

## **Programa Físicoquímica (CIBEX)**

El siguiente programa corresponde a los cursos dictados a partir del año 2015y para las siguientes asignaturas:

**FISICOQUÍMICA (Licenciatura en Bioquímica, Farmacia, Licenciatura en Biotecnología y Biología Molecular, Licenciatura en Ciencia y Tecnología de Alimentos, Licenciatura en Química y Tecnología Ambiental)**

### **FISICOQUÍMICA I (Licenciatura en Química)**

El Plan de estudios vigente impone a esta asignatura un régimen semestral con una carga horaria de ocho horas semanales. Esta carga horaria se distribuye entre clases denominadas de “teoría-seminario” (dos clases semanales de dos y tres horas de duración respectivamente), y de trabajos prácticos de laboratorio (tres horas).

#### **Programa general de la asignatura:**

##### **UNIDAD 1. Propiedades De los gases.**

1.1 Propiedades de los gases a bajas presiones: variables de estado, representaciones bi y tridimensionales.

- Variables de estado y superficies de estado.
- Coeficientes de compresibilidad y de expansión
- Escala de temperatura absoluta
- Relación entre las variables de estado: ecuación de estado
- Ecuación del gas ideal

1.2 Teoría cinética de los gases. Construcción de un modelo, hipótesis del modelo.

- Distribución de velocidades moleculares
- La presión del gas en término de propiedades moleculares
- Energía promedio, velocidad media.
- Ley de distribución de velocidades moleculares. Distribución de energías moleculares.
- Principio de equipartición de la energía. Capacidad calorífica de moléculas en fase gaseosa. Aplicaciones.

1.3 Gases Reales: comportamiento experimental en un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

- Isotermas de Andrews. El estado crítico.
- Factor de compresibilidad. Representaciones gráficas: diagramas de compresibilidad. Temperatura de Boyle
- Principio de los estados correspondientes. Aplicación.
- Modelos para gases en un amplio intervalo de presiones: Ecuación de estado de esferas duras y de van der Waals.

##### **UNIDAD 2. Termodinámica de equilibrio. Primer principio de la termodinámica. Entalpía.**

2.1 Sistema, entorno y universo. Clasificación de sistemas desde el punto de vista de la termodinámica.

- Modos de transferencia de energía entre el sistema y el entorno
- Calor y trabajo en procesos físicoquímicos

2.2 Primer principio de la termodinámica. Energía interna (U).

- Procesos equivalentes, recíprocos y cíclicos
- Procesos reversibles y espontáneos, condiciones.
- La energía interna como una función de estado. Capacidad calorífica a volumen constante y presión interna. Trabajo de cambio de volumen. Ejemplos
- Entalpía (H), capacidad calorífica a presión constante y coeficiente isotérmico de Joule.

2.3 Análisis de transformaciones reversibles e irreversibles.

- Aplicación a sistemas homogéneos: isotérmicos y adiabáticos.
- Cambios de fases reversibles e irreversibles vaporización, sublimación y fusión.
- Ciclo de Carnot: rendimiento.

2.4 Termoquímica: el experimento termoquímico.

- Convenciones.
- El calorímetro, tipos de calorímetro, procedimientos y magnitudes evaluadas.
- Entalpía de formación en estado estándar.
- Efecto de la temperatura sobre la entalpía de reacción. Ecuación de Kirchoff

### **UNIDAD 3: Segundo principio de la termodinámica, entropía. Criterios de espontaneidad. Energía libre.**

#### 3.1 El Segundo principio de la Termodinámica.

- Enunciados de Kelvin-Planck y de Clausius.
- Teorema de Carnot.
- Teorema de Clausius.
- Definición del aumento de entropía

#### 3.2 La entropía (S) una función de estado.

- Cambio de entropía en procesos reversibles y en procesos irreversibles
- Desigualdad de Clausius.
- Expresión general para el cambio de entropía en términos de la temperatura y el volumen y en términos de la temperatura y la presión.
- Cálculo del cambio de entropía en procesos isotérmicos y en procesos adiabáticos reversibles e irreversibles.
- Cálculo del cambio de entropía en cambios de fase reversible e irreversible.
- Cálculo del cambio de entropía de una reacción química

#### 3.3 Las funciones de estado energía libre de Gibbs (G) y de Helmholtz (A).

- Expresión general del aumento para la energía libre de Gibbs y de Helmholtz y su relación con el trabajo independiente del cambio de volumen.
- Relaciones de Maxwell.
- Relaciones de Gibbs-Helmholtz.
- La energía libre de Gibbs y de Helmholtz como criterios de espontaneidad para una transformación.
- Expresión de la energía libre de Gibbs y de Helmholtz para una sustancia pura a temperatura constante: el caso de un gas ideal.
- Energía libre de gases reales: fugacidad.
- Concepto de estado de referencia y estado estándar.

