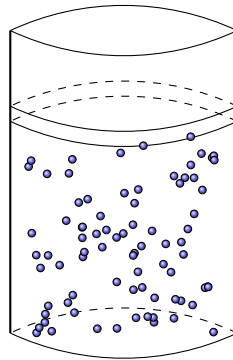
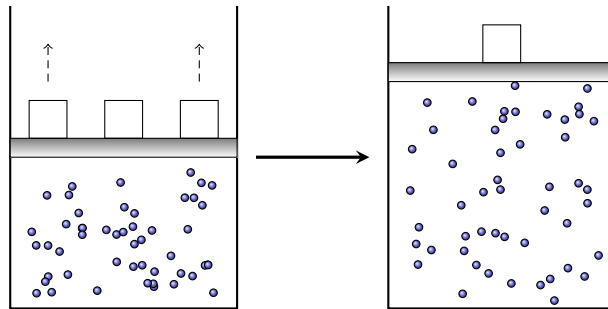


# 1 Equilibri termodinàmic

Comencem a partir del concepte intuïtiu de temperatura que tothom té. Considerem dues tasses, una que conté aigua calenta i l'altre freda. Si cadascuna d'elles es troba aïllada del seu entorn, la seva temperatura no canviarà amb el temps. Si no estiguessin aïllades, la calenta es refredaria i la freda s'escalfaria, suposant que la temperatura ambient és un valor intermedi. En les condicions d'aïllament que hem suposat, cada tassa amb la seva aigua es troba en un estat d'equilibri. Si ara les barregem, hi haurà un període més o menys llarg de transició mentre la temperatura de la barreja arriba a un valor que es trobarà entre els originals. Fins que no s'arribi a un nou estat d'equilibri no podem dir quina és la temperatura del sistema, unes parts estaran més calentes, d'altres més fredes. Hem de tenir clar que temperatura i equilibri tèrmic són propietats macroscòpiques i no sempre estan ben definides. A nivell microscòpic no és cap secret que la matèria està formada per àtoms i mol·lècules, que des del punt de vista clàssic tenen una posició i velocitats determinades. A nivell macroscòpic, només podem parlar d'equilibri quan els valors de les variables macroscòpiques s'han estabilitzat. Considerem per exemple un gas tancat dins un cil·lindre amb un èmbol que fa de tapa del recipient

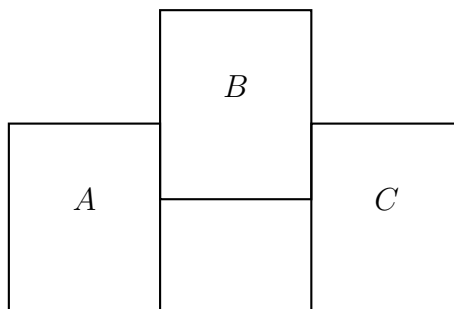


Suposem que hem posat uns pesos a l'èmbol que el mantenen a lloc. Diem que el sistema està en equilibri si veiem que les variables macroscòpiques; pressió, volum i temperatura no canvien. Si de sobte treiem algun dels pesos que mantenen l'èmbol a lloc,



el sistema evolucionarà a un altre estat, amb valors nous de volum, pressió i temperatura. En el mateix instant que es treuen els pesos els àtoms o mol·lècules del gas que es movien cap a l'èmbol trobaran menys resistència i el començaran a empènyer. Així, a mesura que l'èmbol comenci a cedir, la pressió no serà la mateixa a la part superior del recipient que a la part inferior i per tant, no podem definir un únic valor d'aquesta per el gas. El mateix passa amb la temperatura, fins que no s'hagi arribat a un nou estat d'equilibri (haurà de passar una estona) no podrem definir-la.

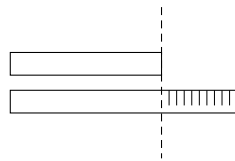
**Llei zero de la termodinàmica** Aquesta llei es va proposar temps després d'haver establert la primera (que veurem més endavant), per això se l'anomena llei zero. El que diu aquesta llei, és que si dos cossos  $A$  i  $B$  estan a la mateixa temperatura, i  $B$  i una altre cos  $C$  estan a la mateixa temperatura, llavors  $A$  i  $C$  també estan a la mateixa temperatura.



