

QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2009-2010. SERIE L00.

ANTECEDENTES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

Algunas recomendaciones: (1) Trata de hacer los ejercicios propuestos por ti mismo, es el mejor modo de descubrir lo que no entiendes y lo que ignoras de la lección. (2) Sacarás **mucho más provecho** si intentas hacer los problemas **antes** de que discutamos en clase las soluciones, así podrás pedir todas las aclaraciones necesarias. (3) Lee completamente los enunciados antes de empezar a hacer un ejercicio. Asegúrate de entender la información que se ofrece y que se pide. (4) Cuando sea necesario, completa el análisis algebraico antes de comenzar a operar para obtener una respuesta numérica. (5) Haz un análisis, sin trampas, de las unidades. Es un modo excelente de encontrar errores e incongruencias en las ecuaciones. (6) Recuerda que una propiedad física tiene un valor y una unidad, y ambos son esenciales. (7) Ten cuidado de las cifras significativas.

1. Analiza las dimensiones de las magnitudes que aparecen en las siguientes ecuaciones:

- Cuanto de Planck: $\epsilon = h\nu = \hbar\omega$.
- Ecuación de De Broglie: $\lambda = p/h$.
- Distribución de Rayleigh-Jeans: $d\rho(\nu, T) = CTd\nu$.
- Ecuación de Einstein (espectroscopía): $\Delta E = h\nu$.
- Relación de Einstein (masa-energía): $\epsilon = mc^2$.
- Propiedades de un fotón: $\lambda\nu = c$ y $\nu = c\bar{\nu}$.
- Ecuación de Boltzmann: $S = k \ln W$.
- Fuerza de Coulomb: $\vec{F}_{ij} = \frac{Q_i Q_j (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ji}^3}$.

2. El estudio del cuerpo negro fue un importante problema científico en el desarrollo de la termodinámica estadística de finales del siglo XIX. En 1901 Max Planck (1858-1947) realizó dos importantes aportaciones que permitieron la resolución del problema y que revolucionaron el pensamiento físico posterior, hasta el punto de comenzar la “revolución cuántica” de comienzos del siglo XX. La primera aportación de Planck fue encontrar una forma funcional que se ajustaba a los datos experimentales conocidos. La segunda, y aun más importante aportación, fue concebir un conjunto de hipótesis capaces de conducir a la ecuación empírica. La hipótesis revolucionaria de Planck fue considerar que el cuerpo negro estaba formado por una colección discreta de osciladores en equilibrio térmico que intercambiaban energía con su entorno sólo en múltiplos de una cantidad mínima o *cuanto de radiación* $\epsilon = h\nu$, donde ν es la frecuencia de la radiación y h una cantidad constante. A partir de aquí Planck obtuvo la siguiente ley de distribución:

$$\rho(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

donde ρ es la densidad de radiación, esto es, la energía radiada por unidad de volumen en el rango de frecuencias comprendido entre ν y $\nu + d\nu$. Además, c es la velocidad de la luz en el vacío, k la constante de Boltzmann, y T la temperatura. Con frecuencia $\rho(\nu, T)$ se divide por $4\pi/c$ para proporcionar el brillo $I(\nu, T)$ (*brightness*) o energía emitida por unidad de área, tiempo y ángulo sólido.

- Analiza las dimensiones y unidades de la ecuación anterior.
- Utiliza la longitud de onda en vez de la frecuencia para expresar la función de distribución. Es decir, determina $\rho(\lambda, T)$. Ten en cuenta que $\lambda\nu = c$.
- Dibuja $\rho(\nu, T)$ y $\rho(\lambda, T)$ para diferentes temperaturas. Describe lo que observas como resultado de tus dibujos.

