

TEMA 1

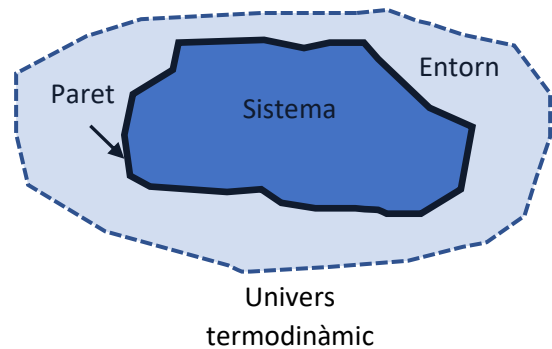
CONCEPTES BÀSICS

Teoria i enunciats dels problemes de classe

1. Sistemes termodinàmics

Un **sistema termodinàmic** és una part de l'espai (o de la matèria) que s'aïlla de la resta, que anomenem **entorn**, mitjançant superfícies reals o imaginàries, que anomenem **parets**.

L'**univers termodinàmic** és la suma de l'**entorn** i el **sistema**.



1.1 Tipus de parets

En funció de si només permeten el bescanvi de matèria o energia les parets es classifiquen en:

- **Permeables o impermeables** permeten o no el bescanvi de matèria.
- **Mòbils o rígides** permeten o no el bescanvi d'energia en forma de treball de dilatació o mecànic.
- **Diatèrmanes o adiabàtiques** permeten o no el bescanvi d'energia en forma de calor.



Les parets reals són combinacions d'aquests sis tipus bàsics. Així, per exemple, una paret **mòbil-impermeable-diatèrmana** permet el bescanvi de treball de dilatació i de calor, però no el de matèria.

NOTA MOLT IMPORTANT: De vegades és difícil separar una característica de l'altra. Així, per exemple, una paret **permeable no pot ser adiabàtica** ja que la matèria, en traspasar-la ho fa amb una determinada energia, fent impossible que pugui ser considerada com adiabàtica. Per tant, **si una paret és permeable és diatèrmana i si és adiabàtica és impermeable**.



1.2 Classificació dels sistemes termodinàmics

En termes de la seva **configuració** es classifiquen en:

- **Monocomponents:** només hi ha una substància o espècie química. Per exemple aigua.
- **Multicomponents:** n'hi ha més d'una substància. Per exemple una dissolució de sal en aigua.

Una **fase** és una part del sistema en la que les propietats físiques i químiques són iguals. En termes del **nombre de fases** que continguin, els sistemes es classifiquen en:

- **Homogenis:** només hi ha una fase. Per exemple, podem tenir una substància, com l'aigua, en estat sòlid o líquid o vapor.
- **Heterogenis:** n'hi ha vàries fases. Per exemple, en el procés de vaporització d'una substància tenim a la vegada líquid i vapor, o en el cas en què la substància estigui en el seu punt triple, tenim a la vegada sòlid, líquid i vapor.

En funció de com són les **parets** els sistemes es classifiquen en:

- **Oberts:** intercanvien massa i energia (com hem dit anteriorment, si intercanvien massa, també intercanvien energia). En aquest cas la paret és: **permeable-diatèrmana-mòbil** (també pot ser **rígida**).
- **Aïllats:** No intercanvien ni massa ni energia. En aquest cas la paret és: **impermeable-adiabàtica-rígida**.
- **Tancats:** només intercanvien energia però no massa. En aquest cas hi vàries possibilitats: **impermeable-diatèrmana-rígida**, **impermeable-diatèrmana-mòbil** (en els dos casos n'hi ha bescanvi de calor) o **impermeable-adiabàtica-mòbil** (bescanvi de treball).
- **Aïllats tèrmicament:** Sovint s'utilitza aquest terme per designar un sistema aïllat adiabàticament. És a dir la paret, que seria **adiabàtica i impermeable**, no permetria el bescanvi de calor i matèria, però si (si fos el cas) la realització d'un treball mecànic.

1.3 Variables termodinàmiques

Estat termodinàmic: és la forma en què es manifesta un determinat sistema termodinàmic.

Variable termodinàmica és un paràmetre que representa alguna propietat macroscòpica mesurable d'un determinat sistema termodinàmic.

Un estat termodinàmic queda determinat a partir d'un mínim nombre de variables termodinàmiques, que anomenem **variables d'estat**.

Un **sistema simple** és un sistema termodinàmic que s'especifica amb només **tres variables d'estat** (x, y, z). En realitat, i tal com veurem al tema 2, només calen dues variables d'estat, ja que les tres variables estan relacionades per una equació d'estat del tipus $z=f(x, y)$. Així, pel cas d'un sistema pVT (pressió, volum i temperatura) les variables són p, V, T , i a partir d'una equació d'estat com la d'un gas ideal, T s'expressa en termes de p i V . És a dir $T = pV/nR$.

En funció de si depenen o no de la quantitat de matèria les variables es classifiquen respectivament en **extensives** (V, m, n) i **intensives** (p, T, ρ).

Una forma inequívoca de veure si una propietat és extensiva o intensiva és dividir un sistema físic per la meitat i veure si la propietat canvia. Les propietats intensives no canvien i les extensives es redueixen a la meitat.

P	V
T	n
m	ρ

P	$V/2$	P	$V/2$
T	$n/2$	T	$n/2$
$m/2$	ρ	$m/2$	ρ

Les propietats extensives es poden transformar en intensives en dividir-les per la quantitat de matèria (massa o nombre de mols). Si ho fem per la **massa** obtenim les **propietats específiques**, com el volum específic (que és la inversa de la densitat):

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

Mentre que si dividim pel nombre de mols, obtenim les propietats molars, com el volum molar:

$$v = \frac{V}{n}$$

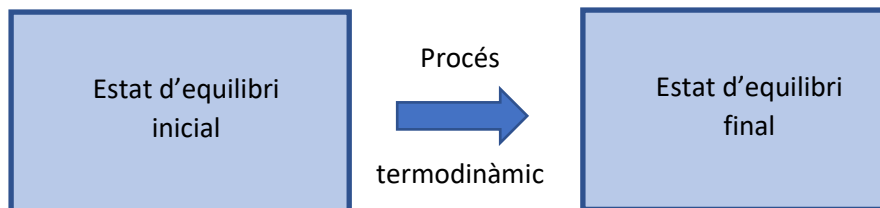
2. Equilibri i processos termodinàmics

2.1 Definicions

Un **estat d'equilibri o estacionari** és aquell pel que les variables termodinàmiques no varien amb el temps.

Un estat d'equilibri no pot deixar de ser-ho espontàniament. És a dir sense l'acció d'un agent extern.

Un **procés termodinàmic** (o transformació termodinàmica) és el mecanisme mitjançant el qual un sistema canvia d'estat d'equilibri.



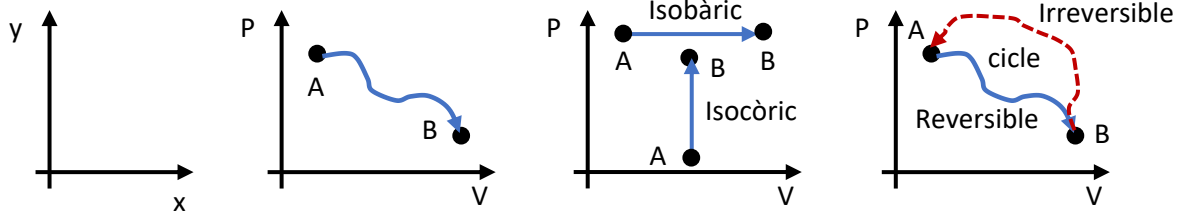
Si els estats intermedis entre l'inicial i el final no són d'equilibri el procés s'anomena irreversible, mentre que si ho són, s'anomena quasi-estàtic.

COMENTARIS:

- En un procés quasi-estàtic els canvis en les variables termodinàmiques són **infinitesimals**.
- Un procés quasi-estàtic és **infinitament lent**.
- Si el procés quasi-estàtic es pot invertir, s'anomena reversible.
- Qualsevol procés que tingui l'arrel "**iso**" (isobàric, isoterm, isocòric, isentàpic, isentròpic) és **quasi-estàtic reversible**.

Un procés s'anomena **cíclic** si els estats inicial i final són el mateix.

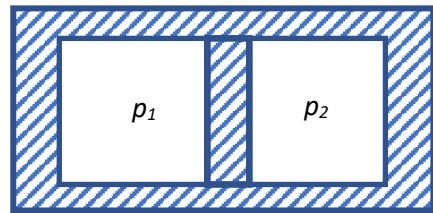
Els estats i processos es poden representar en un **diagrama termodinàmic** o **espai d'estats**, que en el cas d'un sistema simple és un pla (x,y). Pel cas de processos **reversibles**, com els diferents estats intermedis són d'equilibri, es representen amb **traçat continu**. Per contra, els **irreversibles**, com els estats intermedis no estan definits (no són d'equilibri), es representen amb traçat **discontinu**.



