

TEMA 2

Primera llei de la Termodinàmica

La Termodinàmica és la branca de la Física que estudia a nivell macroscòpic les transformacions de l'energia, i com aquesta energia pot convertir-se en treball (moviment).

Abans d'entrar a l'estudi dels principis de la termodinàmica, introduïrem algunes definicions i nocions preliminars:

Sistema termodinàmic

Un sistema termodinàmic es defineix com a part de l'univers objecte d'estudi.

El sistema termodinàmic està separat de la resta de l'univers (anomenat rodalies del sistema) per parets reals o imaginàries. Les parets que separen un sistema dels voltants poden ser aïllants (anomenades parets adiabàtiques) o permetre el flux de calor (diatèrmiques).

Els sistemes termodinàmics poden ser aïllats, tancats o oberts.

Sistema aïllat: és aquell que no bescanvia ni matèria ni energia amb els voltants.

Sistema tancat: és aquell que bescanvia energia (calor i treball) però no matèria amb els voltants (la seva massa roman constant).

Sistema obert: és aquell que bescanvia energia i matèria amb els voltants.

Estat d'un sistema

En termodinàmica anomenem estat d'un sistema a la seva condició física en un moment específic, la qual queda definida pels valors d'un conjunt de paràmetres coneguts amb el nom de variables o coordenades termodinàmiques.

Variables o coordenades termodinàmiques

Les coordenades termodinàmiques o variables d'estat són les magnituds que es fan servir per descriure l'estat d'un sistema. Depenent de la naturalesa del sistema termodinàmic objecte d'estudi, es poden triar diferents conjunts de variables. En cas d'un gas, aquestes variables hem vist en el tema anterior que són:

Massa (m ó n): és la quantitat de substància que té el sistema. En el Sistema Internacional s'expressa respectivament en quilograms (kg) o en nombre de mols (mol).

Volum (V): és l'espai tridimensional que ocupa el sistema. En el Sistema Internacional s'expressa en metres cúbics (m³). El litre (L) no és una unitat del sistema internacional, però és àmpliament utilitzada.

Pressió (p): És la força per unitat d'àrea aplicada sobre un cos en la direcció perpendicular a la superfície. La unitat SI de pressió és el pascal (Pa, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$). Altres unitats són el bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), els mil·límetres de mercuri i l'atmosfera ($1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101300 \text{ Pa}$).

Temperatura (T o t): A nivell microscòpic, la temperatura d'un sistema hem vist al tema anterior que està relacionada amb l'energia cinètica que tenen les molècules que el formen. Macroscòpicament, la temperatura és la magnitud que determina el sentit en què es produeix el flux de calor quan dos cossos es posen en contacte. En el Sistema Internacional la unitat és el kelvin (K), encara que l'escala Celsius s'empra amb freqüència. La conversió és: $T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$

Variables extensives i intensives

Una variable intensiva és aquella el valor de la qual no depèn de la mida ni la quantitat de matèria del sistema. És a dir, té el mateix valor per a un sistema que per a cadascuna de les seves parts considerades com a subsistemes. La temperatura i la pressió són variables intensives

Una variable extensiva és una magnitud el valor de la qual és proporcional a la mida del sistema que descriu. Aquesta magnitud es pot expressar com a suma de les magnituds d'un conjunt de subsistemes que formen el sistema original. Per exemple, massa i volum són extensives.

Equilibri termodinàmic

Quan un sistema està aïllat i se'l deixa evolucionar un temps suficient, s'observa que, passat aquest temps, les variables termodinàmiques que descriuen el seu estat no varien. La temperatura a tots els punts del sistema és la mateixa, així com la pressió. En aquesta situació, es diu que el sistema està en equilibri termodinàmic.

Un sistema està en equilibri termodinàmic quan les variables intensives que descriuen el seu estat no varien amb el temps.

Quan un sistema no està aïllat, l'equilibri termodinàmic es defineix en relació als voltants. Perquè un sistema estiga en equilibri, els valors de les variables intensives que descriuen el seu estat han de ser iguals en el sistema i en els seus voltants. Quan un sistema tancat està en equilibri, cal que estigui simultàniament en equilibri tèrmic i mecànic.

Equilibri tèrmic: la temperatura del sistema és la mateixa que la dels voltants.

Equilibri mecànic: la pressió del sistema és la mateixa que la dels voltants.

Quan un sistema es troba en equilibri, les variables termodinàmiques estan relacionades mitjançant una equació anomenada equació d'estat.

Equació d'estat

L'equació d'estat és una equació que relaciona, per a un sistema en equilibri termodinàmic, les variables d'estat que el descriuen. Té la forma general: $f(p,V,T)=0$.

Ja hem vist en el tema anterior que no hi ha una única equació d'estat que descriu el comportament de totes les substàncies per a totes les condicions de pressió i de temperatura i que l'equació d'estat és una equació empírica, és a dir, obtinguda a partir d'ajustos a resultats experimentals. L'equació d'estat més senzilla és l'equació d'estat d'un gas ideal, que és la que descriu el comportament d'un gas quan es troba a baixa pressió i alta temperatura: $pV = nRT$.

Funció d'estat

Una funció d'estat és una propietat d'un sistema termodinàmic que només depèn de l'estat del sistema, i no de la manera com el sistema va arribar a aquest estat. Per exemple, veurem que l'energia interna i l'entropia són funcions d'estat, mentre que calor i treball no ho són, ja que el seu valor depèn del tipus de transformació que experimenta un sistema des del seu estat inicial al seu estat final.

Les funcions d'estat es poden veure com a propietats del sistema, mentre que les funcions que no són d'estat representen els processos en els quals varien les funcions d'estat.

