

1978

87.8

1978

Química Física I

Química Física I

1^{er} Cuatrimestre de 1978

Prof. Asoc. M.O. Zimmerman

Prof. Adj. J.I. Franco

10 FUNDAMENTOS QUÍMICOS

1.- INTRODUCCIÓN a) Conceptos básicos. Sistemas, estados, procesos; equilibrio y estado estacionario; masa, cantidad de sustancia y variables de composición. b) Principio cero. Estado térmico, equilibrio térmico y temperatura empírica. Termometría. c) Estado termodinámico. Propiedades, funciones y variables de estado. Propiedades intensivas y extensivas. Magnitudes específicas molares e s y parciales molares; funciones homogéneas. Determinación experimental de propiedades parciales molares, ecuación de Gibbs-Duhem. Dimensiones y unidades; sistema internacional (SI) de unidades. La reacción química; variable de reacción (grado de avance). Ecuaciones de estado; relaciones entre volumen (V), presión (P) y temperatura termodinámica (T).

2.- Primer Principio. a) Sistemas cerrados. Coordenadas de trabajo y sus coeficientes. Trabajo (W), energía (U). Primer principio: calor (Q); relaciones con W y U. Energía interna (U) y entalpía (H), propiedades. Experiencias y coeficientes de Gay-Lussac-Joule y de Joule-Thompson. Capacidades caloríficas (Cp y Cv). Termoquímica; "calores" de reacción integrales y diferenciales. "Calorimetría" a V cte. y a P cte. Relaciones diferenciales del calor. "Calores" latentes. Ley de Hess; relaciones de Kirchhoff. "Calores de formación" de las sustancias. b) Sistemas abiertos. Intercambio de materia; trabajo y calor y aplicabilidad del primer principio.

3.- Segundo Principio. a) Los procesos naturales. Su espontaneidad y unidireccionalidad. Energía y orden; tendencia a mínima energía y a máximo desorden. Segundo principio: entropía (S) y temperatura termodinámica (T). Transferencia ($\Delta_e S$) y creación ($\Delta_i S$) de entropía en un proceso. Procesos reversibles e irreversibles. Aplicación del segundo principio: potencial químico y afinidad; ecuación fundamental de Gibbs. Transferencia de entropía; intercambio de masa y calor con el exterior. Creación de entropía: efectos disipativos, transporte de calor y de masa, procesos y reacciones químicas. Ciclo de Carnot.

b) La entropía como función de estado. Sus ecuaciones diferenciales. Cálculo de ΔS de un proceso. Variación de Cp, H, y S de una sustancia con la temperatura. S en el cero absoluto: Teorema de "calor" de Nernst; conversión de Planck. Cálculo de entropías "absolutas". Inaccessibilidad del valor límite T=0K. c) Los potenciales termodinámicos.

Energía interna (U), entalpía (H), energía libre (F), y entalpía libre (G); su uso como índice de espontaneidad; su relación con la creación de entropía y con el trabajo útil. Sus ecuaciones diferenciales; funciones características. El potencial químico y su interpretación. Relaciones de Maxwell, ecuaciones termodinámicas de estados, ecuaciones de Gibbs-Helmholtz, relación entre Cv y Cp. Afinidad (A); propiedades. Espontaneidad y afinidad. Relación entre ΔG , y A y la ve-

Aprobado por Resolución DT N° 165

riable de reacción.

4) Equilibrio. a) Generalidades. Equilibrio térmico, mecánico, material, químico. Equilibrio heterogéneo; regla de las fases, restricciones. Equilibrio osmótico, equilibrio electroquímico. Condiciones y criterios de estabilidad del equilibrio. b) Equilibrio de fases. Ecuaciones diferenciales de coexistencia. Sistemas ~~tricomponentes~~ de un componente; ecuación de Clapeyron y de Clapeyron-Clausius. Propiedades a lo largo de la curva de coexistencia. Punto crítico, propiedades. Sistemas de dos componentes: teorema de Gibbs-Duhem. Diagramas de fases. Equilibrio líquido-vapor; azeótropos; destilación. Equilibrio sólido-líquido; eutécticos y peritéticos; análisis térmico. Equilibrio sólido-hidratos. Equilibrio líquido-líquido; miscibilidad parcial. Sistemas de tres componentes; diagramas.

5) a) Gases. Ecuación de estado. Gases ideales y reales; descripción termodinámica. Fugacidad, coeficiente. Mezclas gaseosas ideales y reales. Presión parcial; propiedades termodinámicas. Regla de Lewis y Randall; coeficiente de actividad. b) Equilibrio químico gaseoso. La constante de equilibrio, definición y expresiones en función de presiones parciales, fracciones molares y concentraciones; el factor J de coeficientes de fugacidad. Dependencia con T , ecuación de Lewis y van't Hoff; dependencia con P , ecuación de Planck y de van Laar. Teorema de Le Chatelier. Cálculo de constantes a partir de datos térmicos.

