

14 97  
1984

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: Química Inorgánica Analítica y Química Física

ASIGNATURA: Química Física III

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas- ORIENTACION: Qca. Física  
Doctorado - Post-grado

CARACTER: Optativa PLAN:

DURACION DE LA MATERIA: Cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs. b) Problemas - hs.  
c) Laboratorio 6 hs. d) Seminario - hs. e) Totales: 10hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Química Física II -

PROGRAMA

1.- Los principios de la Termodinámica Química.

Los principios y sus funciones (temperatura empírica. Trabajo; energía y calor; entalpía. Entropía y temperatura termodinámica; potencial químico y afinidad; potenciales termodinámicos). La ecuación fundamental de Gibbs; parámetros extensivos e intensivos ecuaciones de estado; ecuación de Gibbs-Duhem. Transformaciones de Legendre; funciones homogéneas de Euler. Funciones de Massieu-Planck. Sistemas abiertos. Componentes y especies. Propiedades parciales molares. Teorema de calor de Nernst.

2.- Equilibrio.

Equilibrio y estado estacionario. Criterios generales de equilibrio. Distintos tipos de equilibrio (térmico, mecánico, material, químico, de membrana u osmótico, electroquímico). Equilibrio en sistemas continuos. Condiciones de estabilidad; metaestabilidad. Estabilidad y fenómenos críticos; límites de estabilidad y fases críticas.

3.- Equilibrio de fases.

Regla de las fases. Sistemas de varios componentes; condiciones de clausura, teorema de Duhem. Estados indiferentes. Estados críticos. Ecuaciones de coexistencia de fases en sistemas de un y varios componentes; teorema de Gibbs-Konovalow. Sistemas "azeotrópicos" de Duhem. Teoremas de moderación. Diagramas de fases. Transformaciones de segundo y de ordenes superiores; ecuaciones de Ehrenfest. Teoría de Tisza para transformaciones de orden superior. Ley de estados correspondientes para sistemas monofásicos y bifásicos.

4.- Fases mezclas.

Termodinámica de fases de varios componentes. Mezclas gaseosas; fugacidad; ecuaciones de estado; segundo y tercer coeficiente del virial, funciones de potencia. Mezclas líquidas; actividad; funciones

Aprobado por Resolución 50743/84

DR. R. H. RODRIGUEZ PASQUES  
DIRECTOR DEPTO.  
QCA. INORG. ANAL. Y QCA. FIS.



exceso, efectos de temperatura y presión; modelos para mezclas; inmiscibilidad parcial y separación de fases. Soluciones; soluciones de polímeros. Solubilidad de gases en líquidos y sólidos. Efecto de alta presión; equilibrios líquido-líquido y gas-gas.

5.- Estado sólido.

Ecuaciones térmicas de estado. Ley de Hooke; coeficientes de elasticidad. Propiedades de simetría de sólidos. Defectos reticulares; defectos termodinámicos inherentes. Fenómenos de orden-desorden. Estructuras de spinelas normal e inversa. Compuestos con redes incompletas.

6.- No-estequiometría.

No-estequiometría; aspectos termodinámicos y estructurales. Incorporaciones en exceso o déficit estequiométrico. Termodinámica de fases no estequiométricas. Intervalos de composición. Pilas de estado sólido. Parámetros termodinámicos de compuestos estequiométricos y no-estequiométricos. Aleaciones y compuestos intermetálicos. Cristales mixtos ideales y no-ideales. Diagramas de fases. Teoría de Lewis para el enlace metálico.

7.- No-equilibrio.

Caracterización termodinámica de estados de no-equilibrio. Procesos irreversibles; flujo y producción de entropía. Función de disipación. Ecuaciones fenomenológicas; relaciones de reciprocidad de Onsager. Transformaciones de flujos y fuerzas.

8.- Procesos en sistemas: a) homogéneos y b) discontinuos.

a) Procesos en sistemas homogéneos. Reacción química y afinidad. Ley general de acción de masa. Procesos de relajación. Acoplamiento entre reacciones químicas.

b) Procesos en sistemas discontinuos. Balance de masa, energía y entropía; función de disipación. Ecuaciones fenomenológicas. Efectos electro-cinéticos; relaciones de Saxen. Efectos termomecánicos; permeación y termosmosis. Fenómenos isotérmicos en membranas; permeación y osmosis, hiperfiltración, osmosis inversa. Efecto de la carga eléctrica; potencial de membrana; fenómenos Donnan. Modelos para el transporte a través de membranas.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- "Chemical Thermodynamics" - I. Prigogine and P. Defay, Longman, (1954)
- 2.- "Thermodynamik der Mischphasen" - R. Haase, Springer (1956).
- 3.- "Thermodynamics" - H. B. Callen, Wiley (1960).
- 4.- "Classical Thermodynamics" - A. Münster, Wiley-Interscience (1970).
- 5.- "Chemical Thermodynamics" - M. L. McGlashan, Academic Press (1979).
- 6.- "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria" - J. M. Prausnitz, Prentice-Hall (1969).



- 7.- "Thermodynamics", Volumen 1 de "Physical Chemistry, an advanced treatise", Ed. H.E. Ryring, D. Henderson, W. Jost, Academic Press (1971).
- 8.- "Electronic Processes in Ionic Crystals" - H.P. Mott y R.W. Curney, Oxford (1940).
- 9.- "Ionic crystals, lattice defects and Nonstoichiometry" - N. Greenwood, Butterworth (1968).
- 10.- "Solid state chemistry" - N.V. Hannay, Prentice-Hall (1967).
- 11.- "The Chemistry of imperfect crystals" - Vol. 1,2,3,, V.A. Kroegeer, North-Holland (1974).
- 12.- "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes" - I. Prigogine, Interscience (1955).
- 13.- "Termodinámica de los procesos irreversibles" - S.R. de Groot, Ed. Alhambra (1968) (North-Holland, 1952).
- 14.- "Nonequilibrium thermodynamics" - D.D. Pitts (1962)-Mc Graw-Hill.
- 15.- "The thermodynamics of the steady state" - K.G. Denbigh, Methuen, (1951).
- 16.- "Non-equilibrium thermodynamics" - S.R. de Groot and P. Mazur, Elsevier (1962).
- 17.- "Thermodynamics of irreversible processes" - R Haase, Academic Press (1969).
- 18.- "Nonequilibrium thermodynamics in biophysics" + A. Katchalsky and P. Curran, Harvard Univ. Press (1965).

Fecha: NOVIEMBRE 1983

Firma del Profesor:

aclaración de firma:

Prof. Dr. E. O. TIMMERMANN  
Química Física

Firma del Director:

aclaración de firma:

DR. R. H. RODRIGUEZ PASQUES  
DIRECTOR DEPTO.  
QCA. INORG. ANAL. Y QCA. FÍS.

Dr. J. J. Franco