

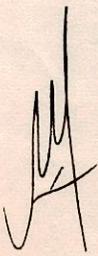


Ira. Parte: Cinética Química - Lic. H. Papouchado

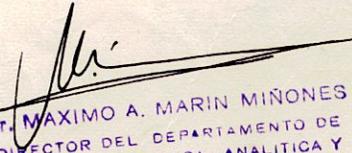
- I.- Generalidades y objetivos de la cinética de reacciones. Definición del concepto de velocidad de reacción. Clasificación de reacciones. Parámetros determinantes de la velocidad de reacción. Comparación con un modelo mecánico. Métodos para determinar órdenes y constantes de velocidad. Comparación de distintos métodos. Concepto de energía de activación según Arrhenius. Ley de Arrhenius. Reacciones que no cumplen con la Ley de Arrhenius. Relación de la energía de activación con H de reacción.
- II.- Reacciones complejas. Estudio cinético de reacciones consecutivas, reacciones paralelas y reacciones reversibles. Concepto de etapa controlante. Relación de la constante de equilibrio con las constantes de velocidad de una reacción reversible. Hipótesis del estado estacionario.
- III.- Teoría cinética de las colisiones. Concepto de diámetro de choque, factor de probabilidad. Relación con la energía de activación según Arrhenius. Superficie de energía potencial. Teoría del complejo activado. Tratamiento matemático. Coeficiente de transmisión. Forma termodinámica de las velocidades de reacción.
- IV.- Reacciones unimoleculares. Mecanismo de Lindemann. Cálculo de las constantes de velocidad. Inconvenientes de la teoría de Lindemann. Teoría de Hinshelwood. Concepto de complejo exitado. Importancia e influencia del tamaño de las moléculas. Tratamiento de Kassel, Rice y Ramsparger. Tratamiento de Slater.
- V.- Reacciones en cadena. Distintas etapas y características de las mismas. Concepto de intermediario. Mecanismo general de reacción. Distintas formas de iniciación. Mecanismos con dos intermediarios. Caso del $\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$. Influencia de las reacciones de ramificación y de inhibición. Formas de comparación de reacciones. Estimación de energía de activación y factores preexponenciales.
- VI.- Catálisis. Definición de catalizador. Mecanismo generalizado. Energía de activación de una reacción catalizada. Comparación con la energía de activación de la reacción no catalizada. Distintos ejemplos de catálisis homogénea. Catálisis ácido-base. Catálisis heterogénea. Mecanismo de adsorción. Distintas etapas. Isoterma de Langmuir. Concepto de grado de recubrimiento de un catalizador. Dependencia del orden de la reacción con el grado de recubrimiento.

VII.- Reacciones en solución. Comparación con reacciones en fase gaseosa. Distintas influencias del solvente. Efecto de solvatación. Efecto de la constante dieléctrica. Efecto "Caja". Energía, volumen y entropía de activación. Reacciones entre iones. Tratamiento de Brönsted y Bjerrum. Efecto del solvente según Christiansen. Reacciones entre iones y moléculas.

2da. Parte: Electroquímica - Dr. E.O. Timmermann

- I.- Electrolitos verdaderos y potenciales, fuertes y débiles. Disociación. Termodinámica de soluciones de electrolitos. Coeficiente de actividad práctico convencional; coeficiente iónico medio práctico. Grado de disociación, constante de disociación. Coeficiente osmótico racional, práctico y convencional. Valores límites de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos. Determinación experimental de estos coeficientes (presión de vapor, descenso crioscópico, solubilidad). Comportamiento empírico de estos coeficientes y sus leyes límites.
- II.- Modelos para soluciones de electrolitos. Teoría de Debye-Hückel. Ley límite y extensiones. Modelo semicristalino; Ley de la raíz cúbica. Efectos salinos.
- III.- Fenómenos de transporte. Leyes empíricas para transporte de calor, masa, cantidad de movimiento y electricidad. Flujos, sistemas de referencia. Conducción eléctrica de soluciones de electrolitos. Conductividad; movilidad y conductividad iónica. Números de transporte (de Hittorf), número de transporte reducido, de Washburn o verdaderos. Conductividad equivalente. Ley de Kohlrausch a dilución infinita. Coeficiente de conductividad de Bjerrum. Caso de electrolitos fuertes, medianos y débiles. Constituyente iónico; número de transporte estequiométrico y conductividad iónica convencional. Resultados experimentales; ley límite de Kohlrausch. Regla de Walden. Teoría de Onsager; efectos electroforético y de relajación. Métodos experimentales de determinación de conductividad y de números de transporte.
- IV.- Difusión. Flujos y gradientes de concentración. Primera y segunda ley de Fick. Coeficientes de difusión. Análisis termodinámico, coeficientes fenomenológicos. Caso binario; movilidad de difusión, factor termodinámico. Ley de Einstein y de Einstein-Stokes. Interpretación cinético-molecular de Einstein de la difusión. Difusión de electrolitos. Potencial de difusión, Ley límite de Nernst-Einstein y Nernst-Hartley. Interdifusión, intradifusión y difusión de trazas.
- 

V.- Pilas galvánicas. Potencial eléctrico de Volta, de Galvani y de superficie de una fase cargada. Potencial electroquímico. Equilibrio electroquímico interfacial. Diferencia de potencial. Celdas electroquímicas. Características. Aspectos termodinámicos. Procesos reversibles e irreversibles. Ecuación de Gibbs-Helmholz. Electrodo. Distintos tipos. Ecuación de Nernst. Fuerza electromotriz de una pila. Distintos tipos de pilas. Pilas de transferencia. Pilas de concentración. Unión líquida; ecuación de Handerson, distintos casos. Puente salino. Uso de pilas: determinación de coeficiente de actividad, de constantes de ionización, de números de transporte. Convenciones de potenciales de electrodo y de fuerzas electromotrices.


Dr. MAXIMO A. MARIN MIÑONES
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y
QUIMICA FISICA