

DEPARTAMENTO Química Inorgánica, Analítica y Química Física

ASIGNATURA Química Física (I)

CARRERA Licenciatura en Ciencias Químicas ORIENTACION Ciclo Básico

PLAN 1960

CARACTER Obligatoria

DURACION DE LA MATERIA cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs. b) Problemas 4 hs.

c) Laboratorio 6 hs. d) Seminarios -- hs. e) Totales h

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Química Analítica Cuantitativa, Química Orgánica I, Física II y Análisis II.-

PROGRAMA

1.- TERMODINAMICA QUIMICA.

Sistemas, estados, procesos; equilibrio y estado estacionario; masa, cantidad de sustancia y variables de composición.-

Principio Cero. Estado térmico, equilibrio térmico y temperatura empírica. Termometría.-

Estado termodinámico. Propiedades; funciones y variables de estado. Magnitudes intensivas y extensivas; magnitudes específicas, molares y parcial molares; funciones homogéneas. Determinación de propiedades parcial molares, cc. 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, presión y temperatura.-

Primer principio. Coordenadas de trabajo y sus coeficientes. Trabajo. Energía. Calor, relaciones con trabajo y energía. Energía interna y entalpía. Capacidades caloríficas. Experiencias y coeficientes de Gay-Lussac-Joule y de Joule-Thompson.-

Termoquímica. "Calores" de reacción integrales y diferenciales. "Calorimetría" a volumen y a presión constantes. Ec. diferenciales de calor. "Calores" latentes. Ley de Hess; relaciones de Hirschhoff. "Calores" de formación de las sustancias.-

Sistemas abiertos. Intercambio de materia; trabajo y calor y aplicabilidad del primer principio.-

Segundo principio. Los procesos naturales; su espontaneidad y unidireccionalidad. Energía y orden. Tendencia a mínima energía y a máximo desorden. Entropía y temperatura termodinámica. Transferencia y creación de entropía en un proceso. Procesos reversibles e irreversibles. Ampliación del segundo principio: potencial químico y afinidad. Ec. fundamental de Gibbs. Transferencia de entropía: intercambio de masa y calor con el exterior. Creación de entropía: efectos disipativos, transporte de masa y de calor, procesos y reacciones químicas. Ciclo de Carnot.-

1  
Aprobado por Resolución CA 387/83

DR. J. F. POLSOM (C. EXACTAS Y NAT.)  
DIRECTOR DEPTO. DE  
QUIMICA INORGANICA Y QUIMICA FISICA  
DR. R. H. RODRIGUEZ PASQUES  
DIRECTOR DEPTO.  
QUIMICA INORGANICA Y QUIMICA FISICA

La entropía como función de estado; sus ecuaciones diferenciales. Cálculo del incremento de entropía de un proceso. Variación de la capacidad calorífica, entalpía y entropía de una sustancia con la temperatura. La entropía en el cero absoluto: teorema del "calor" de Nernst. Convención de Planck. Entropías residuales. Cálculo de entropías absolutas. Inaccesibilidad del valor límite T O K.-

Los potenciales termodinámicos: energía interna, entalpía, energía libre y entalpía libre. 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 relación con los potenciales termodinámicos. Relaciones de Marwell, ecuaciones termodinámicas de estado, ecuaciones de Gibbs-Helmholtz, relaciones entre capacidades caloríficas. Afinidad, espontaneidad y afinidad. Relación en entalpía libre y afinidad.-

Equilibrio. Equilibrio térmico, mecánico, material, químico. Equilibrio heterogeneo; regla de las fases, restricciones. Equilibrio osmótico, equilibrio electroquímico. Condiciones y criterios de estabilidad del equilibrio.-

Equilibrio de fases. Ecuaciones diferenciales de coexistencia. Sistemas de un componente; ecuaciones 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-Konovalov. Diagramas de fases. Equilibrio líquido-vapor; azeotropos; destilación. Equilibrio sólido-líquido; eutecticos y peritéticos; análisis térmico. Equilibrio sólido-vapor hidratos. Equilibrio líquido-líquido; miscibilidad parcial. Sistemas de tres componentes; diagrama.-

