

# **1. Principi zero i temperatura**

## **1. Introducció i definicions**

- **Sistema termodinàmic:** Part del món a ser estudiada.
- **Unicomponents:** formats per un sol component.
- **Pluricomponents:** formats per diversos components.
- **Ambient:** Tot el que pot afectar al sistema però no hi pertany.
- **Univers:** el sistema i l'ambient.
  
- **Paret:** Separació entre el sistema i l'ambient. Té una dimensió menys.
- **Tipus:**
  - ♦ **Permeable/impermeable:** permet o no el pas de matèria (pot ser semipermeable).
  - ♦ **Flexible/rígida:** permet o no aplicar forces (macroscòpiques) externes.
  - ♦ **Diatermana/adiabàtica:** Permet o no el contacte tèrmic (pas de calor).
- **Sistema totalment aïllat:** la paret es impermeable, rígida i adiabàtica.
  
- **Variable termodinàmica:** quantitat macroscòpica mesurable.
  - ♦ **Globals:** caracteritza tot el sistema (volum, massa, calor, etc.)
  - ♦ **Locals:** pren un valor a cada punt del sistema (camps elèctric o gravitatori, densitat, etc.)
    - **Densitats:** variables locals que, integrades, donen una variable global (densitats de massa, de càrrega, etc.)
  
- **Manipulació de sistemes termodinàmics:**
  - **Alterar propietats d'una paret.**
  - **Partició** del sistema amb una paret
  - **Unir sistemes:** posar en contacte
    - ♦ **Contacte tèrmic:** unir amb una paret diatermana.
    - ♦ **Contacte mecànic:** unir amb una paret flexible.
    - ♦ **Contacte químic:** unir amb una paret permeable.
  
- **Estat:** especificació del valor de totes les variables del sistema en un moment específic.
  - ♦  $\Omega^S$ : conjunt de tots els estats possibles
  - ♦ **Estat homogeni:** les variables locals prenen valor igual a tots els punts.
  - ♦ **Estat estacionari:** les variables es mantenen constants al llarg del temps.
    - $\Omega^S_{\text{est}}$ : conjunt de tots els estats estacionaris possibles. És subconjunt de  $\Omega^S$ .
  - ♦ **Estat d'equilibri termodinàmic:** estat estacionari que no pateix modificació en ser dividit per cap tipus de paret. No apareix cap tipus de flux macroscòpic.
  - ♦  $\Omega^S_{\text{eq}}$ : conjunt d'estats d'equilibri termodinàmic. És subconjunt de  $\Omega^S_{\text{est}}$  i de  $\Omega^S$ .
  - ♦ **Requereix:**
    - Equilibri tèrmic
    - Equilibri mecànic
    - Equilibri químic

- **Variables/funcions d'estat:** variable termodinàmica mesurada en un estat d'equilibri.
- **Graus de llibertat (N):** número de variables d'estat que cal fixar per descriure l'estat d'equilibri.
- **Sistemes simples:**
  - ♦  $N = 2$ , si estan tancats
  - ♦  $N = 3$ , si estan oberts
  - ♦ **Per sistemes unicomponents:**  $N = 2 + n_w - n_c = 2 + \text{forces} - \text{lligams}$
- **Processos termodinàmics:** comencen i acaben a l'equilibri termodinàmic.
- **Processos reversibles/quasiestàtics:** processos on tots els estats intermedis són d'equilibri

## 2. Principi zero

- **Tipus d'equilibri** entre dos sistemes/estats
  - ♦ **Tèrmic:** l'estat no canvia en unir-los usant una paret diatèrmana (contacte tèrmic)
  - ♦ **Mecànic:** l'estat no canvia en unir-los usant una paret flexible (contacte mecànic)
  - ♦ **Químic:** l'estat no canvien en unir-los usant una paret permeable (contacte químic)
- **Enunciat del principi zero:** *Siguin tres sistemes A, B i C en equilibri termodinàmic. Si A està en equilibri tèrmic amb B i C ho està amb B, llavors A i C estan en equilibri tèrmic.*
  - ♦ Sempre podem trobar funcions temperatura empírica que prendran valor igual per als sistemes en equilibri tèrmic.
  - ♦ 
$$\left\{ \begin{array}{l} F_{AC}(\vec{X}^A, \vec{X}^C) = 0 \longrightarrow \text{funció d'equilibri} \\ \Rightarrow f_A(\vec{X}^A) = f_C(\vec{X}^C) \longrightarrow \text{temperatura empírica} \end{array} \right.$$

## 3. Escales de temperatura

- **Termòmetre:** aparell que numera les isoterms.
  - ♦ **Punts fixos de temperatura:** sempre es presenten a la mateixa temperatura (perden un grau de llibertat en la coexistència de fases)
  - ♦ **PEN:** punt d'ebullició normal a 1 atm.
  - ♦ **PFN:** punt de fusió normal a 1 atm.
  - ♦ **PG:** punt de gel normal, amb contacte amb l'atmosfera, a 1 atm.
  - ♦ **Punts triples:** coexistència de tres fases.
- **Escala centígrada:**
  - ♦ **Punt de gel de l'aigua:**  $0^\circ\text{C}$
  - ♦ **PEN de l'aigua:**  $100^\circ\text{C}$
  - ♦ **Reste de temperatures:** interpolar una recta de la resposta de la variable termomètrica en funció de la temperatura.
- **Escala dels gasos ideals:**
  - ♦ **Pressió del punt triple ( $P_3$ ):** mesura de la pressió d'un volum fix de gas en el punt triple de l'aigua.

