

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ASIGNATURA: FISICOQUIMICA II

CARRERA: LICENCIATURA EN QUÍMICA

CODIGO: 2016

PROFESOR RESPONSABLE: Dr. Luis Otero
Colaboradores: Dr. Gastón Pierini; Ernesto Arveloa

AÑO: 2019

CARGA HORARIA: 14 hs / semana

Una clase semanal teórica de 4 hs.

Una clase semanal práctica de 4 hs

Dos sesiones semanales de práctica y laboratorio de 3 hs.

RÉGIMEN: Cuatrimestral con examen final oral
Para obtener la regularización se requiere aprobar dos parciales.

OBJETIVOS: Conocer y utilizar los principios básicos de la electroquímica y la cinética química. Comprender los fundamentos teóricos moleculares de las soluciones de electrolitos y de la velocidad de reacción. Familiarizarse con las técnicas experimentales de determinación de propiedades termodinámicas de soluciones de electrolitos y el comportamiento electroquímico de las sustancias. Comprender los fundamentos de la determinación experimental de parámetros cinéticos y familiarizarse con las técnicas de laboratorios de uso común para tal fin.

Contenidos de Aprendizaje

ELECTROQUIMICA

Tema 1: Interacción ion-solvente. Modelo de Born. Determinación experimental de la energía de hidratación. Comparación con la teoría. Tratamiento estructural de la interacción. Calores relativos de solvatación de iones en la escala de hidrógeno. El caso especial de iones de metales de transición. Número de solvatación. Determinación. Constante dieléctrica del agua y soluciones iónicas. Ecuación de Kirkwood. Efecto de la asociación por puente hidrógeno.

Tema 2: Interacción ión-ión. Teoría de Debye Huckel. Ecuación de Poisson-Boltzmann. Atmósfera iónica, fuerza iónica y coeficiente de actividad medio. Ley límite. Comparación con resultados experimentales. Efecto de tamaño finito de dos iones. La interacción ión-solvente y el coeficiente de actividad. Soluciones concentradas. Determinación coeficientes de actividad del soluto.

Tema 3: Transporte de iones en solución. Difusión. Primera ley de Fick. Movimiento iónico al azar. Conducción. Leyes de Faraday. Transporte de corriente. Conductividad específica, molar y equivalente. Ley de Kohlrausch. Movilidad de los iones. Conductancia en términos de movilidades iónicas. Dependencia de la conductividad equivalente a dilución infinita con la viscosidad y la temperatura. Regla de Walden. La interdependencia de los movimientos iónicos. Número de transporte. Determinación. Efecto de Asimetría y Electroforético. Ecuación de Debye-Huckel-Onsager. Radio iónico y radio de Stokes. Efecto Wien y Debye Falkehagem. Ley de dilución de Ostwald. Determinación de constantes de equilibrio K_a , K_{ps} y K_w .

Tema 4: Celdas electroquímicas. Definiciones y convenciones. Potencial eléctrico y fuerza electromotriz Polaridad y Potencial de electrodo. Distintos tipos de electrodos. Energía libre y trabajo eléctrico. Ecuación de Nernst. Dependencia de la FEM con la temperatura. Constantes de equilibrio de reacciones redox. Coeficientes de actividad a partir de mediciones de FEM. Potencial de unión líquida. Determinación de número de transporte.

CINETICA QUIMICA

Tema 5: Velocidad de reacción: Ley de velocidad - Orden de reacción y velocidades específicas - Constante de velocidad - Mecanismo de reacciones químicas - Pasos elementales y molecularidad - Relación entre mecanismo y ley de velocidad - Determinación de la Ley de Velocidad: Método de las velocidades iniciales y método de integración - Integración de la Ley de Velocidad para reacciones de primer y segundo orden en uno o dos reactivos - Métodos experimentales - Empleo de propiedades físicas, aplicación a reacciones de primer y segundo orden - Reacciones reversibles de primer orden - Reacciones paralelas - Reacciones consecutivas de primer orden: Curvas de concentración en función del tiempo - Estado estacionario de intermediarios - Significado de la hipótesis de estado estacionario.

Tema 6: Cinética y mecanismo de reacción: Aplicación del estado estacionario a intermediarios reactivos - Ley de velocidad a partir del mecanismo - Reacciones consecutiva de primer orden con un primer paso reversible: Aproximaciones de estado estacionario, de pre-equilibrio y de estado estacionario mejorado - Mecanismos con pasos bimoleculares, aplicaciones y ejemplos - Termodinámica y cinética: limitaciones termodinámicas a la ley de velocidad y principio de micro-reversibilidad o balance detallado.

Tema 7: Teoría de colisiones: Dependencia con la temperatura de la constante de velocidad - Ecuación de Arrhenius - Teorías de velocidad de reacción - Reacciones en fase gaseosa - Fuerzas intermoleculares - Potenciales intermoleculares y ecuaciones de estado - Teoría cinética de los gases - Distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann - Colisiones en fase gaseosa - Teoría colisional para la constante de velocidad - Colisiones efectivas: energía de activación y factor estérico - Comparación con resultados experimentales - Recombinación de radicales - Ampliación de la teoría de colisiones, introducción de fuerzas intermoleculares - Parámetro de impacto - Comparación con resultados experimentales, reacciones ión-ión y ión-molécula en fase gaseosa - Reacciones bimoleculares con energía de activación - Reacciones unimoleculares en fase gaseosa - Dependencia de la constante con la presión - Teoría de Lindemann-Hinshelwood para reacciones unimoleculares - Teorías detalladas.

