

## 1.1 ASPECTES MACROSCÒPICS DE LA CALOR I LA TEMPERATURA

### Definició de calor

→ és una forma d'energia,  
és el tipus d'energia que intercanvien dos cossos materials de diferent temperatura inicial quan es posen en contacte, fins que assoleixen la mateixa temperatura (*equilibri tèrmic*),  
en el Sistema Internacional es mesura en joules (J).

### Definició de temperatura

→ és una mesura del nivell energètic d'un determinat cos:  
en subministrar calor:  $\uparrow T$   
en extreure calor:  $\downarrow T$

### Principi zero de la termodinàmica

→ dos cossos en contacte assoleixen l'equilibri tèrmic (intercanvi de calor fins arribar a una mateixa temperatura).

### Escales termomètriques. Tipus de termòmetres

Els termòmetres són aparells fonamentats en la variació d'alguna de les propietats dels materials amb què estan construïts quan varia la temperatura.

Es construeixen escales basades en aquesta variació.

→ mitjançant una sèrie de punts fixos anomenats valors de referència o punts de calibratge (sis punts mínim), per exemple:

$$\begin{aligned} p = 1 \text{ atm} &\Rightarrow T_f(\text{gel}) = 0^\circ\text{C} \\ p = 1 \text{ atm} &\Rightarrow T_e(\text{aigua}) = 100^\circ\text{C} \\ \dots &\Rightarrow \dots \end{aligned}$$

i) *L'escala centígrada o Celsius:*

$$\begin{aligned} p = 1 \text{ atm} &\Rightarrow T_f(\text{gel}) = 0^\circ\text{C} \\ &T_e(\text{aigua}) = 100^\circ\text{C} \end{aligned}$$

ii) *L'escala Fahrenheit:*

$$\begin{aligned} p = 1 \text{ atm} &\Rightarrow T_f(\text{gel}) = 32^\circ\text{F} \\ &T_e(\text{aigua}) = 212^\circ\text{F} \end{aligned}$$

→ conversió:

$$\frac{^\circ\text{C}}{100} = \frac{^\circ\text{F} - 32}{180}$$

iii) *L'escala absoluta de temperatures o escala Kelvin:*

$$\begin{aligned} p = 1 \text{ atm} &\Rightarrow T_f(\text{gel}) = 273,16 \text{ K} \\ &T_e(\text{aigua}) = 373,16 \text{ K} \end{aligned}$$

El zero absolut és  $-273,16^{\circ}\text{C}$  (0 K), temperatura a l'actualitat inassolible.  
→ conversió:

$$T (\text{K}) = 273,16 + t (^{\circ}\text{C})$$

Un mateix interval de temperatures és numèricament igual en graus centígrads o en l'escala absoluta de temperatures:

$$\Delta T (\text{K}) = \Delta t (^{\circ}\text{C})$$

Segons la temperatura que es vulgui mesurar hi ha diferents tipus de termòmetres:

- ✓ Líquids: mercuri, alcohol...  
fonament: dilatació amb l'aport de calor,  
són relativament poc precisos, però pràctics.
- ✓ Elèctrics  
fonament: resistència elèctrica,  
s'usen per a la mesura d'elevades temperatures.
- ✓ Òptics  
fonament: llum blanca emesa pel focus calent,  
en casos de molt elevades temperatures.

### **Capacitat calorífica molar o calor molar. Calor molar de canvi d'estat**

La capacitat calorífica molar o calor molar és la quantitat de calor que cal subministrar a un mol d'una substància per augmentar en un kelvin la seva temperatura.

→ si es treballa en magnituds màssiques, les expressions que cal emprar són:

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$$

$$Q_{(\text{canvi d'estat})} = m \cdot l_e$$

⊗ RECORDATORI: la part conceptual d'aquestes expressions es troben en el *Crèdit II Unitat 2: Canvis d'estat*.  
Feu un repàs teòric i practiqueu amb exercicis numèrics.

