

92

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Q.I
1989
(11)

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA: Química Física IV (Fotoquímica)

CARRERA: Ciencias Químicas

DURACION: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs. b) Prácticos 4 hs. (Problemas, (semanales) seminarios y prácticas de laboratorio)

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Química Física II

PROGRAMA

Módulo I : Fundamentos

1.0.- Estados electrónicos.

Orbitales Moleculares, diagramas de correlación.

Momento angular. Spin electrónico.

Nomenclatura espectroscópica.

1.1.- Cinética de las reacciones fotoquímicas.

Producción y desactivación de estados excitados. Diagramas de Jablonski. Tiempos de vida y eficiencias cuánticas.

"Quenching" estático y dinámico. Relaciones de Stern-Volmer.

1.2.- Técnicas fotoquímicas I.

Fuentes de luz. Filtros y monocromadores. Fotodetectores.

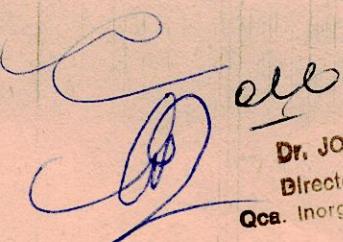
Radiometría y actinometría. Actinómetros químicos y contadores de fotones. Dispositivos experimentales.

1.3.- Transiciones radiativas.

Coeficientes de Einstein. Reglas de selección. Coeficiente

de absorción y sección eficaz. Principio de Franck- Condon

Fuerza del oscilador. Láseres. Quimiluminiscencia.


Dr. JOSE A. OLABE
Director Adjunto Int.
Qca. Inorg. Anal. Qca. Fis.

Probado por Resolución 00 1617/89

- 1.4.- Transiciones no radiativas.
Superficies de energía potencial. Elementos de matriz.
Acoplamiento vibrónico. Acoplamiento spin-órbita.
Efectos de átomo pesado y sustancias paramagnéticas.
- 1.5.- Técnicas fotoquímicas II.
Fotólisis flash: del ms al ps. Fotólisis modulada.
Efectos fototérmico y fotoacústico. Lente térmica y
espectroscopía optoacústica estacionarias y resueltas en
el tiempo. "Single - photon counting".
- 1.6.- Transferencia de energía.
Transferencia trivial. Mecanismo dipolar (Förster).
Mecanismo de intercambio (Dexter). Reglas de conser-
vación del spin (Wigner - Widmer). Rol de la difusión.
Excímeros y excipleyos.
- 1.7.- Transferencia de carga.
Mecanismos de esfera externa e interna. Reacciones
adiabáticas y no adiabáticas. Teoría de Marcus - Hush.
Relaciones de Rehm - Weller.

Módulo 2: Aplicaciones

- 2.1.- Fotodisociación.
Fotodisociaciones en fase gaseosa y líquida. Predisociación.
Transferencia intramolecular de energía. Rol del solvente.
Procesos primarios importantes. Hidrocarburos y compuestos
carbonílicos. Reacciones de Norrish tipos I y II.
- 2.2.- Fotoquímica de compuestos orgánicos.
Fotoisomerizaciones. Reacciones electrocíclicas. Reglas de
Woodward - Hoffmann. Reacciones fotosensibilizadas.
Oxígeno singlete. Fotoquímica de compuestos aromáticos.
- 2.3.- Fotoquímica de complejos inorgánicos I.
Procesos originados en estados de "campo ligante" y de
"transferencia de carga". Reacciones desde estados vibra-
cionalmente equilibrados y no equilibrados. Fotoquímica
de los sistemas Cr (NH)₃⁵⁺ L, Co X²⁺ L y Ru (NH)₃⁵⁺ L.
- 2.4.- Fotoquímica de complejos inorgánicos II.
Reacciones de transferencia de electrones desde estados
excitados; conversión de energía. Procesos fotoquímicos en
sistemas binucleares y pares iónicos; compuestos de valencia
mixta.

Calle
BB
Dr. JOSE A. OLABE
Director Adjunto Int.
Qca. Inorg. Anal y Qca. Fis.

2.5.- Fotoquímica industrial.

Reactores fotoquímicos. Reacciones importantes desde el punto de vista industrial. Fotonitrosilaciones, fotohalogéneraciones, fotooxidaciones. Preparación industrial de vitaminas.

2.6.- Fotoquímica del medio ambiente.

Fotoquímica de la atmósfera. Contaminación atmosférica.

La capa de ozono. Fotoquímica de aguas naturales.

Descontaminación fotoquímica de afluentes industriales.

2.7.- Aplicaciones especiales.

Fotosíntesis, Visión. Fotografía. Fotocromismo.

Fotoquímica de polímeros. Fotocurado. Fotodegradación.

Acumulación fotoquímica, fotoelectroquímica de energía solar.

BIBLIOGRAFIA

N.J.Turro- Modern Molecular Photochemistry

J.B.Birks- Organic Molecular Photophysics Vol. I + II, Wiley (1975)

R.P. Wayne - Principles and applications of Photochemistry, Oxford(1988)

G.J.Ferraudi -Elements of Inorganic Photochemistry, Willey (1988)

J.G. Calvert, J.N.Pitts, Jr.- Photochemistry, Willey (1966)

H. Okabe, Photochemistry of Small Molecules, Willey (1978)

J.A. Barltrop, J.D.Coyle- Principles of Photochemistry, Willey (1978)

A.M.Braun, M.T.Maurette, E.Oliveros-Technologie Photochimique, Presses Polytechniques Romandes (1986)

G.J.Kavarnos, N.J.Turro- Chem.Rev. 86,401 (1986)

A.M.Braun- Photochemical Conversions, Presses Polytechniques Romandes(1983)

Inorganic Photochemistry: State of the Art, J.Chem. Ed. 60, N° 10 (1983)

A.W.Adamson, P.D.Fleischauer, Eds- Concepts of Inorganic Photochemistry Willey (1975)

N.Sutin- Progr. Inorg.Chem 30,441(1983; Acc.Chem.Res.15,275 (1982)

PROFESORES:

A.L. Dicelio

J.A. Olabe

E. San Román

Dr. JOSE A. OLABE
Director Adjunto Int.
Qca. Inorg. Anal y Qca. Fis.