



Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires  
Ministerio de Educación  
Dirección General de Educación Superior



Instituto Superior del Profesorado  
"Dr. Joaquín V. González"

## INSTITUTO SUPERIOR DEL PROFESORADO "DR. JOAQUÍN V. GONZÁLEZ"

Nivel: Terciario

Carrera: Profesorado en. Química

Trayecto / ejes: disciplinar

Instancia curricular (materia): Química VII (Fisicoquímica)

Cursada: anual

Carga horaria: 6 horas cátedra semanales

Profesor: Dr. Miguel Katz

Año: 2010

Objetivos:

Al finalizar el curso los alumnos deberán:

Manejar los conceptos fundamentales de la Termodinámica Clásica.

Adquirir un conocimiento somero de las aplicaciones más frecuentes del primer y segundo principio de la Termodinámica.

Poder distinguir entre sistemas en equilibrio termodinámico de sistemas inestables y de sistemas evolucionando en procesos irreversibles.

Conocer y saber emplear las leyes que rigen el comportamiento de sistemas fluidos electrolíticos y no electrolíticos.

Manejar los postulados de la Mecánica Cuántica.

Adquirir un conocimiento somero de los métodos variacionales y de perturbación para calcular energías de átomos polieletrónicos mediante funciones de onda aproximadas.

Adquirir un conocimiento somero de los métodos para calcular energías de moléculas mediante funciones de onda aproximadas

Tener nociones del Método del Enlace de Valencia (EV) y de la Combinación Lineal de Orbitales Molecular (CLOA) para el cálculo de energías de enlace y distancias interatómicas.

Manejar sobre bases teóricas los conceptos de electronegatividad, energía de ionización y electroafinidad.

Manejar los postulados de la Mecánica Estadística y su aplicación a conjuntos canónicos, microcanónicos y grancanónicos.

Correlacionar los resultados de la Mecánica Estadística con la Termodinámica Clásica.

Poder integrar los conceptos de electroquímica con los aprendidos en el curso de Física II referidos a electricidad en sólidos.

Conocer las propiedades fisicoquímicas de las superficies y su relación con las fases de volumen de los sistemas materiales.

Poder aplicar los principios de la Cinética Química para elegir las condiciones más favorables de un proceso factible termodinámicamente.

Manejar los conceptos fundamentales de la catálisis en sus diversas modalidades y su aplicación a los procesos biológicos.

Unidades didácticas:

### UNIDAD I: TERMODINÁMICA CLÁSICA

#### Capítulo 1:

**La función energía libre:** La función de trabajo de Helmholtz. La energía libre de Gibbs. Relación entre la función de trabajo y la energía libre. Energía libre y transformaciones isotérmicas. Ecuaciones de Gibbs - Helmholtz. Fórmulas termodinámicas.

## Capítulo 2:

**Termodinámica de sistemas abiertos.** Propiedades parciales molares. Significado físico. Potencial químico. Equilibrio en sistemas heterogéneos. Variación del potencial químico con las variables de estado.

**Equilibrios de fases.** Equilibrios en sistemas de un componente. La ecuación de Clapeyron. Aplicación a distintos casos. La ecuación de Clausius - Clapeyron: su integración. Aplicaciones. Equilibrios en sistemas con más de un componente. Condiciones de equilibrio. Regla de las fases.

**Fugacidad y actividad.** Determinación de la fugacidad. Método generalizado. Fugacidad y variables de estado. Soluciones gaseosas ideales. Soluciones gaseosas reales. Fugacidad en soluciones líquidas. Actividad y coeficientes de actividad. Actividad de soluciones y variables de estado.

**Energía libre y reacciones químicas.** Constante de equilibrio. Equilibrios en sistemas homogéneos. Equilibrios en sistemas heterogéneos. Isoterma de reacción. Energía libre estándar de reacción. Energía libre y procesos espontáneos. Variación de la constante de equilibrio con la presión. Constante de equilibrio y temperatura. Ecuación de van't Hoff. Reacciones en sistemas heterogéneos: efecto de la temperatura. Integración de la ecuación de van't Hoff. Variación de la energía libre estándar con la temperatura. Energías libres estándar de formación. Energía libre estándar y variación de entropía. Aplicaciones: estudio termodinámico del proceso Haber para la síntesis del amoníaco.