## Calorímetres

→ s'utilitzen experimentalment per tal de mesurar quantitats de calor, per exemple, el *vas Dewar* ("termos").

Idealment, s'intenten aconseguir calorímetres que siguin pràcticament sistemes aïllats, sense intercanvi de calor amb l'exterior.

Tanmateix, a la realitat existeixen pèrdues tèrmiques. Aquestes es mesuren mitjançant *el valor en aigua del calorímetre*.

### EXERCICI

Una peça de ferro de 38,7 g s'escalfa fins a 100°C i es posa dins un calorímetre que conté 200 g d'aigua a 13,1°C, de manera que el sistema assoleix la temperatura final de 14,8°C.

Determineu la calor específica del ferro.

*Dades:* valor en aigua del calorímetre: 15 g;  
calor específica de l'aigua:  $4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

## 1.2 ASPECTES MICROSCÒPICS DE LA CALOR I LA TEMPERATURA

### Repàs de la teoria cinètico-molecular

La matèria està constituïda per unitats elementals: ions, àtoms o molècules. L'acció que aquestes unitats exerceixen les unes sobre les altres determinen el grau de llibertat i, consegüentment, l'estat físic: sòlid, líquid o gas.

#### ★ Estat sòlid

- *grans forces de cohesió* entre les unitats elementals,
  - aquestes tenen un *moviment de vibració* entorn d'una posició d'equilibri, d'amplitud funció de la temperatura.
- si s'augmenta la temperatura, arriba un moment (*temperatura o punt de fusió*) que la vibració és tan gran que supera les forces de cohesió i es trenca l'estructura cristal·lina: es produeix el canvi d'estat, de sòlid a líquid (*fusió*).

#### ★ Estat líquid

- existeixen també *forces de cohesió*, de magnitud inferior a les dels sòlids, però suficients per mantenir unides les unitats elementals,
  - es caracteritza pel *moviment de translació*.
- en subministrar calor, augmenta la fluïdesa del líquid; en seguir augmentant l'aport energètic, arriba un moment (*temperatura o punt de vaporització*) que les partícules de la superfície s'alliberen de la massa líquida: es produeix el canvi d'estat, de líquid a vapor (*evaporació*).

#### ★ Estat gasós

- les unitats elementals es mouen amb un màxim d'*energia cinètica*,
- cal parlar de *moviment de difusió* de les partícules.

### Els gasos ideals

Les unitats elementals de les substàncies gasoses són molècules, a excepció dels gasos nobles que són àtoms.

Aquestes partícules es mouen lliurement en línia recta fins que xoquen les unes amb les altres o amb les parets del recipient que les conté, cosa que provoca un canvi de direcció.

→ consideracions dels gasos ideals:

- ① El volum de les molècules o àtoms es considera nul, per tant, negligible,
- ② Les molècules es mouen en línia recta,
- ③ Tota la seva energia és cinètica,
- ④ Tots els xocs són completament elàstics (l'energia és manté constant),
- ⑤ Els xocs amb les parets són els causants de la pressió del gas.

L'equació cinètica dels gasos ideals és:

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \bar{e}_c = \frac{N \cdot m \cdot \bar{v}^2}{3}$$

on  $p$ , pressió que exerceix el gas sobre les parets,  
 $V$ , volum que ocupa (recipient),  
 $N$ , nombre de molècules del gas,  
 $\bar{e}_c$ , energia cinètica molecular mitjana dels gasos ideals,  
 $\bar{v}^2$ , velocitat quadràtica mitjana.

→ no totes les molècules van a la mateixa velocitat, algunes es mouen molt a poc a poc (pràcticament velocitat zero), d'altres molt ràpid (velocitat màxima a la temperatura del gas); per aquest motiu es treballa amb la velocitat mitjana, que és funció de la temperatura:

*Corba de distribució de velocitats en els gasos*


[Nombre de molècules d'un gas versus velocitat, a diferents temperatures]

Sota el punt de vista cinètic (microscòpicament parlant), l'equació d'estat dels gasos ideals es pot formular com:

$$\bar{e}_c = \frac{3k}{2} \cdot T$$

on  $k$ , és la constant de Boltzmann,  
relació entre la constant dels gasos ideals,  $R$ , i el número d'Avogadro,  $N_A$ ,  
 $k = R/N_A$

→ amb l'equació d'estat es demostra que l'energia cinètica molecular mitjana és directament proporcional a la temperatura absoluta.

