

Química física II

PROGRAMA

1. TERMODINAMICA SISTEMAS MULTICOMPONENTES

a) Transporte entre fases y equilibrio. Equilibrio osmótico o de membrana. Proceso de mezcla ideal, características microscópicas. Propiedades molares parciales. Integración de Euler. Relación de Gibbs-Duhem. Regla de las fases.

b) Mezclas de gases. Estado tipo. Funciones de mezcla y de exceso. Ecuaciones de estado. Fuerzas intermoleculares y ley de estados correspondientes. Ecuación del virial. Determinación de fugacidades.

c) Mezclas líquidas. Leyes de Raoult y Henry. Desviaciones de la idealidad. Determinación de actividades. Consistencia termodinámica. Soluciones regulares, modelos de red. Ecuaciones de estado y ecuaciones de Margules y de van Laar. Azeótropos. Miscibilidad parcial. Propiedades coligativas de las soluciones. Polímeros en solución. Estadística de fracción en volumen. Segundo coeficiente de virial osmótico. Solubilidad de sólidos no iónicos en líquidos y en fluidos supercríticos.

2. EQUILIBRIO QUIMICO

Avance de reacción. Afinidad química. Energía de Gibbs de reacción y constante de equilibrio. Entalpías, entropías y energías de Gibbs de reacción tipo. Formalización de Le Chatelier, efecto de la presión y de la temperatura sobre el equilibrio químico. Aspectos estadísticos de reacciones en fase gaseosa.

3. SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Termodinámica de sistemas iónicos. Actividad iónica media. Fuerza iónica. Teoría de Debye-Hückel y sus extensiones. Conductividad de electrolitos. Atmósfera iónica y ecuación de Onsager. Equilibrio y transporte de materia entre fases cargadas: potencial electroquímico. Doble capa eléctrica y electrocapilaridad; estabilidad de coloides. Equilibrio electroquímico y ecuación de Nernst. Determinación de la actividad y propiedades termodinámicas de electrolitos.

4. SISTEMAS HETEROGENEOS

Superficies. Trabajo superficial y tensión superficial. Burbujas, gotas y capilaridad. Ecuación de Gibbs; exceso superficial. Fisorción y quimisorción. Isotermas de adsorción: monocapas y multicapas. Modelo estadístico de la isoterma de Langmuir. Determinación de áreas superficiales. Interfaz sólido electrolito: doble capa. Sistemas microheterogéneos.

5. CINETICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS

a) Fundamentos de la cinética química. Velocidad de reacción. Orden de reacción y constante de velocidad. Integración de ecuaciones de velocidad. Tiempo de vida media. Ecuación de Arrhenius. Reacciones elementales y mecanismos de reacción. Reacciones paralelas, consecutivas y opuestas. Intermediarios de reacción y estado estacionario.

b) Métodos experimentales para el seguimiento de reacciones en fase gaseosa y en fase líquida. Métodos de flujo, de destello y de relajación. Análisis espectroscópico de concentraciones. Métodos electroquímicos.

6. TEORÍAS DE LA CIÉTICA QUÍMICA

- a) Reacciones bimoleculares en fase gaseosa. Teoría de colisiones. Superficies de energía potencial y coordenada de reacción. Teoría del complejo activado. Formulación termodinámica y estadística. Reacciones unimoleculares. Mecanismo de Lindemann. Otras teorías. Reacciones de asociación.
- b) Reacciones en solución. Control activado y control difusional. Efecto caja y otros efectos del solvente. Reacciones entre iones: efectos de la fuerza iónica y de la constante dieléctrica. Reacciones de transferencia de electrones.

7. MECANISMOS DE REACCIÓN

- a) Reacciones complejas. Reacciones en cadena: iniciación, propagación, terminación, ramificación. Longitud de cadena. Catálisis homogénea. Relaciones lineales de energía libre. Catálisis enzimática.
- b) Fotoquímica. Transiciones radiativas y no radiativas. Diagramas de Jablonski. Rendimiento cuántico. Gráficos de Stern-Volmer. Fotodisociación. Fotosensibilización. Métodos para el estudio de reacciones rápidas y ultrarápidas.

8. REACCIONES HETEROGÉNEAS

Adsorción y catálisis: mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Fotocatálisis. Cinética de electrodo: energía de activación y potencial de electrodo. Relación corriente-potencial. Sobrepotencial. Control activado: ecuación de Butler-Volmer. Control difusional. Reacciones en ambientes restringidos (micelas, liposomas, células, sólidos microporosos).

BIBLIOGRAFIA

Textos generales

I. N. Levine. Fisicoquímica Vol. 1 y 2. McGraw-Hill, 1996.

G. W. Castellan. Addison - Wesley Iberoamericana. 2da ed.

P. W. Atkins. Fisicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana. 3ra ed.

Textos especializados (*indica que son textos de consulta)

1) Termodinámica:

E. A. Guggenheim, Termodinámica, Technes, 1970.

R. Fernández Prini, E. Marceca, H. Corti, Materia y Moléculas. EUDEBA, 2º edición, 2005.

*Denbigh, Thermodynamics of Equilibrium.

*J. M. Prausnitz, Molecular Thermodynamics of fluid-phase Equilibria. Prentice-Hall Inc. 2da ed.

2) Cinética química

Wilkinson, Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms. Thetford, Norfolk. 1980.

M. J. Pilling y P. W. Seakins, Reaction Kinetics. Oxford: University Press, 1995.

