

## PROBLEMES DE QUÍMICA QUÀNTICA

1.- La longitud d'ona de de Broglie ve donada per :  $\lambda = h/mv$ . On  $h$  és la constant de Planck,  $m$  la massa de la partícula i  $v$  la seua velocitat. Calculeu les longituds d'ona de: (a) un electró amb una energia cinètica d'1 eV, 10 eV. (b) un protó amb energia cinètica d'1 eV. (c) una molècula d' $UF_6$  amb energia cinètica d'1 eV. (d) una pilota de golf amb velocitat de 30 m/s i massa  $4.5 \times 10^{-2}$  Kg. (e) un caragol amb velocitat de  $1 \times 10^{-3}$  m/s i massa  $1 \times 10^{-2}$  Kg.

2.- Un operador  $R$  és lineal quan compleix les propietats següents:

$$R(u+v) = Ru + Rv$$

$$R(cu) = cRu$$

On  $c$  és un número complex. Quins dels següents operadors són lineals:

a)  $Au = au$ ,  $a = \text{constant}$ . b)  $Bu = u^*$ . c)  $Cu = u^2$ . d)  $Du = Du/dx$ . e)  $Eu = 1/u$ .

3.- Quines de les següents funcions són funcions pròpies de l'operador  $k(d/dx)$ ?  $\exp(ax)$ ,  $\exp(ax^2)$ ,  $x \exp(ax)$ ,  $x^2$ ,  $ax + b$ ,  $\text{senx}$ . De les funcions anteriors que no són funcions pròpies de l'operador  $k(d/dx)$  quines són funcions pròpies de l'operador  $k^2(d^2/dx^2)$ ?

4.- Un operador es diu que és hermític si satisfà l'equació :

$$\int \psi_n^* R \psi_m d\tau = \int \psi_m (R \psi_n)^* d\tau$$

Demostreu que  $p_x = -i \hbar d/dx$  és hermític. Demostreu que  $d/dx$  no ho és.

5.- Quines de les següents funcions satisfan les condicions d'acceptables.

a)  $e^{ax}$  ( $-\infty \leq x \leq \infty$ ). b)  $e^{-ax}$  ( $-\infty \leq x \leq \infty$ ). c)  $e^{im\phi}$  ( $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $m$  no enter). d)  $e^{im\phi}$  ( $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $m$  enter).

6.- Demostreu que l'àrea entre la corba  $y = \text{sen } \theta \cos \theta$  i l'eix de les abcises en l'interval  $0 < \theta < 2\pi$  és zero, és a dir, les funcions sinus i cosinus són ortogonals en l'esmentat interval. Representeu gràficament les funcions  $\text{sen}\theta$ ,  $\text{cos}\theta$  i  $y$ .

7.- Calculeu els següents commutadors:  $[x,y]$ ,  $[p_x,p_y]$ ,  $[p_x,x]$ ,  $[p_x^2,x]$ ,  $[p_x,y]$ ,  $[x^2(\partial^2/\partial y^2), y(\partial/\partial x)]$ .

8.- Calculeu els commutadors  $[H,p_x]$  i  $[H,x]$  on  $H$  és operador Hamiltonià de la forma  $H = -(\hbar^2/2m) d^2/dx^2 + V(x)$ .  $V(x) = \text{cte.}$ ,  $V(x) = 1/2 kx^2$ ,  $V(x) = -1/x$ .

9.- Demostreu que la funció d'ona  $\psi(r,t) = \phi(r) \exp(-iEt/\hbar)$ , amb  $\hbar = h/2\pi$ , dóna una distribució de probabilitat de presència constant en el temps i correspon a un estat estacionari, mentre que una altra funció  $\psi(r,t) = \phi(r) \cos(Et/\hbar)$  no ho dóna.

10.- Calculeu la probabilitat de trobar la partícula en la primera quarta part de la caixa de potencial per a  $n = 3$  i  $n = 2$ , sent la funció d'ona  $\psi = C \sin(n\pi x/a)$  (normalitzeu-ho prèviament). Calculeu així mateix l'energia del nivell fonamental, suposant que la partícula és l'electró i l'ample de la caixa és de 3 Å. Dada:  $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31}$  Kgr

11.- Comproveu si és acceptable la funció  $\psi = A \cos Bx$  en l'equació de Schrödinger unidimensional i potencial zero. Si no ho és, com la modificarieu perquè complira les condicions d'acceptabilitat. Calculeu  $A$  i  $B$ . Finalment, com modificarieu les condicions de la caixa perquè fóra acceptable.