Transformacions termodinàmiques

Un sistema termodinàmic pot experimentar una sèrie de transformacions que el portin des d'un cert estat inicial d'equilibri (en què el sistema es troba a una certa pressió, volum i temperatura) a un estat final també d'equilibri on, en general, les variables termodinàmiques tindran un valor diferent. Durant aquest procés el sistema pot intercanviar energia amb els voltants i pot estar en equilibri o no.

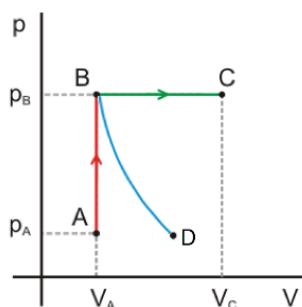
Els processos termodinàmics poden ser de tres tipus:

Quasiestàtic: és un procés que té lloc de forma infinitament lenta. En aquest cas, si el sistema passa per successius estats d'equilibri, la transformació també és reversible.

Reversible: és un procés que, un cop ha tingut lloc, pot ser invertit (recorregut en sentit contrari) sense causar canvis ni al sistema ni als seus voltants.

Irreversible: és un procés que no és reversible. Els estats intermedis de la transformació no són d'equilibri.

Diagrames $p - V$



El diagrama de Clapeyron o diagrama $p - V$ és una forma de representar gràficament els estats d'**equilibri** i les transformacions **reversibles** que experimenta un sistema. A l'eix vertical es representa la pressió i a l'horitzontal el volum. Qualsevol estat d'equilibri, definit per les variables (p, V) , es representa mitjançant un punt en aquest diagrama. Una línia entre dos punts, representa un procés reversible entre aquests punts inicial i final. La temperatura no apareix explícitament al diagrama (però sí de manera implícita: en no ser una variable independent addicional a la pressió i el volum, pot ser determinada a partir de p i V , fent ús de l'equació d'estat). En la figura els punts A, B, C, D representen estats d'equilibri definits per (p_A, V_A) , (p_B, V_B) i (p_C, V_C) , (p_A, V_D) respectivament. La línia AB representa un procés reversible **isocor** (a volum constant), la BC un procés reversible **isobar** (a pressió constant) i la BD un procés **isoterm** (a temperatura constant –fixem-nos que aquesta línia s'ajusta a a/V , com correspon a una T constant--). **No podem** dibuixar en el diagrama cap procés irreversible, per travessar aquest procés estats que són de no-equilibri (on temperatura i/o pressió no són uniformes en tot el sistema), estats que no tenen cabuda en el pla $p - V$ del diagrama de Clapeyron.

Calor, treball i energia

Començàvem el tema fent menció que la Termodinàmica va néixer de la necessitat de millorar el rendiment de les primeres màquines de vapor fabricades en la Revolució Industrial al segle XIX. Aquestes màquines s'alimentaven de calor produït per la combustió del carbó i tenien com a finalitat transformar el calor en moviment (en treball).



Al el tema anterior ja vam comentar que, en una visió microscòpica del gas ideal, calor i treball eren les dues úniques maneres en que podíem canviar l'energia del gas: absorbint fotons (calor) l'energia transportada pels quals s'acumulava en promocionar les molècules d'uns nivells d'energia a un altres i realitzant treball, canviant el volum del gas, treball que s'acumulava fent canviar l'energia de cada nivell energètic molecular.

Però la termodinàmica se va desenvolupar abans que s'haguera establert cap teoria consistent de l'estructura atòmica. Per tant, els resultats que proporciona són independent de qualsevol teoria de l'estructura atòmica i molecular de la matèria i, per tant, són més generals. Tanmateix en termodinàmica els conceptes de calor, treball i energia interna van ser introduïts també des d'un punt de vista macroscòpic, de manera que les consideracions microscòpiques esmentades són simplement interpretacions moleculars de les magnituds termodinàmiques macroscòpiques i no cap fonament sobre les que poder definir-les.

Calor

Al segle XIX el calor, igual que avui en dia en el llenguatge del carrer la calor (que representarem amb la lletra Q) és l'energia transferida d'un sistema a un altre (o als voltants) conseqüència d'una diferència de temperatura entre ells. Dos o més cossos en contacte que es troben a temperatura diferent assoleixen, passat un temps, l'equilibri tèrmic (igualen les seues temperatures). Aquest fet es coneix com a **Principi Zero de la Termodinàmica**, principi que sol enunciar-se d'una altra forma equivalent: *si dos cossos estan en equilibri tèrmic amb un tercer de manera separada, també ho estan entre si*.

L'expressió que relaciona la quantitat de calor que intercanvia una massa m de una substància amb la variació de temperatura Δt que experimenta és: $Q = m c \Delta t$, on c és el calor específic (o capacitat calorífica específica) de la substància. En altres paraules:

El calor específic és l'energia necessària per elevar en un 1 grau la temperatura de 1 kg de massa.

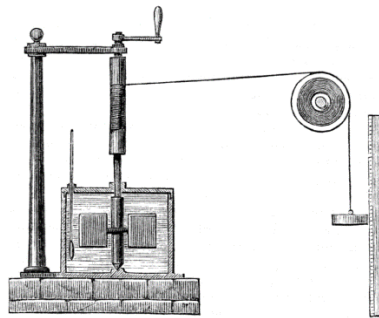
Quan es treballa amb gasos és habitual expressar la quantitat de substància en termes del nombre de mols n . En aquest cas, el calor específic s'anomena capacitat calorífica molar C . El calor intercanviat és doncs: $Q = n C \Delta t$. Per a un gas ideal es defineixen dues capacitats calorífiques molars: a volum constant (C_v), i a pressió constant (C_p). C_v és la quantitat de calor que cal proporcionar, en una transformació isocora, a un mol de gas ideal per a pujar un grau la seua la temperatura. C_p és la quantitat de calor que cal proporcionar, en una transformació isòbara, a un mol de gas ideal per a pujar un grau la seua la temperatura. En el primer tema vam deduir a partir de la teoria cinètica de gasos i el principi d'equipartició que, en particular, la C_v d'un gas ideal monoatòmic és $\frac{3}{2}R$.

