

21-22

MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y
TECNOLOGÍA QUÍMICA

GUÍA DE ESTUDIO PÚBLICA



TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA Y DE NO- EQUILIBRIO

CÓDIGO 21151111

UNED

21-22

TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA Y DE NO-
EQUILIBRIO

CÓDIGO 21151111

ÍNDICE

PRESENTACIÓN Y CONTEXTUALIZACIÓN
REQUISITOS Y/O RECOMENDACIONES PARA CURSAR ESTA
ASIGNATURA
EQUIPO DOCENTE
HORARIO DE ATENCIÓN AL ESTUDIANTE
COMPETENCIAS QUE ADQUIERE EL ESTUDIANTE
RESULTADOS DE APRENDIZAJE
CONTENIDOS
METODOLOGÍA
SISTEMA DE EVALUACIÓN
BIBLIOGRAFÍA BÁSICA
BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA
RECURSOS DE APOYO Y WEBGRAFÍA

Nombre de la asignatura	TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA Y DE NO-EQUILIBRIO
Código	21151111
Curso académico	2021/2022
Título en que se imparte	MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA
Tipo	CONTENIDOS
Nº ETCS	6
Horas	150.0
Periodo	SEMESTRE 2
Idiomas en que se imparte	CASTELLANO

PRESENTACIÓN Y CONTEXTUALIZACIÓN

Esta Asignatura pertenece al Postgrado en Química, está ubicada en el segundo Semestre y es de carácter optativo. Los objetivos generales son los de conocer y saber aplicar determinadas herramientas conceptuales básicas que son de uso común en el estudio de las fases de la materia, prestando una especial atención a la materia condensada. Los prerrequisitos para cursar esta asignatura son los de haber cursado las asignaturas de Matemáticas previas existentes en los estudios de Grado, así como las de Termodinámica Clásica y de Química Física. El aprendizaje está orientado a la realización de trabajos de curso (dos trabajos de curso obligatorios y no presenciales con evaluación continua) y un examen (obligatorio y no presencial).

Esta Asignatura tiene que ver con dos aspectos que se presentan cuando se estudian sistemas compuestos por muchas partículas (del orden del número de Avogadro) desde un punto de vista microscópico. Por un lado están los sistemas en equilibrio (Mecánica Estadística del Equilibrio), para los que una descripción estadística independiente del origen de tiempos es suficiente, y por el otro están los sistemas en evolución fuera del equilibrio (Termodinámica del No Equilibrio), que necesitan de consideraciones dinámicas para su estudio. Hasta este momento de los estudios de Postgrado el estudiante ha debido estudiar las dos disciplinas básicas sobre las que se asienta el estudio de la Química: la Termodinámica Clásica y la Mecánica Cuántica de átomos y moléculas.

La Termodinámica, a través de sus tres principios y sin hacer referencia a la naturaleza atómico-molecular de la materia, contacta con las características energéticas y térmicas de los sistemas macroscópicos. En el otro extremo, el microscópico, está la Mecánica Cuántica que nos permite explicar el comportamiento y propiedades individuales de átomos y moléculas. Hay pues aquí en la formación del estudiante de Química un vacío entre ambas modalidades descriptivas que esta Asignatura contribuye a rellenar, pues la Mecánica Estadística suministra tratamientos y métodos que explican las propiedades de los sistemas macroscópicos en términos de las características de sus partículas componentes. El estudio presente de las técnicas de la Mecánica Estadística de equilibrio muestra al estudiante cómo, a partir de unos principios muy generales relativos a la naturaleza de los sistemas con un número muy grande de grados de libertad, pueden efectuarse estas conexiones para estudiar sistemas de interés como son los gases, los líquidos y los sólidos. La complejidad de los sistemas estudiados no pasará de los sistemas monoatómicos puros.

Uno de los aspectos más llamativos de la Termodinámica de equilibrio es que describe al sistema por medio de propiedades que son independientes de la posición y del tiempo; es

decir: homogéneas, isotrópicas y estacionarias. Por supuesto, tal descripción se limita a los estados de equilibrio, de tal modo que se limita a al estudio de los cambios que experimentan las magnitudes al pasar de un estado a otro.

Sin embargo, los fenómenos que se observan en la Naturaleza (reacciones químicas, procesos de morfogénesis, etc.) presentan una direccionalidad espontánea bien definida (irreversibilidad) que difícilmente encaja con el concepto de equilibrio; por ello, en tales situaciones el interés se centra en la evolución del sistema, es decir, en el proceso y no en el estado, lo cual implica conocer el valor de las propiedades del sistema en todo instante y en cada punto del espacio; formalmente, lo anterior requiere la consideración de variables de campo, dependientes de la posición y del tiempo.

