

F-2  
1973  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
FOLIO

FISICA II

Programa de Termodinámica - último cuatrimestre 1974

1) Introducción, definiciones y escalas de temperatura

Introducción. Sistema termodinámico. Variables termodinámicas. Medio ambiente. Estado de un sistema. Estado de equilibrio termodinámico. Sistema simple. Sistema homogéneo e inhomogéneo. Fases. Ecuación de estado.

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

Escalas de temperatura

Definición de equilibrio térmico entre dos sistemas. Ley cero de la termodinámica. Elección de una escala de temperatura: propiedades termométricas, diseño de termómetro, elección de puntos fijos y valores de temperatura asignados a los mismos, elección de la forma de interpolación. Comparación de escalas construídas con distintas propiedades termométricas.

Definición experimental de un gas ideal. Escala Celsius construída con un gas ideal. Escala Kelvin. Punto triple del agua como punto fijo.

Bibliografía

Vanderslice  
Apunte

2) Procesos reversibles e irreversibles

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

Trabajo Termodinámico

Definición de trabajo termodinámico realizado por un sistema, como el trabajo de las fuerzas exteriores cambiado de signo.

W/S

2. 513/75



Aplicación a procesos reversibles e irreversibles. Cálculo del trabajo de volumen.

Bibliografía

"Temas" - Cap. 1

Apunte

3) Introducción del Primer Principio de Termodinámica

Enunciado del primer principio de la termodinámica

Experiencias de Joule de trabajo adiabático. La energía interna como función de estado. Definición del calor absorbido en un proceso.

Discusión y ejemplos de la primera ley. Equivalente mecánico del calor.

Revisión de algunos conceptos de Análisis II

Derivadas parciales, diferenciales de funciones de varias variables, "diferenciales" no exactos, igualdad de las derivadas "cruzadas".

Función de estado de un sistema. Significado de que el trabajo y el calor no puedan considerarse como las variaciones de una función de estado.

Fuentes ideales de calor

Bibliografía

Apunte

Vanderslice

4) Aplicaciones del Primer Principio a sistemas simples

Definición de capacidad calorífica de un sistema y del calor específico de una sustancia.

Sistemas simples que realizan solo trabajo de volumen. Calor específico a volumen constante en función de la derivada parcial de la energía interna. Calor específico a presión constante en función de las derivadas de la energía interna y de la ecuación de estado .

Determinación de la derivada parcial de la energía interna respecto al volumen a temperatura constante: expansión libre de Joule.

Ecuación diferencial de la adiabática reversible de una sustancia simple que realiza solo trabajo de volumen.

UUB



Aplicaciones al caso de un gas ideal experiencia de la expansión libre de Joule de un gas ideal; independencia de la energía interna del volumen. Adiabática reversible de un gas ideal. Relación de los calores específicos a volumen y presión constantes. Definición de la función entalpía H. Demostración de que si la presión es igual en el estado inicial que en el final y que la presión exterior, y esta última se mantuvo constante durante el proceso, entonces el calor absorbido es igual a la variación de entalpía.  $C_p$  como derivada de H respecto a T, a p constante.

Bibliografía  
Apuntes  
Vanderslice

5) Aplicación del Primer Principio a reacciones químicas y cambios de fase

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 positivas de reacción - Aplicación de la entalpía como función de estado en la determinación calorimétrica de variaciones de entalpía de reacción. Determinación de la variación de entalpía de una reacción, conociéndola para otras reacciones (ley de Hess). Entalpía 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

Bibliografía  
Temas (Cap. II)  
Vanderslice

6) Introducción del Segundo Principio

Introducción al segundo principio: Intendo 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, por lo menos en los ejemplos considerados, el trabajo resulta nulo o negativo al completar el ciclo. Observación de que, agregando una segunda fuente a distinta temperatura, es posible obtener un trabajo positivo en el ciclo.

Enunciado de Kelvin del segundo principio - Enunciado de Clausius  
Significado de que una temperatura sea 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 el último caso. Convención de signos (distinta de la del libro de Fermi).