De vegades l'absorció de calor no comporta creixement de temperatura, però provoca canvis de fase. Així, parlem de calor latent de canvi de fase i, en particular, de calor de fusió, d'ebullició etc. Així, el calor latent de fusió és la quantitat de calor que cal proporcionar per a fondre un kilogram de sòlid, etc.

Històricament va costar molt de comprendre quina és l'autèntica naturalesa del calor. En un primer moment es pensava que la calor era un fluid (anomenat calòric) que impregnava els cossos i era responsable de la calor que aquests intercanviaven en ser posats en contacte.

Tanmateix es pensava que calor i energia eren dos magnituds diferents, de manera que les unitats en què es mesuraven totes dues eren també diferents. La unitat de calor que es feia servir era la calor. Una calor és la quantitat de calor necessària per elevar un grau Celsius la temperatura d'un gram d'aigua, mentre que la unitat d'energia o de treball mecànic era el Joule o Newton per metre.

Al segle XIX, Joule va idear un experiment per demostrar que la calor no era més que una forma de proporcionar energia, i que es podia obtenir calor a partir de l'energia potencial efectuant un treball mecànic. Aquest experiment es coneix com a experiment de Joule per determinar el equivalent mecànic de la calor. Amb el seu experiment, Joule es va proposar demostrar que es podia elevar la temperatura de l'aigua transferint energia mecànica. L'aparell que es va fer servir mostra a la figura següent.



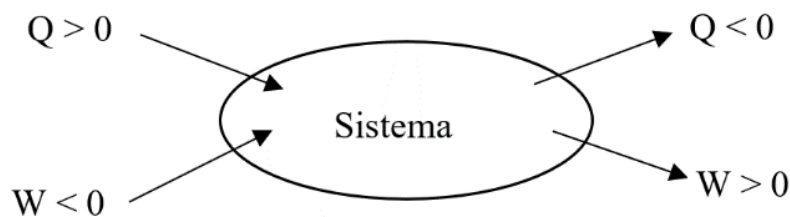
A l'interior d'un recipient s'introdueix 1 kg d'aigua a 14.5 °C. Al recipient se li acoblen unes paletes connectades mitjançant una corda amb una massa que pot caure. En caure la massa a velocitat constant, les paletes giren, per la qual cosa es converteix l'energia potencial gravitatòria de la massa en energia per fer girar les paletes. A causa d'aquesta rotació al si de l'aigua, que com tots els líquids té una certa viscositat, creix la seua temperatura (la rotació de les paletes es transforma en calor). Allò que va trobar Joule va ser que per elevar la temperatura del quilogram d'aigua fins a 15.5°C (és a dir, per aconseguir una energia de 1000 calories), l'energia potencial de la massa havia de disminuir el 4180 Jouls. Per tant, l'equivalència entre unitats de calor i energia és: $4180 J = 1000 cal$, per tant, $1 cal = 4.18 J$.

Aquest i altres experiments que va fer Joule van conduir a la teoria de la conservació de l'energia i al primer principi de la Termodinàmica. Però d'això en parlarem en seccions posteriors.

Treball

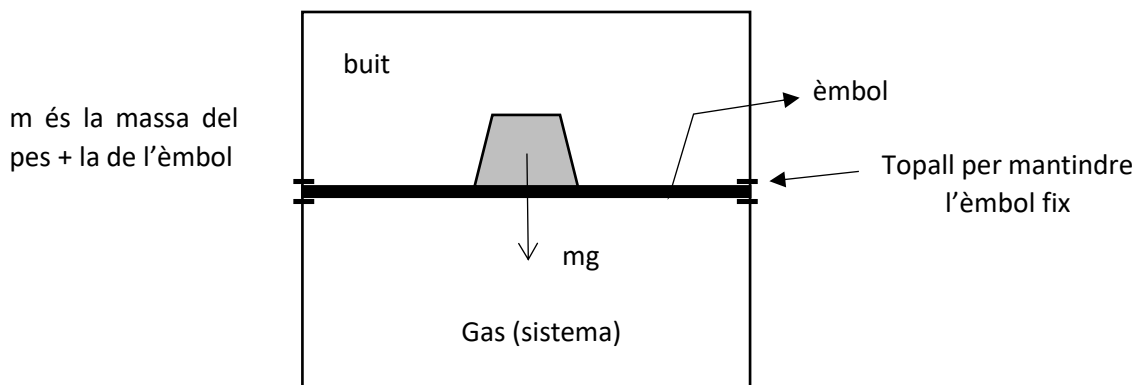
En la secció anterior havíem definit calor com l'energia intercanviada entre dos sistemes en contacte tèrmic com a conseqüència d'estar a diferència de temperatura. Doncs bé, definim treball com l'energia intercanviada entre dos sistemes o un sistema i els voltants, que no és atribuïble a l'existència d'un gradient de temperatura. Hi ha doncs moltes formes de treball: Per exemple, quan una pila es descarrega en produir un corrent elèctric diem que hi ha un treball elèctric; en canvi, quan un moll es comprimeix o s'estira parlem de treball elàstic. Un tipus de treball que ens interessa especialment és l'associat a una variació de volum del sistema (que anomenem treball mecànic): quan un gas s'expansiona realitza treball sobre els voltants, mentre que si el gas es comprimeix són els voltants els que fan treball sobre el gas (sistema). En la màquina de vapor el gas rep calor del carbó que crema a la caldera i s'expansiona transmeten moviment a la biela que genera rotació en les rodes i provoca el desplaçament de la màquina de

tren. Aquest mecanisme és l'origen del criteri tradicional (també anomenat Europeu)¹ de signes del calor i el treball: el calor és positiu si entra en el sistema i el treball és positiu si ix del sistema (i fa avançar la màquina del tren).