El estudio de la Termodinámica de procesos irreversibles se lleva a cabo de acuerdo con dos modelos, el primero de ellos la aproximación lineal clásica, basada en la hipótesis de equilibrio local y en las ecuaciones constitutivas lineales y el segundo el modelo de Termodinámica extendida (EIT), basada en la incorporación de los flujos disipativos existentes en el sistema (flujo de calor, transporte de materia, presión viscosa, etc.) como variables independientes y en la existencia de una entropía generalizada función analítica de las variables clásicas (energía interna, volumen y composición) y del conjunto de flujos disipativos.

El hecho de considerar el sistema continuo requiere efectuar un estudio básico de la Mecánica de medios continuos, introduciendo tensores de deformación y considerando diferentes derivadas temporales (euleriana, lagrangiana, convectivas, etc.). Para ello, es necesario disponer de las herramientas matemáticas adecuadas; en el curso se hace especial énfasis en el estudio general de los sistemas de coordenadas curvilíneas (tanto ortogonales, como no ortogonales), teniendo como objetivo fundamental el manejo de operadores diferenciales.

Aunque es cierto que el nivel de profundidad al que se debería llegar en estos temas tendría que ser siempre el máximo posible, no es menos cierto que las limitaciones de tiempo imponen severas restricciones a este deseo. Por consiguiente, en esta Asignatura se darán una serie de ideas fundamentales sobre determinados temas útiles, con una orientación eminentemente conceptual. De este modo las complejidades matemáticas formales (teoremas y demostraciones rigurosas) pueden perfectamente formar parte de una segunda lectura detenida sobre esta materia, no siendo en la mayor parte de los casos objetivos centrales del presente estudio. Esta formación inicial se espera que pueda servir de base para que los estudiantes interesados en proseguir en esta línea puedan acometer estudios más avanzados sobre temas de materia condensada con posterioridad.

No debe el estudiante perder de vista el carácter estadístico de esta disciplina, lo que la dota de una complejidad adicional por tener que hacer referencia obligada a conceptos generales de esta rama de la Matemática. Es muy importante tener en cuenta que esta disciplina es objeto actualmente de investigación activa y que tiene importantes aplicaciones en lo que se denomina materia condensada, tanto para la comprensión de las propiedades (clásicas y cuánticas) de los sistemas macroscópicos, como para las aplicaciones en el diseño de nuevos materiales.

De especial trascendencia para el estudiante de estos temas es la utilización del cálculo con

computador, si bien, por razones obvias de tiempo, en este curso introductorio el nivel de sofisticación no pasará del cálculo manual, con calculadora de escritorio y/o con hoja de cálculo. Esto responde a la experiencia contrastada de que solamente después de saber cómo se resuelve un problema "a mano" es uno capaz de, disponiendo de los conocimientos de programación adecuados (Fortran, C, etc.), abordar el diseño de programas o códigos de cálculo en computador para resolver los cálculos a los que llevan las complicadas cuestiones a las que hay normalmente que hacer frente, y que tomarían un tiempo desorbitado e incluso inalcanzable de ser realizadas manualmente. Todas las cuestiones de cálculo con computador, salvo casos excepcionales, quedan relegadas a las posibles ampliaciones que los estudiantes interesados puedan hacer en el futuro.

REQUISITOS Y/O RECOMENDACIONES PARA CURSAR ESTA ASIGNATURA

Los prerrequisitos para cursar esta asignatura son los de haber cursado las asignaturas de Matemáticas previas existentes en los estudios de Grado, así como las de Termodinámica Clásica y de Química Física. En particular, puede resultar muy provechoso haber cursado previamente la Asignatura de Métodos de Cálculo en Química Teórica, que también forma parte de estos estudios de Postgrado.

NOTA: Dados los plazos de matriculación, para acelerar la toma de contacto estudiante-Equipo Docente y facilitar el envío de información, es muy conveniente que cada estudiante envíe tan pronto como pueda al Equipo Docente una dirección email operativa y alternativa a la de ***@alumno.uned.es.

EQUIPO DOCENTE

Nombre y Apellidos
Correo Electrónico
Teléfono
Facultad
Departamento

LUIS MARIANO SESE SANCHEZ (Coordinador de asignatura)
msese@ccia.uned.es
91398-7387
FACULTAD DE CIENCIAS
CIENCIAS Y TÉCNICAS FÍSICO-QUÍMICAS

HORARIO DE ATENCIÓN AL ESTUDIANTE

Los siguientes horarios de atención se aplican exclusivamente al periodo lectivo.

Horario de Guardia:

Lunes, de 16:00 h a 20:00 h

Luis M Sesé Sánchez (desp. P2.07)

Facultad de Ciencias, UNED, Edificio Las Rozas I, Ctra. de El Escorial M-505, km.5, 28232 Las Rozas, Madrid

Modalidades de Atención:

- Vía curso virtual:

Lunes (10:00 h - 14:00 h; 16:00 h - 20:00 h)

Jueves (10:00 h - 14:00 h; 16:00 h - 20:00 h)

Lo anterior no excluye el resto de los días lectivos de la semana, a discreción del Equipo Docente.

