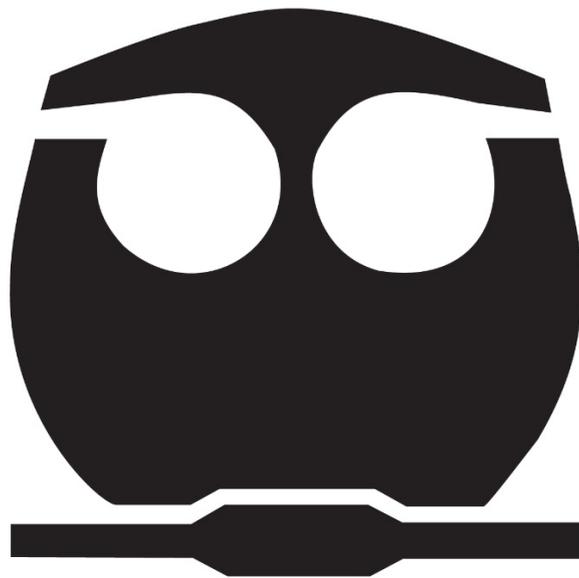


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**



**FUNDAMENTOS DE  
ESPECTROSCOPIA**

**GUÍA RESUELTA PARA EXAMEN EXTRAORDINARIO**

| 2020 |

Departamento de Física y Química Teórica



### Ejercicio 1.

#### **Unidad I. Vibraciones**

#### **Tema. Oscilador armónico simple**

En un sistema masa-resorte, con la masa efectuando un movimiento armónico simple, se tiene una amplitud de 8 cm y un período de 4 s. Suponer que el tiempo empieza a contar cuando se suelta la masa estirando el resorte a su elongación máxima. ¿Cuál es la velocidad y aceleración 0.5 s después de que la masa pasa por el punto de equilibrio?

#### -Análisis del problema.

Un sistema armónico simple describe su posición a través del tiempo como  $x(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$ , donde A corresponde al máximo desplazamiento del sistema desde su posición de equilibrio y  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi/T$ ). En este movimiento en una dimensión, la velocidad cambia constantemente oscilando a la par del desplazamiento. Por definición, la velocidad corresponde a la primera derivada de la posición con respecto al tiempo ( $dx/dt$ ):

$$\dot{x}(t) = -A\omega \sin(\omega t + \varphi),$$

mientras que la aceleración corresponde a la segunda derivada,

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \ddot{x}(t) = -A\omega^2 \cos(\omega t + \varphi).$$

Estas definiciones son suficientes para resolver el problema.

#### -Respuesta.

En primera instancia, obtenemos la frecuencia angular,

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{4 \text{ s}} = 1.57 \text{ rad/s},$$

con la cual será posible obtener la posición del sistema masa-resorte 0.5s después de que la masa pasa por su punto de equilibrio,

$$\begin{aligned}x(t) &= A \cos(\omega t) \\x &= (8 \times 10^{-2} \text{ m}) \cos[(1.57 \text{ rad/s})(5 \times 10^{-1} \text{ s})] \\x &= 7.99 \times 10^{-2} \text{ m}\end{aligned}$$

$$x = 8 \times 10^{-2} \text{ m} \text{ (De acuerdo a las reglas de las cifras significativas y redondeo)}$$

Posteriormente obtenemos la velocidad,



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



$$\dot{x}(t) = -A\omega \sin(\omega t)$$

$$\dot{x} = -(8 \times 10^{-2} \text{ m})(1.57 \text{ rad/s}) \sin[(1.57 \text{ rad/s})(5 \times 10^{-1} \text{ s})]$$

$$\dot{x} = -0.125 \text{ m/s}$$

$$\dot{x} = -1 \times 10^{-1} \text{ m/s}$$

y finalmente la aceleración:

$$\ddot{x}(t) = -A\omega^2 \cos(\omega t + \varphi)$$

$$\ddot{x} = -(8 \times 10^{-2} \text{ [m]})(1.57 \text{ rad/s})^2 \cos[(1.57 \text{ rad/s})(5 \times 10^{-1} \text{ s})]$$

$$\ddot{x} = -0.197 \text{ m/s}^2$$

$$\ddot{x} = -2 \times 10^{-1} \text{ m/s}^2$$



Ejercicio 2.

**Unidad 1. Vibraciones**

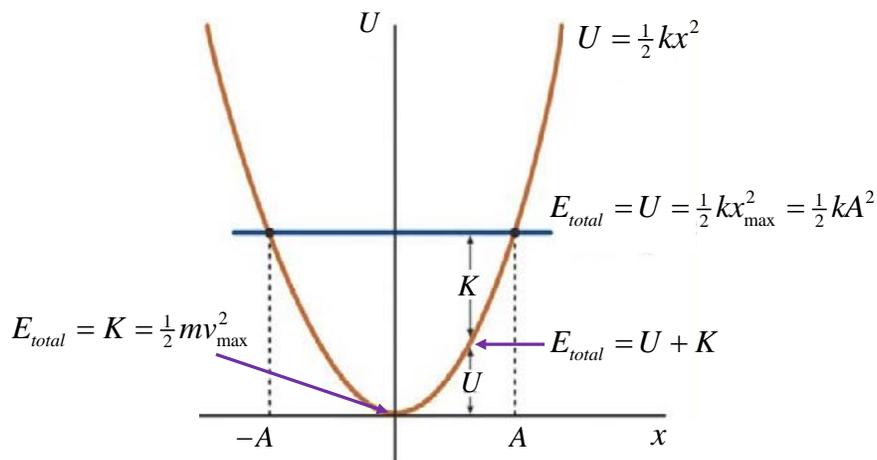
**Tema Oscilaciones armónicas**

Un cuerpo de masa 0.15 kg está sometido a una fuerza de restitución de constante igual a  $k = 25 \text{ N/m}$ . Se inicia la oscilación del cuerpo con una energía potencial de 0.25 J y una energía cinética de 0.75 J.

- (a) ¿Cuál es la amplitud de la oscilación?
- (b) ¿Cuál es la velocidad del cuerpo en el centro de su trayectoria?

-Análisis del problema.

El cuerpo está sometido a una fuerza de restitución sin oposición por lo que se trata de un sistema armónico simple, cuyo desplazamiento es simétrico respecto a la posición de equilibrio. Para resolver este problema es necesario analizar las contribuciones a la energía total en diferentes posiciones. Por un lado, la amplitud máxima está relacionada con la energía potencial  $U$ , mientras que la energía cinética en el punto de equilibrio es máxima (ver Figura).



**Figura 1.** Perfil de energía correspondiente al movimiento armónico simple

-Respuestas.