Treball mecànic

En física definíem el treball infinitesimal, δW , com el producte escalar de la força $\vec{f}$ pel vector desplaçament $d\vec{s}$: $\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{s}$. Per poder arribar, de forma senzilla, a una expressió del treball mecànic que ens sigui útil en termodinàmica, considerarem un cas concret relacionat amb l'elevació i descens de masses:



En treure els topalls que mantenen fix l'èmbol, poden ocórrer dues situacions de no equilibri que donen lloc a dos processos diferents:

- 1) El gas s'expansiona i, per tant, la massa puja: $W = \Delta E_p = E_{p_f} - E_{p_i} > 0$
- 2) El gas es comprimeix i fa descendir la massa m : $W = \Delta E_p = E_{p_f} - E_{p_i} < 0$

En el primer cas, el gas (sistema) ha fet el treball de pujar la massa; per tant, d'acord amb el criteri de signes, el treball és positiu (l'energia potencial de la massa m és major a l'estat final). En el segon cas passa tot el contrari, la massa baixa i el gas es comprimeix; per tant, es fa treball sobre el sistema i, d'acord amb el criteri de signes, el treball és negatiu.

El treball és positiu quan el realitza el gas (expansió) i negatiu quan és l'exterior qui treballa contra la pressió del gas (compressió).

¹ És el criteri seguit en els llibres clàssics de referència en Termodinàmica (Callen, Zemanski, Aguilar, Klotz-Rosemberg, Denbigh...). Darrerament, l'anomenat criteri americà o criteri egoista (que considera positiu tot allò que entra en el sistema) ha arribat a ser reconegut per la pròpia IUPAC. En aquestes notes seguim el criteri tradicional, que facilita la consulta dels grans tractats de Termodinàmica on hom ha d'acudir si vol profunditzar en els fonaments de la termodinàmica.

En el cas d'una expansió o compressió infinitesimal podem escriure:

$$\delta W = dE_p = mg dh \rightarrow \delta W = \frac{mg}{A} A dh, \quad (1)$$

on A la superfície de l'èmbol mòbil.

Si tenim en compte que mg/A és la pressió exterior a què es troba sotmès el gas i $A \cdot dh$ és la variació infinitesimal del volum del gas, podem escriure:

$$\delta W = P_{ext} dV \quad (2)$$

Aleshores, integrant des d'un estat inicial i un final f ,

$$W = \int_i^f P_{ext} dV. \quad (3)$$

Si la pressió exterior fos constant el treball associat amb una variació de volum del sistema seria simplement: $W = P_{ext}(V_f - V_i)$.

Si, per contra, la pressió exterior és variable i, en tot moment es va adequant de manera que és pràcticament igual a la pressió del gas, el procés d'expansió (o compressió) se diu que és reversible i el gas es troba a cada moment en un estat d'equilibri. En aquestes condicions, la fórmula (2) queda: $P_{ext} \approx P \rightarrow P_{ext} = P \pm dP$ (on P és la pressió d'equilibri del gas, és a dir, $P = P(T, V)$). Aleshores, la fórmula (2) queda,

$$\delta W = (P \pm dP)dV \rightarrow \delta W = PdV \pm dPdV \rightarrow \delta W = PdV \quad (4)$$

(Atès que $dP \cdot dV$ és un infinitèsim de segon ordre i és rebutjable en font de $P \cdot dV$ que és un infinitèsim de primer ordre). En (4) $P = P(T, V)$ és la pressió d'equilibri del gas. En una variació finita del volum tenim,

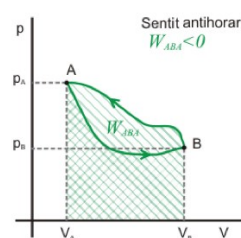
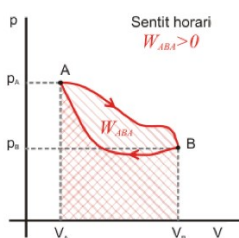
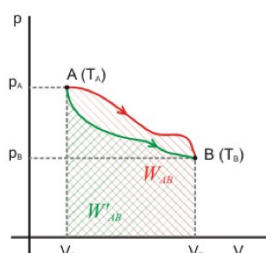
$$W = \int_i^f P dV \quad (5)$$

Ha de quedar clara la diferència entre les expressions (3) i (5). En la primera, P_{ext} és la pressió exterior (diferent a la pressió interior del gas). En canvi, en (5), P és la pressió del gas (igual a la pressió P_{ext} exterior). Únicament utilitzarem la fórmula (5) quan el procés és reversible.

El treball en el diagrama p-V de Clapeyron

Per calcular el treball realitzat per un gas cal conèixer la funció $p(V)$ que relaciona la pressió amb el volum, i aquesta funció és diferent segons el procés seguit pel gas.

Al diagrama p-V, A i B són els estats inicial i final del gas. El treball és l'àrea tancada entre la corba que representa la transformació del gas per anar des de l'estat inicial al final i l'eix horitzontal. Com s'observa a la figura de l'esquerra, el treball depèn de com és aquesta transformació.



Les dues figures de la dreta representen processos cíclics: partim de l'estat A anem a l'estat B i tornem a A. Quan el cicle va en sentit horari, al llarg de l'expansió (quan el gas treballa) les pressions són majors que en la compressió (quan els voltants treballen). La suma del treball positiu d'expansió i negatiu de compressió és una magnitud positiva: el sistema fa treball net. Tanmateix, en el cicle que va en sentit antihorari el sistema rep un treball net, per tant aquest és negatiu.

Més rellevant encara, l'exemple mostra clarament que el treball no és una funció d'estat, és a dir, no és una funció potencial en el diagrama p-V, el valor de la qual ve determinat per les coordenades (p, V) on ens trobem. El treball és una energia, però no és una energia posseïda pel sistema, és energia en transit, una forma de bescanvi d'energia entre sistema i voltants.