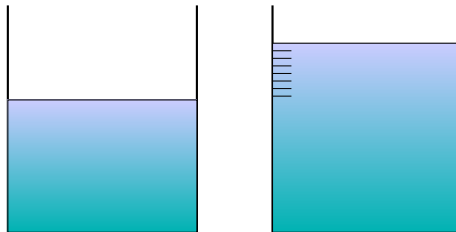
Pot semblar exagerat anomenar a aquest raonament una llei de la física. Nosaltres ja tenim un idea intuïtiva del que és la temperatura. La importància de la llei zero rau en que afirma el següent: existeix una propietat de la matèria que es pot definir globalment, de forma que per dos objectes que no han estat mai en contacte es pot dir que tenen la mateixa temperatura si comparem la de cadascun amb un termòmetre.

## 1.1 Termòmetres

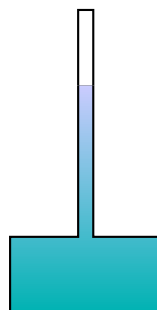
Si volguéssim construir un dispositiu que permeti mesurar la temperatura, hauríem de començar per trobar una propietat que en depengui. Per exemple, podem fer servir el fenomen de la dilatació lineal. Sabem que la longitud d'una barra metàl·lica augmenta quan augmenta la seva temperatura, de forma que podem comparar dues barres, una que s'hagi escalfat amb una que no, de manera que la quantitat que s'hagi allargat es pot relacionar amb la temperatura.



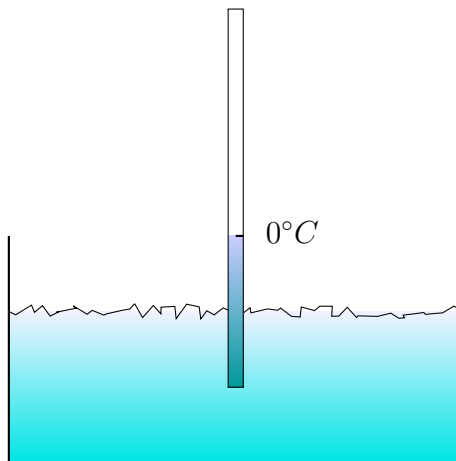
Els físics es van adonar que per explotar amb més eficàcia aquesta idea de la dilatació, podia ser millor fer servir líquids. D'aquesta manera, es podria omplir un recipient amb líquid, i al posar-lo en un espai calorós, observar fins on arriba el nivell del líquid i fer-hi alguna marca per tenir una referència futura.



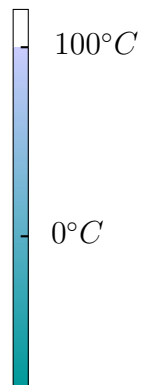
Llavors es va tenir una idea millor, si fem servir un tub estret en contacte amb el fluid, podem aprofitar l'efecte amplificador que tindrà la dilatació del líquid pel fet d'estar dins el tub.



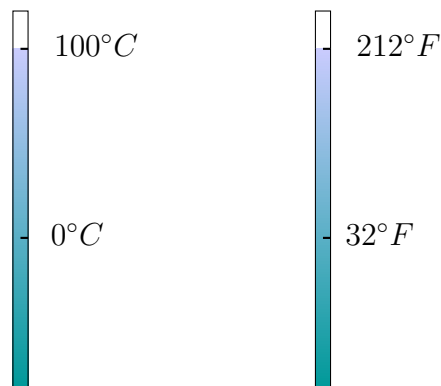
Un cop ja tenim el fluid en aquest tub (típicament tant estret que per exemple als termòmetres de mercuri o alcohol cal que el tub tingui forma de prisma per veure millor el nivell del líquid), podríem anotar una sèrie de valors qualssevol. El que és important és que els valors tinguin un ordre creixent, per poder interpretar que, per exemple, 21 correspon a més temperatura que 19. El que de debò voldríem és que a més, aquests valors anotats al tub tinguessin validesa en qualsevol lloc del mon. Llavors és quan podem pensar que seria útil marcar un valor que a tot arreu sigui equivalent. Per exemple, amb una barreja d'aigua i gel en equilibri, això exemplifica precisament el punt de fusió del gel. O el de solidificació de l'aigua, tant és. I aquesta situació es pot reproduir a qualsevol lloc del mon. Posem el nostre tub amb el fluid dins en aquesta barreja d'aigua i gel i quan ha passat una estona fem una marca i diem “aquesta marca correspon al zero graus centígrads”. I això és una definició. Creiem que és una bona definició perquè tothom pot fer el mateix arreu i arribar a la mateixa conclusió.



