

1. IDENTIFICACIÓN.

| | |
|----------------------|---------------------------------------|
| Materia: | FISICOQUIMICA PARA INGENIEROS. |
| Códigos: | SIRE: 6008 EIQ: IQ-5026 |
| Prelación: | IQ-5035 |
| Ubicación: | Sexto Semestre. |
| TPLU: | 4-2-0-5 |
| Condición: | Obligatoria |
| Departamento: | Química Industrial y Aplicada |

2. JUSTIFICACION.

La Fisicoquímica proporciona los fundamentos que sustentan la gran mayoría de los procesos y operaciones de la Ingeniería Química. Sin duda,, el curso de Fisicoquímica para Ingenieros Químicos constituye una de las etapas más importantes en el proceso de formación del estudiante en esta carrera.

3. REQUERIMIENTOS.

Se requiere del estudiante el dominio de los fundamentos de:

- *Termodinámica Química.*
- *Cálculo.*

4. OBJETIVOS.

GENERALES

Introducir el desarrollo conceptual de los fenómenos fisicoquímicos y su importancia en la Ingeniería Química.

Enseñar los métodos de cálculo para problemas relevantes de la especialidad con énfasis en los utilizados en los procesos químicos.

ESPECIFICOS

Se persigue inculcar en el estudiante los fundamentos básicos de la Fisicoquímica mediante la consecución de los siguientes objetivos por Capítulo:

Capítulo 1

- *Establecer las Leyes de Raoult y de Henry para la presión parcial de un gas sobre una mezcla, y utilizar esta última para calcular la solubilidad de gases en líquidos.*
- *Explicar el significado de propiedad coligativa y su conexión con el segundo principio de la termodinámica.*

- *Aplicar las expresiones de propiedades coligativas al cálculo de: pesos moleculares de solutos no volátiles, determinación de grados de disociación, asociación y constantes de equilibrios en ácidos y bases débiles.*
- *Expresar y derivar las leyes de distribución de un soluto entre dos solventes, y su extensión a intercambiadores iónicos líquidos y sus condiciones de operación y cálculos.*

Capítulo 2

- *Definir sustancia, componente, fase y restricción.*
- *Derivar la regla de las fases para sistemas heterogéneos multicomponentes.*

Capítulo 3

- *Construir e interpretar diagramas P vs. X y T vs. X para mezclas ideales.*
- *Definir volatilidad relativa, punto de burbuja y punto de rocío.*
- *Aplicar la regla de la palanca para determinar las cantidades relativas de líquido y vapor en las interfaces.*
- *Comprender los procesos de destilación simple y en columna y el concepto de plato teórico.*
- *Construir e interpretar diagramas P vs. X y T vs. X para mezclas reales.*
- *Definir azeótropo y comprender los tipos de azeótropo en sistemas binarios.*
- *Realizar cálculos en sistemas azeotrópicos con laguna de miscibilidad.*
- *Utilizar la constante de Henry para el cálculo de la recuperación de solventes.*
- *Manejar el concepto de actividad y coeficiente de actividad, y la relación empírica de Van Laar para el cálculo de los coeficientes.*
- *Realizar cálculos en proceso de separación azeotrópica.*
- *Conocer los fenómenos críticos de mezcla.*
- *Manejar las ecuaciones generales y los métodos de cálculo para el equilibrio gas-líquido de una mezcla multicomponente y las restricciones a tomar en cuenta para sistema cuasi-ideales.*
- *Resolver problemas de separación flash en multicomponentes utilizando monogramas generalizados.*

Capítulo 4

- *Construir diagramas de fase sólido-líquido, mediante la interpretación de curvas de enfriamiento.*
- *Definir eutéctico y peritético e interpretar diagramas con formación de compuestos estables e inestables.*
- *Aplicar diagramas sólido-líquido para la obtención de sales por evaporación isotérmica y aplicar a los procesos de cristalización fraccionada.*

Capítulo 5

- *Construir los diagramas de fase de tres componentes utilizando coordenadas triangulares.*

Analizar procesos de enfriamiento en sistemas de tres componentes y comprender la forma de los diagramas a varias temperaturas.