Una cosa semblant li passa al calor. Considerem per exemple un mol de gas ideal monoatòmic ($C_v = \frac{3}{2}R$, $C_p = \frac{5}{2}R$) de coordenades (p, V) inicials (2,1) i finals (1,2) (at, L) i considerem dos camins, (2,1) → (1,1) → (1,2) i (2,1) → (3/2,1) → (3/2,2) → (1,2), de manera que les etapes són isòbares (a pressió constant) o isocores (a volum constant). Deixo com exercici comprovar que el calor en el primer camí és 1 at. L mentre que en el segon resulta 3/2 at. L.

Com el treball, també el calor és una energia, però tampoc és una energia posseïda pel sistema, és simplement energia en transit, una altra forma de bescanvi d'energia entre sistema i voltants.

... Aleshores si aquestes energies en transit no són funció d'estat, tindrà sentit dir que el sistema en un estat A posseeix una energia U_A o, per contra, de la mateixa manera que hem après que quan diem "tinc calor" realment no és cert que tinguem calor, és a dir que tinguem cap fluid calòric com creia la gent abans del experiments de Joule, tampoc és cert que tinguem energia? Veurem tot seguit que aquests mateixos experiments evidencien que sí que hi ha una funció d'estat amb dimensions d'energia.

Experiments de Joule. Treball adiabàtic i Energia Interna

Considerem un sistema un líquid tancat en un recipient de parets rígides i adiabàtiques². Podem imaginar diversos processos per portar el sistema des d'un mateix estat inicial d'equilibri inicial i (caracteritzat per una temperatura T_i) fins a un determinat estat final d'equilibri f (caracteritzat per una temperatura T_f). Per exemple, ho podem aconseguir amb el muntatge de Joule que hem presentat adès, fent caure un pes que, en caure, faci moure un sistema de paletes provocant l'agitació del líquid. El mateix canvi d'estat del sistema es pot també assolir fent passar un corrent elèctric per una resistència introduïda al si de l'aigua, fent passar corrent fins assolir la mateixa variació de temperatura. La generalització d'aquests resultats, i altres experiments que ara no detallem, va portar a Joule al que podem considerar la seua formulació del primer principi de la termodinàmica:

El treball és el mateix en tots els processos adiabàtics imaginables (reversibles o irreversibles) entre els mateixos estats d'equilibri inicial i final d'un sistema.

En altres paraules, el treball adiabàtic és una funció exclusiva dels estats inicial i final, és a dir,

$$W_{adiab} = F(\{X, T\}_i, \{X, T\}_f)$$

² La paret rígida impedeix el treball associat amb la variació de volum i en ser la paret també adiabàtica tampoc permet el trànsit de calor des de o cap a l'exterior.

on $\{X, T\}$ caracteritza l'estat termodinàmic del sistema. En el cas d'un sistema hidroestàtic, X és una de les dues variables p, V .

Aleshores, de la mateixa manera que en mecànica a la capacitat de fer treball en fer descendir una massa la iguaem a una diferència d'energia potencial, la qual és funció de la posició de la massa, en termodinàmica, a la capacitat de realitzar treball adiabàtic entre dos estats d'equilibri la podem associar amb una funció d'estat que anomenem energia interna (U), de manera que el treball adiabàtic que es realitza en passar d'un estat a l'altre és igual a l'increment o decrement d'aquesta funció d'estat, cosa que permet una escriptura matemàtica concreta de la formulació de Joule del primer principi:

$$-W_{adiab} = U_2 - U_1 = \Delta U$$

on U_2 i U_1 són l'energia interna del sistema dels estats d'equilibri final i inicial, respectivament. Cal el signe menys perquè si el sistema fa un treball ($W > 0$) aleshores perd energia ($U_2 < U_1$). Tanmateix si fem un treball sobre el sistema ($W < 0$), aquest guanya energia ($U_2 > U_1$).

Ara bé, el mateix canvi d'estat es pot aconseguir introduint al si del líquid, confinat en les parets rígides que impedeixen la realització de treball, un objecte calent que, en refredar-se, transmeti al líquid el calor precís que genere la mateixa variació de temperatura. En tal cas també podem escriure (noteu el signe positiu de Q , d'acord amb criteri de signes adoptat en pag. 6):

$$Q = \Delta U \quad (\text{en condicions } W = 0)$$

Sovint els processos no són ni adiabàtics ni a treball nul. Per tant, ens interessa veure quina és la forma que adquireix el primer principi de la termodinàmica quan s'aplica a un procés en què el sistema intercanvia, simultàniament, calor i treball amb els seus voltants.

Considerem que el sistema evoluciona des de l'estat inicial 1 al final 2 amb transferència de treball i calor. Des del punt de vista del sistema, igual li té amb quin altre sistema o sistemes s'efectuen les transferències. Aleshores, a efectes del sistema, podem considerar, sense detriment de generalitat, que la transferència de calor se fa amb un bany tèrmic amb el qual no bescanvia treball i la transferència de treball amb un altre sistema amb el que no bescanvia calor. El conjunt dels tres sistemes és un univers, aïllat i per tant sense possibilitat d'alterar la seua energia, atès que no pot transferir energia de cap de les dues maneres en que aquesta pot ser transferida: calor i/o treball. Anomenem $U_1, U'_1, U''_1, U_2, U'_2, U''_2$ a les energies inicial i final del sistema, bany tèrmic i segon sistema. Si anomenem Q al calor i W al treball que transfereix el sistema, tenim que per al bany tèrmic $-Q = U'_2 - U'_1$ i per al segon sistema $+W = U''_2 - U''_1$. Finalment, per a l'univers: $(U_2 + U'_2 + U''_2) - (U_1 + U'_1 + U''_1) = 0$. Aleshores, $U_2 - U_1 = \Delta U = U'_1 - U'_2 + U''_1 - U''_2 = Q - W$.