(a) La amplitud se puede obtener a partir de la energía total que, en el caso de que el oscilador alcance la máxima amplitud, es equivalente a la energía potencial  $U = \frac{1}{2} kx^2$  (toda la energía del sistema es energía potencial). Puesto que la energía total es  $E = U_0 + k_0$  (igual a la energía potencial más la energía cinética en cualquier momento), entonces  $E = 0.25 \text{ J} + 0.75 \text{ J} = 1.0 \text{ J}$  que corresponde a la máxima energía potencial y máxima amplitud, así que:

$$x_{\text{máx}} = \sqrt{2U / k}$$



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



$$x_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{(2 * 1.0 \text{ J})}{25 \text{ N/m}}}$$
$$x_{m\acute{a}x} = 0.28 \text{ m}$$

(b) Dado que el movimiento es simétrico alrededor del punto de equilibrio, es allí donde alcanza la mayor energía cinética  $K$  y la menor energía potencial  $U = 0 \text{ J}$ . Así, de modo análogo al caso anterior, ahora toda la energía es cinética, es decir,  $K_{m\acute{a}x} = 1.0 \text{ J}$ , por lo que sí:

$$K_{m\acute{a}x} = \frac{1}{2} m v_{m\acute{a}x}^2,$$

entonces,

$$v_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{2 * K_{m\acute{a}x}}{m}} \quad v_{m\acute{a}x} = \sqrt{\frac{2 * 1.0 \text{ J}}{0.15 \text{ kg}}} \quad v_{m\acute{a}x} = 3.6 \text{ m/s}$$



Ejercicio 3.

**Unidad 1. Vibraciones**

**Tema. Series de Fourier**

Prueba que si  $f(t)$  es una función periódica integrable con periodo  $T_0$ , se cumple

$$\int_a^b f(t)dt = \int_{a+T_0}^{b+T_0} f(t)dt$$

-Análisis del problema.

Como se trata de una función periódica,  $f(t)$  debe de ser exactamente igual al inicio ( $t = 0$ ) y al final de cada periodo ( $t = 0 + T_0$ ). Lo anterior es cierto para cualquier valor de  $t$ , por lo que para  $f(t)|_a$  donde  $a$  es una escalar, se cumplirá que  $f(t)|_{t=a} = f(t + T_0)|_{t=a}$

-Respuesta.

Dada la propiedad de periodicidad antes mencionada, entonces  $f(t) = f(t + T_0)$  y por lo tanto;

$$\int_a^b f(t)dt = \int_a^b f(t + T_0)dt$$

Al hacer el cambio de variable  $u = t + T_0$ , se cumple que  $du = d(t + T_0) = dt + dT_0 = dt$ , por lo que:

$$\int_a^b f(t + T_0)dt = \int_{a+T_0}^{b+T_0} f(u)du$$

En el límite inferior de la integral en el miembro derecho, se tomó en cuenta que  $u = a + T_0$  cuando  $t = a$ , y de manera similar para el límite superior. El siguiente paso consiste en renombrar la variable  $u$  por  $t$  lo cual no afecta el resultado. Por lo tanto;

$$\int_a^b f(t)dt = \int_{a+T_0}^{b+T_0} f(t)dt$$



Ejercicio 4.

**Unidad 1. Vibraciones**

**Tema. Series de Fourier**

Realiza la expansión de la función  $f(t) = t^2$  en series de Fourier, en el intervalo  $t \in [-2, 2]$ .

-Análisis del problema.

Se requiere expandir cierta función en series de Fourier. Recordemos que la serie de Fourier de la función  $f(t)$  es una expansión en funciones seno y coseno:

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \omega_n t + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \operatorname{sen} \omega_n t$$

Donde  $\omega_n = 2\pi n / T_0$  es un múltiplo entero de la frecuencia fundamental  $\omega_0 = 2\pi / T_0$

-Respuesta.

En este caso  $t_0 = -2$  y  $T_0 = 4$ . Por lo tanto,  $\omega_0 = \pi / 2$

Los coeficientes de la expansión son:

$$a_0 = \frac{2}{T_0} \int_{t_0}^{t_0+T_0} f(t) dt$$

$$a_n = \frac{2}{T_0} \int_{t_0}^{t_0+T_0} f(t) \cos(\omega_n t) dx, n = 1, 2, \dots$$

$$b_n = \frac{2}{T_0} \int_{t_0}^{t_0+T_0} f(t) \operatorname{sen}(\omega_n t) dx, n = 1, 2, \dots$$

Ahora, hay que sustituir los valores apropiados en estas integrales:

$$a_0 = \frac{2}{4} \int_{-2}^2 t^2 dt = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{16}{3}\right) = \frac{8}{3}$$

Para la serie de cosenos;

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{2}{4} \int_{-2}^2 t^2 \cos[n\pi t / 2] dt \\ &= \frac{16 \cos(n\pi)}{\pi^2 n^2} = \begin{cases} -1, & n \text{ impar} \\ 1, & n \text{ par} \end{cases} \\ &= \frac{16(-1)^n}{\pi^2 n^2} \end{aligned}$$

En cuanto, a la serie de senos, al notar que el producto  $t^2 \operatorname{sen}[n\pi t / 2]$  es una función impar, su integral en el intervalo periódico vale cero, por lo que;

$$b_n = \frac{2}{4} \int_{-2}^2 t^2 \operatorname{sen}[n\pi t / 2] dt = \frac{1}{2}(0) = 0$$

Estos valores conducen a la serie de Fourier de la función:



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I

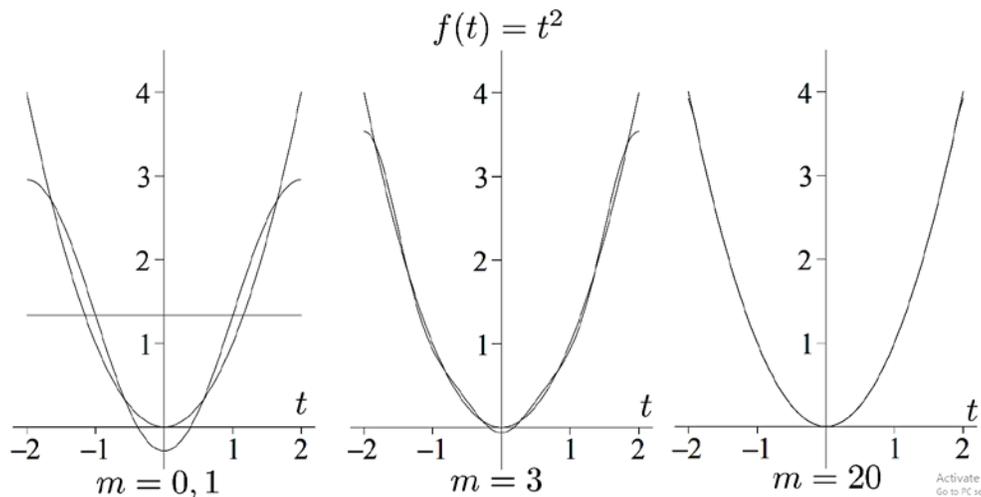


$$f(t) = t^2 = \frac{4}{3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n 16}{\pi^2 n^2} \cos(\omega_n t)$$

En la práctica, sólo se considera un número finito de términos,  $m$ , en la suma:

$$f(t) = t^2 \approx \frac{4}{3} + \sum_{n=1}^m \frac{(-1)^n 16}{\pi^2 n^2} \cos(\omega_n t)$$

En la siguiente figura, se ilustran algunos casos con diferentes valores de  $m$  para una expansión de la función  $f(t) = t^2$  en series de Fourier. En todos ellos, se incluye la función  $f(t) = t^2$ .



El caso  $m = 0$ , es la recta  $t = 4/3$ . Nótese que cuando se incluyen más términos en la suma, mejora la descripción de la función. En el caso de una serie de Fourier, la descripción más pobre (fenómeno de Gibbs) se observa en los extremos de intervalo, en este caso, en  $t = \pm 2$ .



Ejercicio 5.

