

# 1 Primer principi de la termodinàmica

## 1.1 L'equació d'estat del gas ideal

El gas ideal és el model més senzill d'un gas real. Per una banda no tenim en compte el volum que ocupen els àtoms o mol·lècules del gas i tampoc possibles forces entre partícules. Només es consideren les forces degudes als xocs entre partícules i parets del recipient. En aquestes condicions es pot provar que l'equació d'estat del gas ideal és

$$pV = nRT$$

on

- $p$  (o  $P$ ), és la pressió a que es troba el gas. La seva unitat és *atmosfera* o *Pascal* (MKS).

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$$

o de forma simplificada

$$1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

també es fa servir el *bar*

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

- $V$ , és el volum que ocupa el gas. Es fa servir el  $m^3$  (MKS) o també el  $dm^3 \equiv \text{litre}$  com a unitat.
- $n$ , és el nombre de *mols* que té el gas. Recordem que el nombre de mols d'una substància es calcula com

$$n = \frac{m}{M}$$

on  $m$  és la massa en grams i  $M$  la massa molecular de la substància.

**Exemple 1.1.1** Calculeu quants mols d'aigua hi ha en 90 grams.

L'aigua,  $H_2O$  té massa molecular igual a 18, ja que l'oxigen té massa atòmica 16 i l'hidrogen 1. Aquestes dades es poden consultar a una taula periòdica. Llavors el nombre de mols és

$$n = \frac{m}{M} = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol}$$

**Exemple 1.1.2** *Calculeu quants mols d'àcid acetilsalicílic hi ha en una aspirina de 500 mil·ligrams.*

La fórmula empírica de l'aspirina és  $C_9H_8O_4$ , de forma que té massa molecular igual a 180, ja que el carboni té massa atòmica 12, l'oxigen 16 i l'hidrogen 1. Aquestes dades es poden consultar a una taula periòdica. Llavors el nombre de mols és

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{180} = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

\* \* \*

- $R$  és una constant que pren els valors

$$8,31 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

o

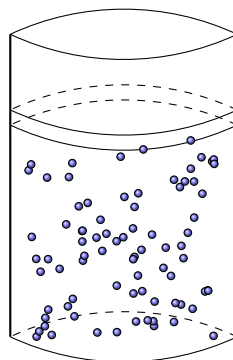
$$0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

en funció de les unitats triades per la pressió i el volum.

- $T$  es tracta de la temperatura. Sempre s'ha de fer servir *Kelvin* (no es diu “graus Kelvin”).

## 1.2 Calor i energia interna

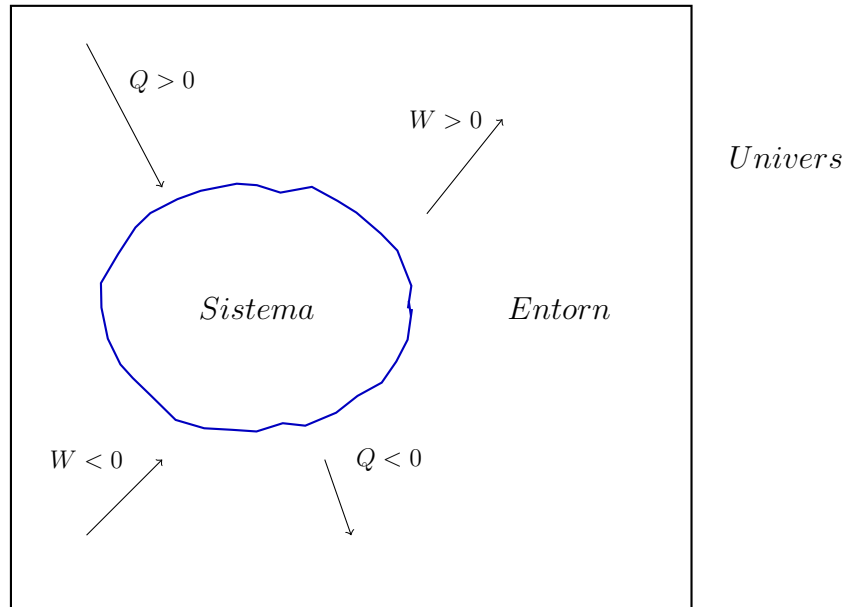
Suposem que tenim un gas ideal tancat en un recipient que disposa d'un èmbol.



Tenim dues formes diferents d'augmentar la seva energia interna. Proporcionant calor al sistema, o fent treball sobre ell. Això es pot resumir en l'expressió

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

Hem de recordar el criteri de signes que es fa servir a Física per la calor i el treball.



Ja que ens interessa el treball que pot fer un sistema, prenem aquest com positiu. Quan el treball el fem nosaltres sobre el sistema, el prenem amb signe negatiu. La calor subministrada al sistema es pren com positiva, mentre que la que el sistema aporta al seus voltants es pren negativa.

**Exemple 1.2.1** Calculeu la variació d'energia interna que experimenta un sistema sobre el qual es fan 30 J de treball i al mateix temps se n'extreuen 40 J en forma de calor.

Aplicant el primer principi

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = -40 - (-30) = -40 + 30 = -10 \text{ J}$$

El sistema ha perdut 10 J.

