



PLAN DE ESTUDIOS 2002

ASIGNATURA: **FISICOQUÍMICA II**

CÓDIGO **U908**

ESPECIALIDAD/ES: **Ingeniería Química**

Contenidos Analíticos:

- Colisiones, camino libre medio, frecuencia de colisiones, número total de colisiones por unidad de tiempo y volumen. Cálculo de colisiones con restricción en la energía. Fenómenos de transporte en gases. Líquidos, estructura y fenómenos de transporte. Movimiento browniano. Predicción de propiedades y su justificación. Trabajos experimentales.

- Macromoléculas, propiedades de transporte en sus soluciones. Trabajos experimentales.

- Soluciones de electrolitos. Fenómenos de transporte en estas soluciones. Trabajos Experimentales. Teorías.

Elementos de mecánica cuántica. Sistemas simples. Fundamentos de espectroscopías moleculares. Aspectos experimentales y teóricos. Estructura electrónica y enlace químico. Espectroscopías electrónica. Leyes experimentales. Fluorescencia y fosforescencia. Trabajos experimentales.

- Elementos de termodinámica Estadística. Funciones de partición y predicción de constantes de equilibrio.

- Cinética química formal, concepto de velocidad, orden de reacción, molecularidad y mecanismo. Determinación de órdenes de reacción. Reacciones complejas. Hipótesis del estado estacionario. Trabajos experimentales. Aspectos básicos de la cinética química. Teoría de colisiones. Teoría del complejo activado. Energía de activación, entalpía y entropía de activación. Predicción de constantes de velocidad. Factor estérico. Efecto de la presión sobre la constante de velocidad, volumen de activación. Efecto del medio sobre la velocidad de las reacciones químicas entre partículas cargadas (Trabajo experimental). Reactividad química. Superficies. Adsorción. Isotermas Trabajos experimentales empleando las isotermas de Freundlich y la de Gibbs. Cinética química heterogénea y catálisis.

1.- FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN GASES.

Sección eficaz de colisión. Camino libre medio. Camino libre medio en mezcla de gases. Cálculo del número de choques. Función de distribución de velocidades de centro de masa y velocidades relativas. Concepto de velocidad relativa media. Cálculo del número de choques con restricción en la energía asociada en la colisión. Aspectos macroscópicos de los fenómenos de transporte. Interpretación molecular de los fenómenos de transporte en gases: viscosidad, difusión conductividad térmica. Métodos experimentales. Discrepancias entre teoría y la experiencia. Importancia de las fuerzas intermoleculares en estas propiedades: ecuación de Sutherland para la sección eficaz de colisión. Importancia de los grados de libertad internos en la conductividad térmica. Ecuación de Eucken y su correlación con el número de Prandtl.



2.- EL ESTADO LÍQUIDO. VISCOSIDAD Y DIFUSIÓN EN LÍQUIDOS Y EN SOLUCIONES DE MACROMOLÉCULAS.

Fuerzas de cohesión. Presión interna. Métodos experimentales de medición de la presión interna de líquidos. Tensión de vapor. Energía superficial, su variación con la temperatura. Ecuación de Eotvos. Propiedades parcialmente aditivas y parcialmente constitutivas. Paracoro y estimación del volumen molar de sustancias. Trabajo de adhesión, esparcimiento de cohesión. Ecuación de Young-Laplace. Capilaridad. Determinación experimental de la energía superficial. Viscosidad de líquidos. Ecuación de Arrhenius-Guzmán. Hipótesis de Frenkel. Estructura de los líquidos. Elementos de la teoría de viscosidad de Eyring. Difusión. Ecuación de Einstein-Smoluchowski. Métodos experimentales para la determinación viscosidad y difusión. Número de Avogrado y su determinación. Macromoléculas, propiedades coligativas y de transporte en estas soluciones. Determinación de pesos moleculares. Peso moleculares número $\langle M_n \rangle$, peso $\langle M_w \rangle$ y viscosimétrico. Interacciones intramoleculares e intermoleculares en las propiedades de la macromolécula. Importancia de la solvatación. Efecto de la temperatura. Trabajos experimentales.

3.- CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN SOLUCIONES DE ELECTROLITOS.

Conducción electrolítica. Leyes de Faraday. Propiedades coligativas de las soluciones de electrolitos. Aspectos experimentales de la conductibilidad eléctrica en soluciones de electrolitos. Conductibilidad específica molar y equivalente. Influencia de la temperatura y de la concentración de electrolito sobre estas magnitudes. Influencia del solvente. Clasificación de los electrolitos en soluciones acuosas. Hipótesis de Arrhenius. Concepto de ion y de disociación del electrolito en iones. Soporte experimental. Concepto de movilidad iónica. Cálculo del grado de disociación a partir de medidas de conductibilidad equivalente, comparación con aquellos obtenidos a partir de las propiedades coligativas. Discrepancias y sus causas. Números de transporte, métodos experimentales. Cálculo de conductibilidades iónicas molares, movilidades iónicas y velocidad de migración de iones. Relación entre conductibilidad molar y coeficiente de difusión de iones. Influencia del solvente. Regla de Walden. Determinación del número de hidratación. Ley de dilución de Ostwald. Aplicación de la teoría de Debye-Hueckel a la conductibilidad de soluciones de electrolitos fuertes. Efecto de relajación y efecto electroforético. Su estimación en términos de la teoría de Debye-Hueckel. Ecuación de Debye-Hueckel-Onsager. Método de Sheldovsky para la medida de la conductividad molar y conductividad molar iónica a dilución infinita. Efectos de Wien y de Debye-Falkenhagen. Medida del tiempo de relajación de la atmósfera iónica. Trabajos experimentales.

4.- ESTRUCTURA DE LA MATERIA.

Fundamentos experimentales de la mecánica cuántica. Cuerpo negro y leyes de Wien, capacidad calorífica de sólidos y gases, efecto fotoeléctrico y estructura de líneas de los espectros atómicos. Hipótesis de Planck y sus aplicaciones a estos problemas. Ecuaciones de Einstein y de Debye para las capacidades caloríficas de sólidos. Modelo de Bohr para el átomo de Hidrógeno. Hipótesis de de Broglie. Ecuación de Schroedinger. Interpretación probabilística de la función de onda. Sistemas cuánticos simples. Partícula libre, partícula en la caja, rotor rígido, oscilador armónico y el átomo de Hidrógeno. Espectros atómicos y moleculares. Reglas de selección. Tratamiento básico del enlace químico. Orbitales moleculares y método combinación lineal de orbitales atómicos. Método de Hueckel y reactividad química en moléculas con electrones pi. Predicción de espectros electrónicos en sistemas pi conjugados.



Discriminación de caminos de reacción bajo control de las propiedades electrónicas del sustrato, estimación de energías de activación en procesos de isomerización y de sustitución electrofílica.

5.- ESPECTROS MOLECULARES.

Espectros de rotación pura. Instrumentación. Reglas de selección. Interpretación. Espectro rotovibracionales. Instrumentación e interpretación. Reglas de selección. Espectros electrónicos. Regla de Franck-Condon. Fluorescencia y fosforescencia. Trabajos experimentales.

6.- ELEMENTOS DE TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA.

Concepto de macro y microestados. Entropía y distribución más probable. Distribución de Boltzmann. Funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. Potencial químico y funciones de partición. Evaluación de constantes de equilibrio a partir del conocimiento de la estructura molecular.

7.- CINÉTICA QUÍMICA.

Concepto de velocidad de reacción, orden de reacción y molecularidad de una reacción química. Reacciones de 1,2 y 3 orden. La ecuación de Arrhenius. Coeficiente de temperatura de una reacción química. Determinación de la energía de activación. Teorema de Tolman e interpretación de la energía de activación. Aplicación de la teoría de colisiones a reacciones bimoleculares. Hipótesis del estado estacionario. Reacciones monomoleculares. Mecanismo de Lindemann. Reacciones trimoleculares. Reacciones en cadena. Análisis del sistema: $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$. Concepto de energía de activación global. Explosiones. Reacciones bajo control difusional. Efecto de la fuerza iónica sobre reacciones en los que participan iones. Trabajos experimentales.

8.- ASPECTOS TEÓRICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA.

Concepto de superficie de energía potencial. Teoría del complejo activado. Elementos de la teoría de Eyring. Expresión del factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius en términos de funciones de partición moleculares. Factor estérico y funciones de partición. Entalpía y entropía de activación. Energía libre de activación. Efecto de la presión sobre la constante de velocidad. Concepto de volumen de activación. Su medida.

9.- FENÓMENOS DE SUPERFICIE.

Adsorción. Tipos de adsorción. Resultados experimentales. Isotermas de adsorción. Ecuaciones de Langmuir, BET, Freundlich y Gibbs. Otras isotermas de adsorción. Importancia de las interacciones laterales. Quimisorción activada y no activada. Cinética química heterogénea. Mecanismos. Trabajos experimentales.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL:

El desarrollo del curso teórico, además de material de apuntes y filminas conteniendo detalles de las clases teóricas, se halla contenido con nivel equivalente en los siguientes textos:

1) P. Atkins. Physical Chemistry. Oxford University. 6ta Ed. (Existe una edición en



castellano de la 6TA Ed.).-

2) I. Levine. Físicoquímica. Ed. Mc Graw-Hill-Interamericana, 4º Ed. Vol 1 y 2. También puede utilizarse la 3º Edición de la Ed. Wiley-Lymusa.

3) G. Castellan, Físicoquímica, Ed. Interamericana, 2da Ed.-

Bibliografía Temática:

1) F. Sears. Introducción a la Termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística. Ed. Aguilar.-

2) W. Kauzman. Teoría cinética de los gases. Ed. Reverté.-

3) J.O'M Bockris y A. Reddy. Modern Electrochemistry. Plenum Press (2 volúmenes). Se recomienda el primer volumen. Electroquímica moderna. Ed. Reverté.

4) G. Barrow, Estructura de las moléculas, Editorial Reverte.

La Bibliografía se encuentra disponible en la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, parcialmente en el DIQ y en la Cátedra, donde el estudiante puede realizar las consultas pertinentes.