PROGRAMA DE LA ASIGNATURA

# TERMODINÁMICA
# (EXACTAS UNLP)

CARRERA: LICENCIATURA EN ASTRONOMÍA
CARÁCTER: SEMESTRAL
PROFESOR A CARGO: R. BORZI

## CONTENIDO TEMÁTICO

**1.** Formulación axiomática de la termodinámica. Grados de libertad macroscópicos y microscópicos. Principios de conservación. Variables extensivas. Equilibrio termodinámico: postulado I. Espacio de estados (de equilibrio), coordenadas termodinámicas. Trabajo. Paredes adiabáticas y determinación de la energía interna. Calor. Entropía: postulados II y III. El problema de la termodinámica.
**2.** Interludio matemático. Derivadas parciales y funciones diferenciables. Diferencial. Tres sentidos impropios de la palabra diferencial; diferenciales "inexactos". Factor integrante. Sentido de la notación $(\partial f/\partial x)|_{y,z}$ para derivadas parciales. Regla de la cadena. Función implícita, diferencial de una función implícita. Funciones homogéneas. Teorema de Euler y consecuencias.
**3.** Parámetros intensivos y ecuaciones de estado. Relación fundamental en energía. Consecuencias de la homogeneidad de la energía: ecuaciones de Euler y Gibbs-Duhem. Euler y Gibbs-Duhem en la representación entrópica. Ejemplos de relaciones fundamentales: gas ideal, mezcla de gases ideales, fluido de van der Waals, radiación electromagnética, goma.
**4.** Equilibrio termodinámico. Condiciones de equilibrio a partir del principio extremal entrópico. Equilibrio térmico. Equilibrio mecánico. Equilibrio respecto de flujos de materia. Equilibrio químico. Unidades de entropía y temperatura.
**5.** Potenciales termodinámicos. Principio extremal para la energía. Cambio de variables: transformadas de Legendre. Potenciales termodinámicos y funciones de Massieu. Principio extremal para los potenciales. Interpretación física de los potenciales: sistemas en contacto con baños; utilidad para calcular trabajo o calor en procesos particulares. Proceso de Joule-Thomson.
**6.** Susceptibilidades y relaciones de Maxwell. Susceptibilidades. Susceptibilidades "canónicas". Relaciones de Maxwell. Relaciones básicas entre derivadas primeras. Jacobiano y propiedades. Uso del Jacobiano para resumir las relaciones básicas. compresi ón adiabática, compresión isotérmica, expansión libre, calor específico a volumen constante. Mezcla de gases ideales.
**7.** Procesos termodinámicos. Procesos reversibles e irreversibles. Procesos cuasiestáticos y procesos reversibles. Procesos adiabáticos. Baño térmico e intercambio general de calor ($dQ \leq TdS$). Baño de presión. Teorema del trabajo máximo. Máquinas con dos fuentes térmicas. Eficiencia de motores y heladeras. Ciclo de Carnot. Ciclos Otto y Diesel. Motor endoreversible. Segunda ley de la termodinámica: enunciados de Clausius y Thomson-Kelvin a partir del postulado de máxima entropía.
**8.** Estabilidad termodinámica. Requisitos de convexidad debidos al principio extremal para entropía y energía. Estabilidad local y estabilidad global. Condiciones para las derivadas segundas. Consecuencias matemáticas del requisito de estabilidad en potenciales y susceptibilidades. Principios de LeChatelier y de LeChatelier-Braun.
**9.** Fluctuaciones. Subsistemas independientes y teorema central del límite. Interpretación microscópica de la entropía: entropía de Boltzmann. Probablidad de una fluctuación: fórmula de Einstein. Relación con las susceptibilidades. Expresión para las fluctuaciones de un sistema con baño térmico y de presión.
**10.** Transiciones de fase. Transición de fase como consecuencia de inestabilidad: análisis en términos de U, F y G. Estudio a P y T fijas: casos de minimización del potencial del Gibbs. Clasificaciones de las

transiciones de fase: clasificación de Ehrenfest, continuas y discontinuas. Diagramas de fase en el plano P, T y en V, T. Coexistencia de dos y tres fases, regla de la palanca. Transiciones de primer orden: calor latente y ecuación de Clausius-Clapeyron. Transición de fase a partir de una ecuación de estado con inestabilidades: ejemplo tipo van der Waals. Regla de las fases de Gibbs.

**11.** Sistemas binarios. Soluciones diluidas, forma de la energía libre. Presión osm ótica, ley de Raoult, cambio del punto de fusi ón. Diagramas de fase: sistemas parcialmente miscibles, sistemas miscibles con distinta temperatura de transición de fase, eutéctico.

**12.** Transiciones de fase continuas. Parámetro de orden. Divergencias y estabilidad. Singularidades y exponentes críticos. Teoría de Landau para transiciones de primer y segundo orden. Hipótesis de escala. Universalidad.

**13.** Superficies. Interfases y superficie de Gibbs. Tensi ón superficial y fórmula de Laplace. Equivalente mecánico y superficie de tensión. Términos de superficie en los potenciales. Efectos de curvatura. Adsorción y mojado.

**14.** Metaestabilidad. Teoría clásica de nucleación. Metaestabilidad. Metaestabilidad y espinodal en campo medio. Metaestabilidad en sistemas binarios (binodal y espinodal). Límite de metaestabilidad y (pseudo)espinodal en sistemas reales.

**15.** Fenómenos magnéticos. Momento dipolar magnético y magnetización. Energía magnética. Teorema de Poynting. Trabajo magnético.Energía magnética en termodinámica: campo aplicado y magnetización como variables naturales. Susceptibilidad magnética y relaciones constitutivas (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo). Paramagneto aislado. Factor demagnetizante. Demagnetización adiabática.

**16.** 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. Teorema de Onsager. Efectos termoeléctricos. Conductividad térmica y eléctrica. Efecto Seebek. Efecto Peltier. Efecto Thomson. Susceptibilidad no Markoviana (respuesta dinámica). Trabajo y producción de entropía. Susceptibilidad dinámica. Susceptibilidad dependiente de la frecuencia. Susceptibilidad imaginaria: desfasaje y disipación. Relajación de Debye. Relaciones de Kramers-Kronig.

**17.** Reacciones químicas. 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 y ley de acción de masas. Calor de reacción. Cambio de volumen.

**18.** Postulado IV. Tercera ley (ley de Nernst) y principio de Thomsen-Berthelot. Enunciado de Planck de la tercera ley (cuarto postulado). Consecuencias.