Gases. Ecuaciones de estado. Gases ideales y reales; descripción termodinámica. Fugacidad; coeficientes. Mezclas gaseosas ideales y reales; propiedades termodinámicas; presión parcial, fugacidad. Regla de Lewis y Randall; coeficiente de actividad.-

Equilibrio químico gaseoso. La constante de equilibrio: definiciones y expresiones en función de diversas variables de composición. El factor de los coeficientes de fugacidad. Dependencia con la temperatura (ec. de Lewis y de Van Hoff) y con la presión (ec. de Planck y de Van laar). Teorema de Le Chatelier.- Cálculo de constantes a partir de datos térmicos.-

Fases condensadas. Fases puras: características termodinámicas Fases mezcla, generalidades. El potencial químico y la actividad relativa. Estados tipo y potenciales standart. 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 ec. de Gibbs-Duhem; ec. de Duhem-Margales. Dependencia de los coeficientes de actividad con la composición; modelos y ec. especiales. Miscibilidad parcial; curvas binodales y spinodales, temperaturas consolutas.-

DR. R. H. RODRIGUEZ PASQUES

DR. J. F. ROSCIGNOLI ALBINATI DIRECTOR DEPTO.

DIRECCION DE INVESTIGACIONES QUIMICA, INORG. ANAL. Y QCA. FIS.

QUIMICA INORGANICA ANALITICA

Y QUIMICA FISICA

Aprobado por Resolución CA 387/83

.../

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 de solvente. "Calores" de disolución y de dilución. Propiedades coligativas: presión osmótica, descenso crioscópico, ascenso ebulloscópico, descenso relativo de presión de vapor del solvente. Aplicaciones. Solubilidad de gases y sólidos caso ideal. Solutos volátiles, ley de Henry. Efectos de disociación y de asociación.-

Equilibrio químico en fases condensadas. Constantes de equilibrio, definiciones y expresiones. Dependencia con temperatura y presión.- Equilibrio de disociación o asociación. Equilibrio de partición, ley de Nernst; cromatografía. Equilibrio químico heterogeneo, en particular entre fases puras; conversión completa.

## 2.-Electroquímica

Soluciones de electrolitos. Iones, constituyentes iónicos y componentes. Potencial químico. Coeficientes de actividad y coeficiente osmótico. Solubilidad; producto. Teoría de Debye-Hückel. Equilibrio de disociación. Asociación iónica. Otros equilibrios iónicos.-

Fenómenos de transporte. Leyes empíricas. Conductión eléctrica. Ley de Ohm. Conductividad equivalente. Número de transporte: diversos tipos. Conductividades iónicas. Ley de Kohlrausch. Teoría de Fuoss-Onsager. Efecto de Wern y efecto Falkenhagen.-

Difusión. Leyes de Fick. Difusión en gases, líquidos y cristales. Teoría fenomenológica. Potencial de difusión. Difusión en soluciones de electrolitos. Interpretación de Einstein de la difusión. Leyes de Einstein-Nernst, Einstein-Stokes, Nernst-Hardley. Autodifusión, intradifusión, interdifusión. Sedimentación. Movimiento Browniano. Viscosidad, flujo viscoso.-

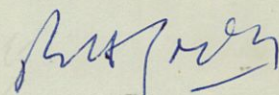
Pilas galvánicas. Potenciales de Galvani, Volta y de superficie. Tensión eléctrica y fuerza electromotriz. Potenciales de electrodo, distintas convenciones. Electrodo de distintas especies. Fuerza electromotriz de una pila; dependencia con la concentración, presión y temperatura. Pilas de concentración con y sin transporte. Potencial de difusión; unión líquida, puente salino. Aplicaciones de medidas de FEM: magnitudes de una reacción química, coeficiente de actividad, número de transporte, constantes de equilibrio, Ph.

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. Ec. de Tafel. Métodos de medida. Potenciostáticos y galvanostáticos.

Control de transferencia de materia. Sobrepotencial de difusión.- Capa de difusión; corrientes límites. Electrodo gotero y de disco rotativo. Sobrepotenciales de transición, de reacción.-

Sobrepotencial de Hidrogeno, diversos mecanismos. Deposición catódica de metales.

