

QUIMICA FISICA II

Año 1971 (2do. Cuatrimestre)

PROGRAMA

Prof. Dr. E.O. Timmermann
con colab. del Lic. H. Urtizberoa.

a) Termodinámica y cinética electroquímica; fenómenos de transporte; fenómenos de superficie. (Dr. E.O. Timmermann)

1.- Termodinámica de soluciones de electrolitos. Definiciones. Leyes límites para soluciones diluídas. Coeficientes de actividad iónicos medios y convencionales. Grado y constante de disociación. Coeficientes osmóticos. Método de determinación de coeficientes osmóticos y de actividad; uso de la ecuación de Gibbs-Druhém. Resultados experimentales. Ley empírica de Lewis; fuerza iónica; ley de la raíz cuadrada. Fuerzas de corto y largo alcance. Interacciones electrostáticas. Modelo semicristalino: ley de la raíz cúbica. Modelo de Debye-Hückel(DH): hipótesis y desarrollo. Atmósfera iónica y parámetro iónico. Experiencias del coeficiente de actividad iónico según DH: rango de validez y extensiones. Asociación iónica: ecuación de Davies. Teoría de Bjerrum: pares iónicos, iones triples.

2.- Pilas galvánicas. Tensión y potencial eléctrico. Tensión entre dos fases cargadas. Fenómenos de Volta y Galvani. Conductores electrónicos e iónicos. Potencial interno, externo y de superficie. Equilibrio electroquímico. Magnitudes experimentales de una pila: tensión entre bornes y polaridad. Esquemas de pilas y carga de reacción; su relación con la reacción que ocurre dentro de la pila. Tensión relativa reversible y fuerza electromotriz o tensión química. Electrodo; distintas clases. Tensión de electrodo. Tensión tipo. Convenciones:

//..

//..

distintos tipos de pilas. Determinación de la tensión tipo. Determinación de coeficiente de actividad y constantes de disociación mediante pilas. Pilas de concentración con y sin transporte (directo); polaridad. Unión líquida: tensión y polaridad. Fórmula de Henderson. Puente salino. pH: definición, interpretación termodinámica, utilidad. Buffers standard. Electrodo de hidrógeno: gas, quinhidrona, antimonio, vidrio. Termodinámica de iones: convenciones adicionales sobre la entalpía y entropía de la reacción del electrodo de hidrógeno. Entalpías, entropías y entalpías libres de formación de iones.

3.- Fenómenos de transporte. Leyes y coeficientes fenomenológicos. Relaciones de Onsager. Ecuación de continuidad. Estado estacionario. Flujo y velocidades de referencia. Transporte de electricidad: corriente eléctrica, movilidad eléctrica, conductividad equivalente; números de transporte, diversas definiciones. Conductividad iónica.

Difusión. Gradiente de concentración y de potencial químico. Flujo difusional. Leyes de Fick, coeficiente de difusión. Movilidad de difusión y factor termodinámico. Potencial de difusión. Autodifusión. Relaciones del coeficiente de difusión y las conductividades iónicas con los coeficientes fenomenológicos. Viscosidad. Métodos experimentales de determinación de los coeficientes de transporte.

4.- Resultados experimentales de conductividad y difusión. Leyes de Kohlbrausch; coeficiente de conductividad y disociación. Leyes límites; movilidades independientes, leyes de Einstein, Nernst y Hartley. El ión en solución: ley de Stokes,

//...

//...

regla de Walden. Solvatación. Caso del H^+ y OH^- . Teoría de la movilidad iónica en solución de Onsager. Efecto hidrodinámico (electroforético) y electrostático (de relajación). Expresión límite de Onsager para la conductividad equivalente, comparación con la ley de Kohlbrausch. Interpretación del coeficiente de conductividad. Extensiones de la teoría. Obtención de κ . Disociación incompleta: electrolitos débiles (Ley de Arrhenius) y medianamente débiles. Determinación de grado y constante de disociación. Ley de Ostwald. Número de transporte: dependencia de c e interpretación. Efectos de Wien y de Debye-Falkenhagen. Teoría de Onsager para la difusión: efectos electroforéticos y de viscosidad. Autodifusión y/o de trazas: efecto de relajación. Viscosidad de soluciones de electrolitos: ley de Jones y Dole. Aditividad de los coeficientes B.