\* \* \*

És important tenir en compte que pel gas ideal l'energia interna només depèn de la temperatura del sistema

$$\Delta U = U(T)$$

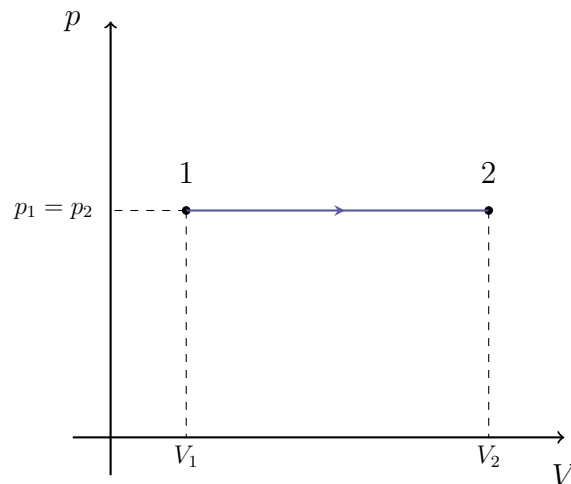
Per una altra banda, la importància de la definició que hem donat per l'energia interna rau en que esdevé una *funció d'estat*, cosa que vol dir que el seu valor només depèn de l'estat en el que es troba el sistema, i la seva variació no depèn del camí que segueixi per passar d'un estat a un altre. Aquest resultat és notable, ja que ni la calor ni el treball són per si mateixes funcions d'estat.

### 1.3 Treball fet per un gas ideal. Diagrames pV

El treball que fa un gas ideal al expandir-se depèn del camí seguit entre els estats inicial i final. Considerarem els processos fonamentals que pot patir un gas tancat en un recipient dotat amb un èmbol mòbil.

#### 1.3.1 Processos isobàrics

En un procés d'aquesta mena la pressió es manté constant. Al diagrama  $PV$  es pot representar com



El treball fet pel gas en el procés d'expansió de 1 a 2 val

$$W_{1 \rightarrow 2} = p_1(V_2 - V_1)$$

noteu que coincideix geomètricament amb l'àrea del rectangle definit pels punts considerats.

**Exemple 1.3.1** Calculeu el treball fet per un mol de gas que passa d'ocupar un volum de 10 l a 30 l si ho fa a una pressió de 3 atm. Calculeu també les temperatures del gas al principi i al final del procés.

El treball val

$$W_{1 \rightarrow 2} = 3 \cdot 101\,325 \cdot (30 - 10) \cdot 10^{-3} = 6079,5 \text{ J}$$

Ara, de l'equació d'estat del gas ideal

$$pV = nRT \rightarrow T = \frac{pV}{nR}$$



al principi

$$T_1 = \frac{pV_1}{nR} = \frac{3 \cdot 10}{1 \cdot 0,082} = 365,85 \text{ K}$$

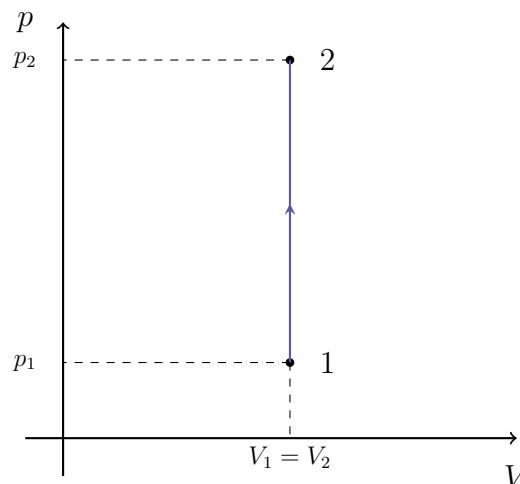
al final

$$T_2 = \frac{pV_2}{nR} = \frac{3 \cdot 30}{1 \cdot 0,082} = 1097,56 \text{ K}$$

Noteu que per tal de mantenir la pressió constant, el gas s'ha d'escalfar externament al augmentar el seu volum.

### 1.3.2 Processos isocors

Un procés isocor és aquell que es dona a volum constant. En aquestes condicions el treball és trivialment zero.



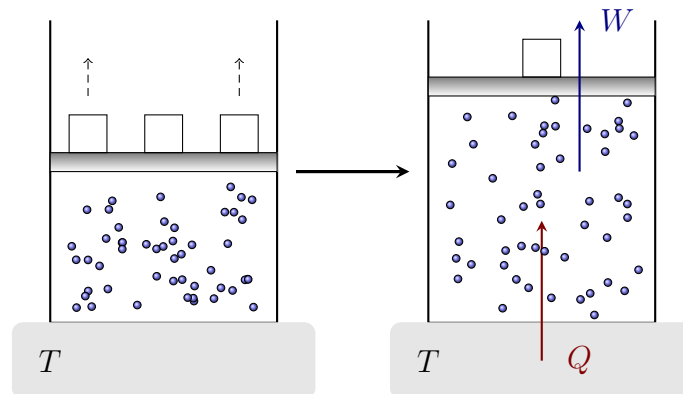
Un exemple d'aquest procés pot ser l'augment de pressió que patiria el gas tancat dins una bombona de butà quan aquesta queda exposada a la llum solar.

### 1.3.3 Processos isotèrmics

En aquests processos la temperatura es manté constant. Per tal que succeeixi això, el sistema s'ha de mantenir en contacte amb un *reservori* extern. En el context de la termodinàmica, un *reservori* es pot pensar com un entorn de massa infinita de forma que pot absorbir i/o cedir calor sense que la seva temperatura canviï. És equivalent pensar que en una substància amb capacitat calorífica infinita. Un exemple de reservori és el mar. El fet que

ens banyem nosaltres no canvia la temperatura de l'aigua, ja que la massa d'aigua és molt més gran que la nostra.

