



UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE LA PLATA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

Código: U1907

Programa de:

**Fisicoquímica I**

Fecha Actualización: 02/02/2024

**CARRERAS PARA LAS QUE SE DICTA**

Carrera	Plan	Carácter	Cantidad de Semanas		Año	Semestre
Ingeniería Química	2018	Obligatoria	Totales: 0		3	5
			Clases:	Evaluaciones:		

**CORRELATIVIDADES**

PARA CURSAR	PARA APROBAR
<b>Química:</b> F1302 - Matemática B <b>Aprobada</b> F1304 - Matemática C <b>Regularizada</b> F1305 - Física II <b>Aprobada</b> F1308 - Física III <b>Regularizada</b> U1903 - Química Inorgánica <b>Aprobada</b> U1906 - Química Analítica General e Instrumental <b>Regularizada</b>	<b>Química:</b> F1304 - Matemática C <b>Aprobada</b> F1308 - Física III <b>Aprobada</b> U1906 - Química Analítica General e Instrumental <b>Aprobada</b>

**DATOS GENERALES**

**PLANTEL DOCENTE**

Departamento:  
Área:  
Tipificación: Tecnológicas Basicas

Profesor Titular: **CAPPARELLI ALBERTO LUIS**  
Jefe de Trabajos Prácticos: **Revuelta Mariana**

**HORAS BLOQUE**

Bloque de CB	Matemática	0.0
	Física	0.0
	Química	0.0
	Informática	0.0
	<b>Total</b>	<b>0</b>
Bloque de TB	<b>112.0</b>	
Bloque de TA	<b>0.0</b>	
Bloque de Complementarias	<b>0.0</b>	
<b>Total</b>	<b>112</b>	

**CARGA HORARIA**

**HORAS DE CLASE**

Totales: **112**

Semanales: **7**

TEORÍA 48.0	PRÁCTICA 64.0	TEORÍA 3	PRÁCTICA 4
----------------	------------------	-------------	---------------

### FORMACIÓN PRÁCTICA

Formación Experimental 36.0	Resol. de Problemas 0.0	Proyecto y Diseño 0.0	PPS 0.0
TOTAL COMPUTABLES 112.0		HORAS DE ESTUDIO ADICIONALES (NO ESCOLARIZADAS) 0.0	

### OBJETIVOS:

La Físicoquímica tiene como objetivo es el estudio de los sistemas materiales en estado de equilibrio, de los cambios que estos puedan experimentar, de los factores y de las causas que los determinan, del análisis temporal con que estos cambios ocurren y de los mecanismos que tienen asociados. En esta disciplina convergen los análisis macro- y microscópicos en forma balanceada. De ella surgen leyes y teorías orientados hacia la descripción e interpretación de los fenómenos químicos. En este proceso, debe introducirse y formarse al estudiante en el método experimental con una fuerte formación básica, acompañada con los fundamentos teóricos correspondientes. Este primer curso se estudian básicamente los aspectos macroscópicos de los sistemas materiales, y en el papel que juegan en el comportamiento en estudio, tanto la energía cinético-molecular como las fuerzas de interacción intermolecular, integrados a las herramientas que aporta la termodinámica.

### PROGRAMA SINTÉTICO:

Gases-Teoría cinética del gas ideal-Gases Reales y modelos de gases reales-Potenciales de interacción intermolecular-Termodinámica química de sistemas ideales y reales-Sistema de varios componentes-Potencial Químico-Propiedades coligativas-Soluciones Ideales y reales-Equilibrio Químico-Equilibrio de fases y equilibrio químico heterogéneo-Actividad de Electrolitos-Teoría de Debye Hückel-Sistemas electroquímicos-Electrodos aislados y tipos de electrodos-Pilas-Potenciales normales de electrodo-Pilas de concentración- Todos los fenómenos químicos pueden observarse en fases homogéneas (gaseosa o líquidas) o heterogéneas, y cuando el nivel de subdivisión de los sistemas provoca un incremento de la relación superficie a volumen, entonces se vuelve relevante la primera, dando esto origen a numerosos fenómenos que involucran interfases, cuya caracterización y comprensión es ahora fundamental. La existencia de interfases, con y sin presencia de campos eléctricos, son la base de nuevos conocimientos, entre los cuales se encuentra la electroquímica, los fenómenos involucrados en la catálisis o en sistemas coloidales.

