



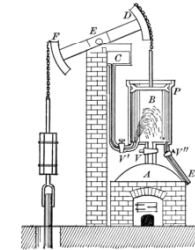
Termodinàmica Fonamental

Luis Carlos Pardo

1650: Otto von Guericke: hemisferis de Magdeburg



1697: Thomas Savery - Thomas Newcomen màquina de vapor



1783: Lavoisier: calòric



1798: Benjamin Thompson, conde de Rumford, treball= calor.



1842: Sadi Carnot segona Llei



1850: Rudolf Clausius, James Prescott Joule y William Thomson: Primera Llei



1906-1912 Walther Nernst: Tercera Llei



1944: Ralph H. Fowler: Principi zero



Albert Einstein (14 de marzo de 1879 – 18 de abril de 1955), físico nacido en Alemania.

«La termodinámica es un asunto cómico. La primera vez que la estudias, no la entiendes de ninguna manera. La segunda vez que la estudias, piensas que la entiendes, menos uno o dos pequeños puntos. La tercera vez que la estudias, sabes que no la entiendes, pero para entonces ya estás tan acostumbrado que no te molesta más».

“A law is more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended its range of applicability. (..) It is the only physical theory of universal content, which I am convinced, that within the framework of applicability of its basic concepts will never be overthrown.”

Definim condicions d'equilibri en funció de variables P, V i T

Definim energia en funció de variables P, V i T

Alguna cosa es perd en bescanviar energia – 2a llei

Relacionem formes diferents de bescanviar energia – 1a llei

MESUREM relacions entre variables – Equacions d'estat

Definim Temperatura – Llei zero

- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

- 1.- **Descripció macroscòpica i microscòpica**
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

Sistema : porció de l'espai o matèria separat per una superfície tancada (real o imaginària)

Entorn: part de l'univers exterior al sistema i que interacciona amb ell

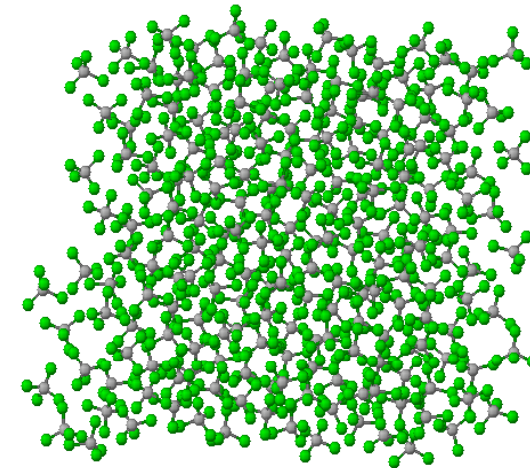
Estat: formes de presentar-se el sistema

Criteri macroscòpic



Física estadística
Teoria cinètica

Criteri microscòpic



- No hipòtesi sobre la matèria
- Poques variables
- Suggerides per la intuïció
- Es poden mesurar directament

- Hipòtesi sobre la matèria
- Moltes variables (r i v)
- No suggerides per la intuïció
- No es poden mesurar directament

La termodinàmica es una teoria fenomenològica

- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics**
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

Sistema termodinàmic: porció de l'espai separada de l'exterior per parets reals o imaginàries objecte d'estudi de la termodinàmica

Parets	SI	NO
Canvi de volum (eq. mecànic)	mòvil (treball)	Rigid (no treball)
Calor (eq. tèrmic)	Diatèrmanes	Adiabàtiques
Matèria (eq. composició)	Permeable	Impermeable

Sistemes	Parets	Matèria	Energia
Aïllats	Aïllants	NO	NO (incloent radiació)
Tancats	Impermeables	NO	SI
Oberts	Imaginàries	SI	SI

Segons la composició: monocomponents / multicomponents

Segons la constitució: homogenis / heterogenis (ex. aigua+vapor)

- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques**
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

Variables o coordenades termodinàmiques: valors de determinades propietats macroscòpiques

Variables o coordenades d'estat: variables independents per descriure l'estat termodinàmic

