

## QUÍMICA FÍSICA I

Profesor: T. Buch

## I.- TERMODINÁMICA QUÍMICA

Principios. El concepto de Temperatura; propiedades y funciones de estado; variables termodinámicas; relaciones termodinámicas; método de obtención a partir de los principios. Ecuaciones más importantes: Gibbs, Kirchhoff, Gibbs-Helmholtz. Cantidades parciales molares. El Potencial Químico. Actividad relativa y estados tipo. El concepto de Equilibrio. Regla de las fases. Afinidad y grado de avance de una reacción. Ley de acción de masas. Cálculo "absoluto" de constantes de equilibrio. El tercer principio de la termodinámica.

Termodinámica de sistemas en movimiento. Magnitudes de impacto. Termodinámica de procesos irreversibles. La producción local de Entropía. Relaciones de Onsager y leyes fenomenológicas. Ejemplos.

## II.- ENFOQUE ESTADÍSTICO DE LA TERMODINÁMICA

Estados microscópicos y macroscópicos. El espacio de las fases. Deducción elemental de la ley de Maxwell-Boltzmann. Funciones de partición, y expresión de las funciones termodinámicas en función de las mismas. Cálculo de funciones de partición "clásicas". Peso estadístico y la entropía en el cero absoluto.

## III.- IDEAS BÁSICAS SOBRE MECÁNICA CUÁNTICA

La ecuación de Schrödinger. Autovalores. Autofunciones y su interpretación. Ejemplos: la partícula en una caja; penetración de barreras; el rotador rígido y el oscilador armónico. El átomo de hidrógeno. El principio de exclusión y la tabla periódica. Aplicación a moléculas.

Espectros; probabilidades de transición y reglas de selección. Teoría de calores específicos.

## IV.- GASES REALES Y PERFECTOS

La teoría cinética de gases; colisiones. Fenómenos de transporte. Fuerzas intermoleculares; ecuación virial y termodinámica del gas real. Vapores; fenómenos críticos y licuefacción.

## V.- SÓLIDOS

Simetría. Noción de cristalografía. Sólidos iónicos, covalentes, moleculares y metales. Teoría de Bandas; conductores y semiconductores. Calor específico.

C.E.D.Q.

QUIMICA-FISICA II  
PROGRAMA

1962  
40\*

LIQUIDOS

Función de partición clásica. Gas ideal. Gas real. Fuerzas intermoleculares. Deducción de la ecuación de Van der Waals. Ecuación de estado del virial. Relaciones termodinámicas para gases reales en términos del segundo coeficiente del virial.

Principio de estados correspondientes. Presentación elemental y deducción mecánico estadística. Estado líquido. Propiedades características. Teoría del volumen libre y de las celdas. Entropía comunal. Cálculo de presión de vapor.

ELECTROQUIMICA

1ª Clase

Propiedades características de la conductancia electrolítica en medio acuoso.

Definiciones  $\Lambda$ ,  $\kappa$ ,  $\Lambda = f(D, n, T, P, c)$ .

Métodos de medida de  $\Lambda$ . Cálculo de  $\Lambda_{\infty}$ . Ley de Kohlrausch  $\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$ .

Ley de las conductancias iónicas independientes, Regla de Walden.

2ª Clase

La conductancia como resultado del movimiento iónico. Comparación de las energías de interacción ión-ión, ión-dipolo, ión-molécula polarizable. El significado físico de "dilución infinita"

Concepto de movimiento térmico y comparación de las velocidades térmicas con las de migración. Definición de un modelo simple para el tratamiento teórico de la migración a dilución infinita. Cálculo de  $\Lambda = f(v)$ . Resultados previsibles de  $t_+ \neq t_-$ . Métodos experimentales para medir número de transporte. Cálculo de  $\lambda$ . Resultados experimentales en la serie de los metales alcalinos. Caso del  $H^+$  y  $OH^-$ .

3ª Clase

Interpretación de los resultados de medidas de  $\Lambda_{\infty}$ . Modelo que implica la aplicación de la ley de Stokes. Diferencias entre el modelo y las propiedades conocidas del sistema. Interpretación de la regla de Walden. Radios iónicos cristalinos y radios iónicos en solución. Cálculo de número de hidratación. Métodos de compresibilidad. Método de Robinson & Stokes. Comparación de los resultados de ambos métodos. Indefinición del grado de hidratación.

4ª Clase

El ión solvatado. Intercambio del agua de solvatación con el medio. Vida media del agua marcada en el acuocomplejo  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ . El solvente como un medio con estructura. Cálculo de la energía de solvatación por el método de Born. Modelo implícito. Resultados, comparación con valores medidos. Crítica al modelo y conclusión sobre la magnitud de la interacción electrostática ión-solvente en comparación con la energía total de hidratación.

