

EXAMEN DE FISICOQUÍMICA II. 26 de enero de 2001

QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

Cada pregunta de las 6 planteadas (que corresponden al 60% del total del examen) 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.**

Lea atentamente el texto de cada pregunta antes de proceder a contestarlas. Para facilitar su rápida corrección responda esta parte del examen en hoja separada a la parte de Electroquímica. Muchas gracias.

- 1) a) Defina qué es un orbital atómico, indicando cómo se clasifican los mismos en base a los números cuánticos que identifican los posibles estados de un electrón en el átomo; b) haciendo uso del átomo de hidrógeno como ejemplo, discuta brevemente las características radial y angular de cada tipo de orbital. c) ¿Qué diferencia fundamental espera encontrar entre los orbitales de átomos mono- y polieletrónicos?
- 2) Cuando se estudia la estructura de una molécula, en general se procede a separar el tratamiento de la parte nuclear del correspondiente a la parte electrónica de la misma. a) Indique como se llama la aproximación fundamental que permite realizar esta separación de movimientos y en que condiciones es válida la misma; b) Indique cuáles son las dos grandes teorías vistas en este curso que permiten resolver la ES electrónica molecular (nota: especifique en cada caso como se explica la formación del enlace).
- 3) Suponga que se le solicita estudiar tres problemas concretos:
 - i) Estimar la diferencia de energía existente entre dos isómeros de una molécula orgánica pequeña (por ej. metanol, CH_3OH) de la que no conoce distancias y ángulos de enlace.
 - ii) Analizar la densidad electrónica total y el potencial electrostático molecular en una macromolécula de interés biológico (por ej. un ácido nucleico o una proteína) de la que conoce la estructura cristalográfica;
 - iii) Calcular la energía de activación de una transformación química que involucra moléculas de tamaño pequeño.

Para cada uno de estos tres problemas indique que tipo de método de los estudiados en este curso elegiría, fundamentando en forma detallada los elementos en los que basa su elección. Recuerde analizar los siguientes aspectos: a) ¿es necesario realizar una optimización de geometría?; b) ¿es necesario utilizar un método cuántico o es posible encarar el problema con métodos clásicos?; c) en caso que un método clásico sea suficiente, ¿que campo de fuerza específico utilizaría?; d) en caso que sea necesario emplear un método cuántico, discuta el tipo específico de método, y si la correlación electrónica es necesaria para determinar la propiedad con exactitud.

- 4) a) ¿Qué es un espectro? b) ¿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? c) ¿Cuál es la expresión fundamental que relaciona la energía de una transición con la longitud o frecuencia de la radiación emitida o absorbida?
- 5) a) En el contexto de la Espectroscopía Molecular, explique qué es una regla de selección, especificando que tipos de reglas conoce y en que principio se originan. b) Para cada uno de los distintos tipos de espectroscopía estudiados en este curso (microondas, Raman rotacional, infrarrojo, UV-Vis, NMR y EPR) de un ejemplo de aplicación de reglas de selección.
- 6) ¿Qué es una función de partición molecular? Indique qué datos son necesarios para calcularla y que información sobre un sistema macroscópico puede obtener a partir de ella.

NOTA: EN EL CASO QUE INCLUYA ECUACIONES EN SUS RESPUESTAS, NO OLVIDE IDENTIFICAR CLARAMENTE CADA UNA DE LAS MAGNITUDES INVOLUCRADAS.