- Correo electrónico: Durante todos los días lectivos de la semana.
- Teléfono: Lunes 16:00 h - 20:00 h
- Correo postal.
- Entrevista personal (a convenir día y hora).

COMPETENCIAS QUE ADQUIERE EL ESTUDIANTE

COMPETENCIAS BÁSICAS

CB6 - Poseer y comprender conocimientos que aporten una base u oportunidad de ser originales en el desarrollo y/o aplicación de ideas, a menudo en un contexto de investigación

CB7 - Que los estudiantes sepan aplicar los conocimientos adquiridos y su capacidad de resolución de problemas en entornos nuevos o poco conocidos dentro de contextos más amplios (o multidisciplinares) relacionados con su área de estudio

CB8 - Que los estudiantes sean capaces de integrar conocimientos y enfrentarse a la complejidad de formular juicios a partir de una información que, siendo incompleta o limitada, incluya reflexiones sobre las responsabilidades sociales y éticas vinculadas a la aplicación de sus conocimientos y juicios

CB9 - Que los estudiantes sepan comunicar sus conclusiones y los conocimientos y razones últimas que las sustentan a públicos especializados y no especializados de un modo claro y sin ambigüedades

CB10 - Que los estudiantes posean las habilidades de aprendizaje que les permitan continuar estudiando de un modo que habrá de ser en gran medida autodirigido o autónomo.

COMPETENCIAS GENERALES

CG02 - Desarrollar capacidad crítica y de evaluación

CG04 - Desarrollar capacidad creativa y de investigación

CG05 - Adquirir capacidad de organización y de decisión

CG06 - Comprender y manejar sistemáticamente los aspectos más importantes relacionados con un determinado campo de la química

CG07 - Dominar las habilidades y métodos de investigación relacionados con el campo de estudio

CG10 - Desarrollar la capacidad para proponer y llevar a cabo experimentos con la metodología adecuada, así como para extraer conclusiones y determinar nuevas líneas de investigación

COMPETENCIAS ESPECÍFICAS

CE01 - Desarrollar la habilidad y destreza necesarias en la experimentación química para aplicar sus conocimientos químicos, teóricos y prácticos en el análisis químico

CE02 - Adquirir la capacidad de la utilización de variables que permiten obtener información químico-analítica.

CE03 - Analizar, interpretar y discutir los resultados obtenidos en la experimentación en el ámbito de la química.

CE04 - Manejar equipos e instrumentos especializados

RESULTADOS DE APRENDIZAJE

Los objetivos generales son los de conocer y poder utilizar determinadas herramientas básicas que son de uso común en el estudio teórico/computacional de sistemas macroscópicos (materia condensada), tanto a un nivel elemental como de investigación. Con más detalle:

En el Tema 1:

Entender y manejar el concepto básico de **colectivo** para sistemas en equilibrio Plantear el caso del colectivo microcanónico (para un sistema aislado) **con el principio de igualdad de probabilidades a priori** entre los estados accesibles. Deducir el colectivo canónico (para un sistema cerrado en contacto con un baño térmico), tomando contacto con la función de partición (caracterización matemática del colectivo). Ampliar el enfoque anterior a otras situaciones de interés, como el colectivo gran canónico o el colectivo isoterma-isobárico. Saber que, aunque cada colectivo está adaptado a una situación específica, todos ellos son equivalentes en el límite termodinámico, lo que se demuestra utilizando la **teoría de fluctuaciones**.

Tomar contacto con las estadísticas clásica (Maxwell-Boltzmann) y las cuánticas para partículas con espín entero (Bose-Einstein) y con espín semi-entero (Fermi-Dirac).

En el Tema 2:

Entender la definición de **equilibrio** desde un puntos de vista microscópico y distinguir las posibles características de simetría en sistemas clásicos.

Comprender el concepto de **espacio fásico** y reducir esta definición al caso del equilibrio obteniendo el espacio **configuracional**.

Analizar las características de la **ecuación de evolución temporal de Liouville**.

Saber definir las funciones de **distribución reducidas** (por grupos de partículas) para construir funciones dinámicas.

Saber deducir la **función de partición configuracional** (colectivo canónico) y entender sus características en casos sencillos.

Saber especializar las funciones reducidas generales al caso del equilibrio y obtener las **funciones de correlación reducidas**.

Comprender y saber utilizar en diversos contextos la función de correlación reducida más importante: **la función de correlación entre pares** de partículas de un fluido monoatómico puro.

Distinguir entre propiedades mecánicas y propiedades no mecánicas (o térmicas) utilizando en su cálculo esta función de correlación de pares.

Conocer técnicas que permiten plantear ecuaciones que pueden conducir a las funciones de correlación de orden superior (**entre tres cuerpos**, en este curso). Tomar contacto con y comprender el **carácter jerárquico** de la Mecánica Estadística.

En el Tema 3:

Conocer la existencia de los **potenciales de interacción** entre las partículas de un sistema, como consecuencia de la naturaleza eléctrica de átomos y moléculas, y visualizarlos como

los causantes de las desviaciones del comportamiento ideal.

