

## SELECCION DE PREGUNTAS REPRESENTATIVAS SOBRE TEMAS DEL MODULO DE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MOLECULARES

### Temas de Mecánica Cuántica y Estructura atómica

---

- 1) ¿Cuál es el operador asociado al observable energía, y que componentes tiene el mismo? Ejemplifique escribiendo dicho operador para el cálculo de la energía de un átomo de hidrógeno y de la molécula de hidrógeno.
- 2) ¿Qué tipo de ecuación es y que información puede obtener de la resolución de la Ecuación de Schrödinger para un átomo?
- 3) ¿Qué características debe tener una función de onda aceptable? ¿Qué interpretación se hace de la función de onda?
- 4) Cuando el estado de un sistema es descrito por una función de onda que no es función propia de un operador, ¿que conclusión puede obtener respecto al valor esperado de ese operador?
- 5) Enuncie los postulados de la Mecánica Cuántica.
- 6) ¿Qué dice el principio de incertidumbre de Heisenberg?
- 7) ¿Es posible determinar con igual precisión la posición y el momento lineal de una partícula? Justifique su respuesta.
- 8) ¿Qué tipo de movimiento se representa con el modelo de la partícula en una caja?
- 9) Explique porqué el nivel más bajo de energía traslacional en el modelo de la partícula en una caja no puede valer cero.
- 10) Explique en qué consiste el efecto túnel y de que variables depende que el mismo tenga o no un efecto importante.
- 11) Explique que es lo que implica que dos estados de un sistema sean degenerados. De un ejemplo de los estudiados en el teórico del curso, en el que aparece degeneración de estados cuánticos.
- 12) ¿Cuál es el modelo más simple que conoce para describir el movimiento de vibración?
- 13) Los estados vibracionales en el modelo del oscilador armónico ¿son degenerados? Explique qué es la energía vibracional de punto cero.
- 14) Los niveles cuánticos obtenidos para el modelo del rotor rígido tridimensional ¿son degenerados? ¿Cuánto vale la energía rotacional del estado cuántico más bajo de un sistema? Fundamente su respuesta.
- 15) ¿Cuál es el motivo por el cual es posible resolver en forma analítica la E.S. de los átomos hidrogenoides y en cambio la E.S. de los átomos polielectrónicos no puede ser resuelta en forma exacta?
- 16) Explique qué es un orbital, y discuta en forma general la forma radial y angular de los orbitales correspondientes a un átomo de hidrógeno.
- 17) Explique porqué en tanto los orbitales 2s y 2p en un átomo de hidrógeno son degenerados, en un átomo polielectrónicos no lo son, siendo en particular más estables los 2s respecto a los 2p.
- 18) ¿Cómo clasifica a los orbitales atómicos en función de su nivel de ocupación y que tipo de configuraciones electrónicas conoce para un sistema de número par/impar de electrones?
- 19) Explique cuál es la base física de la aproximación de Hartree-Fock, y en que consiste básicamente un proceso SCF.
- 20) Enuncie el principio de Pauli y explique cuál es su origen.
- 21) ¿Qué es un determinante de Slater?
- 22) Explique cuál es la diferencia entre una función de onda UHF y una función de onda RHF. De ejemplos de casos donde se recomienda la aplicación de una u otra aproximación.
- 23) Explique porqué al construir la configuración de un átomo polielectrónico los electrones se disponen de a uno en orbitales degenerados de un mismo tipo (por ej. al llenar los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ ) en lugar de ocupar doblemente en primer lugar un orbital dentro de esa categoría.

- 24) Explique qué es el spin de una partícula, y cómo clasifica los distintos tipos de partículas subatómicas en función de que tengan spin entero o semientero.
- 25) ¿Cómo calcula la multiplicidad de spin? ¿cuál es la multiplicidad del estado fundamental de un átomo con número par de electrones? ¿y si tuviera número impar?
- 26) ¿En qué consiste el acoplamiento spin-órbita?
- 27) ¿Qué es la energía de correlación? ¿Cuánto vale la energía de correlación para el átomo de hidrógeno? ¿Y para el ion  $\text{Li}^+$ ?
- 28) ¿Qué es una base y que tipo de funciones de base conoce?

