



Termodinàmica Fonamental

Luis Carlos Pardo
planta 11 Despatx 11.61

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.1.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.2.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

1.- Introducció

2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica

2.1.- Calors específics dels gasos

2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids

3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)

4.- Treball de dilatació

4.2.- Treball de dilatació en gasos

4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids

5.- Altres formes de treball

6.- Equivalent mecànic de la calor

7.- Primer principi de la termodinàmica

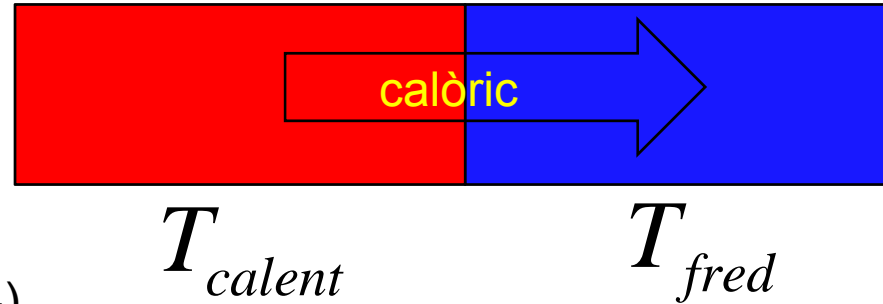
7.1.- Relació de Mayer generalitzada

8.- Entalpia



Antoine Lavoisier (1743-1794)

Teoria del calòric: Substància invisible i material
Un cos a alta temperatura te molt calòric



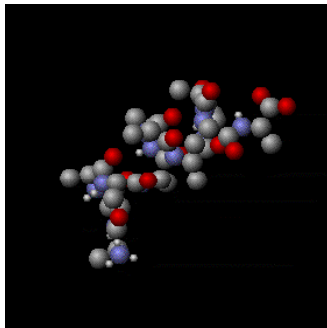
Benjamin Thompson
Compte de Rumford (1753-1814)



Fricció=calor



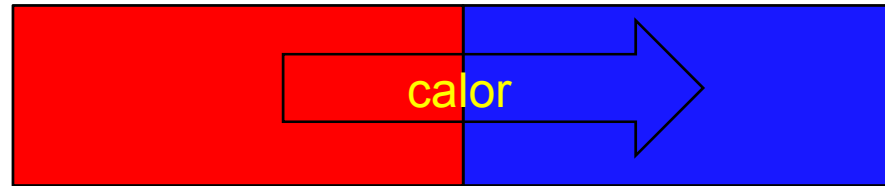
Englischer Garten
Munich



TEMPERATURA≠CALOR
CALOR= transvasament d'energia

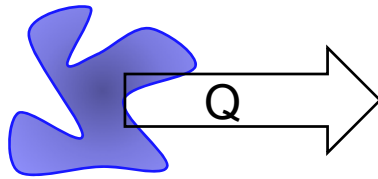
- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica**
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

Definició

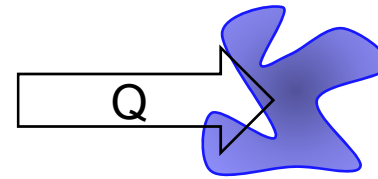


En posar un cos a temperatura alta amb un cos a temperatura baixa hi ha un fluxe de calor del primer al segon fins que s'estableix l'equilibri tèrmic (le seves temperatures no varien)

Criteri de signes

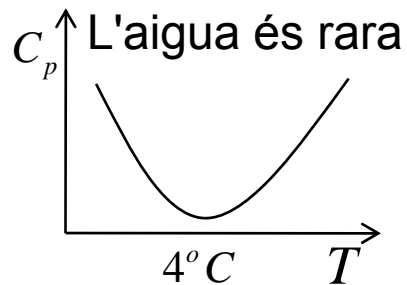


$Q < 0$ si es subministrat **pel** sistema
Proces exotèrmic



$Q > 0$ si es subministrat **al** sistema
Proces endotèrmic

Unitats



Caloria: quantitat de calor necessària per elevar la temperatura d'un gram d'aigua un grau centígrad

Caloria: quantitat de calor necessària per elevar la temperatura d'un gram d'aigua de 14.5°C a 15.5°C

$$1\text{cal} = 4.1858\text{J}$$

La calor NO és funció d'estat



És una magnitud que es defineix en una **transformació** entre dos estats d'equilibri

Per tant depèn de **com fem** la transformació.

De la mateixa manera un cos no "te" treball de fregament si no es desplaça
i aquest treball depèn de com es desplaça
però si pot tenir Energia Potencial (que és funció d'estat)

Per exemple, com veurem, si posem dos cosos a temperatures T_1 i T_2 en contacte, la temperatura final serà

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

irreversible

$$T = \sqrt{T_1 \cdot T_2}$$

reversible

Ho farem al problema V.16

Capacitat calorífica mitjana:

En donar una certa quantitat de calor la temperatura augmenta

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \left[\frac{J}{K} \right]$$

Capacitat calorífica

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dQ}{dT}$$

Això **NO** és una derivada
donat que $Q \neq f(T)^*$

Un procés termodinàmic no ve determinat només per la temperatura
La capacitat calorífica només es pot calcular per un procés definit

*Si depén de la història la derivada donaria unes vegades una cosa i altres cops quelcom diferent!!!!!!

2.- Calor

Capacitat calorífica a pressió constant:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

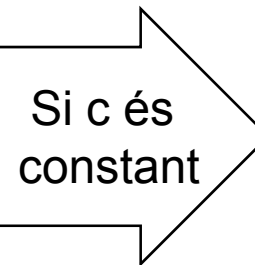
Capacitat calorífica a volum constant:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

		a pressió constant	a volum constant
Calor específica	$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$	$c_P = \frac{C_P}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$	$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$
Calor molar	$c_m = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$	$c_P = \frac{C_P}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$	$c_V = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$

Per tant:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x dT = \int_{T_1}^{T_2} C_x dT$$



$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nc_m\Delta T$$

Aquí és on indico el camí i puc escriure dT!!!