**Unidad 1. Vibraciones**

**Tema. Series de Fourier**

Dado que la expansión de Fourier de la función  $f(t) = t$  en el intervalo  $t \in [-\pi, \pi]$  es,

$$f(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n} (-1)^{n+1} \operatorname{sen} nt$$

Demuestra que

$$\frac{\pi}{4} = 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \dots$$

y obtén una aproximación para  $\pi$  usando los primeros 2, 5, 50 y 125 términos diferentes de cero.

-Análisis del problema.

El problema indica que obtengamos una aproximación a la constante  $\pi$  por lo que esta deberá ser nuestra “función” periódica a expandir. No obstante, el seno de cualquier múltiplo de  $\pi$  se anula por lo que resulta más apropiado hacer  $t = \pi/2$ , tal que sólo los valores pares de  $n$  se anularán.

-Respuesta.

Al sustituir  $t = \pi/2$ , se obtiene:

$$f(t) = \frac{\pi}{2} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{2}$$

Por lo tanto;

$$\frac{\pi}{4} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{2}$$

Tomando en cuenta que  $\operatorname{sen} \frac{n\pi}{2} = 0$  cuando  $n$  es par y que para  $n$  impar sus valores son:  $-1, 1, -1, 1, \dots$ , para  $n = 1, 3, 5, 7, \dots$ , por lo que se obtiene el resultado deseado;

$$\frac{\pi}{4} = 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \dots$$

A 6 cifras decimales, este resultado conduce a:

$n$	Aproximación a $\pi$
3	2.666667
9	3.339683
99	3.121595
249	3.149593



Ejercicio 6.

**Unidad 2.** Sistemas análogos

**Tema.** Circuitos eléctricos resonantes.

La oscilación de la carga eléctrica en un circuito LRC se modela mediante la siguiente ecuación:

$$10\ddot{q} + 5\dot{q} + 20q = 0$$

¿Será posible lograr que la oscilación se desarrolle con una frecuencia angular de 2 rad/s, modificando únicamente la resistencia? Justifique.

-Análisis del problema.

El circuito LRC consta de un inductor un capacitor y un resistor. La ecuación característica de oscilación en términos de los componentes del circuito es,

$$\ddot{q} + \frac{R}{L}\dot{q} + \frac{1}{LC}q = 0$$

Utilizando esta expresión y la ecuación diferencial dada en el problema, es posible conocer el valor de resistencia, capacitancia e inductancia. Recordando que la frecuencia natural es la frecuencia máxima de operación y que dicha frecuencia está dada por la configuración inicial del inductor y capacitor, es posible determinar si la frecuencia angular sugerida en el problema es o no es posible.

-Respuesta.

De la ecuación se puede obtener los valores de inductancia (10 H) y capacitancia (0.05 F), los cuales permiten calcular la frecuencia natural de oscilación mediante la ecuación:

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{\sqrt{0.50}} = \sqrt{2} \approx 1.41 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$$

La frecuencia natural del sistema es la frecuencia máxima a la cual puede oscilar la carga dentro del circuito. Por tanto, no es posible que el sistema tenga una oscilación de 2 rad/s, sólo con modificar la resistencia.



Ejercicio 7.

**Unidad 2.** Sistemas análogos

**Tema.** Circuitos eléctricos resonantes.

En un circuito LRC se alcanza una carga máxima de 0.5 mC en el capacitor de 1 F, y una intensidad máxima de corriente de 5 mA. Si la resistencia empleada es de  $50 \text{ m}\Omega$ , ¿Cuál es la frecuencia de oscilación del sistema amortiguado?

-Análisis del problema.

Recordemos que la frecuencia de oscilación está determinada por

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{R^2}{4L^2}}$$

Por tanto es necesario determinar tanto la frecuencia natural  $\omega_0$  como la inductancia L (el valor de la resistencia se proporciona en el problema). La frecuencia natural puede determinarse mediante la intensidad y carga máximas, lo cual a su vez permitirá determinar la inductancia.

-Respuesta.

Se puede obtener la frecuencia angular natural del sistema, a partir de la carga e intensidad de corriente máxima:

$$i_{\max} = Q_0 \omega_0 \rightarrow \omega_0 = 10 \text{ rad/s}$$

A partir de la frecuencia angular natural se puede obtener el valor de la inductancia del circuito,

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \rightarrow L = 10 \text{ mH}$$

Con el valor de la inductancia, la resistencia y la frecuencia natural, es posible calcular el valor de la frecuencia de oscilación en amortiguamiento:

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{R^2}{4L^2}} = 9.68 \text{ rad/s}$$



Ejercicio 8.

**Unidad 2.** Sistemas análogos

**Tema.** Circuitos eléctricos resonantes.

Se tiene un circuito LRC forzado conectado en serie con  $C = 200 \mu\text{F}$ ,  $L = 9 \text{ mH}$ , y  $R = 2 \Omega$  que es alimentado por una fuente de corriente alterna con  $V = (15 \text{ V})\cos(\omega t)$ .

- Determine la frecuencia de resonancia, en Hz, del circuito.
- Una vez que se ha llegado al estado estacionario, calcule la amplitud de la corriente eléctrica en el capacitor cuando la frecuencia impulsora es  $\omega = 700 \text{ rad/s}$ .

-Análisis del problema.

La frecuencia de resonancia se encuentra determinada por las configuraciones iniciales del capacitor y del inductor. Para determinar la intensidad de la corriente, podemos utilizar la expresión de la carga como una función del tiempo,

$$q(t) = Q \cos(\omega t + \phi).$$

Siendo la corriente la derivada de la carga respecto al tiempo, obtenemos que,

$$I(t) = \omega Q \sin(\omega t + \phi)$$

de la cual se puede saber la amplitud utilizando,

$$Q(\omega) = \frac{V_o}{\omega Z}$$

donde  $Z = \left[ \left( \omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2 + R^2 \right]^{1/2}$  es la impedancia del sistema.

-Respuesta.

Inciso a)

La frecuencia angular de resonancia del circuito LRC es:

$$\omega_o = 2\pi\nu_o = \sqrt{\frac{1}{LC}}$$

Por lo tanto,

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{(200 \times 10^{-6} \text{ F})(9 \times 10^{-3} \text{ H})}} = 118.6 \text{ Hz}.$$

Inciso b)

Se tiene que la amplitud de carga depende de la frecuencia impulsora del circuito,



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



$$Q(\omega) = \frac{V_o/L}{\left[\left(\frac{1}{LC} - \omega^2\right)^2 + \omega^2 \frac{R^2}{L^2}\right]^{1/2}} = \frac{V_o}{\omega \left[\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2 + R^2\right]^{1/2}}$$

De esta manera, la carga en el circuito forzado es  $q(t) = Q \cos(\omega t + \phi)$ , mientras que la corriente del circuito está dada por,

$$I(t) = \omega Q \sin(\omega t + \phi).$$

Sustituyendo valores, se tiene que la amplitud de corriente ( $\omega Q$ ) cuando  $\omega = 700$  rad/s es:

$$I = \frac{15 \text{ V}}{\left[\left((700 \text{ rad s}^{-1})(9 \times 10^{-3} \text{ H}) - \frac{1}{(700 \text{ rad s}^{-1})(200 \times 10^{-6} \text{ F})}\right)^2 + (2 \Omega)^2\right]^{1/2}} = 6.9 \text{ A}$$



Ejercicio 9.

