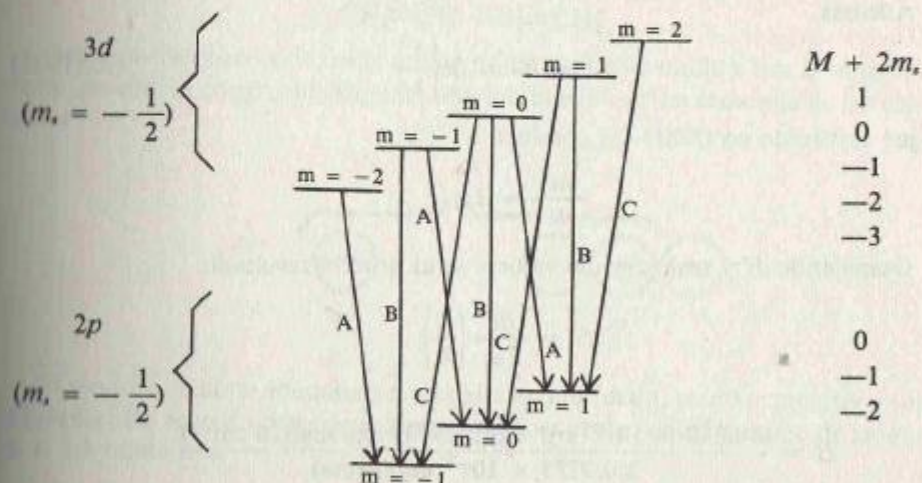
$$m + 2m_s \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$



Como en toda transición $\Delta m_s = 0$, un electrón $3d$ con $m_s = -1/2$ (por ejemplo) proveniente de un estado con $m + 2m_s = 1, 0, -1, -2, -3$ (ver tabla del inciso a)) sólo tendría accesibles los tres estados $2p$ con $m_s = -1/2$ (para los cuales $m + 2m_s = 0, -1, -2$).

Por otra parte Δm debe ser 0, 1 ó -1 , lo cual impone restricciones adicionales.

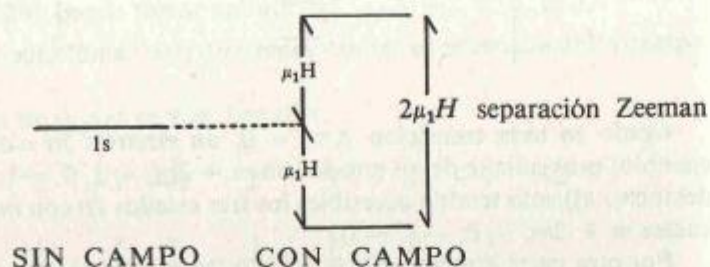
Resolveremos el problema diagramáticamente. Para respetar $\Delta m_s = 0$, colocamos en el diagrama sólo aquellos estados con $m_s = -1/2$, pues para $m_s = 1/2$ se tendrán otras tantas transiciones equivalentes



Ya que la separación de Zeeman entre dos estados $3d'$ o $2p'$ con m consecutiva es la misma, de las nueve transiciones posibles, sólo tendremos 3 frecuencias de transición diferentes, las que hemos etiquetado con las letras A, B y C en la figura. A corresponde a $\Delta m = 1$, B a $\Delta m = 0$ y C a $\Delta m = -1$.

22-8. Calcular la intensidad de un campo magnético necesaria para producir una separación Zeeman $\nu = 1/\lambda = 10 \text{ cm}^{-1}$.

Para el estado basal del átomo de hidrógeno, $1s$, al aplicar un campo magnético de magnitud H , existe un desdoblamiento en dos niveles. El estado de menor energía difiere de aquel en ausencia de campo en $-\mu_1 H$, y el de mayor energía en $\mu_1 H$.



La separación de Zeeman en un campo es entonces

$$\Delta E = 2\mu_1 H$$

Además,

$$\Delta E = h\nu = hc\left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (\text{XXII-19})$$

lo que sustituido en (XXII-19) conduce a

$$\frac{hc}{\lambda} = 2\mu_1 H$$

Despejando H y sustituyendo valores se alcanza el resultado:

$$H = \frac{hc}{2\mu_1} \left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

$$H = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})(2.99793 \text{ cm/seg})(10 \text{ cm}^{-1})}{2(0.9273 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss})}$$

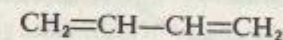
$$H = 10.71 \times 10^4 \text{ gauss}$$

XXIII

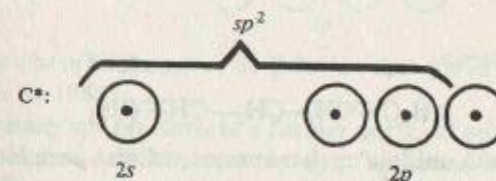
El enlace covalente

- 23-1. a) Bosqueje el sistema de enlaces dobles en el 1,3 butadieno.
 b) Compare los enlaces dobles en el 1,3 butadieno con los del 1,4 penta-dieno.
 c) Demuestre que cualquier hidrocarburo que contenga un sistema conjugado de enlaces dobles es planar en la región de conjugación.

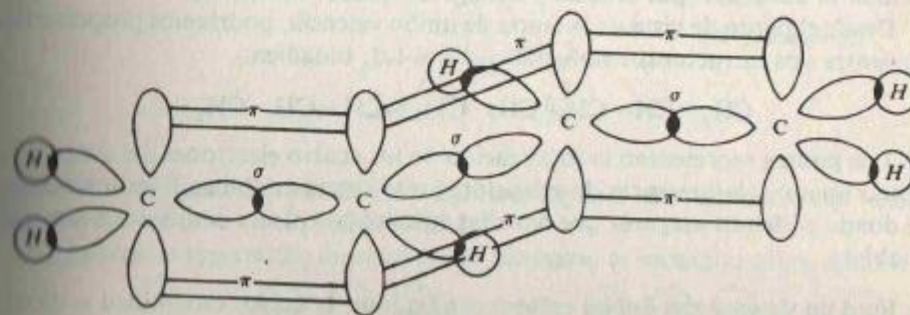
- a) La fórmula molecular del 1,3 butadieno es



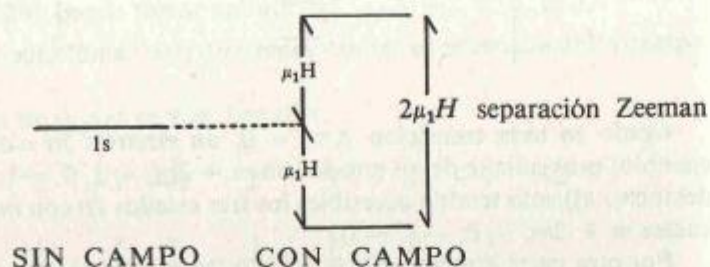
Como puede observarse, cada átomo de carbono está unido a tres átomos vecinos. De ello, es congruente suponer una hibridación sp^2 en cada uno de los carbonos



El electrón restante ocuparía un orbital p no hibridado, como se muestra en el diagrama. De acuerdo con esto podemos obtener el siguiente bosquejo de enlace en el 1,3 butadieno.



Para el estado basal del átomo de hidrógeno, $1s$, al aplicar un campo magnético de magnitud H , existe un desdoblamiento en dos niveles. El estado de menor energía difiere de aquel en ausencia de campo en $-\mu_1 H$, y el de mayor energía en $\mu_1 H$.



La separación de Zeeman en un campo es entonces

$$\Delta E = 2\mu_1 H$$

Además,

$$\Delta E = h\nu = hc\left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (\text{XXII-19})$$

lo que sustituido en (XXII-19) conduce a

$$\frac{hc}{\lambda} = 2\mu_1 H$$

Despejando H y sustituyendo valores se alcanza el resultado:

$$H = \frac{hc}{2\mu_1} \left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

$$H = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})(2.99793 \text{ cm/seg})(10 \text{ cm}^{-1})}{2(0.9273 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss})}$$

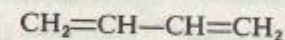
$$H = 10.71 \times 10^4 \text{ gauss}$$

XXIII

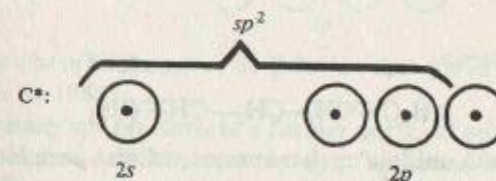
El enlace covalente

- 23-1. a) Bosqueje el sistema de enlaces dobles en el 1,3 butadieno.
 b) Compare los enlaces dobles en el 1,3 butadieno con los del 1,4 penta-dieno.
 c) Demuestre que cualquier hidrocarburo que contenga un sistema conjugado de enlaces dobles es planar en la región de conjugación.

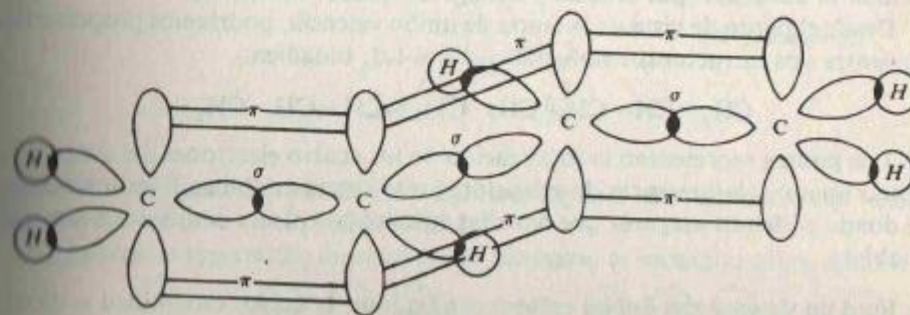
- a) La fórmula molecular del 1,3 butadieno es



Como puede observarse, cada átomo de carbono está unido a tres átomos vecinos. De ello, es congruente suponer una hibridación sp^2 en cada uno de los carbonos

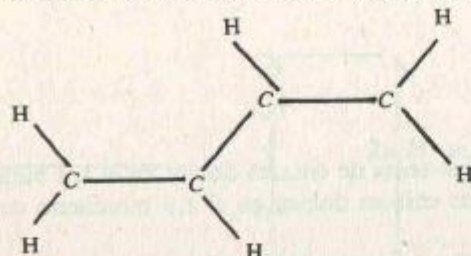


El electrón restante ocuparía un orbital p no hibridado, como se muestra en el diagrama. De acuerdo con esto podemos obtener el siguiente bosquejo de enlace en el 1,3 butadieno.

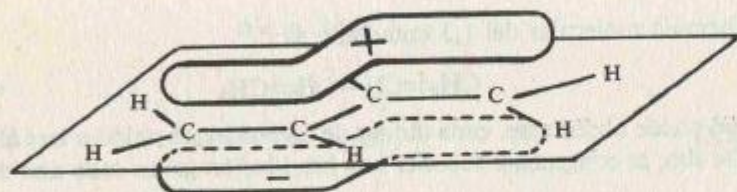


Se observa que para una geometría planar, en la cual los orbitales no hibridados de cada carbono apuntan en la misma dirección, existe una interacción múltiple tipo π entre los átomos de carbono.

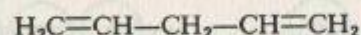
Sobre el plano de la molécula tendríamos las uniones σ , cuyo esqueleto sería



Por otra parte, los orbitales p no hibridados formarían un sistema π deslocalizado

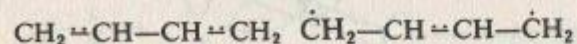


b) En el 1,4 pentadieno,



el carbono central está unido a cuatro átomos, así que para éste habría que suponer una hibridación sp^3 . Debido a ello, no se tiene en este metileno un orbital p no hibridado que forme parte de un sistema π deslocalizado sobre y debajo de toda la molécula. Es decir, en el 1,4 pentadieno se tienen simplemente dos enlaces aislados, mientras que en el primer caso existe una interacción π a lo largo de toda la molécula (por encima y debajo del plano molecular).

Desde el punto de vista de la teoría de unión valencia, podríamos proponer las siguientes dos estructuras resonantes para el 1,3, butadieno.



Los puntos representan la localización de los cuatro electrones del sistema π . Como siempre, la presencia de estructuras resonantes estabiliza a las moléculas, de donde podemos asegurar que aquellas con enlaces conjugados son más estables.

c) Para un sistema con enlaces conjugados, la mayor estabilidad se da entonces cuando los orbitales p no hibridados pueden interactuar por encima y por debajo del plano de la molécula, que contiene los enlaces sigma.

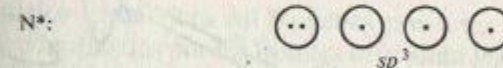
átomos involucrados en el sistema conjugado adquieran una configuración planar.

23-2. El nitrógeno forma dos tipos diferentes de compuestos en los cuales está vinculado a tres átomos. En el amoníaco y las aminas, la configuración es piramidal, mientras que en el ión NO_3^- es planar. Bosqueje las posibilidades de hibridación para los dos casos. (Insinuación: N^+ es isoelectrónico con el carbono).

La configuración electrónica de valencia para el átomo de nitrógeno es:

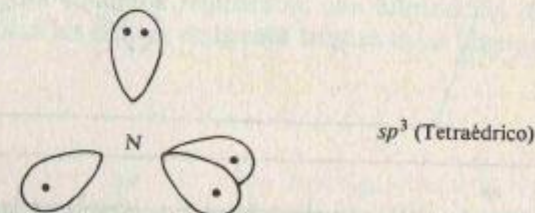


NH_3 y aminas: Si cada uno de los tres electrones p del nitrógeno formara un enlace con un átomo de hidrógeno, el ángulo H-N-H en el amoníaco sería de 90° . Se sabe que dicho ángulo es de 106° . Por lo tanto, una descripción más congruente se obtiene al suponer una hibridación sp^3 , con uno de los orbitales híbridos conteniendo dos electrones.



El ángulo entre dos orbitales sp^3 es de 109.5° , valor que es bastante más cercano al experimental de 106° .

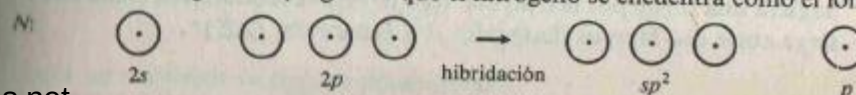
Uno de los orbitales sp^3 no entraría a formar parte del enlace, ya que está totalmente ocupado. A este orbital se le denomina "de par solitario". El diagrama de hibridación sería:



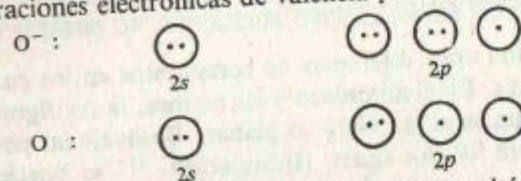
sp^3 (Tetraédrico)

NO_3^- : La configuración planar del NO_3^- hace suponer una hibridación sp^2 similar a la del carbono en el problema 23-1.

Siguiendo la sugerencia, digamos que el nitrógeno se encuentra como el ión N^+

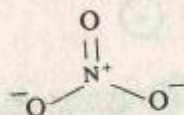


Cada orbital sp^2 se enlazaría con un oxígeno. Ya que la carga neta del nitrato es -1 , dos de los oxígenos deben ser iones O^- y el tercero un átomo neutro. Las configuraciones electrónicas de valencia para estas especies son:

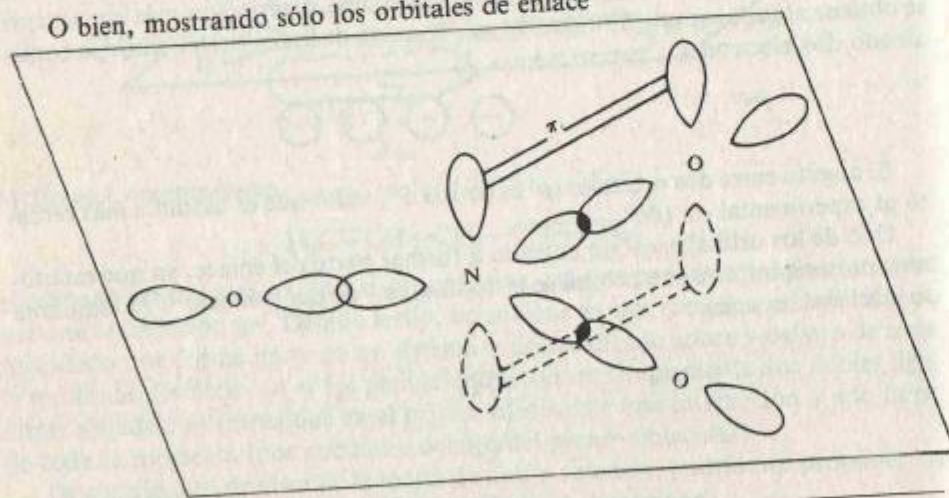


Por tanto, ante los O^- el orbital sp^2 del N^+ podrá enlazarse (enlace sigma) con el orbital p incompleto del oxígeno, mientras que ante el O existe además la posibilidad de un enlace π entre el segundo orbital p incompleto del oxígeno y el no hibridado del N^+ .

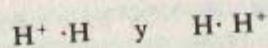
Podríamos entonces bosquejar la estructura del NO_3^- como



O bien, mostrando sólo los orbitales de enlace

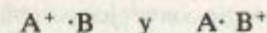


23-3. El enlace "mono-electrónico" es estable en la especie H_2^+ gracias a la resonancia entre las estructuras



Sugiera una razón por la cual este tipo de enlace mono-electrónico no se observa entre dos átomos desiguales A y B para dar $(AB)^+$.

La razón es que, en este caso, la energía de las estructuras resonantes



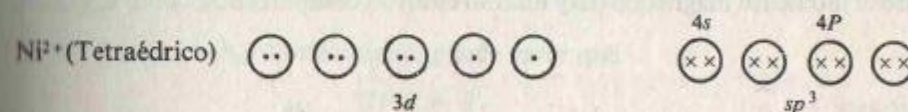
es muy diferente. Si A es más electronegativo que B , la primera de las estructuras tendrá una energía mucho mayor que la segunda. Debido a ello se tendría una mínima estabilización debida a resonancia.

23-4. El ión Ni^{2+} forma dos tipos de complejos con números de coordinación cuatro; uno es tetraédrico; el otro es cuadrado. ¿Cuál de estos tipos tiene momento magnético debido a espines de electrones no apareados?

De la tabla 22-5 del texto de Castellan, la configuración del átomo de níquel es: $Ni = [Ar] 3d^8 4s^2$. En este caso los electrones $4s$ son los más susceptibles de ionizarse, así que para el Ni^{2+} tenemos la siguiente configuración de valencia:

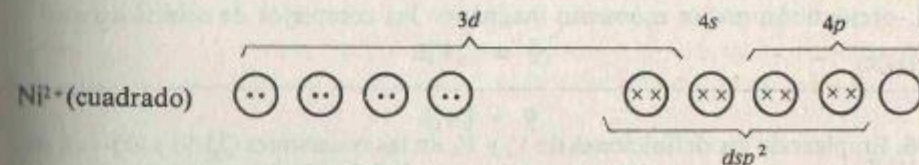


Los complejos tetraédricos del Ni deben presentar hibridación sp^3 , es decir, los electrones coordinados por los ligantes ocuparían los cuatro orbitales híbridos sp^3 resultantes de la hibridación $4s-4p$, y de acuerdo al siguiente diagrama



presentarían dos electrones desapareados.

Por otra parte, la geometría cuadrada requiere de una hibridación dsp^2 , lo cual sólo es posible si se acoplan los espines en la caja $3d$ para dejar libre un orbital d para la hibridación



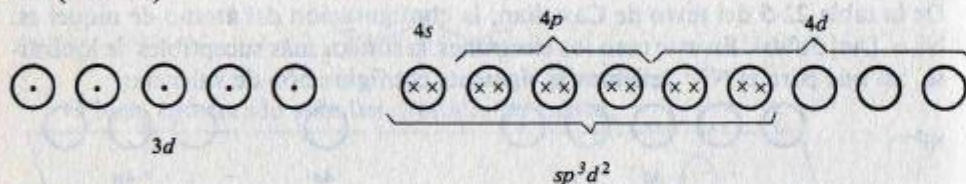
Aquí no existirían electrones desapareados.

La respuesta al problema es entonces: el tetraédrico.

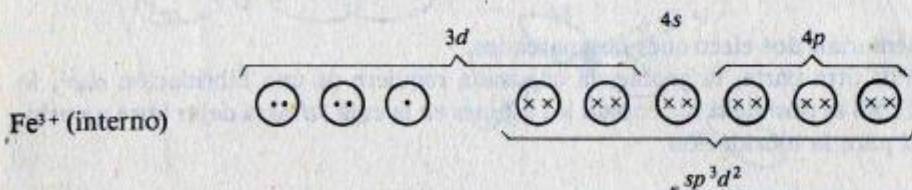
23-5. El ión Fe^{3+} forma dos tipos de complejos con números de coordinación seis. Ambos son octaédricos con hibridación sp^3d^2 . En un tipo (complejo de orbital interno) se emplean en la hibridación dos orbitales $3d$, y en otro tipo (complejo de orbital externo) se emplean dos orbitales $4d$. ¿Cuál tiene mayor momento magnético, el complejo de orbital interno o el de orbital externo?

Ya que el átomo de hierro tiene una configuración electrónica basal $\text{Fe} = [\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, tenemos para el Fe^{3+} una configuración de valencia $3d^5$. Para el complejo de orbital externo, la hibridación sp^3d^2 permite cinco electrones no apareados, como se muestra

Fe^{3+} (externo)



Para el acaso del complejo de orbital interno, como dos orbitales $3d$ van a emplearse en la hibridación, es necesario aparear los electrones del Fe^{3+} , disminuyendo el momento magnético (hay un sólo electron desapareado), como se observa



Así, presentarán mayor momento magnético los complejos de orbital externo.

23-6. Empleando las definiciones de V_I y V_{II} en las ecuaciones (23-9) y (23-10), demuestre que las dos integrales de la ecuación (23-26) se pueden transformar, la una en la otra, por medio del operador de intercambio. Demuestre que lo mismo es válido para las dos integrales de la ecuación (23-31).

De las ecuaciones (23-9) y (23-10) del texto de Castellan, las definiciones de V_I y V_{II} son

$$V_I = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$V_{II} = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

El operador de intercambio I aplicado sobre cualquier función, f , de las coordenadas de dos electrones, intercambia ambas, es decir

$$I[f(1, 2)] = f(2, 1)$$

Una propiedad interesante del operador I es que él es su propia inversa, o sea, aplicado dos veces sobre la misma función no la altera en absoluto. Aplicando I sobre ambos lados de la ecuación anterior tenemos

$$I^2[f(1, 2)] = I[f(2, 1)] = f(1, 2)$$

Ambas energías, V_I y V_{II} son funciones de las coordenadas de dos electrones, así que I puede actuar sobre ellas. Así,

$$I[V_I] = I\left[-\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}\right]$$

Intercambiando las coordenadas uno y dos,

$$I[V_I] = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{21}} + \frac{1}{R} = V_{II} \quad (\text{XXIII-1})$$

puesto que $r_{12} = r_{21}$. Similarmente puede verse que

$$I[V_{II}] = V_I \quad (\text{XXIII-2})$$

De las definiciones

$$\Psi_I = \Psi_a(1) \Psi_b(2)$$

$$\Psi_{II} = \Psi_a(2) \Psi_b(1)$$

es claro que

$$I[\Psi_{II}] = \Psi_I \quad (\text{XIII-3})$$

$$I[\Psi_I] = \Psi_{II}$$

La ecuación (23-26) indica que

$$\int \Psi_I V_I \Psi_I d\tau = \int \Psi_{II} V_{II} \Psi_{II} d\tau \quad (\text{XIII-4})$$

Aplicando el operador I al lado izquierdo, éste puede introducirse en la integral, pues ésta abarca las coordenadas de ambos electrones, es decir,

$$I[\int \Psi_i V_i \Psi_i d\tau] = \int I[\Psi_i V_i \Psi_i] d\tau$$

Ahora bien, intercambiar coordenadas a un producto de funciones es equivalente a multiplicar cada factor con las coordenadas intercambiadas, y entonces

$$I[\int \Psi_i V_i \Psi_i d\tau] = \int I[\Psi_i] I[V_i] I[\Psi_i] d\tau$$

Empleando en ésta ecuación las fórmulas (XXIII-1) y (XXIII-4)

$$I[\int \Psi_i V_i \Psi_i d\tau] = \int \Psi_{ii} V_{ii} \Psi_{ii} d\tau$$

con lo que se demuestra que el lado derecho de (23-26) se transforma en el izquierdo ante I . Similarmente y debido a que P es la transformación idéntica, podemos aplicar nuevamente I en la última relación para alcanzar

$$I^2[\int \Psi_i V_i \Psi_i d\tau] = \int \Psi_i V_i \Psi_i d\tau = I[\int \Psi_{ii} V_{ii} \Psi_{ii} d\tau]$$

donde también el lado izquierdo de (23-26) se convierte en el derecho ante I .

En cuanto a la ecuación (23-31),

$$\int \Psi_i V_{ii} \Psi_{ii} d\tau = \int \Psi_{ii} V_i \Psi_i d\tau$$

la demostración es enteramente similar:

$$I[\int \Psi_i V_{ii} \Psi_{ii} d\tau] = \int I[\Psi_i] I[V_{ii}] I[\Psi_{ii}] d\tau$$

Empleando ahora (XXIII-2), (XXIII-3) y (XXIII-4)

$$I[\int \Psi_i V_{ii} \Psi_{ii} d\tau] = \int \Psi_{ii} V_i \Psi_i d\tau$$

Aplicando nuevamente I a ésta última relación tenemos

$$\int \Psi_i V_{ii} \Psi_{ii} d\tau = I[\int \Psi_{ii} V_i \Psi_i d\tau]$$

que es lo que deseaba demostrarse.

23-7. Sean α y β las dos funciones de onda del espín, correspondientes a los dos valores posibles del número cuántico del espín; entonces $\alpha(1)$ indica que el electrón 1 tiene espín α . Las funciones posibles del espín para dos electrones son: $\sigma_1 = \alpha(1)\alpha(2)$; $\sigma_2 = \alpha(1)\beta(2)$; $\sigma_3 = \beta(1)\alpha(2)$; $\sigma_4 = \beta(1)\beta(2)$. Haciendo combinaciones lineales donde sea necesario, mostrar qué tres funciones son simétricas (estado triplete) y cuál antisimétrica (estado singlete) ante el intercambio de los dos electrones.