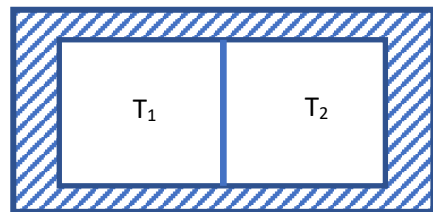
2.2 Tipus d'equilibri

Un sistema pVT (com un gas, un líquid o un sòlid), que està descrit per les variables d'estat p , V i T , pot presentar tres tipus d'equilibri diferents (mecànic, tèrmic i químic) amb un altre sistema o amb l'entorn:

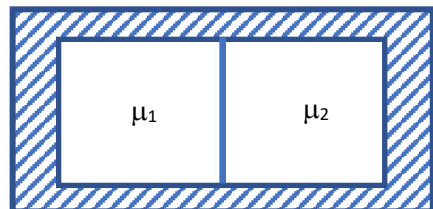
Mecànic: La **paret** que separa el sistema d'un altre o de l'entorn és **mòbil** de forma que s'assoleix l'equilibri mecànic quan la variable intensiva **pressió és la mateixa**. Si la paret és fixa no s'assoleix l'equilibri mecànic, ja que les pressions són diferents ($p_1 \neq p_2$).



Tèrmic: La **paret** que separa el sistema d'un altre o de l'entorn és **diatèrmana**, de forma que s'assoleix l'equilibri tèrmic quan la variable intensiva **temperatura és la mateixa**. Si la paret és adiabàtica no s'assoleix l'equilibri tèrmic, ja que les temperatures són diferents ($T_1 \neq T_2$).



Màssic o químic: La **paret** que separa el sistema d'un altre o de l'entorn és **permeable**, de forma que s'assoleix l'equilibri màssic quan la variable intensiva **potencial químic és la mateixa**. Si la paret és impermeable no s'assoleix l'equilibri màssic, ja que els potencials químic són diferents ($\mu_1 \neq \mu_2$).



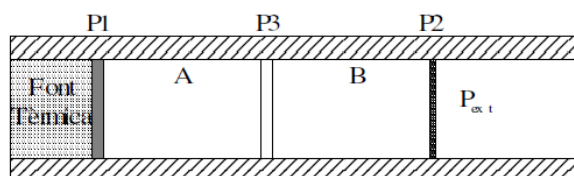
Aquest tipus d'equilibri no s'estudiarà en aquest curs, o bé se suposarà que existeix.

TIPUS DE PARET	INTERACCIÓ	TIPUS D'EQUILIBRI	VARIABLE INTENSIVA
mòbil	treball de dilatació	mecànic	p
diatèrmana	calor	tèrmic	T
permeable	massa	químic	μ

Un sistema es diu que està en **equilibri termodinàmic** amb un altre o amb l'entorn quan es compleixen **ahora els tres tipus d'equilibri**. En aquest cas la paret que els separa seria ahora diatèrmana, permeable i mòbil.

Fer a classe T6 de l'abril de 2013

6.-Un recipient conté 2 gasos ideals separats per una paret de naturalesa desconeguda (**P3**) i té, a la part esquerra, una paret **P1** impermeable, fixa i diatèrmana, en contacte amb una font tèrmica. A la part dreta una paret **P2** mòbil i adiabàtica. L'estat inicial de equilibri és el mateix per a tots dos gasos (P_0, V_0, T_0). Canviem la temperatura de la font a $3T_0$ i la pressió externa a $2P_0$. En el nou estat d'equilibri, $V_A = 3/2 V_0$ i $V_A + V_B = 5/2 V_0$. En aquestes condicions, la paret **P3** pot ser:



- a) Impermeable, mòbil i diatèrmana.;
- b) Permeable, rígida i diatèrmana.;
- c) Impermeable, mòbil i adiabàtica.;
- d) Permeable, rígida i adiabàtica.;
- e) Cap, doncs no existeix.

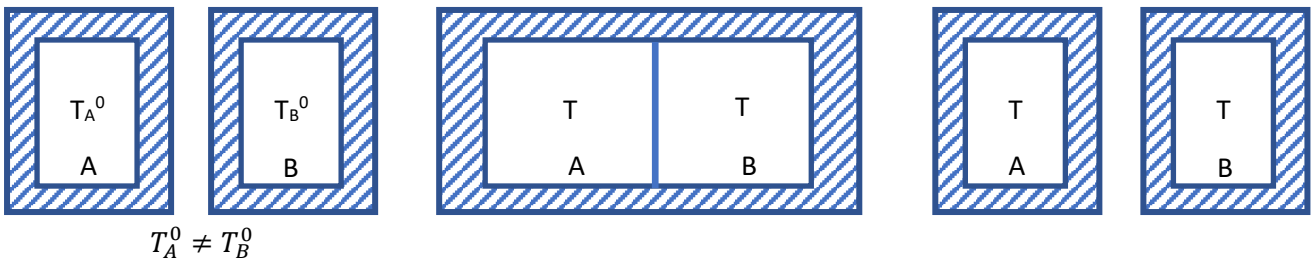
3. Principi zero. Termometria

3.1 Equilibri tèrmic. Principi zero

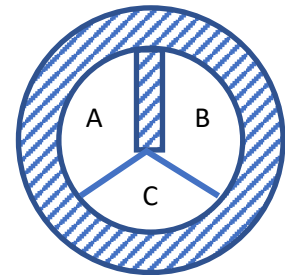
Postulat d'existència d'equilibri termodinàmic

Tot sistema no equilibrat sotmès a unes determinades condicions externes constants sempre assoleix un estat d'equilibri.

Si dos sistemes A i B aïllats, inicialment en estats d'equilibri diferents, es posen en contacte tèrmic amb una paret **rígida, impermeable i diatèrmana**, assoleixen l'**equilibri tèrmic**. Per caracteritzar aquest equilibri tèrmic diem que tots dos sistemes tenen el mateix valor d'una **variable intensiva**, que anomenem **temperatura**. Així doncs, la igualtat de temperatures serà sinònim d'equilibri tèrmic. A més, si els tornem a aïllar per separat, la temperatura no variarà en cap dels sistemes.



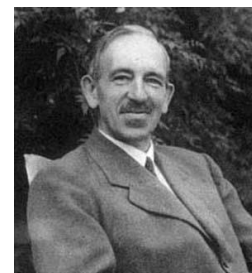
Si repetim l'experiment afegint un sistema C, separat dels A i B per **parets diatèrmanes**, i a la vegada A i B estan separats per una **paret adiabàtica**, els sistemes A i B estaran en equilibri tèrmic amb el C. Per tant, s'observarà que A i B estaran en **equilibri tèrmic sense que estiguin en contacte tèrmic**. Aquest experiment ens permet enunciar el **principi zero** de la termodinàmica:



Si dos sistemes estan en equilibri tèrmic amb un tercer, també ho estaran entre ells mateixos, encara que no estiguin en contacte tèrmic.

COMENTARIS:

- Principi formulat l'any 1931 per Ralph H. Fowler (1889-1944)
- La **temperatura** és el paràmetre intensiu que caracteritza l'**equilibri tèrmic**.
- **No cal** que hi hagi **contacte tèrmic** perquè dos sistemes estiguin en **equilibri tèrmic**.
- El sistema C és un "**termòmetre**"; és a dir un dispositiu amb el qual es mesura la temperatura d'un sistema, ja que el "**termòmetre**" i el sistema estan en equilibri tèrmic.



Fer a classe T6 del novembre de 2012

6.- El principi Zero de la Termodinàmica expressa que:

a) Dos sistemes sempre arriben a l'equilibri termodinàmic; b) Dos sistemes en contacte tèrmic sempre arriben a l'equilibri termodinàmic.; c) Dos sistemes no han d'estar en contacte tèrmic per arribar a l'equilibri tèrmic.; d) El termòmetre és un nou sistema termodinàmic.; e) Dos sistemes en equilibri tenen les mateixes variables intensives.

3.2 Temperatura. Escala de temperatures

3.2.1 Propietats termomètriques

Són propietats macroscòpiques mesurables que **varien amb la temperatura** i que, per tant, són susceptibles de ser utilitzades per mesurar temperatures.

A fi que un sistema, amb una determinada propietat termomètrica, pugui ser utilitzat com a **termòmetre** cal que verifiqui les següents condicions:

- **Invariància:** La propietat termomètrica només és funció de la temperatura.
- **Uniformitat:** Es verifica una relació biunívoca entre la propietat termomètrica i la temperatura, de forma que per cada valor de la propietat termomètrica li correspon una única temperatura.
- **Mida:** La mida del termòmetre ha de ser prou petita per no influir en la mesura.
- **Sensibilitat:** Cal que el termòmetre sigui sensible a canvis de temperatura.
- **Reproductibilitat:** Dos termòmetres diferents, que utilitzin la mateixa propietat termomètrica i que estiguin en les mateixes condicions termodinàmiques, han d'indicar la mateixa temperatura.
- **Inèrcia:** Cal que la inèrcia tèrmica del termòmetre sigui petita. És a dir, que reaccionï ràpidament a variacions de temperatura.
- **Amplada:** Cal que el rang de temperatures sigui el més ample possible.