Graus de llibertat: número de variables independents per descriure l'estat termodinàmic

Sistema simple: sistemes amb dos graus de llibertat

Variables extensives

Depenen del tamany del sistema

Volum, Massa, Entalpia, Entropia

Variables intensives

No depenen del tamany del sistema

Pressió, Temperatura, Densitat

Podem "convertir" les variables extensives en intensives

Volum, V

Dividint per la massa: específiques

Volum específic, $V/M=v$

Dividint per num. de mols: molars

Volum molar, $V/N=v$

- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri**
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

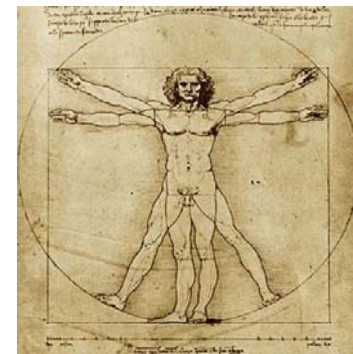
Equilibri termodinàmic (sistema homogeni):
quan les coordenades termodinàmiques no varien amb el temps

Equilibri termodinàmic (sistema heterogeni):
quan les coordenades termodinàmiques no varien amb el temps,
en cada fase o part del sistema

Sistemes fora d'equilibri



vidres



Essers vius

Equilibri termodinàmic

Equació d'estat $f(P,V,T)=0$
relació matemàtica entre variables termodinàmiques

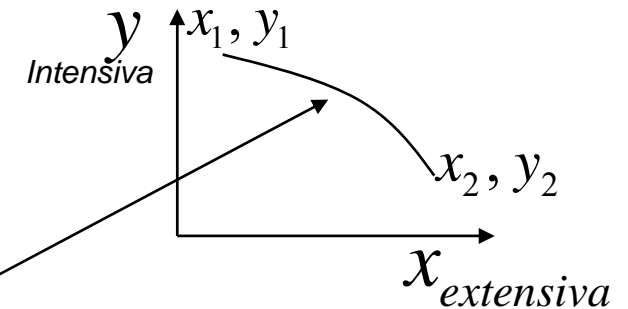
- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics**
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

Procés termodinàmic:

Mecanisme mitjançant el qual un sistema canvia d'estat termodinàmic

Espai termodinàmic:

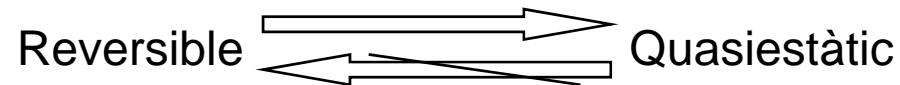
Representació a l'espai dels estats termodinàmics



Procés quasiestàtic:

L'equació d'estat es vàlida en TOT el camí!!!

Procés irreversible: quan els estats intermitjos NO son d'equilibri



Procés reversible, característiques:

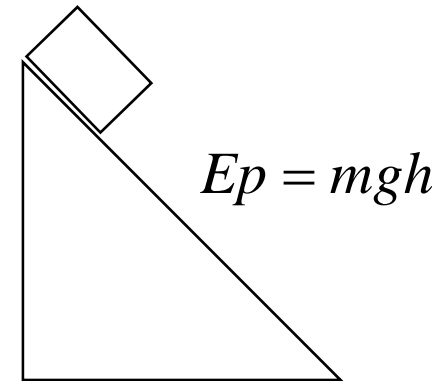
- Cal canviar poc les condicions
- Es infinitament lent
- El seu rendiment és màxim...
- Pero es irrealitzable

Processos reversibles

$P=cte$	Isòbar
$V=cte$	Isòcor
$T=cte$	Isoterm
$Q=0$	Adiabàtic

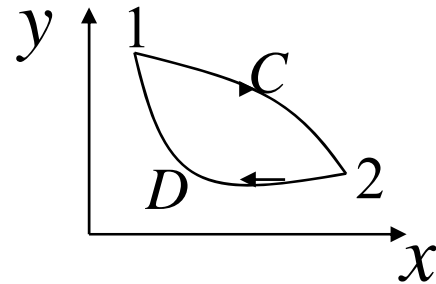
Exemple: Energia Potencial

Funció d'estat: Només depen de les variables d'estat



Matemàticament:

$$\int_1^2 dy = y_2 - y_1$$



$$\oint dy = 0$$

$$\oint dy = \int_{1:C}^2 dy + \int_{2:D}^1 dy = 0 \Rightarrow \int_{1:C}^2 dy = \int_{1:D}^2 dy$$

- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura**
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

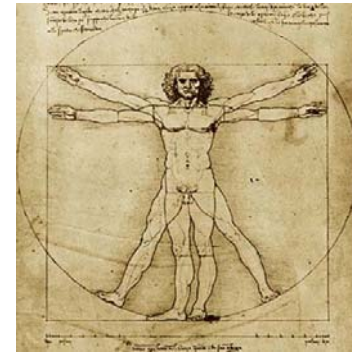
Postulat de l'existència del equilibri termodinàmic:

Un sistema no equilibrat sotmés a condicions exteriors constants arriba a un equilibri...

Però no sabem quan!!!

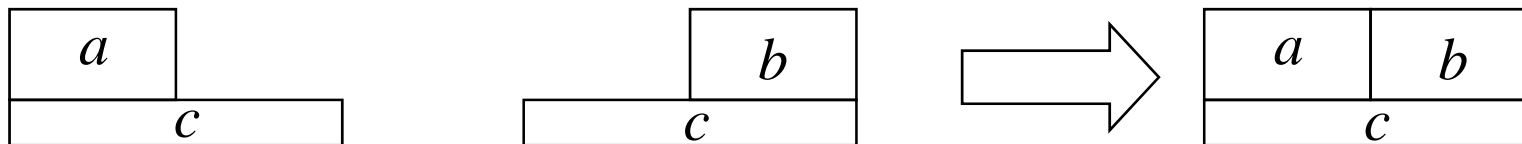


vidres



Essers vius

Principi zero de la termodinàmica



Si dos sistemes A i B estan en equilibri amb un tercer C, estan en equilibri entre si.
(Al tercer se l'acostuma a anomenar termòmetre)

Fixem-nos que la temperatura no s'ha definiti propiament

Propietat termomètrica: canvia amb la temperatura

Condicions:

- Dependència de la propietat únicament de la temperatura.
- Relació biunívoca entre la propietat i la temperatura.
- El sistema termomètric ha de pertorbar mínimament la mesura.
- Poca inèrcia tèrmica del sistema de mesura.
- Interval de mesura de temperatura el més ampli possible.



Dilatació
Termòmetre mercuri



Resistència
Pt100



“Color” de la radiació
Piròmetre

Temperatura empírica (t): relació entre la propietat termomètrica(x) i la temperatura

Escala termomètrica = punts de calibració + propietat termomètrica (x)

Escala lineal amb dos punts de calibració: $t = ax + b$

- si agafem 2 punts fixes, fusió (t_f) i ebullició de l'aigua (t_v) a 1 atm
- i decidim que $t_v - t_f = 100$ (escala centígrada)