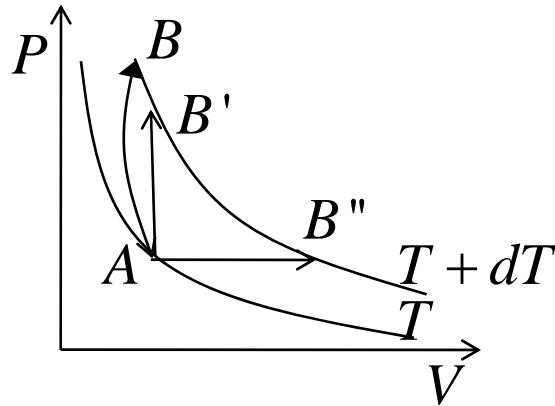
Focus de calor = font tèrmica: $C = \infty$

Una substància amb una capacitat calorífica infinita (el mar)

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica**
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

2.1.- Calors específics dels gasos

Suposem un procés entre dues isoterms T i $T+dT$ per un gas ideal



Experimentalment trobem que

la calor absorbida pot anar des de 0 (procés AB) fins a qualsevol altre valor:

a volum constant (AB')

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

a pressió constant (AB'')

$$c_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

	Monoatòmic	Diatòmic
c_V	$c_V = \frac{3}{2}RT$	$c_V = \frac{5}{2}RT$
c_P	$c_P = \frac{5}{2}RT$	$c_P = \frac{7}{2}RT$
$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$	$\gamma = 1.67$	$\gamma = 1.4$

2.1.- Calors específics dels gasos

Termodinàmica

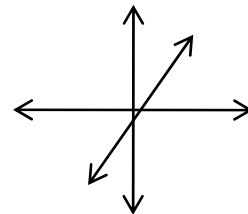
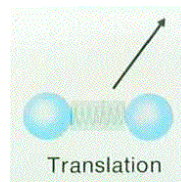
*Per tant a partir d'una mesura microscòpica podem esbrinar l'estructura microscòpica

Teorema d'equipartició de l'energia

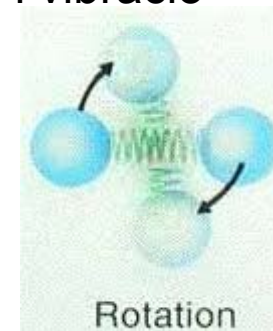
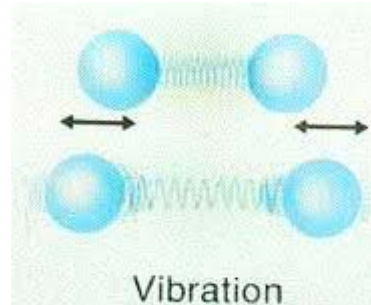
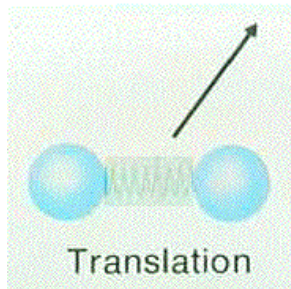
$$c_V = n \frac{1}{2} R$$

on n es el número de graus de llibertat

Gas monoatòmic (n=3) moviments en x,y,z



Gas diatòmic (n=5) moviments en x,y,z, gir i vibració

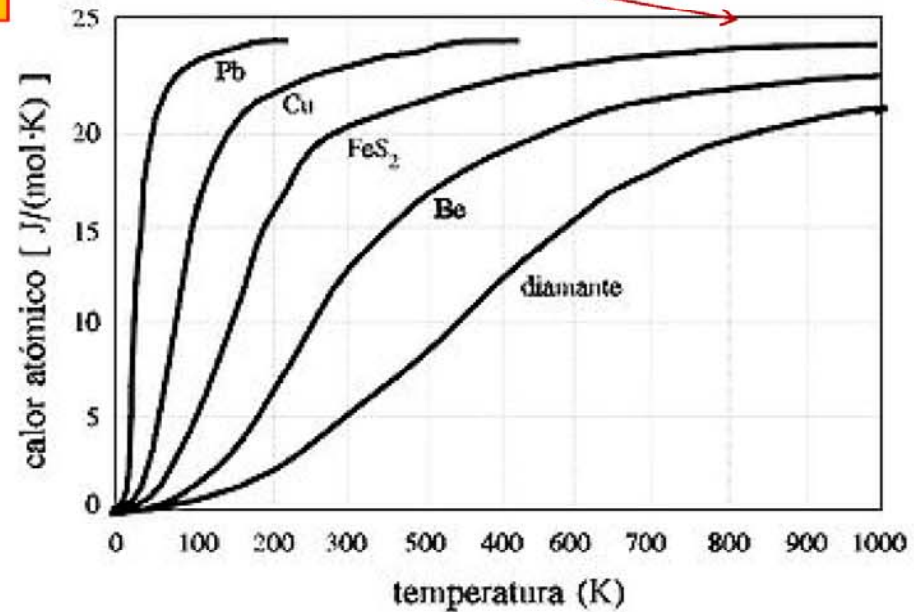


- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica**
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids**
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

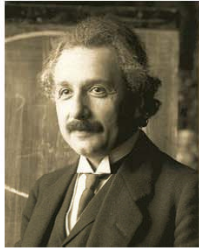
2.2.- Calors específics dels sòlids

Llei de Dulong i Petit (experimental)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_v = 3R$$



2.2.- Calors específics dels sòlids

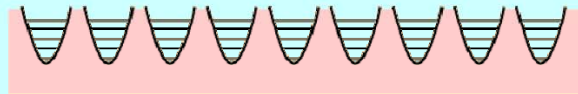
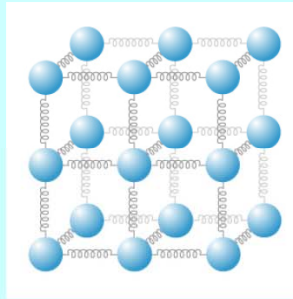
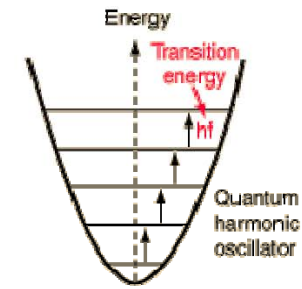


Albert Einstein
1879-1955

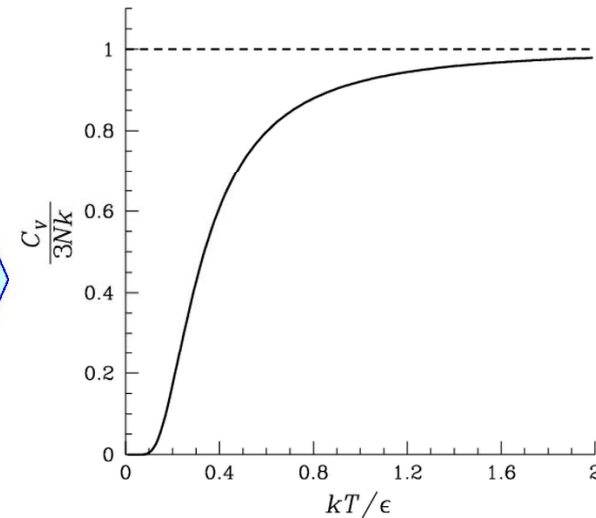
Model d'Einstein(quàntic)
La vibració dels àtoms està quantitzada!!!!

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Gran èxit de la teoria quàntica!!!!