Analizar las propiedades de potenciales de interacción sencillos (esferas rígidas y Lennard-Jones) entre una pareja de partículas. Conocer la existencia de esquemas más elaborados para representar estos potenciales. El tema tratará de **sistemas monoatómicos** en los que la mecánica estadística clásica es aplicable.

Estudiar los gases reales desde la perspectiva mecanoestadística. Aprender a utilizar el tratamiento de perturbaciones y deducir con él la ecuación de estado de **van der Waals**. Saber plantear las denominadas integrales de enjambre y comprender su significado físico. Comprender la ecuación de estado del **virial** microscópicamente y dar sentido físico a los coeficientes de este desarrollo. Analizar las propiedades de validez de esta ecuación, visualizando por qué no resulta válida para sistemas muy densos (líquidos, por ejemplo). Distinguir la naturaleza de un líquido como separada de la de los gases densos, reconociendo al mismo tiempo las muchas analogías entre ambos. Comprender el fenómeno de la **dispersión de radiación** por una muestra líquida (o en general de fluido) y su relación con la función de correlación entre pares de partículas a través del denominado **factor de estructura estática**. Observar la medida del orden en una muestra fluida que contienen tanto la función de correlación aludida como (su transformada de Fourier) el factor de estructura. Plantear las ecuaciones de estado para un fluido (líquido o gas) basadas en la función de correlación entre pares: **ecuación de presión** y **ecuación de compresibilidad**. Comparar ambas expresiones y observar analogías y diferencias.

Abordar diferentes métodos teóricos para calcular la función de correlación de pares (método de **Born-Green-Yvon**, y métodos basados en la ecuación de **Orstein-Zernike**, como Percus-Yevick y de la cadena hiper-reticulada). Analizar dentro de este contexto el papel fundamental que juega la denominada **función de correlación directa** y su relación con la formulación (numéricamente muy conveniente) del factor de estructura estático.

Estudiar los tipos básicos de **redes cristalinas** y distinguir el orden (y simetría) existente en un sólido (clásico) de aquél que puede darse en un fluido. Obtener las características fundamentales de las redes **cúbicas** (simple, centrada en caras, y centrada en cuerpo) y de la red **hexagonal** compacta. Plantear la función de partición de un sólido clásico en una forma análoga a la de un fluido. Calcular las propiedades termodinámicas de un sólido utilizando la función de partición. Estudiar el problema de los **calores específicos** de los sólidos cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto e introducir la formulación de la función de partición basada en osciladores armónicos cuánticos acoplados para tratar este problema con las teorías de **Einstein** y de **Debye**. Finalmente introducir el lenguaje basado en los fonones y curvas de dispersión para presentar someramente algunas ideas sobre la dinámica de redes cristalinas.

En el Tema 4:

Presentar los métodos de **simulación con computador** como herramientas decisivas en la comprensión desde un punto de vista microscópico de fluidos y sólidos, tanto en el equilibrio como fuera de él. El tema se centra en el método de **Monte Carlo**.

Utilizando el caso de estudio del **colectivo canónico** discutir la aplicación del método (equilibrio) de Monte Carlo para estudiar una muestra fluida analizando los problemas que se presentan y las soluciones óptimas para tratarlos: condiciones de contorno periódicas,

selección del tamaño de muestra, diferentes tipos de muestreo. Describir en detalle el muestreo de **Metropolis** utilizando una **cadena de Markov** que conduzca al sistema modelo (numérico) a una región **ergódica** que simule el estado de equilibrio del sistema. Distinguir las etapas de la simulación (termalización o equilibración, y muestreo) y conocer como promediar propiedades tanto termodinámicas como estructurales.

En el Tema 5:

Conocer y manejar las herramientas básicas que se precisan para el estudio de la Termodinámica de no equilibrio. Tales herramientas están constituidas fundamentalmente por operaciones diferenciales que afectan a los vectores y, asimismo, se hace uso de entes denominados **tensores**. Los tensores se introducen de forma elemental a partir del **producto diádico** de vectores.

Además de considerar las coordenadas cartesianas, se introducen coordenadas curvilíneas generales a partir de la definición de las bases **covariantes** y **contravariantes**, lo que introduce en el formalismo los coeficientes y tensores métricos de cada una de las bases. Así, una vez expresados los vectores en coordenadas curvilíneas, se consideran las operaciones algebraicas y diferenciales que pueden efectuarse sobre tales vectores. Con respecto a las derivadas de vectores de las respectivas bases, covariante y contravariante, debe hacerse mención a los **símbolos de Christoffel**, que intervienen en las expresiones generales de los gradientes de vectores y de las divergencias -tanto de vectores como de tensores- Finalmente se consideran de forma explícita las bases ortogonales más usuales prestando atención especial a las coordenadas cilíndricas y polares.