$$t = 100 \frac{x - x_h}{x_v - x_h}$$

Escala lineal amb un punt de calibració (punt triple de l'aigua t_3) $t = ax$

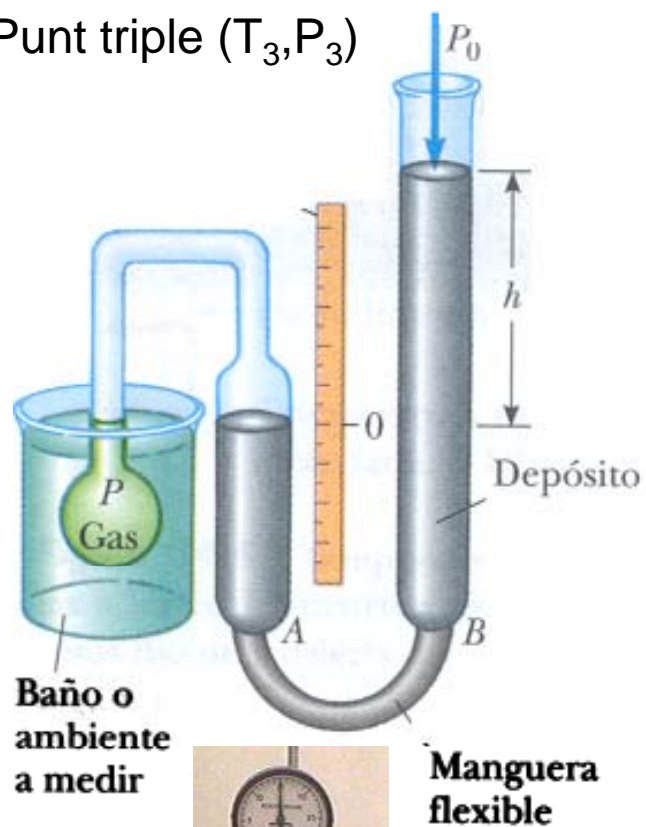
$$t = t_3 \frac{x}{x_3} = 273.16 \frac{x}{x_3} \quad \text{Escala Kelvin}$$

Nota: El punt triple de l'aigua té una temperatura de 0.01°C , per tant:

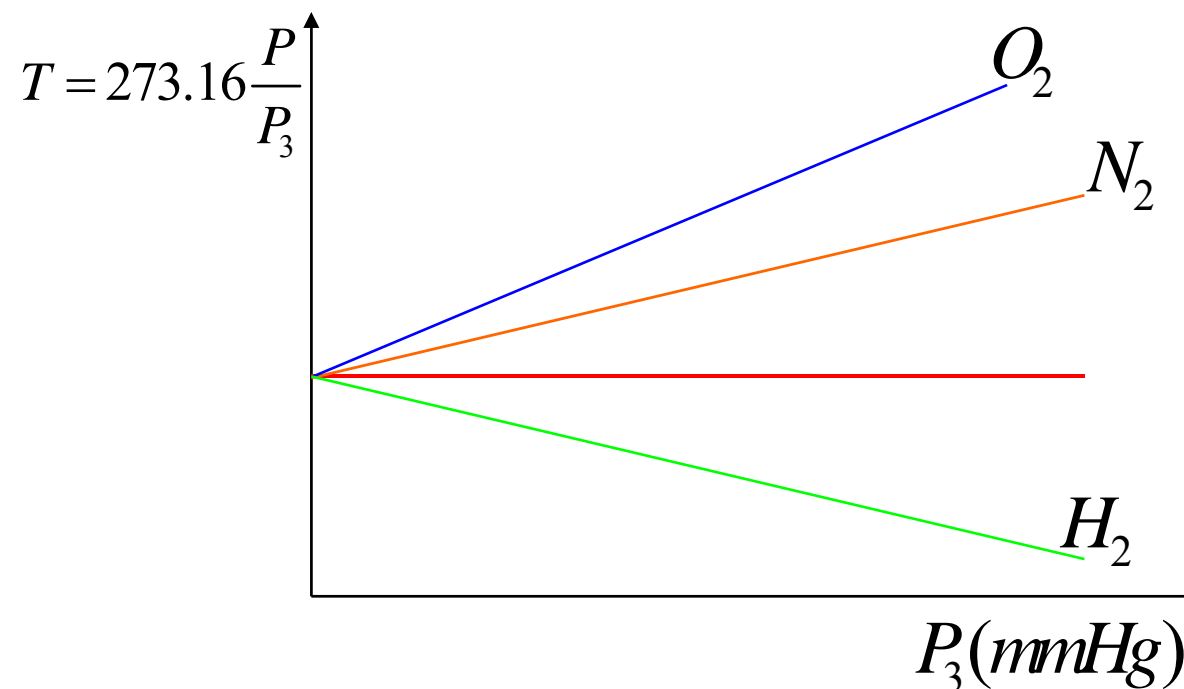
$$t(\text{Celsius}) = T(\text{Kelvin}) - 273.15$$

- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant**
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics

Punt triple (T_3, P_3)



Definirem l'escala dels gasos perfectes que coincideix amb l'escala absoluta (2lleí)



$$T = 273.16 \lim_{P_3 \rightarrow 0} \frac{P}{P_3}$$

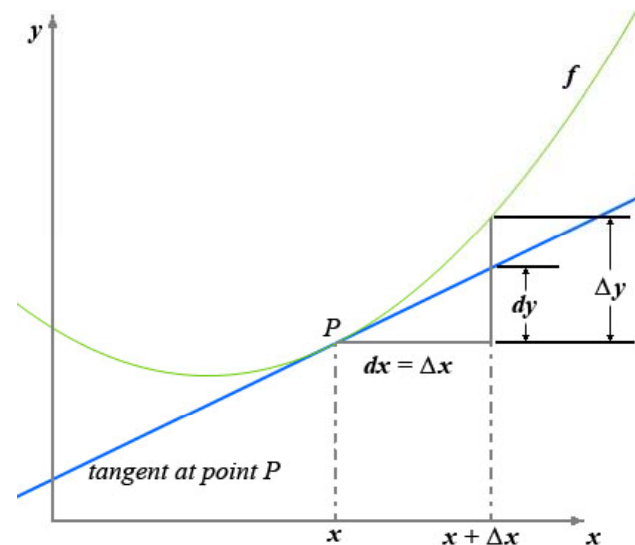
$T=0K$ queda sense definir!

6,7 (17,t288)

- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)**
- 9.- Coeficients tèrmics

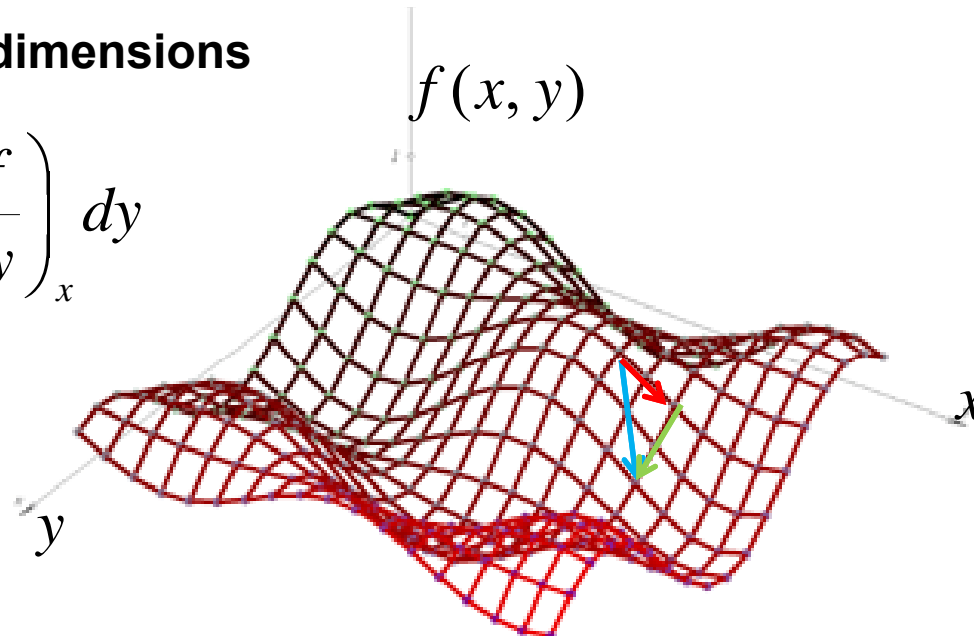
Diferencial (infinitesimal) en una dimensió

$$df = \frac{df}{dx} dx = f' dx$$



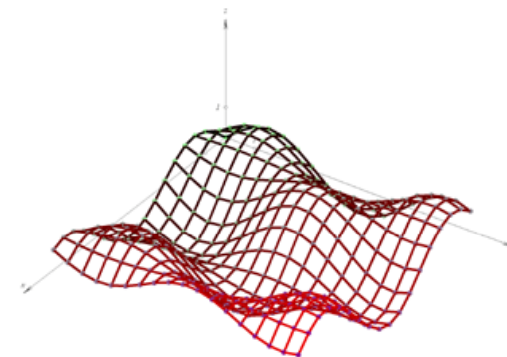
Diferencial (infinitesimal) en dues dimensions