Si suposem cada àtom vibrant en un mode diferent
I els combinem tots



$$C_V = 3Nk \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\epsilon/kT}}{(e^{\epsilon/kT} - 1)^2}$$

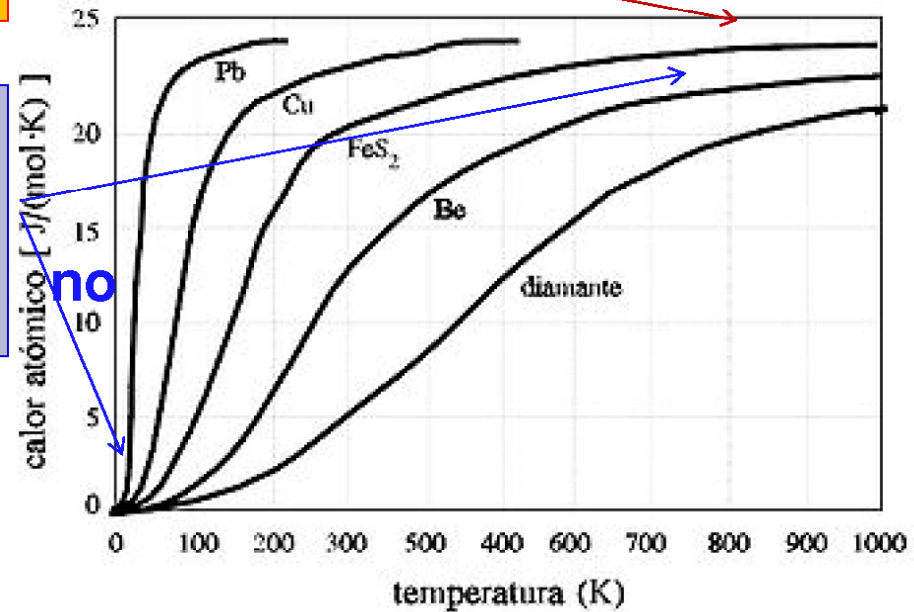
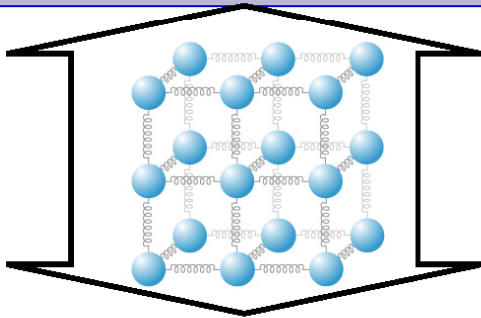
2.2.- Calors específics dels sòlids

Llei de Dulong i Petit (experimental)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_v = 3R$$

Model d'Einstein (quàntic)
totes les molles tenen la mateixa constant

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \rightarrow C_V = 3Nk \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(e^{\varepsilon/kT} - 1)^2}$$



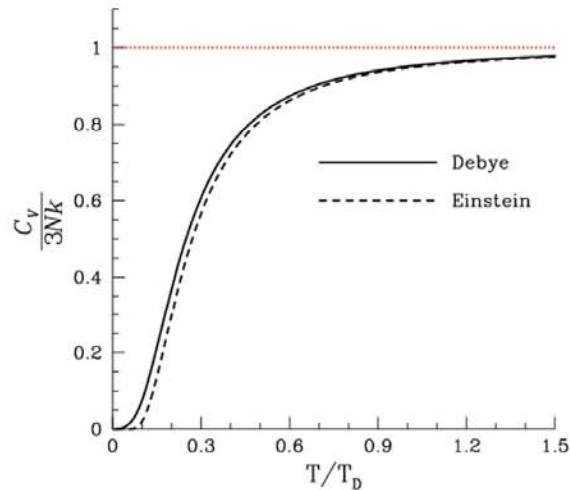
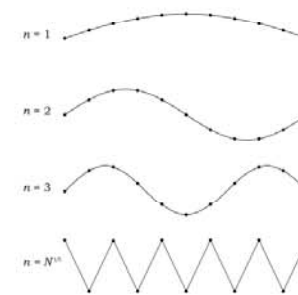
2.2.- Calors específics dels sòlids



Peter Debye
1884-1966

Model de Debye (quàntic)
Els atòms vibren a certes freqüències
Les molles tenen constants diferents

$$E_i = \hbar \omega_i \left(n + \frac{1}{2} \right)$$



$$\frac{C_V}{Nk} = 9 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx .$$

Com es mesura?



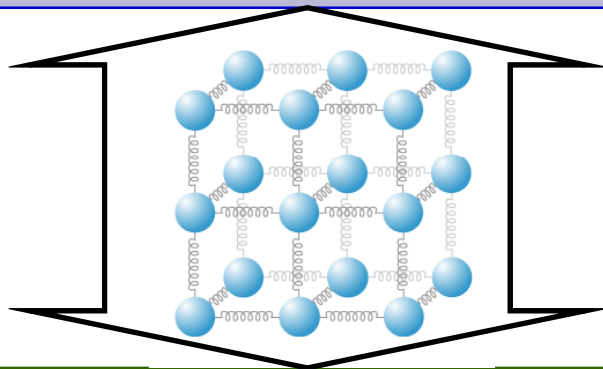
2.2.- Calors específics dels sòlids

Llei de Dulong i Petit (experimental)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_v = 3R$$

Model d'Einstein (quàntic)
totes les molles tenen la mateixa constant

$$E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad C_V = 3Nk \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\varepsilon/kT}}{(e^{\varepsilon/kT} - 1)^2}$$

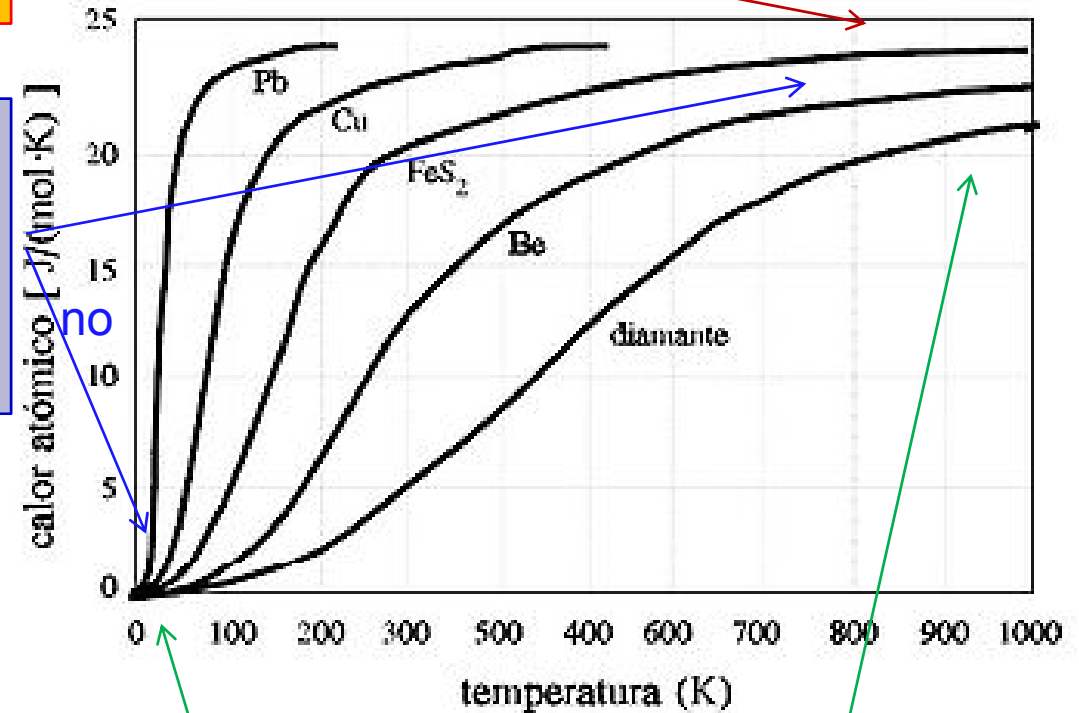


Model de Debye (quàntic)
les molles tenen constants diferents

$$E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad \frac{C_V}{Nk} = 9 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$\frac{C_V}{Nk} \sim \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} c_v = 3R$$