### PROGRAMA ANALÍTICO:

AÑO DE APROBACIÓN: 2016

#### I.- EL ESTADO GASEOSO

Ley de Boyle y Mariotte. Leyes de Charles-Gay-Lussac. Ecuación combinada. Ecuación general de los gases. Pesos atómicos y moleculares. Mezcla de gases. Ley de Dalton. Regla de Amagat. Medición de temperatura. Peso molecular medio. Densidad de los gases. Teoría cinética del gas ideal. Postulados. Choques contra las paredes. Cálculo de la presión del gas ideal. Concepto cinético de la temperatura. Energía cinética media. Efusión. Ley de distribución de velocidades: postulados. Concepto de espacio de velocidades y espacio de las fases. Concepto de distribución vectorial y escalar de velocidades. Densidad de puntos representativos en el espacio de velocidades. Dependencia de las funciones de distribución con la temperatura. Concepto de velocidad más probable, velocidad media y velocidad cuadrática media. Métodos experimentales de verificación de la ley de distribución de velocidades. Distribución de energía: principio de equipartición de la energía. Teoría clásica de las capacidades caloríficas. Distribución bidimensional de la energía. Ecuación de Boltzmann. Interpretación molecular de la presión de vapor. Interpretación molecular del coeficiente de temperatura en reacciones químicas. Gases reales. Comportamiento experimental. Temperatura y estado crítico. Temperatura de Boyle. Factor de compresibilidad. Diagramas de compresibilidad. Ecuaciones empíricas: ecuación del virial, coeficiente del virial. Dependencia del segundo coeficiente del virial con la temperatura. Modelo de gases reales. Concepto de fuerzas intermoleculares. Covolumen. Ecuación de gas de Van der Waals. Isotermas para el gas de Van der Waals. Comparación con las isotermas experimentales. Significado de las raíces de la ecuación de Van der Waals. Determinación experimental de las constantes de la ecuación de Van der Waals. Desarrollo del virial de la ecuación de Van der Waals. Cálculo de la temperatura de Boyle. Otros modelos. Ecuación de Rayleigh. Principio de continuidad de los estados. Ley de los estados correspondientes. Diagramas generalizados de compresibilidad. Métodos experimentales de medida de presiones.

#### II.- TERMODINAMICA

1.- Definiciones. Noción de temperatura empírica. Escalas termométricas: escala centígrada, escala absoluta. Equivalencia mecánica del calor. Transformaciones reversibles. Primer principio de la termodinámica. Energía interna y entalpía, su variación con la temperatura. Aplicación del primer principio a sistemas homogéneos. Capacidades caloríficas. Ecuación termodinámica para Cp-Cv. Aplicación del primer principio al gas ideal y análisis termodinámico de las transformaciones isotérmicas, isobáricas, isocoras y adiabáticas en el gas ideal. Ecuaciones de Poisson. Ciclo de Carnot. Concepto de rendimiento de un ciclo. Aplicaciones del primer principio a sistemas heterogéneos. Cambios de estado. Aplicación del primer principio a transformaciones irreversibles.

2.- Termoquímica. Convenciones. Comportamiento de las capacidades caloríficas con la temperatura. Influencia de los cambios de fase. Ecuación de Kirchoff. Integración de la misma y análisis de distintos casos. Dependencia del calor de vaporización y de fusión con la temperatura. Energía interna y entalpía de formación. Energía interna y entalpía de reacción. Energía y entalpía de unión.

3.- Segundo principio de la termodinámica. Consideraciones generales. Enunciados y su equivalencia. Teorema de Carnot. Teorema de Clausius. Concepto de entropía. Entropía en ciclos y transformaciones reversible e irreversibles. Ecuación combinada del primer y segundo principio. Relaciones

de entropía con la energía interna, temperatura, volumen, entalpía, etc. Relaciones de Maxwell. Ecuaciones termodinámicas de estado. Definición termodinámica del gas ideal. Aplicaciones del segundo principio a la termodinámica del gas ideal. Expansión del gas ideal en el vacío. Aplicación del segundo principio de la termodinámica a otros modelos de gases. Efecto Joule-Thomson. Concepto de temperatura de inversión. Aplicación industrial del efecto Joule-Thomson. Aplicación del segundo principio a sistemas heterogéneos y reacciones químicas.

4.- Funciones termodinámicas. Función trabajo máximo y energía libre. Sistemas cerrados. Ecuaciones características de los sistemas cerrados. Sistemas abiertos; funciones características. Potencial químico. Criterios de equilibrio. Ecuaciones de Gibbs y Helmholtz. Ecuación de Gibbs-Duhem. Concepto de propiedades molares parciales. Aplicaciones. Condiciones de equilibrio en sistemas homogéneos y heterogéneos. Aplicaciones a reacciones químicas.