 .../

DR. J. P. RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ PASQUES  
DIRECTORA DEL DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA INORGÁNICA, ANAL. Y QCA. FÍS.  
Y QUÍMICA FÍSICA

Aprobado por Resolución CA387/83

.../

### 3.- GASES

Gas monoatómico ideal. Gas diatómico ideal. Ecuación de estado. Capacidad calorífica y su dependencia con la temperatura. Equilibrio químico. Estadística de gases reales. Ec. de van der Waals.

Gases reales. Parámetros críticos. Ley de estados correspondientes. Continuidad de estados. Factor de compresibilidad. Ecuación del virial. Desarrollo del virial de un gas de van der Waals. Coeficiente de compresibilidad en función de los parámetros críticos. Otras ecuaciones de estado. Potenciales de interacción.

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- K. Denbigh "the principles of chemical equilibrium" Cambridge Univ. Press 1968.-
- 2.- E.A. Guggenheim "Termodinámica" Ed. Technes 1970.
- 3.- I. Prigogine-R. Defay "Chemical thermodynamics" Longman 1954.
- 4.- G.N. Lewis-M. Randall "thermodynamics" McGrawHill 1961.
- 5.- R. Haase "Thermodynamik der Mischphasen" Springer 1959.
- 6.- M.W. Zemansky "Calor y termodinámica" Aguilar 1964. —
- 7.- S. Glasstone "Termodinámica para químicos" Aguilar 1958. —
- 8.- P.H. Everett "Chemical Thermodynamics" Longman 1959.
- 9.- A. Münster "Classical Thermodynamics" Wiley 1970.
- 10.- H.S. Callen "Thermodynamics" Wiley 1960.
- 11.- Bockris J.O.M.-Reddy A-K-N. "Modern Electrochemistry" 1970.
- 12.- Harned H.S.-Owen B.B. "The physical Chemistry of electrolytic solutions" Reinhold 1958.
- 13.- R.A. Robinson-R.H. Stokes "Electrolyte solutions" Butterworths 1959.
- 14.- Mc Innes "The principles of electrochemistry" Reinhold 1939. —
- 15.- Kortüm "Lehrbuch der Electrochemie" V. Chemie 1966.
- 16.- Vetter K. "Electrochemical Kinetics" Prentice-Hall 1967.
- 17.- Conway B.E. "Electrode processes" Ronald 1965. —
- 18.- Forker W. "Cinética electroquímica" EUDEBA 1966.
- 19.- Hall T.L. "Introducción to Statistical Thermodynamics" Addison-Wesley 1960.-
- 20.- Sears F.W. "Termodinámica teoría cinética de los gases y mecánica estadística" Reverte 1959.
- 21.- Hirschfelder J.O.-Curtiss C.F.-Bird R.B. "Molecular theory of gases and liquids" Wiley 1954.-
- 22.- G.W. Castellan "Physical Chemistry" Addison-Wesley 1971". —

Aprobado por Resolución CA384/83

*Ruiz*

Dr. J. F. POSSE DONI DE LASINATI  
 DIRECTOR DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA  
 DIRECTOR DEPTO. DE QUÍMICA INORGÁNICA ANALÍTICA Y QUÍMICA FÍSICA

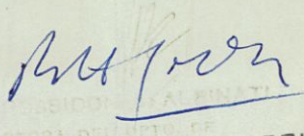
.../

- ...../
- 23.- D.F. Egers-N.W. Gregory- G.S. Hasley-B.S. Rabinovitch "Physical Chemistry" Wiley 1964.
  - 24.- J.H. Maron-C.F. Prutton "Principles of Physical Chemistry" Collier-Mc. Millan 1966.
  - 25.- H. Eyring, D. Henderson W. Joet "Physical Chemistry and Advanced Treatise", Academic Press Vol. 1,2,9.

FIRMA DEL PROFESOR

  
Dr. Ernesto O. TIMMERMANN.

FIRMA DEL DIRECTOR

  
DR. R. H. RODRIGUEZ PASQUES  
DIRECTOR DEPTO.  
Y DIRECTOR DEPTO.  
QCA. INORG. ANAL. Y QCA. FIS.

Fecha: 11 de Marzo de  
1983.-