Las funciones $\sigma_1 = \alpha(1)\alpha(2)$ y $\sigma_4 = \beta(1)\beta(2)$ son simétricas ante el intercambio de los dos electrones, pues

$$I[\sigma_1] = I[\alpha(1)\alpha(2)] = \alpha(2)\alpha(1) = \alpha(1)\alpha(2) = \sigma_1$$

$$I[\sigma_4] = I[\beta(1)\beta(2)] = \beta(2)\beta(1) = \beta(1)\beta(2) = \sigma_4$$

Sin embargo σ_2 y σ_3 se transforman una en otra al operar sobre ellas con I , es decir

$$I[\sigma_2] = I[\alpha(1)\beta(2)] = \alpha(2)\beta(1) = \sigma_3 \quad (\text{XXIII-5})$$

$$I[\sigma_3] = I[\beta(1)\alpha(2)] = \beta(2)\alpha(1) = \sigma_2 \quad (\text{XXIII-6})$$

Sin embargo, las funciones $\sigma_2 + \sigma_3$ y $\sigma_2 - \sigma_3$ cumplen con las condiciones de simetría requeridas puesto que, aprovechando (XXIII-5) y (XXIII-6), es claro que

$$I[\sigma_2 + \sigma_3] = I[\sigma_2] + I[\sigma_3] = \sigma_3 + \sigma_2 = (\sigma_2 + \sigma_3) \text{ simétrica}$$

$$I[\sigma_2 - \sigma_3] = I[\sigma_2] - I[\sigma_3] = \sigma_3 - \sigma_2 = (-1)(\sigma_2 - \sigma_3) \text{ antisimétrica}$$

Así, las funciones de espín simétricas son:

ESTADO TRIPLETE: $\{\sigma_1, \sigma_2 + \sigma_3, \sigma_4\}$

y aquella antisimétrica ante la permutación de los electrones es:

ESTADO SINGLETE: $\{\sigma_2 - \sigma_3\}$

Fundamentos de espectroscopía

24-1. Las líneas espectrales se describen de diferentes maneras; por la frecuencia, ν ; por la longitud de onda, λ ; y por el número de onda, $1/\lambda = \bar{\nu}$. Observe que $\nu\lambda = c$, la velocidad de la luz, $c = 3.0 \text{ por } 10^{10} \text{ cm/seg}$. La diferencia de frecuencia entre las líneas adyacentes en el espectro rotatorio del HCl es $6.33 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$. Expresar este número como una diferencia en la longitud de onda y en términos de una diferencia en el número de onda.

Si $c = \nu\lambda$, entonces $\Delta\nu\Delta\lambda = c$, por lo tanto

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\Delta\nu}$$

y como $1/\lambda = \bar{\nu}$

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\Delta\lambda} = \frac{\Delta\nu}{c}$$

por lo tanto si $\Delta\nu = 6.33 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$,

$$\Delta\lambda = \frac{3 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}{6.33 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}} = \frac{1}{21.1} \text{ cm}$$

$$\Delta\bar{\nu} = 21.1 \text{ cm}^{-1}$$

24-2. El espaciamiento entre dos líneas rotatorias adyacentes en el espectro de la molécula del HCl es $6.33 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$. Calcular el momento de inercia para la molécula de HCl y el espaciamiento internuclear si las masas atómicas son $H = 1.008$ y $Cl^{35} = 34.97$.

De acuerdo con la ecuación (24-6) del texto de Castellan

$$\nu_J = (J + 1) \frac{h}{4\pi^2 I} \quad (XXIV-1)$$

Para dos líneas adyacentes

$$\nu_{J+1} - \nu_J = \Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I} \quad (XXIV-2)$$

Despejando el momento de inercia de esta ecuación,

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu} = \frac{6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg-sec}}{4\pi^2 (6.33 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1})} = 2.65 \times 10^{-40} \text{ gm-cm}^2$$

Por otro lado, $I = \mu R_e^2$, en donde

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{M_H M_{Cl}}{M_H + M_{Cl}} \frac{1}{N_o}$$

ya que $N_o m = M$ siendo m la masa atómica y M el peso molecular. Por lo tanto

$$M = \frac{1.008(34.97)}{1.008 + 34.97} \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \frac{1}{6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 1.627 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

y despejando R_e ,

$$R_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2.65 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2}{1.627 \times 10^{-24} \text{ gm}}} = 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

24-3. El átomo de yodo tiene una masa atómica de 126.90, mientras que el átomo de hidrógeno tiene una masa de 1.008. Si la separación internuclear en el HI es 1.604 Å, calcular el momento de inercia y la separación entre las frecuencias rotatorias.

El momento de inercia está dado por

$$I = \mu R_e^2$$

al igual que en el problema anterior,

$$\mu = \frac{126.9(1.008)}{126.9 + 1.008} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} \text{ gm} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

y por lo tanto

$$I = 1.66 \times 10^{-24} \text{ gm} (1.604 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 4.272 \times 10^{-40} \text{ gm-cm}^2$$

De la ecuación (XXIV-2) tenemos que la separación entre los niveles rotatorios es

$$\Delta\nu = \frac{6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg-seg}}{4\pi(4.272 \times 10^{-40} \text{ gm-cm}^2)} = 3.928 \times 10^{11} \text{ seg}^{-1}$$

- 24-4. La frecuencia fundamental de vibración en la molécula de cloro es $1.688 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$.
Calcular las energías de los tres primeros niveles vibratorios.

Los niveles vibratorios de una molécula diatómica están dados por la ecuación (24-1) del texto de Castellan

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu_0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{XXIV-3})$$

en donde ν_0 es la frecuencia fundamental de vibración, por tanto, como la energía aumenta a medida que n aumenta los tres primeros estados serán los siguientes:

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 = \frac{1}{2} (6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg-seg})(1.688 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1})$$

$$E_0 = 5.592 \times 10^{-14} \text{ ergs}$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_0 = 3E_0 = 16.78 \times 10^{-14} \text{ ergs}$$

$$E_2 = \frac{5}{2} h\nu_0 = 5E_0 = 27.96 \times 10^{-14} \text{ ergs}$$

- 24-5. Calcular la posición del centro de masa y el momento de inercia de cada una de las siguientes moléculas lineales:

- a) la asimétrica $\text{N}^- = \text{N}^+ = 0$, con longitudes de enlace $\text{N}^- = \text{N}^+ = 1.126 \text{ Å}$; y $\text{N} = 0 = 1.191 \text{ Å}$.
b) la simétrica $0 = \text{C} = 0$, para la cual $\text{C} = 0 = 1.64 \text{ Å}$
c) $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$, para la cual $\text{C} - \text{H} = 1.057 \text{ Å}$; $\text{C} \equiv \text{C} = 1.203 \text{ Å}$; $\text{C} - \text{C} = 1.382 \text{ Å}$; y $\text{C} \equiv \text{N} = 1.157 \text{ Å}$.

El centro de masa de una molécula lineal está dado por

$$CM = \frac{\sum m_i r_i}{\sum m_i}$$

donde m_i son las masas atómicas y r_i la distancia de cada átomo a un punto de referencia. El momento de inercia de una molécula lineal está dado por

$$I = \sum m_i r_i^2$$

en donde r_i es la distancia del i -ésimo átomo al centro de la masa. De esta manera:

- a) Tomando N^- como punto de referencia

$$CM = \frac{m_N R_{\text{N}^+ = \text{N}^-} + m_O (R_{\text{N}^+ = \text{N}^-} + R_{\text{N} = \text{O}})}{2m_N + m_O}$$

$$CM = 1.2006 \text{ Å}$$

$$I = [14.0067(1.2006)^2 + 14.0067(1.2006 - 1.126)^2 + 15.9994(1.126 + 1.191 - 1.2006)^2]$$

$$\times \frac{10^{-16}}{6.023 \times 10^{23}} = 6.676 \times 10^{-39} \text{ gm cm}^2$$

- b) Tomando el oxígeno de la izquierda como punto de referencia

$$CM = \frac{m_C R_{\text{C} = \text{O}} + m_O (R_{\text{C} = \text{O}} + R_{\text{C} = \text{O}})}{m_C + 2m_O} = R_{\text{C} = \text{O}} = 1.164 \text{ Å}$$

$$I = [15.9994(1.164)^2 + 15.9994(1.164)^2] \frac{10^{-16}}{6.023 \times 10^{23}} = 7.198 \times 10^{-39} \text{ gm cm}^2$$

- c) Tomando el hidrógeno como punto de referencia

$$CM = \frac{(m_C R_{\text{C} - \text{H}} + m_C (R_{\text{C} - \text{H}} + R_{\text{C} \equiv \text{C}}) + m_C (R_{\text{C} - \text{H}} + R_{\text{C} \equiv \text{C}} + R_{\text{C} - \text{C}}))}{m_H + 3m_C + m_N}$$

$$+ m_N (R_{\text{C} - \text{H}} + R_{\text{C} \equiv \text{C}} + R_{\text{C} - \text{C}} + R_{\text{C} \equiv \text{N}}) = 2.955 \text{ Å}$$

$$I = [1.008(2.955)^2 + 12(2.955 - 1.057)^2 + 12(2.955 - 2.26)^2 + 12(3.642$$

$$- 2.955)^2 + 14.0067(4.799 - 2.955)^2] \frac{10^{-16}}{6.023 \times 10^{23}} = 1.8449 \times 10^{-38} \text{ gm cm}^2$$

- 24-6. La constante de fuerza en el Br_2 es de 2.4 dinas/cm. Calcular la frecuencia fundamental de vibración y la energía de punto cero en Br_2 .

La frecuencia fundamental en términos de la constante de fuerza está dada por

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_{Br} m_{Br}}{2m_{Br}} = \frac{m_{Br}}{2} = \frac{79.909}{2} = 39.955 \text{ gr/mol}$$

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2.4 \text{ dinas/cm} \cdot 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}}{39.955 \text{ gr/mol}}}$$

$$\nu_o = 3.027 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

La energía del punto cero está dada por

$$\epsilon_o = \frac{1}{2} h \gamma_o = \frac{1}{2} 6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg-seg} \cdot 3.027 \times 10^{10} \text{ seg}^{-1}$$

$$\epsilon_o = 1.44 \text{ cal/mol}$$

24-7. Dadas las masas atómicas: H = 1.0078; D = 2.0141; Cl³⁵ = 34.9689; Cl³⁷ = 36.9659. La frecuencia fundamental de vibración en el HCl³⁵ es 2891 cm⁻¹.

- Suponiendo que la constante de fuerza no cambia, calcular las masas reducidas y las frecuencias fundamentales de vibración en el HCl³⁷, en el DCl³⁵, y en el DCl³⁷.
- Dado que la distancia internuclear es 1.2746 Å y es la misma para todos, calcular los momentos de inercia y la separación de las líneas rotatorias en el HCl³⁵, HCl³⁷, DCl³⁵ y DCl³⁷.

a) Las masas reducidas serán

$$\mu_{HCl^{35}} = \frac{(1.0078)(34.9689)}{1.0078 + 34.9689} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 1.6264 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

$$\mu_{HCl^{37}} = \frac{(1.0078)(36.9659)}{1.0078 + 36.9659} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 1.6289 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

$$\mu_{DCl^{35}} = \frac{(2.0141)(34.9689)}{2.0141 + 34.9689} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 3.1619 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

$$\mu_{DCl^{37}} = \frac{(2.0141)(36.9659)}{2.0141 + 36.9659} \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 3.1712 \times 10^{-24} \text{ gm}$$

Como $\bar{\nu}_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, para otra molécula si k es la misma tendremos $\bar{\nu}'_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu'}}$. Dividiendo estas dos ecuaciones se tiene que

$$\frac{\bar{\nu}_o}{\bar{\nu}'_o} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} \quad \bar{\nu}_o = \bar{\nu}'_o \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}}$$

así,

$$\bar{\nu}_o(HCl^{37}) = 2891 \sqrt{\frac{1.6264 \times 10^{-24}}{1.6289 \times 10^{-24}}} = 2889 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_o(DCl^{35}) = 2891 \sqrt{\frac{1.6264 \times 10^{-24}}{3.1619 \times 10^{-24}}} = 2073 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_o(DCl^{37}) = 2891 \sqrt{\frac{1.6264 \times 10^{-24}}{3.1712 \times 10^{-24}}} = 2070 \text{ cm}^{-1}$$

b)

$$I = \mu R^2$$

$$I_{HCl^{35}} = 1.6264 \times 10^{-24} \text{ gm} (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 2.6426 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$

$$I_{HCl^{37}} = 1.6289 \times 10^{-24} \text{ gm} (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 2.6463 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$

$$I_{DCl^{35}} = 3.1619 \times 10^{-24} \text{ gm} (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 5.1368 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$

$$I_{DCl^{37}} = 3.1712 \times 10^{-24} \text{ gm} (1.2746 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 5.1519 \times 10^{-40} \text{ gm cm}^2$$

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{h^2}{4\pi^2 I c} \quad A = \frac{h}{4\pi^2 c} = 5.5978 \times 10^{-39} \quad \Delta \bar{\nu} = \frac{A}{I}$$

$$\Delta \bar{\nu}_{HCl^{35}} = 21.183 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \bar{\nu}_{HCl^{37}} = 21.154 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \bar{\nu}_{DCl^{35}} = 10.898 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \bar{\nu}_{DCl^{37}} = 10.866 \text{ cm}^{-1}$$

24-8. Mediante la relación recurrente para las funciones asociadas de Legendre evaluar la integral

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_J^{[m]}(\cos \theta) e^{-im\phi} \phi \times P_J^{[m]}(\cos \theta) e^{im\phi} \sin \theta d\theta d\phi$$

y entonces demostrar que $\Delta J = \pm 1$ para la radiación polarizada en x.

Esta integral es incorrecta pues los factores exponenciales no dependen del valor absoluto de m , sino del valor de m . Por lo tanto, la integral que hay que resolver es

$$\int_0^{2\pi} P_{J'}^{(m')}(\cos \theta) e^{-im'\phi} \times P_J^{(m)}(\cos \theta) e^{im\phi} \sin \theta d\theta d\phi$$

Sustituyendo las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ \xi &= \cos \theta \\ \sin \theta &= \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = \sqrt{1 - \xi^2} \\ d(\cos \theta) &= -\sin \theta d\theta \\ d\xi &= -\sin \theta d\theta \end{aligned}$$

tenemos que

$$r \int_{-1}^1 P_{J'}^{(m')}(\xi) \sqrt{1 - \xi^2} P_J^{(m)}(\xi) d\xi \int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} \cos \phi e^{im\phi} d\phi$$

La segunda integral se puede evaluar recordando que $e^{\pm i\phi} = \cos \phi \pm i \sin \phi$ y por lo tanto

$$\cos \phi = \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}$$

sustituyendo este resultado en la segunda integral,

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\phi} \frac{1}{2} \{e^{i(m+1)\phi} + e^{i(m-1)\phi}\} d\phi$$

que vale (por la ortogonalidad de estas funciones)

$$\begin{aligned} 0 &\text{ si } m+1 \neq m' \text{ ó } m-1 \neq m' \\ 2\pi/2 &\text{ si } m+1 = m' \text{ ó } m-1 = m' \end{aligned}$$

Para la primera integral podemos usar la relación de recurrencia (Ec. 21-93) del texto de Castellan)

$$(2J+1)(1-\xi^2)^{1/2} P_J^{(m)-1}(\xi) = P_{J+1}^{(m)}(\xi) - P_{J-1}^{(m)}(\xi)$$

así, la primera integral se convierte en

$$\int_{-1}^1 \frac{1}{(2J+1)} P_{J'}^{(m')}(\xi) \{P_{J+1}^{(m)}(\xi) - P_{J-1}^{(m)}(\xi)\} d\xi$$

que vale

$$\text{ó si } \begin{cases} J' \neq J+1 \text{ ó } J' \neq J-1 \\ \text{y } m' \neq m+1 \end{cases}$$

$$\frac{r}{(2J'+1)} \left(\frac{1}{J'+1/2} \right) \frac{(J'+|m'|)!}{(J'-|m'|)!} \quad \text{si } \begin{cases} J+1 = J' \text{ y } |m|+1 = |m'| \\ J-1 = J' \text{ y } |m|+1 = |m'| \end{cases}$$

por la ortogonalidad de las funciones asociadas de Legendre.

La condición sobre las m y m' siempre se satisface, pues de la segunda integral obtuvimos que

$$\Delta m = \pm 1$$

y la condición en J y J' establece que

$$\Delta J = \pm 1$$

que es lo que queríamos demostrar.

Fuerzas intermoleculares

25-1. Combinando la ecuación termodinámica de estado con la ecuación de Van der Waals se puede demostrar que $(\partial \bar{E} / \partial \bar{V})_T = a / V^2$. Por debajo de la temperatura crítica, la ecuación de Van der Waals predice, aproximadamente, un volumen líquido igual a b y un volumen gaseoso igual a RT/p . Suponiendo que la sustancia obedece la ecuación de Van der Waals, ¿qué aumento de energía acompaña a la expresión isotérmica de un mol de la sustancia del volumen líquido al gaseoso?

El cambio de energía en una expansión isotérmica está dado por la relación

$$\Delta E = \int_{V_l}^{V_g} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{V}} \right)_T dV$$

Sustituyendo el valor de $(\partial \bar{E} / \partial \bar{V})_T$ que se obtiene a partir de la ecuación de Van der Waals tendremos

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_{V_l}^{V_g} \frac{a dV}{V^2} = a \left[-\frac{1}{V} \right]_{V_l}^{V_g} \\ &= a \left[\frac{1}{V_l} - \frac{1}{V_g} \right] \end{aligned}$$

Como $V_l = b$ y $V_g = RT/p$ obtenemos,

$$\Delta E = a \left[\frac{1}{b} - \frac{p}{RT} \right]$$

Como $V_g \gg V_l$, $1/V_l \gg 1/V_g$ por lo tanto,

$$\Delta E \approx \frac{a}{b}$$

25-2. La constante dieléctrica para el clorobenceno es:

$t, ^\circ\text{C}$	-50	-20	+20
ϵ	7.28	6.30	5.71

Suponiendo que la densidad, 1.11 g/cm^3 , no varía con la temperatura, calcule el momento dipolar de este compuesto. Peso molecular = 112.45.

Las ecuaciones (25-15) y (25-20) del texto de Castellan establecen que

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \left(\frac{M}{\rho} \right) \quad (\text{XXV-1})$$

y

$$P = a + b \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{XXV-2})$$

donde P es la polarización molar y

$$a = \frac{4\pi N_0 \alpha_0}{3} \quad b = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{9k} \quad \mu = \sqrt{\frac{9kb}{4\pi N_0}} = \text{momento dipolo}$$

si conocemos el valor de b podemos calcular el momento dipolo μ .

Los valores de a y b los podemos determinar a partir de la gráfica de P contra $1/T$, o, en forma más exacta, utilizando el método de regresión lineal descrito en el problema (V-9). De esta manera tenemos

$$n = 3$$

$$\Sigma x = 0.01184$$

$$\Sigma y = 195.132$$

$$\Sigma x^2 = 4.731 \times 10^{-5}$$

$$\Sigma(xy) = 0.774$$

Sustituyendo estas cantidades en las ecuaciones (V-24) y (V-25) tendremos

$$b = \frac{3(0.774) - 0.01184(195.132)}{3(4.731 \times 10^{-5}) - (0.01184)^2} = 6671.119$$

$$a = \frac{1}{3} [195.132 - 6671.119(0.01184)] = 38.715$$

y por lo tanto

$$\mu = \sqrt{\frac{9(1.38062 \times 10^{-16})(6671.119)}{4\pi(6.023 \times 10^{23})}} = 1.047 \times 10^{-18} \text{ esu-cm}$$

$$\mu = 1.047 \text{ D}$$

25-3. Con base en los valores de la tabla 25-3, calcule la refracción molar del butano, el propeno y la acetona.

Como la refracción molar de una sustancia es aproximadamente igual a la suma de las refracciones de los grupos electrónicos que se encuentran en ella, tendremos, utilizando los valores de la tabla (25-3) del texto de Castellan, para el butano C_4H_{10}

3 enlaces C—C, 10 enlaces C—H

$$R_{C_4H_{10}} = 3R_{C-C} + 10R_{C-H} = 3(1.21) + 10(1.70) = 20.63 \text{ cm}^3$$

para el propeno C_3H_6

1 enlace C=C, 1 enlace C—C, 6 enlaces C—H

$$R_{C_3H_6} = R_{C=C} + R_{C-C} + 6R_{C-H} = 4.15 + 1.21 + 6(1.70) = 15.56 \text{ cm}^3$$

y para la acetona C_3H_6O

2 enlaces C—C, 1 enlace C=O, 6 enlaces C—H

$$R_{C_3H_6O} = 2R_{C-C} + R_{C=O} + 6R_{C-H} = 2(1.21) + 1(3.42) + 6(1.70) = 16.04 \text{ cm}^3$$

25-4. Mediante el valor R_D de la tabla 25-3, calcule la polarizabilidad del agua.

La refracción molar y la polarización de una sustancia están relacionadas por la ecuación (25-23) del texto de Castellan,

$$R = \frac{4\pi N_A \alpha_o}{3}$$

El valor de R_D para el agua es 3.76 cm^3 (tabla 25-3 del texto de Castellan), por lo tanto, si despejamos α_o de la ecuación (XXV-3) obtenemos que

$$\alpha_o = \frac{3R}{4\pi N_A} = \frac{3(3.76)}{4\pi(6.023 \times 10^{23})} = 1.49 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

25-5. Compare la magnitud de la energía promedio de interacción entre dos moléculas en las siguientes situaciones: un líquido con un volumen molar de 20 cm^3 ; un gas con un volumen molar de $20,000 \text{ cm}^3$.

La energía de la interacción entre dos moléculas está dada por la ecuación (25-36) del texto de Castellan

$$\bar{E} = -\frac{2\pi N_A^2 A}{3\sigma^3 \bar{V}} \quad (\text{XXV-4})$$

donde A es una constante de proporcionalidad con valor diferente para cada molécula, σ es el diámetro molecular y $\bar{V}$ es el volumen molar.

Tanto σ como A son propiedades que no cambian si la sustancia se encuentra en estado líquido o en estado gaseoso, ya que sólo dependen de la estructura interna de las moléculas que forman el líquido o gas. Por lo tanto

$$\frac{\bar{E}_l}{\bar{E}_g} = \frac{-\frac{2\pi N_A^2 A}{3\sigma^3 \bar{V}_l}}{-\frac{2\pi N_A^2 A}{3\sigma^3 \bar{V}_g}} = \frac{\bar{V}_g}{\bar{V}_l} = \frac{20000}{20} = 10^3$$

Es decir, la interacción entre las moléculas en estado líquido es mucho mayor que en estado gaseoso, pues, en promedio, se encuentran mucho más cerca unas de otras.

25-6. El potencial de Lennard-Jones $\epsilon = A/r^6 + B/r^{12}$ puede expresarse en términos de ϵ_m energía en el mínimo, y r_o , distancia de separación en el mínimo. Calcule A y B en términos de r_o , ϵ_m y n . Expresé el potencial en términos de los nuevos parámetros. Si σ es la distancia de separación cuando $\epsilon = 0$, hallar la relación entre r_o y σ .

A la distancia correspondiente al mínimo, la primera derivada de ϵ con respecto a r valdrá cero, es decir,

$$\left. \frac{d\epsilon}{dr} \right|_{r=r_0} = -\frac{6A}{r_0^7} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

y la energía será igual a,

$$\epsilon_m = \frac{A}{r_0^6} + \frac{B}{r_0^n}$$

Como queremos expresar a A y a B en términos de ϵ_m y r_0 , tenemos, resolviendo este sistema de ecuaciones, que

$$B = 6 \epsilon_m r_0^n / (6 - n)$$

y

$$A = -n \epsilon_m r_0^6 / (6 - n)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación de Lennard-Jones obtenemos

$$\epsilon = \frac{\epsilon_m}{(6 - n)} \left[-\frac{nr_0^6}{r^6} + \frac{6r_0^n}{r^n} \right]$$

Finalmente, ya que σ es la distancia r a la cual $\epsilon = 0$, tendremos de la ecuación anterior, que

$$\epsilon(\sigma) = \frac{\epsilon_m}{(6 - n)} \left[-\frac{nr_0^6}{\sigma^6} + \frac{6r_0^n}{\sigma^n} \right] = 0$$

Reordenando los términos de esta ecuación obtenemos la relación

$$\left(\frac{r_0}{\sigma} \right)^{n-6} = \frac{n}{6}$$

entre σ y r_0 .

25-7. Empleando los resultados del problema 25-6, obsérvese la simplificación en la forma de ϵ si $n = 12$. Expresa ϵ en términos de ϵ_m y r_0 y en términos de ϵ_m y σ , si $n = 12$.

Sustituyendo el valor de $n = 12$ en las ecuaciones del problema anterior

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_m} = \frac{1}{-6} \left[-12 \frac{r_0^6}{r^6} + 6 \frac{r_0^{12}}{r^{12}} \right]$$

reordenando obtenemos, para la energía en términos de r_0 y ϵ_m ,

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_m} = 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12}$$

y como para $n = 12$

$$r_0^6 = 2\sigma^6$$

la energía en términos de r_0 y σ es

$$\frac{\epsilon}{4\epsilon_m} = \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}$$

25-8. Calcular la energía de interacción de dispersión promedio, a 5 Å de separación entre dos moléculas de

- neón, $\alpha = 0.392 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $h\nu_0 = 497.2 \text{ kcal}$
- argón, $\alpha = 1.63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $h\nu_0 = 363.3 \text{ kcal}$
- kriptón, $\alpha = 2.46 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $h\nu_0 = 322.7 \text{ kcal}$
- xenón, $\alpha = 4.01 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, $h\nu_0 = 279.7 \text{ kcal}$
- Representar gráficamente las temperaturas de ebullición, dadas en la sección 25-10, en función de la energía de dispersión.

La energía de dispersión entre dos moléculas está dada por la ecuación (25-31) del texto de Castellan

$$E_d = -\frac{3}{4} h\nu_0 \frac{\alpha^2}{r^6} \quad (\text{XXV-5})$$

Por lo tanto:

a) Para neon

$$E_d = -\frac{3}{4} (497.2) \frac{(0.392 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -3.667 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol}$$

b) Para argón

$$E_d = -\frac{3}{4} (363.3) \frac{(1.63 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -0.0463 \text{ Kcal/mol}$$

c) Para kriptón

$$E_d = -\frac{3}{4} (322.7) \frac{(2.46 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -0.0937 \text{ Kcal/mol}$$

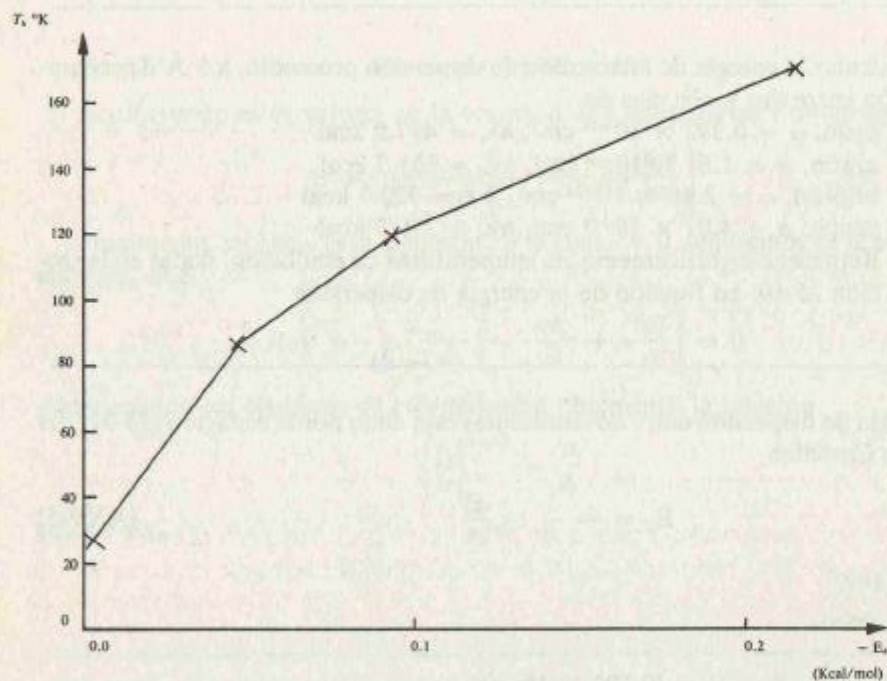
d) y para xenón

$$E_d = -\frac{3}{4} (279.7) \frac{(4.01 \times 10^{-24})^2}{(5 \times 10^{-8})^6} = -0.216 \text{ Kcal/mol}$$

e) Las temperaturas de ebullición están dadas en la tabla (25-4) del texto de Castellan. Utilizando estos datos y los obtenidos en los incisos anteriores, tenemos

	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_b^\circ\text{K}$	27.3	87.3	119.9	165.1
$-E_d$	0.0036	0.0463	0.0937	0.216

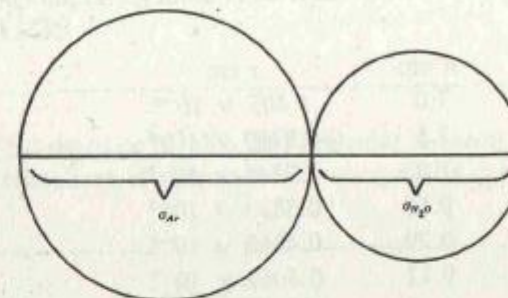
Por lo tanto la gráfica será



25-9. Para el argón, $\alpha = 1.63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$; para el agua, $\mu = 1.85 \times 10^{-18} \text{ ues cm}$. Calcule la energía de interacción de una molécula de argón simple con una de agua a la distancia de acercamiento máximo. Ambas moléculas pueden considerarse como esferas; para el argón, $\sigma = 3.08 \times 10^{-8} \text{ cm}$; para el agua $\sigma = 2.76 \times 10^{-8} \text{ cm}$. (Nota: el argón forma un hidrato sólido, $\text{Ar} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en el cual la energía de "enlace" entre el agua y el argón es de 10 kcal aproximadamente).