En aquest moment, podem fer servir un altre fenomen accessible per tothom arreu, el punt d'ebullició de l'aigua. Si escalfem aigua, prou estona i amb una font d'energia adequada, tard o d'hora es posarà a bullir. Llavors podem posar el nostre termòmetre provisional en aigua bullint i marcar el valor que vulguem, per exemple  $100^{\circ}\text{C}$ .



Ara podem fer 100 divisions entre la marca del zero i la del 100, de forma que si posem en contacte el termòmetre amb un objecte i el líquid interior puja el 25 %, sabem que es troba a  $25^{\circ}\text{C}$ . Així és com es van introduir els graus centígrads. De fet hi ha altres escales de temperatura. Per exemple, l'escala Fahrenheit assigna al punt de fusió del gel  $32^{\circ}\text{F}$  i al d'ebullició de l'aigua  $212^{\circ}\text{C}$ .



**Exemple 1.1.1** Trobeu l'equivalència entre graus Centígrads (també anomenada Celsius) i Fahrenheit.

Volem trobar l'expressió per passar de temperatura en graus centígrads a Fahrenheit.

$$T(^{\circ}\text{F}) = a \cdot T(^{\circ}\text{C}) + b$$

Amb les equivalències vistes abans podem plantejar el sistema

$$\begin{cases} 32 = a \cdot 0 + b \\ 212 = a \cdot 100 + b \end{cases}$$

d'on  $b = 32$  i

$$a = \frac{212 - b}{100} = \frac{212 - 32}{100} = \frac{18}{10} = \frac{9}{5}$$

llavors

$$T(^{\circ}F) = \frac{9}{5} \cdot T(^{\circ}C) + 32$$

si volem l'equivalència inversa no cal tornar a resoldre el problema des de l'inici, n'hi ha prou d'aïllar  $T(^{\circ}C)$  i tenim

$$T(^{\circ}C) = \frac{5}{9} (T(^{\circ}F) - 32)$$

## Exercicis

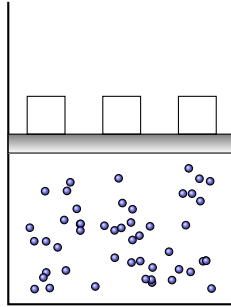
1. Trobeu per quina temperatura les escales centígrada i Fahrenheit mostren el mateix valor numèric.
2. L'escala *Rømer* ( $^{\circ}R\phi$ ) va ser una de les primeres que es va fer servir per calibrar termòmetres, estableix el punt de fusió del gel a  $7,5^{\circ}R\phi$  i el d'ebullició de l'aigua a  $60^{\circ}R\phi$ . Trobeu l'expressió que relaciona aquesta escala i la centígrada  $^{\circ}C$ .
3. L'escala *Réaumur* ( $^{\circ}Re$ ) assigna al punt de fusió del gel  $0^{\circ}Re$  i al d'ebullició de l'aigua  $80^{\circ}Re$ . Trobeu l'equivalència entre aquesta escala i la Fahrenheit. Trobeu també si és possible, per quina temperatura aquestes dues escales mostren el mateix valor numèric.

