

## **TEMA 4**

# **APLICACIONS DEL PRIMER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA**

**Teoria i enunciats dels problemes de classe**



## 1. Propietats energètiques d'un sistema pVT

### 1.1 Equació energètica d'estat

L'energia interna  $U$  i l'entalpia  $H$  són funcions d'estat, que respectivament tenen per variables d'estat la temperatura  $T$  i el volum  $V$  (l'energia interna) i la pressió  $p$  i la temperatura  $T$  (l'entalpia). És a dir:

$$U = U(T, V); H = H(T, p)$$

Aquestes expressions s'anomenen **equacions energètiques d'estat**.

Si coneixem l'equació tèrmica d'estat i l'equació energètica d'estat ho coneixem "tot" sobre un sistema termodinàmic pVT.

$$\text{Equació tèrmica d'estat } f(p, T, V) = 0$$

$$\text{Equació energètica d'estat } U = U(T, V); H = H(p, T)$$

### 1.2 Propietats energètiques. Capacitats calorífiques.

Les propietats energètiques són les **primeres derivades parcials de les funcions energètiques d'estat**. Observem que si derivem l'energia interna o l'entalpia, respecte  $p$ ,  $V$  i  $T$  respectivament, tenim:

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

COMENTARIS referents a aquestes propietats energètiques:

1. Són **funcions d'estat**, ja que s'obtenen a partir de les derivades de funcions o variables d'estat:  $U$ ,  $H$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $p$ .
2. Es poden **mesurar experimentalment** (algunes més bé que les altres).
3. Es poden relacionar entre elles.

Tot seguit buscarem un **significat físic** a les derivades parcials respecte de la temperatura. Pel cas de l'**energia interna**, si apliquem el primer principi en la seva forma diferencial, tenim:

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

Com el procés és reversible només hi haurà treball de dilatació. És a dir:  $\delta W_{DIS} = 0$ ;  $\delta W_{DIL} = p dV \rightarrow \delta W = \delta W_{DIS} + \delta W_{DIL} = p dV$ . Per tant

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

Si el procés és isocòric, tenim:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

La **capacitat calorífica a volum constant** és una funció d'estat, que es pot mesurar amb relativa facilitat al laboratori.

Si apliquem el primer principi en la seva forma diferencial entàlpica, tenim:

$$\delta Q_R = dH - Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp$$

Si el procés és isobàric, tenim:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

La **capacitat calorífica a pressió constant** també és una funció d'estat que es pot determinar fàcilment al laboratori.

### 1.3 Relació entre capacitats calorífiques. Equació de Mayer generalitzada

Anteriorment hem deduït que:

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

En un procés **isobàric** tenim:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

Si ho expressem en termes de les capacitats calorífiques, obtenim:

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$  és la derivada del volum respecte de la temperatura en un procés a pressió constant. Tot seguit demostrarem que aquest terme coincideix exactament amb la derivada parcial a pressió constant. En efecte:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp; \quad \text{Si } p = ct \rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Com el coeficient de dilatació a pressió constant és:

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

Finalment, obtenim l'**equació de Mayer generalitzada per les capacitats calorífiques**

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \alpha V$$

COMENTARIS:

1. Dividint pel nombre de mols, obtenim l'equació de Mayer generalitzada per **les calors molars**:

$$c_p = c_v + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \alpha v$$

2. La derivada parcial  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$  és una magnitud física, que també és **funció d'estat** (és la derivada d'una funció d'estat respecte una variable d'estat), que és molt difícil de mesurar experimentalment. Al tema 7 deduirem una relació entre propietats energètiques i tèrmiques que ens permetrà determinar-la. Tanmateix, també es pot calcular a partir de la diferència de capacitats calorífiques o de calors molars:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_p - C_v}{\alpha V} - p = \frac{c_p - c_v}{\alpha v} - p$$

3. El procediment que s'ha seguit per determinar  $C_p$  es pot generalitzar a qualsevol **procés termodinàmic** pel qual una determinada **variable "x"** es mantingui **constant**:

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_x$$

En termes de les capacitats calorífiques tenim:

$$C_x = C_v + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_x$$

COMENTARIS:

1. Equació vàlida per a qualsevol **procés pel qual la variable "x" sigui constant**.
2.  $\left( \frac{dV}{dT} \right)_x$  no és una derivada parcial, sinó que és la derivada del volum respecte de la temperatura en un procés en el qual la variable "x" és constant.
3. La capacitat calorífica  $C_x$  és una **funció d'estat**, ja que s'obté a partir de variables d'estat i de derivades de funcions d'estat.