La energía de interacción entre dos moléculas es (ecuación (25-29) del texto de Castellan)

$$W_i = -\frac{\alpha \mu^2}{r^6} \quad (\text{XXV-5})$$



De la figura podemos ver que la distancia de acercamiento máximo es

$$r = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{2} + \frac{\sigma_{\text{Ar}}}{2} = \frac{3.08 \times 10^{-8}}{2} + \frac{2.76 \times 10^{-8}}{2} = 2.92 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

Por lo tanto

$$W_i = -\frac{(1.63 \times 10^{-24})(1.85 \times 10^{-18})^2}{(2.92 \times 10^{-8})^6} = 8.999 \times 10^{-15} \text{ ergs}$$

$$W_i = 0.26 \text{ Kcal/mol}$$

10. Según la electrostática clásica, la polarizabilidad de una esfera perfectamente conductora es igual a r^3 , donde r es el radio de la esfera. Aplicando esta relación y los datos de la tabla 25-2, compare el radio de las especies en la segunda fila de la tabla 25-2; O^{2-} , F^- , Ne, etc.

Combinando la ecuación (XXV-3) con la ecuación

$$\alpha = r^3$$

obtenemos

$$R = \frac{4\pi N_o r^3}{3}$$

Por lo tanto

$$r = \sqrt[3]{\frac{3R}{4\pi N_0}} = \sqrt[3]{\frac{3R}{4\pi(6.023 \times 10^{23})}} = \sqrt[3]{3.963 \times 10^{-25} R}$$

Utilizando esta ecuación y los valores de R de la tabla (25-2) podemos calcular r . Así,

	$R \text{ cm}^3$	$r \text{ cm}$
O^{2-}	7.0	1.405×10^{-8}
F^-	2.5	0.9969×10^{-8}
Ne	1.0	0.7345×10^{-8}
Na^+	0.50	0.5830×10^{-8}
Mg^{2+}	0.29	0.4860×10^{-8}
Al^{3+}	0.17	0.4069×10^{-8}
Si^{4+}	0.10	0.3410×10^{-8}

Podemos ver que r disminuye a medida que la carga nuclear aumenta. Esto es lógico en este caso, ya que, aunque todos estos iones tienen la misma configuración $[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6]$, los electrones $2p$ del Si^{4+} ; por ejemplo, son atraídos con mayor fuerza que los electrones de cualquier otro ion en la tabla. Por lo tanto, en promedio, están más cerca del núcleo y el radio será menor.

XXVI

Estructura de Sólidos y Líquidos

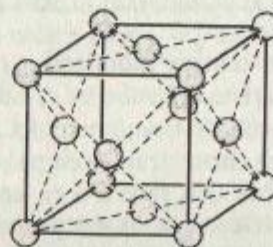
26-1. Usando los datos de la tabla 26-1, calcular la razón axial c/a para los metales que cristalizan el sistema *hec*, y compararla con el valor ideal 1.633.

Calculamos directamente el cociente c/a .

METAL	a	c	c/a
Co	2.51	4.07	1.6215
Mg	3.21	5.21	1.623
Ti	2.95	4.68	1.5864
Zn	2.66	4.95	1.8609

Excepto en el caso del Zn, los valores de c/a son semejantes al esperado para esferas rígidas. En todo caso, los átomos no son esferas rígidas, y si cristalizan en el sistema *hec*, lo harán con la relación c/a más conveniente desde el punto de vista energético.

26-2. Las figuras 26-5(a) y (c) ilustran la celda unitaria para estructuras *cfc* y *ccc*. ¿Cuántos átomos contiene la celda unitaria en estos casos? (Nótese que un átomo sobre una cara está compartido entre dos celdas, un átomo en una esquina está compartido por un cierto número de celdas. ¿Cuántas?).



a) *cfc*. Existen seis átomos en las caras, compartidos cada uno por dos celdas, así como ocho en las esquinas, cada uno compartido por ocho celdas, de tal forma que el número de átomos por celda unitaria puede calcularse como:

$$n_{cfc} = 6/2 + 8/8 = 4 \text{ átomos por celda}$$

Por lo tanto

$$r = \sqrt[3]{\frac{3R}{4\pi N_0}} = \sqrt[3]{\frac{3R}{4\pi(6.023 \times 10^{23})}} = \sqrt[3]{3.963 \times 10^{-25} R}$$

Utilizando esta ecuación y los valores de R de la tabla (25-2) podemos calcular r . Así,

	$R \text{ cm}^3$	$r \text{ cm}$
O^{2-}	7.0	1.405×10^{-8}
F^-	2.5	0.9969×10^{-8}
Ne	1.0	0.7345×10^{-8}
Na^+	0.50	0.5830×10^{-8}
Mg^{2+}	0.29	0.4860×10^{-8}
Al^{3+}	0.17	0.4069×10^{-8}
Si^{4+}	0.10	0.3410×10^{-8}

Podemos ver que r disminuye a medida que la carga nuclear aumenta. Esto es lógico en este caso, ya que, aunque todos estos iones tienen la misma configuración $[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6]$, los electrones $2p$ del Si^{4+} ; por ejemplo, son atraídos con mayor fuerza que los electrones de cualquier otro ion en la tabla. Por lo tanto, en promedio, están más cerca del núcleo y el radio será menor.

XXVI

Estructura de Sólidos y Líquidos

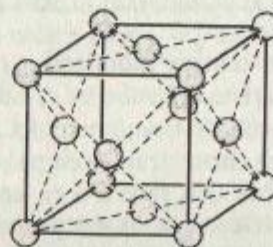
26-1. Usando los datos de la tabla 26-1, calcular la razón axial c/a para los metales que cristalizan el sistema *hec*, y compararla con el valor ideal 1.633.

Calculamos directamente el cociente c/a .

METAL	a	c	c/a
Co	2.51	4.07	1.6215
Mg	3.21	5.21	1.623
Ti	2.95	4.68	1.5864
Zn	2.66	4.95	1.8609

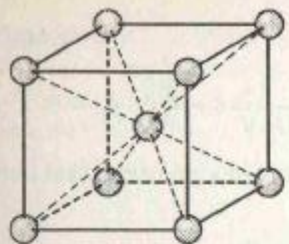
Excepto en el caso del Zn, los valores de c/a son semejantes al esperado para esferas rígidas. En todo caso, los átomos no son esferas rígidas, y si cristalizan en el sistema *hec*, lo harán con la relación c/a más conveniente desde el punto de vista energético.

26-2. Las figuras 26-5(a) y (c) ilustran la celda unitaria para estructuras *cfc* y *ccc*. ¿Cuántos átomos contiene la celda unitaria en estos casos? (Nótese que un átomo sobre una cara está compartido entre dos celdas, un átomo en una esquina está compartido por un cierto número de celdas. ¿Cuántas?).



a) *cfc*. Existen seis átomos en las caras, compartidos cada uno por dos celdas, así como ocho en las esquinas, cada uno compartido por ocho celdas, de tal forma que el número de átomos por celda unitaria puede calcularse como:

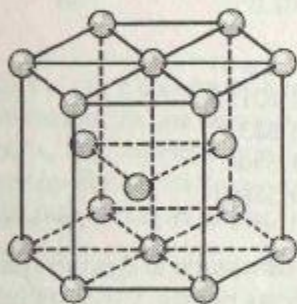
$$n_{cfc} = 6/2 + 8/8 = 4 \text{ átomos por celda}$$



b) *ccc*. Existe un átomo que pertenece únicamente a una celda, el central. Otros ocho átomos, cada uno en la esquina, son compartidos por ocho celdas, así que

$$n_{ccc} = 1/1 + 8/8 = 2 \text{ átomos por celda.}$$

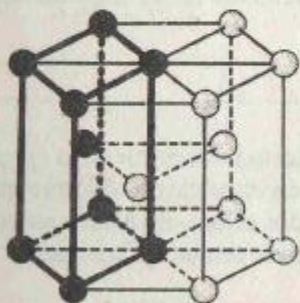
26-3. La celda hexagonal ilustrada en la figura 26-5(b) está compuesta de tres celdas unitarias. ¿Cuántos átomos se encuentran en la celda hexagonal ilustrada y cuántos en la celda unitaria?



En este caso existen tres átomos, los del plano intermedio, totalmente incluidos en la celda hexagonal. Los átomos en las caras hexagonales están compartidos, cada uno, por dos celdas. Finalmente, los doce átomos de los vértices del prisma hexagonal están compartidos por seis celdas cada uno. Entonces, para la celda hexagonal $n_{hex} = 3/1 + 2/2 + 12/6 = 6$ átomos por celda.

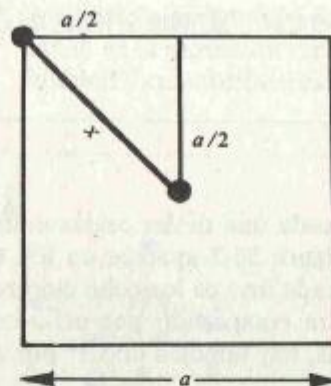
El enunciado indica que existen tres celdas unitarias en la celda hexagonal, así, para la celda unitaria existirán 2 átomos por celda.

Una de las tres celdas unitarias se muestra en la figura de la izquierda con trazo más fuerte. Esta contiene un átomo en su centro y otros ocho compartidos por otras tantas celdas unitarias.



26-4. La figura 26-5 muestra la localización de los centros atómicos para las estructuras *cfc*, *hec* y *ccc*; si la longitud de la arista del cubo es a , calcule, para las estructuras *cfc* y *ccc*, el volumen del cubo y el volumen del cubo realmente ocupado por las esferas. Las esferas se encuentran en empaquetamiento compacto; recuerde que una esfera sobre una faceta o en una esquina se encuentra sólo parcialmente dentro del cubo. ¿Qué porcentaje dentro del cubo está vacío?

a) *cfc*



Las esferas más próximas entre sí son aquella centrada en una cara y otra en la esquina de la misma cara. De la figura puede observarse que la distancia entre ambas es, de acuerdo al teorema de Pitágoras,

$$x = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{a^2}{4}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

Por tanto, como el mayor empaquetamiento de esferas se logra cuando las más cercanas son tangentes, el radio de cada esfera debe ser

$$r = x/2 = \frac{\sqrt{2}a}{4}$$

De ello, el volumen de cada esfera es

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4} \right)^3 = 0.1851 a^3$$

Del problema 26-2, sabemos que existen cuatro átomos por celda unitaria, dato que es suficiente para asegurar que el volumen de las esferas dentro del cubo es $4V$. Por si quedara alguna duda alcanzaremos este resultado por otro camino. Cada una de las esferas centradas en las facetas (son seis) tiene la mitad de su volumen dentro del cubo; mientras que aquellas en las esquinas (son ocho), tienen la octava parte de su volumen dentro del cubo. Por lo tanto,

$$V \text{ de las esferas dentro del cubo} = 6\left(\frac{V}{2}\right) + 8\left(\frac{V}{8}\right) = 4V = 0.7405 a^3$$

Como el volumen total del cubo es a^3 , la fracción de espacio vacío es 0.2595, o sea, existe un 25.95% de espacios vacíos.

b) *ccc*

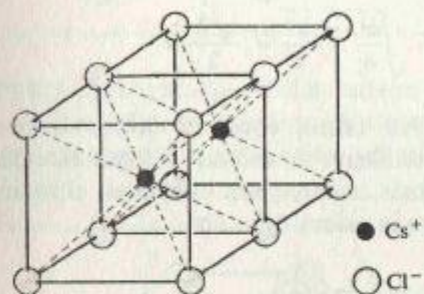
Aquí las esferas más próximas son la central y una de una esquina. La distancia entre ellas es la mitad de la diagonal principal del cubo, o sea $\sqrt{3}a/2$. El radio de cada esfera será $r = \sqrt{3}a/4$ y su volumen

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4} \right)^3 = 0.3401 a^3$$

En la estructura *ccc* existen dos átomos por celda, o sea que el volumen de las esferas dentro del cubo será de $2V = 0.6802 a^3$.

El porcentaje de espacios vacíos es entonces de 31.98%.

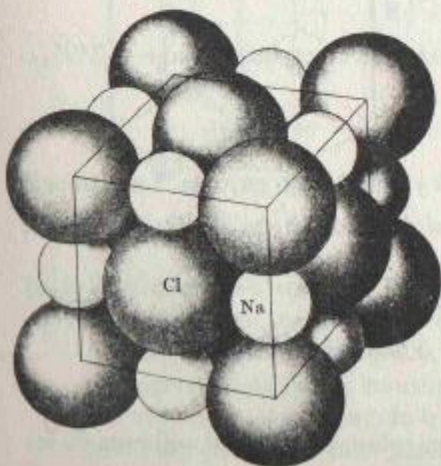
26-5. La figura 26-7 ilustra dos celdas unitarias del CsCl. ¿Cuántos iones de Cs⁺ y Cl⁻ se encuentran en la celda unitaria?



En cada una de las celdas unitarias de la figura 26-7 aparece un ión Cs⁺. Como cada uno de los ocho cloruros se encuentra compartido por ocho celdas unitarias, hay también un Cl⁻ por celda unitaria.

En conclusión, existe una fórmula CsCl por celda unitaria.

26-6. La figura ilustra la celda unitaria del NaCl. ¿Cuántos iones de Na⁺ y Cl⁻ se encuentran en la celda unitaria? (En el centro del cubo se encuentra un ión de sodio).



a) Iones Na⁺
Existe uno en el centro del cubo. Otros doce se encuentran en la mitad de cada arista, compartidos por cuatro celdas cúbicas como ésta. O sea,

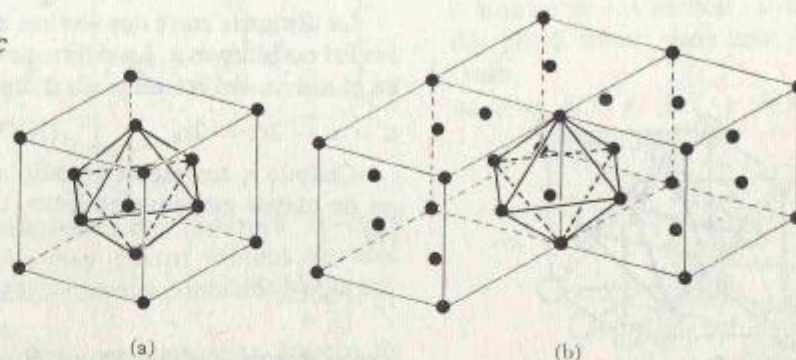
$$n_{Na^+} = 1 + 12/4 = 4 \text{ por celda.}$$

b) Iones Cl⁻
Existen seis en los centros de las facetas, compartidos por dos celdas cada uno. Otro ocho se encuentran en las esquinas, compartidos por otras tantas celdas cúbicas. Es decir,

$$n_{Cl^-} = 6/2 + 8/8 = 4 \text{ por celda}$$

26-7. Con base en la figura 26-8. ¿Cuántos huecos octaédricos por átomo se presentan en la estructura *cfc*? Representando gráficamente la estructura *ccc*, establezca cuántos huecos octaédricos existen por átomo.

a) *cfc*



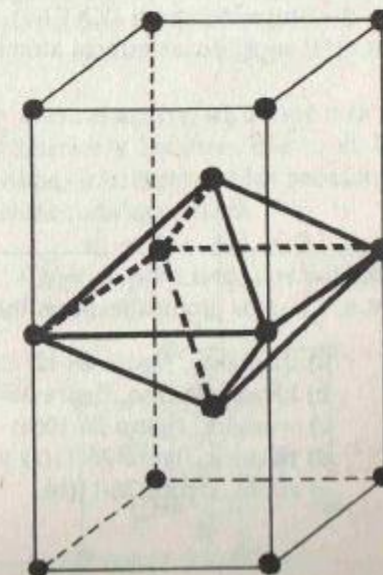
De (a), es claro que existe un hueco centrado en la celda. Además, la figura (b), en cada una de las aristas (12 por cada celda) existe otro hueco, el cual es compartido por cuatro celdas. Es decir, por cada celda, el número de huecos es $1 + 12/4 = 4$ huecos/celda. Ya que existen 4 átomos/celda (problema 26-2),

$$\frac{4 \text{ huecos/celda}}{4 \text{ átomos/celda}} = 1 \text{ hueco/átomo}$$

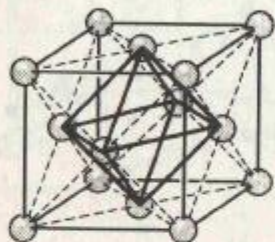
b) *ccc*

Dibujaremos dos celdas *ccc*, presentando un hueco octaédrico. En este caso el hueco no es un octaedro regular. Existe uno de estos huecos por cada cara del cubo, siendo compartido, cada uno, por dos celdas. Así, el número de huecos por celda es $6/2 = 3$ huecos/celda. Como existen dos átomos por celda (problema 26-2), el resultado es ahora

$$3/2 = 1.5 \text{ huecos octaédricos/átomo}$$



26-8. Calcule el tamaño de una esfera que se pueda acomodar en un hueco octaédrico de la estructura *cfc*; arista del cubo = a , radio del átomo = r_a .



La distancia entre dos vértices opuestos del octaédro es a . La esfera que entre en el hueco, deberá tener un diámetro

$$d = a - 2r_a = 2r_h \quad (\text{XXVI-1})$$

Cuando r_a represente el radio atómico de mayor empaquetamiento, entonces

$$r_a = \frac{\sqrt{2}a}{4} \quad (\text{XXVI-2})$$

(ver problema 26-4), lo que sustituido en (XXVI-1) lleva a

$$r_h = \frac{a}{2} \left[1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \right]$$

Esta última fórmula puede reescribirse como

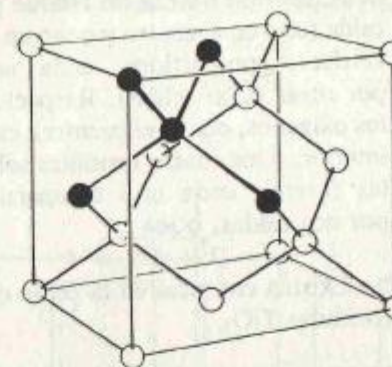
$$r_h = \left[\frac{\sqrt{2}}{4} a \right] (\sqrt{2} - 1)$$

Sustituyendo ahora (XXVI-2), tenemos que el radio de la esfera del hueco es 40.41% aquel de las esferas atómicas, es decir

$$r_h = 0.4041 r_a$$

26-9. Cuántos átomos (o pares iónicos) existen en la celda unitaria de:

- diamante, figura 26-12
- blenda de cinc, figura 26-10(a)
- wurtzita, figura 26-10(b)
- fluorita, figura 26-11(a) y
- rutilo, figura 26-11(b).

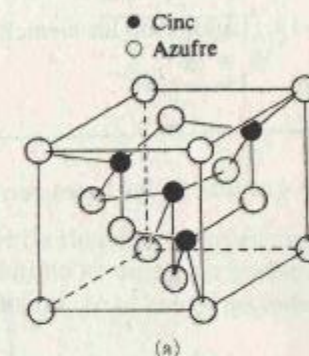


- a) De la figura, es claro que en este caso tenemos:
- 4 átomos completamente dentro de la celda,
 - 6 átomos en los centros de las caras compartidos, cada uno, por dos celdas,
 - 8 átomos en los vértices, compartidos por 8 cubos, cada uno. Por lo tanto,

$$n_{\text{diam}} = 4/1 + 6/2 + 8/8 = 8 \text{ átomos/celda}$$

- b) De acuerdo con la figura, en cada cubo hay cuatro átomos de cinc completamente contenidos en la celda.

Por otra parte, los átomos de azufre constituyen una celda *cfc*, con cuatro átomos por celda (ver solución problema 26-2). O sea que se tienen, por celda, cuatro fórmulas ZnS.



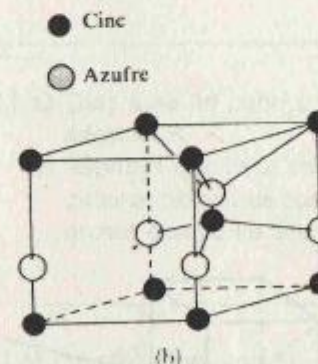
- c) Existe un átomo de Zn en el interior del cubo, así como otros ocho en las esquinas, cada uno compartido por ocho cubos. Es decir

$$n_{\text{zn}} = 1 + 8/8 = 2$$

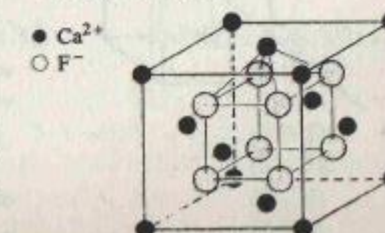
Para el azufre, un átomo está en el interior y los otros cuatro de las aristas están compartidos por cuatro celdas cada uno, o sea

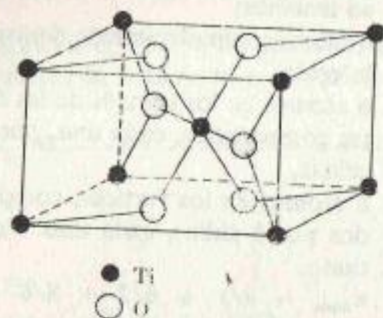
$$n_s = 1 + 4/4 = 2$$

Existen, por tanto, dos unidades ZnS por celda.



- d) Los ocho fluoruros se encuentran en el interior del cubo exterior ($n_F = 8$), mientras que los Ca^{++} forman una malla *cfc* con cuatro átomos por celda unitaria. Así, tenemos cuatro fórmulas CaF_2 por celda.





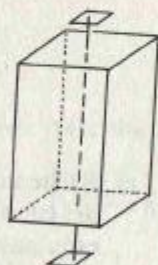
- e) Se tienen dos átomos de Titanio por celda (uno en el centro y ocho en los vértices, compartidos, cada uno, por otras ocho celdas). Respecto a los oxígenos, dos se encuentran en el interior, y los cuatro restantes sobre las facetas, cada uno compartido por dos celdas, o sea

$$n_O = 2 + 4/2 = 4$$

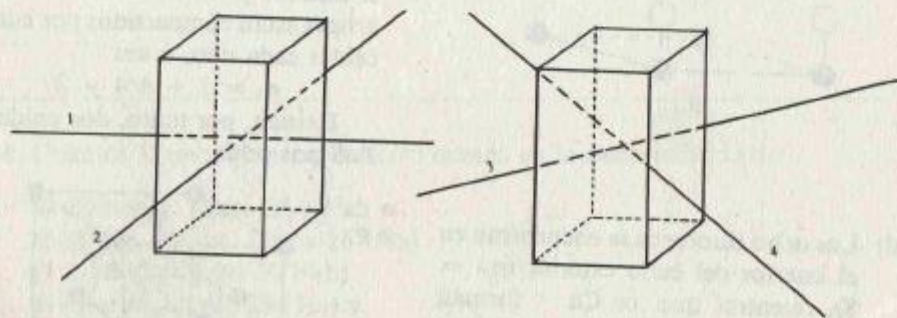
Existen entonces en la celda dos fórmulas TiO_2 .

26-10. ¿Cuáles son los elementos de simetría de un tetrágono? $a = b \neq c$, $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$.

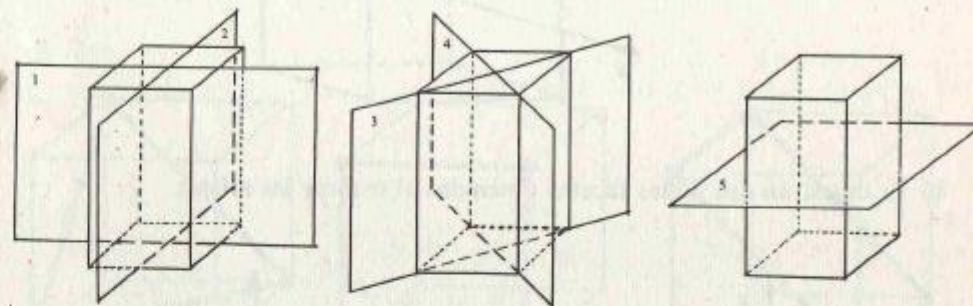
Ya que dos de las bases son cuadrados, encontramos un eje de cuarto orden



Así mismo, se tienen cuatro ejes de orden dos



Con respecto a planos de reflexión, podemos encontrar los siguientes cinco:



Los primeros cuatro planos, como contienen al eje de rotación de orden cuatro, se conocen como ejes verticales, mientras que el último es un plano horizontal.

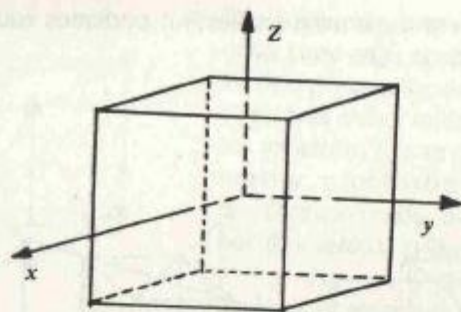
Por supuesto, existe además un centro de inversión, en el centro geométrico de la figura.

26-11.a) Diagrame un cubo y establezca, para cada faceta los índices de Miller adecuados.

