OLIMPIADA DE CHIMIE 2021
Proba de baraj
17 aprilie
Chimie fizică - Structură

Subiectul I **(2 puncte)**

Mișcarea de vibrație a unei molecule diatomice poate fi asimilată, într-o prima aproximație, unui oscilator armonic liniar. În mecanica cuantică, tratarea oscilatorului armonic liniar implică rezolvarea ecuației Schrödinger și permite aflarea energiilor nivelurilor posibile de vibrație și funcțiile de unda corespunzătoare, conform ecuațiilor:

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

unde E_n este energia nivelului n
h constanta lui Planck
υ_0 frecvența proprie de vibrație
n numărul cuantic de vibrație

$$\Psi_n(R) = P(R) \cdot G$$

unde Ψ_n funcția de unda a nivelului de vibrație n
R coordonata de vibrație (distanta internucleară)
P(R) funcție polinomială specială (polinoame Hermite)
G(R) funcție gaussiană

Expresiile detaliate pentru primele funcții de undă $\Psi_n(R)$ sunt următoarele:

$$\Psi_0(R) = (\frac{\alpha}{\pi})^{1/4} e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

$$\Psi_1(R) = (\frac{4\alpha^3}{\pi})^{1/4} R e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

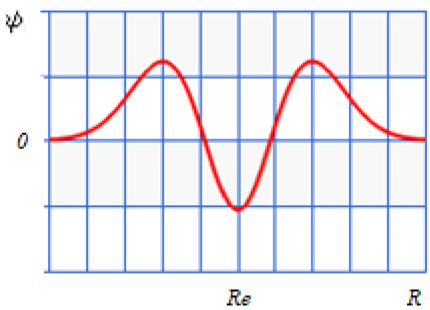
$$\Psi_2(R) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha R^2 - 1) e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

$$\Psi_3(R) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha R^3 - 3R) e^{-(1/2)\alpha R^2}$$

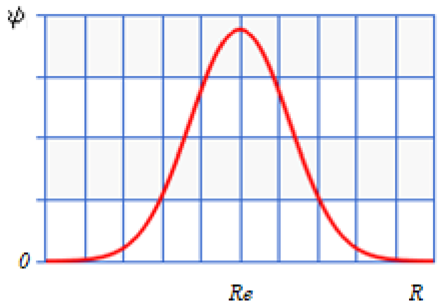
unde $\alpha = \sqrt{k\mu/(\frac{h}{2\pi})^2}$, iar k si μ reprezintă constanta de forta și respectiv masa redusă pentru molecula diatomică.

1. **Precizați valoarea numărului cuantic de vibrație pentru funcțiile de undă de vibrație simulate în figurile de mai jos. Justificați.**

(I)



(II)



2. **Reprezentați schematic variația densității de probabilitate pentru $\Psi_1(R)$ în funcție de R.**

<u>Subiectul al II lea (3 puncte)</u>

Numărul de molecule aflate pe nivelele de vibrație respecă o distribuție de tip Bolzmann. Se poate demonstra ca fracția de molecule de pe nivelul n este data de relația:

$$f_n = (1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}})e^{-\frac{nh\nu_0}{kT}}$$

unde k este constanta lui Bolzmann, T temperatura absolută.

Daca D_2 are $\widetilde{\nu_0} = 3118,5$ cm^{-1}, aflați ce fracție de molecule D_2 prezintă, la 3000 K, o energie de vibrație mai mare decât energia de vibrație de nul.

<u>Subiectul al III lea (5 puncte)</u>

Asimilarea unei molecule diatomice cu un oscilator armonic are totuși câteva neajunsuri. Conform acestui model în spectrul de vibrație ar trebui să fie o singura linie cu numărul de unda $\widetilde{\nu_0}$, în timp ce experimental se observă mai multe linii de intensitate diferită. In plus, modelul nu poate explica disocierea moleculei.

Un model mai realist pentru mișcarea de vibrație a moleculei diatomice este cel al oscilatorului anarmonic. În acest caz energia potențială poate fi descrisă de un potențial Morse de forma:

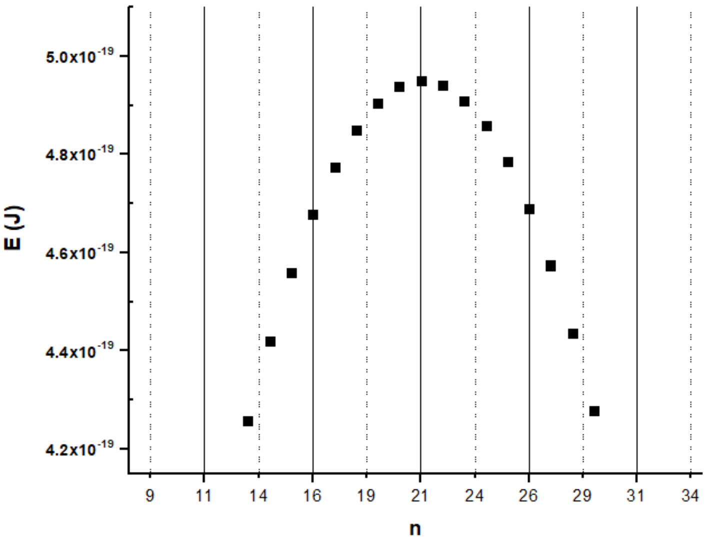
$$V(R) = D_e[1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$$

unde D_e este așa numita energie de disociere de echilibru, a o constanta, R distanta internucleară, R_e distanta internucleară de echilibru.

Expresia energiei de vibrație se modifică astfel:

$$\mathrm{E_n} = \mathrm{h}\nu_0\left(\mathrm{n} + \frac{1}{2}\right) - \frac{(\mathrm{h}\nu_0)^2}{4D_e}\left(\mathrm{n} + \frac{1}{2}\right)^2$$

Determinarea numărului de stări de vibrație permise pentru o moleculă se poate face și printr-o metodă grafică în care se reprezintă E=f(n). Mai jos este prezentată o porțiune dintr-un asemenea grafic pentru molecula $^{1}H^{127}I$, care are ν_0=6,92·10^{13} s^{-1} si D_e=4,95·10^{-19} J.



1. **Indicați numărul de stări de vibrație permise pentru $^{1}H^{127}I$, justificând răspunsul. Precizați care sunt aceste stări.**
2. **Comentați și explicați, pe scurt, semnificația fizică a graficului pentru porțiunea în care energia de vibrație scade cu creșterea numărului cuantic de vibrație.**
3. **Considerând modelul oscilatorului enarmonic, calculați energia de legătura (în kJ/mol) pentru $^{1}H^{127}I$.**

Constante:

viteza luminii $c=2{,}998\cdot10^{8}$ m/s

constanta lui Planck $h= 6{,}626\cdot10^{-34}$ J·s

constanta lui Boltzmann $k=1{,}38\cdot10^{-23}$ J/K

numărul lui Avogadro $N_A=6{,}022\cdot10^{23}$ mol^{-1}

Subiectele au fost propuse de:

Lector dr. Cristina TĂBLEŢ, Universitatea Titu Maiorescu, Universitatea din Bucuresti, Bucuresti.