

150
1973

Programa de Química Física I

1er. Cuatrimestre de 1973

Cargado del Dr. L.O. Timmermann, prof.
con la colaboración del Lic. J.I. Franco.

A) Termodinámica Química (Dr. L. O. Timmermann).

- 1) Introducción. Conceptos básicos; Sistemas, estados procesos; equilibrio y estado estacionario; masa, cantidad de sustancia y composición. Principio Cero de la TD: estado térmico y temperatura empírica. Ecuaciones de estado. Funciones y Variables de estado. Propiedades intensivas y extensivas. Funciones homogéneas y sus características. Magnitudes específicas, molares y parciales molares; ec. general de Gibbs-Duhem, Relaciones termodinámicas entre volumen (V), presión (P) y temperatura termodinámica (T); coeficientes de compresibilidad, de dilatación térmica y de tensión. Unidades; Sistema Internacional (SI) de unidades.
- 2) Sistemas cerrados. Trabajo (δW); coordenadas y coeficientes de trabajo; trabajo; energía cuasiestática, disipativo, galvánico. Primer Principio de la TD: trabajo, energía (E) y calor (Q). Energía interna (U) y entalpía (H); propiedades; dependencia en T: capacidades caloríficas (C_V y C_P), relaciones entre ellas, determinación experimental; dependencia en V y P, resp, en general y en especial para gases (experiencias y coeficientes de Gay-Lussac-Joule y de Joule-Thompson). Variaciones de C_P y H (C_V y U) de una sustancia con T. La reacción química y la variable de reacción (grado de avance). Sus aspectos térmicos: Termoquímica. "Calores" de reacción integrales y diferenciales. Determinación experimental: "calorímetros" a V cte. y a P cte. Ecuaciones diferenciales del calor. Calores latentes. Ley de Hess; relaciones de Kirchhoff. "Calores" de formación, de mezcla, de dilución. Sistemas abiertos. Intercambio de materia; trabajo, calor y aplicabilidad del 1er. Principio. Propiedades parciales molares. Relaciones generales. Determinación experimental: caso binario y caso multicomponente. Ec. de Gibbs-Duhem. Valores límites de las propiedades parciales molares. Mezclas ideales y reales; funciones de exceso.
- 3) Los procesos espontáneos o naturales, su unidireccionalidad. La tendencia a un estado de energía mínima y la tendencia a un máximo desorden. Segundo Principio de la T.D.: Entropía (S) y temperatura termodinámica (T). Propiedades de S; Transferencia ($\Delta_e S$) y creación ($\Delta_i S$) de entropía. Reversibilidad e irreversibilidad. Potencial químico; ecuación general de Gibbs. Transferencia de Entropía. Intercambio de calor y masa con el exterior. Procesos irreversibles internos y la creación de entropía: efectos disipativos, transporte de calor y de materia, Procesos y reacciones químicas. Relaciones entre entropía y calor. Ciclo de Carnot. Propiedades de la entropía como función de estado; Sus diferenciales en función de V, T, n_k y de P, T, n_k . Cálculo de ΔS de un proceso. Variación de S de una sustancia con T.
- 4) Los potenciales termodinámicos. Energía interna, entalpía, energía libre (F) y entalpía libre (G). Su uso como índice de espontaneidad y sus relación con la creación de entropía. Relación de ΔF y ΔG de un proceso con el trabajo y con el trabajo útil (W). Caracterización de los procesos a P y T constantes; signos de ΔH y ΔS compatibles $\Delta G_{pt} < 0$. Las transformadas de Legendre como origen de los potenciales termodinámicos. Las funciones características: $U(S, V)$, $H(S, P)$, $F(V, T)$, $G(P, T)$; Sus ecuaciones diferenciales

Propiedades. Relaciones de Maxwell. Ecuaciones termodinámicas de estado. Relación general entre C_p y C_v . Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz. Potencial químico y su interpretación. Afinidad ($\Delta\Phi$); propiedades; sus relación con la creación de entropía en un proceso espontáneo. Relación entre la temperatura empírica (θ) y la termodinámica (T).