Per tant, també per a aquest procés general podem escriure que:

$$\Delta U = Q - W$$

que és la formulació matemàtica general del primer principi de termodinàmica, que com se desprèn del raonament anterior, és vàlid tant per a processos reversibles com per a processos irreversibles.

En cas de processos infinitesimals, $dU = d'Q - d'W$, on afegim una cometa a les diferencials de calor i treball en no ser calor i treball funcions d'estat i per tant dependre aquestes variacions infinitesimals del camí en el que s'efectua el procés infinitesimal. En processos cíclics $\Delta U = 0$ i per tant, $Q = W$.

Primer principi de la termodinàmica i energia Interna

De vegades, en llibre elementals, se presenta el primer principi com un balanç energètic, que ho és. Però realment allò essencial del primer principi és la generalització de les conclusions dels experiments de Joule:

*Podem definir una **funció d'estat** U (és a dir una magnitud el valor de la qual ve determinada pel valor de les coordenades termodinàmiques de l'estat on se troba el sistema i que és independent del camí que ens ha portat a l'esmentat estat), amb **les mateixes dimensions que l'energia mecànica** i que per aquest motiu anomenem **energia interna**. Quan tenim dos estats entre els que se pot transitar de manera adiabàtica, el canvi de valor ΔU d'aquesta funció és igual al treball efectuat en el trànsit adiabàtic. Si per anar d'un estat a l'altre seguim qualsevol altre camí, també podem calcular ΔU igualant-la a la suma algebraica del treball i el calor que acompanyen al procés.*

En el tema anterior, en el model de la teoria cinètica de gasos, interpretàvem l'energia interna com la suma de les energies individuals de les partícules del gas. Però açò és una interpretació microscòpica de l'energia interna, de la mateixa manera que la velocitat quadràtica mitjana de translació d'aquestes partícules l'associàvem a la temperatura, però tant l'una com l'altra magnitud les defineix la termodinàmica a partir de consideracions generals i no venen supeditades a cap model molecular concret. De fet més endavant veurem que U no és l'única **funció d'estat amb dimensions d'energia** que podem definir per a un estat. Trobarem que també és possible definir-ne un altra funció d'estat H que anomenarem entalpia i que veurem que, de la mateixa manera que hi ha una identificació de U amb el treball adiabàtic, hi ha una identificació d' H amb el calor a pressió constant Q_p .

Canvis d'estat a pressió constant. Entalpia

Imaginem que un sistema experimenta un procés (reversible o irreversible) de compressió o expansió a pressió constant (isòbar) i apliquem el primer principi:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = Q_p - W \\ W = P_{ext} \Delta V \end{array} \right\} \rightarrow Q_p - P_{ext}(V_2 - V_1) = U_2 - U_1$$

$$\rightarrow Q_p = (U_2 + P_{ext}V_2) - (U_1 + P_{ext}V_1)$$

Com el procés és isòbar $P_{ext} = P_1 = P_2$, per tant podem escriure que:

$$Q_p = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

En altres paraules, tot i que el calor **no és** una funció d'estat, el calor a pressió constant Q_p és la diferència de dues magnituds, $(U + PV)$ que poden definir-se per a cada estat d'equilibri del sistema i per tant si que són funcions d'estat. Aleshores anomenem **entalpia** H a la nova **funció d'estat amb dimensions d'energia** que hem pogut definir: $H = U + PV$. Tanmateix, acabem de mostrar que de poder transitar a pressió constant entre dos estats, la diferència d'entalpia entre els dos estats és precisament el calor:³ $Q_p = \Delta H$.

³ Cal aclarir que el calor a pressió constant Q_p només coincideix amb l'increment d'entalpia quan l'únic tipus de treball que pot realitzar el sistema està associat amb la variació de volum. En el cas de sistemes complexos, a més del treball associat amb la variació de volum, podem tindre altres tipus de treball. Per exemple, si unflem un globus, tindrem treball associat a la variació de volum del gas tancat al globus i, a més, un segon tipus de treball associat a l'estirament de la goma que constitueix la frontera del gas

Equació energètica d'estat d'un gas ideal. Relació de Mayer.

L'energia interna d'una substància pura és una magnitud extensiva que depèn de les variables d'estat del sistema. L'estat d'un gas es defineix amb dues de les tres variables P, V, T . Si triem, per exemple, les variables independents (T, V) tindrem $U(T, V)$, de manera que la diferencial de l'energia interna la podem escriure:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

En el tema 1 vam veure que la teoria cinètica de gasos interpretava el gas ideal com conjunt de molècules que no interaccionaven entre si, de manera que l'energia total, suma d'energies de les molècules individuals, era i únicament funció de la temperatura $U(T)$ ⁴. Això vol dir que, **per al gas ideal**, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$.

Tanmateix, des de $H = U + PV$, i que per a un gas ideal $PV=nRT$, tenim $H = U + nRT$. Per tant també l'entalpia d'un gas ideal és únicament funció de la temperatura: $H(T)$.

Com ja vam dir en el tema 1, les capacitats calorífiques del gas ideal són únicament funció de la temperatura. En efecte, des del primer principi i la definició d'entalpia tenim:

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + PdV \rightarrow C_v = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{dU}{dT} \\ d'Q &= dH - VdP \rightarrow C_p = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH}{dT} \end{aligned}$$

On la darrera igualtat, $(\partial \rightarrow d)$, sols és certa per al gas ideal, per al que $U(T)$ i $H(T)$.