5.- Teorema del calor de Nerst. Tercer principio de la termodinámica. Enunciado de Planck. Aplicaciones. Validez y limitaciones del tercer principio. Elementos de mecánica estadística. Concepto de macro y microestado. Interpretación estadística de la entropía. Ley de distribución de Boltzmann. Concepto de función de partición. Cálculo de funciones termodinámicas. Aplicación al gas ideal. Ecuación de Einstein para las capacidades caloríficas. Ley de Dulong-Petit. Interpretación cuántica de la dependencia de las capacidades caloríficas con la temperatura. Ecuación de Debye. Determinación experimental de entropías absolutas a partir de datos térmicos.

6.- Termodinámica de los cambios de estado. Ecuación de Clapeyron. Ecuación de Clausius-Clapeyron. Integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron y análisis de los distintos casos.

7.- Termodinámica de sistemas reales. Concepto de escape y fugacidad. Cálculo de fugacidad a partir de datos P-V-T.

8.- Termodinámica de soluciones. Propiedades coligativas. Ley de Raoult. Ascenso ebulloscópico y descenso crioscópico. Presión osmótica y presión de vapor. Termodinámica de soluciones ideales. Soluciones reales. Termodinámica de soluciones reales. Concepto de actividad. Actividad de solventes y solutos. Estados de referencia. Cálculo de la actividad de un componente a partir del conocimiento de la actividad del otro. Métodos experimentales y resultados.

9.- Equilibrio químico. Constante de equilibrio. La energía libre en reacciones químicas. Isotherma de reacción. Energía libre normal. Variación del equilibrio químico con la temperatura. Isocora e isobara de reacción, ecuación de Van't Hoff. Integración de la misma y análisis de los distintos casos. Aplicación del tercer principio de la termodinámica al equilibrio químico. Ejemplos. Equilibrio heterogéneo. Análisis de distintos casos.

### III.- EQUILIBRIO DE FASES.

Concepto de grados de libertad de un sistema. Concepto de fase y componente. Regla de las fases. Regla de Planck. Sistemas de 1 componente en 1, 2 y 3 fases. Sistemas de dos componentes: líquidos miscibles, parcialmente miscibles y no miscibles. Sistemas de dos componentes sólido-líquido. Nociones sobre sistemas de 3 componentes. Métodos experimentales.

### IV.- ELECTROQUÍMICA.

Potencial electroquímico. Actividad de electrolitos. Factor osmótico. Actividad media. Métodos de medida del factor de actividad de electrolitos. Factor de actividad media y su dependencia con la concentración. Postulados de la teoría de Debye-Hueckel. Elementos de electrostática. Ecuación de Poisson. Concepto de atmósfera iónica. Radio de la atmósfera iónica. Interpretación estadística. Ley límite de Debye-Hueckel. Comparación de los resultados teóricos con los experimentales. Discrepancias y análisis de las causas. Pilas. Potencial electrodo-solución, definición. Ecuación de Nernst. Tipos de electrodos. Tipos de pilas. Potencial normal de electrodo. Pilas de concentración de electrolito y de electrodo. Ejemplos. Pilas con unión líquida; su estimación experimental y su disminución. Pilas químicas. Termodinámica de pilas. Métodos experimentales. Medida de actividades de electrolito a partir de medidas de fuerza electromotriz, ejemplos.

