

MQ

QUIMICA FISICA II  
PROGRAMA DE ESTUDIOS  
1970

Parte I.- Electroquímica

- 1.- Conductividad específica: dependencia con las variables de la solución. Conductancia equivalente. Ley de migración independiente de los iones. Número de transporte.
- 2.- Medición de conductividades: métodos de corriente continua y de corriente alterna. Circuito equivalente de una celda. Medición del número de transporte: métodos de Hittorf, de límite móvil, pilas. Diferencias. Método de Washburn. Medidas del grado de disociación a través de propiedades coligativas, de medidas de conductividad y por medio del estudio de propiedades ópticas.
- 3.- Interacción ion solvente: estructura del agua, influencia del electrolito en la constante dieléctrica; regla de Walden. Cálculo del número de hidratación. Mecanismo de conducción del  $H^+$  y del  $OH^-$ .
- 4.- Interacción ion ion: teoría de Debye-Hückel. Suposiciones de la teoría. El parámetro  $a$ . Expresión de  $f_{\pm}$ . Comprobación experimental de la teoría de Debye-Hückel. Factor de actividad de estado anhidro e hidratado. Extensión a soluciones concentradas. Variación de la conductividad equivalente con la concentración. Efecto de relajación y electroforético. Ecuación de Onsager. Verificación. Extensiones para soluciones concentradas: Fuoss-Onsager, Robinson-Stokes, Shedlovsky. Extensión de la ecuación de Onsager a electrolitos débiles. Cálculo de la constante de disociación de ácidos débiles por métodos conductimétricos. Métodos de extrapolación. Efecto Wien, disociación por efecto de campo, efecto Debye.
- 5.- Asociación iónica: pares iónicos. Teoría de Bjerrum. Verificación experimental. Ionestriples.
- 6.- Difusión: 1a. y 2a. leyes de Fick. Difusión de un solo electrolito. Relación de Nernst-Hartley. Difusión de trazas. Influencia de los efectos electroforético y de relajación en los distintos tipos de difusión. Métodos de medición de  $D$ .
- 7.- Doble capa eléctrica: Ecuación de Gibbs. Significado de  $\gamma$ . Electrodo idealmente polarizado. Curvas electrocapilares. Electrodo reversible. Significado de las curvas electrocapilares. Su variación con el electrolito. Adsorción específica. Suposiciones de la teoría de Gouy-Chapman.



## QUIMICA FISICA II

2º CUATRIMESTRE 1970

### CINETICA QUIMICA

Mecanismo elemental, velocidad y orden de reacción. Molecularidad. Sustancias activas y actuantes. Principios que guían la elección de los mecanismos elementales, naturaleza de las sustancias participantes en los actos elementales.

Mecanismos y etapas elementales controlantes. La constante de velocidad específica y su variación con la temperatura: ecuación de Arrhenius. La energía de activación.

Reacciones de orden simple: ecuaciones para los distintos órdenes. Determinación de los órdenes de reacción: por cálculo de la velocidad específica, por los períodos, por el método diferencial, por el método de aislamiento, por parámetros adimensionales.

Métodos experimentales de seguimiento de reacciones: métodos físicos, enumeración, y métodos químicos. Métodos especiales para reacciones rápidas: método de flujo y relajación.

Teoría de las colisiones. Reacciones bimoleculares. Número de choques, choques efectivos, factor estérico.

Reacciones cuasi-monomoleculares, teoría de Lindemann. Efecto de la presión.

Teoría de las velocidades absolutas de reacción: complejo activado. Diagrama de energía potencial. Número de moléculas del complejo activado. Frecuencia de pasaje de la barrera de energía. Cálculo de las velocidades de reacción haciendo uso de funciones de partición. Reacciones monomoleculares y termoleculares. Recombinación de moléculas biatómicas.

Reacciones opuestas, equilibrio y velocidad de reacción. Principio de microreversibilidad. Reacciones paralelas y concurrentes.

Reacciones sucesivas: caso simple.

Reacciones complejas: reacciones en cadena. Principio del estado cuasi-estacionario de Bodenstein. Iniciación, destrucción y portadores de cadena. Síntesis del bromuro de hidrógeno. Síntesis del fosgeno.

