

Química Física II. Curso 2007-08. 30-nov-2007. Grupo A.

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. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono o e-mail		Grupo
Pregunta 1 (10 puntos)		
Pregunta 2 (10 puntos)		
Pregunta 3 (30 puntos)		

Constante de los gases: $R = 8,314\,472\text{ J/mol K}$.

1. (10 puntos) Define los conceptos siguientes

(a) Velocidad de reacción

(b) Ecuación cinética

(c) Orden de reacción y molecularidad

(d) Tiempo de semirreacción. Determinalo para una reacción de primer orden.

(e) Explosión por reacción en cadena y explosión térmica

2. (10 puntos) Una reacción cuya constante cinética es $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 0°C dobla su velocidad a 25°C . ¿Cuál es el orden de la reacción? Calcula la energía de activación en kJ/mol y el factor preexponencial.

3. Se han propuesto dos mecanismos diferentes para la descomposición de NO_2 a temperatura elevada según la reacción $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. Utiliza la aproximación del estado estacionario sobre los agentes intermedios para establecer una ecuación de velocidad, en términos del reactivo inicial, para cada uno de los dos mecanismos. Utiliza a continuación los datos experimentales de la tabla adjunta para descartar uno de los mecanismos y determinar la constante de velocidad. Indica cómo podrías utilizar OCTAVE para hacer los cálculos.

(a) (**10 puntos**) Mecanismo I: $\text{NO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{NO} + \text{O}$, $\text{O} + \text{NO}_2 \xrightarrow{k_2} \text{NO} + \text{O}_2$.

(b) (**10 puntos**) Mecanismo II: $2\text{NO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{NO}_3 + \text{NO}$, $\text{NO}_3 \xrightarrow{k_2} \text{NO} + \text{O}_2$,

- (c) (**10 puntos**) Tiempos de vida media a 700 K, adaptados a las medidas de J. Parks et al. (J. Phys. Chem. A **102** (1998) 10099).

$[\text{NO}_2]_0$	(mol/L)	0,5	1,0	1,5	2,0
$t_{1/2}$	(s)	0,100	0,050	0,033	0,025

Química Física II. Curso 2008-09. 09-dic-2008. Grupo A.

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. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono o e-mail		Grupo
Pregunta 1 (10 puntos)		
Pregunta 2 (30 puntos)		
Pregunta 3 (10 puntos)		
Pregunta 4 (20 puntos)		
Pregunta 5 (30 puntos)		

Constante de los gases: $R = 8,314\,472\text{ J/mol K} = 0,082\,057\,458\,7\text{ atmL/molK}$.

- (10 puntos)** Como consecuencia del estudio de los métodos de relajación para reacciones rápidas formulamos un importante principio, cuyo enunciado debes completar: *En condiciones suficientemente ...*
- (30 puntos)** La reacción termolecular $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ presente una constante de velocidad que disminuye al aumentar la temperatura. ¿Es este comportamiento común? Se ha propuesto un mecanismo basado en una dimerización rápida $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$ seguido de la oxidación lenta $(\text{NO})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Determina la cinética del proceso según este mecanismo, examina los límites de alta y baja presión, y discute cómo se puede explicar el comportamiento observado con la temperatura.
- (10 puntos)** Escribe el código **octave** necesario para integrar numéricamente, sin ninguna aproximación, el mecanismo cinético de la pregunta anterior. Supón que se conocen las concentraciones iniciales de todos los componentes en el instante inicial y las constantes de velocidad a una temperatura dada. Como resultado queremos representar la concentración de todos los reactantes como función del tiempo.

4. **(20 puntos)** Define los conceptos siguientes

(a) Velocidad de reacción. Por ej: $aA \rightarrow bB + cC$.

(b) Ecuación cinética.

(c) Orden de reacción y molecularidad.

(d) Tiempo de semirreacción. Determinalo para una reacción de primer orden.

(e) Explosión por reacción en cadena y explosión térmica

5. **(30 puntos)** Sea una reacción $2A \rightarrow B + C$ entre gases ideales que transcurre a 25°C en un recipiente rígido de 5 L. La reacción comienza con 4 mol de A y 1 mol de B . Si la constante cinética, k , es $25\text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, determina la concentración de los tres reactantes y la presión total transcurridos 5 s.

Química Física II. Curso 2007-08. 22-ene-2008. Grupo A.

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. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono o e-mail		Grupo
Pregunta 1 (20 puntos)		
Pregunta 2 (42 puntos)		

1. (a) (**4 puntos**) Escribe la condición de hermiticidad en la notación funcional.

(b) (**6 puntos**) Determina si $\hat{D} = d/dx$ es o no un operador hermítico.

(c) (**4 puntos**) ¿Por qué se busca que los operadores mecanocuánticos sean hermíticos?

(d) (**6 puntos**) ¿Cuál es el resultado de $(\hat{\alpha}\hat{\beta})^\dagger$? Demuéstralo.

2. Sea $|k\rangle = \psi_k(x) = Ae^{ikx}$ una onda plana.

(a) (**6 puntos**) Demuestra que se trata de una función propia de los operadores $\hat{p}_x$ y $\hat{T}$ y determina sus valores propios.

(b) (**4 puntos**) ¿Por qué se llama onda plana? ¿Puedes normalizarla?

(c) (**4 puntos**) ¿Qué representan las ondas ψ_k y ψ_{-k} ?