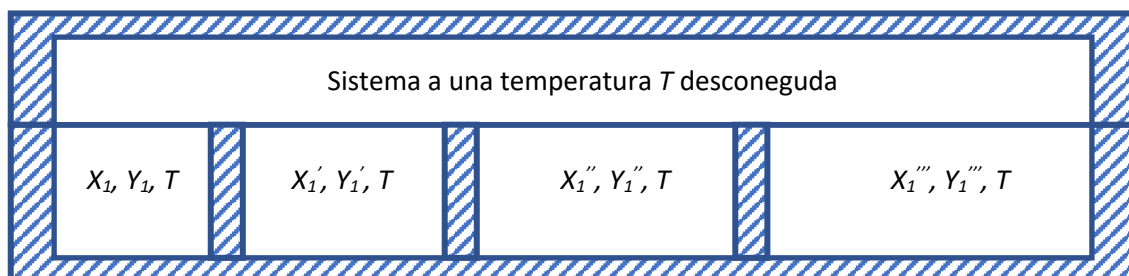
A la següent taula es mostren alguns tipus de termòmetres amb les seves corresponents propietats termomètriques.

PROPIETAT TERMOMÈTRICA	TIPUS DE TERMÒMETRE
Longitud d'una columna	Mercuri o alcohol
Pressió	Gas a volum constant
Volum	Gas a pressió constant
Resistència	Resistència d'un metall o un semiconductor
Força electromotriu	Termoparell

3.2.2 Isotermes d'un sistema termomètric simple

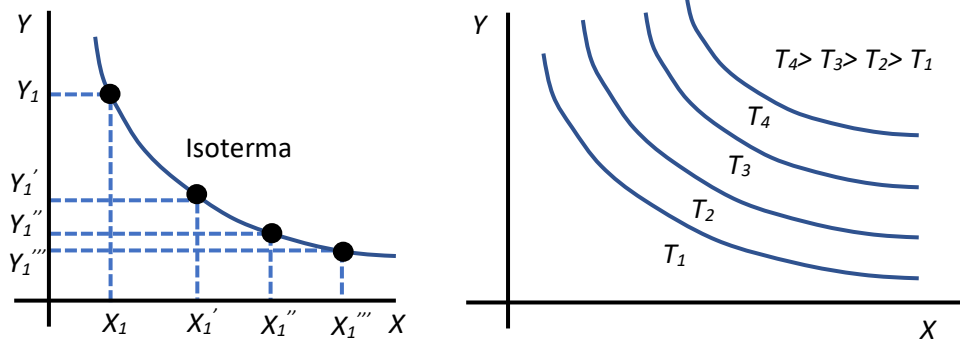
Qualsevol escala de temperatures, o **escala termomètrica empírica**, es defineix elegint un **sistema termomètric simple**, amb una determinada **propietat termomètrica**, i establint una **relació** entre la **propietat termomètrica i la temperatura**. Tot seguit explicarem com fer-ho.

Suposem un sistema, del que es vol mesurar la temperatura, que està en equilibri tèrmic, mitjançant una gran paret diatèrmana, amb diferents rèpliques d'un altre sistema termomètric auxiliar simple o "termòmetre", que està en diferents estats caracteritzats per les variables (X, Y, T) . A més, suposem que les diferents rèpliques estan separades per parets adiabàtiques i que el conjunt està aïllat de l'exterior també amb parets adiabàtiques.



Un exemple de sistema auxiliar seria un gas ideal, que podria estar en diferents estats termodinàmics caracteritzats per les variables pressió p i volum V , però pel que el nombre de mols i la temperatura $T = pV/nR$ es mantindrien invariables.

Pel principi zero de la termodinàmica podem afirmar que tots els sistemes estan en equilibri tèrmic entre ells. Si representem el conjunt d'estats en un diagrama d'estats (X,Y) tindrem una **isoterma** del sistema termomètric. Així, per exemple, pel cas d'un gas ideal la variable X és el volum i la Y la pressió, de forma que mantenen una relació inversa $p = nRT/V$.



A més, si es varia la temperatura del sistema incògnita, es genera una família d'isotermes.

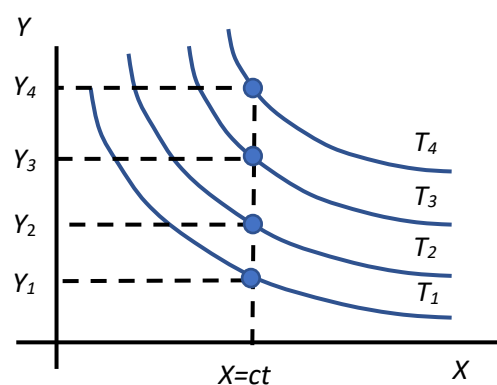
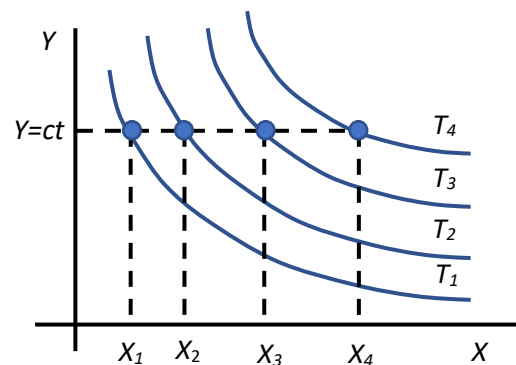
3.2.3 Escala termomètrica empírica

Per definir una escala de temperatures cal establir **regles per enumerar les isotermes**. Una forma és fixar un determinat valor de la coordenada Y (per exemple, en la majoria de casos les mesures es faran a la pressió atmosfèrica), de forma que la temperatura passi a ser una funció de la variable X . És a dir $T = f(X)$. Així, per exemple, per un gas ideal tenim:

$$\text{Si } p = ct \rightarrow T = \frac{p}{nR} V$$

és una funció del tipus $T = f(V)$,

Anàlogament s'hauria pogut optar per mantenir X constant i variar Y (és a dir fixar el volum i variar la pressió).



Cal dir que:

- 1) La **temperatura mesurada T varia amb la propietat termomètrica X** segons una determinada funció $T = f(X)$.
- 2) A la vegada, la **propietat termomètrica X varia amb la temperatura real t** segons una altra funció $X = g(t)$.
- 3) **Les temperatures coincideixen si ambdues funcions són lineals. Demostració (treball autònom de l'estudiant)**

En efecte: si $T = AX + B$ i $X = Ct + D \rightarrow T = A(Ct + D) + B = ACt + AD + B$

Si definim: $a = AC$ i $b = AD + B$, tenim que $T = at + b$

Determinarem les constants a i b considerant dues temperatures amb valors T_1 , t_1, T_2 i t_2 .

$$T_1 = at_1 + b \text{ i } T_2 = at_2 + b$$

Com és obvi, determinarem els valors de a i b de forma que es verifiqui que per ambdues temperatures $T_1 = t_1$ i $T_2 = t_2$. Per tant, tindrem:

$$a = 1 \text{ i } b = 0 \rightarrow T = t$$

- 4) **En general X no varia linealment amb t .** Un exemple són els termistors pels quals dependència de la resistència elèctrica amb la temperatura es pot modelitzar a partir de la relació $R(t) = Ae^{B/t}$. En casos com aquest si fem un desenvolupament en sèrie de Taylor tenim que $X = X_0(1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots)$. En moltes ocasions, però, els termes d'ordre superior al lineal es poden considerar com a negligibles i, per tant, podem estimar que l'aproximació lineal $X = X_0(1 + at)$ és correcta.

3.2.3.1 Escala lineal amb dos punts de referència

Encara que X i t no verifiquin una relació lineal, a fi de simplificar al màxim el tractament, generalment se suposarà que la **dependència entre T i X és lineal**:

$$T = AX + B$$

Les constants A i B es determinen assignant valors arbitraris a les temperatures de **dos punts fixes d'un sistema patró** (històricament l'aigua) com, per exemple, les temperatures de fusió del gel (g) i d'ebullició (v) de l'aigua a 1 atm.

$$T_g = AX_g + B; T_v = AX_v + B \rightarrow A = \frac{T_v - T_g}{X_v - X_g}; B = \frac{T_g X_v - T_v X_g}{X_v - X_g}$$

Per tant, la temperatura és:

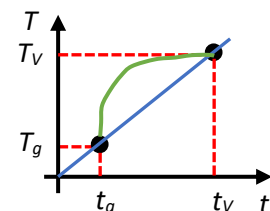
$$T = \frac{T_v(X - X_g) + T_g(X_v - X)}{X_v - X_g}$$

Si de forma arbitrària s'assignen els valors $T_g = 0^\circ\text{C}$ i $T_v = 100^\circ\text{C}$, es defineix **l'escala Celsius o centígrada**. Aquesta escala va ser proposada per Anders Celsius (1701-1744) l'any 1742. Curiosament Celsius assignà al punt d'ebullició de l'aigua el valor 0 i al punt de fusió el 100. Tanmateix, tres anys després Carl von Linné invertí l'elecció de Celsius. Així, doncs, en aquest cas la temperatura en funció de la variable X s'expressa com:

$$T = 100 \frac{X - X_g}{X_v - X_g}$$

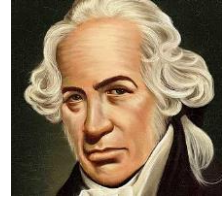
COMENTARIS:

- Si representem la temperatura mesurada T en termes de la temperatura real t , observarem que òbviament els valors coincideixen pels punts fixes, però que en general no ho fan



si la dependència entre X i t no és lineal. Això, per exemple, es veu al problema I.2 de la col·lecció.

