

TERMODINÁMICA

Lic. en Física y Lic. en Astronomía

Temas y cronograma año 2011

Docentes: T. S. Grigera (Prof), G. Ferrara (JTP), N. Nessi (AD)

Semana I. Introducción, interludio y homogeneidad

Clase 1 [16 ago]. Introducción. Grados de libertad lentos y rápidos, macroscópicos (colectivos) y microscópicos. Principios de conservación. Composición. Variables extensivas. Energía, extensividad de la energía. Equilibrio: postulado I. Espacio de fases o de estados (espacio de los estados de equilibrio). Paredes. Trabajo. Paredes adiabáticas y determinación de la energía interna. Definición de calor; primera ley de la termodinámica. El problema de la termodinámica. Entropía: postulado II. Extensividad de la entropía: postulado III. Postulado IV.

Clase 2 [19 ago]. Interludio matemático. Derivadas parciales; funciones diferenciables; condición suficiente de diferenciabilidad; definición de diferencial. Tres sentidos impropios de la palabra diferencial y los diferenciales “inexactos”. Factor integrante. Derivadas parciales y el sentido de la notación $(\partial f/\partial x)|_{y,z}$. Regla de la cadena: derivar hasta llegar a las variables adecuadas. Función implícita a partir del diferencial. Jacobiano. Transformación de derivadas usando el jacobiano. Funciones homogéneas y teorema de Euler. Consecuencias: las derivadas determinan la función, las derivadas no son independientes (ecuaciones tipo Gibbs-Duhem). Homogeneidad matemática de la entropía de sistemas simples como consecuencia de la homogeneidad espacial.

Semana II. Homogeneidad, sistemas simples y condiciones de equilibrio

Clase 3 [23 ago]. Relación fundamental en energía. Consecuencias de la homogeneidad: ecuación molar, ecuación de Euler. Parámetros intensivos y ecuaciones de estado. Relaciones entre los parámetros intensivos. Ecuación de Gibbs-Duhem. Construcción de la relación fundamental a partir de las ecuaciones de estado. Representación entrópica: parámetros intensivos,

Euler y Gibbs-Duheim en la representación entrópica. **Algunos sistemas simples.** Relaciones fundamentales del gas ideal, mezcla de gases ideales, fluido de van der Waals, goma.

Clase 4 [26 ago]. Equilibrio termodinámico. Equilibrio térmico y temperatura. Equilibrio mecánico y presión. Equilibrio respecto de flujos de materia. Equilibrio químico. Unidades de entropía y temperatura. Resumen de la estructura formal. Variables naturales de la entropía. Transformada de Legendre. **Potenciales termodinámicos.** Transformada de Legendre en termodinámica. Potenciales termodinámicos. Funciones de Massieu.

Semana III. Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Clase 5 [30 ago]. Susceptibilidades: coeficiente de expansión térmica, compresibilidad isotérmica y adiabática, calor específico a P y V constantes. Expresión como derivadas segundas de los potenciales. Susceptibilidades “canónicas”. **Principios extremales para los potenciales:** Equivalencia del principio de máxima entropía con el de mínima energía. Concepto de baño o reservorio. Principios extremales extremales en los casos de baño térmico (energía libre de Helmholtz), baño de presión (entalpía), baño térmico y de presión (energía libre de Gibbs), baño térmico y de partículas (gran potencial). Calor y trabajo en procesos en contacto con baños. Proceso de Joule-Thomson.

Clase 6 [2 set]. Reacciones químicas a T y P constantes. Relaciones de Maxwell. Relaciones básicas entre derivadas primeras. Jacobiano; propiedades. Uso del jacobiano para codificar las relaciones básicas. Ejemplos de transformación de derivadas usando jacobianos y relaciones de Maxwell: compresión adiabática, compresión isotérmica, expansión libre, calor específico a volumen constante. Mezcla de gases ideales. Análisis del problema de equilibrio mecánico con pared adiabática.

Semana IV. Procesos termodinámicos

Clase 7 [6 set]. Procesos. Procesos cuasiestáticos. Procesos reversibles e irreversibles. Diferencia entre procesos reversibles y cuasiestáticos. Ejemplo: máxima eficiencia de un motor trabajando entre dos gases ideales. Baño térmico y proceso general de intercambio de calor (deducción de $dQ \leq TdS$). Baño térmico y de presión. Teorema del trabajo máximo. Máquinas con dos fuentes térmicas: eficiencia de motores, heladeras y bombas de calor.

Eficiencia máxima. Trabajo máximo de un sistema en un baño térmico y de presión. Ciclo de Carnot.

Clase 8 [9 set]. Ciclos Otto y Diesel. Motor endoreversible. Segunda ley de la termodinámica: deducción de los enunciados clásicos (Clausius y Thomson-Kelvin) a partir de los postulados. **Estabilidad termodinámica.** Requisitos de convexidad de la entropía.

Semana V. Estabilidad y fluctuaciones

Clase 9 [13 set]. **Estabilidad termodinámica.** Requisitos de convexidad de la entropía. Estabilidad local y estabilidad global. Condiciones para las derivadas segundas. Estabilidad en los potenciales termodinámicos: requisitos de convexidad. Consecuencias de los requisitos de convexidad sobre las susceptibilidades.