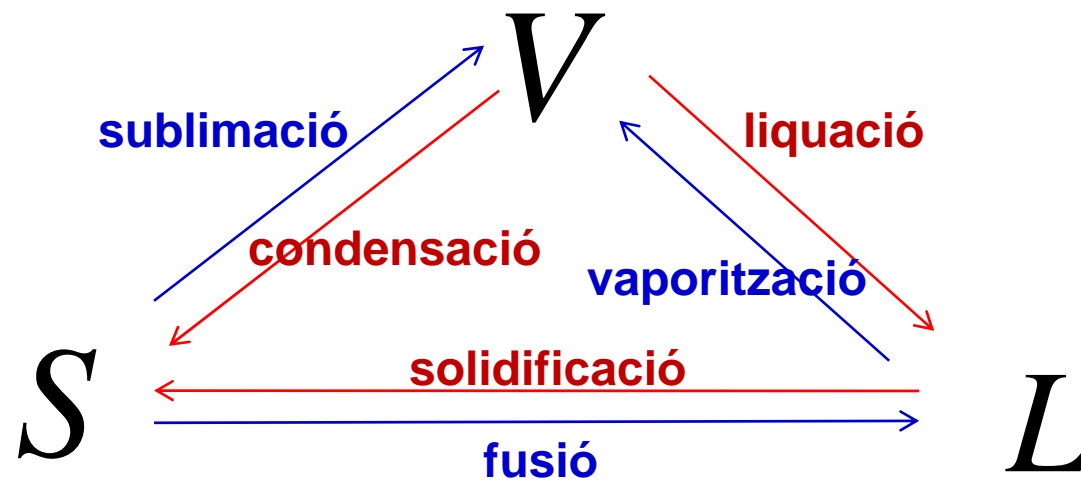


- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)**
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

3.- Calor de canvi d'estat

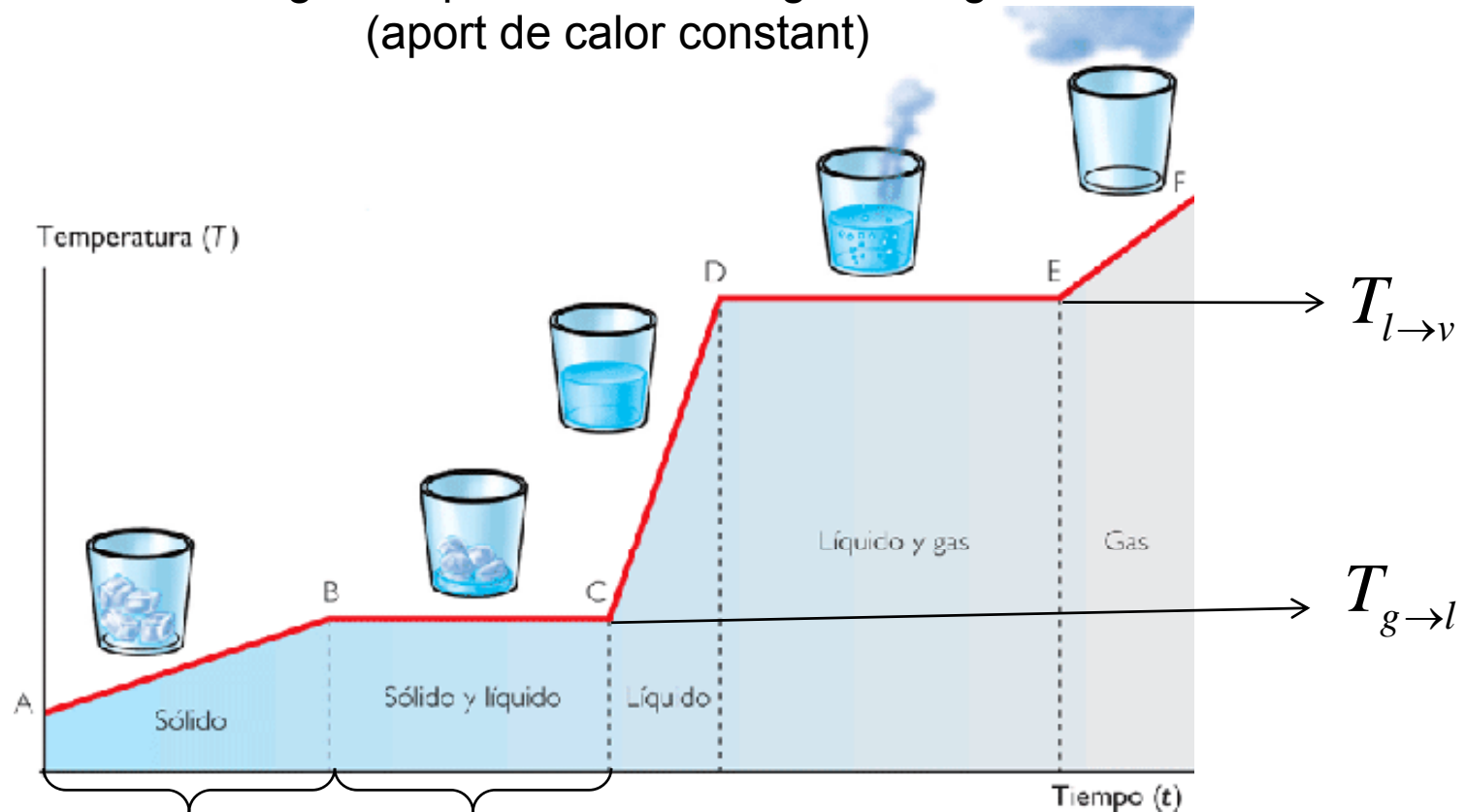
Procés endotèrmic: si el sistema absorbeix calor a l'entorn

Procés exotèrmic: si el sistema cedeix calor a l'entorn



3.- Calor de canvi d'estat

Imaginem que escalfem un got amb gel
(aport de calor constant)



