

EXAMEN DE FISICOQUÍMICA MODERNA-EPM Y FISICOQUIMICA II-MÓDULO EPM

Período ordinario de julio – 12/07/05

Si Ud. aprobó FM-EPM en 2004: las 6 preguntas son el **100% del examen final** globalizador de FM-EPM
Si Ud. aprobó FQII en 2002-2003: las 6 preguntas del módulo EPM son el **60% del examen final de FQII**,
el otro **40%** se obtiene en la prueba del módulo de Electroquímica.

La suficiencia se logra reuniendo un **mínimo de 3/6 puntos disponibles en todos los casos**. Cada pregunta vale un máximo de 1 punto. Tiempo disponible para la prueba: **2 horas**.

- 1) a) Defina el concepto “**orbital atómico**” (OA) e indique cómo se determina un OA según el átomo tenga un único electrón o varios. b) ¿Qué **números cuánticos** definen las **características radiales y angulares** de un OA y qué valores pueden adoptar? c) ¿qué **propiedad electrónica** no queda especificada en el OA espacial; que **número cuántico** permite definir totalmente el estado del electrón en el átomo?; d) ¿qué información sobre propiedades atómicas puede obtener a partir del conocimiento de los OA?
- 2) En los **sistemas moleculares polieletrónicos**, luego de simplificar la Ecuación de Schrödinger aplicando BO y HF se llega al concepto de **orbital molecular (OM)**; un OM es difícil de determinar directamente, por ello se construye combinando OA. a) ¿Cuáles son las dos **teorías** estudiadas en este curso **que permiten construir OM a partir de OA** y de **que manera** lo hace c/u? b) ¿Qué **ventajas y desventajas** presenta c/u de ellas frente a su empleo para entender y predecir la estructura y propiedades moleculares? c) ¿qué es un **conjunto de base**, y en cuáles métodos de los empleados en este curso se utilizan?
- 3) Dados los siguientes 2 problemas, **proponga y fundamente** una estrategia de modelado para llevar a cabo cada estudio estableciendo: a) componente química del modelo, incluyendo propiedades fisicoquímicas a modelar; b) si es necesario optimizar la geometría o basta hacer cálculos *single-point*; c) el o los métodos que propone usar y las opciones asociadas necesarias para poder hacer el cálculo.
P1 – Analizar *a priori* (sin caracterizar el mecanismo molecular de la reacción) la posibilidad que las moléculas de agua y N-metilacetemida reaccionen químicamente determinando: i) reactividad propia de cada molécula; ii) cuál de ellas tiene mayor tendencia a compartir sus electrones con la otra; iii) posibles orientaciones relativas de las moléculas en que la reacción tendría lugar preferencialmente.
P2 – Determinar la **estabilidad relativa** de un conjunto de **isómeros conformacionales de un polipéptido** y modelar sus respectivos espectros IR. Asuma que ya conoce la estructura tridimensional de los isómeros al comenzar el estudio. (¿Cambiaría su elección si se le solicitara determinar los espectros UV-Vis? ¿Por qué y de qué manera?).
- 4) a) ¿Cómo vincula la cantidad de energía contenida en la radiación emitida o absorbida por una molécula con la frecuencia de esa radiación?; b) ¿qué son los fenómenos Raman Stokes y anti-Stokes y cómo se relacionan con los procesos de absorción y emisión molecular? c) ¿de qué **factores moleculares** depende la intensidad de una señal espectroscópica?
- 5) a) Explique qué son las reglas de selección generales y específicas en espectroscopía, y qué origen físico tienen. b) Para cada tipo de espectroscopia molecular estudiado en el curso (microondas, Raman rotacional, infrarrojo, UV-Visible, NMR y EPR) de un ejemplo concreto de molécula activa explicando detalladamente en cada caso cuáles de sus características estructurales son las que le confieren esa actividad.
- 6) a) ¿Qué es y que rol cumple en el marco de la Termodinámica Estadística la **función de partición molecular**? b) Recordando que la distribución de Boltzmann vale solo para *sistemas cerrados de partículas independientes*, y que generalizar el estudio de propiedades macroscópicas a *sistemas cerrados de cualquier tipo de partículas en equilibrio térmico* requiere emplear el concepto de **ensemble canónico**, **defina** que es un **ensemble** y explique **que diferencia un ensemble canónico de los ensembles microcanónico y grand canónico**; c) indique como se vincula la **función de partición molecular** de una sustancia con la **función de partición canónica** de un sistema de partículas de esa misma sustancia.

NOTA: EN CASO QUE INCLUYA ECUACIONES EN SUS RESPUESTAS, NO OLVIDE IDENTIFICAR CLARAMENTE CADA MAGNITUD INVOLUCRADA. DE NO HACERLO, ESTO AFECTA EL PUNTAJE QUE OBTIENE POR SU RESPUESTA.