- *Realizar cálculos sobre lagunas de miscibilidad.*
- *Conocer los sistemas de dos sales en agua.*
- *Aplicar la regla de la palanca para realizar balances másicos entre fases en equilibrio.*
- *Realizar procesos y cálculos para la obtención de sales puras, compuestos anhídridos e hidratados, congruentes e incongruentes, por evaporación isotérmica y por enfriamiento.*
- *Conocer y realizar los cálculos sobre operaciones de separación por adición de sales.*

Capítulo 6

- *Definir tensión superficial y conocer los principales métodos utilizados para su determinación.*
- *Comprender el fenómeno de ascenso capilar.*
- *Conocer y realizar cálculos en procesos de adsorción, mediante el manejo de las isotermas de Gibbs, Langmuir, Freundlich y BET.*
- *Conocer algunas aplicaciones industriales de los fenómenos de superficie.*

Capítulo 7

- *Definir los conceptos de velocidad y grado de avance de una reacción, molecularidad, orden de reacción y constante de velocidad específica.*
- *Integrar las leyes cinéticas para reacciones irreversibles de primer, segundo, tercer y n-simo orden.*
- *Definir los conceptos de tiempo de vida media y tiempo promedio de reacción.*
- *Aplicar los métodos para determinar órdenes y constantes de reacción: integral, de velocidades iniciales, de tiempo de vida media, de aislamiento y la obtención de pseudoconstantes de primer orden.*
- *Aplicar el concepto de medida a tiempo infinito a los problemas cinéticos.*
- *Derivar las leyes de reacción para reacciones paralelas y consecutivas de primer orden y equilibradas de primer y segundo orden.*
- *Describir y justificar la aproximación al estado estacionario y aplicarlo a reacciones en cadena y monomoleculares en fase gaseosa.*
- *Describir las condiciones físicas que inciden en una reacción heterogénea no catalítica y justificar las restricciones para derivar las leyes cinéticas de la disolución de sólidos y la formación de compuestos porosos.*
- *Manejar el concepto de catalizador y aplicar el concepto de estado estacionario para deducir la cinética de primer y segundo orden de reacciones catalíticas heterogéneas.*
- *Definir enzima y aplicar el estado estacionario para derivar la expresión general de velocidad de reacciones enzimáticas (catálisis homogénea).*

Capítulo 8

- *Comprender el concepto de ion y su papel en la conducción de la corriente eléctrica en solución.*
- *Definir conductividad electrolítica y equivalente de una solución.*

- Describir los componentes de una celda electrolítica.
- Describir las celdas de medida y el uso del puente de Wheastone para la determinación de las conductividades.
- Comprender el significado y la utilidad de las conductividades equivalentes a dilución infinita (Kohlrausch).
- Definir el grado de disociación según Arrhenius y calcular constantes de disociación y K_{ps} .
- Definir movilidad iónica y número de transporte.
- Realizar balances de materia y carga en electrodos utilizando el método Hittorf para evaluar números de transporte.
- Conocer los factores que alteran la movilidad de los iones. Definir número de solvatación y energía de hidratación de los iones.
- Definir y calcular la fuerza iónica.
- Explicar el modelo físico y las aproximaciones que conducen a la ley límite de Debye-Hückel.
- Deducir la expresión de potencial termodinámico de un electrolito en solución.

Capítulo 9

- Definir pila, f.e.m. y potencial electroquímico estándar de un ion.
- Aplicar el potencial electroquímico en el cálculo de potenciales tabulados.
- Derivar las expresiones termodinámicas de las celdas: ley de Nernst.
- Describir los electrodos gas-metal inerte, metal-sal insoluble de aquel, electrodo redox.
- Conocer las convenciones entre pilas y clasificación.
- Aplicar las pilas para el cálculo de coeficientes de actividad, potenciales normales y K_{ps} de sales casi insolubles.
- Describir las celdas de concentración con y sin transporte y el origen del potencial de juntura.
- Conocer los fundamentos de la cinética del electrodo: teoría de doble capa eléctrica, sobrepotencial y deducción de la ecuación de Butler-Volmer.
- Conocer el manejo de la ecuación de Tafel.
- Describir los procesos catódicos y anódicos.
- Realizar cálculos en electrodos utilizando la sobretensión en problemas de Ingeniería Química.

5. CONTENIDO PROGRAMATICO.

CAPITULO 1. PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES DILUIDAS (6T 4P).

Ley de Raoult y Ley de Henry. Solute no volátil y propiedades coligativas. Crioscopía, ebulloscopía y presión osmótica. Ley de distribución de un soluto entre dos solventes. Aplicaciones prácticas de las leyes.