- De vegades no se suposa una relació lineal entre T i X , com s'observa al problema T2 (part B) del juliol de 2015 (reavaluació), on es pren $T = ae^{bX}$ i $X = \ln(t^2 - A)$.
- L'escala Fahrenheit, proposada per Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736) l'any 1724, es defineix prenent $T_g = 32$ °F i $T_v = 212$ °F.
- **Equivalència entre escales (treball autònom de l'estudiant)**



Les relacions entre la propietat termomètrica X i la temperatura mesurada en dues escales arbitràries, que anomenem C i F, són: $C = A_C X + B_C$ i $F = A_F X + B_F$. On A_C, B_C, A_F i B_F són respectivament les constants de les dues escales. Si expressem X en termes de C i substituïm a l'expressió de F , relacionarem les temperatures en ambdues escales:

$$X = \frac{C - B_C}{A_C} \rightarrow F = \frac{A_F(C - B_C)}{A_C} + B_F = \frac{A_F}{A_C} C + \left(B_F - \frac{A_F B_C}{A_C} \right)$$

Si, per simplificar, definim les constants a i b com:

$$a = \frac{A_F}{A_C}; \quad b = \left(B_F - \frac{A_F B_C}{A_C} \right)$$

Per tant, es verifica una relació lineal entre ambdues escales: $F = aC + b$

Si C és l'escala Celsius i F la Fahrenheit, i tenim en compte que les temperatures de fusió del gel en les dues escales són 0 °C i 32 °F i les d'ebullició de l'aigua 100 °C i 212 °F, les constants a i b són: 1.8 i 32. De forma que, finalment, tenim:

$$F = 1.8C + 32$$

3.2.3.2 Escala lineal absoluta o amb un punt de referència

Una **escala lineal absoluta** és aquella en que la **temperatura mínima és nul·la**. Per tant, en aquest cas, com $B=0$, se suposa una relació de proporcionalitat directa entre la propietat termomètrica i la temperatura:

$$T = AX$$

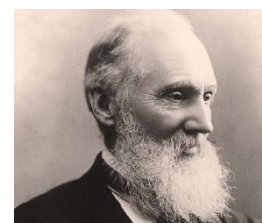
Ara, amb un punt sol punt fix n'hi ha prou. Si definim T_p com la temperatura del punt patró quan la propietat termomètrica és X_p , tenim:

$$T_p = AX_p \rightarrow A = \frac{T_p}{X_p}$$

Per tant, la temperatura T a l'escala definida d'aquesta forma és:

$$T = AX = T_p \frac{X}{X_p}$$

L'exemple més conegut és el de l'escala Kelvin, en la que la mínima temperatura és el zero absolut 0 K. En aquesta escala el patró és el **punt triple de l'aigua**, que és l'estat termodinàmic on hi ha



coexistència entre les fases sòlida, líquida i de vapor, essent la pressió 0.00603659 atm. Aquest punt va ser proposat per lord Kelvin (William Thomson 1824-1907) l'any 1854 i adoptat per la X Conferència General de Pesos i Mesures de París de l'any 1954. Presenta l'avantatge que és fàcilment reproduïble i que experimentalment no cal fixar la pressió a 1 atm, com en els casos dels punts d'ebullició i fusió de l'aigua. A aquest punt se li assigna el valor $T_3 = 273.16$ K (graus Kelvin). Així, si X_3 és el valor de la propietat termomètrica a aquesta temperatura, per qualsevol altra tindrem:

$$T = T_3 \frac{X}{X_3} = 273.16 \frac{X}{X_3}$$

L'escala Kelvin i la Celsius estan relacionades per:

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

De forma que el punt triple de l'aigua és de **0.01 °C** i el zero absolut **-273.15 °C**.

Fer a classe el problema I.2 de la col·lecció

I.2.- La resistència d'un filferro de metall R_t varia amb la temperatura $t_c(^{\circ}\text{C})$ mesurada sobre l'escala de gas ideal de la forma:

$$R_t = R_0(1 + \alpha t_c + \beta t_c^2)$$

on R_0 és el valor de R_t a 0°C , $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, i $\beta = -3,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-2}$. Es construeix un termòmetre que utilitza aquesta resistència com a propietat termomètrica i es defineix una escala termomètrica amb dos punts fixos: la fusió del gel (0°C) i l'ebullició de l'aigua a pressió atmosfèrica (100°C). Calculeu la temperatura t_R sobre l'escala de resistència quan el termòmetre de gas ideal marqui 70°C i determineu la temperatura t_c a la que la diferència entre t_R i t_c és màxima.

Sol.: $t_R=71,97^{\circ}\text{C}$; $t_c=50^{\circ}\text{C}$

Fer a classe T2 de l'abril de 2014

2.-El volum ocupat per un líquid en un tub capil·lar s'utilitza com a propietat termomètrica per a definir una escala de la forma $t^*=aV+b$ (a i b constants d'escala). El termòmetre es calibra amb el punt de fusió del gel i el punt de fusió de l'Indi a 1 atm, donant lloc a la unitat de temperatura ($^{\circ}\text{M}$). Si, en contacte amb l'Indi en el seu punt de fusió, el volum ocupat pel líquid és $1,2 V_0$, on V_0 és el volum ocupat pel líquid en el punt de fusió del gel i, a la temperatura de $t^*=39^{\circ}\text{M}$ el volum és $1,05V_0$, la temperatura de fusió de l'Indi en $^{\circ}\text{M}$, és:

a) 156°M .; b) $87,5^{\circ}\text{M}$.; c) 400°M .; d) 975°M .; e) $57,5^{\circ}\text{M}$.

Fer a classe T2 (part B) del juliol de 2015 (reavaluació)

2. Construïm un termòmetre utilitzant una propietat termomètrica X que depèn de la temperatura real t (en K) com $X = \ln(t^2 - A)$, on $A=14400 \text{ K}^2$. Definim la següent escala empírica absoluta de temperatures: $T = ae^{bX}$ (T en $^{\circ}\text{S}$ i X en unitats x), on a i b són constants. Fem servir com a punts fixes la fusió d'una substància A ($T_A=100^{\circ}\text{S}$, $X_A=7$ unitats x) i l'ebullició de l'aigua ($T_B=200^{\circ}\text{S}$, $X_B=10$ unitats x) a pressió normal. La temperatura que llegirem en el termòmetre quan la temperatura real sigui de 150 K és:

a) 128°S ; b) 143°S ; c) 150°S ; d) 159°S ; e) 172°S .

3.3 Termòmetre de gas a volum constant. Escala de temperatures del gas ideal

Objectius: Construir un termòmetre pel qual:

- La mesura **no depengui de la substància termomètrica**.
- Es verifiqui una **relació lineal entre la propietat termomètrica i la temperatura real**. Efectivament, pels gasos ideals es verifica una relació lineal entre la propietat termomètrica p i la temperatura real t : $p = \frac{nR}{V}t$.

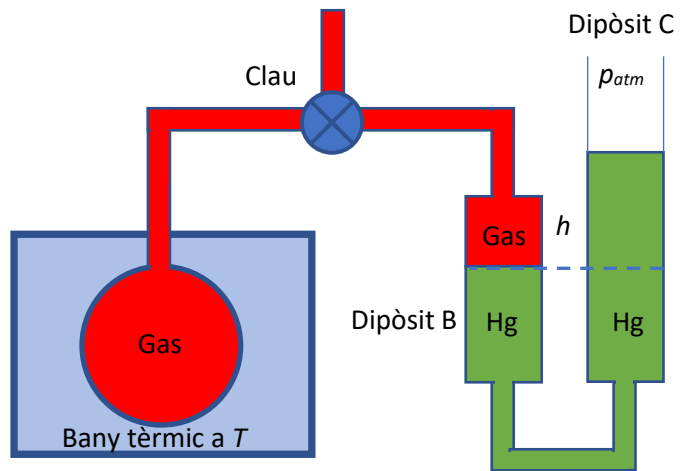
Propietat termomètrica: **Pressió d'un gas**.

Substància: Qualsevol **gas real** (O_2 , aire, N_2 , H_2 , He, ...)

Fonament físic 1: A **baixes pressions** tots els gasos es comporten com a ideals.

Fonament físic 2: Per un **gas ideal** es verifica una **relació lineal entre la pressió i la temperatura**: $p = nRT/V$.