5.- Fenómenos de superficie: tratamiento termodinámico de la interfase. Tensión superficial: determinación y resultados experimentales. Excesos de superficies. Ec. de adsorción de Gibbs. Films superficiales. Adsorción física y química. Iso-termas, isobaras, isosteras. Isotermas de: Langmuir, Freundlich, Temkin, BET. Determinación del área del adsorbente. Adsorción de partículas cargadas en electrodos. Prop. de la interfase electrode-solución. Ec. de Lippmann. Electrodo polarizado y no polarizable ideales. Distribución de cargas alrededor de un electrodo: doble capa, capacidad. Curvas electrocapilares. Adsorción específica. Teoría de doble capa: de Helmholtz (c. compacta), Gouy-Chapman (c. difusa). Modelo completo de Stern, potencial zeta. Fenómenos electrocinéticos.

//....

//....

6.- Cinética electroquímica. Sobretensión, diversos tipos: ohmica, de concentración (de difusión y reacción), de transferencia de carga, de cristalización. Control difusional: estado estacionario, capa de difusión de Nernst, corrientes límites, papel de electrolito soporte, disco rotatorio; caso no estacionario, método potencioestático, con y sin agitación, electrodo gotero, polarografía, potencial de media onda. Control de transferencia: activación, coeficiente de transferencia. Densidad de corriente de intercambio, reversibilidad de un electrodo. Curvas experimentales $i = i_0 \left(\frac{1 - \exp(-\alpha n F E / RT)}{1 + \exp(-\beta n F E / RT)} \right)$. Ec. de Tafel, diagramas de Tafel. Sobretensión mixta, potenciales de media onda. Respuestas a C.C. y C.A. de los electrodos: resistencias de polarización (faradicas y no faradicas) y capacitancias. Esquemas eléctricos equivalentes.

b) Cinética Química (Lic. H. Urtizberea)

1.- Etapas del estudio de una reacción química. Reacciones elementales. Molecularidad. Mecanismo de reacción. Velocidad de reacción. Orden y pseudo-orden. Constante de velocidad específica. Energía de activación y ecuación de Arrhenius. Expresión de velocidades cuando el volumen del sistema no es constante.

2.- Métodos para determinar el orden y la constante de velocidad específica de reacciones simples. Método diferencial. Orden respecto del tiempo y la concentración. Método integral y de tiempo de vida media. Ventajas y desventajas de cada método.

//....

//.....

- 3.- Reacciones paralelas - consecutivas. Estado estacionario. Reacciones opuestas.
- 4.- Expresión de velocidades para sistemas con circulación de materia. Reactor tubular. Tanque idealmente agitado.
- 5.- Teoría de colisiones. Suposiciones y deducciones. Factor estérico.
- 6.- Funciones de partición translacionales - vibracionales - rotacionales. Ordenes de magnitud. Dependencia con la temperatura. Teoría de velocidades absolutas. Construcción de superficies de energía potencial. Método de Eyring. Coordenada de reacción. Complejo activado. Deducción termodinámica estadística de la expresión de velocidades. Expresión de k en el caso de reacciones entre átomos o moléculas complejas. Estimación del factor estérico de la teoría de colisiones a partir de la TVA. Factor de transmisión. Formulación termodinámica de la constante de velocidad específica. Comparación de la energía de activación experimental con H en el caso de líquidos y gases.
- 7.- Reacciones unimoleculares. Mecanismo de Lindeman. Teorías de Hinshelwood; Kassel-Rice-Rampersger; Slater. Verificación experimental. Reacciones de combinación entre átomos o radicales.
- 8.- Reacciones en cadena. Características. Reacción de los halógenos con H_2 . Diferencias entre sus mecanismos. Oxidaciones.
- 9.- Reacciones en solución. Reacciones entre iones. Reacciones entre dipolos. Influencia de la fuerza iónica.
- 10.- Catálisis homogénea.
- 11.- Fotoquímica.