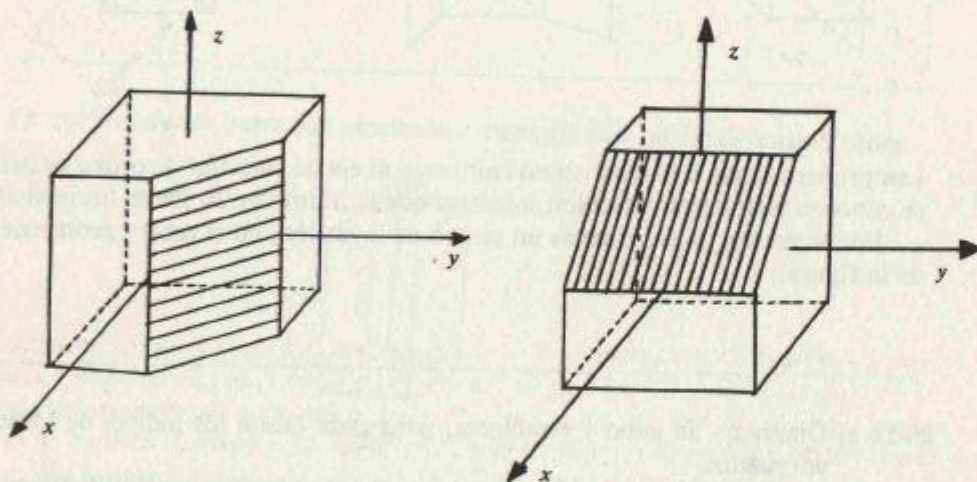
b) Suponga que cada arista del cubo está truncada por un plano perpendicular al plano que contiene a la arista y al centro del cubo. Dibuje por lo menos dos de las facetas mostradas y halle sus índices de Miller.

a) Las intersecciones con los ejes para cada faceta y sus índices son (ver la figura de la siguiente página)

FACETA	INTERSECCIÓN	ÍNDICES DE MILLER
Anterior	1, ∞ , ∞	(1 0 0)
Posterior	-1, ∞ , ∞	($\bar{1}$ 0 0)
Superior	∞ , ∞ , 1	(0 0 1)
Inferior	∞ , ∞ , -1	(0 0 $\bar{1}$)
Derecha	∞ , 1, ∞	(0 1 0)
Izquierda	∞ , -1, ∞	(0 $\bar{1}$ 0)



b) Se muestran dos de las facetas obtenidas al truncar las aristas.



Intersecciones con los ejes: $1, 1, \infty$

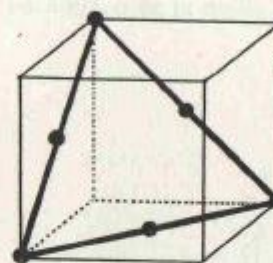
$1, \infty, 1$

Índices de Miller: $(1\ 1\ 0)$

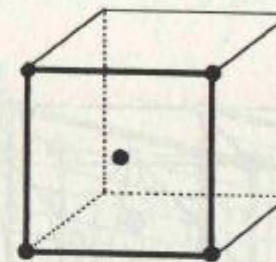
$(1\ 0\ 1)$

26-12. Con base en la figura 26-5(a) diagrama las configuraciones de los átomos en el plano $(1\ 1\ 1)$, en el plano $(1\ 0\ 0)$, en el plano $(0\ 1\ 1)$. ¿Cuál es el plano de empaquetamiento más compacto?

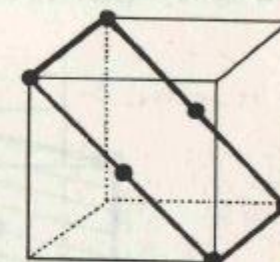
En los siguientes diagramas se presentan los átomos contenidos en cada plano referido, para la configuración *cfc*:



$(1\ 1\ 1)$



$(1\ 0\ 0)$



$(0\ 1\ 1)$

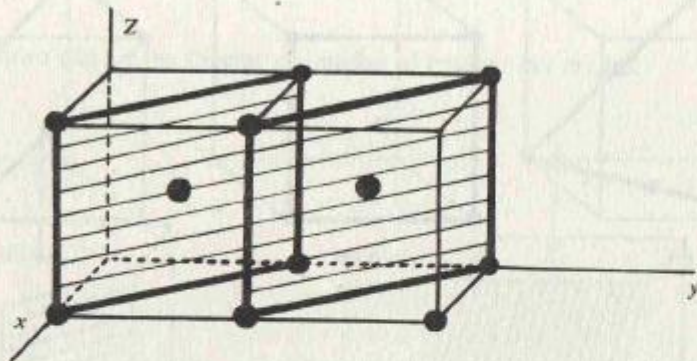
Calcularemos el número efectivo de átomos en cada plano, por celda, tomando en consideración que uno en una faceta está compartido por dos celdas y cada uno en un vértice por ocho. Además calcularemos el área de cada plano que se encuentra inserta en la celda, para, finalmente, hallar el número de átomos en el plano, por celda y por unidad de área.

Plano	$(1\ 1\ 1)$	$(1\ 0\ 0)$	$(0\ 1\ 1)$
Número de átomos en el plano	6	5	6
Número de átomos en el plano por celda.	$3/2 + 3/8 = 1.875$	$1/2 + 4/8 = 1$	$2/2 + 4/8 = 1.5$
Área del plano dentro de la celda	$0.866\ a^2$	a^2	$1.4142\ a^2$
Átomos por celda y unidad de área	$2.165/a^2$	$1/a^2$	$1.061/a^2$

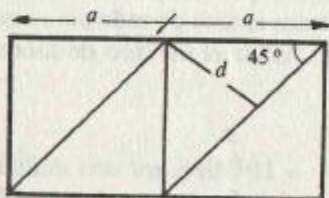
Es claro que el plano de mayor empaquetamiento es el $(1\ 1\ 1)$, en segundo lugar el $(0\ 1\ 1)$ y, finalmente, el $(1\ 0\ 0)$.

- 26-13. Usando rayos X de longitud de onda $\lambda = 1.790 \times 10^{-8}$ cm, un metal produce una reflexión para $2\theta = 47.2^\circ$. Si ésta es una reflexión de primer orden para planos (1 1 0) de una red cúbica de cuerpo centrado. ¿Cuál es la longitud de la arista del cubo?

En la figura se muestran dos planos (1 1 0)



Una vista superior de estos planos revela que la distancia entre ellos es



$$d = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 0.7071 a$$

Ahora bien, según la ley de Bragg (primer orden)

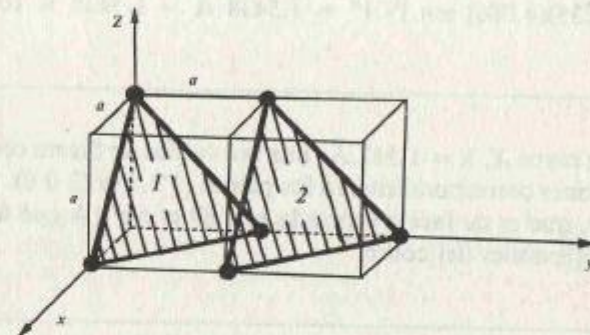
$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{XXVI-3})$$

Sustituyendo d en función de a y despejando ésta, tenemos:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{2} \sin \theta} = \frac{1.79 \text{ \AA}}{1.4142 \sin 23.6^\circ} = 3.162 \text{ \AA}$$

- 26-14. El parámetro de red de la plata (estructura *cfc*) es 4.086 Å. Un haz de rayos X produce una reflexión fuerte en el plano (1 1 1) para $2\theta = 38.2^\circ$. ¿Cuál es la longitud de onda del haz de rayos X ?

Obtendremos primeramente la distancia entre dos planos (1 1 1) en función del parámetro de la malla, a .



Recordemos que la ecuación de un plano con intersecciones α , β y γ en los ejes x , y , z es

$$\frac{x}{\alpha} + \frac{y}{\beta} + \frac{z}{\gamma} = 1 \quad (\text{XXVI-4})$$

Las intersecciones con los ejes para el plano 1 de la figura son (a, a, a) y para el 2 son $(2a, 2a, 2a)$.

Empleando ahora la ecuación de la ley de Bragg (ecuación (XXVI-3)), sustituyendo en ella (XXVI-7) alcanzamos

$$x + y + z = a \quad (\text{XXVI-5})$$

$$x + y + z = 2a$$

La distancia entre ambos planos puede obtenerse de la fórmula de la distancia de un punto (x_1, y_1, z_1) a un plano $Ax + By + Cz = D$.

$$d = \frac{|Ax_1 + By_1 + Cz_1 - D|}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \quad (\text{XXVI-6})$$

En este caso $(a/3)(1,1,1)$ es un punto del plano 1, pues satisface (XXVI-5) y $A = B = C = 1$, $D = 2a$ para el plano 2. Lo anterior sustituido en (XXVI-6) lleva a

$$d = \left| \frac{a/3 + a/3 + a/3 - 2a}{\sqrt{3}} \right| = \frac{\sqrt{3}}{3} a \quad (\text{XXVI-7})$$

Empleando ahora la ecuación de la ley de Bragg (ecuación (XXVI-3)), sustituyendo en ella (XXVI-7) alcanzamos

$$\lambda = \frac{2\sqrt{3}}{3} a \sin \theta$$

Finalmente, sustituyendo los datos, obtenemos

$$\lambda = 2(0.57735)(4.086) \sin 19.1^\circ = 1.5438 \text{ \AA} = 1.5438 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

26-15. Mediante rayos X, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, una red cúbica de faceta centrada produce reflexiones correspondientes a los planos (1 1 1) y (2 0 0). Si la densidad del cobre, que es de faceta centrada es 8.89 g/cm^3 , ¿A qué ángulos aparecen las reflexiones del cobre?

El peso atómico del cobre es de 63.54 uma/átomo . En una celda cfc se tienen 4 átomos por celda (ver problema 26-2), cuya masa es de

$$4 \frac{\text{átomos}}{\text{celda}} \left(63.54 \frac{\text{uma}}{\text{átomo}} \right) \left(1.66043 \times 10^{-24} \frac{\text{gm}}{\text{uma}} \right) = 4.22 \times 10^{-22} \text{ gm/celda}$$

El volumen de la celda es a^3 , así que la densidad es

$$\rho = \frac{4.22 \times 10^{-22} \text{ gm/celda}}{a^3 \text{ cm}^3/\text{celda}} = 8.89 \text{ gm/cm}^3$$

de donde

$$a = \left(\frac{4.22 \times 10^{-22}}{8.89} \right) \text{ cm} = 3.621 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3.621 \text{ \AA}$$

La distancia entre dos planos (1 1 1) es de $\sqrt{3}a/3$ (ver problema anterior), o sea que para este caso

$$d_{111} = 2.0906 \text{ \AA}$$

Despejando θ de la ecuación de Bragg (XXVI-3)

$$\phi = \text{ang sen } \frac{\lambda}{2d}$$

Sustituyendo valores tenemos, para el plano (1 1 1)

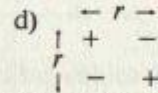
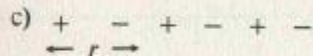
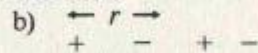
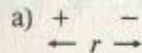
$$\phi_{111} = \text{ang sen } \frac{1.542}{2(2.0906)} = 21.64^\circ$$

Falta ahora obtener la distancia entre dos planos (2 0 0). Dados estos índices de Miller, es claro que la intersección de este plano con el eje x es $a/2$. Por tanto $d_{200} = a/2$ y entonces

$$\phi_{200} = \text{ang sen } \frac{1.542}{2 \left(\frac{3.621}{2} \right)} = 25.2^\circ$$

Relaciones entre las propiedades estructurales y macroscópicas

27-1. Considere las siguientes disposiciones de iones:



La carga de los iones positivo y negativo es $+e$ y $-e$, respectivamente; el espaciamiento en las configuraciones lineales es r entre dos vecinos. Calcule la constante de Madelung para estas configuraciones de iones.

Seguiremos el desarrollo del texto de Castellan para encontrar la expresión de la constante de Madelung, A .

La energía de interacción entre dos iones de carga z_i y z_j es

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \quad (\text{XXVII-1})$$

La distancia entre ellos puede expresarse como $r_{ij} = r\alpha_{ij}$ así que

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j}{r\alpha_{ij}} \quad (\text{XXVII-2})$$

La energía de interacción del ión i con todos los demás es

$$E_i = \frac{z_i}{r} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{\alpha_{ij}} \quad (\text{XXVII-3})$$

Definiremos

$$S_i = \frac{1}{z_i} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{\alpha_{ij}} \quad (\text{XXVII-4})$$

Sustituyendo (XXVII-4) en (XXVII-3) tenemos

$$E_i = \frac{z_i^2 S_i}{r} \quad \dots (\text{XXVII-5})$$

La energía total de interacción se obtiene sumando (XXVII-5) para todos los iones de la red, teniendo cuidado de no contar dos veces cada interacción

$$E_M = \frac{1}{2} \sum_i E_i = \frac{1}{r} \sum_i \frac{z_i^2 S_i}{2}$$

ya que z_i es positiva o negativa pero en valor absoluto es la misma para todos los iones, z_i^2 puede salir de la suma como factor común, llamándole z^2 .

$$E_M = \frac{z^2}{r} \sum_i \frac{S_i}{2} \quad (\text{XXVII-6})$$

La constante de Madelung se define como

$$A = -\frac{1}{N} \sum_i \frac{S_i}{2} \quad (\text{XXVII-7})$$

así que, de las ecuaciones (XXVII-7) y (XXVII-6)

$$E_M = -NAz^2/r \quad (\text{XXVII-8})$$

Sustituyendo (XXVII-4) en (XXVII-7) tenemos, finalmente

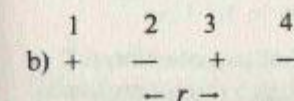
$$A = -\frac{1}{2N} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{z_i \alpha_{ij}} \quad (\text{XXVII-9})$$

Haremos uso de esta última ecuación.

a) $\begin{array}{cc} 1 & 2 \\ + & - \\ - & r & - \end{array}$ En este caso $z_1 = e, z_2 = -e, \alpha_{12} = 1, N = 1$

Sustituyendo en (XXVII-9) tenemos

$$A = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{z_i} = -\frac{1}{2} \left(\frac{-e}{e} + \frac{e}{-e} \right) = -\frac{1}{2}(-2) = 1$$



Ahora $z_1 = z_3 = e, z_2 = z_4 = -e$

$N = 2$ y $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{34} = 1$

$\alpha_{13} = \alpha_{24} = 2$

$\alpha_{14} = 3$

Por medio de (XXVII-9) tenemos

$$A = -\frac{1}{4} \left[\frac{z_2}{z_1} + \frac{z_3}{2z_1} + \frac{z_4}{3z_1} + \frac{z_1}{z_2} + \frac{z_3}{2z_2} + \frac{z_4}{2z_2} + \frac{z_1}{2z_3} + \frac{z_2}{z_3} + \frac{z_4}{z_3} + \frac{z_1}{3z_4} + \frac{z_2}{2z_4} + \frac{z_3}{z_4} \right]$$

$$A = -\frac{1}{4} \left[-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - 1 - 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1 - 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{2} - 1 \right]$$

$$A = -\frac{1}{4} \left(-\frac{14}{3} \right) = \frac{7}{6} = 1.1666$$

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ c) + & - & + & - & + & - \\ & & & -r- & & \end{array}$$

Por el mismo procedimiento que en el caso anterior

$$A = -\frac{1}{6} \left[10(-1) + 8\left(\frac{1}{2}\right) + 6\left(-\frac{1}{3}\right) + 4\left(\frac{1}{4}\right) + 2\left(-\frac{1}{5}\right) \right] = 1.2333$$

$$\begin{array}{ccc} d) -r- & & \\ 1+ & 2- & 1 \\ & & r \\ 3- & 4+ & 1 \end{array}$$

ahora tenemos $N = 2$, $\alpha_{12} = \alpha_{24} = \alpha_{34} = \alpha_{13} = 1$
 $\alpha_{14} = \alpha_{23} = \sqrt{2}$, lo que lleva a

$$A = -\frac{1}{4} \left[8(-1) + 4\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \right] = 1.2929$$

27-2. Los radios de los iones Na^+ y Cl^- son $0.95 \text{ \AA}$ y $1.81 \text{ \AA}$. Calcule la energía cohesiva en kcal por mol, despreciando la repulsión; $A = 1.7476$. Calcule la energía cohesiva si $n = 8.0$ ($e = 4.8 \times 10^{-10}$ ues).

La energía de Madelung ignorando la repulsión es simplemente la de la fórmula (XXVII-8) cambiando de signo. Sustituyendo $N = 6.023 \times 10^{23}$ pares iónicos/mol, $z = 4.8 \times 10^{-10}$ ues y $r = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 2.76 \times 10^{-8} \text{ cm}$

$$E_M = 6.023 \times 10^{23} (1.7476) \frac{(4.8 \times 10^{-10} \text{ ues})^2}{2.76 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 8.787 \times 10^{12} \frac{\text{erg}}{\text{mol}}$$

Ya que $1 J = 10^7 \text{ erg}$ y $1 \text{ Kcal} = 4184 J$,

$$E_M = 8.787 \times 10^{12} \frac{\text{erg}}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ Kcal}}{4.184 \times 10^{10} \text{ erg}} \right) = 210 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Para $n = 8$, la corrección debida a la repulsión se introduce como

$$E_c = E_M \left(1 - \frac{1}{n} \right) = 210(0.875) = 183.75 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

27-3. Utilizando las constantes de Madelung dadas en la tabla 27-1, compare la energía cohesiva del RbCl en la estructura del NaCl y en la del CsCl . Los radios son $r_+ = 1.48 \text{ \AA}$, $r_- = 1.81 \text{ \AA}$ y se suponen iguales en las dos estructuras.

Emplearemos el valor absoluto de la ecuación (XXVII-8) incluido el factor de transformación de ergs a kcal (ver problema anterior).

a) $A(\text{NaCl}) = 1.7476$

$$E_M = 6.023 \times 10^{23} (1.7476) \left(\frac{(4.8 \times 10^{-10})^2}{(1.48 + 1.81) \times 10^{-8}} \right) \left(\frac{1}{4.184 \times 10^{10}} \right) = 176.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

b) Con $A(\text{CsCl}) = 1.7627$

$$E_M = 177.7 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

27-4. a) Ordene los fluoruros de los metales alcalinos según la energía cohesiva creciente.

b) Ordene los haluros de potasio según la energía cohesiva creciente.

De acuerdo a la ecuación de Madelung (XXVII-8)

$$E_M = -NA z^2/r$$

a) Suponiendo que todas las sales LiF , NaF , KF , RbF , CsF se encuentran con la misma estructura y dado que A es constante, el factor determinante será la distancia interiónica, r .

Ya que $r = r_F + r_+$, y como r_+ crece del Litio al Cesio

$$r_{LiF} < r_{NaF} < r_{KF} < r_{RbF} < r_{CsF}$$

y ya que r se encuentra en el denominador, la energía cohesiva crece del Cesio al Litio

$$E_M: \text{CsF} < \text{RbF} < \text{KF} < \text{NaF} < \text{LiF}$$

b) Por un análisis similar al anterior

$$r_{KF} < r_{KCl} < r_{KBr} < r_{KI} \quad y$$

$$E_M: \text{KI} < \text{KBr} < \text{KCl} < \text{KF}$$

27-5. ¿Cuál es la razón aproximada de energías cohesivas de NaF y MgO?

Suponiendo igualdad en las constantes de Madelung para ambos, y ya que su distancia interiónica es semejante ($r_{Mg^{2+}}$ es un poco menor que r_{Na^+} , pero $r_{O^{2-}}$ es ligeramente mayor que r_{F^-}), el factor determinante es la carga z de los iones. Por lo tanto, ya que E_M depende del cuadrado de z (ver fórmula (XXVII-8)), tenemos

$$\frac{E_M(\text{MgO})}{E_M(\text{NaF})} \simeq 4$$

27-6. La densidad del NaCl es 2.165 g/cm³. Calcule la distancia interiónica $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$. Si $n = 8.0$ ¿Cuál es la compresibilidad del NaCl sólido?

En la figura 26-9 del texto de Castellan se muestra una celda cúbica, de arista a , donde la distancia interiónica es $r_0 = a/2$.

Del problema 26-6, se calculó que en dicha celda existen 4 pares iónicos $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$. La masa de estos iones dividida entre el volumen de la celda (a^3) debe igualarse a la densidad:

$$\rho = 2.165 \text{ gm/cm}^3 = \frac{4 \left(35.453 \frac{\text{uma}}{\text{átomo Cl}} + 22.99 \frac{\text{uma}}{\text{átomo Na}} \right) \left(1.66043 \times 10^{-24} \frac{\text{gm}}{\text{uma}} \right)}{a^3}$$

De donde

$$a^3 = 1.793 \times 10^{-22} \text{ cm}^3, \text{ o sea } a = 5.639 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

La distancia interiónica es pues

$$r_0 = \frac{a}{2} = 2.819 \text{ Å}$$

resultado que es ligeramente superior al obtenido sumando los radios iónicos de 0.95 Å (para Na^+) y 1.81 Å (para Cl^-)

Para el cálculo de la compresibilidad β , emplearemos la ecuación (27-9) del texto de Castellan:

$$n = 1 + \frac{9 V_0}{N A z^2 \beta} \quad (\text{XXVII-10})$$

Despejaremos β de (XXVII-10)

$$\beta = \frac{9 V_0}{N A z^2 (n - 1)} \quad (\text{XXVII-11})$$

En esta ecuación V_0 representa el volumen molar si

$$N = 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{pares iónicos}}{\text{mol}} \text{ así que el cociente } \frac{V_0}{N} \text{ tiene las unidades}$$

$$\left[\frac{V_0}{N} \right] = \frac{\text{cm}^3/\text{mol}}{\text{pares iónicos/mol}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{par iónico}} \text{ así que } \frac{V_0}{N}$$

es el volumen de un par iónico.

Este dato puede obtenerse del cálculo previo pues $a^3 = 1.793 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ es el volumen correspondiente a cuatro pares iónicos, así que $V_0/N = 4.4825 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Sustituyendo valores en (XXVII-11) obtenemos

$$\beta = \frac{9(4.4825 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)(2.819 \times 10^{-8} \text{ cm})}{1.7476(4.8 \times 10^{-10} \text{ ues})^2(8-1)} = 4.035 \times 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{dina}}$$

Ya que $1 \text{ atm} = 1.0133 \times 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$, obtenemos finalmente

$$\beta = 4.035 \times 10^{-12} \frac{\text{cm}^3}{\text{dina}} \frac{(1.0133 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2)}{1 \text{ atm}} = 4.09 \text{ atm}^{-1}$$

Estructura y propiedades Termodinámicas.

28-1. Calcule la entropía translacional de un mol de un gas monoatómico a 1 atm = 1.013×10^6 dinas/cm², como función de M y de T , a partir de la función de partición. Calcule la expresión para el argón a 298°K.

La entropía y la función de partición de un sistema están relacionadas por medio de la ecuación (28-22) del texto de Castellan.

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{XXVIII-1})$$

donde Q es la función de partición del sistema de N partículas y está relacionada con la función de partición de una partícula, q , por la ecuación (28-32) del texto de Castellan

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N \quad (\text{XXVIII-2})$$

Para un gas monoatómico, la función de partición total es igual a la función de partición translacional (ecuación (28-39) del texto de Castellan)

$$q_r = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (\text{XXVIII-3})$$

Sustituyendo la ecuación (XXVIII-3) en la ecuación (XXVIII-2) obtenemos que,

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N$$

Utilizando las propiedades de los logaritmos podemos reordenar la ecuación anterior en la forma

$$\ln Q = N \frac{3}{2} \ln T + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln m$$

$$+ \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi k}{h^2} - N \ln N + N \quad (\text{XXVIII-4})$$

que es más conveniente, ya que al derivar con respecto a T manteniendo las demás variables constantes, todos los sumandos excepto el primero valdrán cero.

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (XXVIII-1), tenemos,

$$S = kN \left\{ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2} - \ln N + 1 \right\} + kT \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{3}{2} \ln T \right\}$$

o sea,

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{NkT}{p} + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2} \\ &\quad - \ln N + 1 + \frac{3}{2} \\ &= \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{k}{p} + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2} + \frac{5}{2} \end{aligned}$$

Como m es el peso de una partícula, será igual al peso molecular de ésta entre el número de Avogadro, por lo tanto,

$$\frac{S}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{Nh^2} + \frac{5}{2} \ln \frac{k}{p} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M$$

El primer sumando será igual a

$$\ln \frac{2\pi(1.38062 \times 10^{-16})}{(6.023 \times 10^{23})(6.626 \times 10^{-27})^2} = 31.1216$$

y a la presión de 1 atm,

$$\ln \frac{k}{p} = \ln \frac{1.38062 \times 10^{-16}}{1.013 \times 10^6} = -50.347$$

Sustituyendo estos valores obtenemos, finalmente, para un gas monoatómico,

$$\frac{S}{R} = -1.1648 + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T$$

Para el argón ($M = 39.948$) a 298°K ,

$$\frac{S}{R} = -1.1648 + \frac{3}{2} \ln 39.948 + \frac{5}{2} \ln 298$$

$$S = 36.980 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

28-2. Para un gas monoatómico, demuestre, mediante la función de partición, que $E = 3/2 NkT$ y que $p = NkT/V$.

La energía interna de un sistema se relaciona con la función de partición a través de la ecuación (28-21) del texto de Castellan

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{XXVIII-5})$$

Para un gas monoatómico ideal, la función de partición total es igual a la función de translación. Por lo tanto, sustituyendo la ecuación (XXVIII-4) en la ecuación (XXVIII-5) obtenemos que

$$E = kT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left\{ N \frac{3}{2} \ln T + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln m + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi k}{h^2} - N \ln N + N \right\} \right]$$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

que es lo que queríamos demostrar.

Por otro lado, la presión del sistema en términos de la función de partición, está dada por la ecuación (28-24) del texto de Castellan

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (\text{XXVIII-6})$$

Si reordenamos la ecuación (XXVIII-4) en la forma

$$\ln Q = N \ln V + N \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} - N \ln N + N$$

y la sustituimos en la ecuación (XXVIII-6) obtenemos finalmente que

$$p = kT \left(\frac{\partial N \ln V}{\partial V} \right)_T = kT \frac{N}{V}$$

que es lo que queríamos demostrar.