WS



Resultado de la primera ley para un sistema que realiza un ciclo. Demostración de que una máquina térmica simple que realiza trabajo positivo, absorbe calor de la fuente caliente y entrega calor a la fuente fría - máquina y heladeras - Eficiencia de una máquina térmica simple.

Corolario I: Si una máquina simple reversible y otra cualquiera trabajan entre las mismas fuentes de calor, la eficiencia de la máquina reversible es mayor o igual que la de la máquina cualquiera.

Corolario II : Si dos máquinas simples reversibles trabajan entre las mismas temperaturas, sus eficiencias son iguales, es decir que la eficiencia de una máquina reversible simple es función solo de las temperaturas de las dos fuentes con que intercambia calor; o lo que es lo mismo,  $Q(T1) / Q(T2) = - f(T1, T2)$  para una máquina simple reversible.

Corolario III :  $f(T1, T2)$  es igual al cociente de los valores que toma una función  $\Theta(T)$  en los puntos  $T = T1$  y  $T = T2$ . Escala absoluta de temperatura. Construcción a partir de los calores que absorbe una máquina simple reversible a la temperatura de referencia y a una temperatura cualquiera.

Ciclo de Carnot - Cálculo de los calores absorbidos por un gas ideal que realiza un ciclo de Carnot: igualdad entre la escala absoluta y la escala de gas ideal.

Desigualdad de Clausius para una máquina simple.

Corolario IV: Si una máquina intercambia calor con n fuentes, absorbiendo un calor  $Q_i$  de la fuente a la temperatura  $T_i$ , entonces  $Q_i/T_i \leq 0$ . (Desigualdad de Clausius para una máquina no simple).

Bibliografía

Apunte  
 Temas Cap. III.

7) Formulación del Segundo Principio en términos de las variaciones de entropía

Extensión de la desigualdad de Clausius al caso de una variación continua de temperatura a lo largo del ciclo. Caso reversible.

Definición de la diferencia de entropía entre dos estados.

Formulación de la segunda ley en términos de la entropía:

1) Existe una función de estado  $S(A)$

2)  $S(B) - S(A) = \int_A^B \delta Q_R / T$

3)  $\int_A^B \delta Q / T \leq S(B) - S(A)$

Diferencia de entropía entre dos estados ubicados sobre la misma adiabática reversible. Diferencia de entropía entre un estado y aquellos alcanzables por medio de alguna transformación adiabática, desde el primero. Definición de la variación de entropía del universo. Demostración de que en un proceso reversible la entropía

*MB*



del universo no varía.

Demostración de que en un proceso irreversible la entropía del universo debe aumentar.

Cálculo explícito de la variación de entropía de un gas ideal que realiza una expansión libre de Joule.

Variación de la entropía de una fuente ideal de calor, cuando recibe una cantidad de calor determinada. Variación de las entropías de las fuentes y del universo cuando una máquina realiza un ciclo.

Sistema simple: diferencia de entropía entre dos estados a igual volumen y diferentes temperaturas. Idem a igual presión y diferentes temperaturas. Cálculo de la diferencia de entropía entre dos estados cualesquiera de un sistema, dada la ecuación de estado y la dependencia de la energía interna de las variables termodinámicas.

Ejemplo: Variación de entropía del sistema, de una fuente y del universo cuando un gas ideal realiza una expansión isotérmica irreversible.

Cálculo del estado final de equilibrio cuando el sistema puede evolucionar libremente, como el estado que corresponde al máximo de la entropía del universo, compatible con las condiciones exteriores.

Otro ejemplo: Intercambio de calor entre dos cuerpos, originalmente a temperatura distinta. Cálculo de la entropía y del valor máximo que este puede alcanzar compatible con el primer principio.

Bibliografía

Temas Cap. IV

Vanderslice

Apunte

8) Aplicaciones analíticas de la entropía - Otras funciones de estado

Aplicación analítica del hecho de que la entropía es una función de estado: relación entre la dependencia de la energía interna del volumen y la ecuación de estado para un sistema simple.