### **UNIDAD 4. Propiedades molares parciales, potencial químico. Condición de equilibrio**

#### 4.1 Las funciones de estado en sistemas multicomponentes.

- Propiedades molares parciales.
- El potencial químico.
- Expresión del potencial químico en términos de las diferentes funciones de estado (G, A, U, H, S).
- Relación de Gibbs-Duhem.
- Potencial químico de un componente gaseoso en una mezcla ideal y en una mezcla de gases reales.

#### 4.2 Condición general de equilibrio y potencial químico.

- Equilibrio de fases, planteo de la condición de equilibrio
- Ecuación de Clapeyron para equilibrio de fases.
- Ecuación de Clausius-Clapeyron como caso particular.
- Regla de las fases de Gibbs. Aplicaciones.

### **UNIDAD 5 Termodinámica de soluciones. Soluciones ideales y soluciones reales.**

#### 5.1 Mezclas de gases ideales.

- Cambios de energía libre y de entropía asociados a la mezcla de gases.
- Cambio de volumen y efectos térmicos.

#### 5.2 Termodinámica de soluciones ideales.

- Soluciones ideales, ley de Raoult.
- Cambios de energía libre y de entropía asociados a la formación de la solución ideal.
- Cambio de volumen y efectos térmicos.
- Propiedades coligativas: presión osmótica.
- Expresión del potencial químico para los componentes de una solución ideal. Estado de referencia.
- Uso de la relación de Duhem-Margules para justificar el comportamiento de los componentes en una solución ideal.

### 5.3 Solubilidad ideal

- Dependencia de la solubilidad de sólidos y líquidos con la temperatura.
- Curvas de enfriamiento.
- Solubilidad ideal de gases. Ley de Henry.
- Expresión del potencial químico para un componente que cumple con la ley de Henry. Estado de referencia.
- Significado de la constante de Henry.

### 5.4 Soluciones reales.

- Concepto de actividad. Coeficiente de actividad
- Desviaciones del comportamiento ideal. Ejemplos.
- Uso de la relación de Duhem-Margules para justificar las desviaciones de los componentes de una solución real respecto de una solución ideal.
- Expresión del potencial químico para los componentes de una solución real: soluto y solvente. Estados de referencia.

## **UNIDAD 6. Equilibrio químico. Cambio de energía libre de reacción. Tercer principio de la termodinámica.**

### 6.1 Equilibrio químico y cambio de energía libre de Gibbs en un proceso a temperatura y presión constantes.

- Cambio de energía libre de Gibbs en una reacción química. Condición de equilibrio a temperatura y presión constantes.
- La constante termodinámica de equilibrio.
- Energía libre y grado de avance, factores que determinan la posición del equilibrio.
- Equilibrios en fase gaseosa, equilibrios heterogéneos, equilibrios en solución. Expresión de las constantes de equilibrio.
- Cálculo de la constante de equilibrio para diferentes reacciones.
- Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura y la presión. Ejemplos.

### 6.2 Tercer principio de la termodinámica.

- Teorema del calor de Nernst.
- Entropía absoluta.
- Cálculo de la entropía absoluta para una sustancia a una temperatura dada.
- Cálculo de la energía libre de una reacción química a partir de las entropías de reactivos y productos y de datos termoquímicos.

## **UNIDAD 7 Fenómenos de superficie. Coloides.**

### 7.1 Termodinámica de superficies: energía libre superficial

- Tensión Superficial
- Medida de la Tensión superficial, métodos
- Ángulo de contacto.
- Presión de vapor en interfases curvas. Capilaridad.
- Dependencia de la Tensión superficial con la temperatura.
- Isoterma de Gibbs: exceso superficial. Tensioactivos.

### 7.2 Termodinámica de superficies: adsorción.

- Fenómeno de adsorción.
- Área superficial específica.
- Tipos de isotermas de adsorción.
- Adsorción de gases y líquidos sobre sólidos: Isotermas de Langmuir y de Freudlich.

### 7.3 Sistemas coloidales.

- Caracterización y clasificación de los sistemas coloidales.
- Coloides liófilos y coloides liófilos.
- Estabilidad de los coloides.
- Sedimentación.

