

QFL 1242 – Físico-Química II
3ª Lista de Exercícios – 23.08.18

21. Como a massa de uma partícula e a largura de uma caixa unidimensional afeta o espaçamento entre os níveis energéticos desse sistema? No caso de um elétron, qual seria esse ΔE (Joule e cm^{-1}) para uma caixa de 1 Å? e 10 m?
22. Conhecida a frequência harmônica ($\omega_e = 2.886 \text{ cm}^{-1}$) do $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, determine a frequência correspondente para a espécie $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$. Qual dessas moléculas tem a maior distância internuclear de equilíbrio? E a maior constante de força?
23. Se $N \exp\{-ax^2\}$ é a função de onda do estado fundamental de um sistema modelado pelo oscilador harmônico, determine o valor médio da observável momento linear. Justifique sua resposta matemática usando palavras somente.
24. Supondo que H_{vib} , como definido abaixo, representa o Hamiltoniano para uma molécula triatômica não-linear, e que o problema equivalente unidimensional é conhecido, obtenha as possíveis energias vibracionais desse sistema. Como pode ser escrita sua função de onda?

$$H_{\text{vib}}(q_1, q_2, q_3) = -\hbar^2/2\mu (\partial^2/\partial q_1^2 + \partial^2/\partial q_2^2 + \partial^2/\partial q_3^2) + 1/2 k_1 q_1^2 + 1/2 k_2 q_2^2 + 1/2 k_3 q_3^2$$

25. Supondo que a constante de velocidade para uma reação que envolve a quebra de uma ligação R – H é proporcional à expressão $\exp\{-E_a/k_B T\}$, onde E_a é a energia de ativação, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura; supondo ainda que a curva de energia potencial do reagente na região do mínimo pode ser aproximada pela curva de energia potencial de um oscilador harmônico, pergunta-se: para uma nova amostra em que o H foi substituído por deutério (D), será a quebra da ligação R – D mais lenta, igual, ou maior que a correspondente R – H?
26. A probabilidade de uma transição vibracional é governada pela integral abaixo, conhecida como momento de transição:

$$\xi_{v', v''} = \int \Psi_{v'}(\xi) \xi \Psi_{v''}(\xi) d\xi$$

em que, $\Psi_v(\xi)$ é a função de estado do v -ésimo estado vibracional do oscilador harmônico. Calcule os casos em que essa integral é diferente de zero. Esses valores definem o que é conhecido em espectroscopia como regra de seleção. Que condições devem ser satisfeitas para que uma molécula tenha um espectro vibracional?

27. Esboce, de forma comparativa, as curvas de energia potencial (energia versus distância internuclear) para as moléculas H^{19}F ($\omega_e = 4138 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 566 \text{ kJ/mol}$) e H^{39}Br ($\omega_e = 2649 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 363 \text{ kJ/mol}$). Destaque nelas os níveis (espaçamentos vibracionais).
28. Qual é a diferença entre frequência harmônica e frequência fundamental? Qual é a relação quantitativa entre elas?
30. Que interações físicas determinam o valor da constante de força de uma molécula?