

F. 6

PROGRAMA DE TERMODINAMICA

2º cuatrimestre de 1969 - Lic. M. C. de Achterberg.

- 1) Definición de algunos conceptos: Sistema- Contorno y exterior al sistema - Paredes - Variables termodinámicas - Estado del sistema - Concepto de equilibrio - Pared adiabática; ejemplo: frasco Dewar - Pared diatérmica - Sistema homogéneo y heterogéneo - Fases de una sustancia - Ecuación de estado.
- 2) Concepto y medición de temperatura: Existencia de equilibrio térmico - Ley cero de la termodinámica - Isotermas correspondientes - Propiedades termométricas - Termómetro de gas ideal - Escalas Celsius y Kelvin - Punto triple del agua como referencia.
- 3) Concepto de energía interna - Trabajo de fuerzas exteriores conservativas - Experiencias de Joule de cambios de estado adiabáticos - Enunciado de la primera ley - Definición de calor - Equivalente mecánico del calor - Ejemplo de cálculo del trabajo realizado y del calor absorbido en un proceso cualquiera - Procesos reversibles: ejemplos - Procesos cuasiestáticos irreversibles: ejemplos (fricción, expansión de Joule Thompson) - Cálculo del trabajo realizado a partir de las variables termodinámicas para procesos reversibles.
- 4) Resultados de Análisis II a usar en el curso - Algunas aplicaciones de la primera ley: calores específicos a presión y a volumen constante - Relación entre ellos para gases ideales - Expansión libre de Joule - Expansión adiabática reversible - Aplicación a gases ideales. - Calorímetro de mezclas a volumen constante.
- 5) Definición de entalpía - Variación de entalpía en un proceso reversible - Variación de entalpía en un proceso cualquiera a presión constante - Aplicación al calorímetro de mezclas a presión constante. - Definición de la variación de entalpía en una reacción química o cambio de fase - Entalpía de formación de un compuesto - La entalpía como función de estado: ley de Hess. Cálculo de la variación de entalpía de una reacción a partir de mediciones calorimétricas - Cálculo de la variación de entalpía a una temperatura, dado su valor a otra temperatura y los calores específicos.
- 6) Transformación de trabajo en calor - Fuente de calor a temperatura constante - Segunda ley de la termodinámica: enunciados de Kelvin y Clausius - Concepto de una temperatura superior a otra, independientemente de cualquier escala - Máquinas térmicas entre dos fuentes de calor - Corolarios de la segunda ley:
  - I) Trabajo positivo implica  $Q(T_1)$  positivo,  $Q(T_2)$  negativo, si  $T_1$  es mayor que  $T_2$ .
  - II) La eficiencia de una máquina reversible es mayor o igual que la de otra máquina cualquiera que funcione entre las mismas temperaturas.
  - III) Las eficiencias de dos máquinas reversibles que funcionan entre las mismas temperaturas, son iguales.
  - IV)  $Q(T_1)/Q(T_2)$  para una máquina reversible es igual al cociente de una función de la temperatura en el punto  $T_1$ , dividido por la misma función de la temperatura en el punto  $T_2$ .

- 7) Descripción de un ciclo de Carnot - Cálculo explícito de los calores absorbidos por un gas ideal que realiza un ciclo de Carnot Escala de temperatura termodinámica - Equivalencia de los enunciados de Kelvin y Clausius - Demostración de que un ciclo cualquiera presenta la sumatoria de los  $Q(T_i)/T_i$  negativa o cero, correspondiendo el cero a ciclos reversibles - Generalización de la sumatoria a la integral, significado de ésta última para el caso de ciclos reversibles e irreversibles - Definición de entropía y formulación de la segunda ley en base a la misma.
- 8) Consecuencias de la segunda ley: variación de la entropía del universo y del sistema para: procesos reversibles - Procesos adiabáticos reversibles - Variación de entropía de las fuentes de calor Procesos irreversibles: aumento de la entropía del universo - Delta de  $S(\text{universo})$  para una máquina que realiza ciclos irreversibles - Cálculo de variaciones de entropía para: Expansión isotérmica reversible (gas ideal) - Discusión de la expansión isotérmica irreversible - Calentamiento a presión y a volumen constante Cálculo del estado de equilibrio como máximo de la entropía para dos cuerpos inicialmente a distintas temperaturas puestos en contacto.
- 9) Variación de entropía en una reacción química o cambio de fase - Cálculo de la misma a una temperatura, dado su valor a otra, y los calores específicos - Condición de que se produzca la reacción: delta de  $H$  menos  $T$  delta de  $S$  menor que cero - Condición de equilibrio: delta de  $H$  menos  $T$  delta de  $S$  igual a cero - Definición de la función de Gibbs  $G$  - Delta de  $G$  a  $T$  y  $p$  constantes - Cálculo de  $dG$  - Integración de  $dG$  sobre un camino reversible. Reacción química o cambio de fase a  $V$  y  $T$  constantes: criterio delta de  $E$  menos  $T$  delta de  $S$  menor que cero - Criterio de equilibrio: delta de  $E$  menos  $T$  delta de  $S$  igual a cero - Función de Helmholtz  $A$  - Cálculo de  $dA$  - Tabla de funciones de estado y sus diferenciales - Ecuaciones de Maxwell - Significado físico de la igualdad de las derivadas cruzadas.
- 10) Sustancia pura en dos fases - Condición de equilibrio:  $g(1)$  igual a  $g(2)$  ( $g$  función de Gibbs por mol) - Comportamiento de una sustancia pura en dos fases al variar el volumen a  $T$  y  $p$  constantes - Ecuación de Clapeyron - Caso de un vapor ideal - Dependencia de  $G$  de la presión para un gas ideal - Presión parcial de un gas en una mezcla - Ley de Gibbs-Dalton - Soluciones ideales Ley de Raoult - Función de Gibbs para una solución ideal, dada la del solvente puro y un soluto no volátil - Ascenso del punto ebulloscópico - Gráfico de  $\ln(p)$  en función de  $1/T$  - Idea cualitativa del descenso del punto triple.
- 11) Equilibrio químico: condición de equilibrio a  $T$  y  $p$  constante Potencial termodinámico de una sustancia - Cambios de  $G$  "standard" Constante de equilibrio para gases ideales  $K_p$  - Diferencia con el caso de un cambio de fase de una sustancia pura - Equilibrio químico en una solución ideal - Constante de equilibrio  $K_c$ . Posibilidad de calcular  $G$  a partir de datos calorimétricos - Constante de entropía a cero grados Kelvin - Tercera ley de la termodinámica - Consecuencia para los calores específicos para  $T$  tendiendo a cero grados Kelvin.