- (d) (**4 puntos**) Esboza una representación gráfica de la onda $\psi_k(x)$.
- (e) (**6 puntos**) Si exigimos que las ondas planas sean funciones cíclicas de período a , encuentra los valores posibles de k y normaliza las funciones de onda en el recinto $[0, a]$.
- (f) (**6 puntos**) Encuentra la longitud de onda λ de una onda plana $\psi_k(x)$. Determina la relación entre λ y a para los primeros estados, en orden de energía creciente, de las ondas periódicas del apartado anterior.
- (g) (**6 puntos**) Una partícula libre se encuentra en el estado $\psi_k + \psi_{2k} + \psi_{3k}$. ¿Es posible? ¿Qué resultados podríamos obtener en una medición singular de $\hat{p}_x$ y con qué probabilidad? Calcula el valor promedio de $\hat{p}_x$.
- (h) (**6 puntos**) Encuentra la función de onda y la energía de los estados estacionarios de una partícula libre que se mueve en el espacio 3D, empleando el método de separación de variables.

Química Física II. Curso 2008-09. 26-feb-2009. Grupo A.

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. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono o e-mail		Grupo
Pregunta 1 (20 puntos)		
Pregunta 2 (10 puntos)		
Pregunta 3 (30 puntos)		

1. (20 puntos)

(a) Si $\hat{\alpha}$ es un operador lineal y hermítico, demuestra que sus valores propios son números reales ...

(b) ... y demuestra que dos funciones propias no degeneradas son ortogonales.

2. (10 puntos) El operador de rotación $\hat{C}_4^1$ produce un giro de 90° en el sentido de la mano derecha: $(x, y, z) \rightarrow (y, -x, z)$. Si tienes en cuenta que $\hat{C}_4^4 = \hat{1}$, donde $\hat{1}$ es el operador unidad, ¿qué puedes decir acerca de los valores propios de $\hat{C}_4^1$? (**Importante:** no supongas que este operador de simetría es hermítico).

3. (30 puntos) En el problema de la partícula en una caja unidimensional de paredes infinitas de potencial....

(a) ... encuentra la energía y la función de onda para los estados estacionarios.

(b) ... utiliza argumentos de simetría y de identidad de los operadores para determinar, sin necesidad de realizar explícitamente las integrales, $\langle x \rangle$, $\langle p_x \rangle$ y $\langle p_x^2 \rangle$ en cualquier estado estacionario.

(c) ... calcula $\langle x^2 \rangle$ para un estado estacionario genérico $|n\rangle$ y determina si se cumple el principio de incertidumbre de Heisenberg. ¿Cuál es el estado estacionario de menor incertidumbre?

Química Física II. Curso 2007-08. 02-may-2008. Grupo A.

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. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono o e-mail		Grupo
Pregunta 1 (50 puntos)		
Pregunta 2 (50 puntos)		

Carga elemental:	$e = 1,602\,176\,53 \cdot 10^{-19} \text{ C},$
Masa del electrón:	$m_e = 9,109\,381\,88 \cdot 10^{-31} \text{ kg},$
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2,999\,792\,458 \cdot 10^8 \text{ m/s},$
Constante de Planck:	$h = 6,626\,068\,76 \cdot 10^{-34} \text{ Js},$
Número de Avogadro:	$N_A = 6,022\,141\,99 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1},$
Energía de hartree:	$E_h = \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{e^2}{a_0 4\pi\epsilon_0} = 4,359\,744\,17 \cdot 10^{-18} \text{ J},$
Radio de Bohr:	$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} = 0,529\,177\,210\,8 \cdot 10^{-10} \text{ m},$

1. Considera un átomo hidrogenoide, para el que,

$$R_{1s}(r) = \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} 2e^{-Zr/a}, \quad R_{2s}(r) = \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} (2 - Zr/a)e^{-Zr/2a}, \quad Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}.$$

- a) (**8 puntos**) Calcula, en hartree y cm^{-1} , la energía implicada en la transición 1s-2p del átomo de hidrógeno, haciendo uso de la aproximación de masa nuclear infinita. Describe en qué consiste esta aproximación y cuáles son sus consecuencias. Calcula, en cm^{-1} , la frecuencia de la misma transición para los isótopos ^1H , ^2H y ^3H .

Las masas isotópicas son: 1,007 825 0 (^1H), 2,014 101 8 (^2H), y 3,016 049 3 g/mol (^3H).

- b) (**6 puntos**) Describe la estructura de un espinorbital, desarrollado en sus componentes independientes, e indica las variables y números cuánticos que afectan a cada componente.

c) (8 puntos) Un átomo de hidrógeno se encuentra en el estado $\phi_1 = \psi_{1s_0\alpha} + \psi_{2s_0\alpha}$. De cuáles de los siguientes operadores es función propia e indica su valor propio: $\hat{H}$, $\hat{l}^s$, $\hat{l}_z$, $\hat{s}^2$, y $\hat{s}_z$. Repite lo mismo para los estados $\phi_2 = \psi_{2s_0\alpha} + \psi_{2p_0\beta}$ y $\phi_3 = \psi_{2p_0\alpha} + \psi_{2p_1\beta}$.

d) (6 puntos) Dibuja esquemáticamente la densidad electrónica y la distribución radial del estado 2s hidrogenoide, y explica el significado y utilidad de cada una.

e) (8 puntos) Calcula la media y moda (es decir, el radio medio y el radio más probable) para la función radial $R_{2s}(r)$ del átomo de hidrógeno.

f) (8 puntos) ¿Qué tendríamos que hacer para determinar la mediana de la misma función?

g) (6 puntos) Dado un átomo de H en el estado 2s, ¿cuál es la probabilidad de hallar al electrón en la región $\theta \in [0, \pi/4]$, con independencia del valor de r y ϕ ?