**Unidad 3. Ondas.**

**Tema. Ondas Estacionarias.**

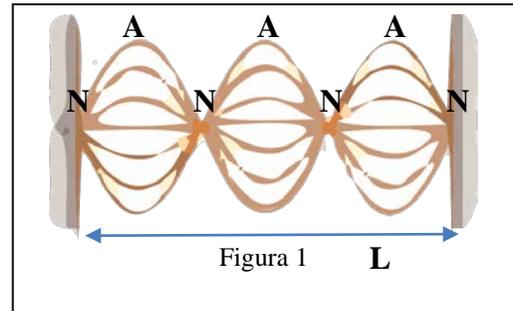
Una cuerda de guitarra de 1.00 m de largo, fija por ambos extremos, vibra formando 4 nodos. Los puntos centrales de la cuerda tienen un desplazamiento máximo de 4 mm. Si la magnitud de la velocidad de propagación de las ondas en la cuerda es 660 m/s, halla la frecuencia con la que vibra la cuerda y la expresión de la función de la onda estacionaria.

-Análisis del problema.

Primero realicemos un esquema de la onda para identificar de qué modo vibracional se trata y trabajar con el armónico correspondiente. Si se forman cuatro nodos, entonces tenemos 3 antinodos y por tanto hablamos del tercer armónico.

La longitud de onda para cualquier modo vibracional se encuentra dada por,

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}$$



donde  $\lambda_n$  es la longitud de onda al modo vibracional  $n$  y  $L$  es el largo de la cuerda.

-Respuesta.

Para el tercer armónico ( $n = 3$ ), tenemos que  $\lambda_3 = \frac{2L}{3}$  y como  $L = 1.00$  m,

$$\lambda_3 = \frac{2(1.00)}{3} \text{ m} = 0.667 \text{ m}$$

La frecuencia con la que vibra la cuerda se puede calcular a partir de la siguiente ecuación,

$$v_n = \frac{v}{\lambda_n}$$

donde  $v_n$  es la frecuencia en el modo vibracional  $n$ . Para el tercer armónico tenemos que,

$$v_3 = \frac{v}{\lambda_3} = \frac{660}{0.667} \text{ Hz} = 990 \text{ Hz}$$

Para expresar la función de la onda estacionaria partimos de la ecuación.

$$y(x, t) = 2A \text{sen}(kx) \cos(\omega t),$$

siendo,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{0.667} = 3\pi \quad \text{y} \quad \omega = 2\pi v = 2\pi(990) = 1980\pi.$$



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



Si los puntos centrales de la cuerda tienen un desplazamiento máximo de 4 mm, entonces sabemos que su amplitud  $A$  es de 0.004 m. Utilizando estos valores, obtenemos la siguiente ecuación de onda

$$y(x, t) = 8 \times 10^{-3} \sin(3\pi x) \cos(1980\pi t).$$



Ejercicio 10.

**Unidad 3. Ondas.**

**Tema Ondas electromagnéticas.**

Sabiendo que el campo eléctrico de una onda electromagnética se describe con la ecuación,

$$\vec{E} = 10^4 \frac{V}{m} \left( -\frac{1}{\sqrt{10}} \hat{i} + \frac{3}{\sqrt{10}} \hat{j} \right) \cos \left( \frac{\pi}{3} (3x + y) - 9.42 \times 10^{15} t \right)$$

atienda los siguientes incisos.

- Indique el vector de propagación de la onda  $\vec{S}$ .
- Indique la longitud de onda.
- Indique la frecuencia.
- Calcule el vector de campo magnético de la onda.

-Análisis del problema.

El campo eléctrico de una onda electromagnética queda expresado mediante la siguiente ecuación,

$$E = E_0 \text{sen}(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t)$$

El vector de propagación  $\vec{S}$  es siempre paralelo al vector  $\vec{r}$ , mientras que el módulo del vector de onda  $|\vec{k}|$  se obtiene mediante,

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

En una onda electromagnética el vector campo eléctrico es perpendicular al vector campo magnético, lo que en términos del vector de propagación se traduce a  $\vec{B} = \vec{E} \times \vec{S}$ .

-Respuestas.

Inciso a)

Como el vector  $\vec{r}(x, y, z)$  es paralelo al vector  $\vec{S}(x, y, z)$ , el vector de propagación de la onda, por tanto, para este ejercicio,

$$\vec{S} = \left( \frac{1}{10}, \frac{3}{10}, 0 \right).$$

Inciso b)

Como  $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , por sustitución directa se obtiene que,

$$k = \frac{\pi\sqrt{10}}{3} = \frac{2\pi\sqrt{10}}{6} \text{ m}^{-1}, \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{10}}{6} \text{ m}^{-1} \therefore \lambda = \frac{6}{\sqrt{10}} \text{ m}$$



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



Inciso c)

En este inciso únicamente hay que ubicar la frecuencia angular en la función de onda, y dividir entre  $2\pi$

$$\omega = \frac{9.42 \times 10^{15} \frac{\text{rad}}{\text{s}}}{2\pi} = 1.50 \text{ s}$$

Inciso d)

Como  $\vec{B} = \vec{E} \times \vec{S}$ , se debe hacer producto del vector de oscilación de campo eléctrico  $E = \left(-\frac{1}{\sqrt{10}}, \frac{3}{\sqrt{10}}, 0\right)$  cruz el vector de propagación de onda  $\vec{S} = \left(\frac{1}{\sqrt{10}}, \frac{3}{\sqrt{10}}, 0\right)$ , lo que implica la resolución del siguiente determinante,

$$\begin{bmatrix} i & j & k \\ -\frac{1}{\sqrt{10}} & \frac{1}{\sqrt{10}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{10}} & \frac{1}{\sqrt{10}} & 0 \end{bmatrix} = \left(0, 0, -\frac{2}{\sqrt{10}}\right)$$

Obteniendo los siguientes componentes para el vector campo magnético,

$$B = \left(0, 0, -\frac{2}{\sqrt{10}}\right)$$



Ejercicio 11.

**Unidad 4.** Susceptibilidad Eléctrica y magnética

**Tema.** Susceptibilidad magnética

Se tiene 1g de hierro colgando mediante un cordel. Para evitar que oscile el trozo de hierro, se emplea un imán fijo en la pared. Si el trozo de hierro tiene acoplado un sistema de calentamiento, determine la temperatura a la cual el hierro repelerá el imán. Utilice la siguiente tabla de susceptibilidades magnéticas medidas a diferentes temperaturas. (Constante de Curie = 0.66 K)

$\chi \times 10^{-3}$	-1.10	-1.20	-1.30	-1.40	-1.70	-1.80	-2.20	-2.50	-3.22	-4.20	-6.20	-1.15	-8.25
<b>T (K)</b>	273	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850

-Análisis del problema.

Para este ejercicio se debe emplear la ley de Curie-Weiss  $\chi = \frac{C}{T - T_c}$ . Podemos reescribir la ecuación anterior de la siguiente forma,

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}(T) - \frac{T_0}{C}$$

Obteniendo así una relación lineal entre el inverso de la susceptibilidad y la temperatura. De la ecuación anterior puede observarse que la ordenada al origen corresponde a (negativo de) la temperatura de Curie dividida entre la constante de Curie, por lo que un análisis de regresión lineal nos permitirá determinar la temperatura de Curie del metal.

-Respuesta.

Tabulamos el inverso de la susceptibilidad magnética como una función de la temperatura y obtenemos los parámetros de regresión lineal.

