Química Física I
Grado en Química

UNIVERSIDAD DE MURCIA

EXAMEN DE JUNIO (2-VI-2021)

1. (2.5 pto.) Considere una partícula en el interior de una caja de potencial definida entre $x = 0$ y $x = L$ descrita por la siguiente función de estado

$$\Psi(x) = a\, e^{i\pi x/L} + b\, e^{3i\pi x/L}$$

donde a y b son constantes.

- Calcule los valores de a y b para que la función sea mecanocuánticamente aceptable.
- Calcule el valor medio del momento lineal de la partícula $\langle \hat{p} \rangle$
- Calcule la probabilidad de que al medir la energía se obtenga el autovalor correspondiente al estado fundamental.

2. (2.5 pto.) Considere los orbitales atómicos $1s$ y $2p_0$ de un átomo higrogenoide.

- Demuestre que el orbital $1s$ es función propia del operador hamiltoniano del sistema.
- Demuestre que ambas funciones son ortogonales.
- Calcule los valores medios de las energías cinética y potencial para el orbital $1s$ expresando los resultados en función de Z, k, e y a_o.

3. (2.5 pto.) Utilice el teorema de variaciones lineal para obtener las energías variacionales aproximadas del operador

$$\hat{H}(x) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}k\,x^2}_{\hat{H}_{\text{ar}}} + k_1\,x$$

utilizando como funciones de base las funciones armónicas del operador $\hat{H}_{\text{ar}}$ correspondientes a $v = 0$ y $v = 1$. Exprese los resultados en función de h, ν, k_1 y α.

4. (2.5 pto.) En el espectro de la banda vibracional fundamental de la molécula de H_2 se observan las siguientes líneas en la rama R

$J \to J'$	$0 \to 1$	$1 \to 2$	$2 \to 3$	$3 \to 4$	$4 \to 5$	$5 \to 6$	$6 \to 7$
ν (cm^{-1})	4499.6	4599.4	4755.2	4879.7	4966.4	5182.0	5251.5

- Determine los valores de ω_e y B_e (en cm^{-1}) asumiendo que la molecula se puede describir mediante los modelos del oscilador armónico/rotor rígido.
- Calcule la frecuencia aproximada a la que aparecerá la transición 0→1 de la rama R de la molécula de deuterio asumiendo que la masa del deuterio es el doble que la del hidrógeno y que ambas moléculas tienen idénticas constantes de fuerza y distancias internucleares de equilibrio.

Formulario y constantes físicas

Formulario

$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$	$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}$	$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}}\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$; $n = 1, 2, \ldots$
$\hat{l}_z(\phi) = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\phi}$	$\hat{l}_z(\phi)\psi_m(\phi) = m\hbar\,\psi_m(\phi)$	$\psi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,e^{im\phi}$
$E_m = \frac{m^2\hbar^2}{2MR^2}; \quad m = 0, \pm 1, \ldots$	$\hat{H}(\theta,\phi) = \frac{\hat{L}^2(\theta,\phi)}{2I} = \frac{\hat{L}^2(\theta,\phi)}{2mR^2}$	$\hat{L}^2(\theta,\phi) = -\hbar^2\left(\frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\text{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$
$E_n = -\frac{ke^2}{2a_o}\frac{Z^2}{n^2} = -13.6\,\frac{Z^2}{n^2}$ eV	$dV = r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi$	$\hat{L}^2\psi_{l,m_l} = l(l+1)\hbar^2\,\psi_{l,m_l}; \quad l = 0, 1, \ldots$
$< r >_{n,l} = \frac{a_o}{2Z}\left[3n^2 - l(l+1)\right]$		$\cos(\alpha\pm\beta) = \cos\alpha\,\cos\beta \mp \text{sen}\,\alpha\,\text{sen}\,\beta$
$\text{sen}(2\alpha) = 2\,\text{sen}\,\alpha\,\cos\alpha$	$\text{sen}^2\,\alpha = \frac{1}{2}\,(1-\cos\,2\alpha)$	$\text{sen}(\alpha\pm\beta) = \text{sen}\,\alpha\,\cos\beta \pm \cos\alpha\,\text{sen}\,\beta$
$\int_0^\infty r^n e^{-br}dr = \frac{n!}{b^{n+1}}$	$\int_t^\infty z^n\,e^{-bz}\,dz = \frac{n!}{b^{n+1}}\,e^{-bt}\left(1 + bt + \frac{(bt)^2}{2!} + \frac{(bt)^3}{3!} + \ldots + \frac{(bt)^n}{n!}\right)$	
$\int_0^\infty e^{-bx^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}$	$\int_0^\infty xe^{-bx^2}dx = \frac{1}{2b}$	$\int_0^\infty x^2e^{-bx^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4b^{\frac{3}{2}}}$
$\int_0^\infty x^4e^{-bx^2}dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8b^{\frac{5}{2}}}$	$\int x\,\text{sen}(ax)dx = \frac{\text{sen}\,(ax) - ax\cos\,(ax)}{a^2} + C$	