L'energia s'inverteix
en escalfar

L'energia s'inverteix
en canviar d'estat

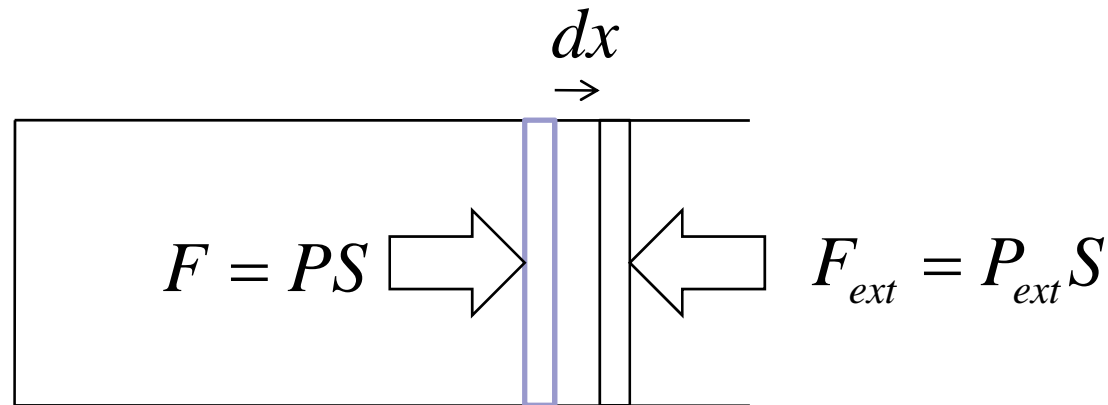
Calor latent de canvi d'estat: calor necessària per canviar d'estat d'agregació

Unitats: $[L] = \frac{cal}{g}$ $[l] = \frac{cal}{mol}$

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació**
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

4.- Treball de dilatació

Treball en variar el volum d'un gas a pressió P en contra de una pressió externa P_{ext}



$$|\delta W| = F dx = P_{ext} S dx = P_{ext} d(Sx) = P_{ext} dV$$

Treball de dilatació	Treball de compressió
El sistema fa treball sobre l'entorn	L'entorn fa treball sobre el sistema
$\delta W_{sist} = P_{ext} dV > 0; dV > 0$	$\delta W_{sist} = P_{ext} dV < 0; dV < 0$

Si la variació de volum no és infinitesimal:

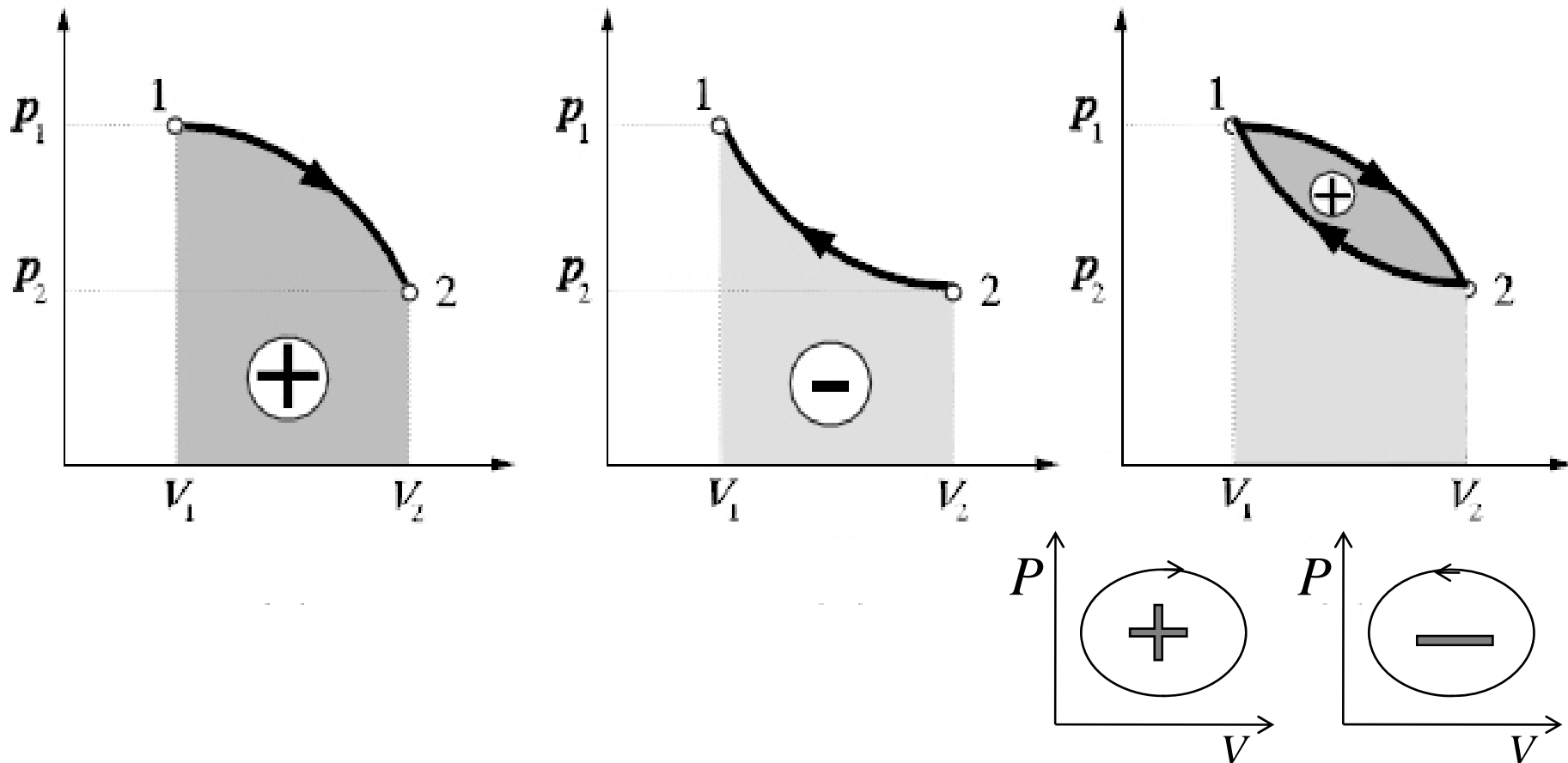
$$W = \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

4.- Treball de dilatació

- El treball ve definit en un procés no en un estat (com la calor)
- Només en un procés reversible (= quasiestàtic) $P_{\text{gas}} = P_{\text{ext}}!!$

Interpretació gràfica:

Diagrama de Clapeyron
Si tenim un procés reversible $P = P_{\text{ext}}$



- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació**
 - 4.1.- Treball de dilatació en gasos**
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

4.1.- Treball de dilatació en gasos

PROCESSOS REVERSIBLES (P=Pe)

Isòcor	Isòbar	Isoterm (g.i.)
$W = \int_{V_1}^{V_2} Pdv = 0$	$W = \int_{V_1}^{V_2} Pdv = P\Delta V$	$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

PROCESSOS IRREVERSIBLES

no te sentit parlar de "isoterm", o "isobar".

