

12 SI  
1983

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: Química Física (II)

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas

ORIENTACION: Ciclo Básico

CARACTER: Obligatorio

PLAN; 1960

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4hs	b) Problemas 6hs
c) Laboratorio 6hs	d) Seminario - hs
	e) Totales 16hs

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Trabajos Prácticos de Química Física (I)

PROGRAMA

INTRODUCCION A LA QUIMICA CUANTICA SU APLICACION A LA ESPECTROSCOPIA MOLECULAR Y A LA ESTRUCTURA ATOMISTICA DE LA MATERIA.

- 1.- Fundamentos de la mecánica cuántica.  
Introducción matemática. Sistemas de coordenadas. Determinantes. Vectores. Operadores. Ecuación de autovalores. Espectros atómicos. Modelo atómico de Bohr. Búsqueda de un modelo matemático para el átomo. Postulados de la mecánica cuántica. Ecuación de Schöendinger.
- 2.- Naturaleza de la materia y de la radiación.  
Teorías clásicas. Mecánica Clásica. Ondas. Electromagnetismo. Fracaso de las teorías clásicas. Radiación del cuerpo negro. Efecto fotoeléctrico. Naturaleza corpuscular de la luz. Teoría cuántica de Planck. Dualidad onda-partícula. Relación de De Broglie. Efecto Compton. Noción de probabilidad. Paquetes de onda. Principio de incertidumbre de Heisenberg. Principio de correspondencia.
- 3.- Aplicaciones de sistemas simples.  
Partícula libre. Partícula en la caja. Niveles de energía. Función de onda. Partícula en la caja tridimensional. Degeneración de los niveles de energía. Concepto de valor medio. Rotor rígido. Separación de variables. Números cuánticos. Armónicos esféricos. Oscilador armónico. Polinomios de Hermite. Energía de punto cero. Efecto túnel.
- 4.- Estructura electrónica de los átomos.  
Átomo de hidrógeno. Autofunciones y autovalores. Unidades atómicas. Representación de las funciones de onda. Orbitales atómicos. Espectros de los átomos hidrogenoides. Reglas de selección. Momento angular. Autofunciones. Autovalores. Efecto Zeeman. Spin del electron. Principio de exclusión de Pauli.

RW  
only

Aprobado por Resolución CA 782/83

- 5.- Simetría, operaciones propias e impropias. Propiedades del grupo puntual. Ejemplos. Tabla de multiplicación. Grupos cíclicos. Subgrupos. Clases. Simetría molecular. Operaciones Grupos puntuales y grupos cristalinos. Tabla de caracteres. Representación irreducible, representación reducible. Fórmula de la ortogonalidad. Producto directo, definición.
- 6.- Métodos espectroscópicos. Niveles de energía. Tipos de espectroscopías: información que aportan. Curvas de energía potencial. Espectroscopía de absorción vibracional. Espectroscopía de infrarrojo. Espectroscopía Raman. Reglas de selección. Aplicación de la simetría. Unidades y nomenclatura. Espectroscopía de Rotación pura. Moléculas diatómicas, poliatómicas. Moléculas lineales. Giróscopos simétricos y asimétricos. Espectroscopía de vibración-rotación. Vibraciones de moléculas poliatómicas: Modos normales. Determinación de la simetría molecular. Análisis de espectros. Espectroscopía electrónica: Reglas de selección. Principio de Franck-Condon. Espectrógrafos: tipos de instrumentos, sus partes.
- 7.- Métodos de difracción. Difracción de electrones. Difracción de Rayos X. Cristales. Sistemas cristalinos. Redes de Bravais. Determinación de las constantes de la celda unitaria. Ecuación de Bragg. Método de polvo. Determinación de la simetría molecular. Operaciones de simetría de los grupos cristalinos.
- 8.- Otros métodos: p.e. de resonancia, de momentos dipolares. Momento dipolar, polarización. Método de la temperatura. Métodos de la resonancia magnética nuclear y electrónica. Niveles de los núcleos en los campos magnéticos. Información que aportan.
- 9.- Átomos y Moléculas. Unión Química. Estructura electrónica de átomos multielectrónicos. Funciones de onda aproximadas. Métodos variacional. Teoría de perturbaciones. Átomo de Helio. Determinante de Slater. Métodos autoconsistentes de Hartree-Fock. Tabla periódica. Nomenclatura de los estados atómicos.
- 10.- Molécula y unión química. Molécula de ion hidrógeno  $H_2^+$ . Método de orbitales moleculares. Método de OMLOA. Unión de valencia. Moléculas diatómicas homonucleares y heteronucleares. Términos espectroscópicos. Moléculas poliatómicas. Orbitales híbridos. OM localizados y deslocalizados. Estructura electrónica de los sistemas conjugados. Método de Hückel. Uso de simetría.