CAPITULO 2 INTRODUCCION A LOS SISTEMAS HETEROGENEOS (2T 2P).

Regla de las fases para los sistemas heterogéneos multicomponentes. Sistemas de

dos líquidos de solubilidad restringida. Lagunas de miscibilidad.

CAPITULO 3. SISTEMAS GAS -LIQUIDO (8T 6P).

BINARIOS IDEALES. Diagramas P vs. X , T vs. X y Y vs. X . Destilación simple y fraccionada. Regla de la palanca.

BINARIOS REALES Y AZEOTROPOS. Coeficiente de actividad y su relación con la energía libre de exceso. Valores reales. Determinación, fuentes y usos. Expresiones empíricas de Van Laar y Margules. Diagramas P vs. X , T vs. X y Y vs. X con azeótropos. El separador azeotrópico. Azeótropos con lagunas de miscibilidad. Recuperación de solventes. Destilación por arrastre con vapor.

MULTICOMPONENTES. Tratamiento general del equilibrio Gas- Líquido en sistemas multicomponentes. Tratamiento Flash usando monogramas de K_i .

CAPITULO 4. SISTEMAS SOLIDO-LIQUIDO (4T 3P).

Mezclas binarias con eutéctico. Mezclas binarias que forman compuestos estables. Mezclas con formación de compuestos inestables o peritéticos. construcción de diagramas usando análisis térmico. Aplicación de los diagramas al cálculo de los procesos de cristalización.

CAPITULO 5. TERNARIOS (5T 3P).

Representación de tres componentes en diagramas triangulares; teoremas. Tres líquidos con una laguna de miscibilidad, líneas de reparto y punto crítico. Teorema de Kovalanov. Sistemas de dos sales en agua: simples, con formación de compuestos anhídridos e hidratados. Procesos de cristalización isotérmica y por enfriamiento. Separación de fases por agregado de una sal (salting-out).

CAPITULO 6. INTRODUCCION A LOS FENOMENOS DE SUPERFICIE (4T 2P).

Definición de tensión superficial y su determinación. Ecuación de Laplace. Ascenso y descenso capilar. Adsorción gas-líquido: Isoterma de Gibbs. Quimiadsorción y Fisiadsorción. Isotermas de Langmuir, Freundlich y Bet. Aplicaciones industriales de los fenómenos de superficie.

CAPITULO 7. CINETICA QUIMICA (10T 5P).

Velocidad y grado de avance de la reacción. Molecularidad, mecanismo y orden de reacción. Constante específica de velocidad, dependencia de la temperatura y energía de activación según Arrhenius. Tratamiento matemático de la cinética formal. Reacciones irreversibles de primer, segundo, tercer y enésimo orden. Reacciones de orden cero. Reacciones reversibles de primer y segundo orden. Reacciones consecutivas y paralelas irreversibles de primer orden. Determinación experimental del orden y constante cinética específica. Métodos integral, de vida media, de exceso y de las velocidades iniciales. Importancia de la determinación a $t = \infty$. Aproximación al estado estacionario. Reacciones en cadena y unimoleculares en fase gaseosa. Reacciones heterogéneas no

catalíticas, disolución de sólidos y formación de compuestos porosos superficiales . Reacciones catalíticas heterogéneas. Reacciones catalíticas de primer y segundo orden. Reacciones catalíticas homogéneas enzimáticas. reacciones ultrarápidas, métodos de flujo detenido y relajación del equilibrio.

CAPITULO 8. ELECTROQUIMICA IONICA (5T 3P).

Conductividad específica y equivalente. Medidas de celdas y puente de Wheastone. Ecuación de Kohlrausch. Teoría de la disociación electrolítica. Cálculo de las constantes de disociación y de los Kps. Titulaciones conductimétricas. Movilidad iónica y número de transporte. Determinación del número de transporte por el método Hittorf. El ión en solución, energía de hidratación, el efecto del solvato y el modelo de Onsager para la conductividad equivalente. El potencial termodinámico para los electrolitos. El coeficiente de actividad. Ley límite de Debye-Hückel. Expresiones para soluciones concentradas.

CAPITULO 9. ELECTRODICA (8T 4P).