2. a) (8 puntos) Escribe, en unidades atómicas, el Hamiltoniano no relativista del átomo de He.

b) (8 puntos) ¿Por qué $\Phi(1, 2) = 1s(1)1s(2)$ no es una función de onda satisfactoria para la configuración $1s^2$ del átomo de He?

c) (8 puntos) ¿Cómo puedes convertir la $\Phi(1,2)$ anterior en una función de onda apropiada?

d) (8 puntos) Calcula la energía de la configuración $1s^2$ helioide en términos de las integrales h_i , J_{ij} , y K_{ij} .

e) (8 puntos) Escribe detalladamente, indica el nombre, y explica el significado de las integrales J_{ij} , y K_{ij} .

f) (10 puntos) Escribe las funciones de onda posibles para la configuración $1s^1 2s^1$ del átomo de He y calcula sus energías en términos de las integrales h_i , J_{ij} , y K_{ij} .

Química Física II. Curso 2008-09. 07-may-2008. Grupo A.

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. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono o e-mail		Grupo
Pregunta 1 (2.5 puntos)		
Pregunta 2 (2.5 puntos)		
Pregunta 3 (2.0 puntos)		
Pregunta 4 (3.0 puntos)		

1. **(2.5 puntos)** Sea $\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p}$ el operador de momento angular ordinario. ¿Cuáles son los conmutadores más importantes asociados con este operador? ¿Cuáles son los operadores compatibles de momento angular? ¿Cuáles son las funciones propias de momento angular y cómo son sus ecuaciones de valores y vectores propios?
2. **(2.5 puntos)** Sea una partícula sometida a un potencial de campo central. Escribe la forma que toma su función de onda y la ecuación radial del problema. En el caso del átomo hidrogenoide, escribe el potencial de campo central.

3. (**2 puntos**) Escribe una función de estado propia del hamiltoniano del átomo hidrogenoide, $|nlm_l\rangle = \psi_{nlm}(\vec{r})$, que cumpla simultáneamente los tres requisitos siguientes: (a) la energía es $-Z^2/32$ hartree, donde Z es el número atómico; (b) es función propia de $\hat{l}^2$ con valor propio $12\hbar^2$; y (c) es función propia de $\hat{l}_z$ con valor propio 0. Indica la designación de este orbital en la notación química habitual (p. ej. $1s_0$). ¿Cuántas superficies nodales esféricas tiene ese orbital? ¿Y cuántas no esféricas? Dibuja, esquemáticamente, el aspecto de sus componentes radial y angular.

4. (**3 puntos**) Diagonaliza la matriz $\underline{\underline{H}}$ siguiente en un espacio de métrica unidad ($\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{1}}$).

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 5 & \sqrt{8} \\ \sqrt{8} & 7 \end{pmatrix}.$$

Química Física II. Curso 2007-08. 10-jun-2008. Grupo A.

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. **Justifica siempre tus respuestas y responde con brevedad ateniéndote a la pregunta. Cuida que tu letra sea legible.**

Nombre y apellidos. DNI. Teléfono o e-mail		Grupo
Pregunta 1 (55 puntos)		
Pregunta 2 (45 puntos)		

Carga elemental:	$e = 1,602\,176\,53 \cdot 10^{-19} \text{ C},$
Masa del electrón:	$m_e = 9,109\,381\,88 \cdot 10^{-31} \text{ kg},$
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2,999\,792\,458 \cdot 10^8 \text{ m/s},$
Constante de Planck:	$h = 6,626\,068\,76 \cdot 10^{-34} \text{ Js},$
Número de Avogadro:	$N_A = 6,022\,141\,99 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1},$
Energía de hartree:	$E_h = \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = \frac{e^2}{a_0 4\pi\epsilon_0} = 4,359\,744\,17 \cdot 10^{-18} \text{ J},$
Radio de Bohr:	$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} = 0,529\,177\,210\,8 \cdot 10^{-10} \text{ m},$
	$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-bx^2} dx = \frac{n!}{2b^{n+1}}, \quad \int_0^\infty x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{n}{b^{2n+1}}}, \quad \text{si } b > 0.$

1. Considera la configuración $2p^3$ del átomo de B.

a) **(15 puntos)** Construye todos los determinantes de Slater posibles.

b) **(15 puntos)** Determina los términos de Russell-Saunders (RS) posibles para esta configuración. Usa las reglas de Hund para pronosticar el orden posible de energías.

c) (**10 puntos**) Localiza, si es posible, algún estado de cada término que coincida con un determinante de Slater.

d) (**15 puntos**) Determina los niveles de estructura fina que resultan del desdoblamiento, por la interacción de espín-órbita, de los términos RS anteriores.

2. a) (**15 puntos**) Describe la distribución de Maxwell-Boltzmann para las velocidades moleculares de un gas formado por partículas idénticas de masa m que se mueven en un recipiente a la temperatura T . No olvides normalizar la distribución: $dN(v_x, v_y, v_z)/N$.

b) **(15 puntos)** Transforma la distribución anterior si no importa la dirección en la que se mueven las partículas sino sólo el módulo de la velocidad. Es decir, encuentra la expresión de $dN(v)/N$.

c) **(15 puntos)** Encuentra la expresión para la velocidad media de las partículas del gas, $\langle v \rangle$, y calcula su valor, en m/s, para un gas de O₂ a 298 y 500 K.

Química Física II. Recopilación exámenes bimensuales. Curso 09-10.