 Existeix una plena correspondència entre les lleis empíriques dels gasos ideals [macroscòpiques] i les equacions cinètiques [microscòpiques].

Demostreu aquesta correspondència per:

- ✓ Equació d'estat dels gasos ideals,
- ✓ Llei de Boyle-Mariotte ( $T$  constant),
- ✓ 1ª llei de Gay-Lussac ( $p$  constant),
- ✓ 2ª llei de Gay-Lussac ( $V$  constant),
- ✓ Hipòtesi d'Avogadro.

EXERCICI

Un tub de descàrrega de gasos conté nitrogen a la pressió de 0,2 mmHg i en una concentració de  $4,0 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>. Calculeu:

- a) L'energia cinètica mitjana de les molècules de nitrogen.
- b) La seva velocitat quadràtica.
- c) La temperatura.

### 1.3 INTRODUCCIÓ A LA TERMODINÀMICA

La **termodinàmica** és la part de la física que estudia els intercanvis d'energia en forma de calor i treball mecànic.

Un **sistema termodinàmic** és una determinada quantitat de matèria considerada de manera independent del seu entorn. Es pot classificar en:

- ✗ Sistema **aïllat**: no pot haver-hi intercanvi d'energia ni de matèria amb l'entorn.
- ✗ Sistema **obert**: es permeten les interaccions de matèria i/o energia amb l'entorn.

Les **variables d'estat** són magnituds imprescindibles per tal de definir les propietats que caracteritzen la matèria. L'expressió que relaciona les variables d'estat es coneix com **equació d'estat**.

Les **funcions d'estat** o **propietats termodinàmiques** són aquelles magnituds que no varien segons la forma com s'ha produït un canvi ni amb el camí que s'ha seguit. Únicament depenen de l'estat termodinàmic inicial i final. Per exemple: l'energia interna (U), l'entropia (S).

Un sistema es troba en **equilibri termodinàmic** quan no es produeix cap canvi en les seves variables d'estat i les propietats termodinàmiques romanen constants. Llavors, s'acompleixen simultàniament:

- ✓ L'equilibri **químic**: la composició màssica del sistema es manté invariable globalment,
- ✓ L'equilibri **mecànic**: no s'observa cap canvi cinètic, en el transport de matèria, moviment, etc.,
- ✓ L'equilibri **tèrmic**: la temperatura del sistema és uniforme.

La **calor molar d'un gas** és la quantitat d'energia tèrmica que cal subministrar a un mol d'un gas per tal d'augmentar la seva temperatura en un kelvin.

- A volum constant:  $\uparrow$  subministrament d'energia  $\Rightarrow$   $\uparrow$  pressió
- A pressió constant:  $\uparrow$  subministrament d'energia  $\Rightarrow$   $\uparrow$  volum

- **Calor molar a volum constant ( $C_V$ )**

És la quantitat de calor que cal subministrar a un mol de gas per augmentar en 1 K la seva temperatura, mantenint constant el volum. Conseqüentment, la calor total subministrada,  $Q_V$ ,

$$Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

- **Calor molar a pressió constant ( $C_P$ )**

És la quantitat de calor que cal subministrar a un mol de gas per augmentar en 1 K la seva temperatura, mantenint constant la pressió. Conseqüentment, la calor total subministrada,  $Q_P$ ,

$$Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

→ si es considera *gas ideal*,  $C_V$  i  $C_P$  es mantenen com a valors constants per a qualsevol gas.

