Fisicoquímica Moderna Molecular

Repartido de ejercicios Nº 1
La estructura atómica y molecular: Introducción y Principios

1. Escriba los hamiltonianos correspondientes al átomo de hidrógeno, al átomo de helio y a la molécula de hidrógeno, asumiendo que los núcleos son estacionarios. Exprese la energía cinética de cada electrón como $-\left(\frac{\hbar^2}{2m_e}\right)\nabla^2$ y las varias contribuciones a la energía potencial como $\frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_o r_{12}}$, donde q_1 y q_2 son las cargas y r_{12} su separación.

2. ¿Cuáles de las siguientes funciones son funciones propias (eigenfunctions) del operador $\frac{d}{dx}$: a) e^{ikx}, b) cos kx, c) k, d) kx, e) $e^{-\alpha x^2}$?

3. El conmutador de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ se representa como $\left[\hat{A},\hat{B}\right]$ y se define como la diferencia $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$. Es posible calcularlo a partir de una función de onda conveniente (que puede ser indeterminada), y luego hallar $\hat{A}\hat{B}\Psi$ y $\hat{B}\hat{A}\Psi$ para determinar la diferencia en la forma $\hat{C}\Psi$. Una de las razones de la importancia del conmutador reside en la posibilidad que ofrece de reconocer a primera vista el observable vinculado al principio de indeterminación. Por ejemplo, si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ dan lugar a un conmutador no nulo, en general no será posible determinar simultáneamente A y B. ¿Es posible determinar simultáneamente p_x y x? ¿Lo es para p_x e y? ¿Es posible especificar simultáneamente las tres componentes de la posición?

4. Una función de onda válida para una partícula confinada dentro de una caja unidimensional de longitud L es $\Psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$. Suponga que la longitud de la caja es 10 nm. ¿Cual es la probabilidad de encontrar la partícula en los siguientes intervalos: a) entre 4.95 y 5.05 nm, b) entre 1.95 y 2.05 nm, c) entre 9.90 y 10 nm, d) en el tramo medio derecho de la caja, e) en el tercio central de la caja?

5. Los niveles energéticos de una partícula de masa m restringida dentro de una caja de lado L están dados por: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$. Suponga que la partícula en cuestión es un electrón y que la caja representa una gran molécula conjugada. ¿Cuáles son los intervalos energéticos en J, kJ/mol, eV y cm^{-1} entre los niveles a) n=2 y n=1, b) n=6 y n=5 ? ¿Cual es la energía mínima que puede presentar la partícula? ¿Cual es el intervalo energético para dos niveles de energía continuos cualesquiera? ¿Cuáles son las condiciones necesarias para que $\Delta E \to 0$? Suponga que L = 1 nm (10 Å).

6. Calcule la constante de normalización de la función de onda de un oscilador armónico cuando se encuentra en el nivel cuántico $\nu = 0$.

7. La función de onda del estado fundamental de un oscilador armónico, se representa en la forma de una función gaussiana, e^{-gx^2}, donde x es la distancia respecto a la posición de equilibrio. Demuestre que tal función satisface la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico y determine g en función de la masa m y de la constante de fuerza k. ¿Cual es la energía al punto cero del oscilador con esta función de onda? ¿Cual es la energía mínima de excitación?

8. Calcular la energía rotacional mínima (mayor que cero) y el momento angular mínimo de la molécula de benceno, considerada como un disco ($I = 2.93\ 10^{-45}$ kg m^2) que rota en un plano.

9. En el ámbito del modelo vectorial del momento angular de un estado de número cuántico l, m_l (ó s, m_s) se representa con un vector longitud $\sqrt{l(l+1)}$ y componente z m_l. Diseñe a escala un diagrama del estado de un electrón con: a) s = ½, m_s = ½ b) l = 1, m_l = +1 c) l = 2, m_l = 0.

10. ¿Cual es la diferencia de energía de ionización entre el átomo de deuterio y el átomo de hidrógeno?

11. Un orbital 1s hidrogenoide en un átomo de número atómico Z se representa por la función exponencial $\Psi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_o^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_o}$. Construya la función de distribución radial y encuentre la expresión de la distancia más probable del electrón al núcleo. ¿Cual es su valor en el caso de a) He, b) F? Para el caso del H, ¿cual es la probabilidad de encontrar el electrón en un volumen de 1 pm^3 a una distancia a) r = 0 y b) r = a_o? Para el mismo caso, ¿cual es la probabilidad de encontrar el electrón en cualquier lugar de una esfera de radio a_o centrada en el núcleo?

12. Determine la distancia más probable de un electrón 2s respecto al núcleo de un átomo hidrogenoide sabiendo que $\Psi_{2s} = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\left(\frac{Z^3}{a_o^3}\right)^{1/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_o}\right)e^{-Zr/2a_o}$.

13. ¿De que entidad es el momento angular de un electrón que ocupa uno de los siguientes orbitales: a) 1s, b) 3s, c) 3d, d) 2p, e) 3p? Indique en cada caso el número de nodos angulares y radiales y deduzca una regla para su determinación en función de los números cuánticos n y l.