### 1.1.1 El termòmetre de gas

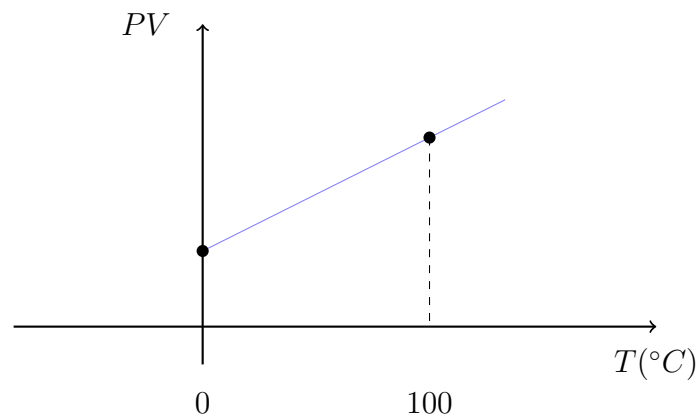
Els termòmetres de líquid que acabem de veure presenten algun problema greu. La temperatura d'ebullició de l'aigua no és la mateixa a tot arreu, ja que depèn de la pressió atmosfèrica. I la pressió atmosfèrica (que depèn de la quantitat d'aire que tenim *per sobre*) disminueix amb l'altura. En expedicions d'alta muntanya, cuinar menjar pot representar una dificultat afegida a les del propi entorn, ja que al ser la pressió atmosfèrica més baixa que a nivell del mar, l'aigua que es fa servir per coure els aliments bull a temperatures inferiors a  $100^{\circ}C$  de forma que el temps de cocció pot augmentar molt. Per exemple, en un lloc en el que l'agua bulli a  $38^{\circ}C$ , podríem posar la mà dins aquesta aigua bullent i no ens cremariem. Per una altra banda, està el problema de que no tots els fluids es dilaten al mateix ritme i no serà el mateix fer servir un termòmetre de mercuri que d'alcohol, per exemple.

Llavors es va trobar que la millor opció era fer servir un gas com a fluid. La idea que fa que realment sigui millor és la següent. Prenem un gas i el

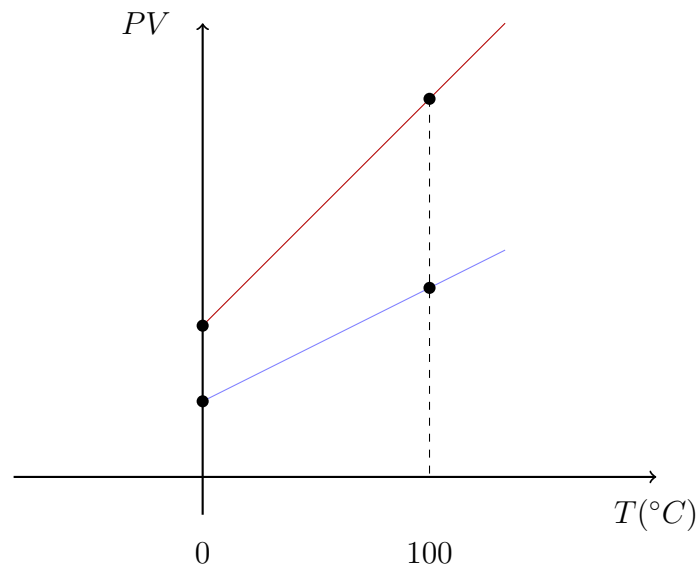
tanquem en un recipient amb una tapa que es manté al seu lloc gràcies a uns pesos que hi hem posat a sobre.



