

1. Principio cero y temperatura

1. Introducción i definiciones

- **Sistema termodinámico:** Parte del mundo a ser estudiada.
 - ♦ **Unicomponentes:** formados por un solo componente.
 - ♦ **Pluricomponentes:** formados por diversos componentes.
- **Ambiente:** Todo lo que puede afectar al sistema, pero no pertenece a él.
- **Universo:** el sistema y el ambiente; todo lo que existe.

- **Pared:** Separación entre el sistema y el ambiente. Debe tener una dimensión menos.
- **Tipos de pared:**
 - ♦ **Permeable/impermeable:** permite o no el paso de materia (puede ser semipermeable).
 - ♦ **Flexible/rígida:** permite o no aplicar fuerzas (macroscópicas) externas.
 - ♦ **Diatérmica/adiabática:** Permite o no el contacto térmico (paso de calor).
- **Sistema totalmente aislado:** la pared es impermeable, rígida y adiabática.

- **Variable termodinámica:** cantidad macroscópica medible.
 - ♦ **Globales:** caracteriza todo el sistema (volumen, masa, calor, etc.)
 - ♦ **Locales:** toma un valor en cada punto del sistema (campo eléctrico o gravitatorio, densidad, etc.)
 - **Densidades:** variables locales que, integradas, dan una variable global (densidad de masa, de carga, etc.)

- **Manipulación de sistemas termodinámicos:**
 - **Alterar propiedades de una pared.**
 - **Partición** del sistema, añadiendo una pared
 - **Unir sistemas:** posar en contacto
 - ♦ **Contacto térmico:** unir con una pared diatérmica.
 - ♦ **Contacto mecánico:** unir con una pared flexible.
 - ♦ **Contacto químico:** unir con una pared permeable.

- **Estado:** especificación del valor de todas las variables del sistema en un momento concreto.
 - ♦ Ω^S : conjunto de todos los estados posibles
 - ♦ **Estado homogéneo:** las variables locales toman el mismo valor en todos los puntos.
 - ♦ **Estado estacionario:** las variables se mantienen constantes a lo largo del tiempo.
 - Ω^S_{est} : conjunto de todos los estados estacionarios posibles. Es subconjunto de Ω^S .

- ◆ **Estado de equilibrio termodinámico:** estado estacionario que no sufre ninguna modificación al ser dividido por cualquier tipo de pared. No tiene ningún flujo macroscópico de ningún tipo.
 - Ω_{eq}^S : conjunto de estados de equilibrio termodinámico. Es subconjunto de Ω_{est}^S y de Ω^S .
 - **Requiere:**
 - ⇒ Equilibrio térmico
 - ⇒ Equilibrio mecánico
 - ⇒ Equilibrio químico
- **Variables/funciones de estado:** variable termodinámica medida en un estado d'equilibri.
- **Grados de libertad (N):** número de variables de estado que es necesario fijar para describir un estado de equilibrio.
- **Sistemas simples:**
 - ◆ $N = 2$, si están cerrados
 - ◆ $N = 3$, si están abiertos
 - ◆ **Para sistemas unicomponentes:** $N = 2 + n_w - n_c = 2 + \text{fuerzas} - \text{ligaduras}$
- **Procesos termodinámicos:** comienzan y acaban en estados de equilibrio termodinámico. **Procesos reversibles/cuasiestáticos:** procesos en que todos los estados intermedios son de equilibrio.

2. Principio cero

- **Tipos de equilibrio** entre dos sistemas/estados
 - ◆ **Térmico:** el estado no cambia al unirlos utilizando una pared diatérmica (contacto térmico)
 - ◆ **Mecánico:** el estado no cambia al unirlos utilizando una pared flexible (contacto mecánico)
 - ◆ **Químico:** el estado no cambia al unirlos utilizando una pared permeable (contacto químico)
- **Enunciado del principio cero:** *Sean tres sistemas A, B i C en equilibrio termodinámico. Si A está en equilibrio térmico con B, y C lo está con B, entonces A y C están en equilibrio térmico.*
 - ◆ Siempre podemos encontrar funciones temperatura empírica que tomarán el mismo valor para sistemas en equilibrio térmico.
 - ◆ $F_{AC}(\vec{X}^A, \vec{X}^C) = 0 \longrightarrow$ función de equilibri
 - ◆ $\left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow f_A(\vec{X}^A) = f_C(\vec{X}^C) \longrightarrow \text{temperatura empírica} \end{array} \right.$

3. Escalas de temperatura

- **Termómetro:** aparato que numera las isotermas.
 - ◆ **Puntos fijos de temperatura:** siempre se presentan a la misma temperatura (pierden un grado de libertad en la coexistencia de fases)
 - ◆ **PEN:** punto de ebullición normal a 1 atm.
 - ◆ **PFN:** punto de fusión normal a 1 atm.
 - ◆ **PH:** punto de hielo normal, en contacte con l'atmosfera, a 1 atm.
 - ◆ **Puntos triples:** coexistencia de tres fases.