- 28-3. a) Usando la expresión completa para la función vibratoria de partición, ecuación (28-42), deduzca la expresión para C_v como función de θ/T .
 b) Mediante la expresión de la ecuación (28-44) calcule C_v^∞ , la capacidad calorífica a temperatura infinita.
 c) Calcule los valores de C_v/C_v^∞ para θ/T : 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0. Represente gráficamente estos valores contra θ/T .

a) La ecuación (28-42) del texto de Castellan es

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}} \quad (\text{XXVIII-7})$$

donde $\theta = h\nu/k$ es la temperatura característica de vibración. Por otro lado, el calor específico, C_v , está relacionado con la función de partición por medio de la ecuación (28-27) del texto de Castellan

$$C_v = NkT \left[2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v + T \left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2} \right)_v \right] \quad (\text{XXVIII-8})$$

A partir de la ecuación (XXVIII-7), obtenemos que,

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

y

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \ln q_v}{\partial T^2} \right)_v &= -\frac{\theta}{T^3} - \frac{2\theta}{T^3} \frac{e^{-\theta/T}}{(1 - e^{-\theta/T})} \\ &\quad + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T} [\theta/T^2]}{(1 - e^{-\theta/T})^2} \end{aligned}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (XXVIII-8) podemos calcular la contribución al C_v de la función de partición vibracional, es decir,

$$C_v = NkT \left[\frac{2\theta}{2T^2} + \frac{2\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right] \dots$$

$$+ \left[-\frac{\Theta}{T^2} - \frac{2\Theta}{T^2} \frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}} \right] + \frac{\Theta^2}{T^3} \frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} \Bigg] \\ = Nk \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} \quad (\text{XXVIII-9})$$

b) La ecuación (28-44) del texto de Castellan es

$$q_v = \frac{T}{\Theta} e^{-\Theta/T} \quad (\text{XXVIII-10})$$

Por lo tanto,

$$\ln q_v = \ln \frac{T}{\Theta} - \frac{\Theta}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{T} + \frac{\Theta}{T^2}$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 \ln q_v}{\partial T^2} \right)_v = -\frac{1}{T^2} - \frac{2\Theta}{T^3}$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (XXVIII-8) obtenemos que

$$C_v^\infty = NkT \left[\frac{2}{T} + \frac{2\Theta}{T^2} - \frac{1}{T} - \frac{2\Theta}{T^2} \right] = Nk$$

c) De los resultados obtenidos en los incisos a) y b) vemos que

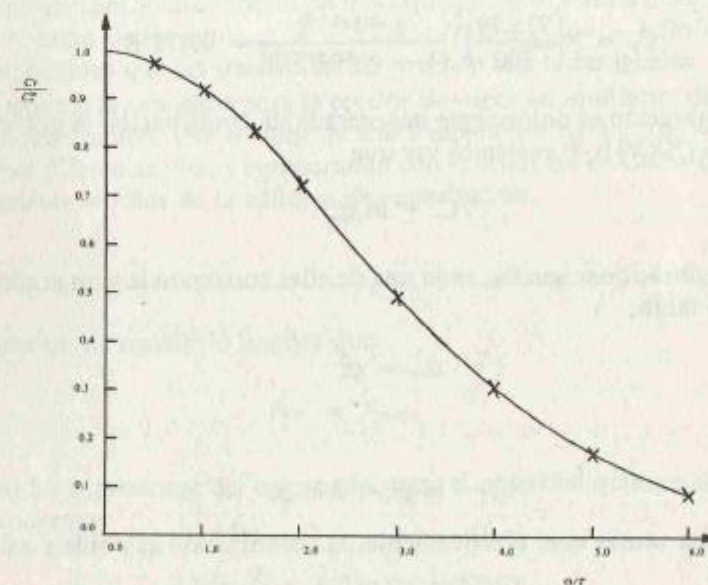
$$\frac{C_v}{C_v^\infty} = \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta/T}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2}$$

El valor de C_v/C_v^∞ cuando $\Theta/T = 0$ no lo podemos calcular directamente pues obtenemos una indeterminación. Sin embargo, si hacemos una expansión en series de Taylor de $e^{-\Theta/T}$ alrededor del punto cero tendremos, si $x = \Theta/T$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{C_v}{C_v^\infty} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2(1 - x + x^2 \dots)}{(1 - (1 - x + x^2 \dots))^2} = 1$$

Para los demás valores de Θ/T no hay ningún problema, por lo tanto, tendremos, sustituyendo los valores Θ/T en la ecuación para C_v/C_v^∞

Θ/T	C_v/C_v^∞
0.0	1
0.5	0.979
1.0	0.920
1.5	0.832
2.0	0.724
3.0	0.496
4.0	0.304
5.0	0.171
6.0	0.089



28-4. La vibración de reflexión para el CO_2 , tiene una frecuencia de $1.95 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$.

- Calcule la temperatura característica para esta vibración.
- ¿Qué contribución aporta esta vibración a la capacidad calorífica del CO_2 , a 300°K ?
- Esta vibración es doblemente degenerada; esto es, la molécula de CO_2 tiene dos vibraciones con esta frecuencia. ¿Cómo afecta esto a la capacidad calorífica?
- Las vibraciones de tensión tienen frecuencias mucho más altas. ¿Qué contribución a la capacidad calorífica a 300°K , aporta la frecuencia de tensión asimétrica de $6.9 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$?

a) La definición de la temperatura característica de vibración es

$$\Theta = h\nu/k$$

por lo tanto, para CO_2

$$\Theta_{\text{CO}_2} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27})(1.95 \times 10^{13})}{1.38062 \times 10^{-16}} = 935.89^\circ\text{K}$$

b) La contribución al C_v de esta vibración a 300°K la podemos calcular por medio de la ecuación (XXVIII-9), así

$$C_v = R \left(\frac{935.89}{300} \right)^2 \frac{e^{-935.89/300}}{(1 - e^{-935.89/300})^2} = 0.471 R$$

c) Si esta vibración es doblemente degenerada, la contribución es doble, pues de la ecuación (XXVIII-8) podemos ver que

$$C_v \sim \ln q_{vT}$$

Si hay dos vibraciones iguales, cada una de ellas corresponde a un grado de libertad, por lo tanto,

$$q_{vT} = q_v^2$$

y así,

$$C_v \sim \ln q_v^2 \sim 2 \ln q_v$$

de esta forma vemos que, efectivamente, la contribución es doble y así

$$C_{v\text{Total}} = 2(0.471 R) = 0.942 R$$

d) Para la frecuencia de tensión

$$\nu = 6.9 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$$

y por lo tanto

$$\Theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{h(6.9 \times 10^{13})}{k} = 3311.6^\circ\text{K}$$

y

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{3311.6}{300} = 11.039$$

Contribución al C_v será

$$C_v = R(11.039)^2 \frac{e^{-11.039}}{(1 - e^{-11.039})^2} = 1.958 \times 10^{-3} R$$

Puede verse que la contribución debida a las vibraciones de tensión es mucho menor que la de las vibraciones de flexión.

28-5. Los potenciales químicos de un gas monoatómico ideal y de un sólido monoatómico, están dados por $\mu_{\text{gas}} = -kT \ln(q_v/N)$; $\mu_{\text{sólido}} = -kT \ln(q_v^3 e^{-w/NkT})$ si suponemos que las frecuencias en el sólido son todas iguales.

- Deduzca la expresión para la presión de vapor en equilibrio, de un sólido monoatómico. Use el valor de alta temperatura para q_v ; $q_v = T/\theta$.
- Por diferenciación, y comparando con la ecuación de Gibbs-Helmholtz, calcule el valor de la entalpía de vaporización.

a) La condición de equilibrio implica que

$$\mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{sólido}}$$

Utilizando las expresiones del enunciado, para el potencial químico del sólido y del gas tendremos

$$kT \ln \frac{q_v}{N} = kT \ln (q_v^3 e^{-w/NkT})$$

donde $q_v = T/\theta$ y q_v está dada por la ecuación (XXVIII-3) ya que se trata de un gas monoatómico. Sustituyendo estas ecuaciones y reordenando encontramos que

$$\ln V = \ln \left\{ \left[\frac{T^3}{\Theta^3} e^{-w/NkT} \right] \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right\}$$

De la ecuación de estado sabemos que

$$V = \frac{kT}{p}$$

por lo tanto,

$$\ln \frac{kT}{p} = \ln \left\{ \frac{T^3}{\Theta^3} e^{-W/RT} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \right\}$$

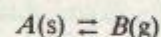
y de esta ecuación podemos despejar la presión de vapor en el equilibrio,

$$p = \frac{k\Theta^3}{T^{3/2}} \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} e^{W/RT}$$

b) La ecuación de Gibbs-Helmholtz (ecuación (11-54) del texto de Castellan) establece que

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{XXVIII-11})$$

Para el equilibrio entre un sólido y un gas,



$$K_p = p$$

donde p es la presión en el equilibrio, por lo tanto, la ecuación de Gibbs-Helmholtz se convierte en

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

y

$$\Delta H_{vap}^\circ = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

Utilizando la expresión derivada en el inciso anterior para la presión en el equilibrio, obtenemos que

$$\begin{aligned} \Delta H_{vap}^\circ &= RT^2 \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{e^{W/RT}}{T^{3/2}} \right) + \frac{d}{dT} \left(\ln k\Theta^3 \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right) \\ &= - \left(W + \frac{1}{2} RT \right) \end{aligned}$$

28-6. a) Para cualquier gas ideal, $\mu = -kT \ln(q/N)$. ¿Cómo afectaría al potencial químico la presencia de grados de libertad rotatoria y vibratoria, además de los grados de libertad traslacional?

b) Siendo iguales en otros aspectos, cuál cristal tendrá una presión de vaporización más alta a una temperatura determinada; un cristal de una sustancia monoatómica, o uno de diatómica? Suponga que las moléculas diatómicas no giran en el sólido.

a) La presencia de grados de libertad rotatoria y vibratoria implica que

$$q = q_t q_r q_v$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación para el potencial químico tenemos

$$\mu = -kT \left\{ \ln \frac{q_r}{N} + \ln q_t + \ln q_v \right\}$$

como a temperatura ambiente q_r y q_v son mayores a la unidad, el potencial será más negativo, es decir, disminuirá por la presencia de grados de libertad adicionales. Sin embargo, a bajas temperaturas q_v puede ser menor que la unidad lo que significa que $\ln q_v < 0$ y entonces el potencial químico aumentará.

b) De los resultados obtenidos en el problema anterior, podemos ver que la presión de vapor para un sólido monoatómico es

$$p_M = \frac{1}{q_t} e^{W/RT} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} kT$$

ya que $1/q_t^3 = \Theta^3/T^3$

La potencia 3 en q_t aparece debido a que hay tres grados de libertad vibracionales. Sin embargo, para un sólido de moléculas diatómicas la vibración interna dominará a las vibraciones en el sólido, lo que significa que sólo habrá un grado de libertad vibracional y

$$p_D = \frac{1}{q_t} e^{W/RT} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} kT$$

Dividiendo estas dos ecuaciones tenemos que

$$\frac{p_D}{p_M} = q_v^2$$

y como a la temperatura ambiente $q_v > 1$, $p_D/p_M > 1$, lo que implica que $p_D >$

Propiedades de transporte

29-1. Si el diámetro molecular del H_2 es 1.9×10^{-8} cm, calcule el número de colisiones que experimenta una molécula de hidrógeno por segundo.

- si $T = 300^\circ$ y $p = 1$ atm
- si $T = 500^\circ$ y $p = 1$ atm
- si $T = 300^\circ$ y $p = 10^{-4}$ atm
- Calcule el número total de colisiones por segundo que se producen en 1 cm^3 , para cada uno de los gases en (a), (b) y (c).

El número de colisiones que experimenta una molécula por segundo está dado por la ecuación (29-17) del texto de Castellan

$$z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} n \quad (\text{XXIX-1})$$

donde $\bar{c}$ es la velocidad media que puede calcularse por medio de la ley de distribución de Maxwell como ya vimos en el capítulo IV,

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

y n , (densidad de partículas), la podemos calcular por medio de la ecuación de estado ya que

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{kT}$$

de esta forma tendremos

$$z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{p}{kT}$$

a) A la temperatura de 300°K y la presión de 1 atm,

$$z_1 = \sqrt{2} \pi (1.9 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8R(300)}{\pi(2 \times 1.00797)}} \frac{1 \text{ atm}}{k(300)} = 6.99 \times 10^9$$

b) A la temperatura de 500°K y la presión de 1 atm,

$$z_1 = \sqrt{2} \pi (1.9 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8R(500)}{\pi(2 \times 1.00797)}} \frac{1 \text{ atm}}{k(500)} = 5.39 \times 10^9 \text{Z}$$

c) A la temperatura de 300°K y la presión de 10^{-4} atm

$$z_1 = \sqrt{2} \pi (1.9 \times 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8R(300)}{\pi(2 \times 1.00797)}} \frac{10^{-4} \text{ atm}}{k(300)} = 6.99 \times 10^5$$

d) El número de colisiones totales está relacionado con z_1 , por la ecuación (29-19) del texto de Castellan

$$z_{11} = \frac{1}{2} z_1 n = \frac{1}{2} z_1 \frac{p}{kT} \quad (\text{XXIX-2})$$

Por lo tanto, utilizando los resultados del inciso anterior, tendremos que:
A la temperatura de 300°K y presión de 1 atm,

$$z_{11} = \frac{1}{2} \frac{(6.99 \times 10^9)(1.01325 \times 10^6)}{k(300)} = 8.55 \times 10^{28}$$

A la temperatura de 500°K y presión de 1 atm,

$$z_{11} = \frac{1}{2} \frac{(5.39 \times 10^9)(1.01325 \times 10^6)}{k(500)} = 3.95 \times 10^{28}$$

y a la temperatura de 300°K y presión de 10^{-4} atm,

$$z_{11} = \frac{1}{2} \frac{(6.99 \times 10^5)(1.01325 \times 10^6)(10^{-4})}{k(300)} = 8.55 \times 10^{20}$$

29-2. El diámetro molecular del N_2 es aproximadamente $2.7 \text{ \AA}$.

- Calcule el recorrido libre medio del N_2 a 300°K y 1 atm; 0.1 atm; y 0.01 atm.
- Un sistema con vacío bastante bueno alcanza una presión de unas 10^{-9} atm. ¿Cuál es el recorrido medio de esta presión?

- c) Si el diámetro de un tubo al vacío ($p = 10^{-9}$ atm) es 5 cm. ¿Cuántas veces choca la molécula con las paredes entre dos colisiones sucesivas con otras moléculas gaseosas?

a) El recorrido libre medio está relacionado con el diámetro molecular y la densidad de partículas por medio de la ecuación (29-18) del texto de Castellan,

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad (\text{XXIX-3})$$

Sustituyendo n por p/kT ,

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p}$$

A la temperatura de 300°K,

$$\lambda = \frac{1.3862 \times 10^{-16}}{\sqrt{2} \pi (2.7 \times 10^{-8})^2} \frac{300}{p}$$

donde p debe expresarse en dinas/cm². Haciendo el cambio de unidades, obtenemos que

$$\lambda = \frac{1.26 \times 10^{-5}}{p}$$

donde p se expresa en atm y el resultado, λ da en cm, así:
para $p = 1$ atm

$$\lambda_1 = 1.26 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

para $p = 0.1$ atm

$$\lambda_2 = 1.26 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

y para $p = 0.01$ atm

$$\lambda_3 = 1.26 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

b) A la presión de 10^{-9} atm tendremos que

$$\lambda = \frac{1.26 \times 10^{-5}}{10^{-9}} = 1.26 \times 10^4 \text{ cm}$$

es decir, al reducir la presión, las partículas se encuentran más alejadas unas de otras y el recorrido libre medio es mayor.

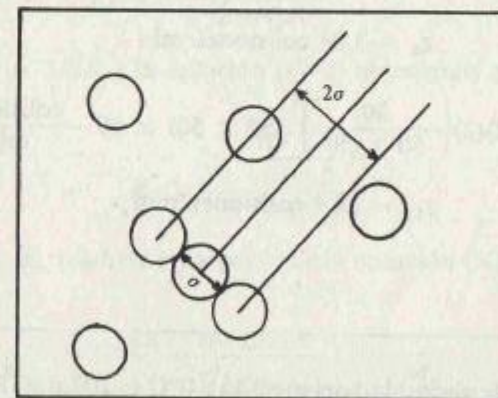
- c) 1.26×10^4 cm es la distancia que recorre la molécula antes de chocar con otra molécula, sin embargo, cada vez que recorra 5 cm chocará con las paredes del tubo, por lo tanto, el número de choques será igual a

$$\frac{\lambda}{5 \text{ cm}} = \frac{1.26 \times 10^4 \text{ cm}}{5 \text{ cm}} = 2.52 \times 10^3 \text{ choques con las paredes}$$

antes de chocar con otra molécula.

- 29-3. Suponga que hay veinte parejas bailando en un salón de (50 × 50) pies. Si el diámetro de cada pareja es de 2 pies y la velocidad es de 2 pies/seg, deduzca las fórmulas correspondientes y calcule el recorrido libre medio, el número de colisiones por minuto para cada pareja y el número total de colisiones por minuto (Suponga movimiento caótico).

Debido a que las parejas no se elevan del suelo, todos los efectos ocurren sobre una superficie como se indica en la figura



De aquí podemos ver que el área barrida en un un segundo, en la cual hay posibilidad de contacto con otra pareja es $2\sigma c$. Si n es el número de parejas por unidad de área, entonces el número de colisiones de cada pareja por segundo es,

$$z_1 = 2\sigma \bar{c} n$$

El recorrido libre medio se define por la relación (29-16) del texto de Castellan

$$\lambda = \bar{c}/z_1 \quad (\text{XXIX-4})$$

sustituyendo z_1 , obtenemos que

$$\lambda = \frac{1}{2\sigma n}$$

El número total de colisiones será igual al número de colisiones de cada pareja, z_1 , por el número total de parejas, nA , por lo tanto

$$z_{11} = \frac{1}{2} z_1(nA) = \frac{1}{2} 2\sigma \bar{c} n n A = \sigma \bar{c} n^2 A$$

donde el factor de $1/2$ se incluye para no repetir la misma colisión dos veces. Sustituyendo los datos del enunciado en estas ecuaciones tendremos,

$$n = \frac{20}{50 \times 50}$$

$$\lambda = \frac{50 \times 50}{2(2)(20)} = 31.25 \text{ ft}$$

$$z_1 = \frac{2(2)(2)(20)}{50 \times 50} (60) \frac{\text{colisiones}}{\text{min}}$$

$$z_1 = 3.84 \text{ colisiones/min}$$

y

$$z_{11} = (2)(2) \left(\frac{20}{50 \times 50} \right)^2 (50 \times 50) \times 60 \frac{\text{colisiones}}{\text{min}}$$

$$z_{11} = 38.4 \text{ colisiones/min}$$

29-4. El coeficiente de viscosidad del metano a 0°C es 102.6×10^{-6} poise (1 poise = $1 \text{ gr.cm}^{-1}.\text{seg}^{-1}$). Calcule el diámetro molecular.

El diámetro molecular y la viscosidad de una sustancia están relacionados por la ecuación (29-30) del texto de Castellan

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{MRT}}{\pi^{3/2} N_0 \sigma^2}$$

(XXIX-5)

<http://librosolucionarios.net>

Despejando el diámetro molecular σ de esta ecuación obtenemos que

$$\begin{aligned} \sigma &= \sqrt{\frac{2}{3} \frac{(MRT)^{1/2}}{\pi^{3/2} N_0 \eta}} \\ &= \sqrt{\frac{2}{3} \frac{[(16)(8.3144 \times 10^7)(273.15)]^{1/2}}{\pi^{3/2} (6.023 \times 10^{23})(102.6 \times 10^{-6})}} \\ &= 3.42 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

29-5. Compare las conductividades térmicas del O_2 y del H_2 . No tenga en cuenta la diferencia de los diámetros moleculares. Para los dos, $C_v = 5/2R$.

La conductividad térmica está dada por la ecuación (29-21) del texto de Castellan

$$K_T = \frac{\bar{c} C_v}{3\sqrt{2} \pi N_0 \sigma^2} \quad (\text{XXIX-6})$$

Si sustituimos $C_v = 5/2R$ y la ecuación (IV-2) obtenemos que

$$K_T = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{5}{2} R}{3\sqrt{2} \pi N_0 \sigma^2}$$

Si tomamos $\sigma_{\text{H}_2} = \sigma_{\text{O}_2}$, tendremos, a partir de la ecuación (XXIX-6) que

$$\frac{K_{T \text{ H}_2}}{K_{T \text{ O}_2}} = \frac{\sqrt{8RT/\pi M_{\text{H}_2}} \frac{5}{2} R}{\sqrt{8RT/\pi M_{\text{O}_2}} \frac{5}{2} R} = \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

29-6. Dos placas paralelas separadas en 0.5 cm, se mantienen a 298°K y 301°K . El espacio entre ellas está ocupado con H_2 , $\sigma = 1.9 \text{ \AA}$, $C_v = 5/2R$. Calcule el flujo de calor entre las dos placas en $\text{cal.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$.

El flujo de calor se define por medio de la ecuación (29-2) del texto de Castellan

$$J = -K_T \frac{\partial T}{\partial z} \quad (\text{XXIX-7})$$

Sustituyendo la ecuación (XXIX-6) y aproximando $\partial T / \partial z$ por $\Delta T / \Delta z$ obtenemos que

$$\begin{aligned} J &= \frac{\bar{c} C_v}{3\sqrt{2} \pi N_0 \sigma^2} \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{5}{2} R}{3\sqrt{2} \pi N_0 \sigma^2} \frac{\Delta T}{\Delta z} \\ &= \frac{\sqrt{\frac{8R(299.5)}{\pi(2)}} \frac{5}{2} R}{3\sqrt{2} \pi N_0 (1.9 \times 10^{-8})^2} \frac{(301 - 298)}{0.5} \\ &= 1.83 \times 10^{-3} \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{seg}} \end{aligned}$$

29-7. El etano tiene un peso molecular de 30, comparado con 28 para el N_2 y 32 para el O_2 . El diámetro molecular no es muy diferente del O_2 o del N_2 . La conductividad térmica es bastante mayor que la del O_2 y la del N_2 . Explique.

La ecuación (XXIX-6) nos dice que K_T es proporcional a

$$K_T \sim C_v \sqrt{M} \sigma^2$$

El peso y diámetro moleculares del N_2 y O_2 son similares a los del etano, sin embargo, el C_v depende de los grados de libertad traslacionales e internos. El etano tiene un grado de libertad más que el N_2 y O_2 , pues puede rotar alrededor del enlace C-C, lo que significa que su C_v será mayor y por lo tanto su conductividad también.

29-8. Un extremo de un tubo capilar de 10 cm de longitud y un milímetro de diámetro se conecta a una fuente que suministra agua a una presión de 2 atm. El coeficiente de viscosidad del agua es de 0.01 poise. ¿Cuánta agua suministrará el tubo en 1 seg? (1 atm = 10^6 dinas/cm²).

El volumen de agua suministrado por unidad de tiempo, está dado por la fórmula de Poiseuille, ecuación (29-42) del texto de Castellan

$$V = \frac{\pi a^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta l} \quad (\text{XXIX-8})$$

donde a es el radio del capilar, l su longitud y η la viscosidad del líquido que fluye a través del capilar.

Si suponemos que el capilar está abierto a la atmósfera en el extremo final, la presión será igual a la presión atmosférica, es decir, $p_2 = 1$ atm y, por lo tanto

$$V = \frac{\pi \left(\frac{0.1}{2} \right)^4 (2 - 1) 10^6}{8(0.01)(10)} = 24.54 \text{ ml/seg}$$

29-9. A 25 °C, el H_2 tiene una viscosidad de 88×10^{-6} poise. ¿Qué diámetro debe tener un tubo de 1 m de largo para que a una presión de 0.3 atm, suministre 1 litro/seg?

Si despejamos el radio a de la ecuación (XXIX-8), obtendremos que

$$a = \sqrt[4]{\frac{8 \eta l V}{\pi (p_1 - p_2)}}$$

El dato $p = 0.3$ atm debemos interpretarlo más bien como la caída de presión en el tubo, es decir, $\Delta p = 0.3$ atm, ya que no podemos pensar como en el problema anterior que el extremo final está abierto a la atmósfera y que $p_1 = 0.3$ atm pues entonces no habría flujo en la dirección indicada. Por lo tanto

$$a = \sqrt[4]{\frac{8(88 \times 10^{-6})(100)(1000)}{\pi(0.3)(10^6)}} = 0.09296 \text{ cm} = 0.9296 \text{ mm}$$

y el diámetro será

$$D = 2a = 2(0.9296) = 1.86 \text{ mm}$$

29-10. Considere el flujo a través de una envoltura cilíndrica de radios interior y exterior a y b . El flujo por segundo está dado por la ecuación (29-38), donde los límites de integración son a y b . La velocidad está dada por la ecuación (29-41), pero en este caso las constantes A y B se determinan por las condiciones: $v = 0$ en $r = a$; $v = 0$ en $r = b$. Deduzca la fórmula correspondiente a la de Poiseuille en este caso y analice el caso en que $b \approx a$.

Las ecuaciones (29-38) y (29-41) del texto de Castellan establecen que

$$V = \int_a^b 2\pi r v dr \quad (\text{XXIX-9})$$

y

$$v = -\frac{(p_1 - p_2) r^2}{4 \eta l} + \frac{A}{2\pi \eta l} \ln r + B \quad (\text{XXIX-10})$$

donde V es el flujo por segundo (volumen del líquido que pasa por un punto en un segundo) y v es la velocidad del fluido.

En este caso, las condiciones a la frontera son

$$v = 0 \text{ en } r = a$$

y

$$v = 0 \text{ en } r = b$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (XXIX-10) obtenemos que

$$\frac{(p_1 - p_2) a^2}{4 \eta l} = -\frac{A}{2\pi \eta l} \ln a + B$$

$$\frac{(p_1 - p_2) b^2}{4 \eta l} = -\frac{A}{2\pi \eta l} \ln b + B$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones para las incógnitas A y B , obtenemos que

$$A = \frac{\pi (p_1 - p_2)(b^2 - a^2)}{2 \ln(b/a)}$$

y

$$B = \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} \left[b^2 - (b^2 - a^2) \frac{\ln b}{\ln(b/a)} \right]$$

donde puede verse que tanto A como B son, en general, diferentes de cero.

Sustituyendo la ecuación (XXIX-10) en la ecuación (XXIX-9) obtenemos que

$$V = -2\pi \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} \int_a^b r^3 dr + \frac{2\pi A}{2\pi \eta l} \int_a^b r \ln r dr + 2\pi B \int_a^b r dr$$

después de hacer las integrales y de sustituir los límites de integración encontramos que

$$V = -2\pi \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} \frac{1}{4} (b^4 - a^4) + \frac{A}{\eta l} \left\{ \frac{b^2}{2} \ln b - \frac{a^2}{2} \ln a + \frac{1}{4} (a^2 - b^2) \right\} + \frac{2\pi B}{2} (b^2 - a^2)$$

Si sustituimos los valores de A y B , obtenidos a partir de las condiciones a la frontera, obtendremos la ecuación de Poiseuille para este sistema, que es,

$$V = -2\pi \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} \frac{1}{4} (b^4 - a^4) + \frac{\left[-\frac{b^2}{2} \ln b - \frac{a^2}{2} \ln a + \frac{1}{4} (a^2 - b^2) \right]}{\eta l} \times \frac{\pi (p_1 - p_2)(b^2 - a^2)}{2 \ln(b/a)} + \pi (b^2 - a^2) \frac{(p_1 - p_2)}{4 \eta l} \left[b^2 - (b^2 - a^2) \frac{\ln b}{\ln(b/a)} \right]$$

$$V = \frac{\pi}{8 \eta l} (p_1 - p_2)(b^2 - a^2) \left\{ b^2 + a^2 + (a^2 - b^2)/\ln(b/a) \right\}$$

Para el caso en que a y b son prácticamente iguales, podemos escribir

$$b = a(1 + \Delta)$$

donde

$$\Delta \ll 1$$

Sustituyendo este valor de b en la ecuación anterior encontramos que

$$V = \frac{\pi}{8 \eta l} (p_1 - p_2) a^4 [(1 + \Delta)^2 - 1]$$

$$X \left[1 + (1 + \Delta)^2 - \frac{[(1 + \Delta)^2 - 1]}{\ln(1 + \Delta)} \right]$$

y si hacemos una expansión en series de Taylor alrededor de $\Delta = 0$ obtenemos que

$$\ln(1 + \Delta) = \Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \frac{\Delta^4}{4} + \dots$$

y por lo tanto

$$V \approx \frac{\pi}{8\eta l} (p_1 - p_2) a^4 [1 + 2\Delta + \Delta^2 - 1]$$

$$X [2 + 2\Delta + \Delta^2 - \frac{(1 + 2\Delta + \Delta^2 - 1)}{\Delta} \dots]$$

$$\approx \frac{\pi}{2\eta l} (p_1 - p_2) a^4 \Delta$$

29-11. La conductividad térmica de la plata es aproximadamente de 1.0 cal.grad⁻¹.cm⁻¹.seg⁻¹. Calcule el flujo calórico por segundo a través de un disco de plata de 0.1 cm de espesor y 2 cm² de área si la diferencia de temperatura entre las dos caras del disco es de 10 grados.

