

ASSIGNATURA: Química Física (Termodinàmica i Cinètica Química)

Codi: 20612

Tipus Assign.: Troncal
Crèdits Totals: 6

Curs: 06-07
Teor.: 4,5

Quad.: 2ⁿ
Prob.: 1,5

Departament: Química

Professors: Teor - Jean-Didier Maréchal :: Prob – Max Garcia Melchor
e-mail: jeandidier.marechal@uab.es :: max@klinton.uab.es

Objectius de l'assignatura: Aprendre els fonaments de la termodinàmica química i les seves aplicacions a una sèrie de fenòmens d'equilibris (fases, químics i electroquímics). Fonaments de cinètica Química.

Assignatures que es recomana haver cursat prèviament:

Programa:

El programa d'aquesta assignatura es divideix en 13 unitats.

Unitat 1. Introducció a la termodinàmica clàssica. Gasos.

Objectius de la termodinàmica.- Sistemes termodinàmics.- Tipus de parets i processos.- Variables termodinàmiques.- Equació d'estat.- Principi zero de la termodinàmica.- Concepte de temperatura.- Gasos ideals.- Gasos reals.

Unitat 2. Primer principi de la termodinàmica.

Conceptes d'energia, treball i calor.- Primer principi: conservació de l'energia.- Q_v y Q_p : entalpia (H).- Capacitat calorífica.- Dependència de la energia interna con la temperatura.- Dependència de la entalpia con la temperatura.- Relació entre C_p y C_v .- Aplicació a gasos ideals.

Unitat 3. Segon i tercer principis de la termodinàmica.

Necessitat del segon principi.- Segon principi: evolució dels sistemes. Concepte d'entropia (S).- Entropia como criteri d'espontaneïtat.- Exemples de càlcul de la variació d'entropia.- Tercer principi de la termodinàmica: Enunciats.- Càlcul d'entropies absolutes.- Interpretació microscòpica de l'entropia.

Unitat 4. Funcions d'estat. Energia lliure.

Combinació del primer i segon principis.- Definició de les funcions de Gibbs (G) i Helmholtz (A).- Energia lliure i criteri d'espontaneïtat.- Treball útil.- Equacions de Gibbs.- Relacions de Maxwell.- Dependència de las funcions d'estat con respecte a la temperatura i la pressió.- Equació de Gibbs-Helmholtz.

Unitat 5. Potencial químic (μ).

Definició de potencial químic.- Equació fonamental de la termodinàmica.- Equilibri material: equilibri químic i equilibri de fases.- Relació de Gibbs-Duhem.- Variació del potencial químic amb P i T.- Expressions del potencial químic: gasos i fases condensades.- Funcions termodinàmiques de mescla.- Fugacitat i activitat.

Unitat 6. Magnituds d'una reacció química.

Variables termodinàmiques de reacció.- Variables normals de reacció.- Variables estàndard de formació.- Estats de referència.- Determinació de variables estàndard de formació: Llei de Hess.- Mesures calorimètriques d'entalpies de reacció.- Dependència de les variables de reacció amb T.- Llei de Kirchoff.- Càlcul de propietats termodinàmiques.

Unitat 7. Equilibri químic.

Condicions d'evolució i equilibri.- La constant d'equilibri, K_p° . - Les constants K_x° i K_c° . - La constant d'equilibri en fases condensades.- Posició de l'equilibri.- Efecte de la T sobre la constant d'equilibri.- Desplaçament de l'equilibri químic: principi de Le Chatelier.- Efectes del canvi de P i T sobre l'equilibri.- Altres pertorbacions de l'equilibri.- Reaccions acoblades.

Unitat 8. Equilibri de fases i Dissolucions.

Introducció.- Dependència de μ amb T i P.- Regla de las fases.- Diagrama de fases.- Equació de Clapeyron.- Equilibris de canvi de fase: S-L, L-V, S-V.- Equació de Clausius-Clapeyron. Magnituds molares parcials.- Dissolucions ideals: Llei de Raoult.- Dissolucions diluïdes ideals: Llei de Henry.- Dissolucions no ideals.- Propietats col·ligatives: ebul·liscòpia, crioscòpia, pressió osmòtica. Sistemes binaris.- Diagrama de fases L-V.- Regla de la palanca.- Aplicacions a la destil·lació.- Azeòtrops.- Diagrama de fases L-L.- Diagrama de fases S-L.- Punt eutèctic.- Sistemes ternaris.

Unitat 9. Equilibri electroquímic. Cèl·lules electroquímiques.

Electròlits i dissolucions.- Coeficient d'activitat mig.- Model de Debye-Hückel.- Sistemes electroquímics.- Cèl·lules galvàniques i electrolítiques.- Tipus d'elèctrodes.- Semireaccions.- Potencial de cèl·lula.- Equació de Nernst.- Potencials estàndard.- Aplicacions: mesures del potencial estàndard, determinació del pH.- Tipus de piles.

Unitat 10. Introducció a la cinètica química.

Limitacions de la termodinàmica.- Velocitat de reacció.- Equació de velocitat i constant de velocitat.- Ordre i Molecularitat.- Reaccions elementals i complexes.- Mecanisme de reacció.- Relació entre el mecanisme y l'equació de velocitat.

Unitat 11. Estudi cinètic de reaccions químiques.

Integració de l'equació de velocitat.- Reaccions de primer i segon ordre.- Reaccions d'ordre superior.- Determinació de l'ordre de reacció per mètodes diferencials i integrals.- Temps de vida mig.- Reaccions compostes: Reaccions reversibles, consecutives, paral·leles.- Mètodes aproximats: estat estacionari i etapa limitant.- Reaccions complexes.- Reaccions en cadena lineal.- Reaccions en cadena ramificada.- Límits d'explosió.- Reaccions de polimerització.

Unitat 12. Catàlisi

Tipus de catàlisis.- Mecanisme general de l'acció catalítica.- Catàlisis àcid-base específica i general.- Catàlisi enzimàtica.- Model de Michaelis-Menten.- Isotermes d'adsorció.- Catàlisi heterogènia.- Mecanisme de Langmuir-Hinselwood.

Unitat 13. Models teòrics de les velocitats de reacció

Introducció.- Teoria de col·lisions.- Secció eficaç reactiva.- Hipersuperfícies d'energia potencial.- Teoria de l'estat de transició.- Formulació termodinàmica.

Bibliografia:

- P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, (7th Ed.) 2002.
- I.N. Levine, *Fisicoquímica*, McGraw Hill, 2004.
- J.M. Seddon, J.D. Gale, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Royal Society of Chemistry, 2001.
- J.A. Rodríguez Renuncio, J.J. Ruiz Sánchez, J.S Urieta Navarro, *Termodinámica Química*, Ed. Síntesis, 1999.
- J. Claret, F. Mas, F. Sagués, *Termodinàmica Química i Electroquímica*, Llibres de l'Index, Universitat. 1997.
- E.Brillas, R.M. Bastida, F. Centellas, X. Doménech, *Fonaments de Termodinámica, Electroquímica i Cinética*, Ed. Barcanova, 1992.
- A. Aguilar, E. Gómez, J.M. Lucas, *Cinética Química*, Llibres de l'Index, Universitat. 1997.
- S. Logan, *Fundamentos de la Cinética Química*, Addison-Wesley, 2000.