



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

24
9
(46)



PROGRAMA DE QUIMICA FISICA I

1er. Cuatrimestre de 1976

a cargo del Dr. E.O. Timmermann,
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, trabajo cuasiestático, disipativo, galvánico. Primer Principio de la TD: trabajo (W), 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: "calorimetría" 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 ($\Delta_e S$) y creación ($\Delta_1 S$) 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 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 con $\Delta G < 0$.

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_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; constituyente químico. Regla de las fases; restricciones. Equilibrio osmótico. Equilibrio electroquímico. Estabilidad del equilibrio en general; condiciones y criterios.

///..



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

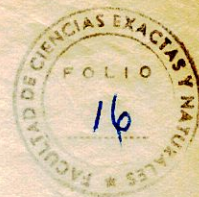
///...

6.- Gases. Generalidades. Gases ideales; descripción y 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 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 vant-Hoff; dependencia en P , Ecuaciones de Planck y van-Laar.

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 sus constantes. 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 ebullioscópico, 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 coeficientes 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

///...



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

///....

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. Diagramas de fases.

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

Handwritten mark

Handwritten signature

Dr. MAXIMO A. MARIN MIRONES
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUIMICA INORGANICA, ANALITICA Y
QUIMICA FISICA

Aprobado por Resolución 3411/16



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES



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-Boltzmann. Supuestos fundamentales. Función de partición de traslación 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 E.H. Eiring D. Henderson, W Jost. Ed. Academic Press. 1971 vol 1 Cap. I: "Survey of Fundamental Laws".
- 4) I. Prigogine, y R. Defay "Chemical Thermodynamics". Ed. Longman. (1954).
- 5) C. Reid: "Principles of Chemical Thermodynamics". Ed. L Reinhold. (1960).
- 6) K. Denbigh: "Principles of Chemical Equilibrium". Ed. Cambridge. (1966)

Aprobado por Resolución

DM 179/76

111.07



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

- 7) R. Hease: "Thermodynamik der Mischphasen", Ed. Springer, 1956.
- 8) G. Lewis y M. Randall "Thermodynamics", Ed. Mc Graw-Hill, 1961.
- 9) H. Zemansky "Calor y Termodinámica" Ed. Aguilar, 1964.
- 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. Prutton, "Principles of Physical Chemistry", Ed. McMillan, 1966, 4a Ed.
- 14) E.A. Moelwya-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. Schrödinger: "Statistical Thermodynamics", Ed. Cambridge, 1964.

Dr. MAXIMO A. MARIN MINORES
DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA INORGÁNICA, ANALÍTICA Y
QUÍMICA FÍSICA

Aprobado por Resolución DM 179/76