Utilizando la ecuación (XXIX-7) y aproximando $\partial T/\partial z$ por $\Delta T/\Delta z$ tendremos que el flujo calórico por segundo es

$$JA = K_r \frac{\Delta T}{\Delta z} A = 1.0 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K cm seg}} \frac{(10^\circ\text{K})}{0.1 \text{ cm}} 2 \text{ cm}^2$$

$$JA = 200 \text{ cal/seg}$$

29-12. Las densidades de la acetona y del agua a 20°C, son 0.792 y 0.9982 gm/cm³, respectivamente. La viscosidad del agua es 1.0050×10^{-2} poise, a 20°C. Si para correr entre las marcas de un viscosímetro el agua requiere 120.5 seg y la acetona 49.5 seg. ¿Cuál es la viscosidad de la acetona?

Utilizando la ecuación (29-45) del texto de Castellan,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 l_1}{\rho_2 l_2} \quad (\text{XXIX-11})$$

podemos calcular la viscosidad de la acetona conociendo la viscosidad del agua. Si tomamos $\eta_1 = \eta_{ac}$ y $\eta_2 = \eta_{H_2O}$ obtenemos, despejando η_{ac} que,

$$\eta_{ac} = \frac{\rho_{ac} l_{ac}}{\rho_{H_2O} l_{H_2O}} \eta_{H_2O}$$

$$= \frac{(0.792)(49.5)}{(0.9982)(120.5)} 1.005 \times 10^{-2}$$

$$= 3.276 \times 10^{-3} \text{ poise}$$

29-13. Las viscosidades de la acetona son:

$t, ^\circ\text{C}$	-60	-30	0	30
$\eta \times 10^2, \text{ poise}$	0.932	0.575	0.399	0.295

Mediante una gráfica de $\ln \eta$ contra $1/T$, determine el valor de E en la ecuación (29-46).

La variación con la temperatura de la viscosidad de un liquido está dada por la ecuación (29-46) del texto de Castellan,

$$\eta = A e^{E/RT} \quad (\text{XXIX-12})$$

como

$$\ln \eta = \frac{E}{RT} + \ln A$$

es la ecuación de una recta, podemos determinar la pendiente y la ordenada al origen utilizando el método de regresión lineal del problema (V-9) y conociendo éstas podemos calcular E . Por lo tanto si $x = 1/T$ y $y = \ln \eta$

$$n = 4$$

$$\Sigma x = 0.01576$$

$$\Sigma y = -21.185$$

$$\Sigma x^2 = 6.322 \times 10^{-5}$$

$$\Sigma(xy) = -0.0825$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (V-24) y (V-25) encontramos que

$$\frac{E}{R} = b = \frac{4(-0.0825) - (0.01576)(-21.185)}{4(6.322 \times 10^{-5}) - (0.01576)^2} = 860.785$$

$$\ln A = a = \frac{1}{4} [-21.185 - 4(0.01576)] = -5.312$$

de donde

$$A = 4.932 \times 10^{-3} \text{ poise}$$

y

$$E = bR = 860.785(1.9872) \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 1710 \text{ cal/mol}$$

$$E = 1.71 \text{ kcal/mol}$$

XXX

Conducción eléctrica

30-1. Un alambre metálico transporta una corriente de 1 A. ¿Cuántos electrones pasan por un punto del alambre en un segundo?

La ecuación (30-8) del texto de Castellan establece que la densidad de corriente está dada por

$$j = n v e \quad (\text{XXX-1})$$

y la corriente se relaciona con j en la forma

$$I = j A \quad (\text{XXX-2})$$

donde n es la densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen), v es la velocidad de cada electrón y e es su carga. Combinando estas dos ecuaciones obtenemos que

$$I = n v e A$$

Si analizamos el factor nvA , vemos que es igual al número de electrones que atraviesan A en un seg, es decir,

$$n \frac{\text{n}^\circ \text{ de electrones}}{\text{cm}^3} \times v \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \times A \text{ cm}^2 = N \frac{\text{n}^\circ \text{ de electrones}}{\text{seg}}$$

Por lo tanto

$$I = Ne$$

número de electrones por segundo por la carga de un electrón. Despejando N obtenemos que

es la ecuación de una recta, podemos determinar la pendiente y la ordenada al origen utilizando el método de regresión lineal del problema (V-9) y conociendo éstas podemos calcular E . Por lo tanto si $x = 1/T$ y $y = \ln \eta$

$$n = 4$$

$$\Sigma x = 0.01576$$

$$\Sigma y = -21.185$$

$$\Sigma x^2 = 6.322 \times 10^{-5}$$

$$\Sigma(xy) = -0.0825$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (V-24) y (V-25) encontramos que

$$\frac{E}{R} = b = \frac{4(-0.0825) - (0.01576)(-21.185)}{4(6.322 \times 10^{-5}) - (0.01576)^2} = 860.785$$

$$\ln A = a = \frac{1}{4} [-21.185 - 4(0.01576)] = -5.312$$

de donde

$$A = 4.932 \times 10^{-3} \text{ poise}$$

y

$$E = bR = 860.785(1.9872) \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 1710 \text{ cal/mol}$$

$$E = 1.71 \text{ kcal/mol}$$

XXX

Conducción eléctrica

30-1. Un alambre metálico transporta una corriente de 1 A. ¿Cuántos electrones pasan por un punto del alambre en un segundo?

La ecuación (30-8) del texto de Castellan establece que la densidad de corriente está dada por

$$j = n v e \quad (\text{XXX-1})$$

y la corriente se relaciona con j en la forma

$$I = j A \quad (\text{XXX-2})$$

donde n es la densidad electrónica (número de electrones por unidad de volumen), v es la velocidad de cada electrón y e es su carga. Combinando estas dos ecuaciones obtenemos que

$$I = n v e A$$

Si analizamos el factor nvA , vemos que es igual al número de electrones que atraviesan A en un seg, es decir,

$$n \frac{\text{n}^\circ \text{ de electrones}}{\text{cm}^3} \times v \frac{\text{cm}}{\text{seg}} \times A \text{ cm}^2 = N \frac{\text{n}^\circ \text{ de electrones}}{\text{seg}}$$

Por lo tanto

$$I = Ne$$

número de electrones por segundo por la carga de un electrón. Despejando N obtenemos que

$$N = \frac{I}{e} = \frac{1 \frac{\text{cou}}{\text{seg}}}{1.60219 \times 10^{-19} \frac{\text{cou}}{\text{elec}}} = 6.24 \times 10^{18} \frac{\text{electrones}}{\text{seg}}$$

30-2. Se aplica una fem de 100 V a un alambre de 2 m de longitud y 0.05 cm de diámetro. Si la corriente es de 25 A, calcule:

- La resistencia y conductancia del alambre.
- La intensidad de campo.
- La densidad de corriente.
- La resistividad y la conductividad del alambre.

a) Despejando la conductancia L , y la resistencia R de las ecuaciones (30-4) y (30-5) del texto de Castellan obtenemos, respectivamente, que

$$L = \frac{I}{\xi} = \frac{I}{V} = \frac{25}{100} = 0.25 \text{ ohms}^{-1}$$

y

$$R = \frac{V}{I} = \frac{100}{25} = 4 \text{ ohms}$$

b) La intensidad del campo está dada por la ecuación

$$E = \frac{V_2 - V_1}{l} = \frac{100}{2} \frac{\text{Volts}}{\text{mt}} = 50 \frac{\text{Volts}}{\text{mt}}$$

c) Despejando la densidad de corriente de la ecuación (XXX-2), obtenemos que

$$j = \frac{I}{A} = \frac{25A}{\pi r^2} = \frac{25A}{\pi \left(\frac{0.05}{2}\right)^2 \text{ cm}^2} = 12732.39 \frac{A}{\text{cm}^2}$$

d) Utilizando la ecuación (30-7) del texto de Castellan tendremos, para la resistividad

$$\rho = \frac{AR}{l} = \frac{\pi(0.05/2)^2 4}{200} \text{ ohms cm} = 3.927 \times 10^{-5} \text{ ohms cm}$$

y como la conductividad K es el inverso de la resistividad,

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{3.927 \times 10^{-5}} = 2.55 \times 10^4 \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

30-3. Se electroliza una solución de ácido sulfúrico usando una corriente de 0.10 A durante tres horas. ¿Cuántos cm^3 de hidrógeno y oxígeno se producen a temperaturas y presión estándar?

Sabemos que 96490 coulombios producen un equivalente, en este caso, la cantidad total de coulombios que se utilizaron fué

$$Q = It = 0.1 A (3 \text{ hrs}) \left(\frac{3600 \text{ seg}}{1 \text{ hr}}\right) = 1080 \text{ cou}$$

por lo tanto el número de equivalentes producidos fué

$$\frac{1080 \text{ cou}}{96490 \frac{\text{cou}}{\text{eq}}} = 0.01119 \text{ eq}$$

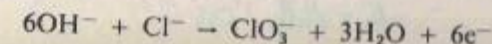
Como un equivalente de H_2 pesa 1 gm que equivale a 1/2 mol, y un equivalente de O_2 pesa 8 gms que equivalen a 1/4 de mol, tendremos que un equivalente de ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) equivale a 3/4 de mol, por lo tanto, el número de moles producidas es

$$\frac{3}{4} \frac{\text{mol}}{\text{eq}} \times 0.01119 \text{ eq} = 8.3925 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

y como el volumen de ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) se mide a condiciones estándar, tendremos que esta cantidad de moles equivale a

$$8.3925 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 22400 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} = 188 \text{ ml}$$

30-4. Se prepara clorato de potasio por electrólisis del KCl en solución básica:



Si empleamos sólo el 60% de la corriente en esta reacción. ¿Qué tiempo se necesitará para producir 10 g de KClO_3 empleando una corriente de 2A?

El número de moles que necesitamos producir es

$$\frac{10 \text{ gr}}{122.55 \text{ gr/mol}} = 0.0816 \text{ moles}$$

De la ecuación química vemos que 1 mol de KClO_3 requiere 6 moles de electrones, por lo tanto, la cantidad de coulombios necesarios es

$$Q = (0.0816 \text{ moles})(6 \text{ eq/mol})(96490 \text{ cou/eq}) \\ = 47241.504 \text{ cou}$$

Como $I = Q/t$ tendremos, despejando el tiempo, que

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{47241.504}{2(0.6)} \text{ seg} = 39367.92 \text{ seg}$$

ya que sólo el 60% de la corriente es aprovechado. Transformando el resultado a horas obtenemos

$$t = 10.93 \text{ hrs}$$

30-5. Una solución 0.01 D de KCl tiene una conductividad de $0.0014088 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Una celda llena con esta solución tiene una resistencia de 4.2156 ohms.

a) ¿Cuál es la constante de la celda?

b) La misma celda con una solución de HCl tiene una resistencia de 1.0326 ohms. ¿Cuál es la conductividad de la solución de HCl ?

a) La constante de una celda es igual al producto de la conductividad de la celda por la resistencia de la misma (ecuación (30-18) del texto de Castellan), es decir,

$$K = K_c R_c$$

(XXX-3)

<http://librosolucionarios.net>

y para este caso

$$K = (0.0014088 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1})(4.2156 \text{ ohms}) = 5.939 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

b) La constante de la celda obtenida en el inciso anterior nos sirve para determinar la conductividad ya que al medir la resistencia en la misma celda, su constante K no cambia de valor, por lo tanto,

$$K_c = \frac{K}{R_c} = \frac{5.939 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}}{1.0326 \text{ ohms}} = 5.7515 \times 10^{-3} \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

30-6. Las conductividades equivalentes en dilución infinita son: benzoato de sodio, 82.4; HCl , 426.2; NaCl , 126.5. Calcule Λ° para el ácido benzoico.

Empleando la ley de Kohlrausch tendremos que la conductividad equivalente a dilución infinita del ácido benzoico es igual a la suma de las conductividades equivalentes de cada ion, es decir,

$$\Lambda_{H\phi}^\circ = \lambda_{H^+}^\circ + \lambda_{\phi^-}^\circ$$

Por otro lado

$$\Lambda_{HCl}^\circ = \lambda_{H^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ$$

y

$$\Lambda_{Na\phi}^\circ = \lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{\phi^-}^\circ$$

así que

$$\Lambda_{H\phi}^\circ + \Lambda_{NaCl}^\circ = \lambda_{H^+}^\circ + \lambda_{\phi^-}^\circ + \lambda_{Na^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ = \Lambda_{HCl}^\circ + \Lambda_{Na\phi}^\circ$$

Despejando de esta ecuación $\Lambda_{H\phi}^\circ$ obtenemos que

$$\Lambda_{H\phi}^\circ = \Lambda_{HCl}^\circ + \Lambda_{Na\phi}^\circ - \Lambda_{NaCl}^\circ \\ = 426.2 + 82.4 - 126.5 \\ = 382.1 \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^2$$

30-7. Para el H^+ y el Na^+ los valores de λ° son 349.8 y 50.11. Calcule las movilidades y las velocidades de estos iones, si se encuentran en una celda, cuyos electrodos están separados 5 cm y a la cual se le aplicó un potencial de 2V.

La movilidad está relacionada con la conductividad iónica equivalente por medio de la ecuación (30-27) del texto de Castellan

$$\lambda^\circ = I_\pm F \quad (XXX-4)$$

Despejando la movilidad, obtenemos que

$$I_\pm = \lambda^\circ / F$$

Por lo tanto

$$I_{H^+} = \frac{349.8 \text{ ohms}^{-1} \text{cm}^2}{96490 \text{ A seg}} = 3.625 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{V seg}}$$

y

$$I_{Na^+} = \frac{50.11}{96490} = 5.193 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V seg}}$$

La velocidad de los iones se puede expresar en términos de la movilidad en la forma

$$v_\pm = I_\pm E \quad (XXX-5)$$

y como el campo eléctrico está dado por

$$E = \frac{\xi}{l'} = \frac{2 \text{ Volts}}{5 \text{ cm}} = 0.4 \text{ V/cm}$$

y obtenemos que

$$v_{H^+} = 3.625 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{V seg}} \cdot 0.4 \frac{\text{V}}{\text{cm}} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ cm/seg}$$

y que

$$v_{Na^+} = (5.193 \times 10^{-4})(0.4) = 2.0772 \times 10^{-4} \text{ cm/seg}$$

30-8. Con los datos de la tabla 30-4, calcule los números de transferencia del ion cloruro en cada una de las siguientes soluciones infinitamente diluidas: HCl, NaCl, KCl, NH_4Cl , $CaCl_2$.

Los números de transferencia se definen como (ecuación (30-39) del texto de Castellan)

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (XXX-6)$$

y

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Utilizando los valores de conductividades equivalentes iónicas de la tabla (30-4) del texto de Castellan, tendremos:

en HCl,

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 349.8} = 0.179$$

en NaCl

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 50.11} = 0.6037$$

en KCl,

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 73.52} = 0.5094$$

en NH_4Cl ,

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 73.4} = 0.5098$$

y en $CaCl_2$

$$t_{Cl^-} = \frac{76.35}{76.35 + 59.5} = 0.562$$

30-9. La conductividad de una solución se expresa por $K = (1/1000)\Sigma c_i \lambda_i$ donde c_i es la concentración (equivalentes/litro) del ion y λ_i es la conductividad equivalente; la sumatoria incluye todos los iones de la solución. Calcule la fracción de corriente transportada por cada ión, número de transferencia, en una solución 0.1 molar de Na_2SO_4 y 0.01 molar de H_2SO_4 . (Valores de λ en la tabla 30-4)

Para determinar la concentración de cada ión presente en la solución en equivalentes/litro y así poder aplicar la ecuación del enunciado, tenemos:

Para c_{Na^+} , un equivalente de Na^+ es igual a 1/2 mol de Na_2SO_4 , como la solución es 0.1 molar habrá 0.05 eq/lit.

Para c_{H^+} , un equivalente de H^+ es igual a 1/2 mol de H_2SO_4 , como la solución es 0.01 molar habrá 0.005 eq/lit.

Para SO_4^{2-} , un equivalente de SO_4^{2-} es igual a 1/2 mol de H_2SO_4 y 1/2 mol de Na_2SO_4 , como la primera solución es 0.01 molar y la segunda solución es 0.1 molar, habrá $(0.05 + 0.005)$ eq/lit.

Por lo tanto, tomando los datos de conductividad iónica equivalente de la tabla (30-4).

$$\Sigma c_i \lambda_i = 0.05(50.11) + 0.005(349.8) + 0.055(80) = 8.6545$$

y los números de transporte para cada ión son

$$t_{\text{Na}^+} = \frac{0.05(50.11)}{8.6545} = 0.289$$

$$t_{\text{H}^+} = \frac{0.005(349.8)}{8.6545} = 0.203$$

$$t_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{0.055(80)}{8.6545} = 0.508$$

30-10. ¿Cuál debe ser la razón de concentraciones del HCl y del NaCl en una solución, si el número de transferencia del ión hidrógeno es 0.5? (Datos en la tabla 30-4).

El número de transferencia del ion H^+ en una solución que contiene HCl y NaCl, está dado por la relación

$$t_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + C_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-}}$$

la concentración de iones Cl^- la podemos expresar en la forma

$$C_{\text{Cl}^-} = C_{\text{H}^+} + C_{\text{Na}^+}$$

por lo tanto, sustituyendo este valor en la ecuación para t_{H^+} obtenemos que

$$t_{\text{H}^+} = \frac{C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + C_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}^+} \lambda_{\text{Cl}^-} + C_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Cl}^-}}$$

Esta ecuación la podemos reordenar en la forma

$$\frac{C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{\lambda_{\text{H}^+} - t_{\text{H}^+}(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}{t_{\text{H}^+}(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}$$

y como

$$\frac{C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{C_{\text{NaCl}}}{C_{\text{HCl}}}$$

tendremos que

$$\frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{NaCl}}} = \frac{t_{\text{H}^+}(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}{\lambda_{\text{H}^+} - t_{\text{H}^+}(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}$$

Sustituyendo los valores de las conductividades iónicas equivalentes de la tabla 30-4 del texto de Castellan, encontramos que

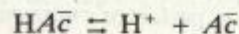
$$\frac{C_{\text{HCl}}}{C_{\text{NaCl}}} = \frac{0.5(50.11 + 76.35)}{349.8 - 0.5(349.8 + 76.35)} = 0.4625$$

30-11. La conductividad equivalente del ácido acético a diferentes concentraciones es:

Λ	49.50	35.67	25.60
c, equiv/litro	9.88×10^{-4}	19.76×10^{-4}	39.52×10^{-4}

Aplicando el valor de Λ° según la tabla 30-4, calcule:

- el grado de disociación para cada concentración
- el valor de la constante de disociación.



Las ecuaciones (30-31) y (30-32) del texto de Castellan establecen, respectivamente, que

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} \quad (\text{XXX-7})$$

y

$$K = \frac{c\Lambda^2}{\Lambda^\circ(\Lambda^\circ - \Lambda)} \quad (\text{XXX-8})$$

La conductividad equivalente a dilución infinita del ácido acético la podemos determinar a partir de la relación

$$\Lambda_{\text{HAc}}^\circ = \Lambda_{\text{H}^+}^\circ + \Lambda_{\text{Ac}^-}^\circ = 349.8 + 40.9 = 390.7$$

Utilizando los valores de conductividades iónicas equivalentes de la tabla 30-4. De esta forma se obtiene que

$c(\text{eq/l})$	Λ	α	K
9.88×10^{-4}	49.50	0.1267	1.816×10^{-5}
19.76×10^{-4}	35.67	0.0913	1.804×10^{-5}
39.52×10^{-4}	25.60	0.0655	1.816×10^{-5}

puede observarse que

$$K = K_1 = K_2 = K_3 = 1.82 \times 10^{-5}$$

como esperábamos.

30-12.a) Relacione los cambios de concentración de la celda de Hittorf con los números de transferencia del ión positivo y la cantidad de electricidad que fluye, si la celda contiene ácido clorhídrico y ambos electrodos son de plata-cloruro de plata.

b) ¿Cómo afecta la relación si el cátodo es reemplazado por un electrodo de Pt de manera que se desprenda H_2 ?

c) ¿Si el ánodo es sustituido por un electrodo de Pt y se desprende O_2 ? (Nota: ¡El empleo de un electrodo que permita la evolución de un gas sería una manera muy inadecuada de realizar el experimento de Hittorf! ¿Por qué?).

a) Como no se libera H_2 ; tendremos que en el cátodo

$$t_+ \left(\frac{Q}{F} \right) \text{ eq } \text{H}^+ \text{ entran}$$

y por lo tanto el cambio en la concentración del H^+ es

$$(\Delta n_{\text{H}^+})_c = t_+ \left(\frac{Q}{F} \right) \text{ equivalentes}$$

mientras que en la región del ánodo

$$t_+ \left(\frac{Q}{F} \right) \text{ eq } \text{H}^+ \text{ salen}$$

y el cambio en la concentración del H^+ es

$$(\Delta n_{\text{H}^+})_a = -t_+ \left(\frac{Q}{F} \right) \text{ equivalentes}$$

b) Si el cátodo es reemplazado por un electrodo de Pt, se deposita un equivalente de H^+ en éste, por lo tanto, el cambio de concentración del H^+ en el compartimento catódico es

$$(\Delta n_{\text{H}^+})_c = (t_+ - 1) \left(\frac{Q}{F} \right)$$

mientras que en la región del ánodo no hay ningún cambio, por lo tanto,

$$(\Delta n_{\text{H}^+})_a = -t_+ \left(\frac{Q}{F} \right)$$

c) Si se desprende O_2 significa que se desprende un equivalente de H^+ del electrodo de Pt, por lo tanto en la región del ánodo el cambio en la concentración del H^+ será,

$$(\Delta n_{\text{H}^+})_a = (1 - t_+) \left(\frac{Q}{F} \right)$$

mientras que en la región del cátodo no hay cambio,

$$(\Delta n_{\text{H}^+})_c = t_+ \left(\frac{Q}{F} \right)$$

Si se desprende un gas, la medida de la concentración en cada región no tiene sentido, pues aunque emigre de una región a otra termina escapando de la solución.

30-13. Una celda de Hittorf equipada con electrodos plata-cloruro de plata se llena con solución de HCl que contiene 0.3856×10^{-3} gmHCl/gmH₂O. Se hace pasar una corriente de 2.00 mA exactamente durante 3 horas. Las soluciones se sacan, se pesan y se analizan. El peso total de la solución catódica es 51.7436 gm; ésta contiene 0.0267 gm de HCl. La solución anódica pesa 52.0461 gm y contiene 0.0133 de HCl. ¿Cuál es el número de transferencia del ión de hidrógeno?

En el problema anterior (inciso a), vimos que el cambio de concentración en el compartimento catódico está dado por la relación

$$(\Delta n_{H^+})_c = t_+ \frac{Q}{F}$$

por lo tanto, si calculamos $(\Delta n_{H^+})_c$ podremos calcular t_+ .

La cantidad de agua en el compartimento catódico es

$$51.7436 \text{ gm de (H}_2\text{O + HCl)} - 0.0267 \text{ gm de HCl} = 51.7169 \text{ gm de H}_2\text{O}$$

por lo tanto, inicialmente, la cantidad de HCl en el cátodo es

$$(0.3856 \times 10^{-3} \text{ gm HCl/gm H}_2\text{O})(51.7169 \text{ gm de H}_2\text{O})$$

$$= 0.0199 \text{ gm de HCl}$$

Como la cantidad final de HCl en el cátodo es 0.0267 gm tendremos que

$$(\Delta m)_c = 0.0267 - 0.0199 = 6.8 \times 10^{-3} \text{ gm de HCl}$$

y por lo tanto

$$(\Delta n_{H^+})_c = \frac{6.8 \times 10^{-3} \text{ gm HCl}}{36.45 \text{ gm HCl/mol HCl}} \times \frac{1 \text{ eq H}^+}{\text{mol HCl}} =$$

$$1.8656 \times 10^{-4} \text{ eq de H}^+$$

Despejando t_+ de la primera ecuación obtenemos que

$$t_+ = (\Delta n_{H^+})_c \frac{F}{Q} = 1.8656 \times 10^{-4} \times \frac{96490}{(2 \times 10^{-3})(3)(3600)} \\ = 0.833$$

30-14. Un experimento de frontera móvil se realiza con LiCl, 0.01 molar; en un tubo con un área transversal de 0.125 cm², la frontera se desplaza 7.3 cm en 1490 segundos empleando una corriente de 1.80×10^{-3} A. Calcule t_+ .

El número de transferencia en un experimento de frontera móvil está dado por la ecuación (30-41) del texto de Castellan

$$t_+ = C^* l a \frac{F}{Q} \quad (\text{XXX-9})$$

donde la concentración C^* se expresa en equivalentes por cm³, por lo tanto, como 0.01 moles de LiCl equivalen a 1 equivalente de Li⁺ y 0.01 eq/lit = 10^{-5} eq/cm³, tendremos que

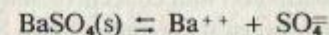
$$t_+ = 10^{-5} (7.3)(0.125) \frac{96490}{(1.8 \times 10^{-3})(1490)}$$

$$t_+ = 0.328$$

30-15. La conductividad de una solución saturada de BaSO₄ es de 3.48×10^{-6} ohm⁻¹.cm⁻¹.

La conductividad del agua pura es de 0.50×10^{-6} ohm⁻¹.cm⁻¹. Calcule el producto de solubilidad del BaSO₄.

El producto de solubilidad para la reacción



está dado por la ecuación

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^-]$$

Si S es la concentración de uno de los iones en moles por litro tendremos

$$S = [\text{Ba}^{++}] = [\text{SO}_4^{--}]$$

y por lo tanto

$$K_{ps} = S^2$$

Por otro lado, si la sal se disuelve poco, la ionización del agua se verá muy poco afectada por la presencia de la sal, en consecuencia, la conductividad de la solución será

$$K - K_w = C_{\text{Ba}^{++}}^* \lambda_{\text{Ba}^{++}} + C_{\text{SO}_4^{--}}^* \lambda_{\text{SO}_4^{--}}$$

donde K_w es la conductividad del agua pura y C^* es la concentración en eq/ml. Por lo tanto,

$$2S = 1000 C_{\text{Ba}^{++}}^* = 1000 C_{\text{SO}_4^{--}}^*$$

ya que cada mol de Ba^{++} le corresponden dos equivalentes y a cada mol de SO_4^{--} también le corresponden dos equivalentes. Sustituyendo $C_{\text{SO}_4^{--}}^*$ y $C_{\text{Ba}^{++}}^*$ tendremos que

$$K - K_w = \frac{S}{1000} 2 (\lambda_{\text{Ba}^{++}} + \lambda_{\text{SO}_4^{--}})$$

por lo tanto

$$S = \frac{1000(K - K_w)}{2\lambda_{\text{BaSO}_4}^0}$$

$$\begin{aligned} K_{ps} = S^2 &= \left[\frac{1000(K - K_w)}{2\lambda_{\text{BaSO}_4}^0} \right]^2 \\ &= \left[\frac{1000(3.48 \times 10^{-6} - 0.50 \times 10^{-6})}{2(63.64 + 80)} \right]^2 \\ &= 1.076 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

30-16.a) Supóngase que un ácido con una concentración c_a (equiv/litro) se valora con una base de concentración c_b (equiv/litro). Si el volumen del ácido en cm^3 es v_a y el volumen de la base añadida en cualquier momento de la valoración es v , demuestre que la conductividad antes de alcanzar el punto de equivalencia está dada como una función de v por $K = (v/v_a + v) [K_a - (c_b/1000)(v/v_a)(\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+})]$ donde K_a es la conductividad del ácido antes

de añadir la base. Supóngase que los valores de λ no cambian con el volumen de la solución (antes de alcanzar el punto de equivalencia, la concentración de OH^- es despreciable con relación a la concentración de H^+ ; esta situación se invierte después del punto de equivalencia).
b) Demuestre que después del punto de equivalencia

$$K = \left(\frac{v_a + v}{v_a + v} \right) K_e + \left(\frac{v - v_e}{v_a + v} \right) K_b,$$

donde K_b es la conductividad de la solución básica, K_e es la de la solución en el punto de equivalencia y v_e es el volumen de la base añadida en dicho punto.

