1.5. Programa de Termodinámica

Corresponde en esencia al programa de la asignatura Termodinámica Avanzada que durante cuatro años hemos profesado en el cuarto año de la licenciatura de Físicas. La Termología de primer ciclo recibe ahora un nuevo tratamiento, a distinto nivel, por medio de tres nuevas asignaturas, una de las cuales es esta Termodinámica que sólo recoge los aspectos del equilibrio. Las otras dos con la Mecánica Estadística (de sistemas en equilibrio e introducción a la irreversibilidad) -- tratada en 1.4 y la Termodinámica de Procesos Irreversibles de la que hablaremos en el apartado siguiente.

El método seguido es el deductivo de acuerdo -- con lo indicado en 1.1 y la estructura del programa - obedece al siguiente esquema:

A. Principios generales de la termodinámica del equilibrio

a) Introducción
b) Formulaciones diversas de la termodinámica
c) Estructura formal de la termodinámica
d) Transiciones y fases críticas

B. Aplicaciones representativas (gases, reacciones químicas, disoluciones, sistemas sólidos, campos externos, sistemas anormales, relatividad restringida)

En formulaciones diversas de la termodinámica - se estudia, junto a una breve revisión de la formulación clásica, la axiomática de Carathéodory y la postulacional de Tisza y Callen, que es la que se va a - --

seguir a todo lo largo del curso. El apartado c) recoge el formalismo empleado, el postulado de Nernst y el estudio de la estabilidad para concluir con la extensión de la formulación postulacional a los sistemas generales. En el apartado d) se estudian las transiciones de fase de primer orden, así como las teorías de Ehrenfest, Landau y Tisza de las transiciones de segundo orden, siendo indispensable para ésta última los conocimientos de estabilidad incluidos en el apartado anterior.

En lo que respecta a las aplicaciones se han seguido las normas ya expuestas si bien se ha puesto un especial énfasis en el estudio de sistemas sometidos a la acción de campos externos. La termodinámica relativista que aquí se ha incluido no es más que un esbozo de un tema abierto de investigación.

El programa, detallado por lecciones, es el siguiente:

A. Principios generales de la termodinámica del equilibrio

a) Introducción

Lección 1.- La naturaleza de la termodinámica.- Breve revisión histórica.- Definiciones: sistema termodinámico, paredes y ligaduras, estado y proceso.- Funciones de estado.- Equilibrio termodinámico. (1),(2),(3),(4),(5),(6),(11)

b) Formulaciones diversas de la termodinámica

Lección 2.- Formulación clásica de las leyes.- La pri-

mera ley. Energía interna.- La segunda ley. Entropía y temperatura absoluta.- Enunciados de Kelvin-Planck y - de Clausius.- Teorema de Carnot. (1),(7),(9),(13),(14)

Lección 3.- Máquinas térmicas.- Máquinas frigoríficas y bombas térmicas.- El ciclo de Carnot.- Medida de la temperatura. (4),(5),(9),(12),(13),(14),(15)

Lección 4.- Formulación axiomática de Carathéodory.- Definiciones.- Temperatura empírica.- La primera ley. (1),(5),(7),(8),(9)

Lección 5.- Formas diferenciales de Pfaff.- Condición para que đQ sea una diferencial exacta.- Condición para la existencia de un factor integrante. (1),(5),(7), (8),(9)

Lección 6.- La segunda ley aplicada a procesos cuasiestáticos. Principio de Carathéodory.- Temperatura absoluta.- Definición empírica de U,S y T. (1),(5),(7),(8), (9)

Lección 7.- Medida de temperaturas muy bajas: el método de T*.- La segunda ley aplicada a procesos no estáticos. Consecuencias. (1),(4),(8),(9),(13)

Lección 8.- Formulación postulacional.- Sistema simple. Estado de equilibrio.- Sistema compuesto.- El problema básico de la termodinámica. (1),(2),(4),(10),(12),(16)

