

Química Física II. Grupo C. Curso 2003-04.

Primer y segundo parcial, Julio de 2004.

INSTRUCCIONES: Completa, en letras mayúsculas, los datos personales que aparecen a continuación. Lee atentamente las preguntas y responde en el espacio proporcionado. **Usa el dorso de las hojas como borrador para tus pruebas y operaciones.** Puedes escribir con lapicero, bolígrafo, estilográfica, etc. En cada pregunta se indica, entre paréntesis, la puntuación máxima que se otorga por la respuesta perfecta. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono. Profesor/Grupo

Antes de entregar tu examen marca con una cruz el modelo de examen que hayas elegido.

ALUMNOS QUE SÓLO HACEN EL PRIMER PARCIAL:

Pregunta 1 (40 puntos)		Marca:
Pregunta 2 (30 puntos)		<input type="checkbox"/>
Pregunta 3 (30 puntos)		

ALUMNOS QUE SÓLO HACEN EL SEGUNDO PARCIAL:

Pregunta 4 (30 puntos)		Marca:
Pregunta 5 (40 puntos)		<input type="checkbox"/>
Pregunta 6 (30 puntos)		

ALUMNOS QUE HACEN AMBOS PARCIALES:

Pregunta 2 (30 puntos)		Marca:
Pregunta 3 (30 puntos)		<input type="checkbox"/>
Pregunta 5 (40 puntos)		
Pregunta 6 (30 puntos)		

Datos:

Masa del electrón:	$m_e = 9.10938188 \times 10^{-31} \text{ kg}$,
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$,
Constante de Planck:	$h = 6.62606876 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$,
	$\hbar = 1.054571596 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$,
Número de Avogadro:	$N_A = 6.02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,
Constante de Boltzmann:	$k_B = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J/K}$,
Constante de los gases:	$R = 8.314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,
Masas atómicas:	12 (^{12}C), 15.9949146 g/mol (^{16}O),
Unidades:	1 Å = 10^{-10} m .

1. Sean $|k_1\rangle = N_1 e^{ik_1 x}$ y $|k_2\rangle = N_2 e^{ik_2 x}$ dos ondas planas, y sea la función de onda $|\Psi\rangle = c_1 |k_1\rangle + c_2 |k_2\rangle$.
- (a) (8 puntos) Normaliza $|k_1\rangle$ y $|k_2\rangle$ en el recinto $[-a/2, +a/2]$.

(b) (**6 puntos**) Comprueba que $|k_1\rangle$ y $|k_2\rangle$ son funciones propias del operador momento lineal \hat{p}_x . ¿Cuáles son sus valores propios? ¿Cuál es la dimensión o la unidad de k_1 y k_2 ?

(c) (**6 puntos**) ¿Es $|\Psi\rangle$ una función propia de \hat{p}_x ?

(d) (**6 puntos**) Normaliza $|\Psi\rangle$ en el recinto $[-a/2, +a/2]$.

(e) (**8 puntos**) Si la partícula se encuentra en el estado $|\Psi\rangle$, ¿qué valores podríamos obtener en una medida individual de \hat{p}_x y con qué probabilidad? ¿Puede realmente encontrarse la partícula en el estado descrito por la función de onda $|\Psi\rangle$?

(f) (**6 puntos**) ¿Cuál es el valor promedio de \hat{p}_x en el estado $|\Psi\rangle$?

2. (a) (**10 puntos**) Enuncia el teorema variacional. Describe dos formas diferentes de utilizarlo en la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger.

(b) **(10 puntos)** Considera un operador hamiltoniano \hat{H} y una base funcional $\{f_1, f_2\}$ tal que $\langle f_1|f_1\rangle = \langle f_2|f_2\rangle = 1$ y $\langle f_1|f_2\rangle = S \neq 0$. La acción de \hat{H} sobre esta base es: $\hat{H}f_1 = af_2$, $\hat{H}f_2 = af_1$, donde a es un número real conocido. ¿Son estas funciones autofunciones de \hat{H} ? ¿Y del operador \hat{H}^2 ?

(c) **(10 puntos)** Calcula la matriz del operador de Hamilton en la base $\{f_1, f_2\}$ descrita en el apartado anterior. Obtén los valores y funciones propios de esta matriz. Demuestra que las funciones propias forman un conjunto ortonormal.

3. (a) **(10 puntos)** Enuncia el Principio de Antisimetría de Pauli y utilízalo para demostrar que la función de onda $\Phi(1, 2, 3) = \phi_{1s}\alpha(1)\phi_{1s}\beta(2)\phi_{1s}\alpha(3)$ del átomo de Li no es una representación adecuada de su estado fundamental.
- (b) **(10 puntos)** Enuncia el Principio de Exclusión de Pauli y utilízalo para demostrar que la función de onda $\Phi(1, 2, 3) = \det \phi_{1s}\alpha(1)\phi_{1s}\beta(2)\phi_{1s}\alpha(3)$ del átomo de Li no es una representación adecuada de su estado fundamental.
- (c) **(10 puntos)** Considera las configuraciones electrónicas $(1s)^x(2p)^y$ ($x + y = 3$) del átomo de Li. Calcula cuántos determinantes de Slater ($\det S$) pueden formarse en cada uno de los siguientes casos: (a) $x = 2$; (b) $x = 1$. Determina en cada caso los multipletes compatibles con la configuración.