En el Tema 6:

Entender la formulación clásica de la Termodinámica de no equilibrio -basada en la **hipótesis de equilibrio local**- y que requiere la consideración previa de las ecuaciones de balance de masa -ecuación de continuidad- momento y energía. Tales ecuaciones de balance pueden formularse en términos de dos tipos de derivadas: local (denominada **derivada euleriana**) , o material (denominada **derivada lagrangiana**).

Recurriendo a la hipótesis de equilibrio local, se determina la tasa de variación de entropía de entropía, que comparada con la expresión general de una ecuación de balance, permite desglosar dicha variación en un término debido a flujo entrópico y otro de producción de entropía asociado a la irreversibilidad; este último término adopta como expresión funcional general la suma de productos de una fuerza por el correspondiente flujo. De lo anterior son casos particulares las ecuaciones de Fourier (transmisión de calor), Fick (difusión), Newton y Stokes (estas dos últimas referidas a la viscosidad de cizalla y a la de volumen).

Acorde con todo lo anterior, es la introducción del concepto de **ecuación constitutiva** (también denominada relación fenomenológica) que expresa cada flujo como función de las todas las fuerzas actuantes en el sistema. Asimismo, la teoría clásica de la Termodinámica de no equilibrio, está asociada con la dependencia lineal entre flujos y fuerzas - de ahí la denominación de teoría lineal- acoplados por coeficientes fenomenológico, que satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager.

En el tema 7:

Superar las limitaciones de la teoría clásica de la Termodinámica de no equilibrio, para lo que se recurre a modelos que permitieran superar las contradicciones de la teoría lineal y

poder efectuar un tratamiento satisfactorio de situaciones alejadas del equilibrio. De entre todos los modelos presentes en la bibliografía, en el tema se va a considerar el modelo de **Termodinámica Extendida** (también conocido por sus siglas en inglés EIT)

El modelo EIT se basa en las hipótesis siguientes: (i) además de la energía interna, volumen, etc., se incorporan como variables independientes los **flujos disipativos** existentes en el sistema -flujo de calor, transporte de materia, presión viscosa, etc.- (ii) la evolución temporal de las variables clásicas viene dada por las ecuaciones de balance de materia, momento y energía interna, (iii) se postula la existencia de una entropía generalizada que es función analítica de las variables clásicas (energía interna, volumen y composición) y del conjunto de flujos disipativos.

La dependencia funcional entre la entropía y las variables que acaben de mencionarse, se denomina **ecuación de Gibbs generalizada** y debe ser aditiva, convexa y garantizar que la producción de entropía sea localmente positiva. Por otra parte, una conclusión importante del hecho de aceptar la existencia de una función entropía fuera del equilibrio, es que deja abierta la posibilidad de definir otras funciones termodinámicas fuera de equilibrio

Asimismo, el flujo de entropía ha de depender de todos los flujos existentes en el sistema y, puesto que dicho flujo es de carácter vectorial, su expresión formal ha de construirse combinando los flujos de distintos órdenes tensoriales de tal modo que el resultado sea un vector. Al expresar de forma conjunta la ecuación de Gibbs generalizada, las ecuaciones de balance y la expresión del flujo de entropía, se concluye que la producción de entropía como suma de productos de flujo por una fuerza asociada.

En el tema 8:

Abordar el estudio de los sistemas continuos, para lo que se comienza por considerar la deformación del sistema introduciendo el concepto de **coordenadas convectivas** y los correspondientes tensores de deformación material y espacial. Un papel central en el estudio del tema es el que corresponde a las derivadas temporales de los vectores de las respectivas bases covariantes y contravariantes necesarias para establecer cómo evolucionan en el tiempo los tensores de deformación material y espacial.

En el formalismo se introducen nuevos tensores de deformación finita y de deformación infinitesimal, así como la **derivada convectiva** - considerando de forma explícita las de: un tensor, el producto de un escalar por un tensor y el producto de dos tensores- y la **derivada corrotacional**.

CONTENIDOS

Tema 1. Colectivos y funciones de partición

En este tema se presentan los conceptos fundamentales de la Termodinámica Estadística del Equilibrio. Se discuten los colectivos usuales, la equivalencia entre ellos vía teoría de fluctuaciones, y se analizan las estadísticas cuánticas Bose-Einstein y Fermi-Dirac.