La relació entre C_p i C_v d'un gas ideal la podem trobar des de $H = U + PV = U + nRT$:

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR = C_v + nR$$

Per a un mol de gas, a la diferència entre capacitats calorífiques molars (i.e., $n=1$),
 $C_p - C_v = R$

se la coneix com la relació de Mayer.⁵

Exercici: La llei de gas ideal, $pV = RT$ és d'utilitat immediata en processos isoterms, isòbars i isocors. Combineu-la amb el primer principi per trobar l'equació $TV^{\gamma-1} = ct.$, on $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ és el coeficient adiabàtic γ , equació d'utilitat immediata en processos reversibles i adiabàtics.

Solució: des de: $dU = d'Q - d'W$ particularitzat a un procés adiabàtic ($d'Q = 0$) d'un gas ideal ($C_v = \frac{dU}{dT}$) trobem: $C_v dT = -PdV = -\frac{RT}{V} dV \rightarrow C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$ que, integrant (cosa que implica assumir que els estats intermedis són d'equilibri) dóna lloc a $C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \ln T_2^{C_v} V_2^R = \ln T_1^{C_v} V_1^R \Rightarrow TV^{R/C_v} = TV^{\gamma-1} = ct.$

interior. És costum anomenar treball útil a tot tipus de treball que no sigui l'associat amb una variació de volum. Si hi ha treball útil cal sumar $W_{\text{útil}}$ a l'energia interna i per tant: $Q_p = \Delta H + W_{\text{útil}}$

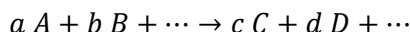
⁴ Les energies de les molècules individuals són òbviament independent del volum que ocupa tot el gas i també de la pressió, que s'origina com a conseqüència de xocs elàstics en el quals se conserva l'energia.

⁵ Per al cas no ideal, una demostració semblant, on no simplifiquem la dependència amb la pressió i el volum, permet trobar la llei de Mayer generalitzada $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Si particularitzem un mol de gas ideal: $U(T) \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, $PV = RT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{P}$, retrobem la llei de Mayer.

Ara, amb el concurs de $PV = RT$, podem transformar $TV^{\gamma-1} = ct.$ en $PV^{\gamma} = ct.$ i $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = ct.$, amb la qual cosa hem trobat equacions per a processos adiabàtics reversibles del gas ideal en les tres possibles parelles de variables que puguem necessitar.

Termoquímica. Calor de reacció

El calor de reacció és la quantitat de calor que el sistema reactiu he de cedir o absorbir per realitzar la reacció a temperatura constant. Les reaccions podran ser exotèrmiques (si el sistema reactiu desprèn calor) o endotèrmiques (si el sistema reactiu absorbeix calor). Considerem una reacció:



que ocorre a pressió constant (generalment pressió atmosfèrica) i a temperatura constant. Considerem tanmateix que tot el treball és treball mecànic, de manera que $Q_p = \Delta H = H_{productes} - H_{reactants}$. En general, en tenir una mescla reactiva, l'entalpia és una funció de la temperatura i dels mols dels compostos presents $H = H(T, P, n_1, n_2, \dots)$. Quan la reacció avança, la variació de nombre de mols dels diferents compostos varien proporcionalment al seu coeficient estequiomètric: $\frac{dn_i}{v_i} = d\xi$, (ξ és el grau d'avanç de la reacció).

En una reacció a temperatura i pressió constant:

$$dH_{P,T} = \sum \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i = \left[\sum v_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \right] d\xi = \left(\sum v_i \bar{H}_i \right) d\xi$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum v_i \bar{H}_i = \Delta_r H = Q_p$$

$Q_p = \sum v_i \bar{H}_i$ és el calor de reacció. Per calcular la calor de reacció cal conèixer les entalpies molars parcials de les espècies químiques de la reacció, que no són senzilles de determinar.

Afortunadament, l'entalpia molar parcial $\bar{H}_i$ d'un constituent d'una mescla de gasos ideals, la d'una mescla ideal en fase condensada o la d'una solució ideal diluïda, es manté constant per a cada espècie mentre el procés avança a temperatura i pressió constants. Aquesta constància s'observa també en el cas de gasos reals fins a unes 10 at. o de vapors fins a 2-3 at. A més, en general, els productes els sòlids generats en una reacció química no formen dissolucions sòlides. Per tant, **substituïm entalpies molars parcials $\bar{H}_i$ per entalpies molars H_i** , que són les entalpies de formació d'un mol del component i . Ara bé, el valor absolut de l'entalpia molar de formació és, en principi, una quantitat indeterminada. Cal fixar un origen d'entalpies, cosa que s'aconsegueix definint estats de referència (també anomenats estats estàndard o estats tipus).

Estats de referència (i.e., d'entalpia molar de formació nul·la a 298K):

- Per a elements químics gasosos: l'estat estàndard de referència és l'espècie molecular a la pressió de 1 bar. Així, per a l'oxigen l'estat estàndard és l'O₂ a la pressió d'1 bar i a qualsevol valor de la temperatura.
- Per a elements químics sòlids i líquids: l'estat estàndard és la forma més estable a la pressió de 1 bar⁶ i a qualsevol temperatura. Com la forma més estable pot canviar amb canvis de P i T, per conveni, s'adopta com a forma més estable aquella que ho és a 1 bar i 298K.

⁶ De vegades se fa equivaldre 1 bar a 1 atmosfera. Rigorosament 1 bar és la pressió atmosfèrica a 111 metres d'altitud i temperatura de 15 °C. Per tant, rigorosament 1 bar = 0,986923 at.

La resta d'entalpies molars de formació dels constituents d'una reacció química se calculen doncs com entalpies de formació a partir dels elements en estats de referència a la pressió i temperatura de la reacció.

