

EXAMEN DE FISICOQUÍMICA II. 8 de marzo de 2002

PRIMERA PARTE: QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL

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.

- 1) a) Explique que es el efecto túnel y en qué condiciones tiene lugar el mismo. b) ¿cuáles son los factores que determinan la magnitud de este efecto en el caso de una partícula que se traslada en una caja de potencial monodimensional? c) Este tipo de efecto ¿es importante en el estudio de procesos de interés biológico que implican la transferencia de un protón o un electrón? Justifique su respuesta.
- 2) Realice una presentación general de todos los métodos estudiados en este curso para describir la estructura y otras propiedades moleculares. En cada caso brinde una descripción de la base física del método, y discuta ventajas y limitaciones de su uso (incluyendo consideraciones al respecto de la precisión y tiempo requerido para el cálculo) y un ejemplo de aplicación representativo.
- 3) Suponga que tiene que encarar el estudio de los siguientes problemas concretos con técnicas de modelado:
 - i) Estudio de la estructura molecular (distancias y ángulos de enlace) y la energía relativa de los distintos isómeros conformacionales de un péptido corto de 15 aminoácidos.
 - ii) Análisis del HOMO y del potencial electrostático molecular de una base nitrogenada perteneciente a un oligonucleótido de 12 bases de longitud cuya estructura cristalográfica se conoce;
 - iii) Modelado del espectro electrónico de la molécula de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) considerando la posibilidad de una transición vertical por una parte, y de una transición vertical por otra.

Para cada uno de estos tres problemas indique que tipo de método de los estudiados en este curso elegiría para realizar el estudio, **fundamentando en forma detallada** los elementos en los que basa su elección. Recuerde analizar los siguientes aspectos: a) ¿es necesario realizar optimización de geometría?; b) ¿que tipo de método -cuántico o clásico- se debe/puede emplear? (nota: si opta por un método clásico recuerde especificar el campo de fuerza concreto que elegiría; si opta por un método cuántico, indique tipo específico de método evaluando si la correlación electrónica es necesaria para determinar la propiedad con exactitud).

- 4) a) Indique que elemento determina la posición (en términos de frecuencia o longitud de onda) a la que aparece una señal espectroscópica. b) ¿qué es el momento dipolar de transición y cómo se relaciona con la intensidad de una señal espectroscópica? c) a temperatura ambiente en que tipo de espectroscopía molecular esperaríamos ser capaces de detectar emisión estimulada por la luz? (fundamente su respuesta).
- 5) a) Indique a qué tipo de transición molecular corresponden la espectroscopía de microondas, infrarrojo, UV-Vis por una parte y NMR/EPR por otra. b) Si tuviera que determinar con gran precisión distancias y ángulos de enlace de una molécula, ¿cuál de ellas emplearía? c) si en cambio quisiera determinar la identidad de una macromolécula en solución ¿cuál sería su elección? d) ¿cual emplearía para obtener información sobre la distribución electrónica de una especie de capa abierta (por ej. un radical libre)?
- 6) a) ¿Cuál es el objetivo fundamental de la Termodinámica Estadística? b) ¿Qué diferencia existe entre la función de partición molecular y la canónica? c) ¿Cómo están vinculadas entre sí estas dos funciones?

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!!