Obtención del resultado de que la energía interna de un gas ideal no puede depender del volumen.

Variación de entropía de reacción en una reacción química o cambio de fase. Variación de la entropía del universo cuando se produce una reacción a T y p constantes. Condición  $\Delta H - T\Delta S \leq 0$ .

Definición de la función de Gibbs G. Condición  $\Delta G_{T,p} \leq 0$ . Estado de equilibrio a T y p constantes; G mínima. Aplicación a una sustancia pura en dos fases. Caso en que hay un trabajo W' distinto del de volumen. Paralelo de lo hecho para la función de Gibbs a T y p constantes, para la función de Helmholtz, A en el caso de ser T y V constantes. Estados de equilibrio alcanzados en distintas condiciones adiabáticas, a T y p, y a T y V constantes.

Tabla de funciones y sus diferenciales en función de T, p, V y S y sus diferenciales. Validez de las fórmulas para cualquier proceso infinitesimal no reversible, realizado por un sistema simple.

Relaciones matemáticas. Ecuaciones de Maxwell.

Tercer principio de la Termodinámica: Necesidad de fijar la constante de entropía. Enunciado de la tercera ley. La entropía tiene el

*MS*



mismo valor en todos los estados de un sistema a  $0^\circ\text{K}$ . Posibilidad de calcular el  $\Delta S_{T,p}$  conociendo el comportamiento de los reacti-

vos y productos entre  $0^\circ\text{K}$  y el estado  $T,p$ .

Consecuencias para los calores específicos en la vecindad del cero absoluto. Inaccesibilidad del cero absoluto mediante un número finito de procesos.

(Demagnetización adiabática y obtención de temperaturas inferiores a la de la fuente de calor más fría de que se dispone).

Bibliografía

Temas - Cap. IV (IV.2), Cap. V, Cap. VI.

Vanderslice

9. Aplicación de la función de Gibbs al equilibrio de fases y equilibrio químico.

Aplicación de la expresión del diferencial de  $G$  para hallar la presión de equilibrio de dos fases de una sustancia pura, para una temperatura dada. Curvas de la función de Gibbs molar para las dos fases. Comportamiento de un sistema formado por dos fases de una sustancia, a  $T$  constante, para presiones exteriores menores, mayores e iguales a la presión de equilibrio de fases. Isotermas de Andrews de un gas de Van der Waals. Curvas de presión de vapor, o de coexistencia de fases. Posibilidad de una tercera fase. Presiones de equilibrio vapor - líquido, líquido - sólido, sólido - vapor. Punto triple de una sustancia.

Ecuación de Clapeyron. Aplicación a la determinación de variaciones de entalpía de evaporación y de sublimación.

Sistemas de varios componentes y varias fases. Definición de componentes. Definición de fases. Número de variables intensivas del sistema. Número de condiciones de equilibrio en ausencia de reacciones químicas. Potencial químico de una sustancia en una fase. Comparación con el caso de una sustancia pura. Regla de las fases de Gibbs en ausencia de reacciones químicas. Ejemplos. Varios componentes en una fase que pueden realizar una reacción química. Condición de equilibrio sobre los potenciales químicos. Regla de las fases de Gibbs en presencia de reacciones químicas. Ejemplos.

Equilibrio químico en una mezcla de gases  $T$  y  $p$  constantes. Definición de presión parcial del gas en una mezcla-membranas semipermeables. Cálculo del potencial termodinámico de un componente de la mezcla, en función de su presión parcial, conociendo la ecuación de estado del componente puro en fase gaseosa.

Constante  $K_p(T)$ . Ley de Gibbs Dalton - Constante de equilibrio químico  $K_x(T,p)$ . Comportamiento del sistema a distintas presiones, según que el número de moles aumente o disminuya a medida que procede la reacción. Ejemplo.

Reacción química en una solución líquida - equilibrio solución - vapor. Ley de Raoult. Cálculo del potencial químico de una solución en función de su fracción molar en la solución ideal. Constante de equilibrio  $K_x(T)$

*MS*