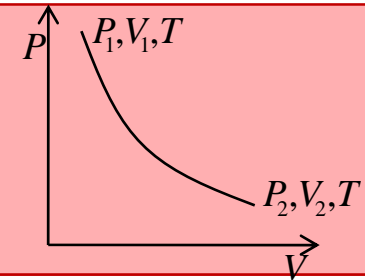
No te sentit "dibuixar el procés en un diagrama de Clapeyron

A volum constant	$P_{\text{ext}} = \text{constant}$ i per tant $P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}}$	en contacte amb una font a T a P_{ext} constant
$W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dv = 0$	$W = \int_{V_1}^{V_2} P_e dv = P_e \Delta V$ Expansió contra el buit $W = 0 \cdot \Delta V = 0$	$W = P_2(V_2 - V_1) = P_2V_2 - P_2V_1$ $W = NRT \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right)$

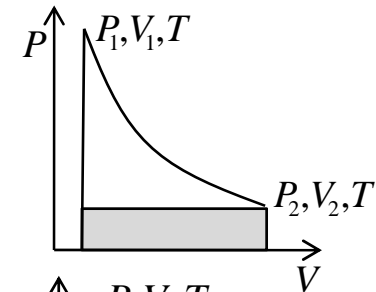
4.1.- Treball de dilatació en gasos

El treball fet en un procés reversible és màxim

Treball en un procés reversible isoterm

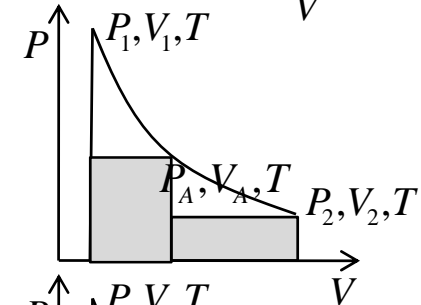


Treball en variar bruscament la pressió del gas $P_{\text{ext}}=P_2$
tot i que **no podem dibuixar el procés**, dibuixem un línia per que $W=P_{\text{ext}}\Delta V$



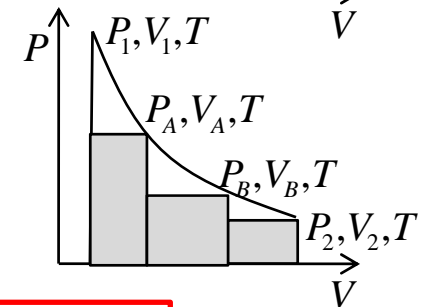
Treball en variar bruscament la pressió del gas

- primer de $P_{\text{ext}}=P_A$
- i després a $P_{\text{ext}}=P_2$



Treball en variar bruscament la pressió del gas

- primer de $P_{\text{ext}}=P_A$
- segon a $P_{\text{ext}}=P_B$
- i després a $P_{\text{ext}}=P_2$



Al límit, quan "pari" molts cops el procés serà quasiestàtic
i el treball coincidirà amb el procés reversible

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació**
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.2.- Treball de dilatació en sòlids i líquids**
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

4.2.- Treball de dilatació en sòlids

$$W = \int PdV = \int P(V\alpha dT - V\chi_T dP) = \int \cancel{PV\alpha dT} - \underbrace{PV\chi_T dP}$$

PROCÉS ISOTERM

$$W = -\int PV\chi_T dP$$

$$\chi_T = cte$$

$$V = V_0 e^{-\chi_T(P-P_0)}$$

$$W = -\int_{P_0}^{P_f} PV_0 e^{-\chi_T(P-P_0)} \chi_T dP = -V_0 \chi_T \int_{P_0}^{P_f} P e^{-\chi_T(P-P_0)} dP$$

$$W = V_0 \left[P_f e^{-\chi_T(P_f-P_0)} - P_0 \right] + \frac{V_0}{\chi_T} \left[e^{-\chi_T(P_f-P_0)} - 1 \right]$$

$$e^{-\chi_T(P-P_i)} \approx 1 \rightarrow V \approx V_0$$

$$W = -\int_{P_0}^{P_f} PV_0 \chi_T dP = -V_0 \chi_T \int_{P_0}^{P_f} P dP = -\frac{V_0 \chi_T}{2} (P_f^2 - P_0^2)$$

4.2.- Treball de dilatació en sòlids

$$W = \int P dv = \int P (V \alpha dT - V \chi_T dP) = \int PV \alpha dT - \cancel{PV \chi_T dP}$$

PROCÉS ISOBAR

$$W = \int PV \alpha dT$$

$$V = V_0 e^{\alpha(T-T_0)}$$

$$W = \int_{T_0}^{T_f} PV_0 e^{\alpha(T-T_0)} \alpha dT = V_0 \alpha P \int_{T_0}^{T_f} e^{\alpha(T-T_0)} dT$$

$$W = V_0 \alpha P \frac{1}{\alpha} \left[e^{\alpha(T-T_0)} \right]_{T_0}^{T_f} = V_0 P \left(e^{\alpha(T_f-T_0)} - 1 \right)$$

$$e^{\alpha(T-T_0)} \approx 1 \rightarrow V \approx V_0$$

$$W = \int_{T_0}^{T_f} PV_0 \alpha dT = V_0 \alpha P (T_f - T_0)$$

Q30,P10,
P14,P17,P18
(11,18,23,24)

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball**
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

Recordem l'expressió per calcular la potència elèctrica

$$P = \frac{dw}{dt} = \frac{dw}{dq} \frac{dq}{dt} = V \cdot I$$

Per tant el treball realitzat per una resistència en un interval de temps t

$$W = V \cdot I \cdot t = \frac{V^2}{R} t$$
$$I = \frac{V}{R}$$

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor**
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

6.- Equivalent mecànica de la calor



James Prescott Joule
(1818-1889)

Equivalència entre calor i treball

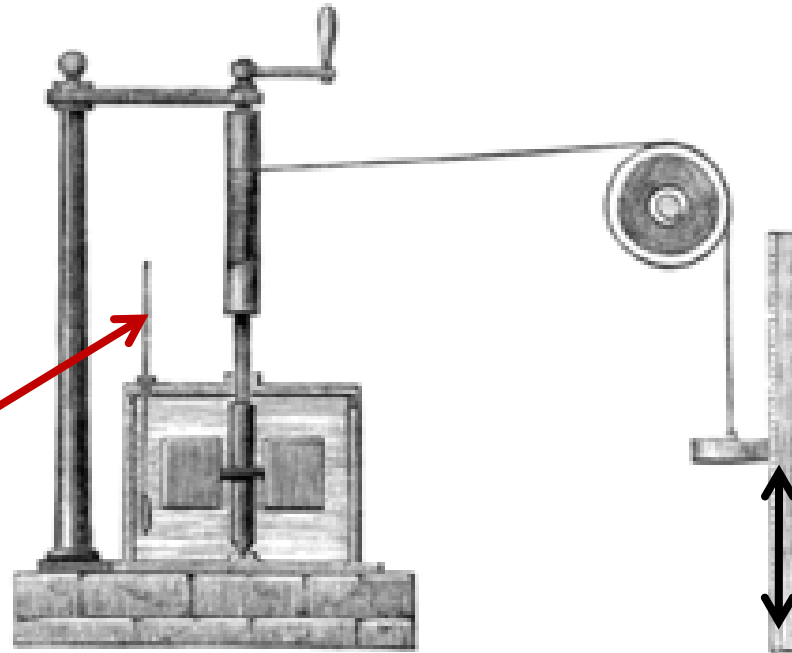
(en contra de Carnot i Clapeyron!)



$$C_{\text{aigua}} = 1 \frac{\text{cal}}{g}$$

\swarrow

$$Q = mC_{\text{aigua}}\Delta T$$



$$W = mgh$$

$$\frac{W}{Q} = \frac{W'}{Q'} = \frac{mgh}{m_a c \Delta T} = 4.18(58) \frac{J}{\text{cal}}$$

6.- Equivalent mecànica de la calor



James Prescott Joule
(1818-1889)

Equivalència entre cervesa i termodinàmica

<http://www.joulesbrewery.co.uk/>



- Experiments *molt* precisos (1/200 fahrenheit)
- Tant que no els van creure
- Però segurament eren certs degut al seu coneixement en l'art de fer cervesa!!!!