4. La siguiente tabla describe las propiedades experimentales de las moléculas diatómicas homonucleares del primer y segundo períodos.

	R_e (Å)	D_e (eV)	D_0 (kJ/mol)	ν_e (cm ⁻¹)	d/p
H ₂	0.74144	4.75		4401	d
He ₂	2.97	0.0009			d
Li ₂	2.6729	1.0559	105	351	d
Be ₂	2.45	0.1			d
B ₂	1.590		289	1051	p
C ₂	1.2425		620	1855	d
N ₂	1.09768		941	2359	d
O ₂	1.20752		494	1580	p
F ₂	1.41193		155	917	d
Ne ₂	3.15	0.0035		25	d

- d/p indica el dia- o paramagnetismo molecular.
- 1 eV equivale a 96.48534 kJ/mol.

(a) (20 puntos) Determina el número total de electrones, el orden de enlace (O.E.), la configuración electrónica de orbitales moleculares y el multiplete compatibles con la información anterior, y rellena con estos datos la siguiente tabla.

	Electrones	O.E.	Configuración electrónica	Multiplete
H ₂				
He ₂				
Li ₂				
Be ₂				
B ₂				
C ₂				
N ₂				
O ₂				
F ₂				
Ne ₂				

- (b) **(10 puntos)** La diferencia energética entre los orbitales moleculares $1\pi_u$ y $3\sigma_g$ es muy pequeña en la molécula de C_2 , lo que da lugar a un conjunto muy rico de estados electrónicos de baja energía. Determina todos los posibles estados electrónicos que provienen de las configuraciones: (a) $1\pi_u^4 3\sigma_g^0$; (b) $1\pi_u^2 3\sigma_g^2$.

5. Hay varias razones que hacen de la molécula de CO una de las más estudiadas en espectroscopía de microondas e infrarroja: (1) el CO se utiliza como patrón espectroscópico; (2) se trata de un importante reactivo en la química atmosférica; (3) es uno de los contaminantes producidos por la industria y los vehículos de combustión; (4) en astrofísica es un importante componente de las nubes moleculares; ... La molécula de $^{12}C^{16}O$ presenta, en su estado fundamental electrónico, $X - ^1\Sigma$, los siguientes parámetros espectroscópicos:

$$\tilde{B}_e = \frac{h}{8\pi^2\mu R_e^2 c} = 1.93128087 \text{ cm}^{-1}, \quad \tilde{\nu}_e = 2169.81358 \text{ cm}^{-1}.$$

- (a) **(6 puntos)** ¿Cuál es el nivel rotacional más poblado a $T = 298 \text{ K}$?

- (b) **(6 puntos)** Determina la distancia de equilibrio, R_e , de la molécula. Da tu resultado en Å, ateniéndote a la precisión de los datos.

(c) (**6 puntos**) Encuentra una expresión para la función de partición vibracional.

(d) (**8 puntos**) Calcula la población absoluta del nivel vibracional $v = 1$ si el gas CO está en equilibrio térmico a $T = 500$ K.

(e) (**8 puntos**) Encuentra una expresión para la contribución vibracional a la capacidad calorífica de equilibrio y examina sus límites de baja y alta temperatura.

(f) (**6 puntos**) Calcula la contribución vibracional a C_v si $T = 500$ K.

6. La oxidación de monóxido a dióxido de nitrógeno según la reacción global $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ es de orden 3 según los experimentos realizados a baja presión. Se ha propuesto un mecanismo basado en las siguientes etapas:



- (a) (**5 puntos**) Si la etapa 2 es la limitante y la etapa 1 y su inversa se encuentran en equilibrio, encuentra una ecuación para la velocidad de producción de NO_2 .

- (b) (**10 puntos**) Utiliza la aproximación del estado estacionario para encontrar una ecuación cinética alternativa para la misma reacción. Examina los límites de alta y baja presión de esta ecuación. ¿Bajo qué condiciones se obtiene el comportamiento experimentalmente observado?

- (c) (**5 puntos**) Se ha determinado experimentalmente que la constante de velocidad de la segunda etapa sigue la ecuación $k_2 = a(T/T^\circ)^m e^{-b/RT}$, donde $a = 9.93 \times 10^9$ (L/mol s), $T^\circ = 298$ K, $m = 1.1$, y $b = 0.91$ kJ/mol. Determina la energía de activación y calcula el error que se comete al suponer que su valor es b a $T = 200$ y $T = 500$ K.

Nota: recuerda que en la ecuación tradicional de Arrhenius se supone que el factor preexponencial es constante.

- (d) (**10 puntos**) En condiciones de alta presión la velocidad de producción de NO_2 se comporta como $v = k[A][B]$. Integra esta ecuación de velocidad. Utiliza tus resultados del segundo apartado para encontrar las expresiones que proporcionan la concentración de todas las especies reactivas en función del tiempo.

