

PRINCIPI ZERO DE LA TERMODINÀMICA

El Principi Zero de la Termodinàmica diu que quan dos sistemes estan en equilibri tèrmic amb un tercer, estan en equilibri tèrmic entre si .

El Principi Zero de la Termodinàmica permet introduir la temperatura com la variable intensiva comuna a tots els sistemes en equilibri tèrmic entre si. S'introdueixen dues escales de temperatura, la centígrada i la de gas ideal (o absoluta), relacionada segons:

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15$$

La definició de kelvin (K) es dóna a partir d'un termòmetre de gas a volum constant (a pressions baixes "comportament ideal) calibrat amb un únic punt de referència: el punt triple de l'aigua. La temperatura absoluta s'expressa:

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} p/p_3 \cdot 273.16 \text{ K}$$

PRIMER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA

Es pot formular el Primer Principi de la Termodinàmica o llei de conservació de l'energia d'un sistema tancat en repòs i en presència de lligams externs com:

$$U = q + w \text{ en un sistema tancat}$$

Per a sistemes tancats, l'energia del sistema pot canviar, a causa del bescanvi d'energia tant en forma de treball com en forma de calor.

Derivada de l'energia interna (U), s'introdueix la magnitud de l'entalpia, $H = U + pV$. La relació entre totes dues funcions d'estat queda:

$$vU = qv ; pH = qp$$

Com a funcions resposta, derivades de les magnituds energia interna i entalpia, es defineixen les capacitats calorífiques a volum i pressió constant:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v ; C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v ; C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v ; C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Per a gasos ideals aquestes derivades parcials es converteixen en derivades totals:

$$dU = C_v dT ; dH = C_p dT$$

SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA

Existeix una funció d'estat, anomenada entropia, S, que té les següents propietats:

- és una magnitud extensiva,

- la seva variació en un sistema, durant un procés infinitesimal en què es bescanvia una quantitat de calor, q , amb el medi (o un altre sistema) a una temperatura T , ve donada per la desigualtat de Clausius:

$$q$$

$$dS$$

$$T$$

On el signe $=$ és per a processos reversibles i el $>$ per a processos irreversibles.

S'introdueix la funció d'estat S a partir de la desigualtat de Clausius, i s'aplica aquesta relació com igualtat o desigualtat segons si es considera un procés reversible o irreversible, respectivament.

El teorema de Carnot permet avaluar el rendiment dels cicles reversibles (màquines tèrmiques) que funcionen entre dos focus de temperatures constants, i que sempre és més gran que el dels corresponents cicles irreversibles, segons:

$$T_2 - T_1$$

$$\eta_{\max} =$$

$$T_2$$

Permet com a variable termomètrica la calor bescanviada per una màquina tèrmica reversible, es construeix l'escala termodinàmica de temperatura, que és independent de la naturalesa de la substància que recorre el cicle i que coincideix amb l'escala de temperatura del gas ideal.

TERCER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA

El Tercer Principi de la Termodinàmica sorgeix de l'estudi del comportament de la matèria en el límit de temperatures absolutes tendint a zero ($T \rightarrow 0 \text{ K}$). El Tercer Principi es pot enunciar de diferent maneres:

L'enunciat de Nernst-Simon estableix que: Per a qualsevol procés isotèrmic en el límit de temperatura tendint a zero ($T \rightarrow 0 \text{ K}$) i reversible en un sistema format per a substàncies pures, cadascuna d'aquestes en equilibri intern, la variació d'entropia és nul·la

$$dS = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} dS = 0$$

$$T \rightarrow 0 \text{ K} \quad T_p \rightarrow 0 \text{ K}$$

L'enunciat de Planck afirma que: el valor de l'entropia d'una substància pura en equilibri intern s'anul·la en el zero absolut de temperatura, és a dir:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$$

$$T \rightarrow 0 \text{ K}$$

Una de les conseqüències més importants de l'enunciat de Planck del Tercer Principi és que permet establir una escala d'entropies absolutes. Es defineix entropia estàndard, $S^\circ(T)$, l'entropia d'una substància pura en

equilibri intern quan la pressió és igual a la pressió estàndard. Aleshores, també es pot escriure:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S^\circ(T) = 0$$

T 0 K