La conductividad de la solución está dada por la siguiente ecuación,

$$K = C_{H^+} \lambda_{H^+} + C_{A^-} \lambda_{A^-} + C_{M^+} \lambda_{M^+} + C_{OH^-} \lambda_{OH^-}$$

Necesitamos determinar las concentraciones en eq/lit de H^+ , A^- , M^+ y OH^- en función de v_a y v .

La concentración de A^- es en todo momento

$$C_{A^-} = \frac{C_a v_a}{1000(v + v_a)}$$

ya que se va diluyendo a medida que aumenta el volumen de la solución.

La concentración de H^+ en todo momento es la que tenía originalmente menos la cantidad que neutraliza la base, o sea,

$$C_{H^+} = \left[\frac{c_a v_a}{1000} - \frac{c_b v}{1000} \right] \frac{1}{v + v_a}$$

La concentración de M^+ en todo momento es

$$C_{M^+} = \frac{c_b v}{1000} \frac{1}{v + v_a}$$

La concentración de OH^- es despreciable antes del punto de equivalencia. Sustituyendo estos valores en la ecuación para la conductividad tenemos que,

$$\begin{aligned} K &= \left[\frac{c_a v_a}{1000} - \frac{c_b v}{1000} \right] \frac{\lambda_{H^+}}{v + v_a} \\ &+ \frac{c_b v}{1000} \frac{\lambda_{A^-}}{v + v_a} \dots \end{aligned}$$

$$+ \frac{C_b v}{1000} \frac{\lambda_{M^+}}{v + v_o}$$

reordenando los términos

$$K = \frac{v_o}{v_o + v} \left[\frac{C_a}{1000} (\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}) - \frac{C_b}{1000} \frac{v}{v_o} (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}) \right]$$

y como la conductividad del ácido antes de añadir la base es

$$K_a = \frac{C_a}{1000} (\lambda_{H^+} + \lambda_{A^-})$$

obtendremos, finalmente, que

$$K = \frac{v_o}{v_o + v} \left[K_a - \frac{C_b}{1000} \frac{v}{v_o} (\lambda_{H^+} - \lambda_{M^+}) \right]$$

que es lo que queríamos demostrar.

b) En el punto de equivalencia $v = v_o$, por lo tanto,

$$K_e = \frac{C_a v_o}{1000} \frac{\lambda_{A^-}}{v_e + v_o} + \frac{C_b v_e}{1000} \frac{\lambda_{M^+}}{v_e + v_o}$$

Después del punto de equivalencia la concentración de H^+ es despreciable, la de A^- es,

$$C_{A^-} = \frac{C_a v_o}{1000(v + v_o)}$$

la de M^+ es,

$$C_{M^+} = \frac{C_b v}{1000(v + v_o)}$$

y la de OH^- es

$$C_{OH^-} = \frac{C_b v}{1000(v + v_o)} - \frac{C_b v_e}{1000(v + v_o)}$$

Sustituyendo estos valores en la expresión para la conductividad tendremos que,

$$K = \frac{C_a v_o}{1000(v + v_o)} \lambda_{A^-} + \frac{C_b v}{1000(v + v_o)} \lambda_{M^+} + \left[\frac{C_b v}{1000(v + v_o)} - \frac{C_b v_e}{1000(v + v_o)} \right] \lambda_{OH^-}$$

reordenando los términos

$$K = \frac{v_e + v_o}{v + v_o} \left[\frac{C_a v_o}{1000(v_e + v_o)} \lambda_{A^-} + \frac{C_b v_e}{1000(v_e + v_o)} \lambda_{M^+} \right] \dots$$

$$+ \frac{C_b v}{1000(v + v_o)} (\lambda_{M^+} + \lambda_{OH^-}) - \frac{C_b v_e}{1000(v + v_o)} (\lambda_{M^+} + \lambda_{OH^-})$$

Como la conductividad de la solución básica es

$$K_b = \frac{C_b}{1000} (\lambda_{M^+} + \lambda_{OH^-})$$

obtenemos, finalmente, que

$$K = \frac{v_e + v_o}{v + v_o} K_e + \frac{v - v_o}{v + v_o} K_b$$

que es lo que queríamos demostrar.

30-17. Los radios cristalográficos del Na^+ y del Cl^- son, 0.95 Å y 1.81 Å, respectivamente. Calcule las conductividades de estos iones aplicando la ley de Stokes y compare con los valores de la tabla 30-4 ($\eta = 0.89 \times 10^{-2}$ poise).

La ley de Stokes establece que (ecuación (30-35) del texto de Castellan)

$$\lambda^{\circ} = \frac{F e}{6 \pi \eta (300)} \frac{z^+}{r^+} \quad (XXX-10)$$

y

$$\lambda^{\circ} = \frac{F e}{6 \pi \eta (300)} \frac{z^-}{r^-} \quad (XXX-11)$$

Por lo tanto, como $z_+ = z_- = 1$, tenemos que

$$\lambda^{\circ} = \frac{(96490)(4.80325 \times 10^{-10})}{6 \pi (300)(0.89 \times 10^{-2})(0.95 \times 10^{-8})} = 96.935$$

y

$$\lambda^{\circ} = \frac{(96490)(4.80325 \times 10^{-10})}{6 \pi (300)(0.89 \times 10^{-2})(1.81 \times 10^{-8})} = 50.877$$

Comparados con los valores de la tabla (30-4), 50.11 y 76.35 respectivamente, vemos que la predicción es un poco imprecisa.

30-18. A 25°C, las constantes en la ecuación de Onsager son $A = 60.19$ y $B = 0.2289$ si c se expresa en equiv/litro. Con los datos de la tabla 30-4, calcule la conductividad equivalente para el HCl 0.01 molar; KCl 0.01 molar y LiCl 0.01 molar.

La ecuación de Onsager (ecuación (30-38) del texto de Castellan) establece que

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ)\sqrt{C} \quad (\text{XXX-12})$$

donde la concentración se expresa en eq/lit, por lo tanto, para HCl,

$$\Lambda^\circ = \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-} = 349.8 + 76.35 = 426.15$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lit} = 0.01 \text{ eq/lit}$$

y

$$\Lambda_{HCl} = 426.15 - (60.19 + 0.2289(426.15))\sqrt{0.01} = 410.376$$

para KCl

$$\Lambda^\circ = \lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-} = 73.52 + 76.35 = 149.87$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lit} = 0.01 \text{ eq/lit}$$

y

$$\Lambda_{KCl} = 149.87 - (60.19 + 0.2289(149.87))\sqrt{0.01} = 140.42$$

Finalmente, para LiCl

$$\Lambda^\circ = \lambda_{Li^+} + \lambda_{Cl^-} = 38.66 + 76.35 = 115.01$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lit} = 0.01 \text{ eq/lit}$$

y

$$\Lambda = 115.01 - (60.19 + 0.2289(115.01))\sqrt{0.01} = 106.358$$

XXXI

Cinética química I. Leyes empíricas y mecanismo

- 31-1. a) Considere una reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, que es de orden un medio respecto de A . Integre la ecuación de velocidad y decida qué función debe graficarse, a partir de los datos, para determinar la constante de velocidad.
- b) Repita el cálculo de (a) para una reacción que es de orden $3/2$ y de orden n -ésimo.
- c) Deduzca la relación entre la vida media, la constante de velocidad y la concentración inicial de A para una reacción de orden n -ésimo.

a) La ecuación de velocidad sería

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{-1/2} \quad (\text{XXXI-1})$$

donde c representa la concentración de A en cualquier tiempo. Reordenando (XXX-1) tenemos

$$c^{-1/2} dc = -k dt$$

Integrando, sin límites definidos de integración,

$$2c^{1/2} = -kt + \delta \quad (\text{XXXI-2})$$

siendo δ la constante de integración. Como inicialmente (para $t = 0$) la concentración inicial es $c = a$, entonces, sustituyendo esta condición en (XXXI-2)

$$2a^{1/2} = \delta$$

Sustituyendo δ en (XXXI-2) y reordenando

$$2c^{1/2} = -kt + 2a^{1/2}$$

30-18. A 25°C, las constantes en la ecuación de Onsager son $A = 60.19$ y $B = 0.2289$ si c se expresa en equiv/litro. Con los datos de la tabla 30-4, calcule la conductividad equivalente para el HCl 0.01 molar; KCl 0.01 molar y LiCl 0.01 molar.

La ecuación de Onsager (ecuación (30-38) del texto de Castellan) establece que

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (A + B\Lambda^\circ)\sqrt{C} \quad (\text{XXX-12})$$

donde la concentración se expresa en eq/lit, por lo tanto, para HCl,

$$\Lambda^\circ = \lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-} = 349.8 + 76.35 = 426.15$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lit} = 0.01 \text{ eq/lit}$$

y

$$\Lambda_{HCl} = 426.15 - (60.19 + 0.2289(426.15))\sqrt{0.01} = 410.376$$

para KCl

$$\Lambda^\circ = \lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-} = 73.52 + 76.35 = 149.87$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lit} = 0.01 \text{ eq/lit}$$

y

$$\Lambda_{KCl} = 149.87 - (60.19 + 0.2289(149.87))\sqrt{0.01} = 140.42$$

Finalmente, para LiCl

$$\Lambda^\circ = \lambda_{Li^+} + \lambda_{Cl^-} = 38.66 + 76.35 = 115.01$$

$$C = 0.01 \text{ moles/lit} = 0.01 \text{ eq/lit}$$

y

$$\Lambda = 115.01 - (60.19 + 0.2289(115.01))\sqrt{0.01} = 106.358$$

XXXI

Cinética química I. Leyes empíricas y mecanismo

- 31-1. a) Considere una reacción $A \rightarrow \text{Productos}$, que es de orden un medio respecto de A . Integre la ecuación de velocidad y decida qué función debe graficarse, a partir de los datos, para determinar la constante de velocidad.
- b) Repita el cálculo de (a) para una reacción que es de orden $3/2$ y de orden n -ésimo.
- c) Deduzca la relación entre la vida media, la constante de velocidad y la concentración inicial de A para una reacción de orden n -ésimo.

a) La ecuación de velocidad sería

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{-1/2} \quad (\text{XXXI-1})$$

donde c representa la concentración de A en cualquier tiempo. Reordenando (XXX-1) tenemos

$$c^{-1/2} dc = -k dt$$

Integrando, sin límites definidos de integración,

$$2c^{1/2} = -kt + \delta \quad (\text{XXXI-2})$$

siendo δ la constante de integración. Como inicialmente (para $t = 0$) la concentración inicial es $c = a$, entonces, sustituyendo esta condición en (XXXI-2)

$$2a^{1/2} = \delta$$

Sustituyendo δ en (XXXI-2) y reordenando

$$2c^{1/2} = -kt + 2a^{1/2}$$

Entonces, una gráfica de $2c^{1/2}$ contra t tendría una pendiente de $(-k)$, pudiendo así obtenerse el valor de la constante de velocidad.

b) Repitiendo el procedimiento para orden $3/2$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^{3/2}, \quad c^{-3/2} dc = -kdt$$

integrando

$$-2c^{-1/2} = -kt + \delta$$

Ahora

$$\delta = -2a^{-1/2}$$

y entonces

$$\frac{2}{c^{1/2}} = kt + \frac{2}{a^{1/2}}$$

La gráfica conveniente sería ahora de $2/c^{1/2}$ contra t , para obtener directamente k como pendiente.

Similarmente, para un orden arbitrario n , diferente de 1,

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

$$c^{-n}dc = -kdt$$

La integral es

$$-\frac{c^{-(n-1)}}{n-1} = kt + \delta, \quad \text{con } \delta = -\frac{a^{-(n-1)}}{n-1}$$

o sea,

$$\frac{1}{(n-1)c^{n-1}} = kt + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} \quad (\text{XXXI-3})$$

La gráfica en este caso sería de $\frac{1}{(n-1)c^{n-1}}$ contra t .

c) Habiendo alcanzado la expresión (XXXI-3) sustituimos

$$c = \frac{a}{2} \text{ para el tiempo } t = \tau, \text{ obteniéndose}$$

$$\frac{1}{(n-1)\left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}} = k\tau + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

Rearreglando, tenemos

$$k\tau = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)a^{n-1}}$$

que es precisamente la expresión deseada.

31-2. Una cierta reacción es de primer orden; después de 540 seg. queda el 32.5% del reactivo reaccionante.

a) Calcule la constante de velocidad

b) ¿Qué tiempo se necesitaría para que se descomponga el 25% del reactivo?

a) Para una reacción de primer orden

$$\ln \frac{c}{a} = -kt \quad (\text{XXXI-4})$$

o sea que

$$k = \frac{\ln a/c}{t} \quad (\text{XXXI-5})$$

Sustituyendo los datos $t = 540$ seg., $c = 0.325 a$ en (XXXI-5)

$$k = \frac{\ln a/0.325 a}{540} = \frac{-\ln 0.325}{540} = \frac{1.124}{540}$$

$$k = 2.081 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$$

b) La incógnita es ahora el tiempo. De (XXXI-4), despejamos

$$t = \frac{\ln a/c}{k}$$

con $c = (1 - 0.25)a = 0.75a$,

$$t = \frac{-\ln 0.75}{2.081 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}} = 138.2 \text{ seg}$$

31-3. La vida media de una reacción de primer orden es de 30 minutos.

- Calcule la constante específica de velocidad de la reacción.
- ¿Qué fracción del reaccionante queda después de 70 minutos?

a) Para una reacción de primer orden

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} \quad (\text{XXXI-6})$$

Sustituyendo $\tau = 30 \text{ min}$

$$k = \frac{0.693}{30 \text{ min}} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

b) Sea xa la concentración del reaccionante a $t = 70 \text{ min}$, siendo a la concentración inicial. Por supuesto, $1 \geq x \geq 0$. Como para una reacción de primer orden

$$c = ae^{-kt}, \quad xa = ae^{-kt}$$

$$x = e^{-70(0.0231)} = 0.1984$$

O sea que resta aún el 19.84% del reaccionante.

31-4. El cobre 64 emite una partícula β . La vida media es de 12.8 horas. En el momento de recibir una muestra de este isótopo radiactivo tenía una cierta actividad inicial (desintegraciones/min). Para hacer el experimento que tiene en mente, usted ha calculado que la actividad no debe llegar a ser menor que el 2% de la actividad inicial. ¿Cuánto tiempo tiene para completar su experimento?

Para esta reacción radiactiva

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad (\text{XXXI-7})$$

Siendo N_0 la actividad inicial.

A partir de la vida media $\tau = 12.8$ horas, puede obtenerse la constante de decaimiento en la fórmula (XXXI-6), es decir

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau} = \frac{0.693}{12.8 \text{ hr}} = 0.05415 \text{ hr}^{-1}$$

El tiempo límite para realizar el experimento es aquel para el cual

$$N = 0.02 N_0$$

Lo que sustituido en (XXXI-7) conduce a

$$t = \frac{-\ln 0.02}{0.05415 \text{ hr}^{-1}} = 72.24 \text{ hr}$$

31-5. Una sustancia se descompone según una ecuación de velocidad de segundo orden. Si la constante de velocidad es $6.8 \times 10^{-4} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, calcule la vida media de la sustancia

- Si la concentración inicial es 0.05 mol/lit
- Si es 0.01 mol/lit

Para una reacción de segundo orden

$$\tau = \frac{1}{ka} \quad (\text{XXXI-8})$$

a) Sustituyendo en esta expresión

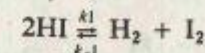
$k = 6.8 \times 10^{-4} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, $a = 0.05 \text{ mol/lit}$. Tenemos

$$\tau = \frac{1}{(6.8 \times 10^{-4} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1})(0.05 \text{ mol lit}^{-1})} = 29411 \text{ seg}$$

b) Para $a = 0.01 \text{ mol/lit}$ el resultado es 5 veces mayor

$$\tau = 147059 \text{ seg.}$$

31-6. La descomposición del HI es una reacción elemental



La velocidad de la reacción opuesta debe incluirse en la expresión de velocidad. Integre la ecuación de velocidad si las concentraciones iniciales son cero para el H_2 y el I_2 y a para el HI.

Como al inicio $[\text{H}_2]_0 = [\text{I}_2]_0 = 0$, la concentración de ambas especies en cada momento será siempre la misma, a la que llamaremos x .

Necesitan descomponerse 2 moléculas del HI para obtenerse una de H_2 e I_2 , así que la concentración del HI será aquella al inicio (a) menos 2 veces la formada de H_2 ó I_2 , es decir

$$[HI] = a - 2x$$

La velocidad de aparición del hidrógeno será

$$\frac{d[H_2]}{dt} = k_1[HI]^2 - k_{-1}[H_2][I_2] \quad (XXXI-9)$$

pues se produce de la reacción de descomposición de HI (de segundo orden) y desaparece en la reacción inversa.

Como al equilibrio ($t \rightarrow \infty$) no cambia la concentración de las especies

$$\frac{d[H_2]}{dt} = 0 \text{ y entonces, de (XXXI-9)}$$

$$k_1[HI]_\infty^2 - k_{-1}[H_2]_\infty[I_2]_\infty = 0$$

Rearreglando

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[H_2]_\infty[I_2]_\infty}{[HI]_\infty^2}$$

Reconocemos, en el lado derecho, la constante de equilibrio, de lo cual

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (XXXI-10)$$

Haciendo la sustitución de las concentraciones en función de x , en la ecuación (XXXI-9), tenemos

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - 2x)^2 - k_{-1}x^2 \quad (XXXI-11)$$

Sustituyendo en (XXXI-11) $k_{-1} = \frac{k_1}{K}$, obtenida de (XXXI-10),

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a^2 - 4ax + 4x^2) - \frac{k_1}{K}x^2$$

Agrupando términos

$$\frac{dx}{a^2 - 4ax + \left(4 - \frac{1}{K}\right)x^2} = k_1 dt \quad (XXXI-12)$$

Para realizar esta integral es necesario factorizar el término cuadrático del denominador, es decir, expresarlo como $(x-r_1)(x-r_2)$, lo cual se logra al encontrar r_1 y r_2 como soluciones de la ecuación cuadrática

$$\left(4 - \frac{1}{K}\right)x^2 - 4ax + a^2 = 0$$

Las raíces son

$$r_1 = \frac{a}{2} \left(1 + \frac{1}{2} K^{-1/2}\right), \quad r_2 = \frac{a}{2} \left(1 - \frac{1}{2} K^{-1/2}\right)$$

Entonces

$$a^2 - 4ax + \left(4 - \frac{1}{K}\right)x^2 = (x - r_1)(x - r_2) \quad (XXXI-13)$$

Ahora empleamos el método de fracciones parciales

$$\begin{aligned} \frac{1}{(x - r_1)(x - r_2)} &= \frac{A}{(x - r_1)} + \frac{B}{(x - r_2)} = \\ &= \frac{A(x - r_2) + B(x - r_1)}{(x - r_1)(x - r_2)} = \frac{(A + B)x - (Ar_2 + Br_1)}{(x - r_1)(x - r_2)} \end{aligned} \quad (XXXI-14)$$

Los valores de A y B que satisfacen la separación en fracciones son los que cumplen el sistema

$$A + B = 0$$

$$-(Ar_2 + Br_1) = 1$$

De la primera obtenemos $A = -B$, y sustituyendo en la segunda

$$(r_2 - r_1)B = 1$$

$$B = \frac{1}{r_2 - r_1} = -\frac{2(1 - 1/4K)K^{1/2}}{a}$$

y

$$A = \frac{1}{r_1 - r_2} = \frac{2(1 - 1/4K)K^{1/2}}{a}$$

Entonces, sustituyendo A y B en (XXXI-14)

$$\frac{1}{(x - r_1)(x - r_2)} = \frac{2(1 - 1/4K)K^{1/2}}{a} \left[\frac{1}{x - r_1} - \frac{1}{x - r_2} \right]$$

Volviendo a la ecuación (XXXI-12), sustituimos (XXXI-13) y (XXXI-15)

$$\frac{2(1 - 1/4 K) K^{1/2}}{a} \left[\frac{dx}{x - r_1} - \frac{dx}{x - r_2} \right] = k_1 dt$$

Realizaremos la integral desde $x = 0$ (al tiempo $t = 0$) a $x = x$ (al tiempo t)

$$\frac{2(1 - 1/4 K) K^{1/2}}{a} [\ln(x - r_1) - \ln(x - r_2)] \Big|_0^x = k_1 t$$

La expresión final, al evaluar los límites es

$$\ln \frac{(x/r_1 - 1)}{(x/r_2 - 1)} = \frac{k_1 a t}{2(1 - 1/4 K) K^{1/2}}$$

31-7. En la sección 31-6 redujimos la ecuación (31-15) a la ecuación (31-17); demuestre que con la misma notación, la ecuación (31-16) también puede reducirse a la ecuación (31-17).

Para la reacción $A + rB \rightarrow \text{Productos}$, la velocidad de desaparición de A está dada por

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

que es la ecuación (31-15) del texto de Castellan.
Como B desaparece r veces más rápido que A ,

$$-\frac{dC_B}{dt} = r k C_A C_B$$

siendo ésta la ecuación (31-16) del texto.

Sea x el número de moles por litro de A que han desaparecido al tiempo t . Las concentraciones C_A y C_B en cualquier momento están dadas por

$$C_A = a - x$$

$$C_B = b - rx$$

De esta última, la derivada dC_B/dt es

$$\frac{dC_B}{dt} = -r \left(\frac{dx}{dt} \right)$$

lo cual sustituido en la ecuación (31-16), lleva a

$$-(-r \frac{dx}{dt}) = r k C_A C_B$$

Reduciendo,

$$\frac{dx}{dt} = k C_A C_B$$

que es la ecuación (31-17) del texto de Castellan

31-8. Considere las reacciones opuestas

$$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$$

Las cuales son de primer orden. Si la concentración inicial de A es a , la de B es cero y si x son moles/lit. de A que han reaccionado al tiempo t , integre la expresión de velocidad. Expresé K_{-1} en términos de la constante de equilibrio y ordene el resultado en una forma que se parezca al de una reacción de primer orden en la que no aparece la reacción inversa.

La rapidez de desaparición de A está dada por

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_{-1} C_B \quad (\text{XXXI-16})$$

al equilibrio ($t \rightarrow \infty$), $\frac{dC_A}{dt} = 0$ así que

$$k_1 C_{A(\infty)} - k_{-1} C_{B(\infty)} = 0$$

Rearreglando

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \left(\frac{C_B}{C_A} \right)_{\infty}$$

lo que identificamos como la constante de equilibrio K .

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Despejando K_{-1} y sustituyéndola en (XXXI-16)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \left[C_A - \frac{C_B}{K} \right] \quad (\text{XXXI-17})$$

Ahora bien, expresando C_A y C_B en función de x

$$C_A = a - x$$

$$C_B = x$$

y sustituyendo en (XXXI-17)

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x) - \frac{x}{K} \right] = k_1 \left[a - \left(1 + \frac{1}{K} \right) x \right]$$

La ecuación por integrar es

$$\int_0^x \frac{dx}{a - \left(1 + \frac{1}{K} \right) x} = k_1 \int_0^t dt$$

El resultado de la integración es inmediato

$$-\frac{1}{\left(1 + \frac{1}{K} \right)} \ln \left[a - \left(1 + \frac{1}{K} \right) x \right] \Big|_0^t = k_1 t$$

Evalando los límites

$$\ln \left[a - \left(1 + \frac{1}{K} \right) x \right] - \ln a = -k_1 \left(1 + \frac{1}{K} \right) t$$

Obtenemos finalmente

$$\ln \left[1 - \left(1 + \frac{1}{K} \right) \frac{x}{a} \right] = -k_1 \left(1 + \frac{1}{K} \right) t$$

31-9. A temperatura cercana a la ambiental, 300°K, una antigua regla química dice que la velocidad de la reacción se duplica si la temperatura aumenta en 10°. Suponiendo que la que se duplica es la constante de velocidad, calcule el valor que debería tener la energía de activación si ésta regla fuese exacta.

De ser exacta esta regla

$$\frac{k_{310^\circ}}{k_{300^\circ}} = 2$$

Sustituyendo para k una expresión de Arrhenius,

$$k = A e^{-E^*/RT} \quad (\text{XXXI-18})$$

tenemos

$$\frac{e^{-E^*/310R}}{e^{-E^*/300R}} = 2 = e^{-E^*/R \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right)}$$

Tomando logaritmo natural a ésta última expresión

$$-\frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right) = \ln 2$$

de donde

$$E^* = \frac{R \ln 2}{\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right)}$$

sustituyendo $R = 1.987 \text{ cal/}^\circ\text{Kmol}$

$$E^* = 12808.7 \text{ cal/mol}$$

31-10. Para la reacción del hidrógeno con el yodo, la constante de velocidad es $2.45 \times 10^{-4} \text{ lit.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ a 302°C y 0.95 a 508°C.

a) Calcule la energía de activación y el factor de frecuencia para esta reacción.

b) ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 400°C?

Emplearemos la ecuación de Arrhenius (XXXI-18).

a) Sea k_1 la constante de velocidad a T_1 y k_2 aquella a T_2

$$k_1 = A e^{-E^*/RT_1}, \quad k_2 = A e^{-E^*/RT_2} \quad (\text{XXXI-19})$$

Tomando el cociente entre ambas desaparece el factor de frecuencia A

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{E^*/R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Tomando logaritmo natural y despejando E^*

$$E^* = \left[\frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \right] \ln \frac{k_1}{k_2}$$

Sustituyendo valores para k_1 , k_2 , T_1 y T_2

$$E^* = \left[\frac{1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}}{(1/781^\circ\text{K} - 1/575^\circ\text{K})} \right] \ln \frac{2.45 \times 10^{-4}}{0.95} = 35792 \text{ cal/mol}$$

De (XXXI-19), despejamos el factor de frecuencia

$$A = k_1 e^{E^*/RT_1}$$

de donde

$$A = 2.45 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ lit seg}^{-1} e^{35792 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} / (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} 575^\circ\text{K})}$$

$$A = 9.87 \times 10^9 \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

b) Con los valores obtenidos para A y E^* , haremos uso de (XXXI-18)

$$K_{673} = 9.87 \times 10^9 e^{-35792/(1.987)(673)} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

$$K_{673} = 0.02345 \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

31-11. En el mecanismo de Lindemann, la constante de velocidad "aparente" de primer orden es $k_{ap} = k_2 k_1 C / (k_1 C + k_2)$. A concentraciones bajas el valor de k_{ap} disminuye. Si, cuando la concentración es 10^{-5} mol/lit , el valor de k_{ap} alcanza el 90% de su valor límite en $C \rightarrow \infty$. ¿Cuál es la razón k_2/k_1 ?