Celdas electroquímicas y convenciones. Tipos de electrodo. Potencial estándar. Usos de las tablas de potenciales, cálculo de potenciales difíciles de medir, constantes de estabilidad de complejos y Kps. Diagramas de estabilidad de los iones en solución. Termodinámica de las pilas: f.e.m. y energía libre, ecuación de Nernst. Clasificación de las celdas galvánicas. Celdas de concentración con y sin transferencia. Uso de las celdas; determinación de los coeficientes de actividad y de Kps extremadamente pequeños. Baterías y celdas de combustible. Electrólisis y polarización . Teoría de la doble capa eléctrica. Deducción de la ecuación de Butler-Volmer y el caso simple de la ecuación de Tafel. Sobrepotenciales de H₂ y O₂ y aplicaciones. Procesos anódicos, generalidades.

6. METODOLOGIA

El curso se imparte mediante clases y sesiones de trabajo, donde se espera que el estudiante prepare previamente el material que será objeto de discusión en clase. En las primeras etapas del curso, el docente facilita toda la información y a medida que se progresa en el mismo, el docente induce, cada vez con mayor énfasis, la construcción individual del conocimiento. En las sesiones prácticas, se invita a los estudiantes a disponerse en grupos y se proponen problemas que aumentan gradualmente su complejidad. Se permite un tiempo prudencial en cada problema para que los grupos diserten sobre la solución del mismo y al final el docente hace una recopilación de las soluciones propuestas y puntualiza la resolución final.

El contenido del curso se complementa con lecturas sobre diversos tópicos de interés, como biografías de personajes relevantes en la historia de la Fisicoquímica y artículos de actualidad.

7 RECURSOS.

Recursos audiovisuales. Programas Computacionales.

8. EVALUACION.

Cinco (5) exámenes parciales más un (1) examen recuperativo. Examen final. Examen de reparación.

NOTA: Materia por heterogeneidad de su contenido no es susceptible de ser evaluada en forma continua

9. BIBLIOGRAFIA.

Suarez G. de C. J. Apuntes texto de FISICOQUÍMICA para Ingenieros Químicos. Publicación Facultad de ingeniería U.L.A. Mérida, 1.995. (disponible en la oficina de Publicaciones).

Capítulos 1 al 6. (disponibles en la biblioteca)

Atkins, P.W. Fisicoquímica. 3a Edición. Adinson-Wesley Iberoamericana. E.U.A. 1995.

Karapetian, Thermodynamique Chimique. Ed. Mir. CEI. 1980.

Smith, Van Ness. Introducción a la termodinámica en ingeniería Química. 4a Edición Mc Graw Hill. 1992.

Castellan, G. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. México, 1978.

Capitulo 7.

Atkins, P.W. Fisicoquímica. 3a Edición. Adinson-Wesley Iberoamericana. E.U.A. 1995.

Levine, I. Fisicoquímica. Mc Graw-Hill. 1978.

Jungers. La Cinétique Chimique Appliquée. Techhnip. Paris, 1960.

Capitulo 8 y 9.

Castellan, G. Fisicoquímica. Fondo Educativo Interamericano. Mexico, 1978.

Bockris. Eletroquímica Moderna. Reverté, Barcelona. 1978.

Pletcher. Industrial Electrochemistry. capman hall. U. K. 1980.

Adamson, A. Understanding Physical Chemistry. NY, 1969.

Avery, H. Cálculos Básicos en Química Física. 1983.

Avery, H. Cálculos Superiores en Química Física. 1974.

Barrow, G. Química Física. Barcelona, 1976.

Crockford, H. Fundamentos de Fisicoquímica. México, 1968.

Daniels, F. Fisicoquímica. México, 1972

Glasstone, S. Elementos de Química Física. Buenos Aires, 1965.

Guggenheim, E. Physicochemical calculations. Amsterdam, 1964.

Hougen, O. Principio de los Procesos Químicos. 1964.

Labowitz, L. Fisicoquímica. Madric, 1974.

Levine, I. Fisicoquímica. Bogotá, 1981.

Mackowick, J. Fisicoquímica para Metalúrgicos. 1972.

Maron, S. Fundamentos de Fisicoquímica. México, 1968

Metz, C. Fisicoquímica. Bogotá, 1991.

Noggle, J. Physical Chemistry. Cambridge, 1989.

10. VIGENCIA:

Desde: Semestre B-2001.