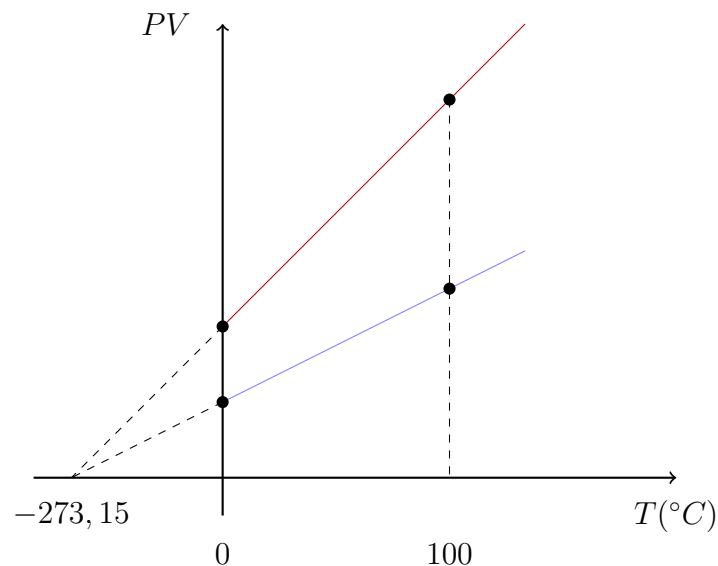
Si la massa total dels pesos és  $m$ , la pressió interior del gas serà  $mg$  multiplicat per l'àrea de la tapa. A aquest valor li hauríem d'afegir el de la pressió atmosfèrica. Per una altra banda, el volum que ocupa el gas el podríem calcular fàcilment multiplicant l'àrea de la tapa per l'alçada de la mateixa. En qualsevol cas, el que volem fer és representar el valor del producte  $PV$  quan situem el nostre recipient sobre superfícies que es troben a diferent temperatura, en funció d'aquesta. D'aquesta manera, obtenim una gràfica que resulta ser una línia recta. És a dir, es veu que el producte  $PV$  és proporcional a la temperatura (el gas ha d'estar diluït, com més millor)



fins i tot podem trobar els valors anteriors corresponents al punt de fusió del gel i d'ebullició de l'aigua pel nostre **gas**



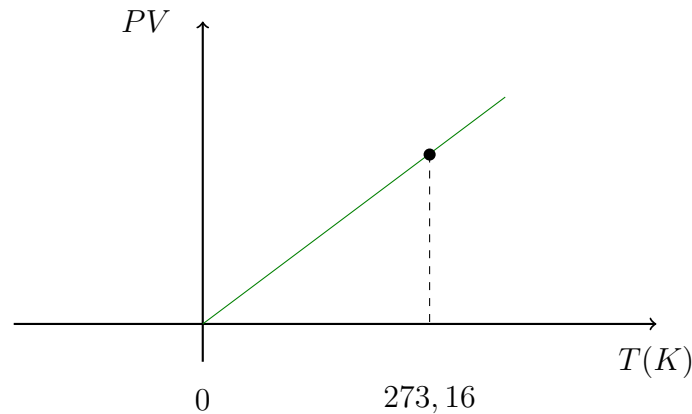
fent el mateix per un altre **gas** trobarem una altra recta de pendent diferent, però l'avantatge principal d'aquests termòmetres de gas, és que si estan d'acord en dos valors, llavors ho estan en tots els altres intermedis. A més, les dues rectes van al mateix punt quan el valor  $PV$  tendeix a zero. Aquest valor de la temperatura és  $-273,15$  (la gràfica no està a escala)



per aquesta raó és va definir una escala de temperatura *absoluta* anomenada *Kelvin*, que té com a zero precisament aquest valor,  $-273,15^{\circ}C$ . En aquestes condicions podem definir l'escala absoluta de temperatura posant



l'origen en aquest valor. El zero absolut representa la mínima temperatura que es pot tenir en qualsevol lloc de l'univers. Per tal de fixar el pendent de la recta prenem un altre valor, que correspon a una combinació única dels valors de pressió i temperatura que fan que les tres fases de l'aigua puguin coexistir.



Aquest punt s'anomena *punt triple* de l'aigua i es dona a  $0,01^{\circ}\text{C}$ ,  $0,006\text{ atm}$ . Recordeu que la temperatura d'ebullició de l'aigua no era una constant, en canvi el punt triple sí ho és.

