



//

- 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

///

*P.A.*

///

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, B.S.Ravinovitch, Ed. Limusa-Wiley (1967)
- \* Fisicoquímica; P.W.Atkins, Fondo Educativo Interamericano (1985)
- \* Fisicoquímica Básica; W.J.Moore, Prentice Hall Hispanoamericana
- \* Fisicoquímica; G.F.Castellan, Ed.Fondo Educativo Interamericano (1974)
- \* A textbook of Physical Chemistry; A.W.Adams, Academic Press (1973)

b) Textos Especializados:

- \* Quantum Mechanics in Chemistry; N.W.Hanna, Ed. W.A.Benjamín (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; Hersberg, 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 B.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

Dr. E. San Román

Dr. E. Calvo

Dr. P. Aramendia