**Año Lectivo: …2025…**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICOQUÍMICAS Y NATURALES.**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CARRERA/S:** LICENCIATURA EN QUÍMICA

**PLAN DE ESTUDIOS: 2022**

**ASIGNATURA:** FISICOQUIMICA III **CÓDIGO: 3829**

**MODALIDAD DE CURSADO:** Presencial

**DOCENTE RESPONSABLE:** Dr. Fernando Arévalo (PADSE).

**EQUIPO DOCENTE:** Dr. Luis Otero (PTDE).Dr. Gastón Pierini (AY1ra DSE)

**RÉGIMEN DE LA ASIGNATURA: Cuatrimestral.**

**UBICACIÓN EN EL PLAN DE ESTUDIO: Cuarto año, segundo cuatrimestre.**

**RÉGIMEN DE CORRELATIVIDADES:**

Asignaturas aprobadas: Física II (3822) y Fisicoquímica I (3823)

Asignaturas regulares: Fisicoquímica II (3827)

**CARÁCTER DE LA ASIGNATURA:** **Obligatoria**

**CARGA HORARIA TOTAL:** 168 horas

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Teóricas:** | **42. hs** | **Prácticas:** | **42. hs** | **Teóricas -Prácticas:** | **…. hs** | **Laboratorio:** | **84. hs** |

**CARGA HORARIA SEMANAL:** horas (según el plan de estudio vigente)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Teóricas:** | **3 hs** | **Prácticas:** | **3 hs** | **Teóricas -Prácticas:** | **…. hs** | **Laboratorio:** | **6 hs** |

1. **CONTEXTUALIZACIÓN DE LA ASIGNATURA**

Esta Asignatura se dicta en el ámbito del Departamento de Química para estudiantes de la carrera Licenciatura Química perteneciente a la Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales de la UNRC. De acuerdo al Plan de Estudios, la asignatura se cursa durante el segundo cuatrimestre del cuarto año, simultáneamente con Química Orgánica III (3828) y Optativa I. Al iniciar el curso los alumnos ya han incorporado en su formación los conceptos fundamentales de la fisicoquímica, tales como los principios básicos de termodinámica, equilibrio físico, equilibrio químico, fuerzas intermoleculares, teoría cinética de los gases, elementos de mecánica estadística, elementos de mecánica cuántica, electrónica atómica y molecular y principios de fotofísica

1. **OBJETIVOS PROPUESTOS**

Adquirir competencias sobre 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. Conocer los fundamentos teóricos que explican la cinética de las reacciones químicas. Comprender los fundamentos de la determinación experimental de parámetros cinéticos y familiarizarse con las técnicas de laboratorios de uso común para tal fin

1. **EJES TEMÁTICOS ESTRUCTURANTES DE LA ASIGNATURA Y ESPECIFICACIÓN DE CONTENIDOS**

**3.1. Contenidos mínimos**

Interacciones en soluciones de electrolitos: ión-ión, ión-solvente. Fenómenos de transporte. Sistemas electroquímicos. Soluciones no acuosas. Leyes cinéticas empíricas. Teorías cinéticas. Reacciones en fase gaseosa. Reacciones en solución. Catálisis: homogénea y heterogénea.

**3.2. Ejes temáticos o unidades**

**Tema 1:** **Interacción ion-solvente**. Modelo de Born. Energía de hidratación, desarrollo teórico y comparación experimental. Tratamiento estructural de la interacción ion-solvente. 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 Ka, Kps y Kw.

**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.

**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 las 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 H + H2 - 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 - Volúmen 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 ionica 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 acetaldehido y reacción en fase gaseosa H2 + Br2 = 2 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.