1. Encuentra la expresión de $t_{1/2}$ para la reacción $A \rightarrow B$ con ecuación cinética $r=k[A]^n$, $n \neq 1$.
2. La ecuación cinética de una reacción química es de la forma $r=k[A]^\alpha[B]^\beta$. Explica de qué manera puedes obtener k , α y β a partir de los datos obtenidos en estos dos experimentos: (1) se mide la evolución de $[A]$ con t partiendo de $[A]_0 = 10^3[B]_0$ y (2) se mide la evolución de $[A]$ con t partiendo de $[A]_0 = 5 \times 10^3[B]_0$.
3. En el método de Euler modificado $[A]_{n+1} = [A]_n + g([A]_{n+\frac{1}{2}}) \Delta t$. Explica los símbolos que aparecen, di cómo se obtiene $[A]_{n+\frac{1}{2}}$ y escribe la fórmula equivalente para el método de Euler mejorado.
4. Dibuja las curvas $[A](t)$ y $[B](t)$ correspondientes a las reacciones elementales reversibles de primer orden



cuando $k_1=4k_{-1}$ y $[A]_0=1$ y $[B]_0=0$. ¿Cuánto vale $[A]$ y $[B]$ cuando la reacción llega al equilibrio?

5. Escribe la expresión de $\frac{d[A]}{dt}$ para el siguiente mecanismo de dos etapas: (a) $2A + B \xrightarrow{k_1} C$ y (b) $C \xrightarrow{k_2} 2A + D$.
6. Una reacción con $k=1 \text{ s}^{-1}$ a 273 K triplica su velocidad a 298 K. Calcula los parámetros de la ecuación de Arrhenius E_a y A .
7. Considera para la reacción global $A \rightarrow C$ el siguiente mecanismo:



- (i) Utiliza la aproximación del estado estacionario para comprobar que la ecuación cinética es de la forma $r=k[A]$. Expresa k en función de las constantes cinéticas de las etapas del mecanismo.
 - (ii) Considera que la etapa (b) es la lenta. Utiliza la aproximación de la etapa limitante para obtener la ecuación cinética.
 - (iii) ¿En cuál de los dos casos anteriores la constante cinética seguiría la ecuación de Arrhenius?. Escribe en ese caso A y E_a en términos de los parámetros correspondientes de las reacciones elementales del mecanismo.
8. Indica las etapas del mecanismo de la reacción $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$. Identifica la(s) etapa(s) de inicio, propagación, inhibición y terminación.
 9. El mecanismo de Lindemann para reacciones $A \rightarrow B$ pronostica a bajas presiones $r = k[M][A]$. ¿Qué es M ? ¿Por qué esta ecuación cinética puede ser de pseudo primer orden?
 10. Considera una reacción de isomerización, una de formación de una diatómica a partir de los átomos neutros y una de formación de un alcano a partir de dos radicales. Identifica cuál es de orden 1, cuál es de orden 2 y cuál es de orden 3. Una de las tres reacciones tiene E_a del orden de 100 kJ/mol y las otras dos tienen E_a prácticamente nula. Identifícalas.
 11. Indica las fases de un mecanismo en cadena lineal utilizando la polimerización de adición de radicales como ejemplo. ¿Cuál es el valor relativo de las constantes cinéticas de las distintas fases?
 12. Indica la diferencia fundamental entre la explosión térmica y la explosión isotérmica. Indica en qué región del diagrama presión-velocidad de reacción de las reacciones con mecanismo en cadena ramificada se producen.
 13. Dibuja de forma cualitativa el diagrama velocidad de reacción (r) frente a presión total (P) para la reacción en cadena ramificada $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Señala las presiones en las que la reacción se produce de forma explosiva y cómo estos valores se alteran al aumentar el diámetro de la vasija de reacción y/o la cantidad de inerte. Caracteriza las distintas regiones del diagrama.

14. La ecuación que describe la cinética de relajación a un nueva situación de equilibrio después de un aumento súbito de temperatura sobre el equilibrio inicial en el sistema



es $x=x_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$. Explica lo que significa cada símbolo y obtén una expresión para τ .