A nivell pràctic ens hem de quedar amb que la relació entre l'escala centígrada i la kelvin és

$$T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

## 1.2 La calor

Ara parlarem de la calor (farem servir el símbol  $Q$ ) des del punt de vista de la termodinàmica. Què entenem per calor? Si volem escalfar un recipient que conté, per exemple aigua, el podem posar sobre qualsevol font de calor, el foc o placa vitroceràmica d'una cuina, etc. Al cap d'una estona l'aigua s'haurà escalfat i direm que s'ha transferit calor de la font d'energia calorífica a l'aigua. Antigament, quan no es coneixia l'estructura interna de la matèria, els científics van pensar que existia un fluid, que van anomenar *calòric*, molt abundant en els cossos calents i poc abundant en els freds, que circulava d'uns als altres al posar-los en contacte. Van decidir mesurar-lo en calories. Llavors tenia sentit la pregunta, quantes calories necessitem per escalfar un recipient ple d'aigua? Semblava clar que havia de dependre de la quantitat d'aigua i de l'increment de temperatura desitjat, llavors van establir la regla següent

$$Q = m\Delta T$$

( $m$  en grams), de manera que si tenim 1 gram d'aigua i elevem la seva temperatura 7 *Kelvin*, la quantitat de calor que hem de donar són

$$Q = 1 \cdot 7 = 7 \text{ cal}$$

si posem el valor de la massa d'aigua en *kilograms*, llavors obtenim *kilocalories*. Ara es planteja la qüestió de què succeeix si volem escalfar un altre material, per exemple coure. Sembla clar que la calor necessària novament ha de ser proporcional a la quantitat de matèria i a l'increment de temperatura, això ha de valdre per tots els materials, però per poder distingir precisament una substància d'una altra, afegim una constant que depèn del material a escalfar, anomenada *calor específica*

$$Q = mC_e\Delta T$$

llavors, per l'aigua és

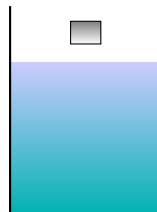
$$C_e = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Mitjançant un experiment Joule va determinar l'*equivalent mecànic de la calor*.

D'aquí va obtenir que  $1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$  llavors al Sistema Internacional el la calor específica de l'aigua és  $4180 \text{ J}/(\text{kgK})$  o  $\text{J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$ .

Un cop hem definit la calor específica de l'aigua d'aquesta manera, podem trobar la calor específica per qualsevol altre material d'una manera pràctica, com es veu en el següent exemple.

**Exemple 1.2.1** *Per tal de calcular la calor específica del plom, introduïm un tros de massa  $m_{Pb}$  d'aquest element a temperatura  $T_1$ , en un recipient amb aigua a temperatura  $T_2$ , ( $T_1 > T_2$ ). Suposem que la massa d'aigua dins el recipient és  $m_{H_2O}$  i que la massa del recipient és menyspreable. Quan el sistema arriba a l'equilibri, tindrà una temperatura  $T_f$ , que suposem coneguda.*



Suposarem que la calor cedida pel plom va íntegrament a l'aigua continguda en el recipient. En realitat el recipient també absorbiria una quantitat de calor determinada, però com hem suposat la seva massa nul·la, aquesta calor

absorbida serà menyspreable. En aquestes condicions el balanç d'energia s'escriu

$$m_{H_2O}C_{e_{H_2O}}(T_f - T_2) = m_{Pb}C_{e_{Pb}}(T_1 - T_f)$$

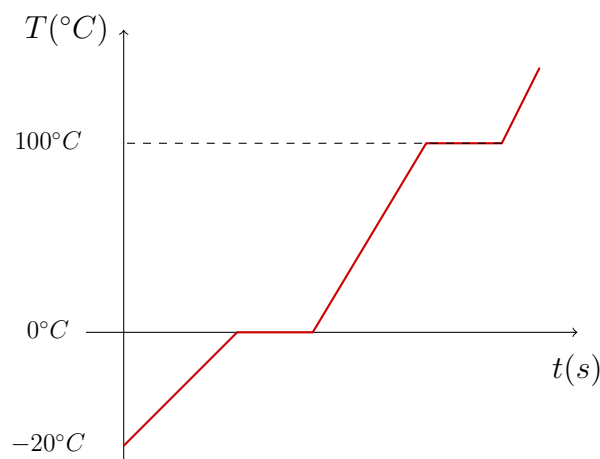
on hem escrit els increments de temperatura de forma que en tots els casos siguin positius. De l'expressió anterior es pot calcular

$$C_{e_{Pb}} = \frac{m_{H_2O}C_{e_{H_2O}}(T_f - T_2)}{m_{Pb}(T_1 - T_f)}$$

suposant que totes les altres dades són conegudes.