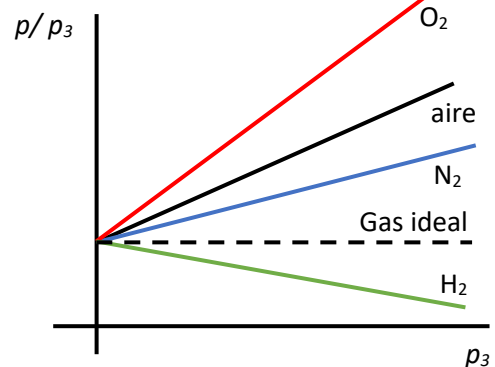
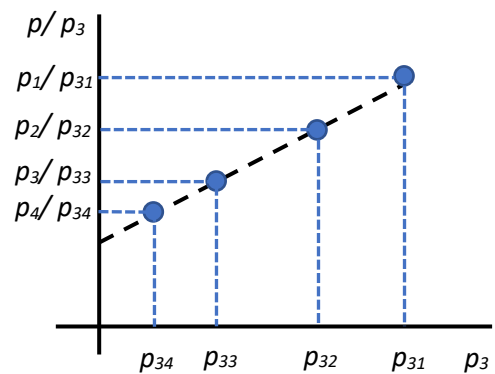
A l'esquema es representa un gas en contacte amb un bany tèrmic, que està a una temperatura T , que es vol determinar. El gas ocupa un volum que en tot moment es manté constant, tot movent verticalment el dipòsit auxiliar de mercuri C. La pressió del gas es mesura a partir de l'alçada de la columna de mercuri $p = p_{atm} + \rho_{Hg}gh$.



Es determinen les pressions del gas p_3 i p quan el bany tèrmic està a la temperatura del punt triple de l'aigua T_3 i quan està a la temperatura T . Si amb la clau traiem gas, i mesurem de nou les pressions a T_3 i T tindrem uns altres valors de p_3 i p . Si repetim el procediment i anem traient més gas, tindrem una família de pressions al punt triple ($p_{31}, p_{32}, p_{33}, p_{34}, \dots$) i a la temperatura T ($p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$).

Si representem gràficament els quocients p/p_3 en funció de p_3 observarem que p/p_3 tendeix a un valor no nul quan $p_3 \rightarrow 0$.

Si realitzem el mateix estudi per diferents gasos, observarem que en tots els casos s'obté el mateix valor del quocient p/p_3 quan



$p_3 \rightarrow 0$ i que és el que s'obté per un gas ideal.

En resum: per una banda, la pressió, que és la propietat termomètrica, varia amb la temperatura real, segons l'equació: $p = \frac{nR}{V}t$. D'altra banda, la relació entre la propietat termomètrica p i la temperatura mesurada, és $T = \frac{V}{nR}p$. És a dir, és de la forma $T=AX$. Per tant, en aquest cas qualsevol temperatura es determinarà a partir de la del punt triple $T_3 = 273.16$ K i de la relació entre les propietats termomètriques a ambdues temperatures:

$$T = 273.16 \lim_{p_3 \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_3} \right)_{V=ct}$$

COMENTARIS:

- L'escala de temperatures definida d'aquesta forma s'anomena dels **gasos ideals i no depèn de la substància termomètrica**.
- Aquesta escala coincideix amb la termodinàmica o absoluta, que es basa en el segon principi de la Termodinàmica.
- Amb aquests termòmetres es determinen amb precisió les temperatures dels punts fixes, que a la vegada serveixen per **calibrar qualsevol termòmetre**.

NOTA CURIOSA (treball autònom de l'estudiant): Perquè la temperatura del punt triple de l'aigua és 273.16 K ?

Imaginem que fem un experiment amb un termòmetre de gas a volum constant amb el qual mesurem les temperatures dels punts de fusió del gel T_g i d'ebullició T_v de l'aigua a 1 atm. Experimentalment s'observa que els valors als quals tendeix p/p_3 quan $p_3 \rightarrow 0$ per T_g i T_v són respectivament 0.9999634 i 1.3660492. Per tant, el quocient entre les pressions és $p_v/p_g = 1.3660492/0.9999634 = 1.3660992$. Com es vol que la diferència entre els dos punts sigui $T_v - T_g = 100$ K, tenim:

$$T_v = T_g + 100 = T_g \lim_{p_g \rightarrow 0} \left(\frac{p_v}{p_g} \right)_{V=ct} = 1.3660992T_g \rightarrow T_g = 273.15 \text{ K}$$

És a dir, la temperatura de fusió del gel és $T_g = 273.15$ K. Com experimentalment se sap que el punt triple de l'aigua està 0.01 °C per sobre de T_g , tenim que $T_3 = 273.16$ K.

Fer a classe el problema I.7 de la col·lecció

I.7.- Un termòmetre de gas a volum constant pot utilitzar dos gasos, A i B. Per mesurar la temperatura d'un sistema s'utilitza el gas A amb dues quantitats de gas diferents, obtenint els valors de p_3 (pressió quan el termòmetre es troba a la temperatura del punt triple de l'aigua) i de p (pressió quan el termòmetre es troba a la temperatura del sistema) que figuren a la taula adjunta. Determineu:

a) La temperatura del sistema mesurada en l'escala del gas ideal.

b) La pressió indicada pel termòmetre ple de gas B quan es posi en contacte amb el sistema si prèviament ha indicat una pressió de 100 mmHg en el punt triple.

Gas	p /mmHg	p_3 /mmHg
A	1000	500
	180	100
B	800	500
		100

Sol.: a) $T = 478$ K b) $p = 172$ mmHg

Fer a classe T3 de l'octubre de 2014

3.- Un termòmetre de gas a volum constant s'utilitza per determinar la temperatura real d'ebullició d'una determinada substància (T_E). Amb el gas O_2 , els valors de la pressió mesurats pel termòmetre de gas en contacte amb el punt patró P_p (amb temperatura T_p) i amb la substància en el seu punt d'ebullició (P_E) es mostren a la taula adjunta per a diferent nombre de mols (n) de gas. Si $T_E - T_p = 100$ K, es pot afirmar que:

Gas O_2	P_p (Tor)	P_E (Tor)
n_1	250,00	383,00
n_2 ($n_2 > n_1$)	1000,00	1535,30

a) $T_E = 288,36$ K.; b) $T_p = 388,36$ K.; c) $T_p = 273,16$ K.; d) $T_p = 273,15$ K.; e) $T_E = 373,15$ K.

3.4 Altres termòmetres (treball autònom de l'estudiant):**3.4.1 Termòmetres de líquids**

Propietat termomètrica: volum d'un líquid en un recipient.

Substàncies termomètriques amb gran capacitat de dilatació, com l'etanol o el mercuri (ho veurem al tema 2).

Pel Hg el rang varia entre -39 °C (solidificació) i 357 °C (ebullició).

Per l'etanol el rang varia entre -114 °C (solidificació) i 78 °C (ebullició).

3.4.2 Termòmetres de resistència

Substància termomètrica: platí o d'altres conductors.

Propietat termomètrica: resistència elèctrica que verifica la dependència $R(t) = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$

Rang de temperatures: -250 °C i 1000 °C.

3.4.3 Termistors

Substància termomètrica: semiconductor.

Propietat termomètrica: resistència elèctrica amb la dependència $R(t) = Ae^{B/t}$

3.4.4 Termoparells

Propietat termomètrica: força electromotriu induïda per efecte Seebeck.

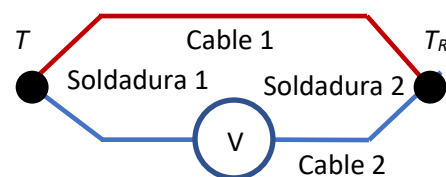
Fonament físic: Força electromotriu induïda entre les soldadures de dos cables conductors de materials diferents, que estan a temperatures diferents T (temperatura incògnita) i T_R (temperatura de referència). La

força electromotriu, que es mesura amb un voltímetre, depèn de la diferència de temperatures $\Delta T = T - T_R$:

$$\varepsilon(t) = a + b\Delta t + c\Delta t^2$$

Exemples: cromel (Ni-Cr)-alumel (Ni-Al) amb un rang entre -200 °C i 1370 °C, ferro-constantan (Cu-Ni) amb un rang entre -270 °C i 1200 °C, etc.

Al laboratori fareu una pràctica (coeficient de Joule-Kelvin) on s'utilitzen termoparells.



3.4.5 Termòmetres òptics

Propietat termomètrica: radiació visible emesa per un cos a alta temperatura.

TEMA 1

CONCEPTES BÀSICS

Enunciats de qüestions i problemes d'exàmens

Qüestions de test

T1 de l'abril de 2011. Solució: opció b

1.-Mitjançant un termòmetre de gas a volum constant es determina la temperatura REAL de fusió del tetraclorur de carboni 255,15 K. A la taula adjunta es donen els valors de pressió mesurats, P_p i P , a les temperatures del punt patró T_p i de fusió del tetraclorur de carboni amb dues masses de N_2 .

Massa de N_2	P (Tor)	P_p (Tor)
M1	545,94	500,00
M2	1500,00	1000,00

La temperatura del punt patró és:

- a) $T_p = 273,16$ K.; b) $T_p = 373,16$ K.; c) $T_p = 273,15$ K.;
d) $T_p = 255,15$ K.; e) $T_p = 23,15$ K.

T2 de l'abril de 2012. Solució: opció d

1.-En un termòmetre de líquid es construeix una escala termomètrica de la forma: $t^* = ah + b$; on h és l'alçaria del líquid al capil·lar comptada a partir de la seva base. Quan el termòmetre es troba en contacte amb aigua en el seu punt de fusió, el líquid del termòmetre arriba, en el capil·lar, fins a una alçaria de 30 mm i quan es troba en contacte amb aigua, en el seu punt d'ebullició normal, el líquid del termòmetre arriba fins a una alçaria de 130 mm. Si es gradua el termòmetre amb l'escala t^* , amb una resolució d'un grau, la temperatura més baixa que podem mesurar serà:

- a) 0°C .; b) $-1,3^\circ\text{C}$.; c) -10°C .; d) -30°C .; e) -16°C .

