

Q 1976
8

ESCUELA DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
FOLIO
2

PROGRAMA de FISICO-QUIMICA II

Prof. Asoc. Ord. : O. Brioux de Mandirola Año: 1976
" . Adjto. Int. : J. I. Franco

Introducción a la Mecánica Cuántica y la estructura atómica de la materia

Bolilla 1: Naturaleza de la luz y de la materia

Naturaleza ondulatoria de la luz. Naturaleza corpuscular de la luz. Teoría cuántica de Plank para las radiaciones. Efecto Fotoeléctrico. Dualidad onda-partícula de la luz y la materia. Relación de DeBroglie. Principio de Heisenberg-Método espectroscópico: espectros atómicos. Atomo de Bohr.

Bolilla 2: Postulados de la Mecánica Cuántica.

Introducción matemática. Sistemas de coordenadas. Determinantes. Vectores; Operadores. Ecuación de autovalores. Repaso de mecánica clásica; ~~teoría~~ ^{variación} conservatorios. Mecánica Newtoniana. Hamiltoniano. Lagrangiano. Ecuaciones de movimiento. Suposiciones básicas de la mecánica clásica. Suposiciones de la Mecánica Cuántica. Postulados. Ecuación de Schrödinger

Bolilla 3: Sistemas simples mecano-cuánticos

Partícula en la caja. Niveles de energía. Función de onda. Principio de correspondencia. Concepto de autovalor y de valor medio. Rotor rígido. Momento de inercia. Planteo del Hamiltoniano en coordenadas polares. Separación de variables en la función de onda. Números cuánticos: l, m . Ecuaciones de autovalores para los armónicos esféricos. Oscilador armónico. Polinomios de Hermite. Funciones de onda y probabilidad.

Bolilla 4: Espectroscopia. Unidades. Absorción de radiación. Ley de Lambert-Beer. Intensidad. Momento dipolar. Elemento de matriz del momento dipolar. Coeficiente de Einstein. Espectroscopia de rotación pura. Espectroscopia de vibración. Espectroscopia de vibración-rotación. Espectroscopia Raman. Reglas de selección.

Bolilla 5: Estructura electrónica de los átomos. Atomo de hidrógeno. Significado físico de los orbitales hidrogenoideos. Funciones de onda y probabilidades en θ . Funciones de onda y probabilidades en ϕ . Visualización en coordenadas polares de algunos orbitales del hidrógeno. Funciones de onda radiales. Funciones de probabilidad de densidad radial: R^2 . Funciones de distribución radial $4\pi r^2 R^2$. Espectro del átomo de hidrógeno. Regla de selección. Orbitales atómicos y energías de los átomos con varios electrones. Ecuación de Schrödinger. Aproximación de campo central. Funciones de onda y energías de orbitales de un electrón. Principio de exclusión de Pauli. Partículas idénticas y simetría de la función de onda total. Spin del electrón. Principio de exclusión. Tabla periódica.

Bolilla 6: Moléculas y unión química. Molécula ión hidrógeno H_2^+ . Principio variacional y método C.L.O.A. Integrales de Coulomb, de resonancia y de solapamiento. Molécula de hidrógeno. Método del orbital molecular. Método de Hartler-London o método de unión de valencia. Integrales de Coulomb, integral de intercambio. Orbitales moleculares de molé-

Aprobado por Resolución D. 025/76

111

culas diatómicas más complejas. Uniones localizadas. Hibridización de orbitales. Uniones σ - π de etileno y acetileno. Estados excitados y espectros electrónicos de moléculas poliatómicas. Principio de Franck-Condon. Uniones delocalizadas: estructura electrónica de sistemas conjugados. Método de Hückel.

111

Bolilla 7. Estudio experimental de la estructura molecular. I. Métodos espectroscópicos. Espectroscopía de rotación. Cálculo de distancias internucleares. Espectroscopía de vibración: Cálculo de constantes de fuerza. Vibración de moléculas poliatómicas. Modos normales de la molécula de H_2O . Relación de las vibraciones moleculares con la simetría molecular. Vibración de grupos funcionales. Espectrógrafos de absorción. Espectroscopía Raman. Líneas Stokes, anti-stokes, líneas Rayleigh. Espectrógrafos. Espectros electrónicos. Espectroscopía magnética nuclear y electrónica. Espectroscopías de resonancia magnética: r.m.n. y r.m.e.

Bolilla 8. Estudio experimental de la estructura molecular II. Métodos de difracción. El fenómeno de interferencia. Difracción de Rayos X: difracción por cristales. Rayos X y difracción de Rayos X: Ley de reflexión de Bragg. Redes y celdas elementales. Planos de un cristal. Método del polvo cristalino. Determinación del tipo de red y de las dimensiones de la celda elemental. Propiedades eléctricas: Momentos dipolares moleculares. Conceptos electrostáticos fundamentales. Electroestática en medios dieléctricos. Interpretación molecular del comportamiento de los dieléctricos. Determinación del momento dipolar y de la polarisabilidad molecular. Momentos dipolares y carácter iónico. Momentos de enlace.

Teoría Cinética Química

Bolilla 9. Leyes fundamentales de la cinética. Velocidad de reacción. Análisis de los datos cinéticos. Método de integración. Método diferencial. Comparación de métodos. Leyes de la velocidad. Concepto de orden y molecularidad. Reacciones de primer orden, reacciones de segundo orden, reacciones que no tienen un orden sencillo, mecanismos. Reacciones complejas. Reacciones reversibles, consecutivas, paralelas. Medida de velocidades de reacción.

Bolilla 10

Cinética molecular aspectos teóricos. Dependencia de la velocidad con la temperatura. Ley de Arrhenius. Superficie de energía potencial. Teoría cinética de las colisiones. Mecánica estadística del equilibrio químico. Teoría de las velocidades absolutas. Forma termodinámica de las velocidades de reacción.

Bolilla 11. Reacciones elementales en fase gaseosa. Reacciones unimoleculares. Teoría de Lindeman. Influencia del tamaño de la estructura. Reacciones bimoleculares. Reacción entre hidrógeno e iodo. Reacciones que incluyen átomos y radicales libres. Reacciones en cadena. Fotoquímica. Reacciones trimoleculares. Isomerización del ciclopropano. Descomposición del óxido nitroso. Descomposición del etano. Reacciones unimoleculares de moléculas y radicales "calientes". Influencia de gases ajenos al sistema de reacción.

///...

Bolilla 12. Reacciones complejas en fase gaseosa. Detección y valoración de átomos y radicales en los sistemas reaccionantes. Métodos espectroscópicos. Espectrometría de Resonancia del spin electrónico. Calorimetría. Espectrometría de masas. Congelación de radicales libres. Tratamiento del estado estacionario. Algunas reacciones inorgánicas. Descomposiciones orgánicas. Ordenes de reacción para diversos tipos de reacciones de iniciación y terminación. Autooxidaciones en fase gaseosa. Reacciones explosivas.

Bolilla 13. Reacciones en solución. Principios generales. Reacciones entre iones. Influencia del disolvente. Factores de frecuencia. Influencia de la fuerza iónica. Reacciones que incluyen dipolos. Influencia de la presión sobre la velocidad de reacciones en solución de activación. Efectos de los sustituyentes. Relaciones lineales de energía libre. La ecuación de Taft. Catálisis homogénea en solución. Mecanismo de la catálisis. Catálisis ácido-base. Las relaciones de Bronsted. Funciones de acidez. Catálisis por enzimas.

Bolilla 14. Algunos mecanismos de reacciones en solución. Reacciones de transferencia protónica. Reacciones de transferencia electrónica. Reacciones orgánicas de sustitución. Efecto de los sustituyentes. Hidrólisis de haluros alcalinos. Hidrólisis de ésteres. Reacciones de polimerizaciones. Mecanismos moleculares. Mecanismos de radicales libres. Polimerización iónica.

ELECTROQUÍMICA

Bolilla 15. La conducción eléctrica en soluciones iónicas. Medida de la conductividad, migración de iones bajo un campo eléctrico. Determinación de λ , números de transporte. Métodos experimentales. Conductividades iónicas equivalentes.

Bolilla 16. Electrolitos fuertes y débiles. Teoría de Arrhenius, aplicación de la ley de acción de masas a la disociación. Concepto de actividad en soluciones iónicas. Coeficiente de actividad. Métodos para su determinación.

Bolilla 17. Teorías de interacción iónica. Teoría de Debye y Hückel. Leyes límites para las funciones termodinámicas, efectos de asimetría en la atmósfera iónica. Ecuación de Onsager. Extensiones empíricas. Coeficientes de difusión. Rango de validéz de la ecuación de Debye-Hückel. Efecto Wier Teoría de asociación. Determinación de constantes de disociación.

Bolilla 18 F.E.M. de pilas galvánicas. Celdas galvánicas sin potencial de difusión, dependencias de la F.E.M. con la concentración, presión y temperatura. Pilas galvánicas con unión líquida. Potenciales de difusión y actividades de iones individuales. Potenciales de difusión entre soluciones de electrolitos diferentes. Métodos para suprimir los potenciales de difusión. Potenciales de electrodo, electrodos de Ira. especie, de 2a. y múltiples. F.E.M. como suma de diferencias de potencial de Galvani. Aplicaciones de medidas potenciométricas.

///....

///....

Bolilla 19. Teoría doble capa. Electrodo completamente polarizado. Curvas electrocapilares. Fenómenos electrogimétricos, electrosmosis y electroforesis. Cinética de electrodos. Tipos de sobre potencial. Métodos de medida. Curvas estacionarias corriente-potencial. Métodos no estacionarios. Sobre potencial de difusión. Curvas estacionarias. Capa de difusión. Difusión lineal bajo condiciones no estacionarias. Electrodo gotero. Sobrepotenciales de transición. Sobrepotencial de reacción. Sobrepotencial de hidrógeno. Mecanismo de Tafel. Deposición catódica de metales.

Agustín de la Cruz

Maximo A. Marin Miñones
DR. MAXIMO A. MARIN MIÑONES
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y
QUIMICA FISICA