



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

13 Q =
1977

Química Física I

PROGRAMA DE FÍSICOQUÍMICA I
(1977)

Dra. O. Brioux de Mandirola
Dr. J.I. Franco
Lic. A. Iglesias

Termodinámica Química

1. Introducción Conceptos Básicos, sistemas, estados, procesos, equilibrio y estado estacionario, factores que determinan las propiedades de los sistemas en equilibrio. El equilibrio térmico, temperatura empírica. Principio cero de la Termodinámica, termometría.

Ecuaciones de estado y funciones de estado, relaciones entre volumen, presión y temperatura, coeficientes de compresibilidad y dilatación térmica, sistemas de unidades.

2. El primer principio de la termodinámica Trabajo, distintos tipos, calor, energía, energía interna, sus relaciones. Entalpía, propiedades, dependencia con la temperatura. Capacidades caloríficas, propiedades, relaciones, Coeficientes de Gay Lussac-Joule Thompson. Aplicaciones.

3. Termoquímica Calores de reacción, integrales y diferenciales. Ecuación diferencial de calor. Ley de Hess, relaciones de Kirchhoff. Calor latente de formación, mezcla y dilución. Determinaciones experimentales.

Propiedades parciales molares: Funciones homogéneas, relaciones. Determinación Experimental de las propiedades parciales molares. Ecuación de Gibbs-Duhem. Mezclas ideales y reales.

4. Segundo principio de la termodinámica. Energía y orden en un sistema. Enunciado del segundo principio. La función entropía, sus propiedades. Escala termodinámica de temperatura. Ciclo de Carnot. Transferencia y creación de entropía. Procesos reversibles e irreversibles.

Potencial químico su interpretación y utilidad. Ecuación general de Gibbs. Teorema del "calor" de Nerst. Variación de la entropía con la temperatura, en particular cerca del cero absoluto. Convención de Planck. Aplicación al cálculo de entropías.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

5. Potenciales termodinámicos Energía interna, energía libre, entalpía, entalpía libre, sus ecuaciones diferenciales, su utilización en la predicción de la espontaneidad de una reacción química. Relación con la entropía. El trabajo útil y su relación con la variación de energía libre y de entalpía libre. Relaciones de Maxwell. Ecuación termodinámica de estado. Ecuación ~~de~~ de Gibbs-Helmholtz. Afinidad, propiedades.

6. Gases. Generalidades. Gases ideales y reales, ecuaciones de estado. Fugacidad y coeficiente de fugacidad, propiedades y métodos de determinación, la fugacidad en mezclas de gases (regla de Lewis y Randall, aplicaciones).

Actividad, su interpretación, coeficiente de actividad.

7. Equilibrio. Equilibrio térmico, mecánico material, químico, caso de reacción completa, electroquímico. Condiciones de estabilidad de equilibrio. Reglas de las fases, componentes, restricciones.

Equilibrio químico en fase gaseosa. La constante de equilibrio en función de presiones parciales, fugacidades, fracciones molares y actividades. Dependencia con la temperatura, Ecuaciones de Lewis y Van't Hoff, dependencia con la presión Ecuaciones de Planck y Van Lear. Equilibrio entre gases ideales y fases condensadas puras. Principio de Le Chatelier. Cálculo de constantes a partir de información termoquímica.

8. Equilibrio de fases: Ecuaciones, sistema de un exponente, ecuación de Clapeyron-Clausius. Punto crítico. Diagramas. Sistemas de dos componentes, Teorema de Gibbs-Konovalev. Azeótropos. Destilación de líquidos inmiscibles y parcialmente miscibles. Equilibrio sólido, líquido. Análisis térmico, diagramas correspondientes. Eutécticos y peritécticos. Equilibrio gas-sólido presión de vapor de sales hidratadas. Sistemas de tres componentes., equilibrio líquido-líquido. Solubilidad de sales, efecto de ión común, formación de sales dobles.

9. Soluciones: Características termodinámicas, la expresión del potencial químico para el soluto y el solvente. Sistemas binarios totales. Leyes de Raoult y Henry, desviaciones.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Determinación experimental del equilibrio líquido vapor. Aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem, Ecuación de Duhem Margules. Variación de los coeficientes de actividad con la composición, ecuaciones características. Soluciones diluidas, generalidades, solución diluida ideal, coeficiente osmótico del solvente. Propiedades coligativas. Descenso relativo de la presión de vapor del solvente. Ascenso ebulloscópico, descenso crioscópico, presión osmótica. Solubilidad. Aplicaciones al cálculo de coeficientes de actividad y determinación de masa molares. Solutos volátiles, ley de Henry.

Equilibrio químico homogéneo en fases condensadas, constante de equilibrio, equilibrio de partición, constante de equilibrio, aplicaciones.

10. Mecánica Estadística: espacio fásico, probabilidad de una distribución Estadística de Maxwell-Boltzman. Distribución de velocidades. Estadísticas de Bose Einstein. Fórmula de la radiación de Planck. Estadística de Fermi Dirac. Comparación. Función de partición. Separación de la función de partición en productos. Capacidad calorífica.

11- Termodinámica Estadística Relación entre mecánica estadística y termodinámica. Energía libre. Función de partición y equilibrio. Fórmula de la entropía. Ecuación de Sackur-Tetrode. 3a. ley y la entropía de Sackur Tetrode, pesos estadísticos y entropía.

12. Electroquímica

La conducción eléctrica en soluciones iónicas. Medida de la conductividad, migración de iones bajo un campo eléctrico. Determinación de números de transporte. Métodos experimentales. Conductividades iónicas equivalentes.

13. Electrolitos fuertes y débiles. Teoría de Arrhenius, aplicación de la Ley de acción de masas a la disociación. Concepto de actividad en soluciones iónicas. Coeficientes de actividad. Métodos para su determinación.

14. Teorías de interacción iónica. Teoría de Debye y Hückel. Leyes límites para las funciones termodinámicas, efectos de la simetría en la atmosfera iónica. Ecuación de Onsager. Extensiones empíricas. Coeficientes de difusión. Rango de validez de la ecuación de Debye y Hückel. Efecto Wien. Teoría de asociación. Determinación de constantes de asociación.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

15 F.E.M. de pilas galvánicas Celdas galvánicas sin potencial de difusión dependencias de la F.E.M. con la concentración, presión y temperatura. Pilas galvánicas con unión líquida. Potenciales de difusión y actividades de iones individuales. Potenciales de difusión. Potenciales de electrodos, electrodos de primera especie, de segunda y multiples. F.E.M. como suma de diferencias de potenciales de Calvani. Aplicaciones de medidas potenciométricas.

16. Teoría doble capa: Electrodo completamente polarizado. Curvas electrofoculares. Fenómenos electrocinéticos, electrocósmosis y electroforesis. Cinética de electrodos. Tipos de sobrepotencial. Métodos de medida. Curvas estacionarias corriente potencial. Métodos no estacionarios. Sobre potencial de difusión. Curvas estacionarias. Capa de difusión. Difusión lineal bajo condiciones no estacionarias. Electrodo gotero. Sobrepotenciales de transición. Sobrepotencial de reacción. Sobrepotencial de hidrógeno, mecanismo de Tafel. Deposición catódica de metales.

SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS
DPTO. DE FÍSICA Y QUÍMICA