T6 del juny de 2012. Solució: opció a

6. Un termòmetre de gas real a volum constant funciona entre la temperatura de fusió del gel (T_F) i la temperatura d'ebullició de l'aigua (T_E). Els valors de pressió obtinguts a cada temperatura per a dos quantitats diferents de gas les trobem a la taula adjunta. És cert que:

- a) La P_E és 2,77218 atm quan P_F és 2 atm.
b) Si $n \rightarrow 0$, llavors (P_E/P_F) també tendeix a zero.
c) Si canviem el gas real canvien les temperatures T_F i T_E mesurades en l'escala del gas ideal.
d) L'equació de l'escala termomètrica del gas ideal és: $T_F = 273,15(P_E/P_F)$.
e) Cap de les altres respostes és certa.

	P_E (atm)	P_F (atm)
n_1	0,68555	0,5
$n_2 > n_1$	1,37609	1

T6 del novembre de 2012. Solució: opció c

6.- El principi Zero de la Termodinàmica expressa que:

- a) Dos sistemes sempre arriben a l'equilibri termodinàmic; b) Dos sistemes en contacte tèrmic sempre arriben a l'equilibri termodinàmic.; c) Dos sistemes no han d'estar en contacte tèrmic per arribar a l'equilibri tèrmic.; d) El termòmetre és un nou sistema termodinàmic.; e) Dos sistemes en equilibri tenen les mateixes variables intensives.

T5 del gener de 2013. Solució: opció b

5. La resistència R_t d'un metall, que s'utilitza com a propietat termomètrica per a la construcció d'un termòmetre, varia amb la temperatura real t_R ($^\circ\text{C}$) segons:

$$R_t = R_0 (1 + 3 \cdot 10^{-3} t_R - 3 \cdot 10^{-6} t_R^2)$$

Calibrant el termòmetre amb els punts de fusió i d'ebullició de l'aigua a 1 atm, la temperatura que marcaria aquest termòmetre a $t_R = 45^\circ\text{C}$ seria:

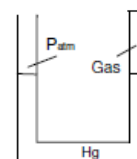
- a) $49,50^\circ\text{C}$.; b) $47,75^\circ\text{C}$.; c) $45,00^\circ\text{C}$.; d) $43,35^\circ\text{C}$.; e) $48,25^\circ\text{C}$.

T5 de l'abril de 2013. Solució: opció b

5.-El dispositiu de la figura es fa servir com a termòmetre essent la propietat termomètrica utilitzada la pressió del gas situat a la branca tancada. A pressió atmosfèrica, quan el termòmetre es troba en contacte amb gel fonent, el nivell de mercuri és el mateix en totes dues branques i quan es posa en contacte amb aigua en el seu punt de ebullició, el desnivell de mercuri entre les dues branques és de 19 cm. Si el termòmetre marca una temperatura de 75°C , la pressió del gas és de:

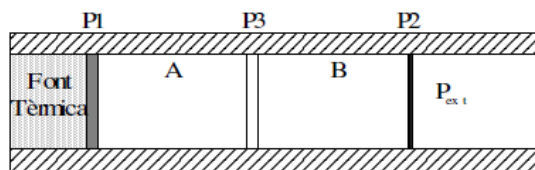
- a) 774,5 Tor.; b) 902,5 Tor.; c) 797,2 Tor.; d) 1472,5 Tor.; e) 832,5 Tor.

NOTA.- Negligir la dilatació del Hg i la del recipient.



T6 de l'abril de 2013. Solució: opció c

6.-Un recipient conté 2 gasos ideals separats per una paret de naturalesa desconeguda (P3) i té, a la part esquerra, una paret P1 impermeable, fixa i diatèrmana, en contacte amb una font tèrmica. A la part dreta una paret P2 mòbil i adiabàtica. L'estat inicial d'equilibri és el mateix per a tots dos gasos (P_0, V_0, T_0). Canviem la temperatura de la font a $3T_0$ i la pressió externa a $2P_0$. En el nou estat d'equilibri, $V_A = 3/2 V_0$ i $V_A + V_B = 5/2 V_0$. En aquestes condicions, la paret P3 pot ser:



- a) Impermeable, mòbil i diatèrmana.; b) Permeable, rígida i diatèrmana.; c) Impermeable, mòbil i adiabàtica.; d) Permeable, rígida i adiabàtica.; e) Cap, doncs no existeix.

T3 de l'octubre de 2013. Solució: opció a

3.-Dos termòmetres de mercuri en vidre es graduen linealment posant-los en contacte amb gel fonent i aigua en el seu punt d'ebullició normal. Els nivells dels líquids a les temperatures anteriors es marquen sobre el vidre amb els valors 0 i 100 en el termòmetre 1 i amb els valors -10 i 110 en el termòmetre 2. La lectura donada per tots dos termòmetres serà la mateixa a la temperatura, segons el termòmetre 1, de:

- a) 50 °C.; b) 60 °C.; c) 20 °C.; d) 30 °C.; e) No ho sabem, doncs no es pot determinar.

T2 de l'abril de 2014. Solució: opció a

2.-El volum ocupat per un líquid en un tub capil·lar s'utilitza com a propietat termomètrica per a definir una escala de la forma $t^* = aV + b$ (a i b constants d'escala). El termòmetre es calibra amb el punt de fusió del gel i el punt de fusió de l'Indi a 1 atm, donant lloc a la unitat de temperatura (°M). Si, en contacte amb l'Indi en el seu punt de fusió, el volum ocupat pel líquid és $1,2 V_0$, on V_0 és el volum ocupat pel líquid en el punt de fusió del gel i, a la temperatura de $t^* = 39^\circ M$ el volum és $1,05V_0$, la temperatura de fusió de l'Indi en °M, és:

- a) 156°M.; b) 87,5°M.; c) 400°M.; d) 975°M.; e) 57.5°M.

T3 de l'octubre de 2014. Solució: opció a

3.- Un termòmetre de gas a volum constant s'utilitza per determinar la temperatura real d'ebullició d'una determinada substància (T_E). Amb el gas O_2 , els valors de la pressió mesurats pel termòmetre de gas en contacte amb el punt patró P_p (amb temperatura T_p) i amb la substància en el seu punt d'ebullició (P_E) es mostren a la taula adjunta per a diferent nombre de mols (n) de gas. Si $T_E - T_p = 100$ K, es pot afirmar que:

Gas O_2	P_p (Tor)	P_E (Tor)
n_1	250,00	383,00
n_2 ($n_2 > n_1$)	1000,00	1535,30

- a) $T_E = 288,36$ K.; b) $T_p = 388,36$ K.; c) $T_p = 273,16$ K.; d) $T_p = 273,15$ K.; e) $T_E = 373,15$ K.

T3 de l'abril de 2015. Solució: opció a

3.- Un termòmetre de gas ideal a volum constant es calibra amb el punt d'ebullició del N_2 a pressió normal (T_{p,N_2}) fent ús d'un gas A i un gas B, per als que les pressions obtingudes en el punt de calibració (P_p) i a 82,1 K (P) en l'escala de gas ideal, són les consignades a la taula adjunta. La temperatura T_{p,N_2} i la pressió P_B són:

Gas	P_p /Tor	P /Tor
A	1200	1000
	2200	2000
B	P_B	1000
	2600	2000

- a) $T_{p,N_2} = 63,15$ K i $P_B = 1300$ Tor; b) $T_{p,N_2} = 63,15$ K i $P_B = 1310$ Tor;
- c) $T_{p,N_2} = 108,15$ K i $P_B = 1300$ Tor; d) $T_{p,N_2} = 163,15$ K i $P_B = 763,4$ Tor;
- e) $T_{p,N_2} = 163,15$ K i $P_B = 2300$ Tor.

T2 del juliol de 2015. Part B. Solució: opció d

2. Construïm un termòmetre utilitzant una propietat termomètrica X que depèn de la temperatura real t (en K) com $X = \ln(t^2 - A)$, on $A = 14400$ K². Definim la següent escala empírica absoluta de temperatures: $T = ae^{bX}$ (T en °S i X en unitats x), on a i b són constants. Fem servir com a punts fixes la fusió d'una substància A ($T_A = 100$ °S, $X_A = 7$ unitats x) i l'ebullició de l'aigua ($T_B = 200$ °S, $X_B = 10$ unitats x) a pressió normal. La temperatura que llegirem en el termòmetre quan la temperatura real sigui de 150 K és:

- a) 128 °S; b) 143 °S; c) 150 °S; d) 159 °S; e) 172 °S.

T2 de l'octubre de 2015. Solució: opció c

2. En un cert rang de temperatures, dues escales de temperatura (T_M , $^{\circ}M$ i T_N , $^{\circ}N$) es relacionen amb l'escala Celsius (t_C , $^{\circ}C$) segons: $T_M = 0.9T_C - 8$ i $T_N = 2(T_C)^{1/2}$. La temperatura, en l'escala Celsius, en la que coincideixen les dues escales T_M i T_N és:
 a) Cap.; b) $T_C = -12.3^{\circ}C$.; c) $T_C = 18.4^{\circ}C$.; d) $T_C = 11.2^{\circ}C$.; e) $T_C = 4.29^{\circ}C$.