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$



Diferencial (infinitessim) en dues dimensions

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

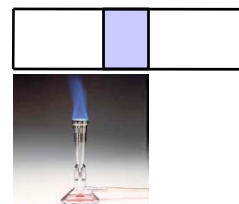
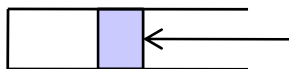


Si coneixem les derivades parcials podem reconstruir la funció $f(x, y)$ integrant!

$$\int df(x, y) = f(x, y) + K = \int \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \int \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

I per qué coneixem només les derivades parcials? Experiments!

$$dV(P, T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$



Altres dues relacions que poden ser útils...

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

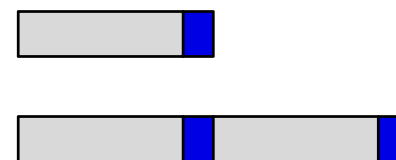
- 1.- Descripció macroscòpica i microscòpica
- 2.- Sistemes termodinàmics
- 3.- Variables termodinàmiques
- 4.- Estats d'equilibri
- 5.- Processos termodinàmics
- 6.- Equilibri tèrmic, principi zero i temperatura
 - 6.1.-Escala de temperatura
- 7.- Termòmetre de gas a volum constant
- 8.- Interludi matemàtic (derivades parcials)
- 9.- Coeficients tèrmics**

Definim els següents coeficients tèrmics

Coeficient de dilatació tèrmic

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Per que cal dividir per V?



Si es el doble de gran
es dilata el doble

Coeficient de compressibilitat isoterm

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Coeficient Piezotèrmic

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Aprofitant les relations que hem vist...

$$dV(P,T) = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

$$dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dP = p \beta dT - \frac{1}{\chi_T V} dV$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1$$

$$\beta P \chi_T = \alpha$$

Canvis de volum en sòlids i líquids

$$dV = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

$$\frac{dV}{V} = d \ln V = \alpha dT - \chi_T dP$$

$$\int_{V_0}^V d \ln V = \int_{T_0}^T \alpha dT - \int_{P_0}^P \chi_T dP$$

$$V = V_0 \cdot \exp \left[\int_{T_0}^T \alpha dT - \int_{P_0}^P \chi_T dP \right]$$

$$V = V_0 \cdot \exp [\alpha \Delta T - \chi_T \Delta P]$$

si α i χ son constants

$$V = V_0 \cdot [1 + \alpha \Delta T - \chi_T \Delta P]$$

si α i χ son petits

Dilatació en sòlids i líquids a pressió constant per coeficients de dilatació petits

Definim coeficients de dilatació segons la dimensió

1D: λ	2D: σ	3D: α
	$\sigma = 2\lambda$	* $\alpha = 3\lambda$
$L = L_0 \cdot [1 + \lambda\Delta T]$	$S = S_0 \cdot [1 + \sigma\Delta T]$	$V = V_0 \cdot [1 + \alpha\Delta T]$