Considerem doncs el sistema que hem presentat a la secció 1.2 i, després de posar-lo en contacte amb un reservori a temperatura  $T$ , deixem que faci treball contra l'exterior



Com hem vist, l'energia interna és una funció d'estat que només depèn de la temperatura, d'aquesta manera, en una transformació isotèrmica tenim  $\Delta U = 0$ , llavors, el primer principi

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

s'escriu com

$$0 = \Delta Q - \Delta W \rightarrow \Delta Q = \Delta W$$

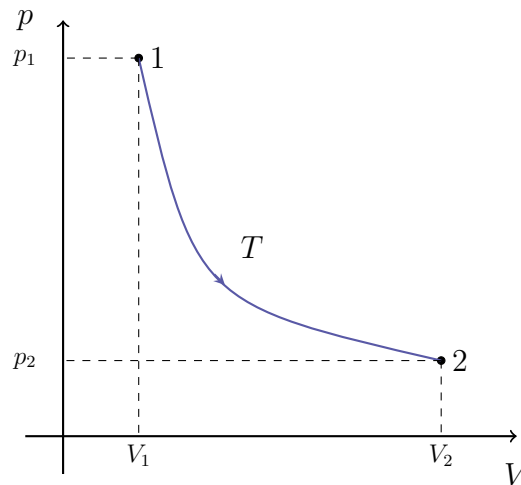
és a dir, com el sistema s'està expandint contra l'exterior i per tant, fent treball, ha d'entrar calor en el sistema. Aquesta calor prové del reservori a temperatura  $T$  constant. Aquesta situació ens fa veure clarament que calor i temperatura són magnituds diferents, quan sovint es confonen. A partir de l'equació d'estat del gas ideal

$$pV = nRT$$

podem obtenir la funció que haurem de representar

$$p = \frac{nRT}{V}$$

que és una hipèrbola al diagrama  $pV$



es pot provar que el treball fet per el gas en el procés d'expansió val

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

**Exemple 1.3.2** Calculeu el treball que fan dos mols de gas al expandir-se de forma isotèrmica a temperatura 300 K si el seu volum es triplica.

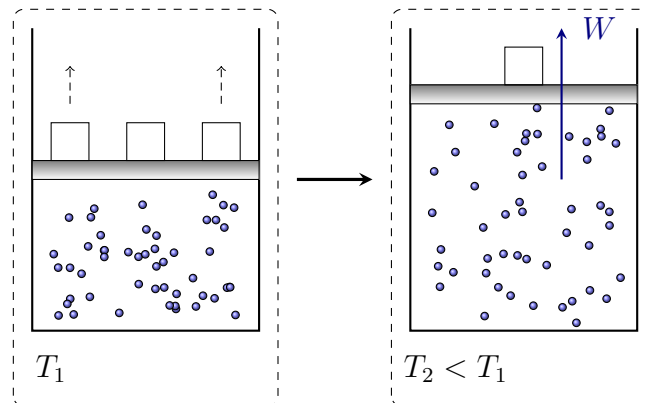
Apliquem directament el resultat obtingut recentment

$$W_{1 \rightarrow 2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{3V_1}{V_1} = 18,26 \text{ J}$$

Remarquem que en el sistema han hagut d'entrar 18,26 J en forma de calor per tal que l'expansió pugui fer-se a temperatura constant.

### 1.3.4 Processos adiabàtics

Aquests processos es caracteritzen perquè no permetem l'intercanvi de calor del sistema amb l'exterior. Considerem l'expansió d'un gas dins un recipient aïllat de l'exterior (en línia discontinua al dibuix)



Per què és  $T_2 < T_1$ ? A partir del primer principi

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

i per ser adiabàtic el procés, tenim  $\Delta Q = 0$ , llavors podem escriure

$$\Delta U = -\Delta W$$

és a dir el sistema es refreda, ja que l'energia interna disminueix i aquesta només depèn de la temperatura. En una expansió en aquestes condicions entre dos punts 1 i 2 es compleix l'equació

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

on  $\gamma$  és l'anomenat *coeficient adiabàtic* que es calcula com

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

on  $C_p$ ,  $C_V$  són les capacitats calorífiques d'un gas a pressió i volum constant respectivament. Experimentalment es veu que costa més escalfar un gas a pressió constant que a volum constant. A volum constant, tota la calor que s'entrega al gas contribueix a augmentar la seva energia interna, i per tant, la seva temperatura. A pressió constant, com que permetem que el volum canviï, part de la calor que s'entrega al gas es transforma en treball que fa el gas. Per gasos monoatòmics és

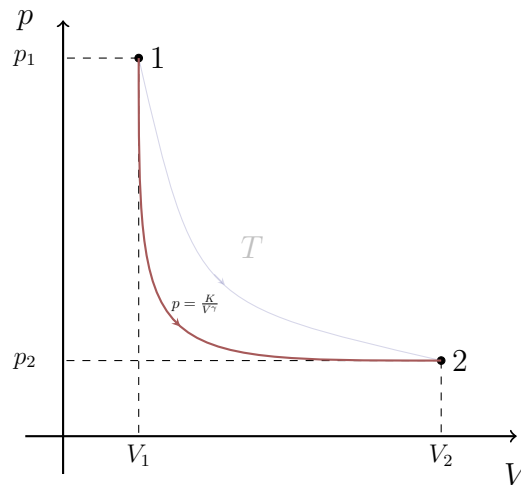
$$C_p = \frac{5}{2}nR \quad C_V = \frac{3}{2}nR$$

per gasos diatòmics

$$C_p = \frac{7}{2}nR \quad C_V = \frac{5}{2}nR$$

La gràfica qualitativa que s'obté per la transformació adiabàtica és





on hem representat la isoterma corresponent entre els mateixos punts per tal de fer notar que la corba de la adiabàtica és més pronunciada.

El treball fet per el gas en aquest procés val

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

**Exemple 1.3.3** *Suposem que tenim un gas diatòmic en un recipient de volum  $2 \text{ m}^3$  a una pressió de  $10^6 \text{ Pa}$ . Calculeu el treball que fa un gas al expandir-se adiabàticament suposant que el volum es triplica.*

Calculem la pressió al final

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \rightarrow p_2 = p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 10^6 \cdot \left( \frac{2}{2 \cdot 3} \right)^{\frac{7}{5}} = 2,148 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

El treball demanat serà

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{10^6 \cdot 2 - 2,148 \cdot 10^5 \cdot 6}{\frac{7}{5} - 1} = 17,78 \text{ J}$$

Tots aquests processos vistos fins aquí es poden enllaçar per formar un *cicle* termodinàmic, en el qual el gas se sotmet a diferents transformacions per acabar tornant a l'estat inicial.