1. **ACTIVIDADES A DESARROLLAR**

**CLASES TEÓRICAS:**  En las clases el profesor presenta y discute todos los aspectos de la materia objeto de estudio, haciendo especial hincapié en las temáticas de especial complejidad, integrando tanto los aspectos teóricos como los ejemplos que faciliten el razonamiento y análisis de la materia expuesta. El docente utiliza recursos didácticos audiovisuales con presentaciones estáticas y animadas, haciendo uso también de recursos en línea. Todo el material es entregado a los alumnos, junto con el material soporte usado por el docente. Es muy importante la asistencia regular a las clases expositivas. También es necesario que el alumno complete el estudio de la materia con la lectura de la bibliografía recomendada, para contrastar y ampliar los conocimientos transmitidos en la clase.

**CLASES PRÁCTICAS:** En estas clases se aborda la resolución de problemas conceptuales, tarea que se realizará mediante talleres de trabajo grupales. En esta instancia el estudiante tiene la oportunidad de discutir y realizar los problemas prácticos relacionados a los conceptos teóricos. Estos prácticos deben ser resueltos en lo posible previamente y se pondrá énfasis en los puntos de dificultad. Cada guía contiene un conjunto de problemas relacionados a los modelos teóricos planteados, como así también problemas de aplicación más complejos, de manera que le permita comprender al alumno la aplicabilidad práctica de los conceptos incorporados, independientemente de que formen parte de modelos individuales. En todos los casos el alumno deberá asistir a un 80% de estas clases

**CLASES DE TRABAJOS PRÁCTICOS DE LABORATORIO:**

1) Efecto de la Fuerza Iónica del medio sobre la solubilidad de una sal poco soluble

2) Determinación de la Constante de Disociación de un Ácido Débil mediante medidas de conductividad.

3) Determinación del Número de Transporte: Método de la Frontera Movil

4) La ecuación de Nernst.

5) Efecto de la Fuerza Iónica sobre el potencial del Electrodo.

6) Estudio de la Cinética de Reacción del Cristal Violeta con Hidróxido de Sodio.

7) Estudio Cinético de la Reacción de Yodación de la Acetona.

8) Estudio de la Cinética de Hidrólisis Básica del Acetato de Etilo por medidas de Conductividad.

9) Efecto de la Temperatura sobre la Velocidad de Reacción del Cristal Violeta

10) Efecto de la Constante dieléctrica del medio sobre la Velocidad de Reacción del Cristal Violeta.

11) Estudio del efecto de la Fuerza Iónica del medio sobre la Velocidad de Reacción del Cristal Violeta

1. **PROGRAMAS Y/O PROYECTOS PEDAGÓGICOS INNOVADORES E INCLUSIVOS**

En el curso del presente año la asignatura no participa de proyectos de pedagógicos innovadores.

1. **CRONOGRAMA TENTATIVO DE CLASES E INSTANCIAS EVALUATIVAS**

|  |  |
| --- | --- |
| Semana/mes o fecha | Actividad: tipo y descripción\* |
|  |  |
| Semana 1 | Interacción Ion – Ion. Teoría. Exposición y consultas individuales  |
| Semana 2 | Interacción Ion – Ion. Trabajos prácticos. Resolución de problemas. Consulta y corrección de problemas |
| Semana 3 | Fenómenos de Transporte. Teoría. Exposición y consultas individuales |
| Semana 4 | Fenómenos de Transporte. Trabajos prácticos. Resolución de problemas. Consulta y corrección de problemas |
| Semana 5 | Pilas Electroquímicas. Teoría. Exposición y consultas individuales. Trabajos prácticos. Resolución de problemas. Consulta y corrección de problemas |
| Semana 6 |  Cinética Química. Ley de velocidad Mecanismos. Clases Teóricas. Exposición y consultas individualesPrimer examen parcial |
| Semana 7 | Cinética Química. Ley de velocidad Mecanismos. Trabajos prácticos. Resolución de problemas. Consulta y corrección de problemas |
| Semana 8 | Cinética. Estado estacionario. Teoría de las colisiones. Clases Teóricas. Exposición y consultas individuales |
| Semana 9 | Cinética. Estado estacionario. Teoría de las colisiones. Trabajos prácticos. Resolución de problemas. Consulta y corrección de problemas |
| Semana 10 | Cinética. Teoría del estado de transición. Clases Teóricas. Exposición y consultas individuales |
| Semana 11 | Cinética. Teoría del estado de transición |
| Semana 12 | Cinética. Teoría del estado de transición. Trabajos prácticos. Resolución de problemas. Consulta y corrección de problemas |
| Semana 13 | Reacciones en solución. Catálisis homogénea. Catálisis heterogénea y reacciones en cadena |
| Semana 14 | Consulta. Segundo Examen Parcial |
|  |  |