12.- L'energia de la partícula en un recinte unidimensional ve donada per  $E = h^2/8ma^2$  ( $a$  és la longitud del recinte,  $n$  ací es pren igual a la unitat). Demostreu que el producte del moment  $\underline{p}$  de la partícula i  $\underline{a}$  és de l'ordre de la magnitud de  $h$ .

13.- Calculeu el valor més probable de  $x$  i el seu valor mitjà per a la partícula en una caixa en el nivell  $n$ .

14.- Calculeu el número quàntic d'un objecte de massa 10 gr. que es mou a una velocitat de 1 m/s en una caixa d'1 m. de longitud.

15.- Un model simple de poliens és el model orbital molecular electró lliure. Considera que una cadena de N àtoms conjugats, amb una longitud d'enllaç mitjana C-C ( $R_{C-C}$ ) forma una caixa de longitud  $L = (N-1) R_{C-C}$ . Trobeu les funcions d'ona i les seues energies, suposant que els electrons ocupen els estats per parells, de manera que estiguen ocupats els  $N/2$  estats inferiors. Calculeu la longitud d'ona de la transició energètica més baixa.

16.- Els electrons  $\pi$  del benzè, poden considerar-se movent-se en una caixa bidimensional, que circumscriu a l'hexàgon format pels sis àtoms de carboni. La longitud de l'enllaç C-C és de 1.4 Å. Els sis electrons  $\pi$  del benzè ocupen en l'estat fonamental els tres nivells més baixos d'energia. D'acord amb aquest model de la caixa bidimensional de potencial zero. a) Representeu esquemàticament el diagrama dels nivells d'energia per a l'estat fonamental i per al primer estat excitat. Hi ha degeneració. b) Calculeu l'energia corresponent a la primera excitació electrònica, és a dir des de l'estat fonamental al primer estat excitat.

17.- Un oscil·lador harmònic simple ve descrit en mecànica quàntica per l'equació diferencial:  $-(\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + 1/2 K x^2 \psi = E$ , sent  $m$  la massa de la partícula oscil·lant,  $K$  la constant de recuperació,  $x$  el desplaçament de la partícula des de la seua posició d'equilibri,  $\psi$  la funció d'ona i  $E$  l'energia de l'oscil·lador. Comproveu que les funcions I)  $\psi_1 = \exp(-ax^2)$ . II)  $\psi_2 = x \exp(-bx^2)$  són solucions de l'equació ( $a$  i  $b$  constants). Expresses  $a$  o  $b$  i  $E$  en termes de  $K$ ,  $m$  i  $\hbar$ ; i  $E$  en funció de la freqüència clàssica  $\nu$  ( $\nu = 1/2\pi (K/m)^{1/2}$ ).

18.- Calculeu el valor mitjà i el més probable de la posició per a un oscil·lador harmònic simple en l'estat fonamental i en el primer estat excitat.

$$\nu = 0 \text{ -----} \rightarrow \psi_0 = (\beta/\pi)^{1/4} \exp(-\beta x^2/2)$$

$$\nu = 1 \text{ -----} \rightarrow \psi_1 = (2\beta)^{1/2} x (\beta/\pi)^{1/4} \exp(-\beta x^2/2)$$

19.- Calculeu els valors de  $\langle x \rangle$ ,  $\langle x^2 \rangle$ ,  $\langle p \rangle$ ,  $\langle p^2 \rangle$  per a un oscil·lador harmònic en l'estat fonamental. Comproveu que  $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ .

20.- Calculeu l'energia del primer estat rotacional ( $J = 1$ ) sobre el nivell fonamental ( $J=0$ ), per a:

a)  $H_2$  en el qual  $r_0 = 0.746 \cdot 10^{-8}$  cm.

b)  $O_2$  en el qual  $r_0 = 1.208 \cdot 10^{-8}$  cm.

21.- Trobeu les posicions més probables per a una partícula en un oscil·lador harmònic monodimensional en el primer estat excitat ( $\nu = 1$ ).