---

### **Temas de Estructura y propiedades moleculares**

---

- 29) Explique en qué se basa la aproximación de Born-Oppenheimer y cuál es la consecuencia de su aplicación sobre la E.S. de un sistema molecular.
- 30) ¿Qué es una superficie de energía potencial, y qué tipo de puntos sobre la misma tienen significado químico?
- 31) ¿Qué diferencia hay entre un mínimo local y el mínimo global de una superficie de energía potencial?
- 32) Cuando genera una curva de energía potencial para la rotación interna de un grupo dentro de una molécula, ¿qué tipo de puntos estacionarios espera encontrar en dicha curva?
- 33) ¿Qué diferencia hay entre un cálculo single-point y una optimización de geometría?
- 34) ¿Qué utilidad puede tener la realización de un cálculo single-point?
- 35) ¿Qué tipo de métodos conoce para llevar a cabo estudios sobre la estructura y otras propiedades moleculares?
- 36) ¿Qué elementos son los que definen un campo de fuerza en un método de Mecánica Molecular?
- 37) ¿Qué tipo de propiedades puede y cuáles no puede determinar con un cálculo de Mecánica Molecular?
- 38) ¿Cuál es la diferencia fundamental entre un método ab initio SCF y un método semiempírico?
- 39) ¿Qué propiedades moleculares puede determinar con buena precisión con un método de tipo cuántico que no incluye la correlación electrónica?
- 40) ¿Qué es un Orbital Molecular? ¿A qué orbitales corresponden el HOMO y el LUMO de una molécula, y qué tipo de información puede obtener de la diferencia entre estos dos orbitales?
- 41) En la Teoría de Orbitales Moleculares (OM), cada orbital molecular se obtiene por combinación lineal de orbitales atómicos; ¿qué tipos de orbitales pueden formarse por combinación de los mismos y cuáles son los tres elementos fundamentales que pesan en la formación de los OM?
- 42) ¿Qué diferencia existe entre los orbitales enlazantes y los antienlazantes? ¿Qué tipos de orbitales conoce de acuerdo con la simetría que presentan los mismos?
- 43) ¿Qué es el orden de enlace? ¿Qué conclusión obtiene del hecho que la molécula  $\text{H}_2$  tiene un orden de enlace = 1 y la molécula de  $\text{He}_2$  tiene orden de enlace = 0?
- 44) Si tuviera que estudiar las distintas conformaciones de una proteína similar al BPTI que estudió en este curso, ¿qué método de los considerados elegiría y por qué? (considere que dispone de condiciones similares a las de los prácticos para realizar el estudio).
- 45) Si para la misma proteína de la pregunta anterior quisiera estudiar propiedades electrónicas tales como la densidad electrónica total o el potencial electrostático: ¿cuál sería su respuesta?
- 46) Suponga que desea estudiar la estructura electrónica de un aminoácido o de una nucleobase disponiendo de un PC Pentium 120. ¿Qué método de los estudiados en este curso aplicaría y por qué?
- 47) Los valores obtenidos para la energía de una cierta molécula (por ej. el aminoácido alanina) con distintos métodos clásicos y cuánticos ¿son comparables? Justifique su respuesta.

- 48) Si al determinar la geometría de una molécula con métodos de Mecánica Molecular, Semiempíricos y cálculos ab initio obtiene valores muy diferentes entre sí (y por ende no todos ellos pueden ser correctos al mismo tiempo), ¿cuál es el criterio a utilizar para definir cuál es el valor más representativo de la estructura de esa molécula?
- 49) ¿Cómo se calcula el potencial electrostático molecular, y que tipo de información puede inferir a partir del mismo?
- 50) Idem que en 47 pero para la densidad electrónica total.
- 51) Las soluciones de la E.S. para una molécula que se obtienen con los cálculos habituales realizados en este curso, son representativas de las propiedades moleculares en fase gaseosa. Como primer nivel de aproximación al estudio de sistemas complejos ha aprendido como trabajar con la aproximación de la supermolécula ¿en que consiste la misma?
- 52) ¿Porqué es más complicado hallar un punto de partida para la optimización de un complejo molecular que para una molécula sola?
- 53) ¿Qué es un complejo de enlace de hidrógeno? ¿Qué elementos utiliza para determinar la fuerza relativa de distintos complejos que puedan formarse entre dos moléculas?
- 54) ¿Qué métodos conoce que incluyen el cálculo de la energía de correlación? Describa brevemente las características más salientes de cada uno de ellos.
- 55) ¿Cómo calcula energías de reacción y energías de activación para una reacción química dada usando métodos de la química teórica y computacional?
- 56) ¿Qué información es particularmente importante en el punto de partida para la búsqueda de un estado de transición?
- 57) ¿Cómo corrobora en la práctica si una estructura es una especie estable o si se trata de un estado de transición?
- 58) Siendo métodos Post-HF ambos existen diferencias fundamentales entre los métodos CI y los Möller-Plesset (MPn).
- 59) ¿Cuál es la diferencia fundamental que existe entre los métodos post-HF y los funcionales de la densidad?
- 60) De acuerdo con lo estudiado en este curso, ¿considera que es o no importante incluir la energía de correlación en el estudio de la reactividad química?