## Capítulo 3:

**Termodinámica de soluciones.** Soluciones de no electrolitos. Soluciones ideales. Ecuación de Duhem - Margules. Aplicación de la Ley de Raoult a ambos constituyentes de una solución ideal. Curvas de presión de vapor. Composiciones de equilibrio líquido - vapor. Influencia de la temperatura. Solubilidades de gases en líquidos. Influencia de la temperatura. Equilibrios sólido - líquido. Soluciones no ideales. Curvas de presión de vapor. Composiciones en ambas fases. Líquidos parcialmente miscibles. Soluciones diluidas. Ley de Henry. Punto de solidificación de soluciones diluidas. Determinación de masas moleculares relativas. Puntos de ebullición de soluciones. Aplicaciones: El proceso de destilación en la industria.

**Soluciones de electrolitos.** Actividad y coeficientes de actividad de electrolitos: Su determinación. Distintos métodos. Teoría de Debye -Hückel. Coeficiente de actividad iónica media. Aplicaciones. Ecuación de Debye - Hückel y constantes de equilibrio.

## UNIDAD II: QUÍMICA CUÁNTICA

### Capítulo 1:

**Operadores y funciones de onda:** Álgebra de operadores. Valores propios y funciones propias. El operador hamiltoniano. Operadores hermíticos. Funciones de buen comportamiento. Postulados de la Mecánica Cuántica. Teorema del desarrollo. Postulado de Born. Principio de Correspondencia de Bohr. Degeneración de los niveles de energía. Momento angular. Números cuánticos. La ecuación de onda para el movimiento interno en un átomo de hidrógeno. Las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno. Representación espacial de los orbitales. Valores medios en Mecánica Cuántica. Funciones de distribución.

### Capítulo 2:

**Átomos Polieletrónicos:** Métodos aproximados. El método variacional. Funciones variacionales lineales. Método de la perturbación. Números cuánticos de spin. El principio de exclusión de Pauli. Determinantes de Slater. Acoplamiento L - S en átomos polieletrónicos. El método del campo autoconsistente de Hartree - Fock.

### Capítulo 3:

**Uniones Químicas:** El enlace covalente. Estructura electrónica de moléculas. El ión - molécula de hidrógeno. Orbitales moleculares híbridos. Moléculas diatómicas homonucleares. Métodos para estimar orbitales moleculares. El método del enlace de valencia para la molécula de H<sub>2</sub> desarrollado por Heitler y London. El método CLOA. Moléculas diatómicas homonucleares. Moléculas diatómicas hétronucleares. Métodos ab-initio.

Electronegatividad relativa y absoluta. Escalas. Energías de ionización y electroafinidad. Electronegatividad y carácter iónico parcial de enlace.

## UNIDAD III: TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA.

### Capítulo 1:

**Las limitaciones de la Termodinámica clásica.** El valor de  $C_p/C_v$  para gases mono, di y poliatómicos. El auxilio de las teorías moleculares. La Teoría cinética del gas ideal monoatómico. La distribución de las velocidades. Cálculo de  $\alpha$  y  $\beta$ . La función error. Función de distribución de la energía. Principio de equipartición de la energía. Teoría clásica de las capacidades caloríficas.

La estadística de Maxwell – Boltzmann y sus dificultades La estadística de Bose - Einstein. La estadística de Fermi - Dirac.

### Capítulo 2.

Los métodos de la Termodinámica Estadística Conjuntos y postulados. El método de Gibbs. Ensamble canónico y Termodinámica. Ensamble gran canónico. Ensamble microcanónico. Fluctuaciones. Equivalencia termodinámica de los ensambles. Funciones termodinámicas en términos de la función de partición. Función de partición molecular. Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal. La función de partición de un gas monoatómico. Función de partición de vibración. Función de partición y capacidad calorífica de un sólido monoatómico. La función de partición rotacional. La función de partición electrónica. Orto y para - hidrógeno

## UNIDAD IV: ELECTROQUÍMICA

### Capítulo 1:

**Elementos galvánicos.** F.e.m. y su medición. Pila reversible. Electrodo reversible. Reacciones en pilas reversibles. Energía libre y f.e.m. Potencial de electrodo. Formas de expresión. Electrodo de referencia. Potenciales estándar de oxidación. Influencia de la concentración en el potencial de electrodo. Pilas de concentración con y sin transporte. Determinación de actividades y coeficientes de actividad. Potencial de descomposición. Procesos catódicos y anódicos. Polarización electrolítica. Aplicaciones : El proceso Hall - Heroult para la obtención del aluminio.