## Exercicis

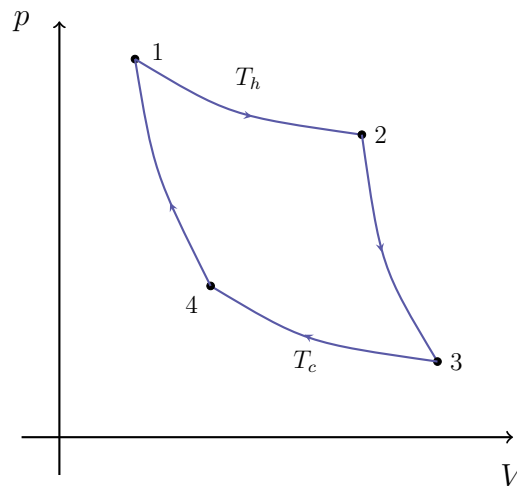
1. Un gas s'expansiona de forma isobàrica a  $p = 6 \text{ bar}$  des d'un volum inicial  $V_1 = 1 \text{ dm}^3$  a  $V_2 = 4 \text{ dm}^3$ . Determineu el treball  $W$  produït en l'expansió i dibuixeu el diagrama  $pV$  corresponent

## 2 Segon principi de la termodinàmica

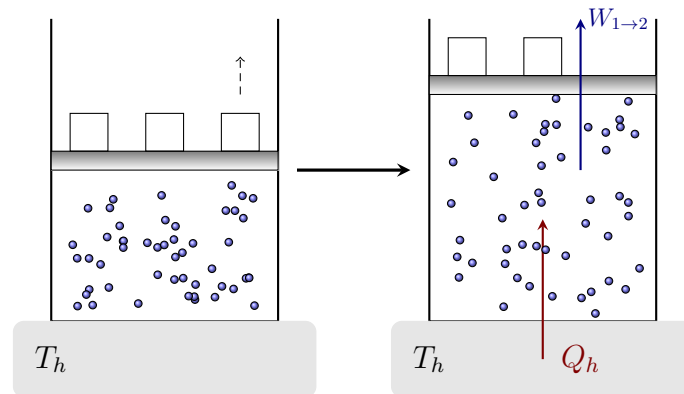
Abans d'establir el segon principi de la termodinàmica necessitem posar una mica de context. Parlarem primer de la màquina de Carnot i de l'eficiència d'una màquina tèrmica per poder donar una visió aproximada del concepte d'entropia, a partir del qual s'estableix el segon principi.

### 2.1 La màquina de Carnot

De tots els cicles termodinàmics possibles, un dels més interessants a nivell teòric és l'anomenat *cicle de Carnot*, que consisteix en una expansió isotèrmica seguida d'una adiabàtica per continuar amb una compressió isotèrmica seguida també d'una adiabàtica.



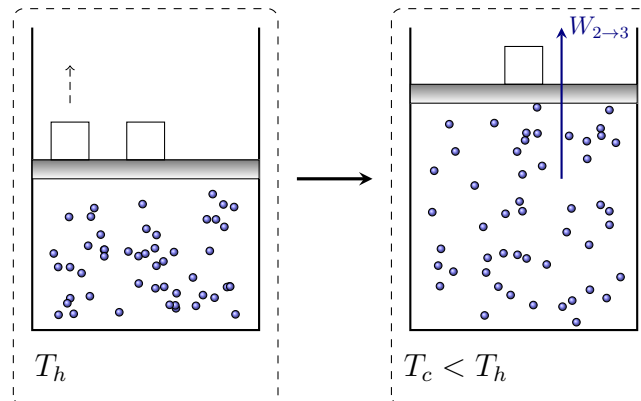
(1  $\rightarrow$  2) El gas se sotmet a una expansió isotèrmica a la temperatura  $T_h$



En aquest procés el sistema fa un treball  $W_{1 \rightarrow 2}$  igual a la calor  $Q_h$  que entra en ell (provinent del reservori)

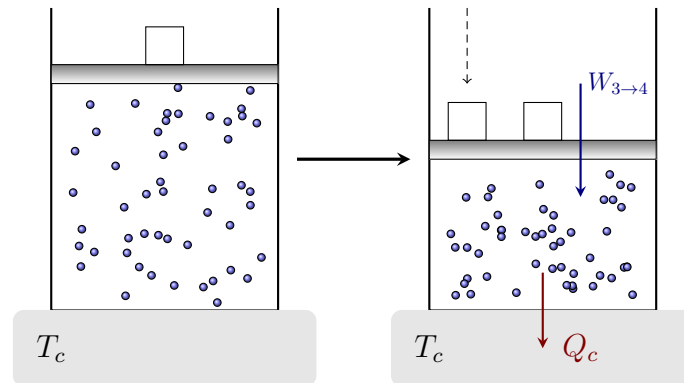
$$Q_h = W_{1 \rightarrow 2} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2  $\rightarrow$  3) El gas s'aïlla tèrmicament i se sotmet a una expansió adiabàtica



El sistema ha passat de la temperatura inicial  $T_h$  a una més freda  $T_c$ .