15. Sea un sistema de una partícula que se mueve en la dirección x sometida a una fuerza elástica y armónica. Escribe la relación entre la fuerza y el potencial. Escribe la lagrangiana $L=T-V$. Comprueba que la segunda ley de Newton equivale a la ecuación de Lagrange para la coordenada x .
16. Según el libro de Alicia, en Mecánica Cuántica una de las tres afirmaciones siguientes es verdadera: (a) Lo que no está prohibido no es obligatorio, (b) Lo que no está prohibido es obligatorio, (c) Lo que está prohibido no es obligatorio. ¿Cuál?
17. Da una definición de operador lineal y otra de operador hermítico y pon un ejemplo de cada caso. Pon un ejemplo de un operador que no sea lineal y otro de un operador que no sea hermítico. Explica si un operador con valores propios reales puede ser no hermítico y si un operador con valores propios complejos puede ser hermítico.
18. $\psi(x)=N[3\psi_1 + 2\psi_2 + \frac{i}{\sqrt{2}}\psi_3]$; $[\psi_1, \psi_2, \psi_3]$ son ortonormales. Calcula N para que $\psi(x)$ este normalizada.
19. Sabiendo que $[\hat{x}, \hat{p}_x]=i\hbar$, obtén $[\hat{x}^2, \hat{p}_x^2]$ utilizando propiedades de los conmutadores.
20. Si $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ son hermíticos y conmutan, demuestra que el producto de estos dos operadores es hermítico y tiene valores propios reales.
21. Calcula para qué valores de a la función $f(x)=A \exp(-ax^2)$ es propia del operador $\frac{d^2}{dx^2}-4x^2$.
22. Demuestra que dos funciones propias no degeneradas de un operador hermítico son ortogonales.
23. La ecuación de valores propios del operador $\hat{A}$ es: $\hat{A}|f_i\rangle = i|f_i\rangle$, $i=1,2,3,\dots$, $|f_i\rangle$ normalizadas. Considera la función de estado normalizada $|g\rangle = \frac{1}{\sqrt{14}}[|f_1\rangle + 2|f_2\rangle + 3|f_3\rangle]$. Escribe los valores que pueden obtenerse al medir A en $|g\rangle$ y las probabilidades de obtener cada uno de ellos.
24. Los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan y tienen valores propios no degenerados. f no es una función propia de $\hat{A}$, ¿puede ser propia de $\hat{B}$? f si es una función propia de $\hat{A}$, ¿puede no ser propia de $\hat{B}$? ¿Puede ser $\Delta A \Delta B > 0$? ¿Puede ser $\Delta A \Delta B = 0$? Explícalo.
25. Escribe una función $f(x_1(1), x_2(2))$ de dos partículas que sea simétrica respecto al intercambio de las dos partículas. Escribe otra que sea antisimétrica. ¿Pueden dos fermiones estar en el mismo punto del espacio? ¿Y dos bosones? Explícalo.
26. Si intercambiamos las coordenadas de posición de dos electrones, ¿cambia la función de onda del sistema? Explica si la respuesta que das es compatible con el hecho de que en Mecánica Cuántica los electrones sean partículas indistinguibles.
27. Considera la solución de la partícula en la caja monodimensional: $\Psi_n=N \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$. ¿Qué es N , n y a ? Obtén una expresión para N .
28. Considera la partícula en una caja monodimensional de tamaño a . Dibuja y compara la densidad de probabilidad clásica con las densidades de probabilidad cuántica para los estados $n=3$ y $n=6$. Comenta el resultado de la comparación cuando $n \rightarrow \infty$.
29. Escribe la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la partícula en una caja bidimensional de lados $a=d$ y $b=2d$. Escribe la expresión de las funciones propias, $\Psi(x, y)$, y de los valores propios, E , de la partícula en esta caja utilizando la solución de la partícula en la caja monodimensional $\Psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi}{a}x$, $E=\frac{\hbar^2 n_x^2}{8ma^2}$. Escribe después las expresiones de la energía de los cuatro niveles más bajos. Indica dos estados que estén degenerados y la energía correspondiente.

30. Escribe (no deduzcas nada) el hamiltoniano, la expresión de la energía y la de las funciones propias de una partícula en una caja 3-D de dimensiones a , b y c utilizando la solución de la partícula en la caja monodimensional $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x$, $E = \frac{\hbar^2 n_x^2}{8ma^2}$.
31. Escribe los estados $|n_x n_y n_z\rangle$ y los valores de la energía de los niveles (con sus degeneraciones) de una partícula en una caja tridimensional cúbica de arista a con energía menor de $\frac{2\hbar^2}{ma^2}$.
32. Para la partícula en la caja unidimensional de dimensión a , considera el operador $\hat{O} = x - a/2$. Obtén $\langle 1|\hat{O}|1\rangle$ y $\langle 1|\hat{O}|3\rangle$, siendo $|1\rangle$ y $|3\rangle$ las funciones propias del sistema con $n=1$ y $n=3$, respectivamente. Puedes (y deberías) utilizar en ambos casos argumentos de simetría para responder.
33. Un oscilador armónico monodimensional está en un estado cuya energía es $E = \frac{5}{2}\hbar\nu$. ¿Cuál es el valor del número cuántico v ? ¿Cuál es el valor propio del operador paridad en ese estado?
34. Considera los operadores $\hat{T}$ y $\hat{V}$ en el oscilador armónico monodimensional. Escribe sus expresiones y calcula el conmutador $[\hat{T}, \hat{V}]$. ¿Conmutará $\hat{H}$ con $\hat{T}$? ¿Y con $\hat{V}$?
35. La regla de recurrencia para los coeficientes de los polinomios de Hermite es:

$$a_{i+2} = \frac{2i - \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right)}{(i+2)(i+1)} a_i, \quad (4)$$

Si $a_v = 2^v$ es el coeficiente no nulo del mayor exponente, obtén el polinomio de Hermite de grado 4.