Clase 10 [16 set]. Principio de LeChatelier y LeChatelier-Braun. **Fluctuaciones.** Fluctuaciones de cantidades extensivas: argumento de subsistemas independientes. Decrecimiento de la varianza con el tamaño. Teorema central del límite. **Fluctuaciones: teoría de Einstein.** Interpretación microscópica de la entropía: entropía de Boltzmann. Probabilidad de fluctuaciones: fórmula de Einstein. Relación con susceptibilidades. Expresión general para las fluctuaciones de cantidades extensivas. Expresión para las fluctuaciones de un sistema con baño térmico y de presión (expresión de Landau).

Semana VI. AFA

FERIADO 1 [20 set].

FERIADO 2 [23 set].

Semana VII. Transiciones de fase

Clase 11 [27 set]. Relaciones fundamentales singulares como resultado de relaciones subyacentes inestables. Singularidad en U y transmisión a F , G . Estudio a P y T fijas: casos de minimización de la energía libre de Gibbs. Transiciones continuas y discontinuas. Forma de G de equilibrio. Clasificación de Ehrenfest. Diagramas de fase en plano P, T : coexistencia de dos y tres fases. Diagramas de fase en plano V, T : regla de la palanca, coexistencia

de dos y tres fases. Transiciones de primer orden: calor latente y ecuación de Clausius-Clapeyron. Regla de las fases de Gibbs.

Clase 12 [30 set]. Transición de fase desde la ecuación de estado (ejemplo tipo van der Waals). **Transiciones continuas.** Parámetro de orden. La transición como extremo de una línea de primer orden. Divergencias y estabilidad. Singularidades y exponentes críticos. Teoría de Landau: construcción de la funcional energía libre.

Semana VIII. Transiciones de fase II. Sistemas binarios

Clase 13 [4 oct]. Teoría de Landau (cont.): caso con potencias pares. Términos lineal y cúbico. Problemas de la teoría de Landau. Correlaciones espaciales: función de correlación y su significado, longitud de correlación, forma de Ornstein-Zernicke, ausencia de correlaciones en energía libre de Landau. Teoría de escala para la energía libre y universalidad.

Clase 14 [7 oct]. **Sistemas binarios.** Soluciones diluidas: forma de la energía libre, presión osmótica, ley de Raoult, cambio del punto de fusión. Electrolitos e interacción solvofóbica (mención). Diagramas de fase: sistemas parcialmente miscibles, líquidos miscibles con distinta temperatura de ebullición, sólidos con distinta temperatura de fusión, eutéctico.

Semana IX. Superficies y metaestabilidad

Clase 15 [11 oct]. Azeótropo, forma general de los elementos del diagrama de fase (bordes, punto crítico/azeótropo, punto triple/eutéctico), diagrama de coexistencia (Callen p. 251). **Superficies.** Interfases y superficie de Gibbs. Tensión superficial. Fórmula de Laplace, equivalente mecánico y superficie de tensión. Modificación de los potenciales para incluir efectos de superficie.

Clase 16 [14 oct]. Efectos de la curvatura. Potenciales. Equilibrio de fases. Adsorción y mojado. Teoría de nucleación. Metaestabilidad. Metaestabilidad y espinodal en campo medio. Metaestabilidad en sistemas binarios. Límite de metaestabilidad y espinodal.

Semana X. Magnetismo

Clase 17 [18 oct]. Fenómenos magnéticos. Momento dipolar magnético y dipolos elementales. Magnetización. Teorema de Poynting. Energía magnética. Energía de un dipolo. Trabajo magnético: distinción entre campo aplicado y campo de magnetización, fórmula de trabajo magnético. Energía de un conjunto de dipolos.

Clase 18 [21 oct]. Energía magnética en termodinámica. Campo y magnetización como variables naturales. Susceptibilidad y relaciones constitutivas (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo). Paramagneto aislado, temperaturas negativas. Factor demagnetizante. Demagnetización adiabática.

Semana XI. Termodinámica de procesos irreversibles

Clase 19 [25 oct]. Termodinámica de procesos irreversibles. Producción de entropía (global y local). Hipótesis de equilibrio local: corriente de entropía, corrientes y afinidades. Ejemplos. Sistemas Markovianos y aproximación lineal: coeficientes cinéticos. Teorema de Onsager. Efectos termoeléctricos: formulación en términos de equilibrio local, relación de los coeficientes cinéticos con conductividad térmica y eléctrica. Efecto Seebeck, efecto Peltier, efecto Thomson.

Clase 20 [28 oct]. Susceptibilidad no-Markoviana (o respuesta dinámica). Aproximación lineal: expresión como convolución. Incompatibilidad con la condición de equilibrio local. Trabajo y producción de entropía. Respuesta instantánea. Función de relajación. Respuesta integrada o susceptibilidad dinámica. Espacio de Fourier: susceptibilidad dependiente de la frecuencia. Interpretación de la susceptibilidad compleja: desfase y disipación. Relaciones de Kramers-Kronig. Relajación de Debye.

Semana XII. Reacciones químicas y tercera ley

Clase 21 [1 nov]. Reacción química, ley de las proporciones definidas, grado de avance. Conservación de la masa y ecuación estequiométrica. Velocidad de reacción. Ecuación de equilibrio de la reacción. Grado de reacción. Producción de entropía durante una reacción química, afinidad química. Reacciones en gases ideales: constante de equilibrio, ley de acción de masas. Calor de reacción. Cambio de volumen.

Clase 22 [4 nov]. Ley de Nernst y principio de Thomsen-Berthelot. Enunciado de Planck de la tercera ley (cuarto postulado). Consecuencias. Temperatura absoluta.