- **Escala centígrada:**
 - ◆ **Punto de hielo del agua:** 0°C
 - ◆ **PEN del agua:** 100°C
 - ◆ **Resto de temperaturas:** interpolar una recta de la respuesta de la variable termométrica en función de la temperatura.
- **Escala de los gases ideales:**
 - ◆ **Presión del punto triple (P₃):** medida de la presión de un volumen fijo de gas en el punto triple del agua.
 - ◆ **Presión en la temperatura T:** medir la presión que presenta el mismo volumen de gas cuando está en equilibrio térmico con el sistema del que queremos medir la temperatura.
 - ◆ $T = 273,16^\circ \text{K} \cdot \frac{P}{P_3}$
 - ◆ **Disminuir la cantidad de gas:** para hacer que P₃ tienda a cero, eliminando la dependencia del gas utilizado (todos los gases son aproximadamente ideales si están muy diluidos)
 - ◆ **Escala universal de los gases ideales:** $T = \lim_{P_3 \rightarrow 0} 273,16^\circ \text{K} \cdot \frac{P}{P_3}$
- **Escala Celsius:** corrección de l'escala centígrada (inicialmente P_{PE}/P₃ mal medido)
 - ◆ PG de l'aigua → 0°C, 273.15°K
 - ◆ PEN de l'aigua a 99.975°C, 373.125°K
- **Tipos de termómetros:**
 - ◆ **Entre 13.81°K – 903.98°K:** resistencia de platino.
 - ◆ **Entre 903.98°K – 1 337.58°K:** termopar (flujo de electrones entre dos metales)
 - ◆ **Menos de 13.81°K o más de 1 337.58°K:** métodos indirectos o visuales.

4. Ecuaciones de estado

- **Ecuación de estado:** relación entre las variables termodinámicas en el equilibrio termodinámico.
 - ◆ $T = f(x_1, x_2, \dots)$
 - ◆ **Si N = 2:** $T = f(y, X)$
 - ◆ **T:** temperatura.
 - ◆ **y:** fuerza externa.
 - ◆ **X:** respuesta.
 - ◆ $y = Y(T, x)$: superficie de estado.
- **Diagramas**
 - ◆ **P – V:** curvas de T constante (isotermas)
 - ◆ **P – T:** curvas de V constante (isocóras)
 - ◆ **V – T:** curvas de P constante (isobaras)
- **Desarrollo del virial:** $p \cdot v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \longrightarrow A, B, C \dots = f(T)$

- **Ecuación de estado del gas ideal**

- ♦ $p v = R T \longrightarrow R = 8.3143 \text{ J/molK}$
- ♦ Válida par $p \cdot v$ suficientemente pequeño.

- **Mezcla ideal de gases ideales**

- ♦ $p \cdot V = \left(\sum n_k \right) R T$
- ♦ $p \cdot v = \underbrace{\left(\sum x_k \right)}_1 R T \longrightarrow x_k = \frac{n_k}{n}$

- **Equación de estado del gas de Van der Waals**

- ♦ $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = R T$
- ♦ **a**: presión menor a la esperada (atracción molecular)
- ♦ **b**: volumen molar excluido (volumen de les moléculas)
- ♦ **Incorpora la transición vapor-líquid.**

- **Ecuaciones de estado de Beattie-Bridgman:**

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

- **Ecuaciones de estado per sòlids y líquids:**

- ♦ **Coefficiente de dilatación cúbica:** $\beta = \left. \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$
- ♦ **Compresividad térmica:** $\kappa = - \left. \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$

- **Ecuaciones de estado para otros sistemas**

- ♦ **Hilo estirado:** descrito per τ (tensión), L (longitud) y T (temperatura).
 - $\tau = k(T) \cdot [L - L_0(T)]$
 - **Coefficiente de dilatación lineal:** $\alpha = \left. \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau$
 - **Módulo de Young:** $Y = \left. \frac{L}{A} \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T$

- ◆ **Lámina superficial:** descrito por σ (tensión superficial), A (área) y T.
 - **Para jabón:** $\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^n$
 - **Para aceite:** $(\sigma - \sigma_0)A = kT$
- ◆ **Sistema paramagnético:** M/m (imantación, momento dipolar magnético), B (campo magnético) o H ($H = n \cdot I$) y T (temperatura).
 - **Ley de Curie:** $m = C_c \frac{H}{T}$
 - **Saturación de la imantación:** $m = \frac{M}{V} = \frac{M_0}{V} \tanh\left(V \frac{H C_c}{T M_0}\right)$
 - **Coefficientes diferenciales:** susceptibilidad isotérmica $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$
- ◆ **Ferromagnéticos:** tienen imantación original
 - $H = a(T - T_c)m + b m^3$
- ◆ **Polarización de dieléctricos:** $p = \left(a + \frac{b}{T}\right) \cdot E$
- ◆ **Pila reversible:** $\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha(T - T_0)$