

Física IV

CONTENIDOS MÍNIMOS:

Termometría. Calorimetría. Conducción térmica. Convección. Gases. Primera ley de la termodinámica. Segunda ley y Entropía. Teoría cinética. Fenómenos de transporte. Radiación térmica.

PROGRAMA ANALÍTICO:

Unidad 1. EQUILIBRIO

Introducción y objeto de la termodinámica. Caracterización de los sistemas, paredes y equilibrio. Temperatura: ley 0 de la termodinámica, definición de temperatura y termómetro de mercurio. Ley de Boyle, ley de Charles, definición de la temperatura absoluta, ecuación para los gases ideales, mezclas de gases, definición de presión parcial. Interpretación en el contexto de la teoría cinética elemental de gases. Gases reales: El efecto de las fuerzas repulsivas y atractivas, comparación de resultados experimentales con el gas ideal (factor de compresibilidad), descripción cualitativa de las transiciones de fase sobre diagramas P-V-T, desarrollo del virial, ecuación de Van der Waals. Interpretación en el contexto de la teoría cinética elemental de gases.

Unidad 2. LA PRIMERA LEY.

Energía, calor, trabajo y nociones de orden-desorden. Definición de trabajo. Enunciado de la primera ley en términos del trabajo adiabático y su consecuencia: energía interna. Definición mecánica del calor.

Definición de trabajo P-V. Proceso reversible, tiempos relajación y característico del proceso. Comparación entre una expansión adiabática reversible y una irreversible.

Calor: Capacidad calorífica - entalpía - conducción del calor - convección. Comparación de procesos reversibles e irreversibles que involucren transferencia de calor.

Funciones de estado y diferenciales. La relación entre el calor específico a volumen constante (C_v) y el calor específico a presión constante (C_p). Experimentos de Joule y de Joule-Thomson. Definición de gas perfecto. Expansión isotérmica. ¿Cómo varía la energía interna con la temperatura y el volumen? ¿Cómo varía la entalpía con la temperatura y la presión? Expansión adiabática.

El calor en reacciones químicas: Entalpía de reacción. Cambios de entalpía estándar. Dependencia de la entalpía de reacción con la temperatura. Mediciones calorimétricas.

Unidad 3. LA SEGUNDA LEY.

¿Qué determina la dirección de cambio espontáneo? La segunda ley: Postulados de Kelvin-Planck y de Clausius. Máquina de calor, Principio de Carnot. Escala de temperatura termodinámica. Refrigeración.

Entropía: Surgimiento de la entropía como una función de estado a partir de la segunda ley. Desigualdad de Clausius. Entropía y segunda ley. Entropía y equilibrio. Cambios de entropía para un gas perfecto (experimento de Joule), un procesos isotérmico, un proceso a presión constante. Transferencia de calor muy lenta. Transición de fase irreversible. Cambio de entropía para una mezcla: paradoja de Gibbs.

Combinación de la primera y segunda ley: Ecuación fundamental. Potenciales termodinámicos: El por qué de su definición. Funciones de Gibbs y de Hemholtz. Potenciales termodinámicos y equilibrio. Desigualdad de Clausius y los potenciales termodinámicos, método de las transformadas de Legendre. Interpretaciones sobre las funciones de Hemholtz y de Gibas. Relaciones de Maxwell.

Relaciones termodinámicas para un sistema de composición constante. Propiedades de la función de Gibbs: ¿Cómo depende la función de Gibbs de la temperatura o ecuación de Gibbs-Hemholtz? ¿Cómo depende la función de Gibbs de la presión? Potencial químico para un sistema de un componente: gas ideal y real (fugacidad).

Cambios de composición y sistemas abiertos: Equilibrio de materiales – primera ley y ecuación fundamental para sistemas abiertos - condición general para el equilibrio de materiales - ecuación de Euler - relación de Gibbs-Duhem.

Evaluación de la entropía y de la función de Gibbs. La tercera ley de la termodinámica. Interpretación a nivel microscópico de la entropía y la segunda ley.