$$\int x\,\text{sen}^2(ax)dx = -\frac{1}{8a^2}(2ax\,\text{sen}(2ax) + \cos(2ax) - 2a^2x^2) + C$$

$$\int x^2\,\text{sen}(ax)dx = \frac{2ax\sin\,(ax) + (2-a^2x^2)\cos\,(ax)}{a^3} + C$$

$$\int x^2\,\text{sen}^2(ax)dx = -\frac{1}{24a^3}\left((6a^2x^2-3)\sin(2ax) + 6ax\cos(2ax) - 4a^3x^3\right) + C$$

Constantes físicas

$R = 8.31$ J mol^{-1} K^{-1}	$R = 1.98$ cal mol^{-1} K^{-1}	$R = 0.082$ atm l mol^{-1} K^{-1}
$h = 6.62608\cdot 10^{-34}$ J s	$m_e = 9.10939\cdot 10^{-31}$ kg	$\epsilon_0 = 8.854\cdot 10^{-12}$ F m^{-1}
$e = 1.602\cdot 10^{-19}$ C	1 atm $= 1.013\cdot 10^5$ Pa	1 bar = 10^5 Pa
$a_0 = 5.292\cdot 10^{-11}$ m	$c = 2.9979\cdot 10^8$ m/s	1 uma = 1.66$\cdot 10^{-27}$ kg

Factores radiales de los orbitales atómicos
$R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_o}$
$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(1-\frac{Zr}{2a_o}\right) e^{-Zr/2a_o}$
$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a_o}$
$R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(1-\frac{2Zr}{3a_o}+\frac{2Z^2r^2}{27a_o^2}\right) e^{-Zr/3a_o}$
$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_o}-\frac{Z^2r^2}{6a_o^2}\right) e^{-Zr/3a_o}$

Armónicos esféricos.	$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} S_{l,m}(\theta)e^{im\phi}$ $\int_0^\pi \|S_{l,m}\|^2 \operatorname{sen}\theta d\theta = 1$
$l = 0:$	$S_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
$l = 1:$	$S_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta$
	$S_{1,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\operatorname{sen}\theta$
$l = 2:$	$S_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta - 1)$
	$S_{2,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\operatorname{sen}\theta\cos\theta$
	$S_{2,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\operatorname{sen}^2\theta$
$l = 3:$	$S_{3,0} = \frac{3}{4}\sqrt{14}(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta)$
	$S_{3,\pm1} = \frac{1}{8}\sqrt{42}\operatorname{sen}\theta(5\cos^2\theta - 1)$
	$S_{3,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{105}\operatorname{sen}^2\theta\cos\theta$
	$S_{3,\pm3} = \frac{1}{8}\sqrt{70}\operatorname{sen}^3\theta$

Funciones propias del oscilador armónico ($\alpha = \mu\omega/\hbar$)
$\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha x^2/2}$
$\psi_1 = \sqrt{2\alpha}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} xe^{-\alpha x^2/2}$
$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}$
$\psi_3 = \sqrt{3}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (\frac{2}{3}\alpha^{3/2}x^3 - \alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2/2}$
$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha^2x^4 - 6\alpha x^2 + \frac{3}{2})e^{-\alpha x^2/2}$

Ajuste por mínimos cuadrados ($y = ax + b$)	
$\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i$	$\bar{y} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_i$
$a = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})^2}$	$b = \bar{y} - a\bar{x}$