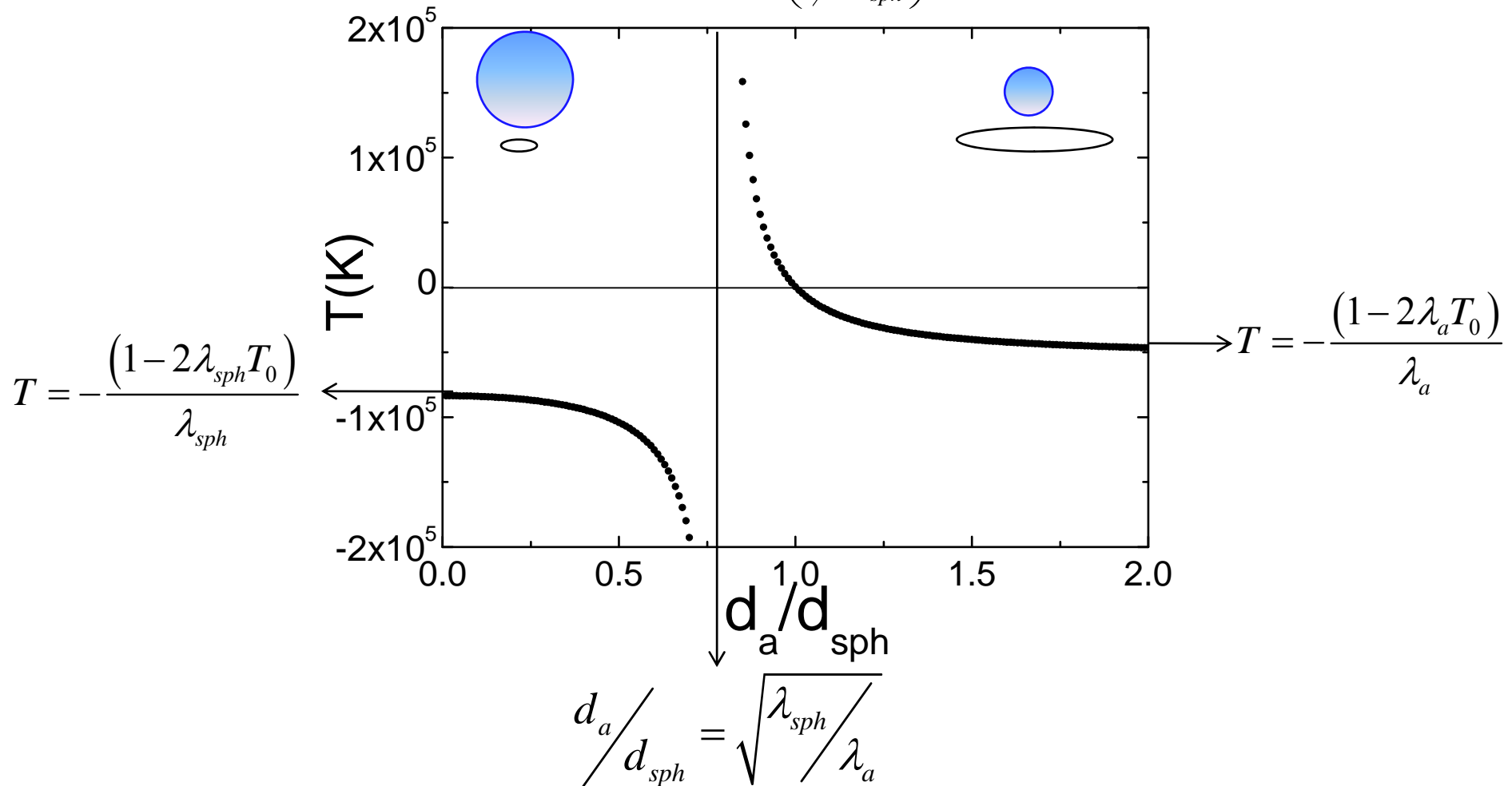
$$*V = L_0^3 \cdot [1 + \lambda\Delta T]^3 = L_0^3 \cdot [1 + 3\lambda\Delta T + 3(\lambda\Delta T)^2 + (\lambda\Delta T)^3] \approx V_0 (1 + 3\lambda\Delta T)$$



Apèndix

Problema I.11

$$T = \frac{\left(\frac{d_a}{d_{sph}}\right)^2 (1 - 2\lambda_a T_0) - (1 - 2\lambda_{sph} T_0)}{\lambda_{sph} - \lambda_a \left(\frac{d_a}{d_{sph}}\right)^2}$$



I la densitat?

$$V = V_0 [1 + \alpha \Delta T]$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \alpha \Delta T}$$

?

$$dV = \alpha V dT$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$d\rho^{-1} = \alpha \rho^{-1} dT$$

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp[-\alpha \Delta T]$$

$$\rho \approx \rho_0 [1 - \alpha \Delta T]$$