Lección 9.- Postulados de entropía y de entropía máxima.- Ecuación fundamental. Propiedades.- Aditividad de la entropía.- Límite inferior de la entropía. (1),(2), (4),(10),(12),(16)

Lección 10.- Condiciones de equilibrio.- Parámetros intensivos.- Ecuaciones de estado.- Parámetros intensivos entrópicos.- Equilibrio térmico. Temperatura. (4), (10),(12),(16)

Lección 11.- Equilibrio mecánico. Medida de la presión - Equilibrio con ligaduras adiabáticas internas.- - - Equilibrio con respecto al flujo de materia. (4),(9), (10),(12),(16)

Lección 12.- Espacio de configuración termodinámico.- Procesos cuasiestáticos.- Procesos reversibles y procesos irreversibles.- Fuente térmica reversible. Depósito de calor o termostato.- Fuente de trabajo reversible. Depósito de trabajo o barostato.- Máquinas térmicas. (2),(4),(12)

Lección 13.- Equivalencia entre postulados y leyes.- Escala termodinámica de temperaturas.- Desigualdad de Clausius.- Valor máximo de la entropía. (1),(7),(9), (12)

c) Estructura formal de la termodinámica

Lección 14.- Relaciones formales.- Ecuación de Euler.- Relación de Gibbs-Duhem.- Calores específicos y otras derivadas. (1),(4),(5),(10),(16)

Lección 15.- Representaciones alternativas.- Principio de mínima energía.- Transformaciones de Legendre.- Potenciales termodinámicos. (1),(4),(6),(7),(10),(12), (16)

Lección 16.- Principios de mínimo para los potenciales.- El potencial de Helmholtz. Presión osmótica en gases --

ideales.- Entalpía. (1),(4)

Lección 17.- Función de Gibbs.- Gran potencial.- Funciones de Massieu-Planck.- Principios de máximo para las funciones de Massieu-Planck. (1),(4)

Lección 18.- Procesos de trabajo máximo.- Trabajo máximo en sistemas cerrados.- Sistemas en contacto con un depósito de calor.- Sistemas en contacto con un termostato y un barostato.- La función disponibilidad. (4), (7),(12),(13),(17)

Lección 19.- Ecuaciones de Gibbs-Helmholtz.- Relaciones de Maxwell.- Conversión de derivadas parciales. Método de Bridgman.- Magnitudes molares medias y parciales. (1),(4),(5),(8),(13),(18)

Lección 20.- Ecuaciones de estado térmica y calórica.- Cálculo de la entropía.- Ecuaciones TdS.- Conexión entre las ecuaciones de estado térmica y calórica: ecuaciones termodinámicas de estado. (1),(8),(13)

Lección 21.- El postulado de Nernst.- Enunciado de Planck.- Calores específicos y otras derivadas a bajas temperaturas.- Principio de Thomsen-Berthelot.- La inaccesibilidad del cero absoluto. (1),(4),(8)

Lección 22.- Condiciones de estabilidad I.- Planteamiento del problema. Criterio de Gibbs.- Condiciones de estabilidad en la representación de la energía. (1), (2),(4),(10),(16)

Lección 23.- Condiciones de estabilidad II.- Transformación de las condiciones de estabilidad.- Estabilidad en sistema heterogéneos.- Principio de Châtelier-Braun. (1),(2),(4)

Lección 24.- Extensión de la formulación postulacional a los sistemas generales.- Enunciado de los postulados .- Parámetros intensivos.- Transformaciones de Legendre.- Relaciones de Maxwell.- Estabilidad.- Propiedades en el cero absoluto. (2),(4)

d) Transiciones y fases críticas

Lección 25.- Transiciones de fase de primer orden I.- Discontinuidades del volumen y la entropía. Diagramas de fase.- Ecuación de Clausius-Clapeyron.- Estados metastables. (1),(4),(7),(12),(13)