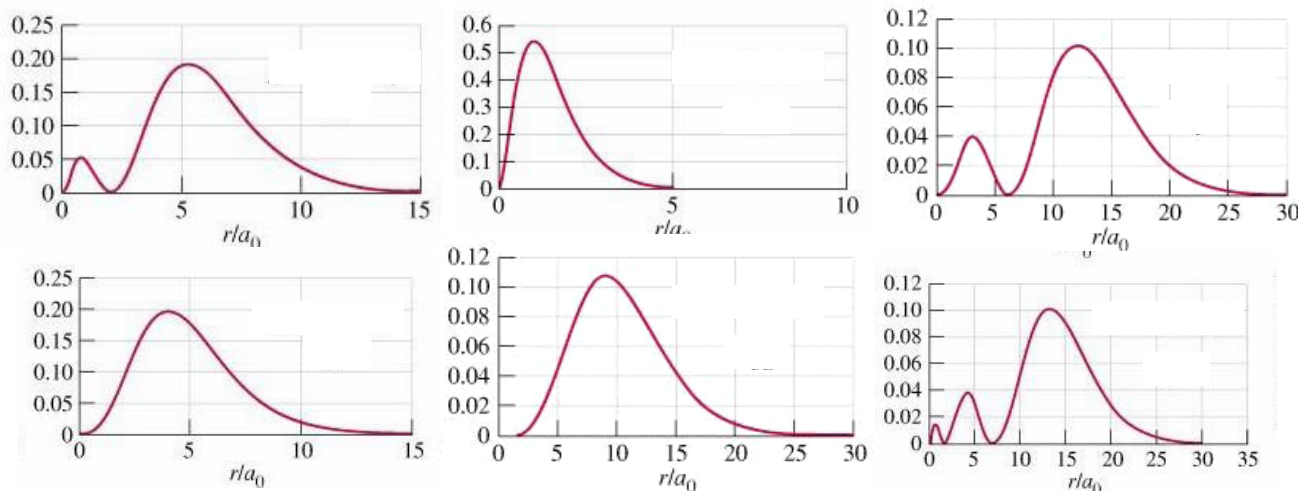
36. Escribe el hamiltoniano y la expresión general de la energía de un oscilador armónico bidimensional isótropo ($k_x = k_y$). Escribe todos los estados propios de este oscilador, $|v_x v_y\rangle$, con energía menor que $E = 5\hbar\nu$.
37. Comprueba que $T(\phi) = A(\cos(2\phi) + i\sin(2\phi))$ es una función propia de $\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$. ¿Cuál es el valor propio? ¿Cuánto vale A para que T este normalizada?
38. Encuentra los valores propios de $\hat{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$
39. Considera los operadores del momento angular de una partícula $\hat{l}^2$, $\hat{l}_x$, $\hat{l}_y$, $\hat{l}_z$. ¿Qué parejas de estos operadores conmutan entre sí? Escribe las ecuaciones de valores propios de los operadores compatibles detallando las funciones y valores propios.
40. Escribe $\hat{l}_x$ en coordenadas cartesianas y calcula su acción sobre la coordenada y .
41. Al medir l^2 en un sistema de una partícula que está en un estado $|\psi\rangle$, obtenemos $6\hbar^2$ con una probabilidad $\frac{1}{2}$, $2\hbar^2$ con una probabilidad $\frac{1}{4}$ y 0 con una probabilidad $\frac{1}{4}$. Al medir l_z en ese estado obtenemos siempre 0. ¿De qué estado se trata?
42. La ecuación de Schrodinger para una partícula de masa m en un potencial de simetría esférica $V(r)$ es:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad (5)$$

Escribe la forma general factorizada de $\Psi(r, \theta, \phi)$ y utilízala para deducir la expresión de la ecuación de Schrodinger radial en la que solo interviene la variable r .

43. ¿Qué coordenadas hay que utilizar para transformar el problema de dos partículas con vectores de posición $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$ en dos problemas de una sola partícula? Escribe las ecuaciones que relacionan los dos conjuntos de coordenadas.
44. Sin tener en cuenta el spin electrónico, ¿cuáles son los números cuánticos que caracterizan los estados electrónicos del átomo hidrogenoide y qué valores pueden tomar? Calcula la degeneración de cada nivel energético.

45. La parte radial normalizada del estado fundamental del H es $R_{10}=2\left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{Z}{a}r\right)$. Escribe la función de distribución radial de densidad de probabilidad para este estado y obtén el valor de r para el que esta función alcanza el máximo. ¿Cómo cambia con el número atómico?
46. Identifica en las gráficas siguientes las funciones de distribución radial de la densidad de probabilidad de los orbitales 1s, 2s, 3s, 2p, 3p y 3d.



47. Escribe las expresiones de las integrales en coordenadas esféricas que hay que evaluar para calcular el valor esperado de la coordenada x en el estado fundamental del átomo de hidrógeno. ¿Cuánto vale $\langle x \rangle$?
48. Considera las funciones radiales R_{nl} y las funciones radiales de densidad de probabilidad D_{nl} de los orbitales 4s y 2p del átomo de H. Considera también dos valores de la coordenada r , $r_1 \rightarrow 0$ y $r_2 \rightarrow +\infty$. Di si son verdaderas o falsas las siguientes expresiones: (a) $R_{4s}(r_1) < R_{2p}(r_1)$; (b) $R_{4s}(r_2) < R_{2p}(r_2)$; (c) $R_{4s}(r_1) < R_{4s}(r_2)$ y (d) $D_{4s}(r_1) < D_{2p}(r_1)$. En el caso de que la expresión sea falsa, escribe la expresión correcta.
49. Escribe una función de estado propia del hamiltoniano del átomo hidrogenoide, ψ_{nlm} , que cumpla simultáneamente estos tres requisitos: (i) la energía en ese estado es E_4 , (ii) al medir $\hat{l}^2$ obtenemos siempre $6\hbar^2$, y (iii) al medir $\hat{l}_z$ obtenemos siempre $\hbar$. ¿Cuántas superficies nodales esféricas tiene ese orbital? ¿Y no esféricas?
50. Escribe una función de estado para el átomo hidrogenoide, $\Psi = \sum_i c_i \psi_{n_i l_i m_i}$, que cumpla estos cuatro requisitos: (i) al medir la energía obtenemos solamente E_1 y E_3 con la misma probabilidad, (ii) al medir $\hat{l}^2$ obtenemos únicamente 0 y $2\hbar^2$ con un 75% y un 25% de probabilidades, respectivamente, (iii) al medir $\hat{l}_z$ obtenemos siempre 0, y (iv) la integral de solapamiento $\langle \Psi | \psi_{310} \rangle = -\frac{1}{2}$.
51. Escribe una justificación sencilla para confirmar cada una de estas afirmaciones: (i) la parte radial de un orbital que no sea de tipo s tiene un valor nulo en el origen, (ii) la energía del estado fundamental del oscilador armónico no puede ser nula, (iii) hay algún estado particular en el que se puede determinar simultáneamente l_x , l_y y l_z sin que esto suponga una violación del principio de indeterminación, (iv) la función de distribución radial de densidad de probabilidad es nula en el origen para todos los orbitales hidrogenoides, (v) la función $[1s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2)]$ no es una función válida para un sistema de dos electrones.
52. Escribe el hamiltoniano no relativista del átomo de He en unidades atómicas. Considera la repulsión interelectrónica como una perturbación. ¿Cuál es la energía de orden 0 del estado fundamental? Si la corrección de primer orden es 1.25 hartree, ¿cuánto vale la energía del estado fundamental considerando esta corrección (E_1)?, ¿es mayor o menor E_1 que el valor exacto? $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$ para el átomo hidrogenoide de carga nuclear Z .

