

EXAMEN QUÍMICA FÍSICA (1er parcial) LICENCIATURA QUÍMICA

1. Un e- se encuentra en una caja unidimensional de potencial cero de longitud L. Se ha observado que la longitud de onda de la transición desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado es $\lambda = 3018 \text{ \AA}$.

a) Calcular el valor de la longitud de la caja L, en Å

b) Compruebe que las funciones de onda dependientes del tiempo que describen los estados de dicha partícula

$$\Psi(x,t) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L) e^{-iE_n t/\hbar}$$

están normalizadas y satisfacen la ecuación de Schrödinger

independiente del tiempo.

c) Calcule las posiciones más probables de encontrar al e- si este se encuentra en el 2º estado excitado.

Ayuda: $\sin^2 \phi = 1/2 (1 - \cos 2\phi)$

a) $V=0$

$$\lambda = 3018 \text{ Å} = 3018 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$$

$$\text{Si } h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c = 2.99 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$E = 6.56 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Como estamos en una caja unidimensional, la energía de la caja se expresa:

$$E_n = h^2 \cdot n^2 / 8 m L^2$$

Como estamos en el estado fundamental, $n=1$.

Despejando L de la ecuación anterior, obtenemos:

$$L = 3.03 \text{ Å}$$

b) Vamos a comprobar que la función está normalizada.

$$\int \Psi^* \Psi = 1 = \int_0^L N \cdot \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L) x e^{iE_n t/\hbar} \cdot N \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L) x e^{-iE_n t/\hbar} dx$$

$$= N^2 2/L \int_0^L \sin^2(n\pi/L) x e^0 dx = N^2 2/L \int_0^L 1/2 (1 - \cos 2 n\pi/L) x dx$$

$$= N^2 2/L \cdot 1/2 \cdot [\int_0^L dx - \int_0^L \cos 2 n\pi/L x dx] = N^2/L [[x]_0^L - [L/2\pi \sin 2 n\pi/L x]_0^L]$$

$$= N^2/L [(L-0) - (L/2\pi \sin 2 n\pi/L - L/2\pi \sin 2 \cdot 0\pi/L)] = N^2/L (L) = 1$$

$$= N^2 = 1 \longrightarrow N = 1$$

Está normalizada, se comprueba el postulado V, donde satisface Schrödinger independiente del tiempo.

$$i\hbar d\Psi(q,t)/dt = H \Psi(q,t)$$

$$\Psi(x,t) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L) x e^{-iEnt/h}$$

$$\Psi(q,t) = \Psi(q).X(t) \quad \text{MÉTODO DE SEPARACIÓN DE VARIABLES}$$

$$i\hbar \Psi(q) dX(t)/dt = H \Psi(q).X(t)$$

$$\text{divido : } \Psi(q).X(t)$$

$$\frac{i\hbar \cancel{\Psi(q)} dX(t)/dt}{\cancel{\Psi(q)}.X(t)} = \frac{H \cancel{\Psi(q)}.X(t)}{\cancel{\Psi(q)}.X(t)} \quad \text{como } H \text{ no depende del tiempo} \quad \left\{ \begin{array}{l} T \neq f(t) \\ V \neq f(t) \end{array} \right.$$

$$i\hbar \frac{dX(t)}{dt} = H \Psi(q) = E$$

$$\underbrace{X(t)}_{F(t)} \quad \underbrace{\Psi(q)}_{G(q)}$$

F(t) G(q) Son funciones independientes

$$H \Psi(q) / \Psi(q) = E \quad H \Psi(q) = \Psi(q)E \quad E = \text{cte} \neq f(t) \text{ Estado estacionario}$$

$$\frac{i\hbar dX(t)}{X(t)} = E ; i\hbar dX(t)/X(t) = E dt ; \text{ Si integramos la solución :}$$

$$X(t) = e^{-iEnt/h}$$

Viendo estos resultados :

$$\Psi(q,t) = \Psi(q). e^{-iEnt/h}$$

La función total depende del tiempo , pero se satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ya que la función de las coordenadas no depende del tiempo.

Y lo que no depende del tiempo por lo tanto es:

- Densidad de probabilidad:

$$|\Psi(q,t)|^2 = \Psi^* \Psi = \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L) x e^{iEnt/h} \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L) x e^{-iEnt/h}$$

$$= 2/L \sin^2(n\pi/L) x = |\Psi(q,t)|^2 \neq f(t)$$

- El valor promedio de cualquier observable cuyo operador asociado no depende del tiempo , es una constante.

$$\langle F \rangle \neq f(t)$$

$$\langle F \rangle = \langle \Psi | F | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle = e^{-iEnt/h} e^{iEnt/h} \langle \Psi(q) | F | \Psi(q) \rangle = \text{cte} \neq f(t)$$

1 por que está normalizada

ESTADO ESTACIONARIO: No quiere decir que la partícula este quieta sino que la función de onde dependiente del tiempo , lo que no depende del tiempo es la densidad de probabilidad , ni los observables.

d) para calcular las posiciones más probables, tenemos que realizar:

$$1^{\circ} dP/dx = 0$$

$$2^{\circ} d^2P/dx^2 < 0 \text{ MÁXIMO}$$

siendo P la probabilidad.

$$P = \psi^* \psi dx = \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L)x e^{iEnt/h} \sqrt{2/L} \sin(n\pi/L)x e^{-iEnt/h}$$

$$= 2/L \sin^2(n\pi/L)x$$

Como nos dicen el 2º estado excitado, $n=3$

$$1^{\circ} dP/dx = 2/L 2 \sin(n\pi/L)x \cdot \cos(n\pi/L)x \cdot (n\pi/L) = 2n\pi/L^2 2 \sin(n\pi/L)x \cdot \cos(n\pi/L)x =$$

$$dP/dx = 2n\pi/L^2 \sin 2(n\pi/L)x = 0$$

$$2n\pi/L^2 \sin 2(n\pi/L)x = 0 \quad \sin 2(n\pi/L)x = 0 ; n=3$$

$$\sin(6\pi/L)x = 0 ; 6\pi/Lx = m\pi ; x = mL/6 \quad m = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$2^{\circ} d^2P/dx^2 < 0 \text{ MÁXIMO}$$

$$d^2P/dx^2 = 2n\pi/L^2 \cos(2n\pi/L)x \cdot 2n\pi/L = 4n^2\pi/L^3 L^2 \cos(2n\pi/L)x$$

$$\text{si } n=3 ; d^2P/dx^2 = 36\pi/L^3 L^2 \cos(6\pi/L)x$$

Doy valores a m, y comprobando cual son los máximos:

$$m=0 \quad x_1=0 ; d^2P/dx^2 = 36\pi/L^3 L^2 \cos(6\pi/L) \cdot 0 > 0$$

$$m=1 \quad x_2=L/6 ; d^2P/dx^2 = 36\pi/L^3 L^2 \cos(6\pi/L)L/6 < 0 \text{ Máx.}$$

$$m=2 \quad x_3=L/3 ; d^2P/dx^2 = 36\pi/L^3 L^2 \cos(6\pi/L)L/3 > 0$$

$$m=3 \quad x_4=L/2 ; d^2P/dx^2 = 36\pi/L^3 L^2 \cos(6\pi/L)L/2 < 0 \text{ Máx}$$

Por lo que cuando $m = 1, 3, 5, \dots$ impares $d^2P/dx^2 < 0$ Máximo
Y por tanto $x = L/6, L/2, 5L/6, 7L/6$

2. Aplicar el método de Hückel a la molécula de metileno-ciclopropeno (C_4H_4), su estructura y numeración atómica se indican a continuación.
- Construye el determinante de Hückel, calcula las energías de los orbitales moleculares π y construye el diagrama energética de los OM indicando la distribución de los electrones en el estado fundamental. Dada: Las soluciones del determinante son: $x_i = -2.170, -0.311, 1.000$ y 1.481 . (Recuerda que $x_i = (\alpha - \epsilon_i) / \beta$)
 - Calcula la energía π -electrónica y la energía de deslocalización (estabilización por resonancia) de la molécula.
 - Calcula la longitud de onda (λ en nm) de la radiación que sería necesaria para observar la transición al primer estado excitado sabiendo que $|\beta| = 2.4$ eV.
 - Obtener la expresión correspondiente al OM Ψ_4 .

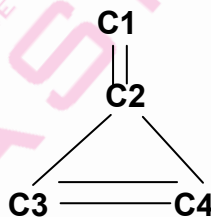
Datos: OM para el metileno-ciclopropeno

$$\Psi_i = \sum c_{ip} \Phi_p \quad (i: \text{OMs}; p: \text{átomos})$$

$$\Psi_1 = +0.282\Phi_1 + 0.612\Phi_2 + 0.523\Phi_3 + 0.523\Phi_4$$

$$\Psi_2 = +0.815\Phi_1 + 0.254\Phi_2 - 0.368\Phi_3 - 0.368\Phi_4$$

$$\Psi_3 = +0.707\Phi_3 - 0.707\Phi_4$$



a) Determinante de Hückel:

$$\Psi = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 1 & x \end{vmatrix}$$

$$\text{como } x_i = (\alpha - \epsilon_i) / \beta$$

$$\epsilon_i = \alpha - x_i \beta$$

Así con los valores de $x_i = -2.170, -0.311, 1.000$ y 1.481

$$\epsilon_1 = \alpha + 2.170 \beta$$

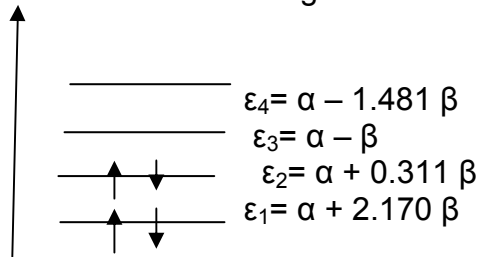
$$\epsilon_2 = \alpha + 0.311 \beta$$

$$\epsilon_3 = \alpha - \beta$$

$$\epsilon_4 = \alpha - 1.481 \beta$$

ya que α, β son < 0

diagrama de distribución energética

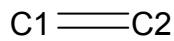


b) Calculo de las energías.

$$E_{\pi} (\text{metileno-ciclopropeno}) = 2(\epsilon_1) + 2(\epsilon_2) = 2(\alpha + 2.170\beta) + 2(\alpha + 0.311\beta) =$$

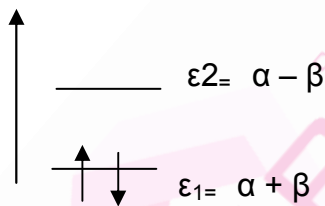
$$E_{\pi} = 4\alpha + 4.962\beta$$

E deslocalización = E_{π} (metileno-ciclopropeno) - E_{π} (dobles enlaces)
como no sabemos la E_{π} de los dobles enlaces, hayamos el valor de la E_{π} del etileno



$$\Psi = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0$$

$$x = \pm 1 \text{ así } \epsilon_1 = \alpha + \beta \text{ y } \epsilon_2 = \alpha - \beta$$



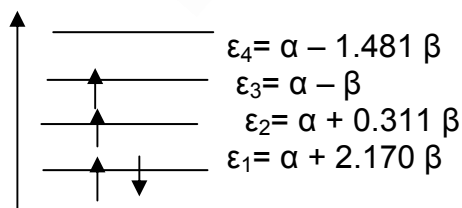
La E_{π} (etileno) = $2(\epsilon_1) = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$

Ahora la E_{π} de deslocalización.

$$E_{\text{deslocalización}} = E_{\pi}(\text{metileno-ciclopropeno}) - E_{\pi}(\text{dobles enlaces})$$

$$= 4\alpha + 4.962\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0.962\beta$$

c) calculo de la long. onda. para el primer estado excitado.



$$\Delta E = \epsilon_3 - \epsilon_2 = \alpha - \beta - (\alpha + 0.311\beta) = -1.311\beta = -1.311(-2.4) = 3.1464 \text{ eV}$$

$$\beta = -2.4 \text{ eV}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

$$\lambda = h.c/\Delta E = 6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \cdot 2.99 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} / (3.1464 \text{ eV} \cdot 2625 \cdot 10^3 \text{ J}/27.2116 \text{ eV})$$

$$\lambda = 6.528 \cdot 10^{-22} \text{ nm}$$

d) Obtener la expresión correspondiente Ψ_4 :

para la $\epsilon_4 = \alpha - 1.481 \beta$ y la $x_i = 1.481$ sustituyo el valor en las ecuaciones seculares que las saco del determinante.

$$\left. \begin{aligned} xc_1 + c_2 &= 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 + c_4 &= 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 &= 0 \\ c_2 + c_3 + xc_4 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

y considerando la condición de normalización:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 0$$

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= 0.45078 \\ c_2 &= -0.6676 \\ c_3 &= 0.59021 \\ c_4 &= -0.05227 \end{aligned} \right\}$$

$$\Psi_4 = 0.45078\phi_1 + -0.6676\phi_2 + 0.59021\phi_3 + -0.05227\phi_4$$

Fuente: enunciados correspondientes a exámenes de diferentes años de la Universidad de Valencia.