

EXAMEN DE FISICOQUÍMICA II. 31 de julio de 2000

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 corrección rápida responda esta parte del examen en hoja separada a la parte de Electroquímica. Muchas gracias.

- 1) Indique cuáles son y que características presentan los tres modelos simples empleados en Mecánica Cuántica para representar el movimiento de traslación, rotación y vibración de una partícula. (Ponga especial atención en describir el tipo de operador de energía potencial usado en la ES correspondiente y en indicar si las soluciones que se obtienen en cada caso pueden o no corresponder a estados degenerados).
- 2) a) Explique cuál es la aproximación fundamental necesaria para poder definir el concepto de superficie de energía potencial (especifique cuál es la base física que da soporte a la misma, y cuál es la consecuencia práctica de su aplicación). b) ¿Qué tipo de puntos tienen significado químico sobre una superficie de energía potencial? c) ¿Cómo se le llama al procedimiento empleado para buscar ese tipo de puntos sobre una superficie de energía potencial?
- 3) Presente en forma esquemática los distintos métodos que hemos introducido en este curso para estudiar la estructura y propiedades de las moléculas. En cada caso indique el tipo de modelo en el que el método descansa, pros y contras conocidas de su empleo, y proporcione al menos un ejemplo concreto de alguna propiedad molecular para la que recomendaría su uso.
- 4) 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.
- 5) a) Indique a que tipo de espectroscopía molecular corresponden las técnicas de Fluorescencia y Fosforescencia. b) Explique que diferencia fundamental existe entre estos dos tipos de procesos poniendo especial énfasis en el tipo de transición que da origen a las mismas.
- 6) a) Defina el concepto de función de partición molecular indicando que rol tiene la misma en Termodinámica Estadística. b) Indique que relación hay entre la función de partición molecular y la función de partición canónica de un sistema macroscópico.

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

- 1) a) Explique que es la energía de correlación y que métodos ha estudiado en este curso para poder calcularla.
b) ¿Es importante su inclusión en el cálculo de la energía de activación de una reacción química? Justifique su respuesta.

Definición de energía de correlación: como la energía que corresponde a la interacción instantánea de los electrones (DINAMICA) Y ENTRE DISTINTAS CONFIGURACIONES ELECTRONICAS (ESTATICA).

OPERATIVAMENTE ESTA BIEN SI ME DICEN QUE ES LA DIFERENCIA DE ENERGIA ENTRE EL LIMITE DE HF Y LA ENERGIA EXACTA NO RELATIVISTA DE LA MOLECULA

(0.40):

METODOS: a) Post-HF : Se basa EN CORRECCIONES DE LA APROX. HF. A.1) VARIACIONALES : CI-MCSCF a.2) PERTURBACIONALES MPn; b) DFT. (0.40, si desarrollan que tipo de correlación calcula c/u y la base del método)

PARTE B: Si, es importante, porque en el estado de transición la contribución de la energía de correlación es más importante que en las moléculas neutras. Esto implica que un cálculo sin correlación sobreestima la E_a (0.2)

- 2) a) Defina el concepto de orbital molecular, indicando que tipos de orbitales pueden formarse en una molécula diatómica. b) Indique en base a la experiencia obtenida en el correr de este curso, que tipo de propiedades de la molécula es posible predecir una vez que ha calculado sus OM.

El concepto de OM corresponde a una función de onda monoeléctronica distribuida sobre todos los núcleos de la molécula. Solo en el contexto de la Teoría de OM es un CL de orbitales atómicos. (0.25)

Los tipos de orbitales en una molécula son a) enlazantes (interferencia constructiva de OA, la densidad electrónica se refuerza sobre el eje internuclear) b) antienlazantes (interferencia destructiva de OA, existe un plano nodal perpendicular al eje internuclear). Desde el punto de vista de su simetría pueden ser Sigma (simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear) o Pi (se forma por interacción lateral de orbitales P paralelos, tienen un plano nodal que contiene el eje internuclear). (0.50)

Las propiedades vistas en el curso que se pueden predecir en base a los OM son a) energías orbitales b) configuración electrónica de la molécula c) Diferencia de energía HOMO-LUMO. d) densidad electrónica total e) potencial electrostático molecular. (0.25)

- 3) Suponga que desea estudiar las diferentes conformaciones de un ácido nucleico, siendo su único interés el determinar la energía relativa y la estructura (distancias y ángulos) de cada isómero. ¿Qué tipo de métodos elegiría en este caso y por qué?

En primer lugar el análisis comienza por el tipo de propiedad (depende o no de los electrones en detalle) y el tamaño del sistema (grande en un ácido nucleico). (0.30)

En este caso, la propiedad es calculable con cualquiera de los métodos vistos, pero como los sistemas son grandes, debemos recurrir a los métodos más veloces: en este caso mecánica molecular sería la solución más directa. (0.40)

Con desarrollo sobre el método y otras alternativas (0.40)

- 4) La intensidad de una señal espectral depende de varios factores. Haciendo uso de las ecuaciones de Einstein para la absorción y emisión indique cuáles son estos factores, mencionando cuál es su relación con el momento dipolar de transición.

Los dos factores de los que depende la intensidad son a) diferencia de población de los estados inicial y final b) coeficiente de absorción o extinción estimulada. Esta última depende del módulo cuadrado del momento dipolar de transición. (0.5)

Si desarrollan las ecuaciones y mencionan que A depende de la frecuencia (0.25)

Si desarrollan el momento dipolar de transición con ecuaciones (0.25)

5) Como Ud. ha visto en el curso, es posible predecir el espectro IR de una molécula a partir de modelos que describen el movimiento vibracional de los núcleos. En el caso de las moléculas poliatómicas, explique que es un modo normal de vibración, y como se relaciona con la predicción del espectro

Un modo normal de vibración corresponde a una combinación lineal de estiramientos de enlaces y deformaciones de ángulos. (0.25) En cada modo, los núcleos se mueven en forma sincronizada, y cada modo es independiente del otro. (0.25) Cada modo normal se comporta como un oscilador armónico, el cual da origen a una línea del espectro vibracional. En una molécula no lineal tenemos $3N-6$ y en una línea $3N-5$ por lo que en principio podemos determinar a priori el número máximo de señales esperadas. (0.25) Luego la simetría de cada modo determinará que cada uno sea o no activo. (0.25)

6) a) En el contexto de la Termodinámica Estadística defina los conceptos de población, configuración más probable, y peso estadístico explicando el papel que cumplen en el estudio de las propiedades macroscópicas de una muestra. b) ¿qué información puede obtener a partir de la distribución de Boltzmann?.

Población: es el número de partículas del sistema que se encuentra en un mismo estado o nivel de energía molecular (0.1)
configuración más probable: es la configuración representativa del estado del sistema, tiene el peso estadístico mayor. A partir de ella podemos calcular las propiedades macroscópicas del sistema. (0.2)
peso estadístico: permite calcular cuán probable es una configuración dada del sistema + fórmula. Para buscar la configuración más probable maximizamos el peso estadístico. (0.3)

La distribución de Boltzmann corresponde a la configuración más probable para un conjunto de partículas independientes. fórmula . A partir de la misma podemos obtener la población de cada nivel en la configuración más probable. También a partir de esta expresión es que podemos definir la función de partición. (0.4)