

FISICOQUÍMICA II - MÓDULO DE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MOLECULARES (EPM).

Previaturas:

Para cursar: se requiere curso aprobado de Matemática II, Física II, Química Analítica y Fisicoquímica I.

Para rendir examen: se requiere examen aprobado de Fisicoquímica I y Física II.

El curso de Fisicoquímica II consta de dos módulos correspondientes al estudio detallado de la estructura y propiedades moleculares (EPM) y al estudio de los fenómenos de superficie y la Electroquímica (EQ). A continuación se brinda la información relativa al primer módulo a cargo del personal del Laboratorio de Química Teórica y Computacional.

Objetivos de aprendizaje:

- 1) Comprender los principios fundamentales que determinan las propiedades y la reactividad de átomos y moléculas a nivel microscópico.
- 2) Comprender los procesos básicos que dan origen a los distintos tipos de espectroscopía molecular.
- 3) Comprender las bases de la Termodinámica Estadística como conexión entre la descripción microscópica y macroscópica de la materia.
- 4) Adquirir habilidades relativas al análisis estructural de moléculas y macromoléculas de interés Bioquímico.
- 5) Adquirir la capacidad práctica de modelar propiedades y espectros moleculares e interpretar a nivel básico el significado químico de los resultados obtenidos.
- 6) Integrar los nuevos conocimientos teóricos y prácticos incorporados en el curso a una situación real concreta.
- 7) Incorporar el acceso de información calificada disponible en Internet al estudio de problemas relacionados con el modelado computacional de moléculas y macromoléculas.

Programa de teórico:

Bolilla 1.- La estructura atómica y molecular a nivel microscópico: Introducción y Principios para el tratamiento del mundo atómico. (2 clases)

- 1.1. Rol de la ecuación de Schrödinger en el estudio microscópico de átomos y moléculas. Operadores de energía cinética y potencial.
- 1.2. Interpretación de Born de la función de onda. Información contenida en la función de onda.
- 1.3. Postulados de la Mecánica Cuántica y principio de incertidumbre de Heisenberg. Aplicación a un caso concreto.
- 1.4. Cuantización del movimiento en sistemas simples: a) Movimiento traslacional: modelo de la partícula en un caja, degeneración y efecto túnel. b) Movimiento vibracional: modelo del oscilador armónico. c) Movimiento rotacional: modelo del rotor rígido en dos y tres dimensiones. Armónicos esféricos. Cuantización del momento angular. Concepto de Spin.
- 1.5. Forma y soluciones de la ecuación de Schrödinger para átomos hidrogenoides. Concepto de orbital atómico, su representación y relación con los números cuánticos. Orbitales ocupados y virtuales. Degeneración de estados.

Bolilla 2.- Estructura de átomos polielectrónicos y moléculas poliatómicas. (6 clases)

- 2.1. Energías orbitales en átomos polielectrónicos y su relación con los principios de apantallamiento y penetración.
- 2.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos mediante

la aproximación de Hartree-Fock. Método del campo autoconsistente SCF. Error de correlación.

2.3. Relación entre los orbitales y la función de onda polielectrónica: determinante de Slater. Conexión con el principio de exclusión de Pauli. Multiplicidad de spin.

Funciones restringidas y no restringidas.

2.4. La aproximación de Born-Oppenheimer y el concepto de superficie de energía potencial. Significado químico de los puntos estacionarios sobre una superficie de energía potencial.

2.5. Grandes teorías para explicar la formación del enlace químico y la estructura molecular: Teoría del enlace de valencia y Teoría de Orbitales moleculares (método LCAO). Tipos de Orbitales moleculares: clasificación en base a la simetría y al carácter enlazante o antienlazante.

2.6. Métodos computacionales disponibles para el estudio de la estructura molecular y propiedades: clásicos (Mecánica Molecular) y cuánticos (ab initio SCF, semiempíricos, post-HF y DFT). Análisis de las ventajas y limitaciones de cada método.

2.7. Predicción de propiedades moleculares: estructura geométrica, energías absolutas y relativas, separación entre orbitales HOMO-LUMO, teorema de Koopmans y potenciales de ionización, densidad electrónica total y de spin, cargas atómicas, momento dipolar, potenciales moleculares electrostáticos.

Bolilla 3.- Espectroscopía Molecular. (4 clases)

3.1. Teoría cuántica de los espectros moleculares. Transiciones entre niveles de energía y tipos de procesos posibles. Tipos de espectroscopía molecular.

3.2. Tratamiento de Einstein para la predicción de la intensidad de las señales espectroscópicas. Momento dipolar de transición. Transiciones permitidas y prohibidas. Reglas de selección: origen y consecuencias.

3.3. Transiciones entre niveles rotacionales puros: Espectroscopía de microondas. Distorsión centrífuga. Efecto Stark. Espectroscopía Raman rotacional.

3.4. Transiciones entre niveles vibracionales: espectroscopía infrarroja. Moléculas diatómicas y anarmonicidad. Moléculas poliatómicas: modos normales de vibración.