### 1.3 Canvis de fase

Suposem ara que tenim un tros de gel a una pressió d'una atmosfera i una temperatura, posem per exemple, de  $-20^\circ C$  i el comencem a escalfar, comunicant-li calor a un ritme constant,



veiem que a mesura que passa el temps la temperatura va augmentant. De tota manera hi ha dos moments en els que la temperatura es manté constant. El primer moment es dona quan el gel arriba a  $0^\circ C$ . La calor que s'està subministrant s'inverteix en el canvi de fase de sòlid a líquid. Únicament quan tot el gel és aigua líquida la temperatura torna a pujar. Més endavant, al arribar a  $100^\circ C$  torna a succeir una cosa semblant perquè llavors comença el canvi de fase de líquid a gas.

La quantitat de calor que hem de subministrar per fondre el gel en el primer canvi de fase és proporcional a la massa de gel i la constant de proporcionalitat s'anomena *calor latent de fusió*

$$Q = L_f \cdot m$$

En el cas del pas de líquid a vapor d'aigua la constant s'anomena *calor latent de vaporització*

$$Q = L_v \cdot m$$

Hem de tenir en compte que tot i que la substància que s'està escalfant és tota l'estona la mateixa (aigua), la calor latent de fusió, de vaporització i la calor específica prenen valors diferents.

**Exemple 1.3.1** *Suposem que tenim  $m_{aigua} = 300\text{ g}$  d'aigua dins un calorímetre de massa  $m_{cal} = 500\text{ g}$  que està fet d'un material de calor específica  $C_{ecal} = 500\text{ J/(kgK)}$  a una temperatura de  $T_1 = 20^\circ\text{C}$  i hi afegim un tros de coure de massa coneguda  $m_{Cu} = 50\text{ g}$  ( $C_{eCu} = 385\text{ J/(kgK)}$ ) que es troba a una temperatura  $T_2 = 70^\circ\text{C}$ . Es demana trobar la temperatura d'equilibri del sistema.*

La calor cedida per el coure anirà a parar a l'aigua i al calorímetre. Plantegem un balanç d'energia

$$m_{Cu}C_{eCu}(T_2 - T_f) = m_{aigua}C_{eaigua}(T_f - T_1) + m_{cal}C_{ecal}(T_f - T_1)$$

noteu, com ja hem dit anteriorment, que escrivim els increments de temperatura de forma que siguin positius. Encara que no coneguem el valor de  $T_f$  està clar que serà més gran que la temperatura inicial de l'aigua i el calorímetre i més petit que el de la temperatura inicial del coure. Substituint les dades proporcionades

$$0,050 \cdot 385 \cdot (70 - T_f) = 0,300 \cdot 4180(T_f - 20) + 0,500 \cdot 500(T_f - 20)$$

fent distributives

$$1347,5 - 19,25 \cdot T_f = 1254 \cdot T_f - 25080 + 250 \cdot T_f - 5000$$

i reordenant termes

$$1347,5 + 25080 + 5000 = 1254 \cdot T_f + 250 \cdot T_f + 19,25 \cdot T_f$$

d'on

$$1523,25 \cdot T_f = 31455,5 \rightarrow T_f = \frac{31455,5}{1523,25} = 20,65^\circ\text{C}$$

**Exemple 1.3.2** *Suposem que tenim un calorímetre amb  $2\text{ kg}$  d'aigua a una temperatura  $T_1 = 17^\circ\text{C}$  i li afegim  $200\text{ g}$  de gel a  $T_2 = -10^\circ\text{C}$ . Es demana calcular la temperatura final al quan el sistema arribi al equilibri. Suposeu que el calorímetre no té massa. Dades:  $C_{egel} = 2090\text{ J/(kg}^\circ\text{C)}$ ,  $L_{f_{gel}} = 334000\text{ J/(kg)}$*