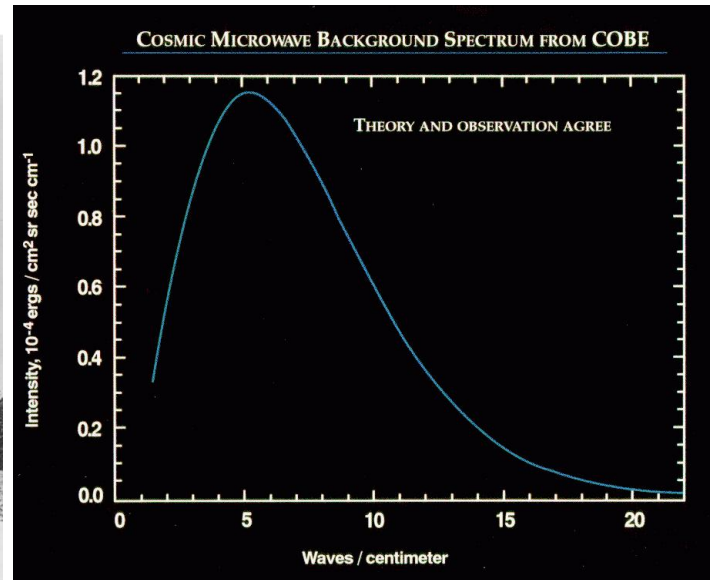
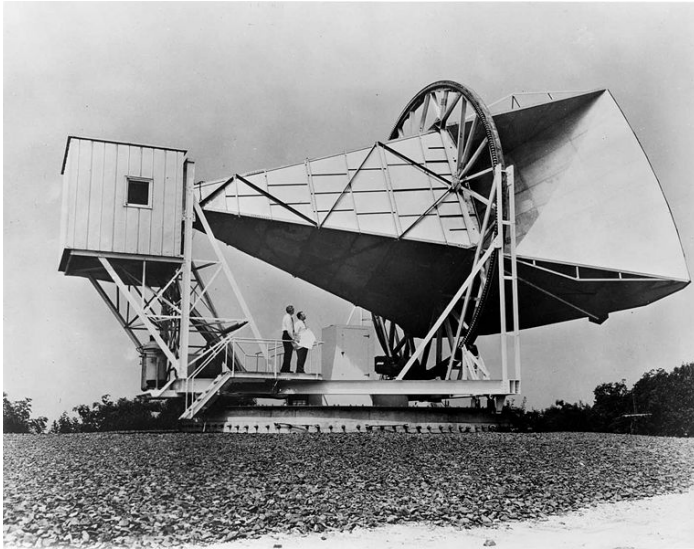


Figura 1: **Izquierda:** Antena *de cuerno* situada en Holmdel, New Jersey, y utilizada por Arno Penzias y Robert Wilson para descubrir la radiación cósmica de fondo. **Derecha:** Radiación cósmica de fondo medida experimentalmente por el experimento FIRAS a bordo del satélite COBE.

- Planck pensó inicialmente que la hipótesis cuántica era sólo un camino para la derivación de la ley de distribución y que podría hacer $h \rightarrow 0$ y quedarse con una ley razonable. Sin embargo, es fácil demostrar que esto conduce a la ley clásica de Rayleigh-Jeans y, por tanto, a la *catástrofe ultravioleta*. Te será más sencillo comprobar el límite de la ley de Planck para frecuencias bajas $\nu \rightarrow 0$, y determinar la expresión de la constante C de Rayleigh-Jeans.
 - Determina, como función de la temperatura, la longitud de onda a la cual $\rho(\lambda, T)$ presenta un máximo. Esta relación recibe el nombre de ley del desplazamiento de Wien.
 - Determina, como función de la temperatura, la expresión de la radiación total emitida por un cuerpo negro, conocida en la literatura como ley de Stefan-Boltzmann.
3. El modelo de radiación del cuerpo negro es utilizado frecuentemente en astronomía para estimar la temperatura de objetos. La *temperatura efectiva* se obtiene utilizando la ley de Stefan-Boltzmann para describir el cuerpo negro que emitiese una cantidad equivalente de radiación: en el caso de nuestro sol, ¿a qué temperatura efectiva da lugar una radiación de 1367 W/m^2 (*constante solar*)? Compara esta temperatura óptica efectiva con las temperaturas del núcleo y la corona solar. ¿Sorprendente, no?