$\chi^{-1}$	-877	-847	-751	-704	-606	-549	-465	-393	-317	-240	-162	-86.9	-12.1
<b>T (K)</b>	273	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850

**Pendiente = 1.5035 K    Parámetro de intersección = -1291.9    Coef. de determinación = 0.9993**

Multiplicando la ordenada al origen por la constante de Curie obtenemos,

$$T_c = |(-1291.9 * 0.66 K)| = 852.65 K$$

Temperatura de Curie del Hierro 852 K



Ejercicio 12.

**Unidad 4.** Susceptibilidad Eléctrica y magnética

**Tema.** Susceptibilidad eléctrica.

La acetona tiene una constante dieléctrica de 20.7

- a) ¿Cuál es el valor de su susceptibilidad eléctrica?  
b) ¿Cuál es el valor del campo eléctrico total (resultante) al colocar acetona dentro de un capacitor en el que se impone un campo eléctrico constante de 120 N/C?

-Análisis del problema.

Se sabe que la constante dieléctrica es otra forma de nombrar a la permitividad relativa de un material, la cual se encuentra relacionada con la susceptibilidad eléctrica mediante la siguiente expresión,

$$\kappa = \epsilon_r = 1 + \chi_e .$$

Recordando que la constante dieléctrica se interpreta como la cantidad de veces que el material disminuye la intensidad de un campo eléctrico dentro del mismo, será entonces posible obtener el valor del campo magnético dentro del capacitor relleno con acetona.

-Respuestas.

La susceptibilidad eléctrica de la acetona está dada por

$$\chi_e = 1 - \epsilon_r = 1 - 20.1 = -19.1$$

Con este valor podemos calcular entonces el campo eléctrico resultante de capacitor relleno con acetona

$$E_{tot} = \frac{E_{libre}}{\kappa} = \frac{120 \text{ N/C}}{20.1} = 5.97 \text{ N/C}$$

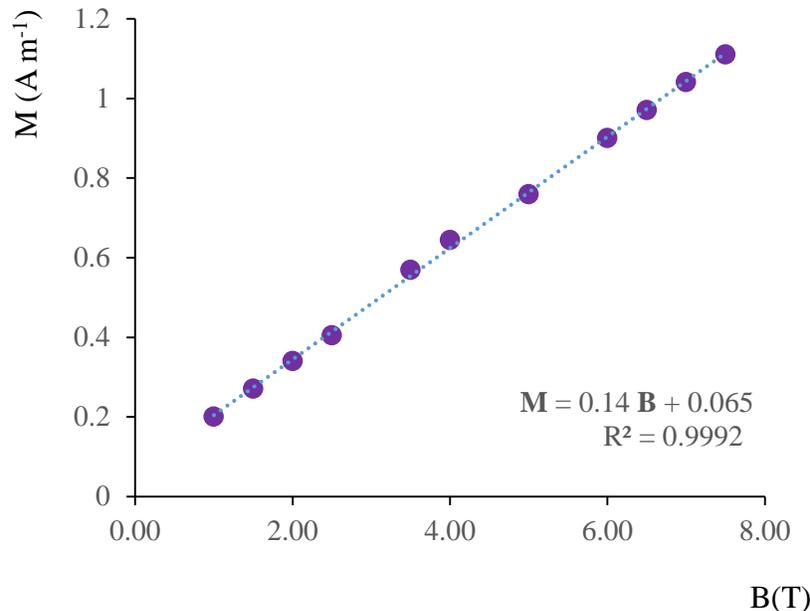


Ejercicio 13.

**Unidad 4.** Susceptibilidad Eléctrica y magnética

**Tema.** Susceptibilidad magnética

El siguiente gráfico muestra el perfil de magnetización como una función del campo magnético para cierto material paramagnético, a una temperatura de 10 K. Calcule la constante de Curie correspondiente.



-Análisis del problema.

Recordando que  $M = C \cdot \frac{B}{T}$ , los parámetros de regresión correspondientes a la magnetización como función de  $B$  nos permitirán obtener una estimación razonable de la constante de Curie.

-Respuesta.

Dado que el ajuste lineal se hace para la magnetización en función de  $B$ , es necesario multiplicar el valor de la pendiente obtenida por la temperatura de trabajo (la cual es constante). De esta manera se obtiene la constante de Curie para el material.

$$M = \frac{CB}{T} \rightarrow \text{pendiente} = \frac{C}{T} \rightarrow C = (\text{pendiente}) * T = 1.42 \text{ K}$$



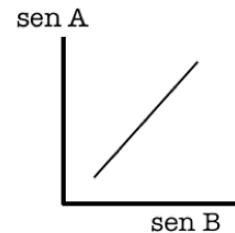
Ejercicio 14.

**Unidad 5.** Aspectos de Óptica

**Tema.** Susceptibilidad magnética

Se midieron los ángulos de incidencia  $A$  en un medio cuyo índice de refracción  $n_1$  es desconocido, así como sus respectivos ángulos de refracción  $B$  en un medio con  $n_2 = 3.0$ . Posteriormente, se realizó la siguiente gráfica:

¿Cuál es el valor del índice de refracción  $n_1$  si la pendiente de la recta ajustada es igual a 2.0?



-Análisis del problema.

El ángulo del rayo incidente y el ángulo del refractado se encuentra vinculados por la Ley de Snell de la siguiente manera,

$$n_1 \text{sen}A = n_2 \text{sen}B$$

-Respuesta.

Con el valor de la pendiente puede obtenerse que,

$$\frac{\text{sen}A}{\text{sen}B} = \frac{n_2}{n_1}$$
$$\text{pendiente} = \frac{n_2}{n_1}$$

Por lo que,

$$n_1 = \frac{n_2}{\text{pendiente}} = \frac{3.0}{2} = 1.5$$



Ejercicio 15.

**Unidad 5.** Aspectos de óptica

**Tema:** Ley de Snell

Un haz de luz de cuya longitud de onda es de 589 nm se desplaza en el aire y se hace incidir sobre un líquido a un ángulo de  $30^\circ$  respecto a la normal, si el ángulo de refracción es de  $20^\circ$  respecto a la normal, encuentre la rapidez de la luz con la que se desplaza en el líquido.

-Análisis del problema.

Utilizando la ley de refracción de Snell

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

y tomando el medio 1 (aire,  $n_1$ ) como el de incidencia y al medio 2 (el líquido,  $n_2$ ) como el de refracción, entonces  $\theta_1 = 30^\circ$  y  $\theta_2 = 20^\circ$ . Con estos valores podremos calcular el índice de refracción del líquido ( $n_2$ ).

-Respuesta.

La ley de Snell puede reacomodarse de la siguiente forma,

$$n_2 = \frac{n_1 \sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

Insertando los datos proporcionados en el problema y tomando el índice de refracción del aire como 1.000 293, tenemos:

$$n_2 = \frac{n_1 \sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{(1.000293) \sin(30)}{\sin(20)} \text{ y, por tanto, } n_2 = 1.462.$$

Ahora, si recordamos que el índice de refracción  $n$  está definido como la razón:

$$n = \frac{c}{v}$$

Donde  $c$  es la rapidez de la luz en el vacío y  $v$  es la rapidez de la luz en el medio. Con el índice de refracción del líquido a la mano y considerando la rapidez de la luz en el vacío como  $3.00 \times 10^8$  m/s, podremos entonces calcular la rapidez de la luz en el líquido, *i.e.*,

$$v = \frac{c}{n} = \frac{3.00 \times 10^8}{1.462} \text{ m/s,}$$

por lo que la rapidez de luz con la que se desplaza en el líquido es de  $2.05 \times 10^8$  m/s.