Unidad 4. EQUILIBRIO, ESTABILIDAD DE LOS SISTEMAS Y COEXISTENCIA DE FASES.

Primera ley y desigualdad de Clausius (segunda ley) aplicada a sistemas generales (L trabajos y M componentes).

Campos en el equilibrio ($dU=0$).

Condiciones suficientes de estabilidad para un sistema cerrado, monocomponente y afectado solo por trabajo Presión-Volumen.

Condiciones suficientes de estabilidad para un sistema abierto, multicomponente y afectado por L trabajos.

Breve comentario sobre el principio de Le Chatelier.

¿Qué sucede cuando no se satisfacen las condiciones de estabilidad? Equilibrio y estabilidad de las fases para un sistema de un componente. Método de la línea tangente. Ley de las áreas. Representación en la superficie $\mu(T,P)$, siendo μ el potencial químico, T la temperatura y P la presión. Proyección sobre el plano T-P de los puntos de coexistencia de fases. Ecuación de Clausius-Clapeyron y ejemplos de su resolución. Una primera observación sobre la regla de las fases.

Clasificación de las transiciones de fase.

Región interfacial: Crear o incrementar una interfase implica trabajo: tensión superficial. Ecuación fundamental. Burbujas y gotas. Modificación de la presión de vapor por el efecto de la presencia de burbujas o gotas.

Unidad 5. CAMBIOS DE ESTADO: TRANSFORMACIONES FÍSICAS DE SISTEMAS SIMPLES.

Termodinámica de las mezclas: ¿Por qué los gases se mezclan? (cambio de la función de Gibbs y la entropía en una mezcla ideal). El potencial químico de los líquidos (ley de Raoult y ley de Henry) ¿Por qué algunos líquidos se mezclan y otros no?

Propiedades coligativas: Soluciones de solutos no volátiles, elevación de la temperatura de ebullición, descenso de la temperatura de congelamiento. Solubilidad. Presión osmótica.

Condiciones de estabilidad para las mezclas: Análisis de la estabilidad para el caso general. Estabilidad de los sistemas binarios y ternarios. Regla de las fases.

Mezclas de líquidos volátiles para sistemas binarios: Diagramas de presión de vapor vs. composición para soluciones ideales. Destilación (diagrama de temperatura de ebullición vs. composición). Diagrama de presión de vapor vs. composición para soluciones reales. Soluciones reales y actividades.

Unidad 6. CAMBIOS DE ESTADO: REACCIONES QUÍMICAS.

Equilibrio químico en una mezcla: Dirección de cambio espontáneo. Discusión sobre reacciones endotérmicas y exotérmicas. Condición de equilibrio. Comportamiento general de la función de Gibbs con el avance de reacción. Reacciones en gases reales.

Análisis de estabilidad. Respuesta de las reacciones a las condiciones de contorno. Principio de Le Chatelier.

Unidad 7. TERMODINÁMICA DEL MAGNETISMO.

Definición de trabajo magnético. Primera ley y ecuación fundamental. Calores específicos

asociados al trabajo magnético. Energía de Hemholtz magnética. Relaciones termodinámicas. Estabilidad de los sistemas magnéticos. Ley de Curie. Método de enfriamiento y tercera ley.

BIBLIOGRAFÍA:

- Levine, Ira N. Problemas de Fisicoquímica. Madrid : Mc-Graw Hill Interamericana.
Callen, Herbert B. Termodinámica John Wiley and Sons, 1960
Fermi, E. Termodinámica. Buenos Aires : EUDEBA, 1980
Achterberg, Marta Czekalski de. Temas de termodinámica. Buenos Aires : EUDEBA, 1973
Atkins, Peter W.. Físico química .3.ed. Wilmington : Addison-Wesley Iberoamericana, 1991
Sears, F. W. y Salinger, G. L. Termodinámica, Teoría Cinética y Termodinámica Estadística (2ª Edición). Barcelona : Reverté, 1980
Castellan, G.W. Fisicoquímica. Addison-Wesley Iberoamericana, Argentina-México 1987
Adkins, C.J. Equilibrium Thermodynamics. London: McGraw-Hill, 1968.