3.5. Espectros rotovibracionales y ramas espectrales.

3.6. Transiciones entre niveles electrónicos: Espectroscopía UV-Visible. Principio de Franck-Condon. Tipos de transiciones. Fenómenos de emisión espontánea: fluorescencia y fosforescencia. Métodos cuánticos que incluyen la correlación electrónica.

3.7. Fundamentos de espectroscopía de resonancia magnética (NMR y EPR). Interacción entre el momento angular de spin y un campo magnético externo. Efecto del entorno químico. Estructura fina de los espectros: constantes de acoplamiento y su origen.

Bolilla 4. - Termodinámica Estadística. (4 clases)

4.1. Nociones fundamentales. Interpretación estadística de las propiedades termodinámicas. Concepto de configuración dominante y peso estadístico.

4.2. Sistemas de partículas independientes: Distribución de Maxwell-Boltzmann.

4.3. Funciones de partición. Interpretación y cálculo de propiedades termodinámicas a partir de la función de partición molecular. Ejemplos de aplicación a casos concretos.

4.4. Definición estadística de la Entropía: fórmula de Boltzmann

4.5. Concepto de Ensemble y función de partición canónica. Relación entre las funciones de partición canónica y molecular. Relación entre las principales funciones termodinámicas y la función de partición canónica.

4.6. Contribuciones a la función de partición molecular: componentes electrónica, vibracional, rotacional y traslacional. Aproximaciones más frecuentes en su tratamiento.

4.7. Aplicaciones de la Termodinámica estadística: cálculo de constantes de equilibrio químico. Formulación termodinámica de la Teoría del Estado de Transición y cálculo de constantes de velocidad.

Programa del práctico:

Práctico 0

Introducción al uso del sistema operativo Windows 98 y herramientas para la navegación y búsqueda de material en la web.

Práctica 1

Técnicas para visualización y diseño de moléculas
Análisis de la estructura molecular en moléculas simples y complejas.

Práctica 2

Modelado de la estructura detallada de pequeñas moléculas.
Cálculo y visualización de Orbitales Moleculares con Métodos Ab Initio.

Práctica 3

Comparación de métodos clásicos y cuánticos.

Práctica 4

Interacciones no covalentes inter e intramoleculares: enlace de hidrógeno.
Construcción de curvas de energía para el isomerismo rotacional.

Práctica 5

Trabajando con macromoléculas: Estudio de las propiedades electrostáticas de proteínas y ácidos nucleicos empleando métodos mixtos clásico-cuánticos.

Práctica 6

Estudio de la reactividad química mediante el análisis de superficies de energía potencial.

Práctica 7

Modelado Computacional de Espectros de Absorción:
Infrarrojo (IR) y UV-Visible.

Carga horaria y frecuencia:

4 horas semanales de teórico (duplicado en horario vespertino cuando el número de grupos prácticos a atender en evaluaciones orales lo permite);

2 horas semanales de problemas;

3 horas semanales de laboratorio práctico.

Cronograma de las evaluaciones del curso:

a) Cuestionarios sobre objetivos y conclusiones de las practicas realizadas: Inicia a partir de la práctica Nº 2. Esta evaluación es individual y obligatoria para todos los estudiantes, y la calificación obtenida es tenida en cuenta para establecer la nota de ganancia del curso.

b) Evaluaciones orales sobre fundamentos teóricos: inician a partir de la práctica Nº 2. Esta serie de 6 evaluaciones consiste en discusiones de media hora de duración c/u, que se realizan dentro del horario de los laboratorios prácticos, en las que la responsable del curso discute con subgrupos de 5 estudiantes los fundamentos teóricos involucrados en las prácticas. Cada evaluación es opcional, permitiendo (en

caso de lograr la suficiencia en 4/6 evaluaciones) la exoneración del parcial final del módulo.

c) Proposición de protocolo para estudiar un problema concreto. A partir de la práctica 5 se asignará a cada subgrupo un trabajo concreto de aplicación. Los estudiantes, trabajando en grupo de 5, deberán proponer un protocolo en el que indiquen el objetivo del estudio, la metodología a emplear, la fundamentación de su elección, y los pasos a seguir en el mismo, indicando que tipo de conclusión podrían obtener a partir de las propiedades determinadas.

⇒Evaluación:

a) Ganancia del módulo: 1 control escrito en la semana 8, el cual puede ser exonerado mediante la obtención de promedio suficiente (y un máximo de 2 calificaciones insuficientes) en un total de 7 discusiones orales semanales realizadas en subgrupos de 5 personas dentro del horario de Laboratorio Práctico. (ver cronograma de actividades del año en curso).

b) Examen final escrito organizado en dos partes separadas temporalmente. La primera corresponde al módulo EPM y consiste en un total de 6 preguntas teóricas sobre los fundamentos y aplicaciones de la metodología estudiada en el curso que reúnen el 60% del puntaje. Para aprobar el examen es necesario obtener más del 50% de los puntos disponibles en cada módulo (3/6 en EPM y 2/4 en Electroquímica).

Docente encargado de curso:

Laura Coitiño

Profesor Agregado (Grado 4)