### **Temas de Espectroscopía**

---

- 61) De una definición de espectroscopía, y explique que tipo de procesos conoce.
  - 62) ¿Qué es un espectro? ¿Por qué los espectros correspondientes a transiciones moleculares no presentan el aspecto de transiciones definidas como las observadas en espectroscopía atómica sino una estructura en bandas?
  - 63) ¿Cuál es la expresión fundamental que relaciona la energía de una transición con la longitud o frecuencia de la radiación emitida o absorbida?
  - 64) En función de la región del espectro en la que se da la emisión o absorción de luz podemos clasificar la espectroscopía en microondas, infraroja y UV-visible. ¿A qué tipo de transición corresponde cada una de estas espectroscopías?
  - 65) Aparte de la longitud o frecuencia a la cual una sustancia emite o absorbe, es también importante determinar la intensidad de cada señal (señales de baja intensidad no pueden ser resueltas con espectrofotómetros normales). ¿Cómo relaciona la intensidad de una transición con la densidad de la energía de la radiación? ¿cuál es la diferencia entre una transición permitida y una prohibida?
- 
- 66) La intensidad de una señal depende de la población de los niveles cuánticos involucrados. Las ecuaciones de Einstein para la velocidad de transición entre dos niveles en presencia de radiación electromagnética nos permiten determinar en que tipos de espectroscopía pueden

ser importantes los procesos de emisión espontánea, emisión inducida y absorción. Explique a qué conclusiones llegara para los siguientes casos:

- a) espectroscopía de microondas
  - b) espectroscopía infraroja
  - c) espectroscopía UV-vis
- 67) Explique qué es el momento dipolar de transición, cómo se calcula y que relación tiene con la intensidad de una transición dada.
  - 68) Explique de donde surgen las reglas de selección en espectroscopía, y que diferencia hay entre una regla de selección general, y una regla de selección específica.
  - 69) ¿Cuáles son las reglas de selección generales que se aplican en el caso de la espectroscopía de microondas?
  - 70) ¿Qué tipo de información puede obtener de un espectro microondas de una molécula dada?
  - 71) ¿Qué tipo de rotores rígidos conoce? ¿Cuáles son las reglas de selección específicas para un rotor esférico?
  - 72) ¿Cuáles son las reglas de selección generales y específicas que conoce para el caso de la espectroscopía infraroja a) para una molécula diatómica b) para una molécula poliatómica? ¿Afecta en algo estas reglas el hecho que utilice o no una aproximación armónica para modelar las vibraciones del sistema?
  - 73) ¿Qué es un modo normal de vibración? ¿Cuántos modos normales de vibración presenta la molécula de H<sub>2</sub>O? ¿Y el CO<sub>2</sub>?
  - 74) ¿Qué tipo de información puede obtener de un espectro infrarojo?
  - 75) Enuncie el principio de Franck-Condon, y explique como afecta la intensidad de una transición electrónica.
  - 76) ¿Cuál es la diferencia entre una transición vertical y una excitación adiabática? Considerando una transición vertical y una adiabática entre los mismos estados inicial y final, ¿cuál de estas dos transiciones aparecería a una longitud de onda mayor?
  - 77) ¿Qué tipos de transiciones electrónicas conoce? En cada caso discuta el tipo de orbitales involucrados, y si la transición es prohibida o permitida.
  - 78) La fluorescencia y la fosforescencia son fenómenos de emisión que presentan una diferencia fundamental desde el punto de vista de la duración del fenómeno una vez retirada la fuente de excitación que puebla el nivel superior, y también desde el punto de vista del tipo de estado excitado involucrado. Explique detalladamente la diferencia entre ambos tipos de procesos.
  - 79) Considere transiciones entre dos estados electrónicos singulete-singulete, y singulete-triplete. ¿Cómo serán estas transiciones en términos de su intensidad? (Relacione con el carácter prohibido o permitido de las transiciones electrónicas).
  - 80) ¿Qué es un cromóforo? ¿Qué tipo de información sobre una molécula puede obtener al realizar un espectro UV-vis?
  - 81) ¿Es importante el efecto de la correlación electrónica en la predicción teórica de espectros UV-vis?
  - 82) ¿A qué tipo de transición corresponde un espectro de resonancia magnética nuclear (RMN)? ¿La separación de niveles está relacionada con la intensidad del campo magnético externo?
  - 83) ¿Qué tipo de núcleos son activos en RMN?
  - 84) Explique que tipo de información estructural puede obtener con un espectro RMN.
  - 85) ¿Qué es el desplazamiento químico en el contexto de la espectroscopía RMN? ¿De qué forma refleja el entorno químico de cada átomo activo en RMN?
  - 86) ¿Qué es una constante de acoplamiento, y cuál es su origen?
  - 87) ¿A qué tipos de transiciones corresponden las señales observadas en espectroscopía paramagnética electrónica (EPR) o de resonancia de spin electrónico?