Lección 26.- Transiciones de fase de primer orden II.- Sistemas simples multicomponentes. Regla de las fases de Gibbs.- Reacciones de fase. Condiciones de indiferencia. Mezclas azeotrópicas. (1),(4)

Lección 27.- Transiciones de fase de primer orden III. Equilibrio invariante y equilibrio monovariante.- Ecuación de Clausius-Clapeyron generalizada. Mezclas eutécticas.- Equilibrio bivariante y equilibrio multivariante. Regla de Gibbs-Konowalow. (1),(19),(20)

Lección 28.- Fases críticas.- Definición y propiedades. Teorema de Gibbs.- Ecuaciones de Gibbs para las fases críticas.- Transformación de las ecuaciones.(1),(2),(22)

Lección 29.- Transformaciones de fase de orden superior I.- Las ecuaciones de Ehrenfest.- Teoría de Landau de las transiciones de fase de segundo orden.- Salto en el calor específico y en otras magnitudes termodinámicas. (1),(2),(4),(5),(7),(13),(17),(21),(22),(23)

Lección 30.- Transiciones de fase de orden superior II.- Teoría de Tisza.- Formulación de las condiciones de estabilidad. Módulos y coeficientes termodinámicos. (1), (2),(4)

Lección 31.- Transiciones de fase de orden superior -- III.- Puntos críticos y transiciones en la teoría de - Tisza. Parámetros críticos. Transiciones orden-desor-- den y de desplazamiento.- Punto crítico de un sistema simple monocomponente. (1),(2),(4)

B. Aplicaciones representativas

Lección 32.- Gases ideales I.- Gas ideal general monocomponente. Ecuación fundamental. Ecuaciones de estado .- Coeficientes de dilatación y de compresibilidad de un gas ideal general. Relación de Gibbs-Duhem.- El gas ideal monoatómico. (4),(5),(6),(7),(12)

Lección 33.- Gases ideales II.- Calores específicos de los gases ideales.- El gas ideal multicomponente. Ecuación fundamental. Presión parcial.- Entropía de mezcla. (4),(5),(12),(24)

Lección 34.- Gases reales I.- Ecuaciones térmicas de estado.- Desarrollos de virial.- Temperatura de Boyle.- La ecuación de van der Waals. Isotermas. Evaporación y estados metastables.- Ley de los estados correspondientes.(7),(9),(21),(25)

Lección 35.- Gases reales II.- Propiedades asintóticas de los gases reales. Efecto Joule-Thomson y experimento de Washburn. Límite del gas real para la entalpía y la entropía.- Propiedades de los gases reales.- Funcio

nes de desviación. (9),(25),(26)

Lección 36.- Reacciones químicas I.- Condiciones generales de equilibrio.- Reacciones homogéneas. Ley de acción de masas. Fugacidad.- Ecuación de van't Hoff.- Actividad. (1),(4),(9),(12),(18),(24),(26),(27),(28)

Lección 37.- Reacciones químicas II.- Reacciones heterogéneas.- Grado de avance de una reacción. Afinidad.- Reacciones simultáneas.- Estabilidad y principio de -- Châtelier.- Regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos. (1),(4),(9),(18),(24),(26), (27),(28)

Lección 38.- Disoluciones I.- Clasificación termodinámica de las disoluciones.- Propiedades fundamentales - de las disoluciones perfectas.- Disoluciones perfectas y disoluciones ideales.- Funciones termodinámicas de - exceso. (24),(26),(27)

Lección 39.- Disoluciones II.- Coeficientes de actividad y coeficiente osmótico.- Equilibrio químico en disoluciones.- Ley de reparto de Nernst.- Presión osmótica. (24),(26),(27),(28)

Lección 40.- Disoluciones III.- Presión de vapor de disoluciones perfectas.Ley de Raoult.- Presión de vapor de disoluciones ideales. Ley de Henry.- Presión de vapor de disoluciones no ideales.- Ecuación de Duhem-Margules. (19),(24),(26),(27),(28)

