

1960
49

1. Revisión del 1º y 2º principios de la termodinámica. Funciones características: energía interna, entalpía, entropía, trabajo máximo, energía libre; definiciones y relaciones con trabajo útil, trabajo total y efecto calorífico. Ciclos reversibles e irreversibles; Ciclos y transformaciones isotérmicas, adiabáticas e isotérmicas e isobáricas. Relaciones termodinámicas útiles: dependencia de la entropía con P , V y T ; cálculo de $C_p - C_v$ para sistemas no ideales. Ecuaciones termodinámicas de estado, su utilidad y aplicaciones. Coeficiente de Joule-Thomson. Capacidades caloríficas en función de T . Problemas. Condiciones termodinámicas de equilibrio: respecto de transformaciones virtuales adiabáticas, isotérmicas e isotérmicas e isobáricas.
2. Termoquímica: Símbolos y unidades. Calores de reacción a presión y volumen constante. Leyes de la termoquímica. Combinación de ecuaciones termoquímicas: su utilidad; problemas. Calores standard de formación, de reacción, de combustión: problemas diversos. Calor integral de disolución, calores diferenciales de disolución y dilución: relaciones. Entalpías de cambio de estado. Teorema de Kirchhoff: su aplicación a reacciones químicas y cambio de estado; "calor de equilibrio". Su aplicación a cálculo de calores de reacción. Problemas. Uso de constantes empíricas. Su integración y utilidad en relación al cálculo de constantes de equilibrio y energías libres de reacción. Ecuación de Gibbs-Helmholtz y su aplicación al cálculo de calores de reacción.
3. Magnitudes parciales molares. Su determinación: diversos métodos (analítico, gráfico, intersecciones); uso de propiedades aparentes molares y específicas. Ecuaciones parciales molares. Potencial químico de Gibbs. Ecuación de Gibbs-Duhem. Variación del potencial químico con la temperatura y la presión. Variación de energía libre en un proceso químico o físico cualquiera; su expresión más general.
4. Equilibrios físicos: equilibrio entre fases de un sistema de un constituyente. Ecuación de Clausius-Clapeyron: su integración. Cálculo de calores de cambio de estado. Problemas. Efecto de la presión total que soporta un líquido sobre su presión de vapor. Cálculo de la presión de vapor de un líquido y un sólido en función de la temperatura. Constantes químicas de fases condensadas. Equilibrio en sistemas de fases superficiales. Ecuación de absorción de Gibbs. Efecto de las fuerzas superficiales sobre la presión de vapor y solubilidad de pequeñas partículas. Sistemas con más de un componente. Equilibrios en sistemas heterogéneos. Regla de las fases de Gibbs. Aplicaciones diversas.
5. Fugacidad y actividad. Métodos generales de determinación en gases. Cálculo aproximado. Curva generalizada de fugacidades. Fugacidad en soluciones gaseosas: regla de Lewis y Randall. Actividad y coeficientes de actividad en soluciones líquidas. Variaciones con la temperatura y la presión.
6. Equilibrio químico. Ley general del equilibrio químico: deducción general de la ley de acción de masas. "Cajas de equilibrio" de Van't Hoff para equilibrio gaseoso ideal. Cálculo de constantes de equilibrio en reacciones gaseosas en base a datos de coeficientes de fugacidad. Problemas. Isotermas de reacción de Van't Hoff. Energías libres "standard" de reacción, y de formación. Métodos de cálculo. Problemas. Equilibrios simultáneos. Dirección de las transformaciones químicas. Variación de la constante de equilibrio con la presión y temperatura: Ecuación de Van't Hoff. Integración de la ecuación de Van't Hoff. Constantes de equilibrio y energía libre de reacción en función de la temperatura. Problemas. La constante J .
7. Integración de la ecuación de Gibbs-Helmholtz. Teorema del calor de Nernst. Energía libre de reacción entre fases condensadas. Cálculo termodinámico completo de un equilibrio químico gaseoso. Tercer principio de la termodinámica. Entropías absolutas "standard" de gases, líquidos y sólidos. Problemas. Entropía de mezclas.
8. Termodinámica de soluciones. Soluciones ideales. Ley de Raoult. Ecuaciones de Duhem-Margules. Aplicaciones. Composición de fases líquida y vapor en equilibrio. Influencia de la temperatura. Solubilidad de gases. Soluciones diluidas: leyes. Relaciones termo-

PROGRAMA ANALITICO DE QUIMICA FISICA (1º curso)

...//...

dinámicas entre ascenso ebullioscópico, descenso crioscópico, presión osmótica,
descenso relativo de la presión de vapor. Soluciones no ideales.