22.- Per a un rotor rígid obligat a girar en el seu pla al voltant d'un punt fix i no sotmès a altres forces, l'energia és:  $L^2/2I$ , on  $I$  és el moment d'inèrcia i  $L$  el moment cinètic. L'operador associat a  $L$  és  $(\hbar/i) (\partial/\partial\phi)$ , on  $\phi$  és l'angle girat respecte a l'eix  $x$ . Trobeu:

a) l'operador corresponent a l'energia del rotor

b) els nivells d'energia permesos i

c) les funcions pròpies de l'energia d'aquest rotor ( $\psi$  ha de ser uniforme).

23.- Calculeu els següents commutadors  $[L_x, L_y]$  y  $[L^2, L_z]$ .

24.- Un orbital 1s hidrogenoide en un àtom de número atòmic  $Z$  és la funció exponencial  $\psi_{1s} = (Z^3/\pi a^3)^{1/2} \exp(-Zr/a)$ . Construïu la funció de distribució radial i trobeu una expressió per a la distància des del nucli més probable que es trobarà l'electró. Quin és el valor en el cas del: (a) Heli, (b) Fluor ?

25.- Calculeu la probabilitat de trobar l'electró en un orbital 1s (part radial) fora de la primera òrbita de Bohr ( $a_0$ ). Vegeu la funció en el problema anterior.

26.- Calculeu el moment angular d'un electró que ocupa els següents orbitals: (a) 1s, (b) 3s, (c) 3d, (d) 2p, (e) 3p. Doneu el nombre de nodes radials i angulars en cada cas i obteniu una regla per a predir-los.

27.- Considereu que la funció exponencial que representa a l'orbital 1s és la funció de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen i confirmeu que satisfà l'equació de Schrödinger per a l'àtom i que la seua energia és  $-R_H$ .

28.- Quin és el punt més probable en què es trobarà un electró que ocupa un orbital  $2p_z$  de l'àtom d'hidrogen. Calculeu també el radi més probable.

29.- En quant difereixen els potencials de ionització del deuteri i de l'hidrogen?

30.- Quins valors del número quàntic de moment angular total  $j$  pot posseir un electró amb  $l=3$ ? Calculeu les possibles magnituds del moment angular total.

31.- Un objecte rota en l'espai con un moment angular total  $j_1$ . Dins d'ell hi ha un altre objecte rotant amb moment angular total  $j_2$ . Els objectes poden ser macroscòpics, i en aquest cas  $j_1$  i  $j_2$  poden ser extraordinàriament grans (com un tornado a la Terra), però centrarem la nostra atenció en objectes microscòpics de moment petit. Suposeu que (a)  $j_1 = 5$  i  $j_2 = 3$ , (b)  $j_1 = 3$  i  $j_2 = 5$ . Calculeu els números quàntics de moment angular total i els valors permesos per al moment angular total del sistema compost.

32.- L'emissió característica per a l'àtom de potassi quan es calfa es troba a 770 nm. Una anàlisi detallada de la línia demostra que aquesta està composta per dos línies molt pròximes, una a 766.70 nm i l'altra a 770.11 nm. Expliqueu aquesta observació i dedueu quanta informació quantitativa siga possible en relació amb el fenomen observat.

33.- Suposeu que un àtom té (a) dos, (b) tres, (c) quatre electrons en diferents orbitals. Quins valors del número quàntic de *spin* total  $S$  pot posseir l'àtom? Calculeu la multiplicitat en cada cas.

34.- Quins valors de  $J$  poden sorgir en els termes següents:  $1S$ ,  $2P$ ,  $3P$ ,  $3D$ ,  $2D$ ,  $1D$ ,  $4D$ ? Quants estats (distingits pels valors possibles de  $M_J$ ) poden donar-se en cada nivell?

35.- Escriviu els possibles símbols de termes per a les següents configuracions (a) Li  $(1s^2)2s^1$ , (b) Na  $(1s^2\dots)3p^1$ , (c) Sc  $(1s^2\dots)3d^1$ , (d)  $(1s^2\dots)4p^5$ . En cada cas la configuració entre parèntesis denota capes i subcapes internes tancades.

36.- Construïu la funció d'ona total antisimètrica per a l'àtom d'heli en l'estat fonamental a partir dels spins orbitals monoelectrònics. Comproveu que compleix el principi de Pauli.

37.- Un orbital és ortogonal a un altre si la integral  $\int f_1^* f_2 d\tau = 0$ . Confirmeu que els orbitals enllaçant  $1s_\sigma$  i antienllaçant  $1s_{\sigma^*}$  són mútuament ortogonals, i trobeu l'orbital ortogonal a  $1s_A + \mu 1s_B$ , sent  $\mu$  una constant arbitrària, que es pot construir com a combinació lineal dels orbitals atòmics  $1s_A$  i  $1s_B$ .