T4 del juny de 2016. Solució: opció b

4. La resistència d'un material té una dependència amb la temperatura real (t_C en $^{\circ}C$) de $R_t = at_C^3 + b$. Si construïm un termòmetre amb una escala centígrada (t^*), calibrada entre els punts $t_0^* = 0^{\circ}C$ i $t_{100}^* = 100^{\circ}C$, la temperatura t_C per a la que la diferència $|t_C - t^*|$ és màxima:
 a) No es pot calcular, doncs falten dades.; b) És $t_C = 57.7^{\circ}C$.; c) És $t_C = 50.0^{\circ}C$.; d) És $t_C = 63.1^{\circ}C$.; e) És $t_C = -63.2^{\circ}C$.

T4 del juliol de 2016. Part A. Solució: opció a

4. Mitjançant una propietat termomètrica $X(t)$, on t és la temperatura mesurada en un termòmetre de gas ideal a volum constant, es construeix un termòmetre amb una escala lineal Celsius de temperatura, $\Theta(t)$. És cert que:
 a) Si $X(t) = A \cdot t^2$, $|\Theta(t) - t|$ és màxima per $t = 50^{\circ}C$ en el rang de 0 a $100^{\circ}C$.; b) Si $X(t)$ és una funció lineal de la temperatura t , $\Theta(t) - t$ és sempre positiva.; c) Si $X(t)$ és una funció quadràtica de la temperatura t , $\Theta(t) - t$ és sempre positiva.; d) Si $X(t) = A \cdot t^2$, $\Theta(t) - t \neq 0$ per $t = 100^{\circ}C$ i per $t = 0^{\circ}C$.; e) Si $X(t) = A \cdot e^{at}$, no es pot construir una escala lineal.

T5 del gener de 2017. Solució: opció b

5. Per mesurar la temperatura real d'ebullició del Benzè (T_B) a pressió atmosfèrica, s'utilitza un termòmetre de Gas a volum constant. Com a sistema patró considerem H_2O i com a temperatura d'un punt fix, la de fusió del gel (T_h) a pressió atmosfèrica. La pressió mesurada a T_B (P_B) i a T_h (P_h) per a diferents quantitats de gas es reproduïxen a la taula adjunta. És cert que:

	P_B (Tor)	P_h (Tor)
n_1	300	200
n_2	905	500

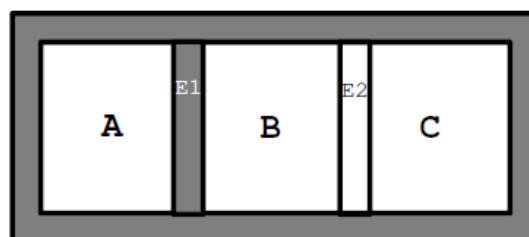
a) $T_B = 136.6^{\circ}C$.; b) $T_B = 353.3 K$.; c) És impossible calcular la temperatura d'ebullició (T_B) del Benzè.; d) $T_B = 80.2 K$.; e) $T_B = 409.7 K$.

T5 de l'abril de 2017. Solució: opció c

5. Intentem construir un termòmetre amb una escala Celsius de temperatura, t^* , mitjançant una propietat termomètrica $Z(t) = Z_0(1 + \sqrt{t})$, on t és la temperatura mesurada en un termòmetre de gas ideal a volum constant (en $^{\circ}C$). La màxima discrepància entre t i t^* serà a la temperatura t de:
 a) $50^{\circ}C$.; b) $30.8^{\circ}C$.; c) $25^{\circ}C$.; d) $57.7^{\circ}C$.; e) $100^{\circ}C$.

T7 de l'abril de 2017. Solució: opció d

7. Un cilindre horitzontal envoltat per parets adiabàtiques i rígides, s'ha dividit en tres compartiments (A, B i C) mitjançant dos èmbols diferents (E1 i E2). En cada compartiment tenim inicialment (ESTAT 0), n_0 mols d'un gas ideal a T_0 , P_0 i V_0 . L'èmbol E1 és adiabàtic, mòbil i impermeable, mentre que l'èmbol E2 és diatèrman, mòbil i permeable. Posteriorment, per l'acció d'una resistència en B s'aconsegueix que la temperatura del compartiment B sigui $2T_0$ (ESTAT 1). S'observa en aquest nou estat que el volum de C és $V_0/3$ i el d'A és $2V_0$. És cert que:



a) $p_{A1} = p_{B1} = 2p_0$, $p_{C1} = 4p_0$.; b) $T_{A1} = T_{B1} = T_{C1} = 2T_0$.; c) $n_{A1} = n_{B1} = n_{C1} = 2n_0$.; d) $n_{A1} = n_0$, $n_{B1} = 4/3n_0$, $n_{C1} = 2/3n_0$.; e) $T_{A1} = T_0$, $T_{B1} = T_{C1} = 2T_0$.

T1 del juny de 2017. Solució: opció a

1. Considerem una escala lineal de temperatures ($^{\circ}\text{R}$), definida de forma que els punts de fusió del gel i ebullició de l'aigua, a 1 atm, són 50 i 200 $^{\circ}\text{R}$, respectivament. La temperatura, en $^{\circ}\text{C}$, a la que coincidirà el valor numèric, mesurat en aquesta escala i el corresponent en l'escala Celsius, és:

a) -100°C ; b) -50°C ; c) 50°C ; d) 0°C ; e) -150°C

T3 del juny de 2017. Solució: opció d

3. Indiqueu quina de les següents afirmacions és correcta:

a) La propietat termomètrica d'un termòmetre de gas a volum constant és el volum.; b) El principi zero de la Termodinàmica afirma que: perquè dos sistemes termodinàmics, que estan en equilibri tèrmic amb un tercer es trobin en equilibri tèrmic entre ells, cal que estiguin en contacte tèrmic.; c) La temperatura i el volum són propietats intensives.; d) Una paret permeable no és adiabàtica.; e) Si dos sistemes estan en equilibri tèrmic, també estan en equilibri termodinàmic.

T5 del novembre de 2017. Solució: opció a

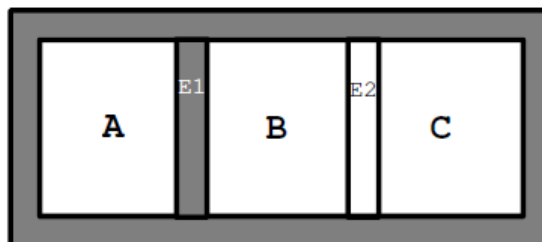
5. Amb un **termòmetre de gas a volum constant** volem mesurar la temperatura de fusió d'un metall, T_f . Fem servir com a punt fix d'un sistema patró, el punt triple de l'aigua, T_3 . Els valors de la pressió a la temperatura T_f , p_f , i a la temperatura T_3 , p_3 , per a 2 masses diferents d'un gas real A són els consignats a la taula adjunta. Si en lloc d'utilitzar el gas real A, es pogués utilitzar un gas ideal, els valors p_1 i p_2 són:

Gas real A		
Massa	p_f (atm)	p_3 (atm)
M_1	1.5	1,0
M_2	1.0	0,5
Gas Ideal		
Massa	p_f (atm)	p_3 (atm)
M_1	p_1	1,0
M_2	p_2	0,5

a) $p_1=2,5$ atm, $p_2=1,25$ atm.; b) $p_1=p_2$.; c) $p_1=1$ atm, $p_2=0,5$ atm.; d) $p_1=1,5$ atm, $p_2=1$ atm.; e) Impossibles de calcular.

T7 del novembre de 2017. Solució: opció c

7. Un cilindre horitzontal envoltat per parets adiabàtiques i rígides, s'ha dividit en tres compartiments (A, B i C) mitjançant dos èmbols diferents (E1 i E2). En cada compartiment tenim inicialment (ESTAT 0), n_0 mols d'un gas ideal a T_0 , P_0 i V_0 . Posteriorment, per l'acció d'una resistència elèctrica en A s'aconsegueix un nou estat d'equilibri (ESTAT 1). Sabem que en aquest nou estat tenim n_0 mols a A i n_0 mols a C. El nou volum de C és $V_0/3$ mentre que el nou volum d'A és V_0 . És pot assegurar que:



a) L'èmbol E1 està fixat i és adiabàtic.; b) L'èmbol E2 és mòbil, adiabàtic i permeable.; c) L'èmbol E1 està fixat, és diatèrman i impermeable.; d) L'èmbol E2 és mòbil, diatèrman i impermeable.; e) Els èmbols E1 i E2 són permeables.