53. Utilizando los orbitales hidrogenoides ϕ_{1s} y ϕ_{2s} y las funciones de spin α y β , escribe dos funciones que cumplan con el principio de Pauli para la configuración excitada $1s^1 2s^1$ del átomo de He. Una de ellas debe tener la parte espacial simétrica y la otra la parte espacial antisimétrica.
54. $\hat{s}$ es el momento angular de spin del electrón y α y β son sus funciones propias. ¿Cuál es el valor propio de $\hat{s}^2$ para la función α ? ¿Por qué se rompe la degeneración de los niveles energéticos correspondientes a los orbitales con $l \neq 0$ cuando consideramos el spin electrónico?
55. Construye una función de onda normalizada de dos electrones que cumpla el principio de Pauli y sea el producto de una función espacial simétrica y una de función de spin antisimétrica al intercambio de las dos partículas.

56. Enuncia el teorema variacional.

57. Diagonaliza la matriz $H = (1, -\sqrt{2}; -\sqrt{2}, 2)$. Obtén los valores y vectores propios.

58. Para el sistema de la partícula en una caja unidimensional entre 0 y a se pretende evaluar la calidad de las siguientes bases al utilizarlas en la versión lineal del método de variaciones: (i) base A = $\{\phi_1\}$, (ii) base B = $\{\phi_1, \phi_2\}$, (iii) base C = $\{\phi_1, \phi_3\}$, (iv) base D = $\{\phi_2, \phi_3\}$ y (v) base E = $\{\phi_1, \phi_2, \phi_3\}$; siendo $\phi_1 = x(a-x)$, $\phi_2 = x^2(a-x)^2$ y $\phi_3 = x(a-x)(\frac{a}{2} - x)$. Ordena las bases según proporcionen una mejor aproximación a la energía del estado fundamental.

59. La corrección de segundo orden a la energía en el método de perturbaciones viene dada por la siguiente expresión:

$$E_n^{(2)} = \sum_{j \neq n} \frac{H_{jn}^2}{E_n^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (6)$$

Considera que n es 1, el estado fundamental. ¿Que signo tiene esta corrección? ¿Por qué podemos evaluar esta corrección a pesar de que el sumatorio puede tener infinitos términos?

60. Escribe el hamiltoniano electrónico del átomo de He indicando el significado de cada término.

61. Escribe un determinante de Slater utilizando spinorbitales hidrogenoides para el estado fundamental del átomo de berilio ($Z=4$).

62. La energía total en el método SCF-HF se puede evaluar así:

$$E = 2 \sum_i^N \langle h_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (7)$$

Escribe la expresión desarrollada de la energía del átomo de He en términos de las integrales $\langle h_i \rangle$, J_{ij} y K_{ij} .

63. Considera la configuración electrónica $1s^1 2p^1 3d^1$. Obtén los términos de la misma y sus degeneraciones. Comprueba que la suma del número de estados de cada término coincide con el número total de estados de esta configuración.

64. Escribe los términos y niveles (con sus correspondientes degeneraciones) de la configuración fundamental del átomo de B ($Z=5$).

65. Apoyándote en la regla de Hund, obtén el término de menor energía de la configuración nd^2 . Escribe el determinante de Slater desarrollado asociado a uno de sus estados.

66. Escribe la expresión de la energía Hartree-Fock del átomo de Be ($Z=4$) en su estado fundamental. Utiliza los símbolos h_i para las integrales monoelectrónicas y los símbolos J_{ij} y K_{ij} para las integrales bielectrónicas.

67. Obtén los niveles de los términos 3P , 1D y 1S de la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$. ¿Cuál es la degeneración de cada nivel? ¿Cuál es el nivel de menor energía?

68. $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$. Comprueba que $[\hat{j}^2, \hat{l}^2] = 0$.

69. Considera la configuración electrónica en la que la única capa abierta es $3d^2$. Escribe los valores de m_l y de m_s para los dos electrones de uno de los estados del término con mayor L . ¿Cuál tiene que ser el valor de S en ese término?. Escribe el determinante de Slater abreviado para ese estado.

70. Al tratar perturbativamente la interacción spin-órbita, la corrección de primer orden a la energía viene dada por:

$$E_{SO}^{(1)} = \frac{\hbar^2 h_{SO}}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \quad (8)$$

Obtén la diferencia energética debida a esta corrección entre los niveles de la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^1$ del átomo de B.

71. Escribe todos los valores posibles de J originados del acoplamiento de los momentos angulares $j_1 = \frac{1}{2}$, $j_2 = 1$ y $j_3 = \frac{3}{2}$. Comprueba que el número de estados es el mismo en la base acoplada y en la no acoplada.