Plantegem un balanç d'energia en el qual la calor que cedeix l'aigua "calenta" va, primer a escalfar el gel fins a zero graus, després a fondre'l i un cop fos el gel, suposarem que l'aigua que en resulta s'escalfa fins a la temperatura final  $T_f$

$$2 \cdot 4180(17 - T_f) = 0,200 \cdot 2090(0 - (-10)) + 0,200 \cdot 334000 + 0,200 \cdot 4180(T_f - 0)$$

fent distributives i càlculs intermedis

$$142\,120 - 8\,360T_f = 4\,180 + 66\,800 + 836T_f$$

d'on

$$T_f = \frac{71\,140}{9\,196} = 7,736\,^{\circ}\text{C}$$

**Exemple 1.3.3** *Suposem ara que tenim 100 g de gel a  $0^{\circ}\text{C}$  i hi afegim 1 kg d'aigua a  $20^{\circ}\text{C}$ . Calculeu la temperatura final de la barreja.*

Si suposem que tot el gel es fon i que després encara s'escalfarà (un cop en forma d'aigua) podem escriure

$$1 \cdot 4180(20 - T_f) = 0,100 \cdot 334000 + 0,100 \cdot 4180(T_f - 0)$$

fent distributives i càlculs intermedis

$$83600 - 4180T_f = 33400 + 418T_f$$

d'on

$$T_f = \frac{50200}{4598} = 10,91\,^{\circ}\text{C}$$

**Exemple 1.3.4** *Refeu l'exemple anterior suposant que enlloc de 100 g afegim 1000 g de gel.*

Si procedim exactament com abans

$$1 \cdot 4180(20 - T_f) = 1 \cdot 334000 + 1 \cdot 4180(T_f - 0)$$

fent distributives i càlculs intermedis

$$83600 - 4180T_f = 334000 + 4180T_f$$

d'on

$$T_f = \frac{-250400}{8360} = -29,95\,^{\circ}\text{C}$$



El resultat no té cap sentit, ja que en cap cas la barreja pot tenir temperatura final inferior a la més petita dels components inicials. L'error ha estat suposar que tot el gel es fon. Calculem la quantitat màxima de gel que es pot fondre amb les condicions del problema. Sabem que la temperatura final serà  $0^{\circ}\text{C}$ , llavors

$$1 \cdot 4180 \cdot (20 - 0) = m \cdot 334000$$

d'on

$$m = \frac{4180 \cdot 20}{334000} = 0,25 \text{ kg} = 250 \text{ g}$$

és a dir que a l'equilibri tindrem  $1,250 \text{ kg}$  d'aigua i  $750 \text{ g}$  de gel a  $0^{\circ}\text{C}$ .

### Exercicis

4. Calculeu la calor total necessària per convertir  $3 \text{ kg}$  de gel a  $-15^{\circ}\text{C}$  a vapor d'aigua a  $170^{\circ}\text{C}$ . Totes les dades necessàries les podeu trobar al llarg del tema, només cal afegir  $C_{\text{evapor}} = 1840 \text{ J}/(\text{kg}^{\circ}\text{C})$   $L_{\text{vapor}} = 2264300 \text{ J}/(\text{kg}^{\circ}\text{C})$ .
5. Per tal de calcular la calor específica de l'or, posem  $50 \text{ g}$  d'aquest element a una temperatura de  $45^{\circ}\text{C}$  en  $100 \text{ g}$  d'aigua que es troba a temperatura  $10^{\circ}\text{C}$ . Després d'arribar a l'equilibri, es veu que la temperatura final és de  $10,53^{\circ}\text{C}$ .
6. Suposem que tenim un calorímetre amb  $1,2 \text{ kg}$  d'aigua a una temperatura  $T_1 = 5^{\circ}\text{C}$  i li afegim  $400 \text{ g}$  de gel a  $T_2 = -12^{\circ}\text{C}$ . Es demana calcular la temperatura final al quan el sistema arribi al equilibri. Suposeu que el calorímetre no té massa. Dades:  $C_{\text{gel}} = 2090 \text{ J}/(\text{kg}^{\circ}\text{C})$ ,  $L_{\text{f gel}} = 334000 \text{ J}/(\text{kg}^{\circ}\text{C})$ .