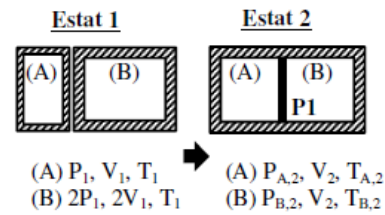
T2 del gener de 2018. Solució: opció a

2. Construïm un termòmetre amb una peça d'un sòlid, fent servir com a propietat termomètrica la longitud de la peça, L . Considerem una escala termomètrica d'un punt fix, on fem servir el punt triple del mercuri (Hg) per definir l'escala de Lord Darsergius, la unitat de la qual és D. Si en aquesta escala, el $T_3(\text{Hg})$ és 234,2 D (que té el mateix valor en Kelvin) i la dependència de L amb la temperatura mesurada amb un termòmetre de gas ideal, T_{Real} (en K), és $L=L_0(1+0,01T_{\text{Real}}+10^{-5}T_{\text{Real}}^2)$, la temperatura en D quan T_{Real} és 300 K, serà:

a) 295,0 D.; b) 298,9 D.; c) 354,5 D.; d) 273,2 D.; e) Impossible de calcular sense saber L_0 .

T5 de l'abril de 2018. Solució: opció e

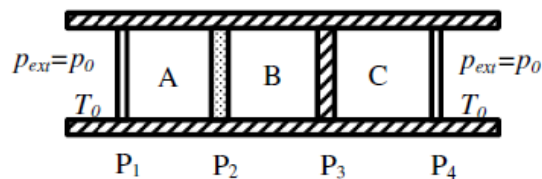
5. Dos gasos ideals es troben inicialment en dos recintes A i B de parets adiabàtiques i rígides, en un estat d'equilibri (Estat 1), tal com es pot observar a la figura adjunta. Els posem en contacte mitjançant una paret P1 de naturalesa desconeguda, de tal manera que ambdós gasos ideals es trobin en l'estat d'equilibri (Estat 2) a on es compleix que: $2V_2=3V_1$. Es verifica que:



a) La paret P1 pot ser impermeable i diatèrmana.; b) Podem assegurar que la paret P1 és mòbil i adiabàtica.; c) Si $T_{A,2}=T_{B,2}$, podem assegurar que la paret P1 és diatèrmana i fixa.; d) La paret P1 és obligatòriament permeable.; e) La paret P1, si és diatèrmana i mòbil, obligatòriament és permeable.

T3 del juny de 2018. Solució: opció a

3. Dins d'un recipient cilíndric amb les parets laterals rígides, impermeables i adiabàtiques hi ha tres gasos ideals, separats per quatre parets impermeables P_1, P_2, P_3 i P_4 , que delimiten els espais A, B i C, on hi ha els gasos. A més, P_3 és fixa i adiabàtica, mentre que les parets P_1 i P_4 són mòbils i diatèrmanes. Inicialment els tres gasos ocupen el mateix volum V_0 i estan a la mateixa temperatura T_0 i pressió p_0 . Si la temperatura externa es manté constant i la pressió externa es dobla ($p_{ext} = 2p_0$), s'observa que la suma dels volums que ocupen els gasos és $(4/3)V_0$. En aquest cas es pot afirmar que la paret P_2 és:



Si la temperatura externa es manté constant i la pressió externa es dobla ($p_{ext} = 2p_0$), s'observa que la suma dels volums que ocupen els gasos és $(4/3)V_0$. En aquest cas es pot afirmar que la paret P_2 és:

a) Mòbil i adiabàtica.; b) Mòbil i diatèrmana.; c) Rígida i diatèrmana.; d) Rígida i adiabàtica.; e) Impossibile saber-ho.

T10 del juliol de 2018. Part B. Solució: opció b

10. La resistència d'un termistor varia amb la temperatura segons $R(t) = Ae^{B/t}$, on $R(t)$ s'expressa en Ω i la temperatura real t en K. Les resistències del termistor, en els punts de fusió del gel i d'ebullició de l'aigua a 1 atm, valen respectivament 950Ω i 1050Ω . Si es construeix un termòmetre amb una escala centígrada, la temperatura mesurada quan la temperatura real és de 50°C , val:

a) $50,0^\circ\text{C}$.; b) Un valor que no està entre les altres respostes.; c) $52,5^\circ\text{C}$.; d) $49,5^\circ\text{C}$.; e) $56,9^\circ\text{C}$.

T7 de l'octubre de 2018. Solució: 236.63 S

7. Per construir un termòmetre fem servir com a propietat termomètrica la resistència elèctrica, R , d'un metall. Definim una escala de temperatures lineal amb unitats de graus S ($^\circ\text{S}$). S'utilitza com a punt fix, el punt triple de l'amoníac ($195,40 \text{ K}$) al que assignem una temperatura de 100°S . Sabent que la dependència de la resistència amb la temperatura mesurada amb el termòmetre de gas ideal (T en K) és $R = R_0(aT + bT^2 - 1500)$, on $a=10 \text{ K}^{-1}$ i $b=0,01 \text{ K}^{-2}$, determineu la temperatura mesurada pel nostre termòmetre ($^\circ\text{S}$) quan el situem en equilibri tèrmic amb líquid, sòlid i vapor d'aigua ($273,16 \text{ K}$) (precisió de 2 decimals; Respondre a la casella corresponent).

T1 del juny de 2019. Solució: opció b

1. Es calibra un termòmetre de mercuri segons una escala Celsius, prenent com a referència els punts de fusió i d'ebullició de l'aigua a 1 atm. La propietat termomètrica és la longitud de la columna de mercuri que verifica la següent dependència amb la temperatura real (t), referida al punt de fusió del gel, $l = l_0 e^{\lambda t}$, on λ és el coeficient de dilatació lineal del mercuri $67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ i l_0 la longitud de la columna de mercuri a la temperatura de fusió del gel. La temperatura real (t) a la que la discrepància entre els valors mesurat (t^*) i real (t) és màxima és de: (Arrodoniu el resultat a la dècima de grau)

a) $49,5^\circ\text{C}$.; b) $50,0^\circ\text{C}$.; c) $50,7^\circ\text{C}$.; d) $49,7^\circ\text{C}$.; e) $50,3^\circ\text{C}$.

T8 de l'octubre de 2019. Solució: opció d

8. Volem posar en funcionament un termòmetre de gas a volum constant per tal de mesurar la temperatura **real** d'ebullició normal d'un sistema pVT (T_e). Fem servir com a punt fix d'un sistema patró, el punt triple de l'aigua ($T_3=273,16\text{K}$). Mesurem les pressions d'una certa quantitat (n_1) d'un gas real en equilibri tèrmic amb aigua en el seu punt triple (p_3) i amb el sistema en el punt d'ebullició normal (p_e), respectivament. Fem una segona sèrie de mesures amb una quantitat diferent (n_2) del mateix gas real. Les dades es mostren en la taula adjunta. La temperatura real d'ebullició normal del sistema pVT és:

	P_e (atm)	P_3 (atm)
n_1	1,22	1,00
n_2	0,66	0,50

a) 278,62 K.; **b)** 387,66 K.; **c)** 360,57 K.; **d)** 387,89 K.; **e)** 333,26 K.

Problemes d'exàmens

Q del gener de 2014

Q (25 punts). La temperatura és una de les magnituds físiques per excel·lència de la Termodinàmica. Sabem que és una funció d'estat amb caràcter intensiu que es pot mesurar utilitzant un dispositiu anomenat termòmetre. El seu disseny requereix del coneixement d'una sèrie de conceptes. Definiu, **breument i amb una frase**:

a) Sistema termomètric i propietat termomètrica.

El Principi Zero de la Termodinàmica aprofundeix en el concepte d'equilibri tèrmic entre sistemes termodinàmics. Justifiqueu, **breument i amb una frase**:

b) L'afirmació: *El Principi Zero de la Termodinàmica postula l'existència del termòmetre.* (No es tracta d'explicar/enunciar el Principi Zero).

Històricament, la **unitat de temperatura** ha estat establerta mitjançant les escales termomètriques empíriques. Determineu:

c) L'equació de l'escala Celsius que dona lloc a la unitat de temperatura °C. (Definiu clarament, el sistema patró, els punts fixos o reproductibles del sistema patró i determineu les constants d'escala, indicant clarament el procediment).

L'escala Fahrenheit defineix la unitat de temperatura °F. En aquest cas, la fusió del gel i l'ebullició de l'aigua, a 1 atm, tenen lloc a 32 °F i 212 °F, respectivament. Determineu:

d) L'expressió que relaciona el canvi d'unitats, de °C a °F (indiqueu clarament el procediment).

L'escala Kelvin (la unitat de temperatura és K) és una **escala centígrada i absoluta** de temperatures que va ser identificada a partir de l'escala termomètrica del GAS IDEAL, construïda a partir d'un termòmetre de gas a volum constant. Històricament, aquesta escala va utilitzar com a sistema patró l'aigua i com a únic punt reproductible, la **temperatura real** de fusió del gel a 1 atm (T_h) que era *a priori* desconeguda. Demostreu que (indiqueu clarament el procediment):

e) La **temperatura real** de fusió del gel T_h és 273,15 i la d'ebullició de l'aigua T_v és 373,15 segons l'escala termomètrica del gas ideal. (Recordeu que experimentalment es va establir que $\lim_{P_h \rightarrow 0} \left[\frac{P_v}{P_h} \right] = 1,366099$; P_h i P_v són les pressions d'un gas a les temperatures T_h i T_v).

SOLUCIÓ: c) $T(^{\circ}C) = \frac{100(Z-Z_h)}{Z_v-Z_h}$, d) $T(^{\circ}F) = 1,8 T(^{\circ}C) + 32$

