

9.5

Q U I M I C A F I S I C A I I

AÑO 1968

Electroquímica y
Cinética química.

PROGRAMA ANALITICO

Dr. E.O. Timmermann

- 1.- Pilas galvánicas : repaso de Q.F. I (1968).
- 2.- Métodos experimentales de determinación de actividades de electrolitos. Actividad iónica media, coeficientes de actividad. Coeficientes osmóticos. Curvas experimentales de los coef. de activ. vs. la concentración. Interpretación termodinámica. Ley empírica de Lewis; fuerza iónica: ley de la raíz cuadrada. Fuerzas de interacción de corto y largo alcance en soluciones. Interacciones electrostáticas: polo, dipolo, multipolo. Modelo semicristalino de solución electrolítica; ley de la raíz cúbica. Modelo de Debye-Hückel: hipótesis, desarrollo. Ec. de potencial de D-H; distribución de carga alrededor del ión central: atmósfera iónica, su radio. Energía de interacción electrostática: expresión del coef. de actividad según D-H, rango de validez. Extensiones: parámetro iónico y constantes adicionales. Parámetros de hidratación según Robinson-Stokes. Propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas según D-H: leyes límites. Asociación iónica. Coeficientes de actv. estequiométricos y iónicos. Ec. de Davies. Grado de disociación y constantes de disociación. Teoría de Bjerrum; pares iónicos, iones triples.
- 3.- Procesos irreversibles. Fenómenos de transporte: leyes y coeficientes fenomenológicos. Relaciones de Onsager. Ec. de continuidad. Estado estacionario. Flujo y velocidades de referencia. Corriente eléctrica. Ley de Ohm, tiempo de relajación. Transporte de electricidad: números de transporte; diversas definiciones y métodos experimentales. Movilidad eléctrica y absoluta. Conductancia específica y equivalente. Métodos de medida y resultados experimentales. Disociación iónica. Ley de movilidades iónicas independientes. Coeficiente de conductividad. Ley de Kohlrausch. El ión en solución: su movilidad, ley de Stokes, regla de Walden. Radios iónicos y cristalinos. Conduct. iónica a dilución infinita: resultados experimentales e interpretación en el caso H^+ y OH^- . Solvatación: cálculo de número de solvatación; por datos de transporte, corrección de Robinson - Stokes; otros métodos. Indefinición del grado de solvatación.
- 4.- Teoría de la movilidad iónica en solución de Onsager. Efecto hidrodinámico (electroforético) y electrostático (de relajación). Expresión de Onsager para la conductancia equivalente, comparación con la ley de Kohlrausch. Interpretación del coeficiente de conductividad. Extensiones de la teoría. Obtención de Λ_0 : funciones de extrapolación. Disociación incompleta: electrolitos débiles y medianamente débiles. Determinación de grados de disociación y constantes de disociación. Ley de Ostwald. Número de transporte: interpretación de su dependencia con c . Efectos de Wien y de Debye-Falkenhagen.

- 5.- Difusión. Gradiente de concentración y de potencial químico como fuerzas impulsoras. Flujo difusional. Leyes de Kick: coeficiente de difusión. Relación con el coef. fenomenológico, con el coef. de fricción, con la cond. iónica: leyes de Einstein y Einstein-Nernst. Autodifusión y difusión de trazas. Dependencia de D con c ; caso general; caso de electrolitos: potencial de difusión. Ley de Nernst-Hartley. Efecto electroforético y de viscosidad. Autodifusión y/o de trazas: efecto de relajación. Viscosidad de soluciones de electrolitos: ley de Jones-Dole. Actividad de los coef. B .
- 6.- Superficies: tratamiento termodinámico de la interface. Tensión superficial: determinación y resultados experimentales. Excesos de superficie: ec. de absorción de Gibbs. Films monomoleculares. Absorción física y química: isoterms, isobaras isotermas; calores de absorción. Expresiones analíticas de las isoterms: Langmuir, Freundlich, Temkin, BET. Semejanzas y diferencias. Determinación del area de un adsorbente según BET. Propiedades de la interface electrodo-solución. Electrodo polarizado y no polarizado: los ideales. Ec. de Lippmann. Curvas electrocapilares. Distribución de cargas alrededor de un electrodo: doble capa, capacidad; adsorción específica. Teoría de doble capa: de Helmholtz (compacta), Guoy - Chapman (difusa). Modelò completo de Stern, potencial zeta.
- 7.- Cinética química. Generalidades. Expresión empírica de la velocidad de reacción. Orden y molecularidad. Velocidad específica. Unidades. Métodos experimentales de determinación de orden y vel. esp.. Orden respecto del tiempo y orden respecto de la concentración. Vida media. Reacciones simples: consecutivas, paralelas, opuestas. Equilibrio. Hipótesis del estado estacionario. Coeficiente de temperatura. Dependencia de k con T : fórmula e interpretación de Arrhenius. Energía de activación.
- 8.- Teoría de colisiones. Número de choques, totales y efectivos. Intercambio de energía. Factor estérico. Interpretación de reacciones bimoleculares y termoleculares. Teoría estadística o del complejo activado. Energía de interacción: curvas de Morse. Superficies de energía potencial. Estado de transición. Coordenada de reacción. Energía de activación. Cálculo de velocidades específicas y factores de frecuencia; uso de funciones de partición. Coeficiente y transmisión. Energía de nivel cero. Entalpía y entropía de activación. Relaciones.
- 9.- Reacciones monomoleculares. Fall off. Energía de activación. Teoría de Lindemann. Desviaciones. Teoría de Hinshelwood: distribución de energías. Energía crítica. Teoría de Rice-Ramsperger y Kassel: distribución interna de la energía. Relación entre E_a y E_c .
Recombinaciones bimoleculares. Mecanismo. Estabilización por tercer cuerpo, eficiencia. Estabilización por radiación.
Relaciones termoleculares. Mecanismos. Energía de activación.
Reacciones en cadena. Mecanismos. Portadores de cadena. Iniciación, propagación, terminación. Velocidad total. Longitud de cadena. Energía de activación. Caso de H_2 y Br_2 y con otros halógenos. Mecanismos de descomposiciones orgánicas de Rico-

