

**Problemas de Química Física III (2019/20) resueltos números 24, 29, 30, 32 y 35**

**Soluciones:**

- Para el estado fundamental de una partícula en una caja monodimensional de longitud  $a$ , encontrar la probabilidad de que la partícula esté entre  $\pm 0.001a$  del punto  $a/2$ .

**Solución:**

$$P(a/2) = \int_{a/2-0.001a}^{a/2+0.001a} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx$$

Como la función de onda casi no varía en dicho intervalo, se puede tomar como constante e igual al valor en  $a/2$

$$P(a/2) = \psi_n^*(a/2)\psi_n(a/2) \int_{a/2-0.001a}^{a/2+0.001a} dx = \frac{2}{a} \text{sen}^2 \frac{n\pi}{2} \times 0.002a$$

Para el estado fundamental  $n = 1$

$$P(a/2) = \frac{2}{a} \text{sen}^2 \frac{\pi}{2} \times 0.002a = 0.004$$

- Para una partícula en una caja cúbica de lado  $a$ : (a) ¿Cuántos estados tienen energías en el rango de 0 a  $16h^2/8ma^2$ ? (b) ¿Cuántos niveles de energía caen en ese rango?.

**Solución:** En este caso los niveles de energía son

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

de donde se deduce (a) que el número de estados con energías en el rango de 0 a  $16h^2/8ma^2$  es 17, y (b) que corresponden a 6 niveles de energía.

$n_x, n_y, n_z$	$E_{n_x, n_y, n_z}/(h^2/8ma^2)$	degeneración
1 1 1	3	1
1 1 2	6	3
1 2 1	6	
2 1 1	6	
1 2 2	9	3
2 1 2	9	
2 2 1	9	
1 1 3	11	3
1 3 1	11	
3 1 1	11	
2 2 2	12	1
1 2 3	14	6
1 3 2	14	
2 1 3	14	
2 3 1	14	
3 1 2	14	
3 2 1	14	

- Para una partícula en una caja tridimensional de lados  $a, b$  y  $c$  con  $a \neq b = c$ , hacer una tabla de  $n_x, n_y, n_z$ , las energías y las degeneraciones de los niveles con números cuánticos en el rango de 1 a 5 (Tomar  $a^2/b^2 = 2$ ).

**Solución:**

En este caso los niveles de energía son  $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} [n_x^2 + 2(n_y^2 + n_z^2)]$

En el rango de números cuánticos de 1 a 5 existen 125 estados, pondremos aquí solamente los 25 primeros

$n_x, n_y, n_z$	$E_{n_x, n_y, n_z}/(h^2/8ma^2)$	degeneración
1 1 1	5	1
2 1 1	8	1
1 1 2	11	2
1 2 1	11	
3 1 1	13	1
2 1 2	14	2
2 2 1	14	
1 2 2	17	1
3 1 2	19	2
3 2 1	19	
2 2 2	20	2
4 1 1	20	
1 1 3	21	2
1 3 1	21	
2 1 3	24	2
2 3 1	24	
3 2 2	25	1
4 1 2	26	2
4 2 1	26	
1 2 3	27	2
1 3 2	27	
3 1 3	29	3
3 3 1	29	
5 1 1	29	
2 2 3	30	2
2 3 2	30	

Nótese que en este caso además de degeneración debida a la simetría se producen casos de degeneración accidental (Véase cuando la energía vale  $E_{n_x, n_y, n_z} = 29h^2/8ma^2$ ).

- La molécula  $HI$  tiene una constante de fuerza de enlace de  $314 \text{ Nm}^{-1}$ . Calcular para  $^1H^{127}I$  y  $^2D^{127}I$ : (a) La frecuencia vibracional clásica en  $\text{s}^{-1}$ , (b) el número de onda correspondiente a la transición de  $n = 0$  a  $n = 1$  en el espectro vibracional.

**Solución:**

En este caso  $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ , donde  $\mu$  es la masa reducida definida por  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ .

Nota: Masas atómicas,  $m(^1\text{H}) = 1.007825035 \text{ uma}$ ,  $m(^2\text{D}) = 2.014101779 \text{ uma}$ ,  $m(^{127}\text{I}) = 126.904473 \text{ uma}$

$$\begin{aligned} \text{(a) Para el } ^1H^{127}I \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1.007825 \times 126.904473}{1.007825 + 126.904473} \text{ uma} = 0.999884 \text{ uma} \\ &= 0.999884 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.66039 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

de donde se deduce que

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{314 \text{ N m}^{-1}}{1.66039 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 6.92118 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$h\nu = hc\tilde{\nu} = E_1 - E_0 = h\nu_e(1 + \frac{1}{2}) - h\nu_e(0 + \frac{1}{2}) = h\nu_e \rightarrow \nu = \nu_e$$

y (b)

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu_e}{c} = \frac{6.92118 \times 10^{13} \text{ Hz}}{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}} \times \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} = 2308.6 \text{ cm}^{-1}$$

Análogamente para el  $^2D^{127}I$ :  $\mu = \frac{2.014102 \times 126.904473}{2.014102 + 126.904473} \text{ uma} = 1.982636 \text{ uma} = 3.29232 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , y (a)  $\nu_e = 4.91512 \times 10^{13} \text{ Hz}$  y (b)  $\tilde{\nu} = 1639.5 \text{ cm}^{-1}$ .

- Un oscilador armónico tridimensional tiene un potencial  $V = \frac{1}{2}k_x x^2 + \frac{1}{2}k_y y^2 + \frac{1}{2}k_z z^2$ , donde las tres constantes de fuerza no son necesariamente iguales. Escribir una expresión para los niveles de energía de este sistema ¿Cuál es el punto cero de energía?

**Solución:**

Aplicando el método de separación de variables, obtenemos que los niveles de energía se pueden expresar como

$$E_{v_x, v_y, v_z} = h\nu_x(v_x + \frac{1}{2}) + h\nu_y(v_y + \frac{1}{2}) + h\nu_z(v_z + \frac{1}{2})$$

donde  $\nu_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_x}{\mu}}$ , ..., y  $v_x, v_y, v_z = 0, 1, 2, \dots$ . La energía del punto cero es  $(v_x, v_y, v_z = 0)$

$$E_{0,0,0} = h\nu_x \frac{1}{2} + h\nu_y \frac{1}{2} + h\nu_z \frac{1}{2}.$$