- 5) Equilibrio. Condiciones generales de equilibrio térmico, mecánico, material, químico. Equilibrio heterogéneo. Componentes y partículas; constituyente químico. Regla de la fase; restricciones. Equilibrio osmótico. Equilibrio electroquímico. Estabilidad del equilibrio en general; condiciones y criterios.
- 6) Gases. Generalidades. Gases ideales; descripción termodinámica. Gases reales; Ecuaciones de estado. Fugacidad y coeficiente de mezcla de gases; ideales y reales; ecuaciones de estado; propiedades termodinámicas. Coeficiente de actividad; regla de Lewis y Randall. La reacción química. Espontaneidad y Afinidad. Relación entre ΔG y ΔA y la variable de reacción. La reacción heterogénea (entre fases puras); conversión completa. Equilibrio químico; condiciones para que se establezca. Estabilidad del equilibrio químico. Teorema de Chatelier. Equilibrio químico homogéneo gaseoso. Actividad absoluta. Constante de Equilibrio; Dependencia con T , ecuaciones de Lewis y van Hoff; dependencia en P , Ecuaciones de Plank y van Laar.
- 7) Fases condensadas puras. Características termodinámicas. Fases mezcladas. Generalidades. El potencial químico y la actividad relativa. Funciones de exceso. Sistemas líquidos binarios totalmente miscibles. Leyes de Raoult y de Henry; desviaciones. Coeficientes de actividad. Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor; consistencia termodinámica, aplicación de la ec. Gibbs-Duhem, ecuación de Duhem-Margules. Variación de los coeficientes de actividad con la composición; distintos aspectos y distintas ecuaciones características; determinación de su constante. Integración de la ec. Gibbs-Duhem. Soluciones diluidas. Generalidades. Estado tipo de dilución infinita; la solución diluida ideal; distintos escalas para el potencial químico del soluto y sus coeficientes de actividad; relaciones entre ellos. Disociación y asociación. Coeficiente osmótico del solvente, Propiedades coligativas. Presión osmótica, descenso crioscópico, ascenso ebulloscópico, descenso relativo de la presión de vapor del solvente, solubilidad. Cálculo del coeficiente osmótico a partir de las propiedades coligativas y su uso para el cálculo de coeficiente de actividad absoluto. Solutos volátiles; ley de Henry. Efecto de disociación o asociación. Equilibrio químico homogéneo en fases condensadas. Constantes de equilibrio: definiciones y expresiones. Determinación experimental. Equilibrio de partición; ley de Nernst; aplicación a la cromatografía.
- 8) Equilibrio de fases. Ecuaciones diferenciales. Sistema de un componente; ec. de Clapeyron y de Clapeyron-Clausius, forma diferencial e integrada. Propiedades a lo largo de la curva de coexistencia. Punto crítico, propiedades. Sistemas de dos componentes; teorema de Gibbs-Konovalov, especialmente aplicado al equilibrio líquido-vapor. Reglas de Konovalov. Diagramas de fases.
- 9) Teorema de "el calor" de Nernst. Variación de S en $T = 0\text{ K}$. Entropías de sustancias puras en $T = 0\text{ K}$; convención de Plank; entropías no nulas en $T = 0\text{ K}$. Cálculo de entropías "absolutas". Ineliminabilidad del valor límite $T = 0\text{ K}$.

B) Estructura de la materia

- 1) Interacción entre luz y materia. Cuerpo negro. Ley de Rayleigh-Jeans. Hipótesis de Planck. Efecto fotoeléctrico. Experimento 1. Hipótesis de Einstein. Efecto Compton. Interpretación clásica y cuántica. Relación con el principio de correspondencia.
- 2) Fundamento de la Mecánica Cuántica. Leyes de conservación. Coordenadas generalizadas. Formulación de Lagrange. Formulación de Hamilton. Problemas General de una partícula cargada sujeta a un potencial central. Teoría de Bohr. Extensión de Sommerfeld-Wilson. Integrales de fase. Orbitas cuantizadas. Números cuánticos. Aplicación a los espectros electrónicos, del átomo de hidrógeno. Necesidad de una nueva teoría cuántica. Principio de correspondencia según Bohr.
- 3) Hipótesis de Broglie. Experiencia de difracción de electrones (Thompson y Rupp). "Paquete" de ondas, velocidad de fase y velocidad de grupo. Principio de Heisenberg. Principio de conservación. Principio de Superposición de Estados de ~~xxxxxxxxxxxx~~ Ecuación de Schrödinger. Operadores lineales. Conmutador. Relación entre función de ondas y Probabilidad. Valor medio de una magnitud. Autofunciones y autovalor. Condiciones que debe cumplir una buena función de onda. Partícula en un pozo de potencial finito. Espectro discreto de Energías. Funciones ortogonales. Desarrollo de una función en términos de un conjunto de funciones ortogonales.
- 4) Átomo de hidrógeno. Hamiltoniano. Separación de variables. Autovalores del momento angular y de uno de sus componentes. Operador ascendente y descendente. Su uso en la resolución del átomo de hidrógeno. Solución radial, límites cuando $T \rightarrow 0$ y cuando $T \rightarrow \infty$ relación de estas soluciones con las orbitas elípticas de Bohr-Sommerfeld. Armónicos esféricos, orbitales s y p, curvas de "nivel", Operador Spin. Principio de Pauli,-
- 5) Estadística de Maxwell Boltzmann. Supuestos fundamentales. Función de partición. Función de partición de traslación de un gas ideal monoatómico. Principio de Equipartición. Capacidad Calorífica de un sólido. Distribución de velocidades.
- 6) Teoría Cinética, Gas ideal. Expresión para la velocidad cuadrática media. Camino libre medio. Número de choques. Fenómeno de transporte: en gases: conductividad térmica, viscosidad y difusión.