

269
dup

PROGRAMA DE QUIMICA FISICA I

1er. Cuatrimestre de 1975

a cargo del Dr. E.O. Timmermann, Prof. Tit.
con la colaboración del Dr. J.I. Franco.

A) TERMODINAMICA QUIMICA (Dr. E.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. Coordenadas y coeficientes de trabajo; energía, cuasiestático, 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 diferenciables. 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 multicompetente. 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 ($d_e S$) y creación ($d_i S$) de entropía. Reversibilidad e irreversibilidad. Potencial químico; ecuación general de Gibbs. Transferencia de entropía. Intercambio de calor y masa con el exterior. Procesos

Dr. ANGEL A. BOMBELLI
INTERVENTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUIMICA ANALITICA Y
QUIMICA FISICA

APROB. RES. 2.409/75

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 su relación con la entropía. Relación de ΔF y de 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 $U(S,r)$, $H(S,p)$, $F(V,t)$, $G(p,t)$; sus ecuaciones diferenciales. Propiedades. Relaciones de Maxwell. Ecuaciones termodinámicas de estado. Relación general entre C_v y C_p . Ecuaciones de Gibbs-Helmholz. Potencial químico y su interpretación. Afinidad (A); propiedades; su 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; constituyentes químico. Regla de las fases; 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 K_y y A y la variable de reacción. La reacción heterogénea (entre fases puras); conversión completa. Equilibrio químico homogéneo gaseoso. Actividad absoluta. Constante de equilibrio; Dependencia con T , ecuaciones de Lewis y van-Hoff; dependencia en P , Ecuaciones de Planck y van-Laar.

DR. ANGEL A. BOMBELLI
INTERVENTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA INORGÁNICA ANALÍTICA Y
QUÍMICA FÍSICA

APROB. RES. P. 2. 422/15

7.-Fases condensadas puras. Características termodinámicas. Fases mezclas. Generalidades. El potencial químico y la actividad relativa. Funciones 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 ecuación de 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 ecuación de Gibbs-Duhem. Soluciones diluidas Generalidades. Estado tipo de dilución infinita; la solución diluida ideal. Distintas 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 del soluto. 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-Konoválov. Diagrama de fases.

9.-Teorema de "calor" de Nernst. Variación de S en T=0 K. Entropías de sustancias puras en T=0 K, convención de Plank; entropías no nulas en T=0 K. Cálculo de entropías "absolutas" Incalculabilidad del valor límite T=0 K.

Dr. ANGEL A. BOMBELLI
INTERVENTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA INORGÁNICA ANALÍTICA Y
QUÍMICA FÍSICA

APROB. RES. 472.429/45

B) Estructura de la Materia (Dr. J.I. Franco)

- 1) Teoría Cinética. Gas ideal Expresión para la velocidad cuadrática media. Camino libre medio. Número de choques. Fenómenos de transporte en gases: conductividad térmica viscosidad y difusión.
- 2) Gases Reales. Desviaciones de la idealidad. Ecuaciones de estado. Isotermas de un gas real. Continuidad de estados. Constantes críticas de los gases. Ley de los estados correspondientes.
- 3) Estadística de Maxwell Boltzman. Supuestos fundamentales. Función de partición de translación de un gas ideal monoatómico. Funciones de partición de rotación y vibración en moléculas diatómicas. Principio de equipartición. Capacidades caloríficas de los gases. Propiedades Termodinámicas.
- 4) Fuerzas Intermoleculares. Polarización y estructura. Energía de dispersión. El parámetro "a" de Van der Waals. Leyes de interacción. Comparación de las diferentes contribuciones a la energía de interacción. Propiedades y diferencias estructurales entre sólidos, líquidos y gases. Capacidad calorífica de sólidos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Samuel S. Glastone: "Termodinámica para Químicos." Ed. Aguilar (1958). Madrid.
- 2) E.A. Guggenheim. "Termodinámica." Ed. Tecnos. (1970). Madrid.
- 3) R. Haase: "Physical Chemistry, an Advanced Treatise." Editores p E.H. Eiring D. Henderson, W. Jost. Ed. Academic Press. 1971 Vol. 1 Cap. I: "Survey of Fundamental Laws".
- 4) I. Prigogine. J.R. Defay "Chemical Thermodynamics." Ed. Longman. (1954).
- 5) G. Reid: "Principles of Chemical Thermodynamics." Ed. Reinhold. (1960).
- 6) K. Denbigh: "Principles of Chemical Equilibrium." Ed. Cambridge. (1966)
- 7) R. Haase: "Thermodynamik der Mischphasen," Ed. Springer, 1956.
- 8) G. Lewis y M. Randall "Thermodynamics", Ed. Mc Graw-Hill, 1961.
- 9) M. Zemansky "Calor y Termodinámica" Ed. Aguilar, 1964.

DR. ANGEL A. HONDELO
INTERVENTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA INORGÁNICA ANALÍTICA Y
QUÍMICA FÍSICA

APROB. RES. 207.587/6

- 10) F.W. Sears: Termodinámica, Ed. Reverté, Madrid, 1959.
- 11) T. Isnardi: Termodinámica, EUDEBA, 1972 (1964).
- 12) G. Castellan, Fisicoquímica, Ed. Fondo Educ. Interamericano, 1974 (2a. Ed. Americana, Ed. Adison-Wesley, 1971).
- 13) S. Maron y C. Prorrtton, Principles of Physical Chemistry, Ed. McMillan, 1966, 4a. Ed.
- 14) E.A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, Ed. Pergamon, 1957.
- 15) E.F. Eggers, N.W. Gregory, G.D. Halsey, B.S. Rabinovitch. "Physical Chemistry," Ed. J. Wiley, 1964.
- 16) S. Glasstone, Textbook of Physical Chemistry, Ed. Van Nostrand, 2nd. Ed. 1950 (hay traducción castellana).
- 17) E. Scrödinger: Statistical Thermodynamics, Ed. Cambridge, 1964.

5715

[Handwritten signature]

DR. ANGEL A. BOMBELLI
INTERVENTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA INORGÁNICA ANALÍTICA Y
QUÍMICA FÍSICA.

APROB. DES. 012.409/75