## ACTIVIDADES PRÁCTICAS:

EL TRABAJO ES EXPERIMENTAL, Y SE REALIZAN MEDICIONES CON EQUIPAMIENTO DE USO ESTÁNDAR PARA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERÉS EN FÍSICOQUÍMICA. La carga horaria semanal asciende a 3 horas y es la única actividad obligatoria. (Presión de vapor, estudio de equilibrio de mezclas no ideales y determinación de concentraciones en equilibrio, termodinámica de pilas, pilas, etc) para los cuales se requieren equipamiento sencillo para su uso en Refractometría, potenciometría, control de temperatura, termistores, etc. Los alumnos reciben previamente a la realización de los trabajos prácticos, explicaciones generales con descripción de los fundamentos, objetivos y tratamiento de la información experimental a obtener. Los estudiantes completan un informe preliminar, previamente prediseñado y que se les entregan conjuntamente con la guía de trabajos prácticos, ya sea en forma de documento o en documento electrónico (CD). Para la realización del trabajo experimental se requiere de conocimientos mínimos. Existe un interrogatorio previo a cada trabajo experimental. Al finalizar las actividades experimentales, los alumnos rinden una prueba de evaluación para concepto global y de rendimiento del curso. La información se procesa con ordenadores y programas de computación existente en el este laboratorio. Se les introduce en esta etapa en el análisis estadístico básico y la regresión lineal, polinomial y no lineal. LISTA DE TRABAJOS PRÁCTICOS: Trabajo práctico N° 1: Sistema de un componente. Medida de la presión de vapor del éter etílico y determinación de la entalpía molar de vaporización. Aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron en sus formas diferenciales e integradas. Análisis de la dependencia de la entalpía de vaporización con la temperatura. Trabajo práctico N° 2: Estudio del equilibrio líquido-vapor en el sistema acetona-benceno. Objetivo: Estudio de un sistema de dos componentes líquidos totalmente miscibles que presentan desviaciones a la ley de Raoult. Construcción de diagramas de temperatura de ebullición-composición. Aplicación de la regla de fases. Determinación de la actividad de las soluciones empleando como estado de referencia los líquidos puros. Trabajo práctico N° 3: Estudio del sistema fenol-agua. Objetivo: Estudio de un sistema de dos componentes líquidos parcialmente miscibles. Construcción de las curvas de solubilidad en función de la temperatura. Aplicación de la regla de las fases. Trabajo práctico N° 4: Estudio del sistema agua-ácido acético-benceno. Objetivo: Estudio de un sistema de tres componentes que presentan solubilidad parcial. Manejo de diagramas triangulares. Aplicación de la regla de fases. Construcción de curvas de solubilidad parcial y de líneas de conexión. Importancia de los errores experimentales en las técnicas analíticas aplicadas. Trabajo práctico N° 5: Estudio de curvas de enfriamiento. Objetivo: A partir del comportamiento de curvas de enfriamiento construir el diagrama de fases de un sistema de dos componentes con un eutéctico simple. Calibración de una termocupla y/o termistores. Trabajo práctico N° 6: Determinación de la fuerza electromotriz de una pila por el método de oposición y estudio de la pila química de Daniell. Objetivo: Importancia de la técnica potenciométrica en la evaluación de la FEM de pilas. Importancia de la precisión de la medida.

Determinación del trabajo eléctrico en condiciones de reversibilidad termodinámica, su significado. Determinación de la constante de equilibrio de una reacción química. Trabajo práctico N° 7: Pilas de concentración con transporte y determinación del Kps de una sal poco soluble. Objetivo: Estudio de la pila  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(0,01\text{N})//\text{AgNO}_3(0,1\text{N})/\text{Ag}$  e influencia de la unión líquida en la medida de la FEM. Determinación del Kps del  $\text{AgCl}$  a partir de medidas de FEM. Determinación del pH de una solución utilizando un electrodo de hidrógeno. Medida de pH

ACTIVIDADES PRÁCTICAS (Continuación) Trabajo práctico N° 8: Estudio de un electrodo de óxido reducción. Sistema ferro-ferricianuro. Objetivo: Análisis de un electrodo de tercera especie. Determinación del potencial normal del electrodo y de la constante de equilibrio correspondiente a la reacción:  $1/2 \text{H}_2 + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Trabajo práctico N° 9: Termodinámica de la pila de plomo-zinc. Objetivo: Estudio de la FEM de una pila como una función de la temperatura y determinación del calor de reacción, energía libre y aumento de entropía que acompaña al proceso. Análisis de pilas con electrodos de amalgamas. Diferencias fundamentales entre los procesos en pilas y los procesos espontáneos. Significado del aumento de entropía del Universo.

### METODOLOGÍA DE ENSEÑANZA:

El curso se desarrolla en dos niveles: clases teóricas y laboratorios. En las clases teóricas, se desarrollan los contenidos del curso ya descriptos. Las aplicaciones de los contenidos se presentan en forma de problemas, y los que presentan mayores niveles de complejidad se discuten como ejemplos en el dictado de las clases teóricas. El estudiante accede al material que se describe en las clases bajo la forma de apuntes. Las clases experimentales, de carácter obligatorio se desarrollan en el semestre abarcando distintos tópicos que se desarrollan en las clases de teoría. En este nivel, se introduce y ejercita al estudiante en el procesamiento de la información experimental mediante el empleo de programas de cálculos computacionales, manejo de planilla de cálculo e análisis estadístico. La Cátedra les facilita a los estudiantes el acceso a una computadora con este fin. Previa a la realización de los distintos grupos de trabajos experimentales, los estudiantes reciben de los auxiliares docentes clases de orientación y de presentación general de los temas a cubrir, precauciones en el manejo de material delicado, etc. Las guías de trabajos experimentales y problemas se le entregan al alumno como material impreso o en CD. Los alumnos deben presentar un informe donde se vuelcan los resultados experimentales obtenidos en los trabajos prácticos. Estos informes están diagramados mediante la forma de planillas que se le facilitan al estudiante y que deben completar al finalizar la actividad encarada. Las clases de trabajos prácticos se dictan en un turno semanal, y en este turno funcionan hasta 5 comisiones con un máximo de cinco alumnos. El curso se apoya fuertemente en la enseñanza personalizada, y tanto el Profesor como los docentes pueden ser consultados durante la semana laboral en horarios de trabajos prácticos y/o en días a convenir con ellos.