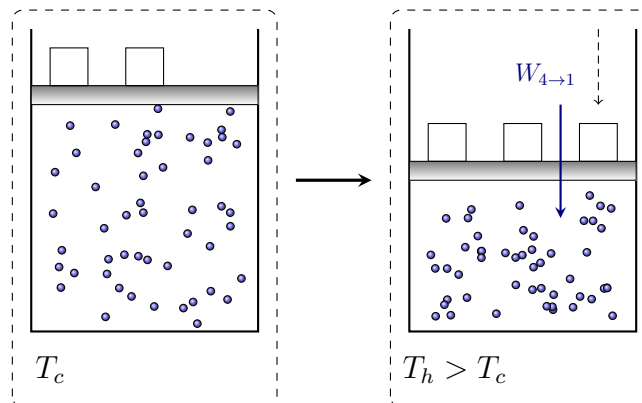
(3  $\rightarrow$  4) Ara es treu l'aïllament tèrmic, es posa el sistema en contacte amb un reservori a temperatura  $T_c$  i se sotmet el gas a una compressió isotèrmica



El treball  $W_{3 \rightarrow 4}$  fet sobre el sistema s'evacua cap el reservori en forma de calor  $Q_c$

$$Q_c = W_{3 \rightarrow 4} = nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

(4  $\rightarrow$  1) Aïllem el sistema tèrmicament i tornem l'estat inicial a través d'una compressió adiabàtica



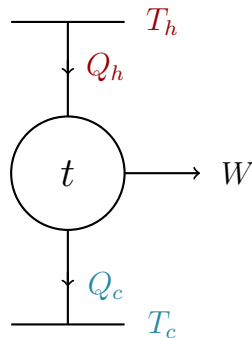
El treball fet sobre el sistema  $W_{4 \rightarrow 1}$  fa incrementar l'energia interna i per tant, la temperatura (fins al valor  $T_h$ )

### 2.1.1 Eficiència tèrmica

La màquina de Carnot es considera que és una màquina tèrmica *reversible*, és a dir suposem que no hi ha pèrdues d'energia per fregament entre parts de la màquina ni defectes d'aïllament tèrmic. Un exemple de “màquina” reversible seria un pèndol ideal que no patís fregament amb l'aire. Aquest pèndol podria estar oscil·lant indefinidament. La situació real és que qualsevol pèndol s'acabarà aturant, per fregament amb l'aire que l'envolta o per pèrdues d'energia en el mateix sistema de subjecció. En aquest sentit, la màquina de

Carnot no es pot construir, però el seu interès rau en que imposa una cota al rendiment que es pugui obtenir de qualsevol màquina tèrmica que es pugui dissenyar i construir.

Una màquina tèrmica qualsevol es pot representar amb el següent esquema



Hem de tenir en compte que en les expressions que obtindrem a continuació, i per no sobrecarregar la notació, considerarem sempre *el valor absolut* de les calor involucrades en els processos involucrats (recordem que la calor tenia un signe o un altre en funció de si entrava o sortia del sistema considerat). Les màquines tèrmiques poden presentar molta complexitat interna a nivell tecnològic però des del punt de vista de la termodinàmica el procés general que segueixen és igual per totes: extreure calor  $Q_h$  d'una font a temperatura  $T_h$  i cedir calor  $Q_c$  a una font a temperatura  $T_c$  inferior a  $T_h$ . El treball que s'extreu de la màquina correspon a la diferència de la calor extreta de la font calenta i la freda, així

$$W = Q_h - Q_c$$

Per una altra banda, l'eficiència d'una màquina tèrmica qualsevol com aquesta es calcula com

$$\eta_t = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

**Exemple 2.1.1** Una màquina tèrmica extreu 400 J d'una font calenta i en cedeix 150 J a una altra font freda. Calculeu el treball que pot desenvolupar i el seu rendiment.

El treball que es podrà obtenir de la màquina és

$$W = Q_h - Q_c = 400 - 150 = 250 \text{ J}$$

i el seu rendiment

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{150}{400} = 0,625 = 62,5\%$$

En el cas que es tracti d'una màquina tèrmica reversible (com la de Carnot), es pot demostrar que el rendiment es pot calcular com

$$\eta_c = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

La importància d'aquest resultat és, com dèiem abans, que imposa un límit al rendiment que es pot obtenir de qualsevol màquina tèrmica que es pugui construir mai.

**Exemple 2.1.2** *Un màquina tèrmica haurà de treballar entre dues fonts a temperatures  $T_h = 30^\circ C$  i  $T_c = -10^\circ C$ . Calculeu el seu rendiment màxim teòric i discutiu el resultat.*

El rendiment màxim teòric d'una màquina tèrmica qualsevol és el de la corresponent màquina de Carnot treballant entre les mateixes fonts de temperatura, així

$$\eta_c = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{-10 + 273}{30 + 273} = 0,132 = 13,2\%$$

Es veu que aquesta màquina, independentment del seu disseny, tindrà un rendiment molt baix, ja que el que hem calculat és el que podria tenir com a molt si fos una màquina reversible.

**Exemple 2.1.3** *Ens diuen que algú ha construït una màquina tèrmica que extreu  $300 J$  d'una font calenta a temperatura  $T_h = 120^\circ C$  i en cedeix  $50 J$  a una freda a temperatura  $T_c = -20^\circ C$ . És possible que aquesta màquina existeixi?*

Calculem el rendiment com a màquina tèrmica general

$$\eta_t = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{50}{300} = 0,833 = 83,3\%$$

calculem ara el rendiment d'una màquina de Carnot que operi entre les temperatures indicades

$$\eta_c = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{-20 + 273}{120 + 273} = 0,356 = 35,6\%$$

com hem obtingut  $\eta_t > \eta_c$ , es conclou que mai es podrà construir una màquina tèrmica amb aquestes característiques.