1. **BIBLIOGRAFÍA**

.- John O’M Bockris y K. N. Reddy: Electroquímica Moderna, Vol. I.

.- Heinrich Danneel, Edmund S. Merriam. Electrochemistry: Theoretical Electrochemistry and its Physico-Chemical Foundations.

.- John Newman, Nitash P. Balsara. Electrochemical Systems

.- Allen J. Bard, Larry Faulkner. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd Edition

.- Rudolf Holze. Experimental Electrochemistry: A Laboratory Textbook

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

.- D. P. Shoemaker and C. V. Garland. Experiments in Physical Chemistry.

.- Michel Soustelle. An Introduction to Chemical Kinetics

.- F. Wilkinson: Chemical Kinetics and Reaction Mechanism.

.- Luis Arnaut. Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity

.- K. J. Laidler: Cinética de las Reacciones Químicas. Vol I y II.

.- R.E. Weston and M. Schwartz: Cinética Química

.- G.M. Harris: Cinética Química

.- J.H. Espenson. Chemical Kinetics and Reaction Mechanis.

.- J. W. Moore & R.G. Pearson: Kinetics and Mechanism

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

1. **DÍA Y HORARIOS DE CLASES**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Actividad | Docente |  |
| Jueves | Viernes |  | Lunes |
| Hora | Aula | Hora | Aula |  |
| Teórico | Dr. Fernando ArévaloDr. Luis Otero | 9 a 12 hs |  |  |  |  |
| Práctico | Dr. Fernando ArévaloDr. Luis Otero | 14 a 17 hs |  |  |  |  |
| Práctico | Dr. Gastón PieriniDr. Fernando Arévalo |  |  | 9 a 12 hs. |  |  |
| Práctico | Dr. Gastón PieriniDr. Fernando Arévalo |  |  | 14 a 17 hs. |  |  |
| Reunión de Docentes |  |  |  |  |  | 8:00 a 9:30 |

1. **DÍA Y HORARIO DE CLASES DE CONSULTAS**

Las clases de consulta son acordadas con los alumnos en función de sus horarios de otras asignaturas. Se ofrece un mínimo de dos horas por semana para consultas grupales.

1. **REQUISITOS PARA OBTENER LA REGULARIDAD Y LA PROMOCIÓN**

Para obtener la regularidad los alumnos deben aprobar dos exámenes parciales en primera instancia o instancias recuperatorias. Se contempla el otorgamiento de varias instancias recuperatorias (al menos dos) para cada examen parcial. Los exámenes parciales se toman en forma escrita. No se contempla promoción.

1. **CARACTERÍSTICAS, MODALIDAD Y CRITERIOS DE LAS INSTANCIAS EVALUATIVAS**

Las evaluaciones parciales se realizarán mediante la confección de exámenes escritos que serán entregados a los alumnos al inicio de la evaluación y deberán entregar al finalizar el periodo de la misma.

Los alumnos que alcancen la condición de alumno regular según lo antes expresado estarán en condiciones de poder presentarse a examen final oral en forma presencial ante tribunal evaluador. No se contempla régimen de promoción.

****

**Firma Profesor/a Responsable Firma Secretario/a Académico/a**