c.- Fases condensadas a) Fases puras. Características termodinámicas. b) Fases mezclas. Generalidades. El potencial químico y la actividad relativa. Estados tipos y potenciales standard. Leyes límites y la normalización de los coeficientes de actividad. Mezclas ideales y reales. Funciones exceso. Mezclas líquidas totalmente miscibles. Leyes de Raoult y de Henry; desviaciones y coeficientes de actividad. Entalpía de mezcla. Equilibrio líquido-vapor; consistencia termodinámica, aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem, ecuación de Duhem-Margules. Dependencia de los coeficientes de actividad con la composición; modelos y ecuaciones especiales. c) Soluciones. Generalidades; solvente y soluto. Estado tipo de dilución infinita para el soluto; la solución diluida ideal. Distintas escalas de concentración y sus estados tipos y coeficientes de actividad. Coeficiente osmótico del solvente. "Calores" de disolución y dilución. Propiedades coligativas. Presión osmótica, descenso crioscópico, ascenso ebulloscópico, descenso relativo de presión de vapor del solvente. Solubilidad de gases y sólidos. Caso ideal. Solutos volátiles, ley de Henry. Efecto de disociación o asociación. d) Equilibrio químico en fases condensadas. Constantes de equilibrio, definiciones y expresiones. Dependencia con T y P . Equilibrio de disociación o asociación. Equilibrio de partición; ley de Bernst; cromatografía. Equilibrio químico heterogéneo, en particular entre fases puras; conversión completa.

Aprobado por Resolución DT N° 165

B) ELEMENTOS DE TERMODINAMICA ESTADISTICA

- 1.- TEORIA CINETICA DE LOS GASES Gas ideal monoatomico; diametro de choque; número de choques; velocidad relativa; camino libre medio. Fenómenos de transporte en gases. Coeficiente de viscosidad. Coeficiente de autodifusión. Coeficiente de conductividad térmica. Flujo de propiedades moleculares. Relaciones entre los coeficientes.
- 2.- TERMODINAMICA ESTADISTICA .Teorema de la suma de probabilidades. Probabilidad de sucesos independientes. Ensamble de Gibbs. Ley de Boltzmann. Energía interna. Relación entre probabilidad de un suceso y entropía . Función de partición. Trabajo, presión, entalpía libre, energía libre, potencial químico. Función de partición del sistema y función de partición molecular.
- 3.- Aplicaciones Función de partición de translación. Función de partición de rotación. Función de partición de vibración. Temperatura característica de vibración y rotación. Su relación con la especie involucrada. Consideraciones de simetría. Función de partición electrónica. Gas monoatomico ideal. Gas diatomico ideal. Ecuación de estado. Capacidad calorífica y su dependencia con la temperatura. Equilibrio químico. Estadística de gases reales. Ecuación de Van der Waals.
- 4.- GASES REALES Parametros críticos "Ley de los estados correspondientes". Continuidad de estados. Factor de compresibilidad. Desarrollo virial de un gas de Van der Waals. Coeficiente de compresibilidad en función de los parametros críticos.

c) ELECTROQUIMICA

- 1.- Soluciones de electrolitos. Iones, constituyentes iónicos y componentes. Potencial químico. Coeficiente de actividad y coeficiente osmótico. Solubilidad; producto. Teoría de Debye -Hückel. Equilibrio de disociación. Asociación iónica. Otros equilibrios iónicos.
- 2.- Fenómenos de transporte. Leyes empíricas. Conducción eléctrica, Ley de Ohm. Conductividad equivalente. Número de transporte; diversos tipos. Conductividades iónicas. Teoría de Fuoss-Onsager. Efecto Wien y Falkenhagen. Difusión, Ley de Fick. Difusión en gases, líquidos y cristales. Teoría fenomenológica. Potencial de difusión. Difusión en soluciones de electrolitos. Interpretación de Einstein para la difusión. Leyes de Nernst- Einstein, Einstein-Stokes, Nernst- Hardley. Autodifusión, intradifusión, interdifusión. Sedimentación, movimiento browniano. Viscosidad, flujo viscoso.
- 3.- Pilas galvánicas. Potenciales de Galvani, Volta, y de superficie. Tensión eléctrica y fuerza electromotriz. Potenciales de electrodo, electrodos de distintas especies. Fuerza electromotriz de una pila. Dependencia con la concentración, presión y temperatura. Pilas de concentración, con y sin transporte. Potencial de difusión; unión líquida, puente salino. Aplicaciones de medidas de FEM: magnitudes de una reacción química, coeficientes de actividad, número de transporte, constante de equilibrio, pH.

4.- La interfase electrodo solución. La doble capa eléctrica, curvas electrocapilares. Fenómenos electrocinéticos. Procesos de electrodo. Sobrepotencial, distintos tipos. Mecanismo de transferencia de carga. Relaciones entre sobrepotencial y corriente. Ecuación de Tafel. Métodos de medida. Control por transferencia de materia. Sobrepotencial de difusión. Capa de difusión; relación en medidas potencioestáticas y galvanostáticas; corrientes límites. Electrodo gotero y de disco rotatorio. Sobrepotenciales de transición, de reacción. Sobrepotencial de hidrógeno, diversos mecanismos. Deposición catódica de metales.

Prof. Adj. Dr. J. I. Franco

Prof. Asoc. Dr. E. O. Timmermann


Dra. E. O. Timmermann
Física
Química


Aprobado por Resolución DT N° 165 