A partir de l'expressió de  $\eta_c$  es pot veure que el rendiment d'una màquina tèrmica serà només del 100% quan, o bé  $T_c = 0$  (que vol dir que la temperatura de la font freda és el zero absolut, cosa impossible), o que  $T_h = \infty$ , (cosa també impossible). Al final, per tal d'augmentar el seu rendiment, les màquines tèrmiques es dissenyen per poder treballar a les temperatures més altes possibles. Per tal de comparar com és d'eficient una màquina tèrmica es defineix el seu rendiment *segons el segon principi* de la següent forma

$$\eta_s = \frac{\eta_t}{\eta_c}$$

## 2.2 L'entropia

La definició original del concepte d'entropia ( $S$ ), es fonamenta a partir de l'entrada o sortida de calor en un sistema, suposant que la temperatura és constant

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

L'entropia és una funció d'estat, cosa que vol dir que el seu valor només depèn de l'estat inicial i final del sistema. Per qualsevol procés cíclic,  $\Delta S$  ha de valdre zero.

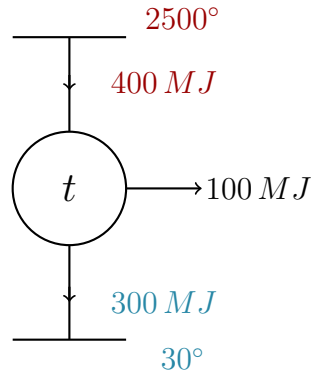
**Exemple 2.2.1** (Atenció perquè en aquest tipus d'exercicis **sí** que s'ha de tenir en compte el signe de la calor). Una màquina tèrmica treballa entre dues fonts a temperatures  $T_h = 2500^\circ$  i  $T_c = 30^\circ$ , prenent 400 MJ de la font calenta i fent 100 MJ de treball.

1. Quant val la variació d'entropia de la màquina tèrmica en un cicle?
2. Quant val la variació de l'entropia dels reservoris en un cicle?
3. Quant val la variació de l'entropia de l'univers en un cicle?

Ara considereu la corresponent màquina de Carnot treballant entre les mateixes temperatures.

4. Quin és el seu rendiment?
5. Suposant que la màquina pren 400 MJ de la font calenta, quanta calor cedeix a la freda?
6. Quan val la variació d'entropia ara dels reservoris en cada cicle? I la de l'univers?

El procés es pot esquematitzar com



1.  $\Delta S = 0$  per la màquina tèrmica en cada cicle per ser l'entropia una funció d'estat.

2. Per calcular l'entropia dels reservoris en cada cicle podem fer servir el següent argument: el reservori a temperatura  $T_h = 2500^\circ$  perd en cada cicle  $Q_h = 400 MJ$  de calor, per tant l'entropia involucrada en aquesta part val

$$\Delta S_h^r = \frac{Q_h}{T_h} = \frac{-400 \cdot 10^6}{2500 + 273} = -144,25 \text{ kJ/K}$$

per una altra banda, la màquina tèrmica injecta  $Q_c = 300 MJ$  de calor al reservori que es troba a temperatura  $T_c = 30^\circ$  i l'entropia en aquest procés particular val

$$\Delta S_c^r = \frac{Q_c}{T_c} = \frac{300 \cdot 10^6}{30 + 273} = 990,01 \text{ kJ/K}$$

Llavors, la variació total de l'entropia de l'univers prové de la dels reservoris i podem escriure

$$\Delta S_{univ} = 990,01 - 144,25 = 845,85 \text{ kJ/K}$$

Això respon les preguntes 2 i 3.

4. El rendiment de la màquina suposada ideal val

$$\eta_c = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{30 + 273}{2500 + 273} = \frac{2470}{2773} \approx 0,89$$



5. A partir de la definició de rendiment d'una màquina tèrmica i suposant que aquest rendiment és el calculat abans

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h}$$

llavors

$$\frac{2470}{2773} = \frac{400 \cdot 10^6 - Q_c}{400 \cdot 10^6}$$

$$Q_c = 400 \cdot 10^6 - 400 \cdot 10^6 \cdot \frac{2470}{2773} = 400 \cdot 10^6 \cdot \frac{303}{2773} \approx 43,7 \text{ MJ}$$

6. El reservori a temperatura  $T_h = 2500^\circ$  perd en cada cicle  $Q_h = 400 \text{ MJ}$  de calor, per tant l'entropia involucrada en aquesta part val

$$\Delta S_h^r = \frac{Q_h}{T_h} = \frac{-400 \cdot 10^6}{2500 + 273} = -144,25 \text{ kJ/K}$$

per una altra banda, la màquina tèrmica injecta  $Q_c = 44 \text{ MJ}$  de calor al reservori que es troba a temperatura  $T_c = 30^\circ$  i l'entropia en aquest procés particular val

$$\Delta S_c^r = \frac{Q_c}{T_c} = \frac{43,7 \cdot 10^6}{30 + 273} = 144,25 \text{ kJ/K}$$

Llavors, la variació total de l'entropia de l'univers prové de la dels reservoris i podem escriure

$$\Delta S_{univ} = 144,25 - 144,25 = 0 \text{ kJ/K}$$

La variació d'entropia de l'univers és la dels reservoris (ja que la de la màquina és zero en cada cicle per ser l'entropia funció d'estat) i per tant val zero cosa que ens diu que la màquina tèrmica era ideal o de Carnot tal com havia de passar ja que hem suposat que tenia el seu rendiment.

Una definició alternativa i molt més fèrtil, que va donar lloc al desenvolupament de la *Física estadística* és la següent

$$S = k \ln \Omega$$

fórmula inscrita a la tomba de Ludwig Boltzmann, qui va contribuir decisivament a l'estudi de la termodinàmica. En aquesta expressió la constant  $k$  (també  $k_B$ ) és l'anomenada *constant de Boltzmann* que es pot escriure a partir de la constant dels gasos ideals  $R$  i el nombre d'Avogadro  $N_A$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$$

El símbol  $\Omega$  representa la *degeneració* del sistema, i d'alguna manera controla el nombre de possibles estats en que es pot trobar.

