

Fisicoquímica Moderna Molecular

Repartido de ejercicios N° 2

La estructura de átomos polieletrónicos, moléculas poliatómicas, y superficies de energía potencial.

Átomos polieletrónicos

1. Basándose en la expresión de la energía de los orbitales (funciones monoeléctricas) de un átomo hidrogenoide: ¿cuál será el número de orbitales degenerados para un número cuántico $n=3$? ¿y en un átomo multieletrónico para un número cuántico principal n dado?
2. ¿Cuál es el conjunto de números cuánticos definen un electrón? ¿Cuál es el número total de subcapas para el número cuántico principal $n=5$? Indique cuál es el conjunto de números cuánticos que corresponden al electrón que se remueve más fácilmente en los átomos de cobre ($Z=29$), calcio ($Z=20$) y cromo ($Z=24$) en sus estados fundamentales.
3. ¿Por qué no es posible resolver la ecuación de Schrödinger de forma exacta para un sistema polieletrónico? Explique la base física de la aproximación de Hartree-Fock. ¿Por qué se requiere del proceso SCF para implementarla? ¿Cómo aplicaría Hartree-Fock para el caso del átomo de Na^+ ?

Moléculas poliatómicas:

4. ¿Cómo procedería para simplificar la ecuación de Schrödinger de una especie como el a la de una única partícula? ¿Cuál es la energía de correlación del H_2^+ ?
5. Considere la molécula de H_2^+ en su estado fundamental, ¿cual es la probabilidad de encontrar al electrón en un volumen de 1pm^3 en las siguientes posiciones: a) en el núcleo A, b) en el núcleo B, c) a mitad de distancia entre A y B, d) en un punto de coordenadas 20 pm del núcleo A hacia B y 10 pm del eje internuclear? La distancia de equilibrio medida experimentalmente es 106 pm.
6. ¿Cuáles son probabilidades si ahora el electrón de la molécula de H_2^+ se excita hasta el orbital antienlazante, pero sin llegar a disociar la molécula?
7. En los ejercicios 5 y 6 se hallaron funciones de onda monoeléctricas para la molécula de H_2^+ , realizando combinación lineal de orbitales atómicos. Esta aproximación se puede implementar en el marco de dos teorías: Teoría del Enlace de Valencia (TEV) y Teoría de Orbitales Moleculares (TOM). Aplique estas dos aproximaciones a las siguientes moléculas:
 - H_2
 - N_2
 - agua (H_2O)
 - metano (CH_4)

8. Indique la configuración electrónica de las siguientes especies: N_2 , O_2 , C_2 y F_2 . ¿Cuáles de estas moléculas prevé que pueda ser estabilizada en el caso que a) adquiriera un electrón para dar lugar a la especie A_2^- , b) se ionice dando lugar a la especie A_2^+ ?
9. Cuando un orbital s se acerca a uno p en la dirección de eje de éste último, la superposición aumenta inicialmente para después anularse en el instante en que los centros de los dos orbitales coinciden. ¿Por qué? La expresión analítica de la superposición de dos orbitales de este tipo es $\frac{R}{2a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-\frac{R}{a_0}}$. Diagrame esta función y encuentre la distancia a la cual le corresponde el máximo de superposición.

Superficies de energía potencial

10. Examine los procesos de disociación e isomerización del formaldehído. Dibuje cualitativamente los perfiles de energía potencial de estos procesos en función de una coordenada de reacción genérica, sabiendo que la reacción de disociación tiene una energía de activación de 100.6 kcal/mol y la de isomerización de 102.8 kcal/mol calculadas respecto al formaldehído. Las energías de reacción para estos procesos son respectivamente de -6.5 y +51.9 kcal/mol. ¿Qué tipo de puntos estacionarios debería calcular para caracterizar estos procesos? Discuta qué dificultades prácticas involucra cada tipo de cálculo.