Ejercicio 16.

**Unidad 5.** Aspectos de óptica

**Tema:** Refracción.

Suponga que el índice de refracción de un medio óptico produce un cambio medible en las velocidades de propagación de los dos principales componentes espectrales de un haz de luz, y pasa de una frecuencia roja (633nm) a una azul (452nm) al pasar por una fibra óptica. Mencione cuál es el índice de refracción de la fibra.

-Análisis del problema.

La velocidad de propagación de la luz a través de un medio se encuentra determinada por el índice de refracción del medio. El problema nos proporciona los datos de longitud de onda de la luz en ambos medios, los cuales pueden también ser utilizados para determinar las velocidades correspondientes.

-Respuesta.

La velocidad del haz de luz en un medio está dada por la expresión  $v = c \cdot n$ ; donde  $c = 3 \times 10^8$  m/s y  $n$  es el índice de refracción del medio. Considerando que la velocidad está relacionada tanto con la frecuencia como con la longitud de onda, *i.e.*,

$$v = \lambda f ,$$

entonces  $\lambda = \frac{v}{f}$ . En el vacío esto es,

$$\lambda_0 = \frac{c}{f} .$$

Combinando ambas expresiones obtenemos,

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{c / f}{v / f} = \frac{c}{v} = n$$

Lo que proporciona,

$$n = \frac{\lambda_{aire}}{\lambda} = \frac{633 \text{ nm}}{452 \text{ nm}} = 1.40$$



Ejercicio 17.

**Unidad 6.** Espectroscopia vibracional.

**Tema.** Análisis clásico de moléculas diatómicas

El espectro de infrarrojo de cada uno de los haluros de hidrógeno  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $^1\text{H}^{79}\text{Br}$  y  $^1\text{H}^{127}\text{I}$  da una banda de absorción a los siguientes números de ondas respectivamente,  $2990\text{ cm}^{-1}$ ,  $2650\text{ cm}^{-1}$  y  $2310\text{ cm}^{-1}$ . Utilizando la aproximación del oscilador armónico, (a) determine la constante de fuerza del enlace de esta molécula y ordénelos según la fortaleza de sus enlaces, (b) determine las bandas para los haluros deuterados.

-Análisis del problema.

El problema correspondiente a la vibración de una molécula diatómica puede abordarse mediante la aproximación armónica, por tanto, las bandas de absorción quedan determinadas por la siguiente ecuación,

$$\bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

en donde  $c$  es la velocidad de la luz,  $k$  es la constante de fuerza del enlace y  $\mu$  es la masa reducida del sistema constituido por dos partículas (dos átomos), la cual debe de ser multiplicada por una unidad de masa atómica para tomar la masa reducida por molécula (y no la de un mol de ellas).

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} (\text{UMA})$$

Con las dos ecuaciones anteriores puede entonces calcularse la constante de fuerza del enlace y determinar cuál de ellos es más fuerte.

Para obtener las frecuencias de las moléculas deuteradas basta con recordar que en general, las constantes de fuerza se mantienen si las especies isotópicas de los átomos que constituyen a una molécula cambian.

-Respuesta.

Para el inciso a) comenzamos calculando la constante de fuerza para cada halogenuro,

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$

$$\mu = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} (1.66054 \times 10^{-27}) \text{ kg} = 1.61441 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = \left( 2\pi (2.9979 \times 10^8) \frac{\text{m}}{\text{s}} (299000) \text{ m}^{-1} \right)^2 \cdot 1.61441 \times 10^{-27} \text{ kg} = 512.1 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} = 512.1 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$^1\text{H}^{79}\text{Br}$

$$\mu = \frac{1 \cdot 79}{1 + 79} (1.66054 \times 10^{-27}) \text{ kg} = 1.63978 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = \left( 2\pi (2.9979 \times 10^8) \frac{\text{m}}{\text{s}} (265000) \text{ m}^{-1} \right)^2 \cdot 1.63978 \times 10^{-27} \text{ kg} = 418.6 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} = 418.6 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$^1\text{H}^{127}\text{I}$

$$\mu = \frac{1 \cdot 127}{1 + 127} (1.66054 \times 10^{-27}) \text{ kg} = 1.64757 \times 10^{-27} \text{ kg}$$



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



$$k = \left( 2\pi (2.9979 \times 10^8) \frac{\text{m}}{\text{s}} (231000) \text{m}^{-1} \right)^2 \cdot 1.64757 \times 10^{-27} \text{kg} = 311.9 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} = 311.9 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Los resultados se han recolectado en la siguiente tabla.

Molécula	$\mu$ (kg) $\times 10^{-27}$	$\bar{\nu}_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	1.614	2990	512.1
$^1\text{H}^{79}\text{Br}$	1.640	2650	418.6
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	1.648	2310	311.9

De acuerdo a los valores de las constantes de fuerza, puede observarse que la fuerza del enlace decrece en el siguiente orden,  $^1\text{H}^{35}\text{Cl} > ^1\text{H}^{79}\text{Br} > ^1\text{H}^{127}\text{I}$

Para el inciso **b)** utilizamos las constantes de fuerza obtenidas en el inciso a) y calculamos las bandas de absorción de las especies deuteradas de acuerdo a la siguiente formula,

$$\bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Para  $^2\text{D}^{35}\text{Cl}$  tenemos,

$$\mu = \frac{2 \cdot 35}{2 + 35} (1.66054 \times 10^{-27}) \text{kg} = 3.14156 \times 10^{-27} \text{kg}$$
$$\bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi (2.9979 \times 10^8) \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} \sqrt{\frac{512.1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2}}{3.14156 \times 10^{-27} \text{kg}}} = 214342 \text{ m}^{-1} = 2143 \text{ cm}^{-1}$$

para  $^2\text{D}^{79}\text{Br}$ ,

$$\mu = \frac{2 \cdot 79}{2 + 79} (1.66054 \times 10^{-27}) \text{kg} = 3.23908 \times 10^{-27} \text{kg}$$
$$\bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi (2.9979 \times 10^8) \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} \sqrt{\frac{408.6 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2}}{3.23908 \times 10^{-27} \text{kg}}} = 188556 \text{ m}^{-1} = 1885 \text{ cm}^{-1}$$

y finalmente para  $^2\text{D}^{127}\text{I}$

$$\mu = \frac{2 \cdot 127}{2 + 127} (1.66054 \times 10^{-27}) \text{kg} = 3.26959 \times 10^{-27} \text{kg}$$
$$\bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi (2.9979 \times 10^8) \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} \sqrt{\frac{311.9 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2}}{3.26959 \times 10^{-27} \text{kg}}} = 163969 \text{ m}^{-1} = 1640 \text{ cm}^{-1}$$

Los resultados se encuentran recolectados en la siguiente tabla,



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



Molécula	$\mu(\text{kg}) \times 10^{-27}$	$\bar{\nu}_0(\text{cm}^{-1})$	$k(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$
$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	3.142	2143	512.1
$^1\text{H}^{79}\text{Br}$	3.240	1885	418.6
$^1\text{H}^{127}\text{I}$	3.270	1640	311.9



Ejercicio 18.

