

Materia: Química Física II

Curso: 2° Cuatrimestre 1973

Parte I: Estructura de la Materia

1) Termodinámica Estadística.

Estadística de Maxwell-Boltzmann, Distribución más probable. Función de Partición. Deducción. Estadística de la ley de los gases ideales. Energía y probabilidad. Entalpía libre. Capacidad calorífica de gases. Equilibrio químico.

2) Espectroscopía Molecular.

Movimientos nucleares: vibración y rotación. Espectro de vibración-rotación. Reglas de selección. Cálculo de funciones de partición, de rotación y vibración.

Parte II: Cinética Química.

3) Objeto de la Cinética Química:

Parte experimental, velocidad de reacción, métodos de medición de la velocidad de reacción. Ley de expresión de velocidades. Orden de reacción. Constante de velocidad. Método para determinar órdenes de reacción y constantes de velocidad. Método diferencial. Método integral. Método de tiempo de vida media. Ventajas y desventajas de los métodos. Método de pseudoorden. Método de las concentraciones estequiométricas. Energía de activación.

4) Reacciones Complejas.

Reacciones paralelas. Procesos competitivos. Reacciones opuestas. Relación con la Termodinámica. Reacciones consecutivas. Proceso controlante. Hipótesis del estado estacionario. Combinación de los casos anteriores.

5) TEORÍA DE LAS REACCIONES ELEMENTALES.

Reacciones químicas: mecanismos y etapas elementales- Teoría de colisiones- Reacciones bimoleculares- Reacciones termoleculares- Relación con los parámetros de Arrhenius- Teoría del complejo activado- Superficies e energía potencial- Expresión de velocidades- Parámetros de activación. Relación con los parámetros de Arrhenius y de colisiones- Reacciones unimoleculares- Teoría de Lindemann- Influencia de la complejidad de las moléculas- Reacciones termoleculares- Generalidades- Recombinación de átomos y radicales-

6) INTERPRETACION DE LOS DATOS CINETICOS EXPERIMENTALES

Reacciones complejas- Reacciones en cadena. Definición. Ejemplos. Reacción entre el bromo y el hidrógeno.- Iniciación térmica. Planteo del mecanismo. Deducción de la expresión de velocidad. Iniciación fotoquímica. Planteo del mecanismo. Deducción de la expresión de velocidad. Longitud de cadena. Tendencia cuántica. Cálculo de entalpías de reacción a partir de energías de unión.

7) APLICACIONES.

Reacciones en solución. Comparación de reacciones en solución y en fase gaseosa. Efecto del solvente en las reacciones químicas. Estabilidad por solvatación. Participación en el mecanismo. Participación como dieléctrico. Efecto caja. Reacciones controladas por difusión. Catálisis. Introducción. Definición de catali-
///...

Aguiar

//... zador. Mecanismo simplificado. Tipos de catálisis : homogénea y heterogénea.

Parte III: Electroquímica.

de

8) Soluciones electrolitos. Potencial químico. Coeficiente de actividad- Actividad diferentes escalas de concentración- Relaciones- Teoría de Debye- Huckel- Ecuación límite. Modificaciones- Radio de la atmósfera iónica- Equilibrio en soluciones iónicas- Efectos sobre la solubilidad-

9) Fenómenos de transporte - Flujo- Aspectos fenomenológicos. Modelo iónico- conductividad específica y equivalente- Movilidad- Migración independiente de los iones- Ley de Kohlrausch- Ecuación de Onsager. Número de transporte- Distintos tipos- Métodos experimentales para su determinación- Difusión Leyes de Fick-

10) Celdas Electroquímicas- Potencial eléctrico y electroquímico- Equilibrio electroquímico- Descripción cualitativa del funcionamiento de celdas electroquímicas- anodo y cátodo - Estudio termodinámico- Pila en cortocircuito, funcionando reversiblemente y pila real. Espontaneidad- Ecuación de Nernst. Potencial de electrodo simple- Distintos tipos de electrodos- Tipos de pilas; celdas químicas y de concentración con y sin transporte. Aplicaciones.-