5ª Clase

Interacciones ión-ión. El ión no aislado. Explicación general de la forma en que se encara el problema; modelo y métodos. Ley de Poisson, significado electrostático. Teoría de Debye-Hückel. Modelo. Esquema de desarrollo. Enunciado implícito de las hipótesis y de la forma en que entran en la teoría. Deducción de la ecuación del potencial. La distribución de carga alrededor de un ión en solución. Referencia al problema de un cuerpo cualquiera cargado. Doble capa difusa.

6ª Clase

Potencial químico en termodinámica. El coeficiente de actividad como medida del grado de interacción. Curvas experimentales  $\gamma = f(c)_T$ . Consideraciones cualitativas para explicarlas desde el punto de vista de las interacciones ión-ión, ión-dipolo.

Métodos experimentales para medir  $\gamma$  de electrolitos. Presión de vapor y crioscópico. Necesidad de definir  $\gamma_{\pm}$ .

7ª Clase

Cálculo de  $\gamma$  usando la ecuación de Debye-Hückel para el potencial eléctrico. Comparación  $\gamma_{\text{calc.}}$  versus  $\gamma_{\text{medido}}$ . Conclusiones sobre límite de validez de la ecuación deducida. Regla de Lewis y Randall. Extensión de Robinson y Stokes. Aparición del número de hidratación, su cálculo y comparación con el obtenido por otros métodos. Conclusiones.

8ª Clase

Efectos de relajamiento y electroforéticos. Ecuación de Onsager. Comparación Onsager versus Kohlrausch. Pares iónicos y asociación en electrolitos fuertes. Disociación parcial: electrolitos débiles. Métodos para el cálculo de la constante de disociación. Ec. de Ostwald.

9ª Clase

El transporte de masa debido a fuerzas no eléctricas. El gradiente de concentración interpretado como "fuerza" que origina la difusión. Interpretación estadística sencilla. Leyes de Fick. Métodos experimentales para medir D. Interpretación teórica de D en el caso de electrolitos. Relación  $D = f(\lambda)$ . Los potenciales de unión líquida. Ecuaciones para un caso simple; métodos experimentales para disminuir los potenciales de unión líquida.

10ª Clase

Propiedades de las reacciones redox. Posibilidad de realizarlas bajo condiciones de quasi-equilibrio. Pilas. Métodos experimentales. Termodinámica de pilas. El problema del potencial de unión líquida. Su importancia en la medición de pH. Convenciones para tabular f.e.m. de pilas, ciclo de Born Haber. Usos: cálculo de constantes de equilibrio por métodos de extrapolación. Medida de  $\gamma_{\pm}$ . Uso en estudio de electrolitos mixtos. Pilas con y sin transporte. Determinación de potencial en el punto de equivalencia de una reacción redox.

11ª Clase

La distribución de carga alrededor de un electrodo. Importancia de estos estudios. Definición operacional de electrodo idealmente polarizado. Doble capa difusa. Adsorción de iones sobre el electrodo. Propiedades de la interfase electrodo-solución. Tensión superficial; capacidad eléctrica. Valores experimentales de C y comparación de un electrodo con un condensador.

12ª Clase

Procesos electroquímicos sobre los electrodos. Métodos de estudio. Simplificación del problema mediante la elección de condiciones experimentales adecuadas. Relación entre las variables  $i$ ,  $E$  y las  $dc/dt$ ,  $c$ ,  $T$ . Los dos casos extremos  $E = E_{\text{rev}} = E_{\text{Nernst}}$ ;  $E \neq E_{\text{rev}}$ . Ecuación de Tafel y ecuación de Arrhenius.

13ª Clase

La velocidad de reacción directa o inversa de una reacción en equilibrio y la densidad de intercambio. La densidad de intercambio comparada con la densidad de corriente que soporta el electrodo como medida de la reversibilidad del electrodo. Curvas experimentales  $i = f(\ )$ . La

corrosión de metales como problema electroquímico. Potenciales mixtos y velocidades de corrosión. Circuito eléctrico equivalente al electrodo de una celda de conductividad.

CINETICA QUIMICA

- 1.- Generalidades - orden y molecularidad. Ejemplos de reacciones de orden sencillos.
- 2.- Técnicas experimentales (generalidades)
- 3.- Teoría de las velocidades de reacción. Reacciones polimoleculares y unimoleculares.
- 4.- Reacciones complejas (algunos ejemplos).
- 5.- Catálisis homogénea. Reacciones en solución
- 6.- Catálisis heterogénea; adsorción - isoterma de Langmuir. La relación entre la adsorción y la catálisis
- 7.- Reacciones en cadena. Polimerizaciones.

C.E.D.Q.