

QI 1994

(11)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA FISICA

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas ORIENTACION: -

2do. CUATRIMESTRE: AÑO 1994

CODIGO DE CARRERA: 01

MATERIA: **Química Física II** CODIGO: 5017

PUNTAJE: -

PLAN DE ESTUDIO: AÑO 1987,

CARACTER DE LA MATERIA: obligatoria

DURACION: cuatrimestral

HORAS DE CLASE SEMANAL: * Teórica/prácticas: 10 hs
* Laboratorio: 5 hs

TOTAL: 15 hs.

CARGA HORARIA TOTAL: 240

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Química Física I (Trabajos Prácticos).

FORMA DE EVALUACION: 2 parciales y 1 final.

PROGRAMA ANALITICO:

- 1) MECANICA CUANTICA. Introducción y principios. Hechos e ideas que introdujeron la mecánica cuántica. Cuantización: radiación del cuerpo negro, efecto fotoeléctrico. Dualidad onda-partícula: difracción de electrones, principio de incertidumbre, mecánica ondulatoria. Formuleaciones de mecánica clásica: de Newton, principio de mínima acción, de Hamilton, de Poisson. Postulados de la mecánica cuántica. Función de onda. Operadores. Ecuación de Schroedinger. Valores medios. Propiedades de las funciones de onda y de los operadores en mecánica cuántica. Modelos sencillos. Partícula libre. Partícula en una caja unidimensional. Barrera de potencial y efecto túnel. Caja tridimensional y degeneración. Relación con la traslación de gases ideales. El oscilador armónico. El rotor rígido.
- 2) ESTRUCTURA ATOMICA. El átomo de hidrógeno. Autofunciones y autovalores. Orbitales y su representación. Spin del electrón. Autofunciones de spin. Principio de exclusión de Pauli. Átomos multielectrónicos. Principio de construcción. Estados electrónicos y térmicos espectroscópicos.

JA

DR. ENRIQUE A. DANIELIAN
Director

QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y FISICA

APROBADO POR RESOLUCION CD 374/95

- 3) ESTRUCTURA MOLECULAR. Soluciones aproximadas de la ecuación de Schroedinger. Método variacional. La molécula ión de hidrógeno. El principio de Born-Oppenheimer. Molécula de hidrógeno. Moléculas diatómicas. Aproximación de orbitales moleculares y de ligadura de valencia. Moléculas poliatómicas. Hibridización. Método de Hückel. Ejemplos. Estados electrónicos.
- 4) ESPECTROSCOPIA. Principios y espectroscopía de vibración-rotación. Coeficientes de Einstein. Reglas de selección. Probabilidades de transición. Absorción y dispersión de radiación electromagnética. Vibración y rotación de moléculas diatómicas. Niveles de energía. Espectros de absorción IR y dispersión Raman. Vibración de moléculas poliatómicas. Modos normales. Curvas de energía potencial. Bandas de combinación y sobretonos. Espectroscopía electrónica. Espectros atómicos. Reglas de selección. Espectros moleculares. Curvas de energía potencial. Principio de Franck-Condon. Absorción y emisión. Reglas de selección. Fluorescencia y fosforescencia. Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ y $d \rightarrow d$. Cromóforos. Ejemplos de espectros y su interpretación. Difracción de rayos X. Estado cristalino. Sistemas cristalinos y redes. Planos e índices de Miller. Condiciones de Bragg. Método de Debye-Scherrer.

PROCESOS DE TRANSPORTE:

- 5) Leyes fundamentales. Viscosidad y difusión. Procesos estacionarios. Conductividad eléctrica y térmica, viscosidad y difusión. Leyes fundamentales: Ohm, Fourier, Newton y Fick. Viscosidad y difusión en gases y líquidos. Teoría cinética de los gases. Procesos de transporte. Flujos y campos potenciales. Predicción de las propiedades de transporte en gases. Procesos no estacionarios. Segunda ley de Fick. Solución de un caso simple. Difusión convectiva. Aplicaciones de las mediciones de viscosidad y difusión.
- 6) Conductividad eléctrica. Conducción eléctrica en metales, semiconductores y electrolitos. Conductancia equivalente. Conductancia iónica. Números de transporte y movilidades iónicas. Teoría de Debye-Hückel-Onsager. Relación de la conductancia con la difusión. Aplicaciones de las mediciones de conductancia a la determinación de constantes de equilibrio entre iones y titulaciones ácido base.

CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS:

- 7) Leyes fundamentales de la cinética: Medición de las velocidades de reacción. Análisis de los parámetros cinéticos. Orden y molecularidad. Reacciones uni, bi y trimoleculares. Reacciones reversibles, consecutivas y paralelas. Hipótesis del estado estacionario. Energía de activación: Ley de Arrhenius.
- 8) Teoría de las reacciones químicas: Teoría de colisiones. Reacciones unimoleculares. Teorías de Lindemann y Hinshelwood. Superficies de energía potencial. Teoría de las velocidades absolutas. Formulación termodinámica de las velocidades de reacción. Aplicaciones de la Teoría de velocidades absolutas.
- 9) Reacciones complejas en fase gaseosa y fotoquímica: Reacciones complejas. Radicales libres y reacciones en cadena. Ejemplos. Explosiones. Reacciones

70
P.A.

6

111

fotoquímicas. Procesos primarios y secundarios. Excitación de moléculas. Fluorescencia y fosforescencia. Tiempo de vida del estado excitado. Rendimiento cuántico. Iniciación fotoquímica de reacciones en cadena.

10) Reacciones en solución y catálisis homogénea: Diferencias con reacciones en fase gaseosa. Control difusional. Efectos del solvente, fuerza iónica y constante dieléctrica. Teoría de las colisiones. Reacciones de transferencia electrónica. Elementos de la teoría de Marcus-Hush. Catálisis homogénea. Catálisis ácido-base. Relación de energía libre de Bronsted. Catálisis enzimática.

11) Reacciones heterogéneas y cinética de electrodo: Superficies. Isotermas de adsorción. Reacciones y catálisis heterogénea. Teoría de Langmuir-Hinshelwood. Estructura de la interfase metal-electrolito. Reacciones químicas en electrodos. Dependencia de la velocidad con el potencial. Ecuación de Butler-Volmer. Parámetros electrocinéticos. Relación de energía libre de Tafel. Efectos difusionales.

BIBLIOGRAFIA

a) Textos de Fisicoquímica General:

- * Physical Chemistry; M. Barrow, Ed. McGraw Hill (1966)
- * Fisicoquímica; G. F. Eggers, N. W. Gregory, G. D. Halsley, E. S. Ravinovitch, Ed. Limusa-Wiley (1967)
- * Fisicoquímica; P. M. Atkins, Fondo Educativo Interamericano (1985)
- * Fisicoquímica Básica; W. J. Moore, Prentice Hall Hispanoamericana
- * Fisicoquímica; S. F. Castellán, Ed. Fondo Educativo Interamericano (1974)
- * A textbook of Physical Chemistry; A. W. Adamson, Academic Press (1973)

b) Textos Especializados:

- * Quantum Mechanics in Chemistry; N. W. Hanna, Ed. W. A. Benjamin (hay versión en castellano)
- * Química Cuántica; I. Levine, Ed. AC (1977)
- * Introduction to Molecular Spectroscopy; M. Barrow, Ed. McGraw-Hill 2da. ed. (1962)
- * The determination of Molecular Structure; Wheatley Spectra of Diatomic Molecules; Hershberg, D. Van Nostrand Co.
- * Fenómenos de transporte; R. B. Bird, W. E. Steward, E. Lightfoot, cap. 1 y 2.
- * The Principles of Electrochemistry; Mc Innes, Ed. Dover N.Y. (1961)
- * Electrolyte Solutions; R. A. Robinson, Ed. Butterworth (1970)
- * The Physical Chemistry of Electrolytic solutions; H. S. Harned y E. B. Owen, Ed. Reinhold N.Y. (1958)
- * Modern Electrochemistry ; J. O. M. Bockris y A. K. N. Reddy, Ed. Plenum N.Y. (1970), vol. 1 y 2.
- * Cinética Química; K. J. Laidler, Ed. Alhambra, 2da. ed. (1971)
- * Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms; F. Wilkinson, Ed. Van Nostrand (1981)

Dra. L. Dicelio

Dra. L. Dicelio

Dr. E. San Román

Dr. E. Calvo

Dr. P. Aramendía