Tema 8: Teoría del estado de transición: Curva de energía potencial para molécula diatómica - Oscilador armónico y curva de Morse - Energías de disociación de enlace - Superficies de energía potencial para molécula triatómica estable - Superficie para una

reacción de transferencia de átomo - Superficie de London, Eyring y Polanyi - Movimiento sobre la superficie - Aplicación a la reacción $\text{H} + \text{H}_2$ - Teoría del estado de transición o complejo activado - Constante de equilibrio en función de funciones de partición - Pasaje a través del estado de transición - Cálculo de la constante de velocidad - Expresión mediante funciones de partición - Estimación del factor pre-exponencial - Comparación con teoría de colisiones y el factor estérico - Comparación con resultados en fase gaseosa - Reacciones de transferencia de átomo - Formulación termodinámica de la teoría del estado de transición. - Entropía y entalpía de activación: su determinación experimental, gráficos de Eyring - Relación entre entalpía y energía de activación - Interpretación de la entropía de activación.

Tema 9: Cinética en solución: Colisiones en solución - Concepto de caja de solvente - Distinción entre complejo de encuentro y complejo activado - Límites para reacciones lentas y ultra rápidas - Reacciones controladas por difusión - Leyes de Fick y derivación de la expresión para la constante difusional - Efecto de la viscosidad del solvente - Reacciones lentas - Teoría del complejo activado - Funciones termodinámicas de activación - Efecto de la presión externa - Volumen de activación y su relación con la entropía de activación - Reacciones de iones, electrostricción - La constante de reacción en función de coeficientes de actividad - Reacciones entre iones - Interacciones ion-ion y cálculo de la entropía de activación - Comparación con resultados experimentales - Efecto de fuerza iónica y ley límite de Debye Hückel - Efectos de la constante dieléctrica del solvente - Reacciones entre dipolos en solventes polares y de moléculas neutras en solventes no polares.

Tema 10: Reacciones en cadena: Cadenas cerradas y abierta. Pasos de iniciación, propagación y terminación. Aplicación de estado estacionario y ley de velocidad. Pirólisis de acetaldehído y reacción en fase gaseosa $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$, discusión detallada de los mecanismos. Iniciación fotoquímica. Aplicación a reacciones de polimerización vinílica radicalaria.

Tema 11: Reacciones heterogéneas: Equilibrio gas-sólido - Mecanismos de adsorción, física y química. - Isoterma de Langmuir - Adsorción de multicapa, isoterma BET - Calores de adsorción - Reacciones en la superficie - Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood - Reacciones de orden cero, primer orden e inhibición por el producto - Energía de activación en reacciones catalíticas.

Trabajos Prácticos

- 1) Verificación de la Ecuación de Nernst para distintos sistemas Implicancias del coeficiente de actividad iónico medio.
- 2) Medida de la Solubilidad de una Sal poco Soluble (AcAg o CO_3Li_2) a distintas fuerzas iónicas Determinación del coeficiente de actividad.
- 3) Medida de la conductividad de un electrolito fuerte Ley de Kohlrausch
- 4) Medida de la conductividad de un electrolito débil Determinación de la constante de equilibrio del Ácido Acético.
- 5) Determinación del numero de transporte del H_3^+O , por el método del limite móvil.
- 6) Cinética de reacción del colorante cristal violeta con OH^- . Efecto de temperatura, fuerza iónica y solvente.
- 7) Cinética de hidrólisis del acetato de etilo, determinación del orden de reacción.

BIBLIOGRAFIA

Textos Generales

Arthur W. Adamson. *A Textbook of Physical Chemistry*. Academic Press, Inc. 1973.

F. Daniels y A. Alberty - *Fisicoquímica*

P. Atkins. *Fisicoquímica*. varias ediciones

I. Levine – *Fisicoquímica*

Fisicoquímica experimental

F. Daniels y Col. *Curso de Fisicoquímica Experimental*. Mac Graw Hill de Mexico, 1972.

D. P. Shoemaker and C. V. Garland. *Experiments in Physical Chemistry*. Mc Graw Hill, 1998.

ELECTROQUÍMICA

John O'M Bockris y K. N. Reddy: *Electroquímica Moderna*, Vol. I.

H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R. González: *Electroquímica, Fundamentos y Aplicaciones* - Ed. Univ. Nac. de Córdoba

Gilbert W. Castellan. *Fisicoquímica* - 2ª Edición

Allen J. Bard, Larry Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd Edition (ISBN: 9780471043720)

CINÉTICA QUÍMICA

Textos a nivel del curso:

F. Wilkinson: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism* - Van Nostrand - N.Y., 1980.

K. J. Laidler: *Cinética de las Reacciones Químicas*. Vol I y II - Editorial Alhambra. (en biblioteca)

R.E. Weston and M. Schwartz: *Cinética Química* (en biblioteca)

G.M. Harris: *Cinética Química* (en biblioteca)

J.H. Espenson: *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism* - McGraw Hill, 2nd. ed., 1995 (en biblioteca)

S. Droguet: *Catálisis Heterogénea* - Publicaciones de la OEA – 1972 (en biblioteca)

J. W. Moore & R.G. Pearson: *Kinetics and Mechanism* - John Wiley N.Y., 1981. (en biblioteca)

R.V. van Santen & J.W. Niemantsverdriet: *Chemical Kinetics and Catalysis* - Plenum, New York, 1995 (en biblioteca)

K. A. Connors: *Chemical Kinetics* – VCH Pub. N.Y. 1990 (en biblioteca)