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica**
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

7.- Primer principi de la termodinàmica

Suposem un sistema envoltat per parets adiabàtiques, en aquest cas:

Primer Principi (enunciat 1): El treball total és el mateix en tots els processos adiabàtics que uneixen els mateixos estats d'equilibri

Energia interna: Donat que el treball adiabàtic és el mateix, podem aprofitar aquest fet per definir una funció d'estat

$$W_{i \rightarrow f}^{adiabatic} = u_i - u_f = -\Delta u$$

De manera que si $W < 0$ (es fa sobre el sistema) $\Delta u > 0$ augmenta

- És una funció d'estat
- Depèn de tantes coordenades com graus de llibertat tingui el sistema
exemple en un sistema simple: $u(P,T)$; $u(V,T)$; $u(P,V)$

7.- Primer principi de la termodinàmica

Suposem ara que les parets no son adiabàtiques, en aquest cas:

$$W_{i \rightarrow f} \neq u_i - u_f \quad W_{i \rightarrow f}^{adiabatic} \neq W_{i \rightarrow f}$$

Per conservació de l'energia:

$$Q = W - W_{i \rightarrow f}^{adiabatic}$$

Primer Principi (enunciat 2)

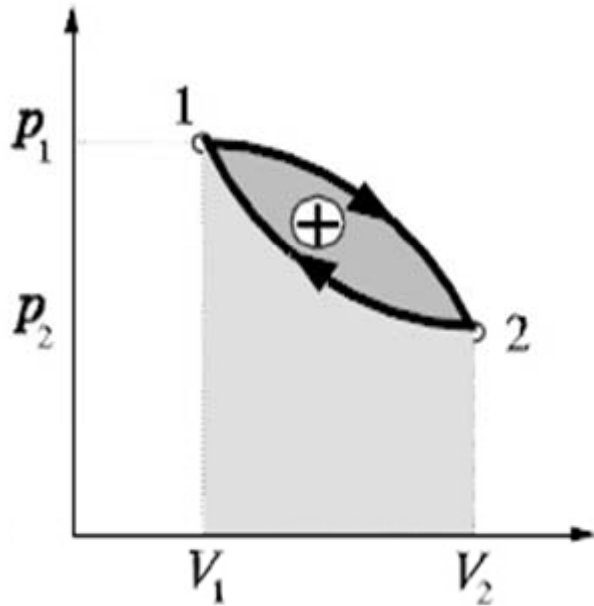
$$\Delta U_{i \rightarrow f} = Q_{i \rightarrow f} - W_{i \rightarrow f}$$

Per un procés infinitesimal

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Funció d'estat
(independent del camí)

No son funcions d'estat
(depenen del camí)

CICLES

$$1 \rightarrow 2 \quad \Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q - W$$

$$+ 2 \rightarrow 1 \quad \Delta U_{2 \rightarrow 1} = -\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q' - W'$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} - \Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0 = Q' + Q - W' - W$$

$$Q' + Q = W' + W$$

Primer Principi (enunciat 3): Tot sistema que experimenti un procés cíclic i realitzi un treball exterior ha de bescanviar la mateixa quantitat de calor*

*popularment aquesta llei s'enuncia com: "d'on no n'hi ha, no en raja"

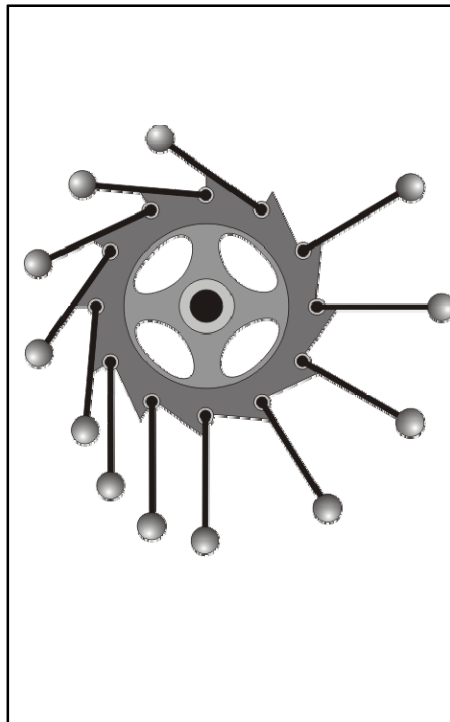
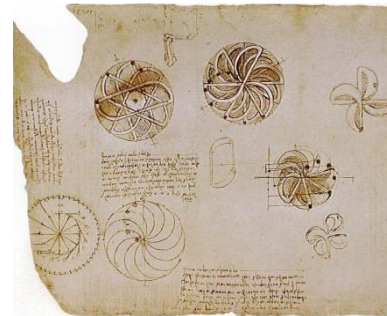
7.- Primer principi i cicles

Primer Principi (enunciat 3): Tot sistema que experimenti un procés cíclic i realitzi un treball exterior ha de bescanviar la mateixa quantitat de calor*

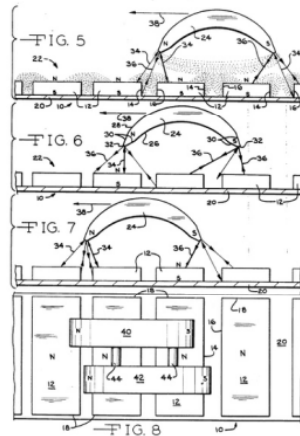
La negació és el mòbil perpetu de primera espècie



Leonardo da Vinci
1452-1519



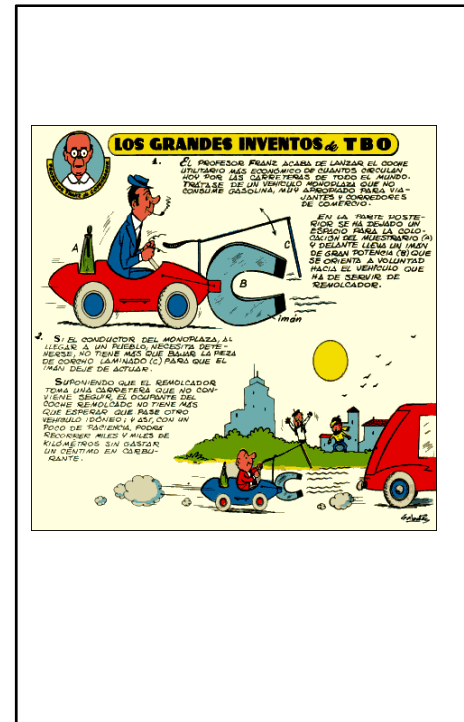
U.S. Patent Apr. 24, 1979 Sheet 2 of 2 4,151,431