14. ¿Qué degeneración orbitalaria presenta el nivel del átomo de hidrógeno de energía: a) $-R_H$, b) $-R_H/9$, c) $-R_H/25$?

Datos generales y constantes fundamentales

Cantidad	Símbolo	Valor
Velocidad de la luz	C	$2{,}997925.10^{8}$ ms^{-1}
Carga elemental	e	$1{,}60219.10^{-19}$ C
Constante de Boltzmann	k	$1{,}38066.10^{-23}$ JK^{-1}
Constante de Planck	h	$6{,}62618.10^{-34}$ Js
	$\hbar$	$1{,}05459.10^{-34}$ Js
Masa del electrón	m_e	$9{,}10953.10^{-31}$ kg
Masa del protón	m_p	$1{,}67265.10^{-27}$ kg
Masa del neutrón	m_n	$1{,}67495.10^{-27}$ kg
Permitividad en el vacío	ε_0	$8{,}85419.10^{-12}$ $J^{-1}C^{2}m^{-1}$
Radio de Bohr	a_0	$5{,}29177.10^{-11}$m

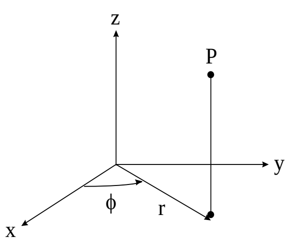
Relaciones de conversión y equivalencia

1 eV = $1{,}60219.10^{-19}$ J <> 96,485 kJ mol^{-1} <> 8065,5 cm^{-1}
1 cal = 4,184 J
1 N = 1 Jm^{-1}

Expresión del laplaciano

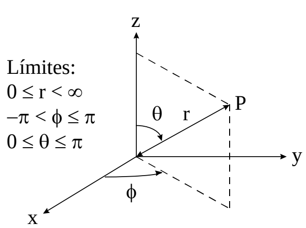
En coordenadas cartesianas: $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$

En coordenadas cilíndricas:



$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

En coordenadas esféricas:



$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\right)$$

Función de onda del oscilador armónico

$$y = \frac{x}{\alpha},\ \alpha^2 = \frac{h}{2\pi(mk)^{1/2}},\ \omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}$$

$$\Psi_\nu = N_\nu H_\nu(y) e^{-y^2/2}$$

$$N_\nu^2 = \frac{1}{\alpha\pi^{1/2} 2^\nu \nu!}$$ con ν = 0, 1, 2, ...

ν	$H_\nu(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$35y^5 - 160y^3 + 120y$
6	$64y^6 - 480y^4 + 720y^2 - 120$

Los polinomios de Hermite satisfacen la ecuación $H''_\nu - 2yH'_\nu + 2\nu H_\nu = 0$ y la relación de recurrencia $H_{\nu+1} = 2yH_\nu - 2\nu H_{\nu-1}$.

Una integral muy importante es la siguiente:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H(\nu)H(\nu')dy = 0 \quad \text{para } \nu' \neq \nu$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} H(\nu)H(\nu')dy = \pi^{1/2} 2^\nu \nu! \quad \text{para } \nu' = \nu$$

Función de onda para una partícula en movimiento sobre una superficie esférica (Armónica esférica)

$$Y(l, m_l) = N\Theta(l, |m_l|)\Theta(m_l)$$

l = 1, 2, 3, ...

m_l = 0, ±1, ±2, ..., ±l

Las funciones Y(l,m_l) son armónicas esféricas y tienen la siguiente forma:

l	m_l	$Y(l,m_l)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
	±1	$\pm\sqrt{\frac{13}{8\pi}}\,\mathrm{sen}\,\theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$
	±1	$\pm\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\theta e^{\pm i\phi}$
	±2	$\pm\sqrt{\frac{5}{32\pi}}\,\mathrm{sen}^2\,\theta e^{\pm 2i\phi}$

Orbitales de los átomos hidrogenoides

La formulación de los orbitales hidrogenoides es $\Psi(n,l,m_l)=R(n,l;r)Y(l,m_l;\theta,\phi)$, donde Y representa la armónica esférica y R las funciones de onda radiales.

Orbital	$R_{n,l}$
1s	$2\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}}e^{-\rho/2}$
2s	$\frac{\sqrt{2}}{2}\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}}\left(2-\rho\right)e^{-\rho/2}$
2p	$\frac{\sqrt{6}}{2}\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}}\rho e^{-\rho/2}$
3s	$\frac{\sqrt{3}}{9}\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}}\left(6-6\rho+\rho^2\right)e^{-\rho/2}$
3p	$\frac{\sqrt{6}}{9}\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}}\left(4-4\rho\right)\rho e^{-\rho/2}$
3d	$\frac{\sqrt{30}}{9}\sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}}\rho^2 e^{-\rho/2}$

En todos los casos $\rho=\frac{2Zr}{na_0}$.