## UNIDAD V. FISICOQUÍMICA DE SUPERFICIES

### Capítulo 1:

Superficie, interfaz e interfase. Importancia de las interfases. Interfase líquido - gas. Energía libre interfacial. Variación de la tensión superficial con la temperatura y la presión. Ecuación de Young - Laplace. Capilaridad. Ecuación de Kelvin. Tensión superficial de soluciones. Agentes tensioactivos. Determinación de la tensión superficial. Tensión de interfacial entre dos líquidos. Adhesión y cohesión.

La ecuación de adsorción de Gibbs. Exceso interfacial relativo. Películas superficiales. Estado “físico” de las capas monomoleculares. Adsorción de sólidos. Adsorción de gases.

**Fenómenos eléctricos en las interfases.** Doble capa eléctrica. Efectos electrocinéticos.

### Capítulo 2:

**El estado coloidal.** Preparación de dispersiones coloidales. Purificación de las dispersiones coloidales. Propiedades ópticas de los soles. Movimiento browniano. Propiedades eléctricas de los soles hidrófobos. Precipitación de coloides por electrolitos. Propiedades eléctricas de los soles liófilos, viscosidad y electroforesis. Estabilidad de los soles liófilos. Geles. Emulsiones.

## UNIDAD VI: CINÉTICA QUÍMICA

### Capítulo 1:

**Velocidad de reacción.** Medida de la velocidad de reacción. Análisis de los resultados experimentales. Factores que influyen en la velocidad de una reacción química. Reacciones químicas en sistemas homogéneos. Orden y molecularidad. Reacciones simples y compuestas. Reacciones de primer orden. Reacciones de segundo orden. Degeneración del

orden. Reacciones de pseudo primer orden. Reacciones de tercer orden. Reacciones que se producen en etapas. Determinación del orden de reacción. Reacciones compuestas. Reacciones de equilibrio u opuestas. Reacciones paralelas. Reacciones consecutivas. Reacciones en cadena. Fisión nuclear. Reacciones homogéneas en fase líquida. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Velocidad de reacción y teoría del complejo activado. Reacciones en soluciones de electrolitos. Efecto salino.

## Capítulo 2:

**Catálisis.** Catálisis ácido – base. Relaciones de Brønsted. Catálisis enzimática. Relojes químicos. La reacción de Belousov – Zhabotinsky. La reacción de Briggs – Rauscher. El brusselator. El oregonator. Estructuras disipativas. Reacciones oscilantes en sistemas biológicos.

Modalidad de trabajo: Presencial, interactiva, teórico - práctica

Régimen de aprobación de la materia: Con examen final. Condiciones:

Para acceder a la instancia de examen final el alumno deberá haber cumplido con la asistencia al 60% de las clases. El examen incluye una parte práctica consistente en la resolución de problemas de aplicación de los contenidos dados en clase. Aprobada la parte práctica estará en condiciones de rendir la parte teórica de la asignatura.

Régimen para el alumno libre:

El alumno libre deberá adecuarse al “Reglamento de alumno libre” vigente para todas las carreras.

Bibliografía específica:

- Alberty, R. A., - Daniels, F.** *Físicoquímica Versión SI*. C.E.C.S.A. México. 1984.  
**Atkins P.W.,** *Físicoquímica*. Addison - Wesley Iberoamericana. Willmington. 1986.  
**Atkins P.W.,** *Physical Chemistry*. 6th. edition. W.H. Freeman Company. San Francisco. 1997  
**Castellan, G.W.** *Físicoquímica*. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México 1987.  
**Glasstone, S.,** *Termodinámica para Químicos*. 7a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. 1974  
**Glasstone, S.,** *Tratado de Química Física*. 5a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. 1969.  
**Guerasimov, Y.A. – Dreving, V. – Eriomin, E. – Kiseliov, A. Lebedev, V – Panchenkoy, G. – Shliguin, A.** *Curso de Química Física*. Tomos 1 y 2. 4ª. edición. Ed. Mir. Moscú. 1986  
**Isnardi, T.** *Termodinámica*. EUDEBA. Bs. Aires. 1972.  
**Laidler, K.J. - Meiser, J. H.** *Físicoquímica*. 2a. edición. C.E.C.S.A. México. 1997.  
**Levine, I.** *Química Cuántica*. 5a. edición. Prentice Hall. Madrid. 2001

Dr. Miguel Katz