38.- El comportament d'un electró en un O.M. normalitzat ve descrit per la funció  $\psi = (1/2) \phi_1 + (3/4) \phi_2$ , on  $\phi_1$  i  $\phi_2$  són funcions reals i normalitzades. Calculeu el valor de la integral de recobriment entre  $\phi_1$  i  $\phi_2$ .

39.- Obteniu una expressió per als orbitals híbrids procedents d'una configuració atòmica  $2s^2 2p^3$  perquè es puguen formar tres enllaços equivalents i coplanars formant un angle de  $120^\circ$  entre ells.

40.- Com un exemple de l'aplicació del principi variacional preneu com funció de prova per a l'àtom d'hidrogen les funcions (a)  $\exp(-kr)$ , (b)  $\exp(-kr^2)$  i trobeu el valor òptim de  $k$ . Observeu que  $\exp(-kr)$  té la forma de la funció d'ona exacta de l'estat fonamental i que l'energia que s'obté amb ella és inferior a la de la forma òptima de  $\exp(-kr^2)$ . En el càlcul

empreu la manera següent per a l'operador energia cinètica.  $T = (-\hbar^2/2\mu)$   $(d^2/dr^2 + 2/r d/dr)$ , que és la part radial de l'operador complet.

**41.-** Suposeu que per a un sistema donat, definit per l'hamiltonià  $H$ , és aplicable una funció aproximada  $\Theta$ , construïda com a combinació lineal de dues funcions  $\phi_1$  i  $\phi_2$ , que estan normalitzades i són ortogonals entre si. Suposeu a més que  $H$  és un operador hermític i que, per tant, les integrals  $H_{12}$  i  $H_{21}$  són iguals.

a) Obteniu els valors de l'energia per als dos estats possibles en funció de les integrals  $H_{11}$ ,  $H_{22}$  i  $H_{12} = H_{21}$ .

b) Suposeu ara que  $H_{11} = H_{22}$ . Quant valen ara  $E_1$  i  $E_2$ ? Calculeu també els coeficients de la combinació lineal per als dos estats del sistema.

c) Suposeu aquesta vegada que  $H_{11} \neq H_{22}$  però que  $H_{12}$  en valor absolut és molt més petit que  $|(H_{11} - H_{22})|$ . Com depèn la diferència d'energia entre els dos estats del sistema de  $H_{12}$ ? Intenteu donar una interpretació física a la resposta. Calculeu també els coeficients per als dos estats del sistema.

**42.-** Trobeu l'energia corresponent al moviment d'un electró descrit per la funció  $\psi = a\phi_1 + b\phi_2$ , sent  $\phi_1$  i  $\phi_2$  O.A., a partir de les dades següents:

A) Les funcions dels O.A. Són ortogonals i estan normalitzades.

B) La probabilitat de trobar a l'electró en  $\phi_1$  és (2/5).

C) Les integrals de Coulomb i de ressonància valen:

$$H_{11} = -5.67 \quad H_{22} = -6.02 \quad \text{i} \quad H_{12} = -2.75 = H_{21} \quad (\text{Totes en eV}).$$

**43.-** Per a la molècula de naftalè les energies corresponents als orbitals moleculars enllaçants obtingudes mitjançant l'aproximació de Hückel han estat les següents:

$$E_1 = \alpha + 2.303\beta \quad E_2 = \alpha + 1.618\beta \quad E_3 = \alpha + 1.303\beta \quad E_4 = \alpha + \beta \quad E_5 = \alpha + 0.618\beta$$

Determineu a partir d'aquestes dades l'energia de deslocalització de la molècula.

**44.-** Estudieu el radical alil ( $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ ) pel mètode de Hückel. A partir dels coeficients CLOA, calculeu les densitats de càrrega  $\pi$ -electrònica i els índexs d'enllaç mòbil, als àtoms de carboni per (a) el radical alil, (b) el catió alil i (c) l'anió alil.

**45.-** Escriviu la funció d'ona d'enllaç de valència (VB) per a la molècula de HF (considereu-la formada a partir d'un orbital 1s del H i un orbital  $2p_z$  del F). a) Considerant la molècula purament covalent b) Considerant-la purament iònica c) Considerant-la un 80% covalent i un 20% iònica.