Herzfeld. Radicales mu y beta. Ramificaciones. Explosiones: distintos tipos .
Límites.

- 10.- Reacciones en solución: diferencias de una reacción en fase líquida y fase gaseosa. Efecto del solvente. Control difusional. Efecto jaula. Ionización. Entropía y solvatación. Reacciones entre iones: influencia de carga, fuerza iónica, constante dieléctrica. Efecto de la presión sobre reacciones en solución.
Nociones de catálisis. Nociones de fotoquímica.

Introducción a la Mecánica Cuántica

Dra. O. Brioux de Mandirola

- 1.- Introducción. Postulados. Función de onda. Probabilidad. Operadores. Ortogonalidad Norma. Paridad de las funciones. Propiedades. Teorema de expansión. Conmutación de operadores. Principio de incertidumbre. Leyes de Newton. Ecuaciones de Newton. Lagrangiano. Hamiltoniano. Ecuaciones canónicas. Coordenadas.
- 2.- Ecuación de Schrödinger. Función. Solución. Ecuación de Dirac. Significado físico de ψ^2 . Cualidades de ψ . Concepto dual corpúsculo onda del electrón, del fotón. Ley de Broglie. Función de onda sinusoidal. Ecuación de onda. Paquete de ondas. Velocidad de grupo. Velocidad de onda. Partícula en la caja.
- 3.- Momento angular. Reglas de conmutación. Valores propios del momento angular. Autofunciones, autovalores de \hat{M}^2 y \hat{M}_z . Cuantificación en el espacio. Autovalores de \hat{S}^2 y \hat{S}_z . Regla suma de vectores del momento angular. Momento angular total.
- 3.- Rotor rígido. Hamiltoniano. Ecuación Schrödinger. Laplaciano en coordenadas cartesianas y en coordenadas polares. Armónicos esféricos. Número cuántico magnético. Polinomios Asociados de Legendre. Número cuántico l. Diagrama de niveles del rotor rígido. Espectro de rotación. Clases de rotores.
- 5.- Oscilador armónico. Definición clásica y fórmula. Solución cuántica. Relación de recurrencia. Polinomios de Hermite. Niveles de energía. Método de ortonormalización de Schmidt. Ejemplos de oscilador armónico. Interpretación física de ψ^2 en el oscilador armónico.
- 6.- Postulados de Bohr. Series espectrales. Constante de Rydberg. Postulados de Sommerfeld. Números cuánticos. Atomo de hidrógeno. Solución cuántica. Funciones de Legendre y de Laguerre. Niveles de energía del átomo de hidrógeno.
- 7.- Configuración electrónica. Orbitales atómicos. Distribución angular. Distribución radial. Densidad radial. Métodos aproximados para sistemas de varias partículas. Teorema variacional. Métodos orbitales moleculares Hückel (L.C.A.O.) (Ej. etileno). Aproximaciones del método de Hückel. Defectos de la teoría. Determinante de Slater.

- 8.- Teoría de Perturbaciones. Ejs. oscilador armónico perturbado. Atomo Helio. Atomo libre (ecuación Schroëdinger). Números cuanticos. Configuración. Acoplamiento Russell. Saunders. Acoplamiento j-j términos espectroscópicos. Multiplicidad.
- 9.- Tabla periódica. Principio de Pauli. Regla de Hund. Nivel atómico. Ejemplo de diagrama de niveles para el N_2 .

BIBLIOGRAFIA:

- "Química Cuántica Básica - L.F. Phillips (editorial Alhambra, traducción español.
- "Mathematics for Quantum Chemistry" - J.M. Anderson (editorial Benjamín) año 1966.
- "Introduction to Quantum Mechanics" - P.T. Matthews - Mc Graw Hill - año 1963.
- "Mecánica Ondulatoria" Heitler (traducción español).
- "Introduction to Quantum Mechanics" - Paulig-Wilson - Mac Graw Hill
- "Int. to the Quantum Theory" David Park - Mac Graw Hill (año 1964).
- "Quantum Chemistry" - H. Eyring - J. Walter - S. Kimpball (año 1961)

-----○-----