



PLAN DE ESTUDIOS 2002

ASIGNATURA: **FISICOQUÍMICA I**

CÓDIGO **U907**

ESPECIALIDAD/ES: **Ingeniería Química**

Contenidos Analíticos:

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 C_p-C_v . 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. Isooterma 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.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL:

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 Fisicoquímica. Ed. Médico Quirúrgica.
- 2) A. Findlay (Ed. Revisada por Levitt). Prácticas de Fisicoquímica. 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.