

TERMODINÁMICA

Programa Analítico 2024

I- CONCEPTOS BASICOS Y PRIMER PRINCIPIO

I-1- la naturaleza de la teoría termodinámica. Método de tratamiento; conceptos primitivos y teoría física ideal. Punto de vista macroscópico y microscópico.

I-2- Concepto básicos. Sistema y ambiente. Parámetros extensivos e intensivos. Fases. Sistemas con un número finito e infinito de fases. La composición de los sistemas termodinámicos. Proceso termodinámico; proceso infinitesimal.

I-3- Sistemas conservativos. Principio de conservación de la energía. Concepto de trabajo generalizado en sistemas conservativos; fuerza generalizada y desplazamiento generalizado; trabajo mecánico de expansión, de rotación, de extensión lineal, de extensión superficial; trabajo de cambio de estado de carga eléctrica; trabajo de polarización de un dieléctrico; trabajo magnético.

I-4- Primer principio. La energía interna. Sistemas simples y Complejos. Vínculos y restricciones: paredes aislantes impermeables y rígidas, Estado de equilibrio termodinámico caracterización y reconocimiento. Medida de los cambios de energía en sistemas simples. Definición cuantitativa del calor: formulación cuantitativa de la primera ley de la termodinámica. Unidades de energía.

I-5- Ecuaciones generales de energía. Energía cinética y potencial de las corrientes que fluyen; trabajo de impulsión; trabajo de árbol; el término de disipación por rozamiento. Ecuación de energía para una corriente que fluye en estado estacionario; balance de energía mecánica: la Ecuación de Bernoullí. Aplicación de las ecuaciones de energía a los equipos en los que ocurren los siguientes procesos: a) transferencia de calor (intercambiadores de calor, calderas, evaporadores, condensadores, etc.); b) transferencia de trabajo (bombas, compresores, ventiladores, turbinas); c) reacciones químicas (cámaras de combustión, reactores químicos); d) aceleración o difusión, (toberas, difusores); e) estrangulación (válvulas).

II- SEGUNDO PRINCIPIO

II-1- Entropía y segundo principio de la termodinámica. Formulaciones no matemáticas del segundo principio: Enunciados de Clausius y de Thomson (Kelvin). La entropía como una medida de la irreversibilidad de los procesos. El problema básico de la termodinámica. El postulado de la máxima entropía. Propiedades matemáticas de la función entropía.

II-2- La relación Fundamental. Formas alternativas de la relación fundamental: representación energética y entrópica. Forma diferencial de la relación fundamental; definición de los parámetros intensivos en sistemas simples: temperatura, presión y potencial químico de cada componente del sistema. Parámetros intensivos entrópicos. Ecuaciones de estado y relación fundamental. Determinación de las condiciones de equilibrio mecánico, térmico y con respecto al flujo de materia. Concordancia con el concepto intuitivo de temperatura; las dimensiones de la entropía, de la energía y de la temperatura. Análisis de un equilibrio con paredes internas adiabáticas. Definición de las derivadas segundas de la relación fundamental de interés físico: calor específico a volumen constante y a presión constante, coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad isotérmica.

II-3- Ecuaciones generales para cálculos de variaciones de entropía.

III - PROCESOS Y MAQUINAS TERMODINÁMICAS

III-1- Procesos termodinámicos, Procesos cuasiestáticos; su representación sobre la hiper superficie que representa la ecuación fundamental de un sistema. Procesos naturales; aproximación de un camino cuasiestático para el estudio de un proceso natural. Tiempo de relajación y proceso cuasiestático. Proceso reversible y cambio reversible. Fuentes de calor; fuentes de trabajo reversible.

III-2- Transformaciones termodinámicas fundamentales en los gases ideales. Intercambios de calor, trabajo y variaciones de energía interna y de entropía para las transformaciones isocora, isobárica, isotérmica, adiabática y politrópica, Exponentes de las transformaciones adiabáticas (k) y politrópica (n); valores de n para las distintas transformaciones termodinámicas fundamentales.

III-3- Máquinas termodinámicas. Procesos de trabajo máximo. Trabajo útil: trabajo útil máximo (capacidad de trabajo). Máquinas térmicas: eficiencia. Refrigeradores y bombas de calor: coeficiente de performance. El ciclo de Carnot. Métodos para medir la temperatura; la escala de temperatura absoluta Kelvin. El grado Kelvin; la escala de temperatura absoluta Fahrenheit: el grado Rankine. La escala Kelvin internacional, las escalas Celsius (centígrada) y Fahrenheit. Relación entre las distintas: escalas termométricas. Procesos cíclicos: ciclos de Rankine, de Otto, de Ericson, Diesel, de Stirling, de Joule y Brayton. Eficiencia de los ciclos de instalaciones térmicas de fuerzas.

III-4- Fuentes de energía. Fuentes de energía convencional y no convencional. Posibilidades de conversión de los distintos tipos de energía.

IV- EL TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Formulaciones. Enunciados de Nernst y de Planck.

V- FORMULACION MATEMATICA DE LA TERMODINÁMICA

V-1- Relaciones matemáticas de interés. Diferenciales exactas y funciones de estado. Relaciones de transformación para sistemas de varias variables. La ecuación de Euler. La relación de Gibbs - Duhem, aplicación al gas monoatómico ideal.