Normalment només estan tabulades les entalpies de formació a 298K. Per tant, únicament podem obtenir el calor de reacció a 298K. Però, sovint les reaccions tenen lloc a temperatures diferents de 298K. En tal cas farem ús d'aquestes entalpies a 298K més l'equació de Kirchoff:

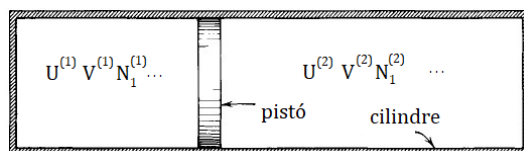
$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T}\right)_P = \sum \nu_i \left(\frac{\partial H_i^0}{\partial T}\right)_P = \sum \nu_i C_{P,i}^0 \equiv \Delta C_P^0$$

Per a reaccions a cel obert la pressió és constant, únicament fem variar la temperatura, aleshores l'equació de Kirchoff se converteix en:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta C_P^0 &\rightarrow \int_{\Delta_r H_{298}^0}^{\Delta_r H_T^0} d\Delta_r H^0 = \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT \\ &\rightarrow \boxed{\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT} \end{aligned}$$

Comentari final (El problema fonamental que resol la termodinàmica)

Imaginem, com mostra la figura, dos sistemes simples confinats a l'interior d'un cilindre tancat, separats un de l'altre per un pistó intern. Imaginem que les parets del cilindre i el pistó són rígids, impermeables al pas de matèria, adiabàtiques i que la posició del pistó està rígidament fixada. Són dos sistemes en equilibri i aïllats.

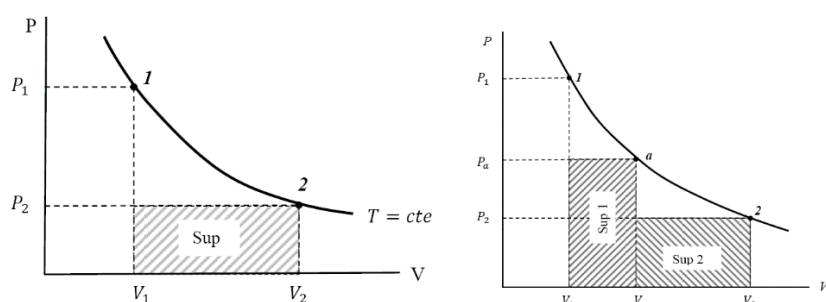


Si ara amollem el pistó, probablement es desplaçarà fins una altra posició. Anàlogament, si eliminem el revestiment adiabàtic del pistó, podrà fluir calor entre els dos sistemes, produint-se una redistribució d'energia entre tots dos. Finalment si se fan forats al pistó hi haurà transit de matèria (i també d'energia) entre els dos sistemes. Per tant, veiem que l'eliminació d'una lligadura ocasiona que s'iniciï un procés espontani, procés que acaba quan els subsistemes assoleixen nous estats d'equilibri amb nous valors per als paràmetres $U^{(1)}$, $V^{(1)}$, $n_1^{(1)}$, $U^{(2)}$, $V^{(2)}$, $n_1^{(2)}$. Doncs bé aquest és el problema bàsic que la termodinàmica ha de resoldre: el càlcul dels nous valors d'equilibri d'aquest paràmetres.

Cal adonar-se que el procés ha partit d'un estat d'equilibri, on la maquinària que hem desenvolupat funciona perfectament, travessa una munió d'estats de no equilibri, on no tenim eines per saber que passa, i acaba en un nou estat d'equilibri, on la maquinària que hem desenvolupat torna a funcionar perfectament. No únicament això, sinó que com volem calcular coordenades i/o funcions d'estat, ens dóna igual tots els estats intermedis de no equilibri. De fet, per connectar estat inicial i final **inventarem** un procés reversible o, millor dit, entre els molts processos reversibles que connecten l'estat inicial i final **en triarem un a conveniència** i amb ell i la maquinària que hem construït determinarem els nous valors d'equilibri d'aquest paràmetres (sense importar-nos per a res el procés real que ha connectat els estats inicial i final).

L'única cosa important: en qualsevol procés que puguem estudiar, l'estat inicial i final són d'equilibri. Per tant, si un sistema està en contacte amb un focus de calor, el sistema tindrà la temperatura del focus extern de calor. Si està en contacte mecànic amb els voltants, la pressió del sistema serà igual a la pressió exterior. No tenim (ni tindrem en aquest curs) equacions ni manera de descriure un sistema en contacte tèrmic i/o mecànic amb uns voltants on sistema i voltants no tinguen el mateix valor de la temperatura i/o la pressió.

Dit açò tornem sobre els experiments de Joule. Els treballs adiabàtics que s'exemplifiquen són irreversibles. De fet se conclou (i açò és primer principi) que tots els processos adiabàtics imaginables (reversibles i/o irreversibles) entre dos estats d'equilibri efectuen el mateix treball. És un cas on treball reversible i irreversible són iguals en magnitud. No sempre és així, per suposat, per exemple l'expansió irreversible isoterma contra una pressió exterior P_{ext} és menor que qualsevol altre procés que entre els mateixos estats inicial i final, com es pot veure en la figura:



La figura de l'esquerra mostra ombrejat el treball irreversible d'expansió isoterma contra una pressió exterior P_2 . La figura de la dreta és un procés irreversible en dues etapes, contra una pressió exterior P_a i després contra P_2 . L'àrea entre la corba i l'eix horitzontal seria el treball reversible. Tots apleguen al mateix punt però cadascun fa un treball. També hem vist, en parlar d'entalpia, que el calor Q_p intercanviat per un sistema a pressió constant entre dos dels seus estats d'equilibri és independent del camí, reversible o irreversible, que segueix el sistema, atès que s'igualava a la variació d'una funció d'estat: $Q_p = \Delta H$.

S'atribueix a Arnold Sommerfeld la frase: *Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to the subject, it doesn't bother you anymore.* No cal prendre's seriosament la frase però sí que ens adverteix que la termodinàmica no és una matèria que s'entén en una llegida. Cal fer diverses llegides, separades en el temps.