

12 F  
1973

1) Introducción estudio de los procesos desde el punto de vista microscópico y termodinámico. Sistema termodinámico. Variables termodinámicas. Medio ambiente. Estado de un sistema. Estado de equilibrio termodinámico. Sistema simple. Sistema homogéneo e inhomogéneo. Fase.

Pared adiabática: definición. Pared diatérmica: definición. Idea de los mecanismos de transmisión del calor. Ejemplos prácticos de paredes adiabáticas y diatérmicas. Frasco Dewar.

2) Escala de temperatura. Definición de equilibrio térmico entre dos sistemas. Ley cero de la termodinámica. Elección de una escala de temperatura: propiedades termométricas, diseño del termómetro, elección de los puntos fijos y de los valores de temperatura asignados a los mismos, elección de la forma de interpolación. Comparación de escalas construidas con distintas propiedades termométricas. Definición experimental de un gas ideal. Escala Celsius construida con un gas ideal. Escala de Kelvin. Punto triple del agua como punto fijo.

3) Procesos reversibles e irreversibles. Definición de proceso reversible. Criterio de reversibilidad. Posibilidad de procesos infinitamente lentos pero irreversibles. Discusión de ejemplos, en particular la imposibilidad de volver al estado inicial el sistema y el medio ambiente, luego de un proceso irreversible.

4) Trabajo termodinámico. Definición de trabajo termodinámico realizado por un sistema, como el trabajo de las fuerzas exteriores cambiado de signo. Aplicación a procesos reversibles e irreversibles. Cálculo del trabajo de volumen contra una presión hidrostática. Función de estado de un sistema. Significado de que el trabajo no sea igual a la variación de una función de estado.

5) Enunciado de la primera ley de la termodinámica. Experiencias de Joule de trabajos adiabáticos. La energía interna como función de estado. Definición del calor absorbido por el sistema como la suma de la variación de energía interna más el trabajo entregado. Equivalente mecánico del calor.

6) Aplicaciones del primer principio a sistemas simples. Discusión del significado físico de las derivadas parciales de una función de estado. Definición de las capacidades caloríficas de un sistema y de los calores específicos de una sustancia.

Sistemas simples que realizan sólo trabajo de volumen: calor específico a volumen constante en función de la derivada parcial de la energía



Calor específico a presión constante en función de las derivadas de la energía interna y de la función de estado. Determinación de la derivada parcial de la energía interna respecto al volumen: expansión libre de Joule. Función diferencial de la adiabática reversible. Caso del gas ideal. Relación entre los calores específicos a presión y a volumen constante.

7) Aplicación del primer principio a reacciones químicas y cambios de fase. Definición de la función entalpía. Demostración de que si la presión inicial es igual a la final, y ambas son iguales a la presión exterior que se mantiene constante durante todo el proceso, entonces el calor absorbido es igual a la variación de entalpía del sistema. Cálculo de la variación de entalpía para un sistema simple. Calor específico a presión constante como la derivada parcial de la entalpía respecto a la temperatura, a presión constante.

Definición de la variación de entalpía de reacción. Reactivos y productos en el caso de un cambio de fase o una reacción química. Determinación experimental directa de variaciones de entalpía de reacción positivas. Aplicación de la entalpía función de estado, a la determinación calorimétrica de variaciones de entalpía de reacción. Determinación de la variación de entalpía para una reacción, conociéndola para otras reacciones. (Ley de Hess). Entalpías de formación de compuestos. Estado "standard" de un elemento. Cálculo de la variación de entalpía de reacción a una temperatura y presión, conociendo su valor a otra temperatura y presión, y los calores específicos y ecuaciones de estado de los reactivos y productos.

8) Introducción al segundo principio. Intento de obtener trabajo positivo en forma cíclica de un sistema adiabático o de uno que se encuentra en contacto térmico con una sola fuente de calor. Observación de que, al menos en los ejemplos considerados, el trabajo resulta nulo o negativo al completar el ciclo. Observación de que, al agregar una segunda fuente a distinta temperatura, es posible obtener trabajo positivo.

Enunciado de Kelvin del 2º principio - Enunciado de Clausius. Significado de una temperatura superior a otra, independientemente de la escala de temperatura. Definición completa de una fuente ideal de calor. Definición de máquina térmica, máquina térmica simple, máquina térmica reversible; posibilidad de invertir el ciclo en este último caso. Resultado del primer principio para un sistema que realiza un ciclo. Demostración de que una máquina térmica simple que realiza trabajo positivo absorbe calor de la fuente a temperatura más alta, y entrega calor a la



Cálculo de la diferencia de entropía entre dos estados de un sistema simple dada la ecuación de estado y la energía interna.

Variación de la entropía del universo cuando una máquina realiza un ciclo.

El estado de equilibrio como el estado que hace máxima la entropía del universo, compatible con las condiciones en que se realiza el proceso. Aplicación a los ejemplos considerados.

Deducción de la variación de la energía interna de un sistema simple, con el volumen, en función de la derivada de la presión respecto de la temperatura.

10) Variación de entropía de reacción. Variación de la entropía del universo al producirse una reacción a T y p constantes: condición  $\Delta H - T\Delta S$  menor que cero. Definición de la función de Gibbs.

El estado de equilibrio como mínimo de la función de Gibbs a T y p constantes. Tratamiento análogo para el caso de T y V constantes, y la función de Helmholtz A. Caso en que se puede realizar un trabajo distinto al de volumen. Tabla de funciones de estado y sus diferenciales en función de T, p, V, S. Ecuaciones de Maxwell de la termodinámica. Significado físico de la igualdad de las derivadas cruzadas.

Condiciones de equilibrio usando las funciones G y A. Cálculo de las funciones termodinámicas a partir de la ecuación de estado: aplicación al caso de una sustancia pura en dos o tres fases. Presión de vapor, curvas de equilibrio p,T. Comportamiento de un sistema formado por dos o tres fases (sustancia pura). Isotermas de Andrews para un gas real. Ecuación de estado de un gas de Van der Waals.

11) Tercer principio de la termodinámica. Enunciado. Consecuencia para el comportamiento de los calores específicos a bajas temperaturas. Obtención de bajas temperaturas por medio de la demagnetización adiabática.

12) Sistemas de varias componentes y varias fases. Potencial termodinámico  $\mu$  de una sustancia en una fase. Condiciones de equilibrio a T y p constantes. Regla de las fases: variancia de un sistema. Aplicaciones y ejemplos. Ecuación de Clapeyron. Caso del vapor



12) Equilibrio químico: Condiciones de equilibrio a T y p constantes. Regla de las fases en presencia de reacciones químicas. Constantes de equilibrio para una reacción entre gases ideales. Mezclas ideales: ley de Gibbs Dalton, Variación de la función de Gibbs "Standard". Equilibrio químico en soluciones que obedecen a la ley de Raoult. Posibilidad de varias reacciones simultáneas

### Bibliografía

- "Thermodynamics" Vanderslice, Schamp y Mason (Prentice Hall)
- "Termodinámica" E. Fermi (EUDEBA)
- "Termodinámica" W. Sears
- "Termodinámica para Químicos" Glasstone
- "Calor y Termodinámica" Zemansky
- "Temas de Termodinámica" M. C. de Achterberg (EUDEBA)

Cualquier otro texto de Termodinámica para Físicos y Químicos, moderno, de nivel pre-graduado universitario.