## **UNIDAD 8 Electroquímica. Soluciones de electrolitos. Sistemas electroquímicos. Pilas**

### 8.1 Soluciones de electrolitos.

- Característica de las soluciones de electrolitos
- Propiedades coligativas: Factor  $i$  de Vant Hoff. Justificación de Arrhenius.

- Potencial químico y actividad de electrolitos
- Potencial químico y actividad de electrolitos
- Potencial químico medio, actividad media y coeficiente de actividad media de electrolitos.
- Determinación experimental de coeficiente de actividad media de electrolitos. Comportamiento experimental. Efecto de la fuerza iónica.

## 8.2 Sistemas electroquímicos

- Potencial electroquímico.
- Electroodos. Tipos de electroodos.
- Expresión de la diferencia de potencial metal-solución para electroodos de distintos tipos.
- Potenciales normales de electrodo.
- Pilas. Reacciones químicas y fem de pilas.
- Determinación experimental de la fem de una pila.

## **UNIDAD 9 Cinética química. Aplicación de los conceptos básicos a mecanismos de reacción.**

### 9.1 Velocidad de reacción y ecuación de velocidad.

- Velocidad de reacción y ecuación de velocidad.
- Orden de reacción. Integración de ecuaciones cinéticas.
- Pseudo orden de reacción.
- Tiempo medio de reacción.
- Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura.
- Reacciones catalizadas

### 9.2 Mecanismos de reacción.

- Planteo y resolución de mecanismos de reacción sencillos.
- Hipótesis de pre-equilibrio.
- Hipótesis del estado estacionario.
- Aplicación al mecanismos propuesto para Reacciones enzimáticas.

## **Programa de Seminarios**

**Seminario 1:** Comportamiento de los gases a bajas densidades. Teoría cinética de los gases.

**Seminario 2:** Principio de Equipartición de la Energía.

**Seminario 3:** Comportamiento experimental de gases reales.

**Seminario 4:** Primer principio de la termodinámica.

**Seminario 5:** Segundo principio de la termodinámica.

**Seminario 6:** Energía libre. Fugacidad.

**Seminario 7:** Soluciones ideales leyes de Raoult y de Henry. Soluciones reales, actividad.

**Seminario 8:** Equilibrio Químico. Tercer principio de la termodinámica

**Seminario 9:** Fenómenos de superficie, tensión superficial, adsorción.

**Seminario 10:** Electroquímica

**Seminario 11:** Cinética Química.

## **Programa de Actividades Experimentales**

- Introducción a las planillas de cálculo
- Uso de planillas de cálculo: Distribuciones de velocidad y energía molecular
- Estudio de una expansión gaseosa y estimación del coeficiente adiabático  $\gamma$ .
- Termoquímica: Medida del Calor de Combustión del Naftaleno
- Determinación de funciones termodinámicas de estado mediante el estudio de Pilas: Pila Pb/Zn
- Equilibrio Líquido-Vapor en Sistemas Binarios
- Tensión Superficial. Determinación del área transversal del n-Butanol.
- Adsorción de Negro de Amido sobre Carbón Activado
- Medida de la Fuerza electromotriz de una pila por el método de oposición
- Estudio de la pila de Daniell.

- Cinética por polarimetría, Determinación de la constante de velocidad de la reacción de hidrólisis de la sacarosa y estudio del efecto de la concentración de HCl sobre la reacción.

## **Bibliografía**

1. Apuntes de cátedra del Dr. A. L. Capparelli, “Fisicoquímica básica” SEDICI, Universidad Nacional de La Plata, 2014 (<http://sedici.unlp.edu.ar>)
2. “Fisicoquímica”, I. N. Levine, Mc Graw Hill Interamericana, Cuarta Edición, Madrid, 1996.
3. “Fisicoquímica”, G. Castellan, Editorial Interamericana, Segunda Edición.
4. “Fisicoquímica”, K. J. Laidler y J. H. Meiser, Compañía Editorial Continental, S. A., Segunda Edición, 1997.
5. “Fisicoquímica”, P. W. Atkins, University Press, Oxford, Sexta Edición, 1998.
6. “Experimental Physical Chemistry”, Daniels F., Mathews J. H., Williams J. W., Bender P. and Alberty R. A., Mc Graw Hill, Sexta Edición, 1962.
7. “Physical Chemistry”, Berry R. S., Rice S. A., Ross J., Library of Congress Cataloging- in Publication Data, Segunda Edición, 2000.