Lección 41.- Termodinámica de sistemas sólidos I.- Tensor de deformación elástica.- Dilataciones lineales y dilataciones angulares.- El tensor de esfuerzos. Esfuerzos normales y esfuerzos tangenciales. (1),(4),(29), - (30),(31)

Lección 42.- Termodinámica de sistemas sólidos II.- La ecuación fundamental y las ecuaciones térmicas de estado. Coeficientes elásticos de rigidez.- Potenciales -- termodinámicos y relaciones de Maxwell. Coeficientes - elásticos de deformación. (1),(4),(29),(30),(31)

Lección 43.- Termodinámica de sistemas sólidos III.- Propiedades de simetría de los sólidos. Constantes de Lamé y razón de Poisson.- Coeficientes de deformación y esfuerzo térmicos.- Calores específicos y otros coeficientes.- Ecuación de estado de Hooke. (1),(4),(29), (30),(31)

Lección 44.- Sistemas en un campo gravitatorio.- Condiciones de equilibrio.- Equilibrio hidrostático y equilibrio de sedimentación.- Sistemas en un campo centrífugo. (1),(9),(28),(29)

Lección 45.- Sistemas en un campo eléctrico I.- Trabajo electrostático.- La ecuación fundamental para un -- dieléctrico en un campo eléctrico.- Potenciales termodinámicos. (1),(4),(7),(28)

Lección 46.- Sistemas en un campo eléctrico II.- Electrostricción.- Efecto electrocalórico.- Piezoelectricidad.- Ferroelectricidad. (1),(4),(7),(13)

Lección 47.- Sistemas en un campo magnético I.- Trabajo magnetostático.- La ecuación fundamental.- Parámetros intensivos y extensivos.- Potenciales termodinámicos.- Relaciones de Maxwell. (1),(4),(7),(13),(28),- - (29),(32)

Lección 48.- Sistemas en un campo magnético II.- Calores específicos. Susceptibilidad magnética.- Ecuaciones

magnéticas de estado.- Efecto magnetocalórico.- Superconductividad. (1),(4),(7),(13)

Lección 49.- Sistemas electroquímicos.- Propiedades generales.- Condiciones generales del equilibrio electroquímico.- Disoluciones de electrolitos fuertes.- Equilibrio de membrana.- Pilas galvánicas. (1),(24),(27),(28),(29)

Lección 50.- Termodinámica de la radiación.- Presión de radiación.- Ley de Kirchhoff.- Ley de Stefan-Boltzmann.- Ley de Wien.- Rayos coherentes: no aditividad de la entropía.- Termodinámica del plasma. (7),(8),(12)(13),(29)

Lección 51.- Termodinámica de los sistemas anormales.- Estados de temperatura absoluta negativa.- Estudio de algunos procesos con sistemas anormales.- Postulados y leyes.- Sistema de spines.- Condiciones de equilibrio y estabilidad. (8),(13),(33)

Lección 52.- Termodinámica relativista I.- El problema de las transformaciones de la temperatura y la cantidad de calor.- Clasificación de Landsberg.- Sistemas confinados y sistemas inclusivos. (34)-(41)

Lección 53.- Termodinámica relativista II.- El trabajo en relatividad restringida.- Transformación del calor.- Ciclo de Carnot.- Potenciales termodinámicos relativistas. (34)-(41)

Bibliografía

(1) A. Münster, Classical Thermodynamics, Wiley-Interscience, Londres, 1970.

(2) L. Tisza, Generalized Thermodynamics, The MIT Press, Cambridge, Mass., 1966.

(3) G. Holton and S.G. Brush, Introduction to Concepts and Theories in Physical Sciences, Addison-Wesley, Londres, 1973 (contiene una abundante bibliografía de historia y filosofía de la física).