Tema 2. Equilibrio y funciones de distribución clásicas

En este tema se continúa con la presentación de conceptos limitándolos a la estadística clásica del equilibrio. Se focaliza la atención en sistemas de partículas idénticas sin estructura (asimilables a átomos, o con simetría esférica). Se analizan los conceptos de espacio configuracional y fásico y también las características de simetría en sistemas. Los conceptos operativos básicos se engloban en las funciones de correlación, prestando atención especial por su interés tanto teórico como experimental, en la correlación de pares y sus relaciones con la energía interna, la presión, la estructura medible con difracción de neutrones, etc. También se ilustra el carácter jerárquico de las estructuras analizando el caso de la superposición de Kirkwood para las correlaciones triplete de partículas

Tema 3. Aplicación al estudio de gases, líquidos y sólidos (clásicos)

Este tema se dedica al estudio de los gases, líquidos y sólidos desde la perspectiva de la estadística clásica. Obligado es prestar atención al asunto de los potenciales interatómicos (naturaleza radial), considerándose algunos caso representativos útiles. Utilizando los conceptos de los dos primeros temas, se continúa con el estudio de gases analizando el sentido físico de la ecuación de van der Waals (teoría de perturbaciones termodinámicas) y de la ecuación del virial (desarrollo en serie de potencias de la densidad, o del volumen). Seguidamente se pasa a un estudio somero del estado líquido haciendo énfasis en las propiedades estructurales a nivel de pares (se miden experimentalmente) y a su determinación teórica mediante técnicas especiales. Finalmente, se considera el problema del estado sólido, revisando las estructuras básicas más comunes (redes cristalinas), la función de partición, los calores específicos, y algunas cuestiones simples de la dinámica de redes.

Tema 4. El método de simulación Monte Carlo

Este tema se ocupa de la descripción del método de simulación con computador conocido como Monte Carlo. Es una técnica muy poderosa que suministra las propiedades mecánicas de equilibrio de gases, líquidos y sólidos, sin distinción. Se fundamenta en el uso de números pseudoaleatorios para realizar el muestreo estadístico del espacio configuracional asociado. Se analizan las características elementales en el colectivo canónico y para sistemas atómicos (o asimilables), y se consideran las posibilidades de muestreo, para llegar al muestreo de Metropolis con la construcción de cadenas de Markov estacionarias ergódicas. Finalmente se discute la evaluación numérica de las propiedades mecánicas como la energía, la presión, y la función de correlación de pares.

Tema 5. Herramientas matemáticas

De las dos herramientas matemáticas utilizadas en Termodinámica de no equilibrio: las operaciones entre vectores y tensores (tanto en su aspecto algebraico, como utilizando operadores diferenciales) y las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. este tema sirve como recordatorio de las operaciones vectoriales en coordenadas cartesianas como introducción para acceder a conceptos y herramientas formales, presentes en todos los artículos y monografías relacionados con sistemas continuos, pero no siempre expuestos de forma suficientemente explícita o sistemática.

Tema 6. Formulación clásica de la Termodinámica de no equilibrio

En este tema se presenta la Termodinámica clásica de no equilibrio –basada en la hipótesis de equilibrio local– que, a diferencia de la de equilibrio, tiene por objeto el estudio de la evolución del sistema, centrando su interés en el proceso y no en el estado. En el estudio de los procesos irreversibles se considera el sistema con un continuo, en el cual las ecuaciones de balance dan razón de cómo varía el valor de una propiedad en un elemento de volumen en el transcurso del tiempo.

Tema 7. El modelo de Termodinámica Extendida

En este tema se introduce el modelo de Termodinámica Extendida (EIT) que permite corregir limitaciones del modelo clásico, mediante la introducción de los flujos como variables termodinámicas. Asimismo, se introduce como otra hipótesis básica la existencia de una entropía, función analítica de las variables clásicas y del conjunto de flujos disipativos.

Tema 8. Mecánica de medios continuos

Se ofrece un tratamiento básico de la mecánica de medios continuos, para lo que se considera la deformación del sistema introduciendo entes matemáticos como las coordenadas convectivas, los tensores de deformación material y espacial, los tensores de deformación finita e infinitesimal, las derivadas convectivas y las derivadas corrotacionales.

METODOLOGÍA

Actividades:

Al tratarse de una materia eminentemente conceptual el aprendizaje estará fundamentalmente basado en la realización de dos Trabajos de Curso Obligatorios (no presenciales), cada uno correspondiente a una parte de la asignatura (Equilibrio, y No Equilibrio) más la realización de una Prueba-Examen Obligatoria (no presencial).

Trabajos Obligatorios, que el/la estudiante puede realizar en el propio domicilio, y pueden

versar sobre:

A) Actividades prácticas de tipo ensayo escrito sobre los contenidos de la asignatura. Pueden involucrar la realización de cálculos concretos

B) Comentario de artículos de investigación. Puede involucrar la realización de cálculos concretos.

Estos trabajos estarán sujetos a un proceso de revisión para garantizar una comprensión mínima de la materia.

En casos especiales, el estudiante que posea conocimientos de programación de computadores y acceso a razonables medios de cálculo (PC con compilador para cálculo numérico), también podría desarrollar aplicaciones de simulación con computador para resolver problemas numéricos relacionados con la asignatura como Trabajo(s) de Curso. Esta actividad sería a convenir con el Equipo Docente.

Prueba-Examen, que el/la estudiante puede realizar en el propio domicilio sin necesidad de desplazarse a ningún centro asociado, y que estará destinada a medir la comprensión global alcanzada. Consistirá en una prueba escrita sobre los contenidos de la asignatura y normalmente llevará aparejada la realización de algún cálculo.