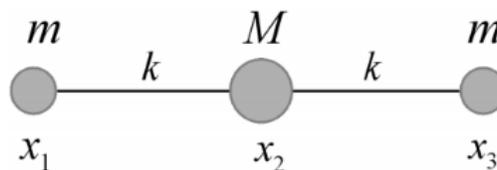
**Unidad 7.** Espectroscopia vibracional

**Tema.** Caso detallado: moléculas triatómicas.

Demuestre que las frecuencias vibracionales de una molécula triatómica simétrica (ver figura 1) están dadas por;

$$\omega_1 = 0, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \omega_3 = \sqrt{\frac{k}{m} \left( 1 + \frac{2m}{M} \right)}.$$

Explique cada uno de estos modos vibracionales.



**Figura 1** – Modelo de la molécula triatómica lineal.

-Análisis del problema.

Es pertinente recordar que dentro de la teoría de osciladores libres, un sistema de osciladores con  $n$  grados de libertad puede descomponerse en un conjunto de  $n$  osciladores lineales con un grado de libertad, proporcionando un sistema de  $n$  ecuaciones diferenciales homogéneas de segundo orden, las cuales deben de cumplir que,

$$\sum_i m_i \ddot{x}_i + \sum_i k_i x_i = 0$$

condición que se satisface si el determinante de los coeficientes se anula, *i.e.*,

$$|k_i - \omega^2 m_i| = 0$$

Desarrollando el determinante se obtendrán  $n$  raíces para  $\omega^2$ , una por cada modo vibracional

-Respuesta.

Las siguientes ecuaciones diferenciales resultan de los tres osciladores lineales que es posible establecer de acuerdo a la figura mostrada en el problema,

$$m\ddot{x}_1 - k(x_2 - x_1) = 0$$

$$m\ddot{x}_3 + k(x_3 - x_2) = 0$$

$$M\ddot{x}_2 + 2kx_2 - k(x_1 + x_3) = 0.$$

Las tres son ecuaciones diferenciales homogéneas. Sí que proponemos que su solución tendrá la forma,

$$x_i = A_i \cos(\omega t),$$



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



Podremos construir entonces el siguiente determinante de coeficientes,

$$\begin{vmatrix} (k - m\omega^2) & -k & 0 \\ -k & (2k - M\omega^2) & -k \\ 0 & -k & (k - m\omega^2) \end{vmatrix} = 0$$

Note que en este caso, a cada ecuación diferencial planteada le corresponde una fila, mientras que en cada columna se encuentra el coeficiente de cada una de las  $x_i$  (los elementos que contienen a las masas y frecuencias se encuentran en la diagonal). Desarrollando el determinante se obtiene la siguiente ecuación cúbica en  $\omega^2$

$$\omega^2 (k - m\omega^2) (mM\omega^2 - k(M + 2m)) = 0$$

de donde es posible determinar las siguientes frecuencias *propias*,

$$\omega_1 = 0, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad \omega_3 = \sqrt{\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M}\right)}$$

De estas frecuencias,  $\omega_1 = 0$  es la frecuencia de traslación de la molécula en forma rígida sobre su propio eje. Como no hay fuerza restauradora, la frecuencia de vibración es entonces nula. A su vez,  $\omega_2 = \sqrt{k/m}$  corresponde, a la frecuencia de oscilación de un sistema masa resorte, por lo cual para este modo de vibración solo intervienen los átomos que están ubicados en los extremos, permaneciendo el átomo central  $M$  en reposo. Finalmente  $\omega_3 = \sqrt{\frac{k}{m} \left(1 + \frac{2m}{M}\right)}$  es la única frecuencia de oscilación en donde el átomo central de masa  $M$  participa en la oscilación.



Ejercicio 19.

**Unidad 7.** Bases de RMN

**Tema.** Modelo de Larmor

- (a) De acuerdo a los datos de las Tablas 1 y 2 que se presentan a continuación, calcule la frecuencia de Larmor  $\nu_p$ , de los siguientes núcleos atómicos inmersos en un campo magnético externo de 9.4 T: (i)  $^{13}\text{C}$ ; (ii)  $^{16}\text{O}$ .
- (b) Prediga cuál de los siguientes compuestos tiene el mayor desplazamiento químico ( $\delta$ ) en un espectro de RMN de protón:  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ .

**Tabla 1.** Número cuántico de espín ( $I$ ) de algunos núcleos de acuerdo al número de protones y neutrones que contienen.

Núm. Protones	Núm. Neutrones	$I$	Ejemplo
Par	Par	0	$^{12}\text{C}$ , $^{16}\text{O}$
Par	Impar	1/2	$^{13}\text{C}$
		5/2	$^{17}\text{O}$
Impar	Par	1/2	$^{31}\text{P}$
		3/2	$^{35}\text{Cl}$
Impar	Impar	1	$^2\text{H}$ , $^{14}\text{N}$

**Tabla 2.** Constante giromagnética ( $\gamma$ ) de algunos núcleos

Núcleo	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{17}\text{O}$	$^{31}\text{P}$
$\gamma$ (Mrad $\text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$ )	267.513	67.262	-36.264*	108.291

\*El signo se puede interpretar como un indicador del 'sentido' de la precesión

Análisis del problema.

En primera instancia debe recordarse que sólo los núcleos con valores de espín diferentes de cero responderán al campo magnético aplicado ya que, en caso contrario, el momento magnético correspondiente será igual a cero, *i.e.*,  $\mu = \gamma I = 0$  siendo  $\gamma$  la constante giromagnética del núcleo. Para núcleos con momentos magnéticos diferentes de cero, la frecuencia de Larmor está determinada por la siguiente expresión.

$$\nu_p = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

Siendo B la intensidad del campo magnético aplicado.

Solución

Inciso a)

Utilizando la expresión de la frecuencia de Larmor, conjuntamente con los datos recolectados en las tablas 1 y 2 para el núcleo de carbono  $^{13}\text{C}$ , se obtiene que,

$$\nu_p = \frac{(67.262 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{T}^{-1}) (9.4 \text{ T})}{2\pi} = 1.00 \times 10^8 \text{ s}^{-1} = 100 \text{ MHz}$$

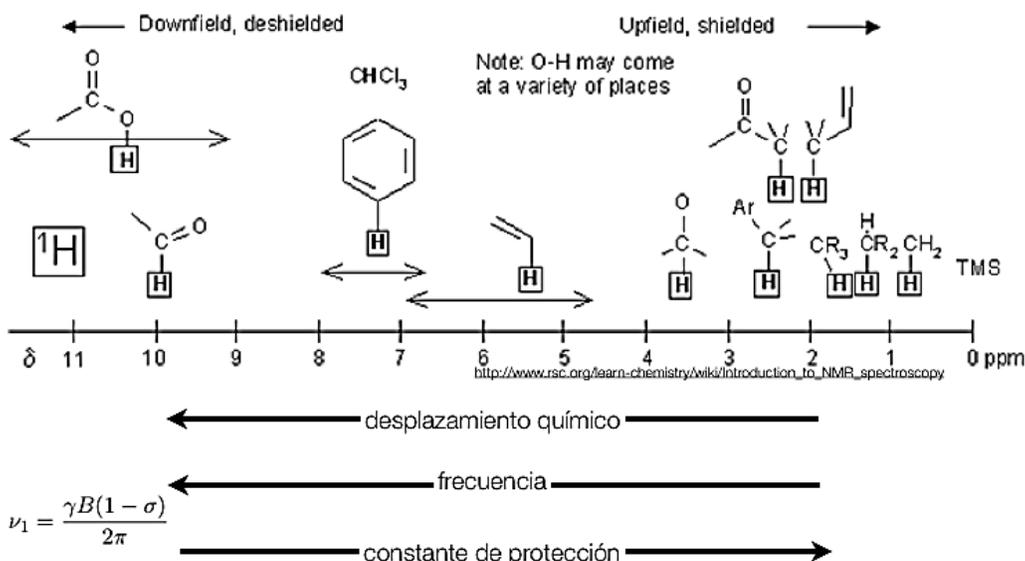


Así mismo, en la Tabla 1 puede observarse que el número cuántico de espín del núcleo de  $^{16}\text{O}$  es cero por lo que a este núcleo no se le puede asociar un movimiento de precesión al interactuar con un campo magnético y la frecuencia de Larmor es cero.

