13 QI 1984

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATUR: Química Física (II)

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas ORIENTACION: Ciclo Básico

CARACTER: Obligatoria PLAN: 1957

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs. b) Problemas 6 hs.
c) Laboratorio 6 hs. d) Seminario - hs. e)Total: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.- Naturaleza de la materia y de la radiación.
Teorías clásicas. Mecánica clásica. Ondas. Electromagnetismo. Fracasos de las teorías clásicos. 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.

2.- 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.

3.- Aplicaciones a 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.
Atomo 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 de electrón. Principio de exclusión de Pauli.

5.- Atomos y Moléculas. Unión Química.
Estructura electrónica de átomos multielectrónicos. Funciones de onda aproximadas. Método variacional. Teoría de perturbaciones. Atomo de Helio. Determinante de Slater. Métodos autoconsistentes de Hartree-Fock. Tabla periódica. Nomenclatura de los estados atómicos.

6.- Molécula y Unión Química.
Molécula de ión hidrógeno: H_2^+. Método de orbitales moleculares. Método de OMCLOA. Unión de valencia. Moléculas diatómicos 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.

Aprobado por Resolución DN1010/bis/84

7.- 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. Análisis de espectros. Espectroscopía electrónica: Reglas de selección. Ptincipio de Franck Condon. Espectrógrafos: tipos de instrumentos, sus partes.

8.- Métodos de difracción y otros métodos. 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. Métodos de Resonancia Magnética, Nuclear y Electrónica. Niveles de los núcleos en los campos magnéticos. Información que aportan.

9.- Fuerzas intermoleculares. Fuerzas de atracción y de repulsión. Fuerzas electrostáticas, momentos dipolares. Fuerzas de dispersión. Polarizabilidad. Polarización dieléctrica y refracción molar.

10.- Introducción a la Termodinámica Estadística. Sistemas de partículas independientes. Macroestados y microestados. Distribuciones: de Boltzman, de Fermi-Dirac y de Bose-Einstein - de partículas localizados. Distribución más probable. Funciones de partición. Conexión con la termodinámica. Contribuciones a la función de partición. Separación de grados de libertad.

11.- Aplicaciones de la Termodinámica Estadística.
Sólidos monoatómicos. Modelo de Einstein e introducción al Modelo de Debye.
Cálculo de Funciones termodinámicas. Gases ideales. Gases monó, di y poliatómicos.
Introducción a los gases reales.
Equilibrio químico, cálculo de constantes de equilibrio mediante funciones de partición.

CINETICA QUIMICA

12.- Leyes fundamentales de la cinética.
Velocidades de reacción. Análisis de los datos cinéticos. Método 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 consecutivos, paralelos. Medidas de la velocidad de reacción.

13.- 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.

14.- Reacciones elementales en fase gaseosa.
Reacciones unimoleculares. Teoría de Lindemonn. Influencia del tamaño de la estructura. Reacciones bimoleculares. Atomos y radicales libres. Reacciones en cadena. Fotoquímica. 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.

15.- 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.

16.- Reacciones en solución.
Reacciones entre iones. Influencia del disolvente. Factores de frecuencia. Influencia de la fuerza iónica. Reacciones que incluyan 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 Mecanismo de catálisis. Catálisis ácido-base. Las relaciones de Brönsted. Funciones de acidez. Catálisis por enzimas.

17.- Adsorción y catálisis heterogéneas.
Tipos de adsorción de gases sobre sólidos. Calor de adsorción. Isotermas de adsorción: De Langmuir y de Freundlich. Adsorción en solución. Catálisis heterogéneas.

BIBLIOGRAFIA

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

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 - Físicoquímica - 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.- Laidler - Cinética Química.

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 Bomd. Dover Publications (1964).

Fecha: Julio 1984.-

H.C.

Firma Profesor: Danilo Posadas

aclaración firma: Dr. D.Posadas

Firma Director:

aclaración firma:

Dra. MIREILLE PEREC
Secretaria Académica
Dto. Qc a. Inorg. Anal. y Qc a. Fís.

A/C DESPACHO