72. Considera la configuración electrónica $[\bar{3}d^2]$, donde el símbolo $[\bar{}]$ hace referencia a los electrones de capa cerrada. Escribe el término del estado fundamental. Escribe el término de mayor L . Escribe con un único determinante de Slater $|nlmm_s(1) \ nlmm_s(2)|$ un estado de cada uno de los términos anteriores. Escribe los cinco determinantes de Slater que intervienen en la combinación lineal del estado del término 1S de esta configuración.

73. En la aplicación del método Hartree-Fock a un átomo de capa cerrada de $2N$ electrones debemos resolver las siguientes ecuaciones monoeléctricas:

$$\hat{F}_i |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad ; \quad i = 1, \dots, N, \quad \hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j). \quad (9)$$

(a) ¿Qué significado tiene ϵ_i ? ¿Qué es $|\phi_i\rangle$ y $\hat{h}_i$? (b) Escribe las expresiones que resultan al actuar, respectivamente, $\hat{J}_j$ y $\hat{K}_j$ sobre $|\phi_i\rangle$. Explica brevemente a partir de tus contestaciones por qué este método se denomina autoconsistente.

74. Escribe los términos ^{2S+1}L y los niveles $^{2S+1}L_J$ de la configuración $2s^1 2p^1$. Comprueba que el número de estados es el mismo en los tres casos. ¿Cuál es el nivel fundamental?

75. Escribe la expresión de la distribución de Boltzmann explicando el significado de los símbolos que aparecen en la misma.

76. Considera un sistema de N partículas distinguibles e independientes, cada una de las cuales tiene sólo dos niveles energéticos accesibles: el nivel fundamental no degenerado de energía 0 y un nivel excitado de energía $\frac{\epsilon}{k_B} = 300$ K doblemente degenerado (k_B es la constante de Boltzmann). (a) Obtén la función de partición molecular, q , a 300 K. (b) Obtén la fracción de partículas en cada nivel energético, f_0 y f_ϵ , a 300 K. (c) Obtén la energía promedio del sistema $\frac{E}{N}$ a 300 K. (d) ¿A qué temperatura la población del nivel fundamental es la misma que la del nivel excitado?

77. Considera un sistema de 3 partículas (a, b, c) con dos niveles de energía ϵ_1 y ϵ_2 y degeneraciones $g_1 = 1$ y $g_2 = 2$. Hay por tanto tres estados disponibles sin restricciones en cuanto al número de partículas en cada uno de ellos. Escribe todos los microestados asociados al macroestado en el que en el primer nivel hay 1 partícula y en el segundo nivel hay 2 partículas ($N_1 = 1, N_2 = 2$).

78. Deduce la expresión que se obtiene al evaluar $\ln N!$ bajo la aproximación de Stirling.

79. La expresión de la energía de los niveles no degenerados de un sistema es $\epsilon_k = 2k\epsilon$ ($k = 0, 1, 2, \dots$). Sabiendo que la suma de los términos de una progresión geométrica de razón r es $S = \frac{a_0}{1-r}$, siendo a_0 el primer término, deduce una expresión analítica para la función de partición y otra expresión para la temperatura para la que el número de partículas en el estado fundamental es el doble del del primer estado excitado.

80. La expresión estadística de la energía interna es:

$$E = NKT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (10)$$

Di el significado de cada símbolo y deduce esta expresión.

81. Las siguientes listas contienen de forma desordenada las temperaturas de rotación, Θ_{rot} , (0.3500, 85.35, 2.862) y las funciones de partición a 300 K, $q_{\text{rot}}(300)$, y a 1000 K, $q_{\text{rot}}(1000)$, (52, 5.86, 1429, 1.76, 429, 175) de las moléculas H_2 , N_2 y Cl_2 . Haz una tabla con estos números en la que las etiquetas de las columnas sean las moléculas y las etiquetas de las filas sean Θ_{rot} , $q_{\text{rot}}(300)$ y $q_{\text{rot}}(1000)$.
82. Sea un sistema aislado de 3 partículas distinguibles (a, b, c) cuyos niveles de energía no degenerados tienen valores $\epsilon_i = i\epsilon$ ($i=0,1,2,3,\dots$). Supongamos que $m1$ y $m2$ son dos microestados asociados, respectivamente, a los macroestados $M1$ y $M2$. En $m1$, la partícula a está en el nivel ϵ_0 , la partícula b en el nivel ϵ_1 y la partícula c en el nivel ϵ_2 . En $m2$, las partículas a y b están en el nivel ϵ_0 y la partícula c está en el nivel ϵ_3 .
 - a. Escribe todos los microestados restantes para los macroestados $M1$ y $M2$.
 - b. Escribe los macroestados $M1$ y $M2$ y comprueba que la energía total es la misma en ambos.
 - c. ¿Cuál de los dos macroestados tiene mayor entropía? Justifícalo.
83. Escribe la expresión de la distribución de Boltzmann explicando todos los símbolos que aparecen en la misma. Demuestra que en el límite $T \rightarrow +\infty$ el cociente entre las poblaciones de dos niveles cualesquiera es igual al cociente de sus degeneraciones.
84. La lista L contiene de forma desordenada los valores de las funciones de partición traslacional, rotacional y vibracional de una molécula diatómica a 300 K y a 1000 K. Asigna correctamente los valores a las funciones de partición para cada temperatura. $L = \{1.5 \times 10^{27}, 1.3119, 50.06, 15.02, 2.5 \times 10^{26}, 2.8552\}$. Sabiendo que la aproximación $q_{\text{rot}} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}$ es válida para $T=1000$ K, comprueba que también es correcta para $T=300$ K. Escribe la expresión de q_{vib} y calcula Θ_{vib} .