Es poden observar dues situacions ben diferenciades:

- ❶ A *volum constant*, no existeix cap tipus d'expansió.
- ❷ A *pressió constant*, el gas s'expandeix, apareix un *treball d'expansió*, que en la situació anterior no existia, per aquest motiu, sempre es complirà:

$$C_P > C_V$$

El treball d'expansió, a pressió constant, es quantifica com:

$$W = p \cdot \Delta V$$

### Relació de Mayer

Relaciona la calor molar a volum constant ( $C_V$ ) i la calor molar a pressió constant ( $C_P$ )

→ demostració matemàtica:

la diferència entre  $Q_P$  i  $Q_V$  és el treball d'expansió, per tant:

$$Q_P - Q_V = W = p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$$

$$\left. \begin{array}{l} Q_P = n \cdot C_P \cdot \Delta T \\ Q_V = n \cdot C_V \cdot \Delta T \end{array} \right\}$$

$$\begin{aligned} n \cdot C_P \cdot \Delta T - n \cdot C_V \cdot \Delta T &= n \cdot R \cdot \Delta T \\ n \cdot \Delta T \cdot (C_P - C_V) &= n \cdot R \cdot \Delta T \end{aligned}$$

$$C_P - C_V = R$$

- relació de Mayer -

#### EXERCICI

En un recipient amb un èmbol per mantenir la pressió constant, s'hi posen 50 g d'argó a 20°C i s'escalfa fins a 220°C. Calculeu:

- a) L'energia calorífica subministrada.
- b) El treball d'expansió.

Dades:  $C_V$  (gas ideal) = 12,59 J/mol K;  $R$  = 8,31 J/mol K

## 1.4 TRANSFORMACIONS TERMODINÀMIQUES

Una **transformació termodinàmica** és un canvi qualsevol entre un estat inicial i un estat final del sistema. Aquest canvi es pot produir seguint diferents camins.

Les transformacions termodinàmiques possibles dels gasos ideals són:

- ☞ Transformacions **isobàriques**, a pressió constant,
- ☞ Transformacions **isocores**, a volum constant,
- ☞ Transformacions **isotèrmiques**, a temperatura constant,
- ☞ Transformacions **adiabàtiques**, sense intercanvi d'energia tèrmica (calor).

### ① Transformacions isobàriques

En una transformació isobàrica ( $p$  constant), existeix treball d'expansió, llavors, part del subministrament d'energia tèrmica s'inverteix en l'augment de la temperatura del sistema i una altra part en la realització del treball.

→ expressions aplicables:

$$V/T = K_p \text{ [1ª llei de Gay-Lussac]}$$

$$Q_p = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

$$W = p \cdot \Delta V$$

### ② Transformacions isocores

En una transformació isocora ( $V$  constant), no existeix treball d'expansió, llavors, tot el subministrament d'energia tèrmica s'inverteix en l'augment de la temperatura.

→ expressions aplicables:

$$p/T = K_v \text{ [2ª llei de Gay-Lussac]}$$

$$Q_v = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$

### ③ Transformacions isotèrmiques

En una transformació isotèrmica ( $T$  constant), per obtenir l'expressió del treball d'expansió cal fer la corresponent integral.

→ expressions aplicables:

$$p \cdot V = K_T \text{ [llei de Boyle-Mariotte]}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = n \cdot R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = n \cdot R \cdot T \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot R \cdot T \ln \frac{p_1}{p_2}$$

### ④ Transformacions adiabàtiques

En una transformació adiabàtica (sense intercanvi de calor), si existeix treball d'expansió, l'energia necessària és aportada pel propi sistema, refredant-se o escalfant-se (augmentant o disminuint la pròpia temperatura).



Per tal d'observar les transformacions termodinàmiques amb més claredat s'acostuma a emprar la representació en un *diagrama pressió-volum*, conegut també com a **diagrama de Clapeyron**. En aquests diagrames, el treball d'expansió correspon a l'àrea compresa entre els volums inicial i final.

- ✧ Construeix el diagrama de Clapeyron corresponent a les transformacions termodinàmiques:
- ISOBÀRICA.
  - ISOCORA.
  - ISOTÈRMICA.
  - ADIABÀTICA.