#### TEORIA CINÉTICA QUÍMICA

- 11.- Leyes fundamentales de la cinética. Velocidades de reacción. Análisis de los datos cinéticos, Métodos de integración. Método diferencial. Comparación de métodos. Leyes de velocidad. Concepto de orden. Reacciones de segundo orden. Reacciones que no tienen orden sencillo, mecanismos. Reacciones complejas. Reacciones reversibles consecutivas, paralelas. Medidas de la velocidad de reacción.
- 12.- Cinética molecular, aspectos teóricos.

- 12.- Cinética molecular, aspectos teóricos.  
Dependencia de la velocidad con la temperatura. Ley de Arrhenius. Superficie de energía potencial. Teoría cinética de las colisiones. Mecánica estadística del equilibrio químico. Teorías de las velocidades absolutas. Forma termodinámica de las velocidades de reacción.
- 13.- Reacciones elementales en fase gaseosa.  
Reacciones unimoleculares. Teoría de Lindemann. Influencia del tamaño de la estructura. Reacciones bimoleculares. Átomos y radicales libres. Reacciones en cadena. Reacciones trimoleculares. Isomerización del ciclopropano. Descomposición del óxido nitroso. Descomposición del etano. Reacciones unimoleculares de moléculas y radicales calientes. Influencia de gases ajenos al sistema de reacción. Polimerización.
- 14.- Reacciones complejas en fase gaseosa.  
Detección y valoración de átomos y radicales en los sistemas reaccionantes. Métodos espectroscópicos. Espectroscopía de resonancia de spin electrónico. Calorimetría. Espectroscopía de masas. Congelación de radicales libres. Tratamiento del estado estacionario. Algunas reacciones inorgánicas. Ordenes de reacción. Descomposiciones orgánicas. Autooxidaciones en fase gaseosa. Reacciones explosivas. Fotoquímica.
- 15.- Reacciones en solución.  
Reacciones entre iones. Influencia del disolvente. Factores de frecuencia. Influencia de la fuerza iónica. Reacciones que incluyen dipolos. Influencia de presión sobre la velocidad de reacción en solución. Reacciones lineales de energía libre. Algunos mecanismos de reacciones en solución. Catálisis homogénea en solución. Mecanismos de catálisis. Catálisis ácido-base. Las relaciones de Brønsted. Funciones de acidez. Catálisis por enzimas.
- 16.- Adsorción y catálisis heterogénea.  
Tipos de adsorción de gases sobre sólidos. Calor de adsorción. Isotermas de adsorción: De Langmuir y de Freundlich. Adsorción en solución. Catálisis heterogénea.
- 17.- Coloides y Macromoléculas.  
Coloides liófilos y liófilos. Electrolitos coloidales. Geles. Reología. Cristales líquidos. Polímeros. Tipos de polímeros: sintéticos, proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos. Pesos moleculares de los polímeros. Técnicas diversas para su determinación.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1.- M. Barrow - Physical Chemistry - Mc. Graw Hill, 2a. ed. (1966).

RD  
OSM

- 2.- M.Barrow - Introduction to Molecular Spectroscopy - Mc.Graw-Hill, 2a.ed. (1962).
- 3.- G.F.Eggers, N.W.Gregory, G.D.Halsley, B.S. Rabinovitch - Físico-química, ed.Limusa-Wiley.
- 4.-,G.F.Castellán - Físicoquímica - ed.Fondo Educativo Interamericano (1974).
- 5.- A.W.Adamson, A.Textbook of Physical Chemistry - Academic Press (1973).
- 6.- M.Karplus y R.N.Porter - Atoms,molecules an introduction for students of Physical Chemistry - W.A.Benjamin (1971).
- 7.- N.W.Hanna - Quantum Mechanics in Chemistry - W.A.Benjamin (1969).
- 8.- F.Daniels y R.Alberty - Físicoquímica - CECSA, 4a.ed.
- 9.- Keith L.Laidler - Cinética de reacciones - Ed. Alhambra.
- 10.- F.A.Cotton - Chemical Applications of Group Theory - Wiley (1971).
- 11.- R.Frost, R.Pearson - Kinetics and Mechanics - Wiley Int. (1961).
- 12.- Y.K.Syrkin, M.E.Dyatkina - Structure of Molecules and the Chemical Bond. Dover Publications (1964).
- 13.- Ira Levine "Físicoquímica", Castellano. ed. A.C. Madrid (1980).
- 14.- Ira Levine "Espectroscopía , castellano, ed. A.C. Madrid (1980).
- 15.- Ira Levine "Química Cuántica", Editorial A.C., Madrid,España(1977).
- 16.- Sidney Benson " The Foundations of Chem.Kenetics", Mc.Graw-Hill Book Co. (1960).

Fecha: Agosto de 1983

Firma del Profesor:

*O. Briceo de Mandiola*

Firma del Director:

*R. H. Rodríguez Pasques*  
 DR. R. H. RODRIGUEZ PASQUES  
 DIRECTOR DEPTO.  
 QCA. INORG. ANAL. Y QCA. FIS.

Aclaración de firma: *O. Briceo de Mandiola* Aclaración de firma: