

Informe Comisión de trabajo:

Ernesto Marceca, Darío Estrin, Horacio Corti, Alejandro Wolosiuk y M. Gabriela Lagorio

---

• **Química Física**

**Estructura de las materias:**

Se propone desarrollar los contenidos en 5 materias cubriendo en total 416hs:

Química Física I

Química Física II

Química Física III

Laboratorio I de Química Física

Laboratorio II de Química Física

## QUIMICA FISICA I

Cuatrimestral, 5 hs semanales

Teórica y problemas (no tiene laboratorio)

### Programa

**1) Principios de la Mecánica Cuántica.** Introducción y principios. Antecedentes que condujeron a la formulación de la mecánica cuántica. Cuantización: radiación del cuerpo negro, efecto fotoeléctrico. Dualidad onda-partícula: difracción de electrones, principio de incertidumbre y mecánica ondulatoria. Formulación de los Hamiltonianos de la mecánica clásica. Postulados de la mecánica cuántica. Operadores, función de onda, ecuación de Schrödinger. Propiedades de las funciones de onda y los operadores en mecánica cuántica.

Modelos sencillos con solución analítica. Partícula libre. Partícula en una caja unidimensional. Caja tridimensional y degeneración. El oscilador armónico. El rotor rígido.

Métodos aproximados para la resolución de la ecuación de Schroedinger. El método variacional. Método variacional lineal. Teoría de perturbaciones.

**2) Estructura Atómica.** Átomos hidrogenoides. Autofunciones y autovalores. Orbitales atómicos. Espín del electrón y sus autofunciones. Principio de exclusión de Pauli. Átomos multielectrónicos. La aproximación orbital. Método de campo autoconsistente (Hartree-Fock) y orbitales atómicos. Principio de construcción (aufbau). Estados electrónicos y términos espectroscópicos atómicos.

El principio de Born-Oppenheimer. Concepto de superficie de energía potencial.

**3) Estructura molecular.** Uniones químicas intra e intermoleculares. Concepto de molécula. Introducción a la simetría y teoría de grupos. Tabla de caracteres.

Aproximación de orbitales moleculares y de enlace de valencia. Caso de molécula de hidrógeno y moléculas diatómicas. Orbitales moleculares en moléculas poliatómicas. Métodos semiempíricos. Nociones sobre Teoría del funcional de la densidad y métodos post Hartree-Fock. Aplicaciones a determinación de propiedades termodinámicas, cinéticas y espectroscópicas.

**4) Espectroscopía y Fotofísica.** Absorción y emisión de radiación electromagnética por átomos y moléculas. Coeficientes de Einstein. Relación entre la probabilidad de transición cuántica y el coeficiente de absorción. Distintos tipos de perturbaciones: dipolar, polarizabilidad. Reglas de selección.

Espectros moleculares. Espectroscopía de rotación pura. Espectroscopía de vibración-rotación. Moléculas diatómicas y poliatómicas. Simetría molecular y modos normales. Dispersión de la radiación electromagnética. Espectroscopía Raman.

Espectros electrónicos de átomos y moléculas. Espectroscopía de absorción y emisión atómica. Principio de Franck-Condon. Fluorescencia y fosforescencia. Transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  de alquenos y de compuestos aromáticos,  $n$ - $\pi^*$  y  $\pi$ - $\pi^*$  en compuestos carbonílicos. Transiciones d-d en complejos metálicos. Fotodisociación.

Conceptos generales de magnetización. Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica.

## QUIMICA FISICA II

Cuatrimestral, 6 hs semanales

Teórica y problemas (no tiene laboratorio)

Correlativa de los Trabajos prácticos de Química Física I

Programa

**1) Termodinámica Estadística.** Funciones de partición. Energías y grados de libertad. Colectivos y reservorios. Distribución de Boltzmann. Termodinámica estadística de sistemas ideales. Teoría cinética de los gases. Capacidad calorífica: contribuciones traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicas. Termodinámica estadística de cristales. Modelos de Einstein y de Debye.

**2) Termodinámica Química.** Formulación axiomática de la termodinámica. Sistema, ambiente y proceso. Equilibrio termodinámico y funciones de estado. Principios de la termodinámica en ese marco conceptual. Primer Principio de la termodinámica. Termoquímica. Segundo Principio de la termodinámica. Entropía: variaciones interna y externa. El potencial químico y electroquímico. Potenciales termodinámicos: funciones de Gibbs y de Helmholtz. Relaciones termodinámicas de espontaneidad y estabilidad. Metaestabilidad. Tercer principio de la Termodinámica.

**3) Termodinámica de los gases reales.** Factor de compresibilidad, desarrollo del virial, coeficientes de fugacidad. Mezclas de gases. Proceso de mezcla ideal, características microscópicas. Estado tipo. Funciones de mezcla y de exceso. Ecuaciones de estado. Fuerzas intermoleculares y ley de estados correspondientes. Ecuación del virial. Determinación de fugacidades.

**4) Termodinámica de sistemas condensados.** Mezclas líquidas. Leyes de Raoult y Henry. Desviaciones de la idealidad. Determinación de actividades. Propiedades molares parciales. Integración de Euler. Relación de Gibbs-Duhem. Consistencia termodinámica. Polímeros en solución. Estadística de fracción en volumen. c) Soluciones de electrolitos. Termodinámica de sistemas cargados. Enfoque estadístico y clásico. Actividad iónica media. Fuerza iónica. Teoría de Debye-Hückel y sus extensiones. Determinación de estructuras cristalinas, cristalografía. Metales, semiconductores y sólidos iónicos.

**5) Equilibrio de Fases.** Equilibrios de fase sólido-líquido-vapor. Punto triple. Regla de las fases. Campana de Andrews. Ecuación de Clayperon-Clausius. Propiedades coligativas de las soluciones. Variaciones de entalpía y entropía en los cambios de fase. Modelos y ecuaciones de estado. Azeótropos. Miscibilidad parcial. Segundo coeficiente de virial osmótico. Solubilidad de sólidos no iónicos en líquidos y en fluidos supercríticos. Equilibrio osmótico o de membrana. Doble capa eléctrica y electrocapilaridad; estabilidad de coloides.

**6) Equilibrio Químico.** 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. Equilibrio electroquímico y ecuación de Nernst. Determinación de la actividad y propiedades termodinámicas de electrolitos.

## QUIMICA FISICA III

Cuatrimestral, 5 hs semanales

Teórica y problemas (no tiene laboratorio)

Correlativa de los Trabajos prácticos de Química Física I

Programa

**1) Procesos de transporte.** Procesos estacionarios y leyes fundamentales: Ohm, Fourier, Newton y Fick. Aplicación de la teoría cinética de los gases a procesos de transporte. Difusión, viscosidad y conductividad térmica en gases. Frecuencia de colisiones y camino libre medio. Régimen de Knudsen. Viscosidad y difusión en fluidos. Dependencia con la temperatura y la densidad. Conductividad de electrolitos. Efecto de relajación y electroforético - ecuación de Onsager. Nociones de mecanismos de conductividad eléctrica en sólidos, conducción electrónica e iónica.

**2) Cinética de las Reacciones Químicas.** 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. Teorías de la Cinética Química. 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. Métodos experimentales para el seguimiento de reacciones en fase gaseosa.

**3) Cinética de Reacciones en Solución - Mecanismos de reacción.** 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. Métodos experimentales para el seguimiento de reacciones en solución. Métodos de flujo, de destello y de relajación. Análisis espectroscópico de concentraciones. Métodos electroquímicos. Mecanismos de reacciones complejas. Reacciones en cadena: iniciación, propagación, terminación, ramificación. Longitud de cadena. Catálisis homogénea. Relaciones lineales de energía libre. Catálisis enzimática. 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.

**4) Sistemas Heterogéneos - Superficies.** Trabajo superficial y tensión superficial. Burbujas, gotas y capilaridad. Ecuación de Gibbs; exceso superficial. Fisisorción y quimisorción. Isotermas de adsorción: monocapas y multicapas. Modelo estadístico de la isoterma de Langmuir. Determinación de áreas superficiales. Interfaz sólido electrolito: modelos de doble capa (Gouy-Chapman y Stern). Sistemas microheterogéneos. 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. Aplicaciones a sistemas de conversión y almacenamiento de energía (baterías, celdas de combustible y supercapacitores). Reacciones en medios confinados (micelas, liposomas, células, sólidos microporosos).

## **LABORATORIO I DE QUIMICA FISICA**

Cuatrimestral, 5 hs semanales, correlativa de los TPs de QFI y QF III

Trabajos prácticos de mecánica cuántica, espectroscopía, transporte y cinética

- *Aplicación de la mecánica cuántica elemental a sistemas químicos y determinación de parámetros atómico/moleculares a partir de mediciones espectroscópicas:* uso del modelo de la partícula en la caja; líneas espectrales atómicas, asignación de series y términos espectroscópicos; obtención de los parámetros roto-vibracionales de moléculas sencillas; espectros vibrónicos de moléculas diatómicas; espectroscopía de fluorescencia inducida por láser de moléculas simples.

- *Fenómenos de transporte:* Difusión de sales en agua. Determinación del coeficiente de viscosidad de gases. Determinación de la conductividad térmica de gases. Uso de modelos moleculares y de herramientas de la teoría cinética para interpretar las medidas experimentales. Medidas de conductividad iónica en electrolitos.

- *Sistemas heterogéneos:* Adsorción en distinto tipo de sistemas materiales. Determinación de áreas superficiales. Medición del exceso superficial.

- *Cinética Química:* Estudio de la cinética de reacciones en fase gaseosa y en solución. Construcción de gráficos de Arrhenius. Estudio cinético de reacciones con mecanismos complejos. Efecto de la constante dieléctrica y de la fuerza iónica. Estudio de una cinética electroquímica ( por ejemplo medición de curva carga/descarga de una batería o celda de combustible). Métodos de relajación y de flujo detenido. Determinación de constantes cinéticas de reacciones rápidas a partir de métodos. Fotodisociación y fotosensibilización.

## LABORATORIO II DE QUIMICA FISICA

Cuatrimstral, 5 hs semanales, correlativa de los TPs de QFII.

Trabajos prácticos de Termoquímica, mezclas, propiedades coligativas (equilibrio de fases) y equilibrio químico.

- *Prácticas de termodinámica (1er. principio)*: Mediciones calorimétricas. Variación de la energía interna y la entalpía. Determinación de capacidades caloríficas. Calorimetría diferencial. Determinación del cociente de las capacidades caloríficas.

- *Prácticas de termodinámica (2do. principio)*: Determinación de diagramas de fases. Uso de la ecuación de Clausius Clapeyron. Cálculo de funciones termodinámicas de sistemas sencillos haciendo uso de la termodinámica estadística y de parámetros moleculares de acceso experimental. Estudio termodinámico de un sistema elástico. Medida de coeficientes de fugacidad de sustancias gaseosas.

- *Termodinámica de mezclas y equilibrio químico. No idealidad*: Determinación de propiedades parciales molares, densitometría, entalpimetría, etc. Estudio del equilibrio químico y afinidad. Medición de constantes de equilibrio. Medición de potenciales químicos en mezclas no-iónicas, coeficientes de actividad. Medición de coeficientes de actividad iónico medio de soluciones acuosas de electrolitos. Verificación de la ecuación de Nernst. Efecto de la fuerza iónica en el equilibrio químico. Verificación de la validez de la teoría de Debye-Hückel para soluciones diluidas de electrolitos. Equilibrio de fases en mezclas binarias y ternarias. Estudio de la termodinámica de micelización en soluciones acuosas de un tensioactivo iónico.