Reparto temporal global

Tiempo de estudio de cada Tema = 12,5 horas

Total tiempo de estudio de 8 Temas = 100 horas

Tiempo empleado en cada Trabajo Obligatorio = 23 horas

Total tiempo empleado en 2 Trabajos Obligatorios= 46 horas

Tiempo empleado en la Prueba-Examen = 4 horas

Tiempo total = 150 horas

SISTEMA DE EVALUACIÓN

TIPO DE PRUEBA PRESENCIAL

Tipo de examen No hay prueba presencial

CARACTERÍSTICAS DE LA PRUEBA PRESENCIAL Y/O LOS TRABAJOS

Requiere Presencialidad No

Descripción

TEyNE/1: Trabajo Obligatorio 1 (supervisado por Luis M Sesé Sánchez)

El / la estudiante podrá optar por la realización, en su domicilio, de:

A) Actividades prácticas de tipo ensayo escrito sobre los contenidos de la asignatura. Pueden involucrar la realización de cálculos concretos

B) Comentario de artículos de investigación. Puede involucrar la realización de cálculos concretos.

En casos especiales, el estudiante que posea conocimientos de programación de computadores y acceso a razonables medios de cálculo (PC con compilador para cálculo numérico), también podría desarrollar aplicaciones de simulación con computador para resolver problemas numéricos relacionados con la asignatura como Trabajo(s) de Curso. Esta actividad sería a convenir con el Equipo Docente. Este trabajo se envía a cada estudiante al principio del periodo lectivo de la asignatura.

TEyNE/2: Trabajo Obligatorio 2 (supervisado por Manuel Criado Sancho)

Este trabajo de curso consiste en el comentario acerca de un artículo de una revista científica (que será facilitado por el Equipo Docente), redactando la pertinente memoria, y cumplimentando el cuestionario de evaluación. El método de trabajo implica las etapas siguientes:

Realizar un estudio general del artículo, que permita su comprensión global.

Contextualizar el artículo en el marco de las referencias citadas.

Cumplimentar la propuesta de evaluación que corresponda.

Se propondrá hacia mitad del periodo lectivo de la asignatura y el /la estudiante podrá realizarlo en su domicilio a su conveniencia.

Para la convocatoria de Septiembre se darán las instrucciones oportunas durante la segunda mitad del mes de Junio.

Criterios de evaluación

Estos trabajos serán de naturaleza individual, ya que no se contempla la realización de trabajos en equipo. Estarán sujetos a un proceso de revisión (una **única** revisión) que es una medida de la evaluación continua impuesta por el EEES (espacio europeo de educación superior).

Una vez concluido cada uno de ellos deberá remitirse para su revisión al correspondiente miembro del Equipo Docente siguiendo las instrucciones y dentro de los plazos que se indicarán en su momento. El Equipo Docente lo devolverá corregido al estudiante, para que en su caso, efectúe las correcciones pertinentes. Estos trabajos formarán parte de la calificación final, contribuyendo cada uno con un 40% a dicha nota.

Se valorará la redacción, la capacidad crítica, y la originalidad, así como la precisión en los cálculos, en su caso. (Ver comentarios y observaciones).

Ponderación de la prueba presencial y/o los trabajos en la nota final

La ponderación de los trabajos en total será del 80% en la calificación final. Cada trabajo contribuirá con un 40%.

Fecha aproximada de entrega

20/05/2022

Comentarios y observaciones

1) Como los trabajos estarán sujetos a un proceso de revisión en el que el estudiante podrá enmendar errores, éstos serán tenidos en cuenta a la hora de emitir la calificación final. Lo mismo podrá aplicarse a aquellas consultas prolijas sobre la realización de problemas concretos de dicho trabajo que el estudiante pudiera realizar al Equipo Docente.

(*) NO se admitirán trabajos enviados fuera de plazo.

2) Tanto para los trabajos como para la Prueba-Examen, la transcripción literal de contenidos en prosa tomados de fuentes bibliográficas (libros, textos, etc.) o de fuentes incluidas en la red (páginas web de universidades, wikipedia, etc.) puede ocasionar la pérdida de validez de la actividad presentada por falta de originalidad.

2a) Hay que citar siempre la fuente utilizada, en su caso, y tratar de “reformular” o reexpresar lo tomado de ella con las propias palabras y redacción del/de la autor/a del trabajo. En otro caso, las transcripciones literales deberán siempre entrecomillarse citando además la procedencia.

2b) Un trabajo o prueba-examen que sea detectado como conteniendo un porcentaje total entrecomillado superior al 30% de la extensión final (en líneas) de la actividad será calificado como nulo. Un trabajo o prueba-examen que sea detectado como conteniendo un porcentaje total de material ajeno, reproducido literalmente y sin citar, superior al 5% de la extensión final será calificado como nulo.