Inciso b)

Las tendencias un espectro de RMN de protón ( $^1\text{H}$  RMN), con respecto a la frecuencia de precesión de cada núcleo de  $^1\text{H}$  de acuerdo a su ambiente químico y a la constante de protección ( $\sigma$ ) se pueden resumir gráficamente en la siguiente figura:

Notar que un espectro de RMN se grafica con respecto al desplazamiento químico,  $\delta$ , cuyo valor aumenta de derecha a izquierda.



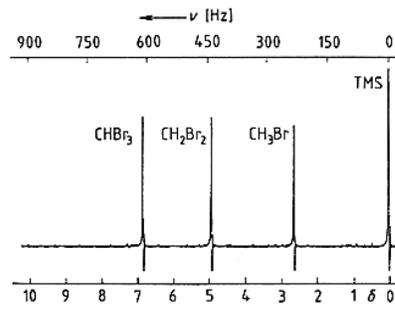
Se dice que mientras mayor sea la densidad electrónica que rodea a un protón, dicho protón está más 'protegido' (*shielded*) y la constante de protección  $\sigma$  tiene un valor más grande. Esto hace que el desplazamiento químico ( $\delta$ ) al que aparece dicho núcleo en un espectro de RMN sea menor. Cuando la señal en el espectro aparece a valores grandes de  $\delta$ , se puede interpretar como que la densidad electrónica que rodea al protón que da lugar a la señal, es relativamente baja.

Así, para determinar cuál de las tres moléculas ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ) tendrá el mayor desplazamiento químico, hay que recordar que el átomo de bromo tiene la mayor electronegatividad. Por lo tanto, la densidad electrónica se desplaza hacia los bromos. Entonces, a mayor número de átomos de bromo unidos al mismo carbono, los hidrógenos quedan más 'desprotegidos' y la constante de protección ( $\sigma$ ) tiene el menor valor para  $\text{CHBr}_3$ . Esto implica que dicha molécula aparecerá a un mayor desplazamiento químico con respecto a las otras dos moléculas, tal y como se puede comprobar en el siguiente espectro tomado de

[https://beckassets.blob.core.windows.net/product/readingsample/836380/9783527327829\\_excerpt\\_001.pdf](https://beckassets.blob.core.windows.net/product/readingsample/836380/9783527327829_excerpt_001.pdf)



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



**Figure 1-19.**  
90 MHz  $^1\text{H}$  NMR spectrum of a  
mixture of  $\text{CHBr}_3$  (3),  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  
(4),  $\text{CH}_3\text{Br}$  (5) and TMS (6).

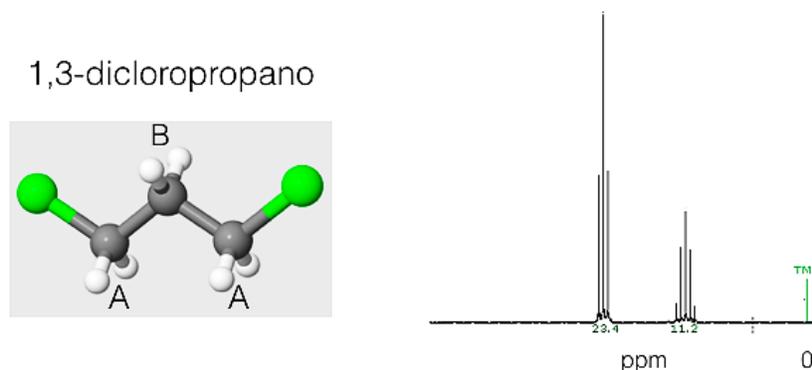


Ejercicio 20.

**Unidad 7.** Bases de RMN

**Tema.** Resonancia y apantallamiento

A continuación se presenta el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 1,3-dicloropropano.



Según el ambiente electrónico que los rodea, se pueden distinguir dos tipos de hidrógenos marcados en la figura como A y B. (a) Asigne las señales en el espectro correspondientes a cada tipo de protón. (b) Si el espectro se obtuvo en un equipo de 80 MHz, determine la frecuencia de precesión de los hidrógenos cuya señal está en 1.2 ppm. Considere que el apantallamiento del compuesto TMS (tetrametilsilano), se toma generalmente como referencia, puesto que es una de las moléculas más apantalladas; consecuentemente su señal aparecerá a  $\delta=0$  ppm y su frecuencia en ese equipo en particular será de 80.00 MHz.

Análisis del problema.

El campo magnético externo en el cual se encuentra inmersa la molécula del compuesto químico en consideración, genera un campo magnético inducido “interno”, originado por las corrientes de electrones dentro de la molécula. Este campo magnético inducido suele contrarrestar el campo magnético externo (aplicado) que experimenta cada núcleo. A este fenómeno se le denomina apantallamiento. Dicho de otra forma, dependiendo del entorno químico del núcleo, la densidad electrónica alrededor del mismo cambiará su reacción (respuesta) frente al campo externo. Por tanto, cada núcleo magnéticamente activo dentro de una molécula podrá responder de manera diferente al campo aplicado, incluso si se trata de un núcleo de un mismo elemento químico, ya que los electrones que están en la cercanía del núcleo, al crear un campo contrario al externo, están apantallando al campo aplicado de una manera diferente para cada núcleo. Entre mejor apantallado (protegido) esté un núcleo frente al campo aplicado, menor será su respuesta y por tanto menor será el desplazamiento químico registrado por el espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Solución

(a) Los hidrógenos A están unidos a un carbono enlazado a un elemento más electronegativo. Es decir, se encuentran más 'desprotegidos', por lo que sus señales aparecerán a un mayor desplazamiento químico. La señal de los hidrógenos A es la de 23.4 ppm, y por tanto la de los hidrógenos B aparecerán a 11.2 ppm.



Fundamentos de Espectroscopia 1309  
Banco de preguntas  
Semestre 2020-I



(b) La expresión para calcular el desplazamiento químico del protón  $H_x$  está siempre asociado a un compuesto de referencia cuyos protones tienen la frecuencia  $\nu_{ref}$  ,

$$\delta_{H_x} = \frac{\nu_{H_x} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6$$

por lo tanto,

$$11.2 \text{ ppm} = \frac{\nu_B - 80 \text{ MHz}}{80 \text{ MHz}} \cdot 10^6$$

$$\Rightarrow \nu_B = (80 \text{ MHz})(11.2)(10^{-6}) + 80 \text{ MHz} = 80.000896 \text{ MHz}$$