

Examen de química quàntica Gener 1998.

TEORIA

Hi ha una sèrie d'afirmacions. Algunes són veritat, altres són falses (hi ha un cas en que es demana que feu un petit càlcul). Les que són veritat cal que contesteu simplement *veritat*. Les que són falses, a més a més de *falsa*, cal que digueu en que consisteix la falsedat i quina seria la veritat (breument raonada).

1. Les funcions pròpies d'un operador hermític són sempre ortogonals.
2. El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte del moment lineal d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
3. El principi de Heisenberg impossibilita el coneixement exacte de la posició d'una partícula confinada a una caixa de longitud L .
4. Si dos operadors commuten, de segur que el coneixement simultani exacte de les magnituds físiques associades és possible en qualsevol sistema.
5. El nombre quàntic n de la partícula confinada dins d'una caixa unidimensional de longitud L val $1, 2, 3, \dots$ (no s'admet, però, la vàlua $n = 0$). Per al cas de la partícula confinada dins d'una caixa tridimensional hi ha tres nombres quàntics (p, q, s). Contràriament al que passa amb el nombre quàntic n , en la terna (p, q, s) poden haver fins a dos zeros. Així són possibles els estats definits pels nombres quàntics $(1, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, etc. No és admissible, però, la terna $(0, 0, 0)$.
6. Al cas de l'oscil·lador harmònic, com en altres problemes unidimensionals, el nombre de nodes de les funcions pròpies creix a mesura que creix l'energia total dels estats. Els estats més excitats presenten més nodes que els menys excitats, les seves funcions d'ona canvien de signe més vegades i, en conseqüència, el valor mitjà de les seves energies cinètiques és menor que les dels estats més baixos, encara que les energies totals (suma d'energies cinètica i potencial) siguin majors.
7. L'operador $L_+ = L_x + iL_y$ és hermític.
8. Els nombres quàntics (n, l, m_l) dels orbitals $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ són, respectivament, $(2, 1, 1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, -1)$.
9. Les configuracions electròniques del Ni i Cu són, respectivament, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ i $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s 3d^{10}$. (Ho podeu comprovar en la taula periòdica). Podem concloure d'aquests fets que en el cas del Ni l'orbital $4s$ és més estable que el $3d$ (per això $4s$ s'ocupa totalment mentre $3d$ encara presenta dues posicions lliures), i succeeix a l'inrevés en el cas del Cu (on s'omplin completament els orbitals $3d$ mentre l'orbital $4s$ està mig buit).

10. Si acoblem els espins de 5 electrons de totes les maneres possibles podem obtenir 5 doblets, 3 quadruplets i 1 sextuplet.

11. Calculeu quants microestats presenten les configuracions electròniques següents: $1s^2 2s^2 2p^3$, $1s^2 2s^2 2p^2 3s$ i $1s^2 2s^2 2p^2 3p$.

12. La funció d'ona d'orbitals moleculars (MO) de la molècula H_2 dona la mateixa participació a les formes iòniques (que assignen els dos electrons a una mateix orbital atòmic AO) que a les covalents (que assignen un electró a cada AO). Com la molècula H_2 és diatòmica homopolar cal que la contribució iònica siga zero. Per aquest motiu, la funció d'ona d'enllaços de valència (la qual fa participar únicament la part covalent) és la correcta per a descriure a la molècula H_2 en la seva distància intermolecular d'equilibri.

Examen de química quàntica Gener 1998.

PROBLEMES

Trieu-ne 3 d'entre els 4 problemes següents.

1. El primer postulat de la mecànica quàntica afirma que l'estat $\Psi(r, t)$ d'un sistema ha d'ésser solució de l'equació de Schrödinger: $\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$, on $\hat{\mathcal{H}}$ és l'hamiltonià del sistema.

a) Comproveu que l'estat no estacionari $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{1s}e^{it/2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_{2p_z}e^{it/8}$ (que està escrit en unitats atòmiques: $\hbar = m_e = e = 1$) és solució de l'esmentada equació de Schrödinger.

b) Calculeu l'energia mitjana d'aquest estat sabent que l'energia dels estats estacionaris de l'hidrogen ve donada per la fórmula $E = -\frac{1}{2n^2}$ a.u.

2. Calculeu les següents integrals (en a.u.):

$$\int \Psi_{2p_x} \hat{L}_z \Psi_{2p_x} dv \quad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}_x \Psi_{2p_0} dv \quad \int \Psi_{3d_{z^2}} \Psi_{2p_x} dv \quad \int \Psi_{2p_x} \hat{L}^2 \Psi_{2p_x} dv$$

Ajuda: $L_{\pm}|J, M\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}|J, M\pm 1\rangle$

3. Assumiu la funció aproximada de l'estat fonamental de l'àtom d'hidrogen $\Psi = e^{-kr}$. Calculeu el valor variacional òptim de k . (Consell: utilitzeu unitats atòmiques i coordenades esfèriques. En particular, la part radial de l'operador energia cinètica és: $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)$. Recordeu que cal que feu mínim $\frac{\langle\Psi|\hat{T}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$ per derivació respecte de

k i igualació a zero. Ajuda: $\int_0^{\infty} r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$).

4. Considereu l'estructura π -electrònica de la molècula $C(CH_2)_3$. Calculeu:

a) els 4 orbitals moleculars π : $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$, i les seves corresponents energies orbitals (en unitats α i β) $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$.

b) Les energies de les configuracions $|\phi_1^2\phi_2\phi_3\rangle$, $|\phi_1\phi_2^2\phi_3\rangle$ i $|\phi_1\phi_2\phi_3\phi_4\rangle$.

c) Per a la configuració fonamental, calculeu l'energia de ressonància (també en unitats β).