### SISTEMA DE EVALUACIÓN:

Todos los estudiantes son evaluados previamente a la realización de cada trabajo práctico. Esta evaluación determina si el alumno posee la preparación adecuada para la realización del mismo. Su aprobación es requerida. Cuando la evaluación no es satisfactoria, el estudiante debe concurrir en fechas a convenir con los docentes para su realización. Bajo ninguna circunstancia, la desaprobación de las evaluaciones previas ha constituido un mecanismo que conduzca a que un estudiante pierda el curso. Los alumnos de Ingeniería Química deben rendir dos exámenes teórico-práctico dado el carácter de curso de promoción que este reviste. Al finalizar el curso, los alumnos que han superado las evaluaciones con 6 puntos, tienen un coloquio, que se constituye en un mecanismo complementario que apunta a facilitar la integración de los conocimientos adquiridos en los módulos y contribuir a mejorar la calificación final del estudiante. Aquellos estudiantes que obtengan una nota entre 4 y 6 puntos, deben presentarse a rendir el examen final correspondiente. Todas las consideraciones se encuadran en la Ordenanza 28 de la Facultad de Ingeniería de la UNLP.

### BIBLIOGRAFÍA:

El desarrollo del curso teórico, además de material de apuntes y filminas conteniendo detalles de las clases teóricas, se halla contenido con nivel equivalente en los siguientes textos:

- 1) P. Atkins. Physical Chemistry. Oxford University. 6ta Ed. (Existe una edición en castellano de la 6TA Ed.).
- 2) I. Levine. Físicoquímica. Ed. Mc Graw-Hill-Interamericana, 4º Ed. Vol 1 y 2. También puede utilizarse la 3º Edición de la Ed. Wiley-Lymusa.
- 3) G. Castellan, Físicoquímica, Ed. Interamericana, 2da Ed.
- 4) S. Glasstone. Tratado de Química-Física. Ed. Aguilar.

#### Bibliografía Temática:

- 1) F. Sears. Introducción a la Termodinámica, teoría cinética de los gases y mecánica estadística. Ed. Aguilar.
- 2) W. Kauzman. Teoría cinética de los gases. Ed. Reverté.
- 3) S. Glasstone. Termodinámica para químicos. Ed. Aguilar.
- 4) M. Zemansky. Calor y Termodinámica. Ed. Aguilar.
- 5) J.O.M Bockris y A. Reddy. Modern Electrochemistry. Plenum Press (2 volúmenes). Se recomienda el primer volumen. Electroquímica moderna. Ed. Reverté.

#### Bibliografía General de la parte Experimental y Seminarios:

- 1) A. Findlay. Prácticas de Físicoquímica. Ed. Médico Quirúrgica.
- 2) A. Findlay (Ed. Revisada por Levitt). Prácticas de Físicoquímica. Ed. Reverté.
- 3) E.A. Guggenheim y J.E. Prue. Physical chemistry calculations. Interscience Publisher Ed.
- 4) J. Barés, C. Cerny, V. Fried & J. Pick. Collection of Problems in Physical Chemistry. Pergamon Press Ed.

La bibliografía se encuentra disponible en la Biblioteca de la Facultad de Ciencias Exactas, parcialmente en el DIG y en la Cátedra, donde el estudiante

puede realizar las consultas pertinentes.

**MATERIAL DIDÁCTICO:**

El alumno tiene acceso a las guías de trabajos prácticos bajo la forma de material impreso o de CD que se entrega a solicitud del interesado. También acceden a las herramientas de cálculo instaladas en las computadoras de la Cátedra destinadas a este fin. Al estudiante se le hace entrega de material elaborado por el Profesor y que se emplea en el dictado de las clases teóricas. El personal docente en todos sus niveles está a disposición del estudiante, en los turnos de trabajos prácticos y en horarios especiales en el caso del Profesor, para cualquier consulta que consideren pertinente.

**ACTIVIDAD LABORATORIO-CAMPO:**