2c) En los dos últimos supuestos que contemplan un trabajo nulo, incluso podría incurrirse en una falta de probidad por parte de el/la estudiante derivada de un comportamiento ético inadecuado

3) Quedan excluidos del apartado 2) contenidos tales como las definiciones de conceptos y fórmulas matemáticas.

PRUEBAS DE EVALUACIÓN CONTINUA (PEC)

¿Hay PEC?

No

Descripción

Criterios de evaluación

Ponderación de la PEC en la nota final

Fecha aproximada de entrega

Comentarios y observaciones

OTRAS ACTIVIDADES EVALUABLES

¿Hay otra/s actividad/es evaluable/s?

Si,no presencial

Descripción

Prueba-Examen (PE) a realizar por cada estudiante, en su domicilio, en el plazo de una semana y que se indicará oportunamente hacia finales de Mayo. Consistirá en:

- Elaboración de una prueba de ensayo (mecanografiada a doble espacio y de extensión a fijar en su momento dependiendo de las características de la prueba) sobre los contenidos y métodos de la asignatura. Puede incluir cálculos/cuestiones/problemas concretos.

Los cálculos, en su caso, podrán realizarse con calculadora científica (programable o no) o también con hoja de cálculo.

Para la convocatoria de Septiembre se darán las instrucciones oportunas durante la segunda mitad del mes de Junio.

Criterios de evaluación

Se valorará la capacidad de síntesis y conexión entre los diferentes temas del programa.

Ponderación en la nota final

Esta actividad está ponderada con un 20% en la calificación final.

Fecha aproximada de entrega

10/06/2022

Comentarios y observaciones

Aplicables las mismas observaciones generales que en los trabajos de curso obligatorios.

¿CÓMO SE OBTIENE LA NOTA FINAL?

TEyNE/1 = trabajo obligatorio 1 = máximo de 10 puntos

TEyNE/2 = trabajo obligatorio 2 = máximo de 10 puntos

PE = Prueba-Examen obligatoria= máximo de 10 puntos

Calificación final = $0,4 \times \text{TEyNE/1} + 0,4 \times \text{TEyNE/2} + 0,2 \times \text{PE}$

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

ISBN(13):9788436225778

Título:TERMODINÁMICA QUÍMICA MOLECULAR (1ª)

Autor/es:Sesé Sánchez, Luis M. ; Criado Sancho, Manuel ;

Editorial:U.N.E.D.

ISBN(13):9788436258738

Título:HERRAMIENTAS Y MODELOS DE LA TERMODINÁMICA DE SISTEMAS CONTINUOS

Autor/es:Manuel Criado-Sancho ;

Editorial:U N E D

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

ISBN(13):9788478290680

Título:TERMODINÁMICA QUÍMICA Y DE LOS PROCESOS IRREVERSIBLES (2ª)

Autor/es:Casas Vázquez, José ; Criado Sancho, Manuel ;

Editorial:PEARSON

ISBN(13):9789048130740

Título:EXTENDED IRREVERSIBLE THERMODYNAMICS (4ª, 2010)

Autor/es:D. Jou, J. Casas-Vázquez Y G. Lebon, ;

Editorial:Springer

Como textos de ampliación para la Termodinámica Estadística se recomiendan:

R. Balescu, Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics, John Wiley & Sons, Nueva York, 1975

D. A. McQuarrie, Statistical Mechanics, Harper & Row, Nueva York, 1976

RECURSOS DE APOYO Y WEBGRAFÍA

A través de la plataforma virtual Alf se suministrará todo el material didáctico elaborado específicamente para el máster: documentación teórica y práctica, lecturas, artículos, enlaces a páginas Web.

Con relación al punto anterior hay que notar que en el curso virtual se pone a disposición del alumnado del desarrollo completo de los ocho temas del programa de la asignatura. Este material ha sido elaborado por el Equipo Docente y es autosuficiente para los objetivos del curso.

La plataforma de e-learning Alf proporcionará el adecuado interfaz de interacción entre el alumno y sus profesores. Alf es una plataforma de e-learning y colaboración que permite impartir y recibir formación, gestionar y compartir documentos, y crear y participar en comunidades temáticas.

Como elemento de interés está la consulta que puede realizarse desde cuenta autorizada de la universidad a las revistas científicas de la especialidad:

Journal of Chemical Physics

Physical Review B, E

Estas consultas pueden resultar suficientemente ilustrativas para hacerse una idea de la importancia de los temas tratados en la asignatura. (Basta con introducir en el "browser" del explorador el título de la revista para tener acceso a la publicación correspondiente).

IGUALDAD DE GÉNERO

En coherencia con el valor asumido de la igualdad de género, todas las denominaciones que en esta Guía hacen referencia a órganos de gobierno unipersonales, de representación, o miembros de la comunidad universitaria y se efectúan en género masculino, cuando no se hayan sustituido por términos genéricos, se entenderán hechas indistintamente en género femenino o masculino, según el sexo del titular que los desempeñe.