Tomando el límite $C \rightarrow \infty$,

$$\lim_{C \rightarrow \infty} k_{ap} = \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{k_2 k_1 C}{k_1 C + k_2} = k_2$$

Entonces, cuando $C = 10^{-5} \text{ mol/lit}$,

$$k_{ap} = 0.9 k_2 = \frac{k_2 k_1 C}{k_1 C + k_2}$$

Tomando inversa en esta expresión

$$\frac{1}{0.9} = 1 + \frac{k_2}{k_1 C}$$

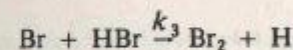
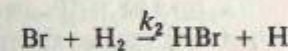
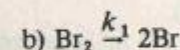
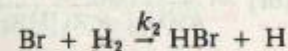
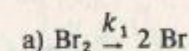
despejando

$$\frac{k_2}{k_1} = c \left(\frac{1}{0.9} - 1 \right)$$

Sustituyendo finalmente la concentración

$$\frac{K_2}{K_1} = 1 \times 10^{-5} (0.1111) = 1.111 \times 10^{-6}$$

31-12. Aplicando el análisis del estado estacionario, desarrolle la expresión de velocidad para los mecanismos hipotéticos de formación del HBr



a) Para este primer mecanismo $\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2]$ (XXXI-19)

Aplicando la hipótesis del estado estacionario para el Br

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] = 0$$

de donde

$$k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] = k_1 [\text{Br}_2]$$

lo que sustituido en (XXXI-19) da

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_1 [\text{Br}_2]$$

(primer orden en Br_2).

b) En este caso

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{HBr}][\text{Br}]$$

O sea,

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = [\text{Br}] \{k_2[\text{H}_2] - k_3[\text{HBr}]\} \quad (\text{XXXI-20})$$

$$0 = \frac{d[\text{Br}]}{dt} = k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{Br}][\text{HBr}]$$

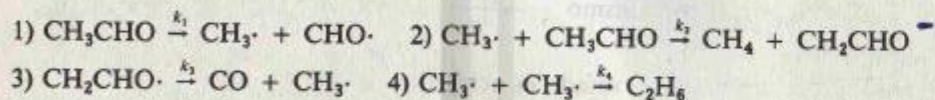
Despejando $[\text{Br}]$,

$$[\text{Br}] = \frac{k_1[\text{Br}_2]}{k_2[\text{H}_2] + k_3[\text{HBr}]}$$

Sustituyendo ésto en (XXXI-20)

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_1[\text{Br}_2] \{k_2[\text{H}_2] - k_3[\text{HBr}]\}}{k_2[\text{H}_2] + k_3[\text{HBr}]}$$

31-13. El mecanismo de Rice-Herzfeld para la descomposición térmica del Acetaldehído es



Aplicando el análisis del estado estacionario, obtenga la velocidad de formación del CH_4 .

Para este mecanismo tenemos

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (\text{XXXI-21})$$

Aplicaremos la hipótesis del estado estacionario a las especies $\text{CH}_3\cdot$ y $\text{CH}_2\text{CHO}\cdot$.

$$0 = \frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} =$$

$$k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_2\text{CHO}\cdot] - k_4[\text{CH}_3\cdot]^2 \quad (\text{XXXI-22})$$

$$0 = \frac{d[\text{CH}_2\text{CHO}\cdot]}{dt} = k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_2\text{CHO}\cdot] \quad (\text{XXXI-23})$$

Sustituyendo la expresión (XXXI-23) en la (XXXI-22) tenemos

$$0 = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4[\text{CH}_3\cdot]^2$$

despejando

$$[\text{CH}_3\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

Finalmente, sustituyendo en (XXXI-21)

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

31-14. Las energías de activación para las reacciones elementales del problema 31.13, son $E_1^* = 76 \text{ kcal}$, $E_2^* = 10 \text{ kcal}$, $E_3^* = 18 \text{ kcal}$ y $E_4^* = 0$. Calcule la energía total de activación para la formación del metano.

La constante de velocidad de la reacción compleja es, del problema anterior,

$$k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}$$

Sustituyendo expresiones de Arrhenius (XXXI-18) para k_1 , k_2 y k_4 :

$$k = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2} e^{-(E_1^* + 1/2 E_2^* - 1/2 E_4^*)/RT}$$

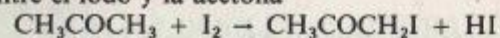
de donde la energía de activación global sería

$$E^* = E_2^* + \frac{1}{2} E_1^* - \frac{1}{2} E_4^*$$

Sustituyendo valores, tenemos

$$E^* = 10 + \frac{1}{2} (76) = 48 \text{ Kcal}$$

31-15. La reacción entre el yodo y la acetona



es catalizada por el ión hidrógeno. El coeficiente catalítico es $k_H = 4.48 \times 10^{-4}$. Calcule la constante de velocidad de una solución ácida 0.05 y 0.1 molar.

La velocidad de la reacción está dada por

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = (k_H[\text{H}^+])[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{I}_2]$$

De aquí que la pseudoconstante de velocidad sea

$$k = k_H[\text{H}^+]$$

a) Para $[\text{H}^+] = 0.05M$

$$k = 4.48 \times 10^{-4}(0.05) = 2.24 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

b) Para $[\text{H}^+] = 0.1M$

$$k = 4.48 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

XXXII

Cinética química II. Aspectos teóricos

32-1. Aplicando la expresión de la teoría de las colisiones, calcule la constante de velocidad para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, a 700°K . Use $\sigma_A + \sigma_B = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ y $E^* = 40 \text{ kcal}$. Compare con el valor experimental de $6.42 \times 10^{-2} \text{ lit.mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$.

De acuerdo con la teoría de colisiones, la constante de velocidad de reacción es, ecuación (32-6) del texto de Castellán,

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi(m_A + m_B) kT}{m_A m_B}} e^{-E^*/RT} \quad (\text{XXXII-1})$$

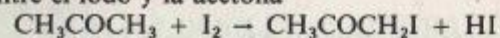
donde m_A y m_B son las masas de las partículas A y B. En términos de los pesos moleculares de A y B la ecuación (XXXII-1) toma la forma

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi(M_A + M_B) RT}{M_A M_B}} e^{-E^*/RT}$$

Para la reacción de H_2 e I_2 ,

$$\begin{aligned} k &= \frac{(2 \times 10^{-8})^2 \text{ cm}^2}{2^2} \\ &\times \sqrt{\frac{8\pi(2 \times 1 + 2 \times 126.9) \text{ gr/mol } 8.3144 \times 10^7 \frac{\text{ergs}}{^\circ\text{K mol}} 700^\circ\text{K}}{(2 \times 1)(2 \times 126.9)}} \\ &\times e^{-40000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} / (1.9872 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} \times 700^\circ\text{K})} \\ &= 1.6797 \times 10^{-2} \text{ lt/mol seg} \end{aligned}$$

31-15. La reacción entre el yodo y la acetona



es catalizada por el ión hidrógeno. El coeficiente catalítico es $k_H = 4.48 \times 10^{-4}$. Calcule la constante de velocidad de una solución ácida 0.05 y 0.1 molar.

La velocidad de la reacción está dada por

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = (k_H + [\text{H}^+])[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{I}_2]$$

De aquí que la pseudoconstante de velocidad sea

$$k = k_H + [\text{H}^+]$$

a) Para $[\text{H}^+] = 0.05M$

$$k = 4.48 \times 10^{-4}(0.05) = 2.24 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

b) Para $[\text{H}^+] = 0.1M$

$$k = 4.48 \times 10^{-5} \text{ lit mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

XXXII

Cinética química II. Aspectos teóricos

32-1. Aplicando la expresión de la teoría de las colisiones, calcule la constante de velocidad para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, a 700°K . Use $\sigma_A + \sigma_B = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ y $E^* = 40 \text{ kcal}$. Compare con el valor experimental de $6.42 \times 10^{-2} \text{ lit.mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$.

De acuerdo con la teoría de colisiones, la constante de velocidad de reacción es, ecuación (32-6) del texto de Castellán,

$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi(m_A + m_B) kT}{m_A m_B}} e^{-E^*/RT} \quad (\text{XXXII-1})$$

donde m_A y m_B son las masas de las partículas A y B. En términos de los pesos moleculares de A y B la ecuación (XXXII-1) toma la forma

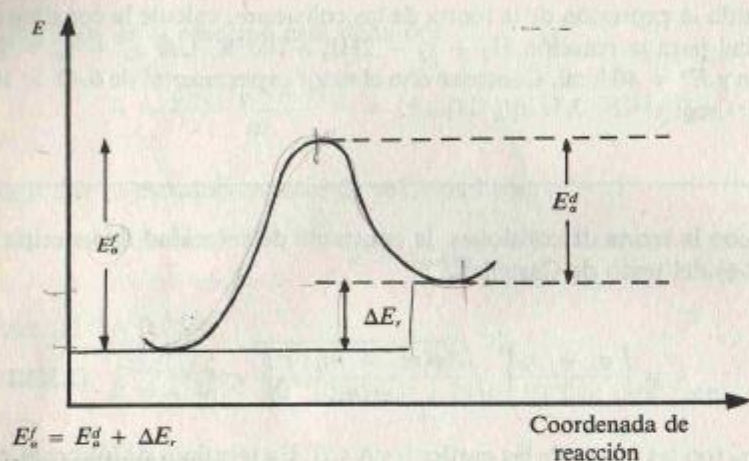
$$k = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{\frac{8\pi(M_A + M_B) RT}{M_A M_B}} e^{-E^*/RT}$$

Para la reacción de H_2 e I_2 ,

$$\begin{aligned} k &= \frac{(2 \times 10^{-8})^2 \text{ cm}^2}{2^2} \\ &\times \sqrt{\frac{8\pi(2 \times 1 + 2 \times 126.9) \text{ gr/mol } 8.3144 \times 10^7 \frac{\text{ergs}}{^\circ\text{K mol}} 700^\circ\text{K}}{(2 \times 1)(2 \times 126.9)}} \\ &\times e^{-40000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} / (1.9872 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} \times 700^\circ\text{K})} \\ &= 1.6797 \times 10^{-2} \text{ lt/mol seg} \end{aligned}$$

32-2. Si la energía de activación para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, es 40 kcal, y ΔE para la reacción es 6.7 kcal. ¿Cuál es la energía de activación para la descomposición del HI?

Podemos ver en la gráfica de energía contra la coordenada de reacción que



donde E_a^d es la energía de activación para la formación del HI y E_a^f es la energía de activación para la descomposición del HI. Despejando E_a^d de la ecuación anterior obtenemos que

$$E_a^d = E_a^f - \Delta E_r = 40 \text{ kcal} - 6.7 \text{ kcal} = 33.3 \text{ kcal}$$

32-3. Si el diámetro de las moléculas de un gas es de $2 \times 10^{-8} \text{ cm}$, calcule el número de colisiones triples, comparado con el número de colisiones binarias, en el gas a 300°K y 0.1; 1; 10; 100 atm de presión. ¿Cuáles serían los valores a 600°K ?

El número de colisiones triples comparado con el número de colisiones dobles está dado por la relación,

$$\frac{z_3}{z_2} = \frac{\sigma}{\lambda}$$

donde el recorrido libre medio λ está dado por la ecuación (XXIX-3).

La densidad de partículas será, de acuerdo con la ecuación de estado,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

y como $k = R/N_0$,

$$n = \frac{N_0 p}{RT}$$

Sustituyendo ésta relación y la ecuación (XXIX-3) en la ecuación (XXXII-2) obtendremos que

$$\begin{aligned} \frac{z_3}{z_2} &= \sqrt{2} \pi \sigma^3 \frac{N_0 p}{RT} \\ &= \frac{\sqrt{2} \pi (2 \times 10^{-8})^3 (6.023 \times 10^{23}) (1.01325 \times 10^6) p}{8.3144 \times 10^7 T} = 0.261 \frac{p}{T} \end{aligned}$$

A la temperatura de 300°K , tendremos, para $p = 0.1 \text{ atm}$,

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{0.1}{300} = 8.696 \times 10^{-5}$$

para $p = 1 \text{ atm}$,

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{1}{300} = 8.696 \times 10^{-4}$$

para $p = 10 \text{ atm}$,

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{10}{300} = 8.696 \times 10^{-3}$$

y para $p = 100 \text{ atm}$

$$\frac{z_3}{z_2} = 0.261 \frac{100}{300} = 8.696 \times 10^{-2}$$

A la temperatura de 600°K ,

$$\left(\frac{z_3}{z_2}\right)_{600} = 0.261 \frac{p}{600} = 0.261 \frac{p}{2(300)} = \left(\frac{z_3}{z_2}\right)_{300} \frac{1}{2}$$

o sea, son la mitad de los valores anteriores.

32-4. Supóngase que una molécula que se descompone unimolecularmente tiene cuatro grados de libertad vibratoria. Si 30 cuantos de energía están distribuidos entre estos grados de libertad, ¿cuál es la probabilidad de que 10 cuantos se hallen en un grado particular de libertad? ¿Cuál es la probabilidad de que 20 cuantos se encuentren en un grado particular de libertad?

La probabilidad de que m de j cuantos se encuentren en algún grado de libertad de un sistema que posee s grados de libertad está dada por la ecuación (32-10) del texto de Castellan

$$\frac{Nm}{Nj} = \left(\frac{j-m}{j} \right)^{s-1} \quad (\text{XXXII-3})$$

por lo tanto,

a) para $m = 10$,

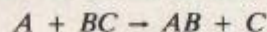
$$\frac{Nm}{Nj} = \left(\frac{30-10}{30} \right)^{4-1} = 0.296$$

b) para $m = 20$,

$$\frac{Nm}{Nj} = \left(\frac{30-20}{30} \right)^{4-1} = 0.037$$

32-5. Calcule el valor del factor de frecuencia para la reacción entre un átomo y una molécula diatómica, $A + BC \rightarrow AB + C$, aplicando los valores de las funciones de partición dados en la sección 32-7.

Para la reacción,



el complejo activado será de la forma ABC que puede ser lineal o angular. El factor de frecuencia para esta reacción está dado por la relación

$$A = \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_A f_{BC}}$$

donde f^* , f_A y f_{BC} son las funciones de partición del complejo activado, el átomo y la molécula diatómica respectivamente.

De acuerdo con los grados de libertad de translación, rotación y vibración de cada especie tenemos que

$$f_A = f_A^t, f_{BC} = f_A^t f_A^r f_A^v$$

y en el caso en que el complejo ABC sea lineal $f^* = f_A^t f_A^r f_A^v$ donde f_t , f_r y f_v , las funciones de partición translacional, rotacional y vibratoria son del orden de 10^8 , 10 y 1 respectivamente, a temperatura ambiente, ($T \sim 300^\circ\text{K}$), $kT/h \sim 10^{12}$ a esta temperatura. Por lo tanto

$$A \sim \frac{f_A^t f_A^r f_A^v}{f_A^t f_A^r f_A^v} \frac{kT}{h} \sim \frac{f_A^t}{f_A^t} \frac{kT}{h} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol seg}} \frac{\text{No}}{1000} \frac{\text{molec}}{\text{mol cm}^3}$$

$$\sim \frac{1}{(10^8)^3} 6.2 \times 10^{12} \frac{6.023 \times 10^{23}}{1000} \sim 4 \times 10^9 \frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$$

Para el caso en que el complejo activado tiene forma angular,

$$f^* = f_A^t f_A^r f_A^v$$

por lo tanto,

$$A \neq \frac{f_A^t f_A^r f_A^v}{f_A^t f_A^r f_A^v} \frac{kT}{h} \neq \frac{f_A^t f_A^v}{f_A^t} \frac{kT}{h}$$

$$\sim \frac{(10)(1)^2}{(10^8)^3} 6.2 \times 10^{12} \frac{6.023 \times 10^{23}}{1000} \sim 4 \times 10^{10} \frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$$

32-6. Diga cuál será el efecto en la constante de velocidad al aumentar la intensidad iónica en cada una de las siguientes reacciones:

- $\text{Pr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}^+ + \text{NO}_2^-$
- $\text{PtCl}_2^- + \text{OH}^-$
- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{OH}^-$

El efecto de la intensidad iónica en la constante de velocidad de reacción, está dado por la ecuación (32-56) del texto de Castellan,

$$\log k = \log k_o + Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad (\text{XXXII-4})$$

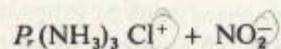
donde μ es la intensidad iónica. Podemos ver de esta ecuación, que si $Z_A Z_B$ es positivo, entonces k aumenta al incrementar la intensidad iónica, por el contrario si

$Z_A Z_B$ es negativo, entonces k disminuye al aumentar la intensidad iónica. Por tanto,

Si $Z_A Z_B > 0$ aumenta la velocidad de la reacción,
 Si $Z_A Z_B = 0$ no se afecta la velocidad de la reacción,
 y si $Z_A Z_B < 0$ disminuye la velocidad de la reacción.

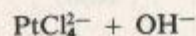
Así,

a) Para la reacción



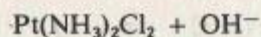
$Z_A = +1, Z_B = -1, Z_A Z_B = -1 < 0$, por lo que disminuye.

b) Para la reacción



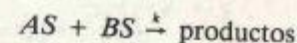
$Z_A = -2, Z_B = -1, Z_A Z_B = +2 > 0$, por lo que aumenta.

c) Para la reacción



$Z_A = 0, Z_B = -1, Z_A Z_B = 0$, por lo que no afecta.

es inversamente proporcional a la presión SO_3 .
 Esta reacción es del tipo



para la que se obtiene que

$$v = \frac{k K_1 K_2 Ca Cb}{(1 + K_1 Ca + K_2 Cb)^2}$$

donde

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

y

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Si la velocidad de reacción es inversamente proporcional a la presión del SO_3 se adsorbe fuertemente y envenena al catalizador ya que la velocidad disminuye a medida que el SO_3 aumenta.

d) Esta reacción es del mismo tipo que la anterior, por lo tanto,

$$v = \frac{k K_1 K_2 Ca Cb}{(1 + K_1 Ca + K_2 Cb)^2}$$

si

$$K_1 Ca \gg K_2 Cb$$

$$v \sim \frac{k K_1 Ca Cb}{(1 + K_1 Ca)^2}$$

y como $C_b = C_{CO_2} \sim p_{CO_2}$, tenemos el primer caso, lo que significa que el CO_2 está adsorbido con menor intensidad que el H_2 .

En el segundo caso

$$K_2 Cb \gg 1$$

$$K_2 Cb \gg K_1 Ca$$

por lo tanto

$$v \sim k \frac{K_1 Ca}{K_2 Cb}$$

lo que significa que el CO_2 se adsorbe fuertemente.

33-3. El coeficiente de difusión para la mayoría de las sustancias en soluciones acuosas, es del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$. En una solución bien agitada, $\delta = 0.001 \text{ cm}$. Si la concentración de la molécula reaccionante es 0.01 mol/lit , ¿cuál será la velocidad de la reacción si la etapa lenta es la difusión del reaccionante hacia la superficie? La concentración del reaccionante en la superficie puede considerarse igual a cero, ya que reacciona rápidamente al llegar a ésta.

Si la etapa lenta es la difusión del reaccionante hacia la superficie y la concentración en la superficie es cero, tendremos que

$$\begin{aligned} v &= -D(c - c')/\delta \\ &= -10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg}} (0.01 - 0) \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \times \frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ cm}^3} \frac{1}{0.001 \text{ cm}} \\ &= -10^{-6} \frac{\text{moles}}{\text{cm}^2 \text{seg}} \end{aligned}$$

33-4. El galvanómetro en un circuito potenciométrico puede detectar $\pm 10^{-6} \text{ A}$. La i_0 para la evolución de hidrógeno es 10^{-14} A/cm^2 sobre el mercurio y 10^{-2} A/cm^2 sobre el platino. Si el área electródica es 1 cm^2 , ¿en qué intervalo de potencial estará balanceado el potenciómetro si se usa platino como electrodo de hidrógeno? ¿Si se usa mercurio como electrodo de hidrógeno? (Suponga como lineal la relación entre i y η).

Suponiendo la relación lineal entre i y η tendremos, de acuerdo con la ecuación (33-23) del texto de Castellan, que

$$i = \frac{i_0 F}{RT} \eta$$

donde

$$\eta = v - v_0$$

Tenemos que suponer $T = 25^\circ \text{C}$ y así

$$\frac{RT}{F} = \frac{8.3144 \frac{\text{joule}}{\text{Kcal}^\circ \text{K}} 298^\circ \text{K}}{96490 \text{ cou}} = 0.026 \text{ volts}$$

Sobre Hg

$$i_0 = 10^{-14} \text{ A/cm}^2 \times 1 \text{ cm}^2 = 10^{-14} \text{ A}$$

y por lo tanto despejando η de la ecuación (XXXIII-2), obtendremos que el intervalo de potencial en el cual está balanceado el potenciómetro es

$$\eta' = \frac{RT}{F} \frac{i}{i_0} = 0.026 \frac{(\pm 10^{-6})}{10^{-14}} = \pm 2.6 \times 10^6 \text{ volts}$$

Sobre Pt

$$i_0 = 10^{-2} \text{ A/cm}^2 \times 1 \text{ cm}^2 = 10^{-2} \text{ A}$$

y por lo tanto

$$\eta' = 0.026 \frac{(\pm 10^{-6})}{10^{-2}} = \pm 2.6 \times 10^{-6} \text{ volts}$$

33-5. La corriente de intercambio mide la velocidad a la cual se encuentran en equilibrio las reacciones directa e inversa. La corriente de intercambio para la reacción $\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + e^-$ en el Pt, es 10^{-2} A/cm^2 . ¿Cuántos H^+ se forman en 1 cm^2 de superficie de Pt por segundo? Si hay 10^{15} sitios para la adsorción de átomos de H, ¿cuántas veces es ocupada y desocupada la superficie en 1 seg?

Como la superficie de Pt es de 1 cm^2 , la cantidad total de carga que pasa por segundo es

$$I = iA = 10^{-2} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \times 1 \text{ cm}^2 = 10^{-2} \text{ cou/seg}$$

Como un faradio corresponde a un equivalente, el número de iones H^+ que se forman por segundo es

$$10^{-2} \frac{\text{cou}}{\text{seg}} \times \frac{1}{F} \frac{\text{eq}}{\text{cou}} \times N_0 \frac{\text{iones } H^+}{\text{eq}}$$

$$= 6.24 \times 10^{16} \text{ iones } H^+ / \text{seg}$$

Si hay 10^{15} sitios para la adsorción de átomos de H el número de veces que se ocupa y se desocupa la superficie en un segundo es

$$\frac{(6.24 \times 10^{16} \text{ iones } H^+ / \text{seg})(1 \text{ seg})}{10^{15} \text{ sitios}} = 62$$

33-6. Si el 10% de energía de una bombilla incandescente de 100 W se transforma en luz visible con longitud de onda promedio 6000 Å, ¿cuántos cuantos de luz se emiten por segundo?

La potencia se define por medio de la relación $P = E/t$, donde E es la energía. La energía luminosa es igual a $nh\nu$, donde n es el número de cuantos de energía $h\nu$, por lo tanto,

$$P = \frac{nh\nu}{t}$$

Si despejamos n y sustituimos ν por c/λ obtenemos que

$$n = \frac{Pt\lambda}{hc} = \frac{100 \frac{\text{joules}}{\text{seg}} \times 1 \text{ seg} \times 6000 \times 10^{-8} \text{ cm}}{6.6252 \times 10^{-34} \text{ joule-seg} \times 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm/seg}}$$

$$n = 3 \times 10^{19}$$

33-7. Una solución 0.01 molar de un compuesto transmite 20% de la línea D del Na cuando la trayectoria en el medio absorbente es de 1.50 cm. ¿Cuál es

coeficiente de extinción molar de la sustancia? Se supone que el solvente es completamente transparente.

El coeficiente de extinción lo podemos calcular a partir de la ley de Lambert y Beer, ecuación (33-35) del texto de Castellan,

$$I = I_0 10^{-\epsilon cx} \quad (\text{XXXIII-3})$$

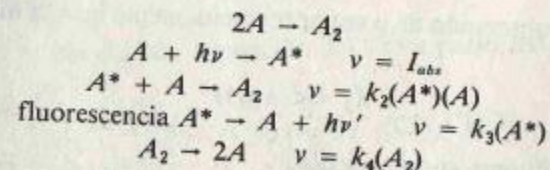
ya que despejando ϵ obtenemos,

$$\epsilon = \frac{1}{cx} \log \frac{I_0}{I} = \frac{1}{(0.01)(1.50)} \log \frac{1}{0.2}$$

$$= 46.59 \text{ lt/mol cm}$$

33-8. a) Aplicando el mecanismo para la formación del diantraceno, descrito en la sección 33-17, formule la expresión para el rendimiento cuántico en la etapa inicial de la reacción cuando $(A_2) = 0$.
b) El valor observado de ϕ es aproximadamente 1. ¿Qué conclusión puede sacarse respecto a la fluorescencia de A^* ?

El mecanismo de formación del diantraceno es



El rendimiento cuántico se define como

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas de } x \text{ formadas (o descompuestas)}}{\text{Nº de cuantos absorbidos}}$$

o

$$\phi = \frac{dn_x/dt}{I_{abs}}$$

La velocidad neta de formación de A_2 es

$$\frac{d(A_2)}{dt} = k_2(A^*)(A) - k_4(A_2)$$

por lo tanto, el rendimiento cuántico es

$$\varphi = \frac{d(A_2)/dt}{I_{abs}} = \frac{k_2(A^*)(A) - k_4(A_2)}{I_{abs}}$$

Si $(A_2) = 0$,

$$\varphi = \frac{k_2(A^*)(A)}{I_{abs}}$$

Como en el estado estacionario

$$\frac{d(A^*)}{dt} = 0 = I_{abs} - k_2(A^*)(A) - k_3(A^*)$$

obtenemos que

$$(A^*) = \frac{I_{abs}}{k_2(A) + k_3}$$

y sustituyendo este resultado en la ecuación para φ tendremos que

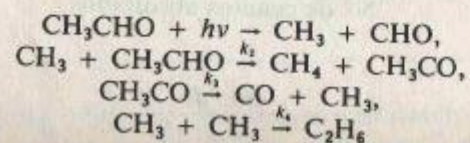
$$\varphi = \frac{k_2 I_{abs}(A)}{I_{abs}(k_2(A) + k_3)} = \frac{k_2(A)}{k_2(A) + k_3}$$

b) El que el valor observado de φ sea aproximadamente igual a uno significa que

$$k_3 \ll k_2(A)$$

y por lo tanto la fluorescencia será débil.

33-9. Un mecanismo probable para la fotólisis del acetaldehído es el siguiente:



Deduzca las expresiones para la velocidad de formación del CO y el rendimiento cuántico para este mismo compuesto.

velocidades de cada paso serán respectivamente,

$$\begin{aligned} &I_{abs} \\ &k_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CHO}) \\ &k_3(\text{CH}_3\text{CO}) \\ &k_4(\text{CH}_3)^2 \end{aligned}$$

velocidad de formación del CO es

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = k_3(\text{CH}_3\text{CO})$$

haciendo uso del concepto de estado estacionario, tendremos que

$$\frac{d(\text{CH}_3)}{dt} = I_{abs} - k_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CHO}) + k_3(\text{CH}_3\text{CO}) - k_4(\text{CH}_3)^2 = 0$$

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{CO})}{dt} = k_2(\text{CH}_3\text{CHO})(\text{CH}_3) - k_3(\text{CH}_3\text{CO}) = 0$$

combinando estas dos ecuaciones obtenemos que

$$(\text{CH}_3) = \left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2}$$

$$(\text{CH}_3\text{CO}) = \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})$$

por lo tanto la velocidad de formación del CO a partir del acetaldehído es

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = k_2 \left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})$$

la eficiencia cuántica es

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{d(\text{CO})}{dt} \frac{1}{I_{abs}} = \frac{k_2 \left(\frac{I_{abs}}{k_4}\right)^{1/2} (\text{CH}_3\text{CHO})}{I_{abs}} \\ &= \frac{k_2(\text{CH}_3\text{CHO})}{(k_4 I_{abs})^{1/2}} \end{aligned}$$