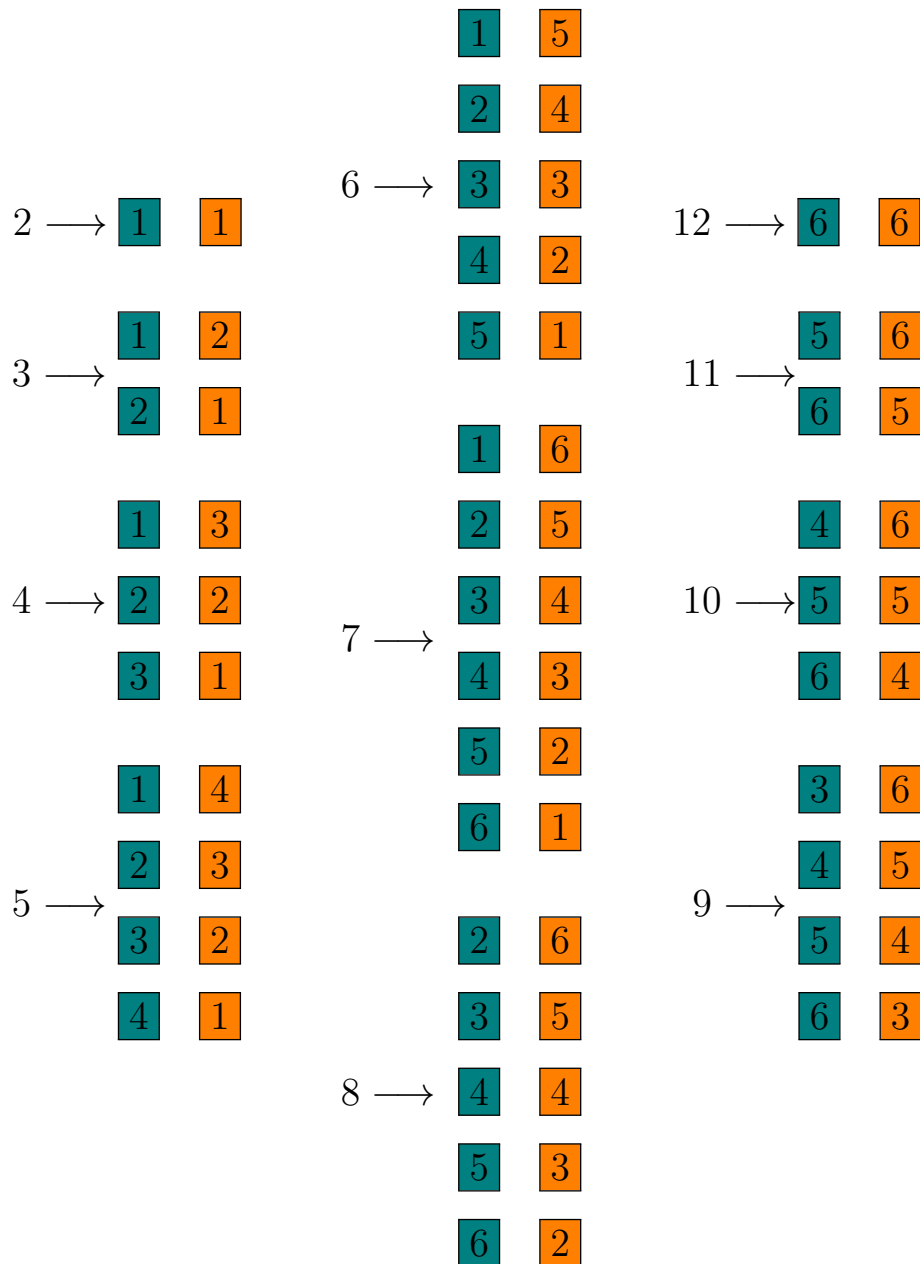
**Exemple 2.2.2** Calculeu l'entropia d'un dau de sis cares des del punt de vista de la *Física estadística*.

Aplicant la fórmula de Boltzmann

$$S = k \ln \Omega = 1,38 \cdot 10^{-23} \ln 6 = 2,473 \cdot 10^{-23} J/K$$

\* \* \*

Considerem ara la següent experiència, es llançan dos daus de sis cares i anotem la suma del resultat que apareix. Aquesta suma només pot ser un valor entre 2 i 12. Hem de tenir en compte que considerarem els daus com distingibles. Si no ho fossin, els resultats qualitius del que es vol mostrar seran els mateixos però no la seva distribució. Les diferents combinacions que es poden obtenir són doncs



A Física estadística es parla de *macroestats* i *microestats*. En aquest exemple els macroestats són el resultat de la suma dels daus, els microestats, el nombre de variants per cada suma. Veiem que hi ha dos macroestats, el 2 i el 12 que només tenen un microestat possible, en contrast amb el macroestat 7, té 6 microestats diferents. La probabilitat de que la suma sigui, per exemple, 4

es pot calcular com

$$P(4) = \frac{3}{36} = 0,08\bar{3} = 8,3\bar{3}\%$$

Si en lloc de dos daus la tirada consistís en 10 daus, al macroestat 10 li correspon un sol microestat, que tots els daus mostrin un 1. El mateix passa amb el macroestat 60, li correspon un sol macroestat, tots els daus mostrant un 6. El microestat que té més probabilitat ara és el que correspon a que la suma sigui 35. Les probabilitats de cada microestat es poden calcular per qualsevol nombre de daus a l'enllaç

<http://topps.diku.dk/torbenm/troll.msp>

podem triar el nombre de daus llançats *sum Xd6* on  $X$  és el nombre de daus que es llançan. Clickem al botó *Calculate probabilities* i ens apareix la distribució dels possibles resultats juntament amb la probabilitat de cadascun. Com es pot comprovar, en el cas de llançar 10 daus la probabilitat dels microestats 10 i 60 és pràcticament zero.