- ♦ **Pressió a la temperatura T:** mesurar la pressió que presenta el mateix volum de gas quan està en equilibri tèrmic amb el sistema del que volem mesurar la temperatura
- ♦  $T = 273,16^\circ \text{K} \cdot \frac{P}{P_3}$
- ♦ **Disminuir la quantitat de gas:** per fer tendir  $P_3$  a zero, eliminant la dependència del gas utilitzat (gas aproximadament ideal si està molt diluït)
- ♦ **Escala universal dels gasos ideals:**  $T = \lim_{P_3 \rightarrow 0} 273,16^\circ \text{K} \cdot \frac{P}{P_3}$
- **Escala Celsius:** correcció de l'escala centígrada (inicialment  $P_{PE}/P_3$  era mal mesurat)
  - ♦ PG de l'aigua  $\rightarrow 0^\circ \text{C}, 273.15^\circ \text{K}$
  - ♦ PEN de l'aigua  $\rightarrow 99.975^\circ \text{C}, 373.125^\circ \text{K}$
- **Tipus de termòmetres:**
  - ♦ **Entre  $13.81^\circ \text{K} - 903.98^\circ \text{K}$ :** resistència de platí.
  - ♦ **Entre  $903.98^\circ \text{K} - 1\,337.58^\circ \text{K}$ :** termoparell (flux d'electrons entre dos metalls)
  - ♦ **Menys de  $13.81^\circ \text{K}$  o més de  $1\,337.58^\circ \text{K}$ :** mètodes indirectes o visuals.

#### 4. Equacions d'estat

- **Equacions d'estat:** relació entre les variables termodinàmiques a l'equilibri termodinàmic.
  - ♦  $T = f(x_1, x_2, \dots)$
  - ♦ **Si  $N = 2$ :**  $T = f(y, X)$
  - ♦ **T:** temperatura.
  - ♦ **y:** força externa.
  - ♦ **X:** resposta.
  - ♦  **$y = Y(T, x)$ :** superfície d'estat.
- **Diagrames**
  - ♦ **P – V:** corbes de T constant (isotermes)
  - ♦ **P – T:** corbes de V constant (isocores)
  - ♦ **V – T:** corbes de P constant (isòbares)
- **Desenvolupament del virial:**  $p \cdot v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \longrightarrow A, B, C \dots = f(T)$
- **Equació d'estat del gas ideal**
  - ♦  $p v = R T \longrightarrow R = 8.3143 \text{ J/mol K}$
  - ♦ Vàlida per  $p \cdot v$  prou petit.
- **Barreja de gasos ideals**
  - ♦  $p \cdot V = \left( \sum n_k \right) R T$
  - ♦  $p \cdot v = \underbrace{\left( \sum x_k \right)}_1 R T \longrightarrow x_k = \frac{n_k}{n}$

- **Equació d'estat del gas de Van der Waals**

- ♦  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = R T$

- ♦ **a:** pressió menor a la esperada (atracció molecular)

- ♦ **b:** volum molar exclòs (volum de les molècules)

- ♦ **Transició vapor-líquid.**

- **Equacions d'estat de Beattie-Bridgman:**

- ♦ 
$$p = \frac{R T (1 - \varepsilon)}{v^2} (v + B) - \frac{A}{v^2} \quad \begin{cases} A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v}\right) \\ B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v}\right) \\ \varepsilon = \frac{c}{v} \end{cases}$$

- **Equacions d'estat per sòlids i líquids:**

- ♦ **Coefficient de dilatació cúbica:**  $\beta = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Bigg|_p$

- ♦ **Compressivitat tèrmica:**  $\kappa = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Bigg|_T$

- **Equacions d'estat per altres sistemes**

- ♦ **Fil estirat:** descrit per  $\tau$ ,  $L$  i  $T$ .

- $\tau = k(T) \cdot [L - L_0(T)]$

- **Coefficient de dilatació lineal:**  $\alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \Bigg|_\tau$

- **Mòdul de Young:**  $Y = \frac{L}{A} \frac{\partial \tau}{\partial L} \Bigg|_T$

- ♦ **Làmina superficial:** descrit per  $\sigma$  (tensió superficial),  $A$  (àrea) i  $T$ .

- **Per sabó:**  $\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^n$

- **Per oli:**  $(\sigma - \sigma_0)A = k T$

- ♦ **Sistema paramagnètic:**  $M/m$  (imantació, moment dipolar magnètic),  $B$  (camp magnètic) o  $H$  ( $H = n \cdot I$ ) i  $T$  (temperatura).

- **Llei de Curie:**  $m = C_c \frac{H}{T}$

- **Saturació d'imantació:**  $m = \frac{M}{V} = \frac{M_0}{V} \tanh \left( V \frac{H C_c}{T M_0} \right)$

- **Coefficients diferencials:** susceptibilitat isoterma  $\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T$
- ♦ **Ferromagnetics:** tenen imantació original
  - $H = a(T - T_c)m + b m^3$
- ♦ **Polarització de dièlectrics:**  $p = \left( a + \frac{b}{T} \right) \cdot E$
- ♦ **Pila reversible:**  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha(T - T_0)$