Howard R. Johnson,
U.S. Patent 4,151,431



L'ocell que beu



- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica**
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia

7.1.- Relació de Mayer

Objectius:

- Calcular la calor específica amb funcions d'estat
- Relacionar C_p amb C_v

Si només tenim treball de dilatació

$$\delta W = PdV$$

L'energia interna depen de dues variables
Donat que és funció d'estat podem escriure

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

Primera llei

$$\delta Q = \delta W + dU$$

$$\delta Q = PdV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

$$\frac{\delta Q}{dT} = C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}$$

7.1.- Relació de Mayer

$$\frac{\delta Q}{dT} = C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}$$

➤ Si el volum és constant

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \longrightarrow \quad dU = C_V dT + f(v)!!!!!!$$

En general NO és cert
 ~~$dU = C_V dT$~~

➤ Si la pressió és constant

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$



Julius von Mayer
1814-1878

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_P = C_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \alpha V$$

Relació de Mayer generalitzada

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

L'energia no pot ser creada ni destruïda

- 1.- Introducció
- 2.- Calor, calor específic i capacitat calorífica
 - 2.1.- Calors específics dels gasos
 - 2.2.- Calors específics dels sòlids i líquids
- 3.- Calor de canvi d'estat (d'agregació)
- 4.- Treball de dilatació
 - 4.2.- Treball de dilatació en gasos
 - 4.3.- Treball de dilatació en sòlids i líquids
- 5.- Altres formes de treball
- 6.- Equivalent mecànic de la calor
- 7.- Primer principi de la termodinàmica
 - 7.1.- Relació de Mayer generalitzada
- 8.- Entalpia**

Recordem... $\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ podem definir alguna funció d'estat relacionada amb C_p ?

Entalpia

$$H \equiv U + PV$$

- És funció d'estat (és suma de funcions d'estat)
- Te unitats d'energia
- Es pot expressar (com U) $H(P,T)$; $H(V,T)$ i $H(P,V)$

$$dH = dU + d(PV) = dU + VdP + PdV$$

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV$$

$$dH = \overbrace{\delta Q - PdV} + VdP + PdV = \delta Q + VdP$$

$$dH = \delta Q|_P$$

Si P=ct

El canvi d'entalpia durant un procés isobàric és igual a la calor bescanviada

8.- Entalpia

L'entalpia depen de dues variables

Donat que és funcio d'estat podem escriure

$$dH(P,T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Si P=ct

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

Acabem de demostrar que

$$dH = \delta Q|_P$$

Per tant, igualant:

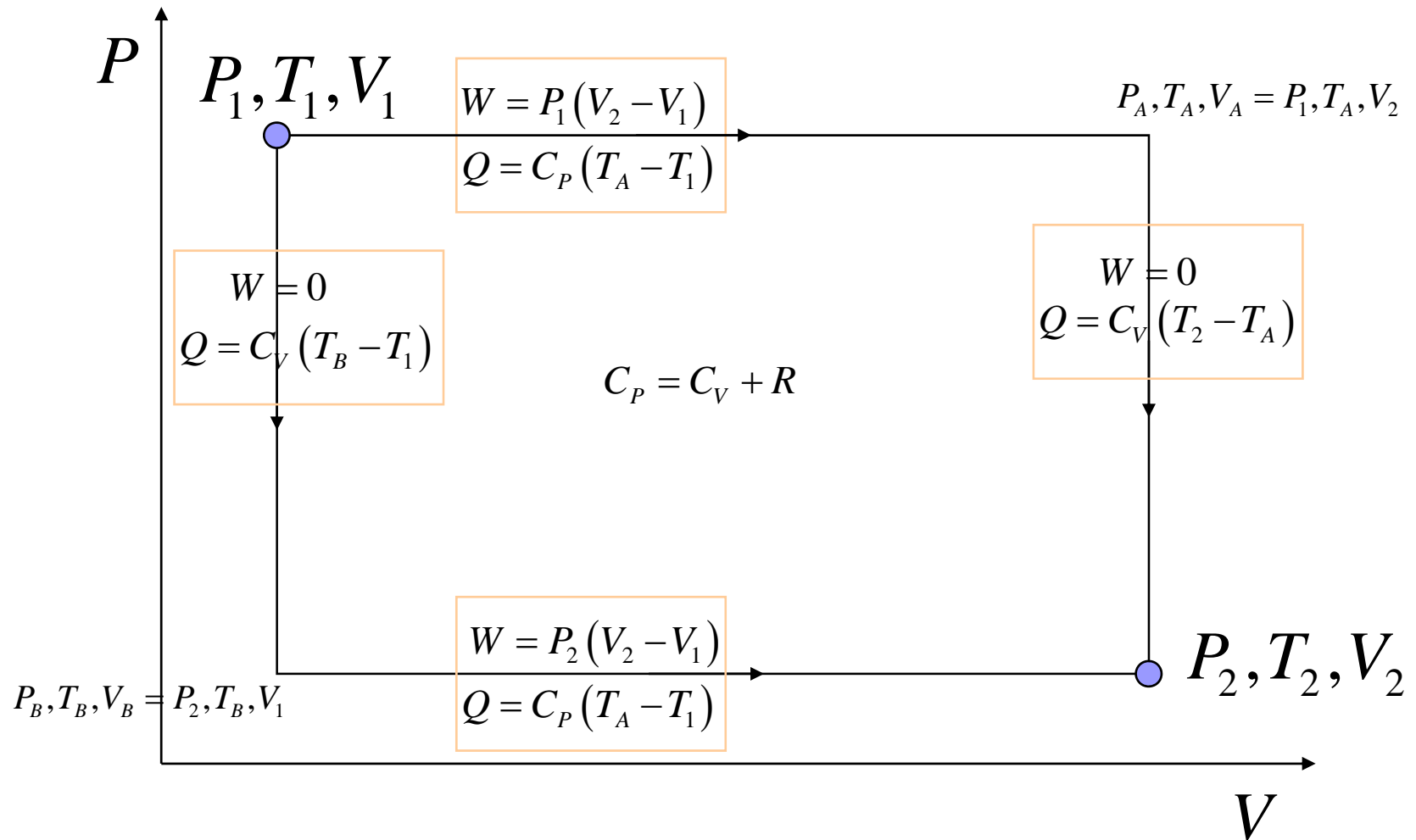
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \delta Q|_P$$

Relacionem l'entalpia amb Cp!!

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\delta Q}{dT}\bigg|_P = C_P$$



CICLES (exemple)



CICLES (exemple)