Considerem ara un mol de gas tancat en un recipient de volum  $V$  en equilibri a temperatura  $T$  i pressió  $p$ . El nombre d'àtoms o mol·lècules que conté aquest recipient és de l'ordre de  $10^{23}$  de forma que hi ha una infinitat de microestats compatibles amb el macroestat definit per les variables  $p, V, T$ . Amb aquest nombre de partícules, hi haurà un microestat que tindrà pràcticament el 99,9% de probabilitat de manifestar-se mentre que tots els altres tindran una probabilitat quasi nul·la. Aquest macroestat correspon a que totes les partícules del gas omplin el volum accessible. És per això que si ens trobem en un espai tancat, com per exemple l'aula, les mol·lècules d'oxigen no es queden en un racó provocant l'asfíxia dels presents. Tot i que aquest és un macroestat permès, l'estadística fa que la probabilitat que es doni sigui pràcticament zero. De forma semblant podem justificar perquè no s'eleva espontàniament l'aigua que hi hagi en un got. En principi, les mol·lècules d'aigua es podrien posar d'acord, per moure's cap amunt. Aquest procés no és impossible, però és improbable.

Hem vist abans que l'entropia d'un sistema està relacionada amb la seva degeneració ( $\Omega$ ), ara sabem que aquesta degeneració no és més que el nombre de microestats accessibles compatibles amb un macroestat donat, en aquest sentit, la segona llei de la termodinàmica diu que per qualsevol procés

$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

Recordem que considerem l'univers com el conjunt format per un sistema termodinàmic i els seus voltants. Quan un procés és reversible, l'entropia

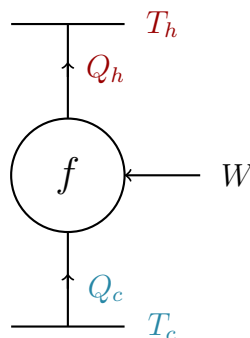
de l'univers no canvia. En qualsevol altre cas, augmenta. Si disminuïm l'entropia d'un sistema, necessàriament estem augmentant la de l'univers. Els processos espontanis sempre augmenten l'entropia. Des del punt de vista termodinàmic, aquest augment de l'entropia durà al que es coneix com a *mort tèrmica de l'univers*, tot i que a nivell cosmològic potser el final ve donat per alguna altre causa (per exemple, un possible *Big Crunch*).

## 2.3 Màquines consumidores d'energia mecànica

És conegut que la calor es transmet de forma espontània de els cossos calents als freds. Si volem refredar un cos haurem de fer treball.

### 2.3.1 La màquina frigorífica

Una màquina frigorífica absorbeix energia de la xarxa elèctrica per tal d'extreure calor d'una font freda i cedir-ne a una calenta, processos que sabem, no són espontanis.



En comptes de parlar de rendiment, per mesurar l'eficiència d'un refrigerador avaluem el quocient entre la calor extreta de la font freda i el treball consumit pel refrigerador, es defineix el  $COP_f$  (*coefficient of performance*) com

$$COP_f = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c}$$

d'aquesta manera, si la màquina consumeix poc treball i extreu molta calor de la font freda, el seu  $COP_f$  serà alt. Aquests valors són típicament més grans que 1, al contrari que el rendiment d'una màquina tèrmica productora de treball, en que sempre era  $0 \leq \eta \leq 1$ .

**Exemple 2.3.1** Una nevera extreu  $1200 \text{ J}$  dels aliments que conté al seu interior per mantenir-los a  $4^\circ \text{C}$  i consumeix  $800 \text{ J}$  de la xarxa elèctrica. Calculeu la calor que evacua a la cuina on és la nevera (que es troba a  $32^\circ \text{C}$ ), i el seu  $COP_f$ .

A partir de l'esquema del refrigerador veiem que

$$Q_h = Q_c + W = 1200 + 800 = 2000 \text{ J}$$

per una altra banda

$$COP_f = \frac{Q_c}{W} = \frac{1200}{800} = 1,5$$

\* \* \*

Per una altra banda, també podem considerar una màquina frigorífica ideal (de Carnot). Es pot provar que la seva eficiència es calcula com

$$COP_f^C = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

**Exemple 2.3.2** Calculeu l'eficiència de la nevera de l'exemple anterior si suposem que és una màquina frigorífica ideal.

Tenim

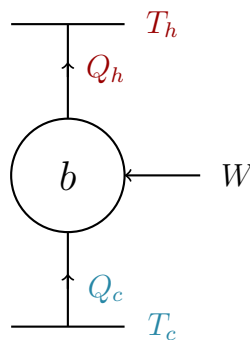
$$COP_f^C = \frac{4 + 273}{32 + 273 - (4 + 273)} = 7,7$$

\* \* \*

Aquesta es l'eficiència màxima de qualsevol màquina frigorífica que treballi entre les dues temperatures de l'exemple. Noteu que quan  $T_c = T_h$  llavors  $COP = \infty$  sempre que  $T_c \neq 0$ . I quan la diferència de temperatura entre les fonts és molt gran, el  $COP$  disminueix.

### 2.3.2 La bomba de calor

La bomba de calor és una màquina frigorífica que es pot fer servir per escalfar un ambient fred o refredar un calent.



Quan la bomba de calor actua com a refrigerador, la seva eficiència es calcula igual que en el cas de les màquines frigorífiques, ja que ens interessa la capacitat de refredar que té la màquina en funció del treball que consumeix.

$$COP_{b,r} = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c}$$

Quan la bomba de calor actua com a calefacció ens interessa saber la capacitat d'escalfar en funció del treball que consumeix

$$COP_{b,c} = \frac{Q_h}{W} = \frac{Q_h}{Q_h - Q_c}$$

També podem considerar les corresponents bombes de calor ideals o de Carnot, amb eficiències

$$COP_{b,r}^C = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

$$COP_{b,c}^C = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$