Mecanismo de Rice-Herzfeld, descomposición de sustancias orgánicas. Pirólisis del acetadehído. Reacciones en solución. Reacciones entre moléculas. Reacciones entre iones. Ecuaciones de Brønsted-Bjerrum y de Scatchard. Reacciones entre ión y molécula neutra. Efecto salino primario.

Catálisis ácido-base. Ejemplo de catálisis con transferencia electrónica simple y doble.

Catálisis heterogénea y adsorción. Mecanismo de la acción de catalizadores semi-conductores y aisladores. Factores estéricos del adsorbato en la catálisis heterogénea. Las cinco etapas de la catálisis heterogénea. Difusión de productos o reactivos. Adsorción de reactivos. Desorción de productos. Reacción superficial.



QUIMICA FISICA II  
PROGRAMA DE STUDIOS  
1970

Parte III.- Mecánica Cuántica.

- 1.- Sistemas de coordenadas. Determinantes. Vectores. Números complejos. Operadores. Ecuación en autovalores. Mecánica clásica. Sistemas conservativos. Lagrangiano y Hamiltoniano. Coordenadas internas y de centro de masa. Leyes de Newton.
- 2.- Experiencias preliminares: radiación de cuerpo negro, ley de Planck. Efecto fotoeléctrico. Teoría cuántica de la luz. Ondas de de Broglie. Velocidad de onda y velocidad de grupo. Atomo de Rutherford. Atomo de Bohr. Atomo de Sommerfeld. Postulados de la Mecánica Cuántica. Operadores. Valor medio.
- 3.- Partícula en la caja. Autovalores. Autofunciones. Principio de Heisenberg. Espectroscopía. Historia. Regiones del espectro electromagnético. Unidades. Constantes universales. Leyes de absorción de la luz: ley de Bouguer-Lambert. Ley de Lambert-Beer. Transmitancia. Absorbancia. Intensidad de línea. Momento dipolar, Vector momento de transición. Ley de distribución de Boltzmann. Tipos de espectroscopía. Espectrógrafos.
- 4.- Espectroscopía de rotación. Rotor rígido. Separación de coordenadas en el problema de fuerzas centrales. Valor del Hamiltoniano. Soluciones de la ecuación de ondas. Números cuánticos  $m$ ,  $J$ . Espectroscopía de rotación pura. Reglas de selección. Intensidades. Contornos de banda.
- 5.- Espectroscopía de vibración. Espectros de absorción en el infrarrojo. Espectros de difusión Raman. Oscilador armónico. Ecuación de Hermite. Reglas de selección. Vibración-rotación. Reglas de selección. Anarmonicidad. Función de Morse.
- 6.- Moléculas complejas: teoría de las pequeñas vibraciones. Ecuación de Newton. Resolución de la ecuación secular. Constantes de fuerza. Coordenadas normales. Modos normales de vibración. Espectroscopía de absorción. Espectrógrafo: fuentes, dispersores detectores. Espectroscopía Raman. Efecto Raman. Interpretación clásica. Atomo de hidrógeno. Solución. Ecuación de Laguerre. Ecuación de Lagrange. Números cuánticos. Degeneración. Energía del sistema. Orbitales atómicos. Densidad de probabilidad. Distribución de densidad de probabilidad. Distribución angular. Reglas de selección. Unidades atómicas. Radio de Bohr.
- 7.- Atomo de helio. Hamiltoniano. Métodos aproximados. Valor de la energía. Métodos de perturbaciones. Momento angular. Teoremas sobre las propiedades de los operadores hermitianos: ortogonalidad de las funciones. Conmutación de los operadores. Conmutadores de  $H$ ,  $L_z$  y  $L^2$ . Principio de Pauli. Fermiones y bosones. Antisimetría de la función de onda.
- 8.- Moléculas y unión química. Molécula  $H_2^+$ . Aproximación de Born-Oppenheimer. Solución en  $\phi$ . Número cuántico  $m$ . Estados. Principio variacional. Método LCAO. Método M.O. Resolución de la ecuación secular. Soluciones bonding y antibonding. Molécula de hidrógeno. Métodos aproximados. Método M.O. y de Heitler London. Integrales de Coulomb, de intercambio y de recubrimiento. Método de ligadura de valencia. Diagrama de orbitales atómicos y molecu-