## **Temas de Termodinámica Estadística**

---

- 88) Explique cuál es el campo de estudio que se abarca en la Termodinámica Estadística.

- 89) Explique los conceptos de población, configuración más probable y peso estadístico en el marco de la T.E.
- 90) ¿Cómo calcula el peso estadístico de una configuración dada para el caso de un sistema de partículas independientes?
- 91) ¿Qué rol cumple la configuración más probable o dominante en la determinación de las propiedades macroscópicas de una muestra a partir de datos estrictamente microscópicos?
- 92) Describa en palabras cuál es el procedimiento a seguir para obtener la distribución de Boltzmann que corresponde a la configuración más probable para un sistema de partículas independientes.
- 93) Escriba la ecuación que corresponde a la relación entre la población de un cierto nivel cuántico molecular o atómico de energía  $\epsilon$  de acuerdo con la distribución de Boltzmann.
- 94) ¿Cuál es el significado de la constante  $h$  en el contexto de la T.E.?
- 95) ¿Qué es una función de partición molecular? Escriba la ecuación correspondiente y explique que tipo de información termodinámica se puede obtener estudiando su dependencia con la temperatura.
- 96) ¿Cómo escribiría la función de partición molecular para un cristal de  $I_2$  molecular descrito como un conjunto de osciladores armónicos?
- 97) ¿Cómo escribiría la función de partición para un sistema con dos estados cuánticos posibles, tal como en el caso de los dos estados de spin obtenidos al aplicar un campo magnético externo a un sistema con átomos activos en el RMN?
- 98) Idem para el caso de un gas atómico (únicamente movimiento de traslación).
- 99) ¿Explique cómo calcula la energía interna de un sistema a partir de la función de partición molecular?
- 100) ¿Cómo se define la entropía en el contexto de la T.E.? Coincide lo observado en el modelo estadístico con el límite clásico del tercer principio de la Termodinámica?
- 101) Explique cuál es la necesidad de recurrir al concepto abstracto de ensemble.
- 102) ¿Qué tipo de ensembles conoce? ¿En base a que propiedades se diferencian entre sí?
- 103) ¿Cuál es la expresión de la función de partición canónica? ¿Y de la distribución canónica?
- 104) Escriba la energía interna y entropía de un sistema de partículas que interactúan entre sí en términos de la función de partición canónica.
- 105) ¿Cuál es la relación que existe entre la función de partición molecular  $q$  y la función de partición canónica  $Q$  para a) un conjunto de partículas distinguibles; b) un conjunto de partículas indistinguibles?
- 106) ¿Qué tipo de contribuciones presenta la función de partición general de un sistema molecular? Es necesario realizar algún tipo de aproximación para factorizar la función de partición molecular de esa forma?