

EXAMEN DE FISICOQUÍMICA II. 13 de diciembre de 2001

PRIMERA PARTE: MODULO DE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MOLECULARES

Esta primer parte incluye 6 preguntas que corresponden al 60% del total del examen. Dispondrá de un tiempo máximo de 2 hs. para contestarlas. Cada pregunta tiene un valor máximo asignado de 1 punto. **La suficiencia en esta parte del examen se logra obteniendo un mínimo de 3 de los 6 puntos disponibles** para la misma. Ante consultas planteadas al respecto, se hace especial énfasis sobre el hecho que la **aprobación del examen de la asignatura Fisicoquímica II requiere obtener la mitad de los puntos disponibles en cada parte** (EPM y Electroquímica) rendidas dentro de la misma fecha de exámenes.

- 1) La aproximación de Hartree-Fock resulta fundamental para poder estudiar sistemas polielectrónicos. a) explique cuál es la base física de este modelo y que simplificación del problema se logra con la misma; b) indique porqué es necesario resolver las ecuaciones resultantes en forma iterativa autoconsistente (SCF); c) ¿qué tipo de error se comete en el cálculo de la energía al utilizar esa aproximación?
- 2) Defina el concepto de superficie de energía potencial, indicando: a) qué tipo de puntos tienen significado químico sobre la misma y a qué tipo de especie química se los asocia; b) Qué diferencia existe entre un cálculo de optimización de geometría y un cálculo *single-point*; c) cuál es la aproximación fundamental que permite generar el concepto de superficie de energía potencial cuando se realiza una descripción cuántica de las moléculas.
- 3) Describa en forma esquemática los distintos tipos de métodos de modelado estudiados en este curso que le permiten analizar la estructura y propiedades moleculares. En cada caso especifique: a) base física del método; b) costo relativo del cálculo; c) tipo de propiedades moleculares que es posible calcular y cuáles no puede describir con ese tipo de método; d) proporciones un ejemplo concreto de problema para el cual Ud. recomendaría su uso.
- 4) a) Para cada uno de los siguientes tipos de Espectroscopía Molecular explique que tipo de transición da origen a la señal observada y que características generales debe poseer una molécula para ser activa:
microondas, Raman rotacional, infrarrojo, NMR y EPR
b) ¿qué tipo de método teórico sería imprescindible utilizar para modelar un espectro UV-vis? (i.e.: ¿clásico? ¿cuántico? ¿con o sin correlación electrónica?). ¿Y para un espectro infrarrojo?
- 5) En el contexto de la espectroscopía UV-vis explique qué es un cromóforo, y a que tipo de transiciones entre orbitales corresponden las bandas que se observan en los espectros moleculares de esta clase.
- 6) Explique cuál es la utilidad de la Termodinámica Estadística, qué rol cumple la función de partición en el contexto de la misma y que información se requiere conocer para poder calcular dicha función de partición.

NOTA: EN EL CASO QUE INCLUYA ECUACIONES EN SUS RESPUESTAS, NO OLVIDE IDENTIFICAR CLARAMENTE CADA UNA DE LAS MAGNITUDES INVOLUCRADAS. DE NO HACERLO, ESTO AFECTA EL PUNTAJE QUE OBTIENE POR SU RESPUESTA!!