La *temperatura de color*, por otra parte, se obtiene utilizando la ley del desplazamiento de de Wien. Determina la longitud de onda a la que es máxima la irradiación de nuestro sol. Similarmente, si la estrella Sirio A, la más brillante del cielo nocturno, con una magnitud aparente de -1.46 y situada en la constelación *Canis Major*, presenta $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$, determina su temperatura de color.

Finalmente, la *temperatura de brillo* de un cuerpo negro se puede determinar conociendo el valor preciso de la intensidad irradiada para un simple valor de frecuencia o longitud de onda. Esta es una práctica habitual entre los ingenieros que tratan con antenas. Por ello, en 1964, Arno Penzias y Robert Wilson, a la sazón trabajando con un peculiar receptor de microondas, describieron la existencia de una *radiación cósmica de fondo* que parecía provenir isotrópamente de todas partes con una temperatura aparente de unos 3 K . P. J. E. Peebles y cols. defendían por esa época el modelo de *Big Bang*, propuesto por George Gamow, como explicación más plausible del origen del Universo, prediciendo la existencia de esta radiación de fondo, entre otras consecuencias después comprobadas experimentalmente. Por estos trabajos Penzias y Wilson, pero no Gamow ni Peebles, recibieron el Premio Nobel de Física en 1978. En 1990 el experimento FIRAS, a bordo del satélite COBE, determina que la radiación cósmica de fondo sigue exquisitamente el perfil de un cuerpo negro con una temperatura de 2.725 K .

4. El período formado por el final del siglo XIX y principios del XX fue una de las épocas más convulsas y creativas de la historia humana. Busca artistas, científicos y pensadores que vivieron en esa época y trata de situar en correlación alguna de sus obras más importantes.
5. El *efecto fotoeléctrico* consiste en la emisión de electrones por parte de una superficie metálica cuando ésta se irradia con luz de una frecuencia adecuada. Los siguientes datos proporcionan la energía cinética de los electrones emitidos por el sodio metal en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Utiliza GNU PLOT u OCTAVE para obtener la recta de mínimos cuadrados que mejor se ajuste a los datos, así como el coeficiente de regresión lineal. Determina, a partir de esta recta, la constante de Planck y la función trabajo del metal.

λ (nm)	100	200	300	400	500
KE (eV)	10.1	3.94	1.88	0.842	0.222

6. La longitud de onda umbral para la emisión de electrones por el potasio es de 564 nm. ¿Cuál es la energía cinética de los electrones emitidos por este metal cuando se irradia con luz de $\lambda = 410$ nm?
7. Determina la longitud de onda de De Broglie asociada a: (a) una pelota de golf ($m = 0.045$ kg), (b) una bala del calibre 22 ($m = 0.0019$ kg), (c) un protón ($m = 1.67 \times 10^{-27}$ kg), y (d) un electrón ($m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg), si cada una de estas partículas se mueve con una energía cinética de 100 eV. Calcula, en cada caso, la velocidad de la partícula.
8. Un átomo de hidrogeno en su estado fundamental absorbe un fotón con una longitud de onda de 97.2 nm y, seguidamente, emite un nuevo fotón de 486 nm. Haciendo uso de la teoría de Bohr, establece los estados inicial y final del átomo.
9. Utilizando la teoría de Bohr, calcula el potencial de ionización del He^+ .
10. La energía potencial, $E(R)$, de la molécula de $^{35}\text{Cl}_2$ se puede expresar, en un pequeño rango en torno a la distancia de equilibrio, como una parábola $E(R) = A + BR + CR^2$, donde R es la distancia internuclear, $A = 6,89816 \times 10^{-18}$ J, $B = -6,535222 \times 10^{-8}$ J m $^{-1}$ y $C = 164,3667$ J m $^{-2}$.
 - a) Determina la distancia de equilibrio, R_e , que corresponde al mínimo de la parábola. Expresa su valor en Å. Ten cuidado con las cifras significativas en éste y en los siguientes apartados.
 - b) Dibuja esta parábola y su primera derivada $E'(R) = dE(R)/dR$.
 - c) Determina la curvatura de la función $E(R)$ en el mínimo, $k_e = (d^2E/dR^2)_{R=R_e}$, y la energía en el mínimo $E(R = R_e)$.
 - d) La masa reducida de una molécula diatómica AB viene dada por $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$, donde m_A y m_B son las masas de sus correspondientes núcleos. Calcula μ para la molécula $^{35}\text{Cl}_2$ y exprésala en unidades atómicas de masa y en kg. La masa del isótopo ^{35}Cl es 34.96885271 g/mol.
 - e) Calcula la frecuencia de vibración fundamental, $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_e/\mu}$, y exprésala en Hz.
 - f) Convierte ν_e al número de ondas correspondiente, expresado en cm^{-1} .
11. Una forma más apropiada de representar aproximadamente el potencial nuclear de una molécula diatómica es el potencial de Morse:

$$E(R) = D \left[1 - e^{-\beta(R-R_e)/R_e} \right]^2.$$

- a) Dibuja la forma de esta función.
- b) Examina su comportamiento en el límite $R \rightarrow \infty$.
- c) Determina la distancia de equilibrio, R_e , la constante de fuerza o curvatura en el mínimo, k_e , y la energía de disociación espectroscópica, $D_e = E(R \rightarrow \infty) - E(R_e)$.

12. Examina la función $x(t) = (e^{kt} - 1)/(a + be^{kt})$.

- Dibuja la función para $t > 0$ si $a = 1$ y $b = 0,01$ y muestra que su comportamiento es el de una sigmoide.
- Dibuja también $\dot{x}(t) = dx/dt$ y $\ddot{x}(t) = d^2x/dt^2$ en las mismas condiciones.
- Encuentra, en función de a y b , la posición t_* a la que se encuentra el punto de inflexión de la curva, caracterizado porque $\ddot{x}(t_*) = 0$.

13. Ajusta, empleando el método de mínimos cuadrados, las siguientes funciones a los datos que figuran en la tabla adjunta. Las funciones son: (a) una línea recta $y = a + bx$; (b) una función exponencial $y = ae^{bx}$; (c) una función potencial $y = ax^b$; (d) una función logarítmica $y = a + b \ln x$; y (e) una función lineal inversa $y = a + b/x$.

x	474.0	435.9	402.3	376.9	329.1	290.0	250.2	206.0
y	1 336.0	1 439.0	1 560.6	1 678.9	1 987.8	2 336.9	2 741.6	3 237.4

14. Encuentra el potencial de Morse, así como los polinomios de grado 2, 3, 4 y 6 que mejor se ajustan, en el sentido de los mínimos cuadrados, a los datos siguientes $E(R)$:

R	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	2.5
E	0.78255	0.40335	0.16446	0.03776	0.00000	0.03196	0.11784	0.24465	0.40177	2.18814

15. La elongación de un movimiento armónico simple viene dada por cualesquiera de las partes real o imaginaria de $x(t) = Ae^{i(\omega t + \phi)}$, donde $A = |x|$ es la amplitud, $\omega = 2\pi\nu$ la frecuencia angular y ϕ el ángulo de fase.

- Dibuja frente al tiempo las partes real e imaginaria de $x(t)$ y comprueba que ambas son equivalentes salvo un desfase de $\pi/2$.
- Examina el comportamiento de una onda formada por la superposición de dos ondas simples, $x_1(t)$ y $x_2(t)$, de igual amplitud y frecuencia entre las que existe una diferencia de fase $\delta = \phi_1 - \phi_2$. Determina la elongación de la onda resultante en función de δ . Examina, en particular, los casos $\delta = \{0, \pi/4, \pi/2, \pi, 3\pi/2\}$.
- Considera el movimiento en una dimensión de una partícula clásica de masa m sometida a una fuerza recuperadora elástica $f = -kx$, donde k es la constante de fuerza o constante de muelle. Muestra que la partícula describe un movimiento armónico simple en el que $\omega = \sqrt{k/m}$.
- Calcula las energías cinética y potencial de la partícula del apartado anterior, represéntalas tanto frente a t como frente a x , y demuestra que su suma es constante como exige el principio de conservación de la energía.