V-2- Formulaciones alternativas. Principios de energía mínima y entropía máxima. Transformaciones de Legendre. Potenciales termodinámicos: entalpía, energía libre de Gibbs, energía libre de Helmholtz. Función de Massieu, función de Planck. Forma diferencial de las ecuaciones fundamentales en sistemas multifásicos. Los principios de mínimos para los, potenciales termodinámicos. La variación de la energía libre de Helmholtz como medida del trabajo intercambiado en un proceso reversible a temperatura constante; variación de la entalpía como medida del trabajo y del calor intercambiado en un proceso reversible a presión constante; ecuación fundamental del efecto Joule - Thompson, la temperatura de inversión. La variación de la energía libre de Gibbs como medida del trabajo intercambiado en un proceso reversible a presión y temperatura constante. Los principios de máximo para las funciones de Massieu y de Planck.

V-3- Relaciones de Maxwell. Representación esquemática de las funciones características (diagrama de Born). Procedimientos para la reducción de derivadas parciales. Algunas aplicaciones simples: compresión adiabática; compresión isotérmica; expansión libre. Transformaciones Jacobianas.

VI- SISTEMAS DE UN SOLO COMPONENTE

VI-1- Gases ideales, Aplicación de la teoría termodinámica a los gases ideales: ecuación fundamental y ecuaciones de estado para un gas ideal de un sólo componente. Calores específicos de los gases ideales; predicción en base a los modos de excitación de las moléculas del gas; ecuaciones empíricas.

VI-2- Estabilidad. Estabilidad de un sistema simple de un solo componente; estabilidad mutua entre sistemas simples de un solo componente. Criterios de estabilidad mecánica, térmica y química. El principio de Le Chatelier – Brown.

VI-3- Comportamiento PVT. Transiciones de fases de primer orden en sistemas simples de un solo componente (sistemas PVT). Equilibrio entre dos fases; relación entre la temperatura y la presión para dos fases en equilibrio: Relación de Clapeyron; calores de fusión, de evaporación y de sublimación. Capacidad calorífica de dos fases en equilibrio. Capacidades caloríficas a saturación Variación de los calores de evaporación y fusión con la temperatura. Punto triple. Punto crítico. Tensión superficial; dependencia con la temperatura

VI-4- Propiedades. La expansibilidad volumétrica y la compresibilidad isotérmica de sólidos y líquidos, Capacidades caloríficas de sólidos y líquidos. Capacidades caloríficas de los gases.

VII- ECUACIONES DE ESTADO PARA SISTEMAS SIMPLES

VII-1- Ecuaciones de estado, Ecuaciones viriales de estado, Formas truncadas de las ecuaciones viriales. Variación del segundo coeficiente del Virial con la temperatura. Temperatura de Boyle y temperatura de inversión. Ecuaciones de estado empíricas; la ecuación de van der Waals. Factor de compresibilidad; uso de coordenadas reducidas; factor de compresibilidad crítico; relación entre las constantes de van der Waals y las constantes críticas; factor de compresibilidad generalizado. Correlación de los estados correspondientes. Factor acéntrico; la correlación de Pitzer. Fugacidad.

VII-2- Evaluación de las propiedades termodinámicas de las sustancias puras. Discrepancias de entalpía, de entropía, de energía interna y de capacidades caloríficas. Determinación del coeficiente de fugacidad de un gas puro; relación de la fugacidad con la entropía y la entalpía molar; variación de la fugacidad con la temperatura y la presión; fugacidad de sólidos y líquidos. Densidad de líquidos puros. Extrapolación de los datos experimentales por medio de tablas generalizadas.

VII-3- Diagramas termodinámicos generalizados. Diagramas entalpía - temperatura. Diagrama temperatura - entropía. Diagrama de Mollier Diagrama presión- entalpía.

VIII- CONCEPTOS BASICOS DE TERMODINÁMICA DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES

Afinidades y flujos; Relaciones recíprocas de Onsager. Conductividad térmica y conductividad eléctrica.

Bibliografía

- *Callen H.B.*, Termodinámica, Editorial AC
- *Callen H.B.*, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, Wiley & Son
- *Abbot y Van Ness*, Termodinámica, Ed. Mc Graw Hill
- *Abbot y Van Ness*, Thermodynamics, Ed. Mc Graw Hill
- *Zemansky*, Calor y Termodinámica, Ed. Aguilar
- *Zemansky*, Heat and Thermodynamics, Ed. Mc Graw Hill
- *Hougen y Watson*, Principios. de los Procesos Químicos. Tomo II, Ed. Reverté
- *Fermi E.*, Termodinámica, Ed. Eudeba
- *Wark*, Termodinámica, Ed. Mc Graw Hill
- *Modell and Reid*, Thermodynamics and its applications, Ed. Prentice Hall
- *Tester J. Modell M.*, Thermodynamics and its applications, Ed. Prentice Hall
- *Kirillin Sichev*, Termodinámica Técnica, Ed. Mir Moscú
- *Balzhiser, Samuel et al*, Termodinámica Química para Ingenieros, Ed. Prentice Hall
- *Guggenheim E.A.*, Termodinámica, Ed. Tecnos