(4) H.B. Callen, Thermodynamics, Wiley, Nueva York, 1960.

(5) H.A. Buchdahl, The Concepts of Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1966

(6) P.T. Landsberg, Thermodynamics, Interscience, Nueva York, 1961.

(7) C.J. Adkins, Equilibrium Thermodynamics, McGraw-Hill, Londres, 1969.

(8) I.P. Bazarov, Thermodynamics, Pergamon Press, Londres, 1964.

(9) J. Kestin, A Course in Thermodynamics, Blaisdell, Waltham, 1968.

(10) N. Boccara, Les Principes de la Thermodynamique Classique, P.U.F., Paris, 1968

(11) P. Fong, Foundations of Thermodynamics, Oxford University Press, Nueva York, 1964.

(12) E.A. Desloge, Thermal Physics, Holt, Rinehart and Winston, Nueva York, 1968.

(13) M.W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, 5th ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1968.

(14) G.J. Van Wylen and R.E. Sonntag, Fundamentals of Classical Thermodynamics, Wiley, Nueva York, 1965.

(15) W.H. Giedt, Thermophysics, Van Nostrand-Reinhold, Priceton, 1971.

(16) L. Napolitano, Thermodynamique des Systémes Composites, Gauthier-Villard, Paris, 1971.

(17) A.B. Pippard, The Elements of Classical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1966.

(18) E.A. Guggenheim, Thermodynamics, North-Holland, Amsterdam , 1967.

(19) D. ter Haar and H.N.S. Wergeland, Elements of Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading, 1966.

(20) L.M. Grossman, Thermodynamics and Statistical Mechanics, McGraw-Hill, Nueva York, 1969.

(21) L. García-Colin, Introducción a la Termodinámica Clásica, Trillas, Mexico, 1970.

(22) L.D. Landau y E.M. Lifshitz, Física Estadística, Reverté, Barcelona, 1969.

(23) B. Dreyfus et A. Lacaze, Cours de Thermodynamique, Dunod, Paris, 1970.

(24) G. Socrates, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Butterworths, Londres, 1971.

(25) J. Palacios, Termodinámica y Mecánica Estadística, Espasa-Calpe, Madrid, 1949.

(26) G.N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics (revisada por K.S. Pitzer y L. Brewer), McGraw-Hill, Nueva York, 1961.

(27) I. Prigogine and R. Defay, Chemical Thermodynamics, Longmans, Londres, 1954.

(28) J.G. Kirkwood and I. Oppenheim, Chemical Thermodynamics, McGraw-Hill, Nueva York, 1961.

(29) S.S. Penner, Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading, 1968.

(30) Y.C. Fung, Foundations of Solid Mechanics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1965.

(31) L. Landau et E.M. Lifshitz, Théorie de l'Elasticité, Mir, Moscú, 1967.

(32) C. Kittel, Física Térmica, Reverté, Barcelona, 1973.

(33) M. Marvan, Negative Absolute Temperatures, Iliffe, Londres, 1966.

(34) H. Arzeliés, Thermodynamique Relativiste et Quantique, Gauthier-Villars, Paris, 1968.

(35) A. Guessous, Thermodynamique Relativiste, Gauthier-Villars, Paris, 1970.

(36) P.T. Landsberg, Concepts in Special Relativistic Thermodynamics, en Essays in Physics, vol. 2, Academic Press, Londres, 1970.

(37) E.B. Stuart, B. Gal-Or and A.J. Brainard, eds., A Critical Review of Thermodynamics, Mono Book, Baltimore, 1970.

(38) H. Callen, Am. J. Phys. 39, 938 (1971).

(39) D. ter Haar and H. Wergeland, Phys. Rep. C1, 31 (1971).

(40) O. Grøn, Nuovo Cimento, B17, 141 (1973).

(41) D. Eimerl, Ann. of Phys. 91, 481 (1975)