## 2. Experiments de Joule-Gay-Lussac. Llei de Joule

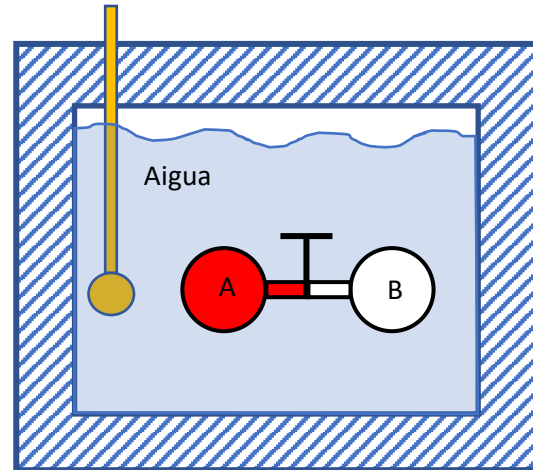
Pretenem determinar experimentalment les **derivades parcials, respecte del volum i la pressió a temperatura constant**, que apareixen en els diferencials **d'energia interna i entalpia**. Ambdues quantitats es poden determinar a partir de dos experiments:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = ? \text{ Experiment de Joule i Gay - Lussac}$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = ? \text{ Experiment de Joule i Kelvin}$$

El DISPOSITIU de l'experiment de Joule i Gay-Lussac consisteix en un recipient amb dos compartiments A i B, que es comuniquen mitjançant una aixeta, on hi ha un gas. El recipient està dins un bany tèrmic d'aigua. La temperatura de l'aigua es mesura amb un termòmetre. El conjunt està aïllat tèrmicament de l'exterior mitjançant parets adiabàtiques.

L'OBJECTIU és determinar  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ . És a dir detectar si l'energia interna del gas canvia pel fet d'augmentar el seu volum tot mantenint la temperatura constant (per això s'aïlla de l'exterior). Si hi hagués una variació en l'energia del gas a causa del canvi de volum hi hauria una calor transferida a l'aigua, que es detectaria mesurant la temperatura amb el termòmetre.



PROCEDIMENT:

1. Inicialment dins el recipient A hi ha un gas que està a una temperatura  $T_0$  (mesurada amb el termòmetre) i a una pressió alta. A la part B hi ha el buit.
2. En obrir l'aixeta el gas entra dins el recipient B, de forma abrupta; és a dir sense resistència, ja que la pressió externa, que ha de vèncer, és nul·la. Així, doncs, el gas experimenta una **expansió lliure** o **procés de Joule-Gay-Lussac** i el **treball de dilatació del gas és nul**.
3. L'experiment finalitza quan després de l'expansió s'assoleixen els equilibris tèrmic i mecànic (la pressió als compartiments A i B és la mateixa). En aquest moment es mesura de nou la temperatura.
4. Aplicant el primer principi, i tenint en compte que els treballs **de dilatació i de dissipació són nuls**, es dedueix que la calor bescanviada pel gas és igual a la variació d'energia interna:

$$Q_{gas} = \Delta U + W. \text{ Com } W = 0 \rightarrow Q_{gas} = \Delta U$$

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

5. La calor bescanviada per l'aigua es pot expressar en termes de la capacitat calorífica de l'aigua a pressió constant  $C_{aigua}$  i la variació de temperatura  $\Delta T$ :  $Q_{aigua} = C_{aigua}\Delta T$ .
6. Com el sistema aigua-gas està aïllat tèrmicament tenim:

$$Q_{gas} + Q_{aigua} = 0 \rightarrow -Q_{aigua} = Q_{gas}$$

Per tant:

$$-C_{aigua}\Delta T = \int C_V dT + \int \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \rightarrow$$

$$\int \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = -C_{aigua}\Delta T - \int C_V dT$$

7. Gay-Lussac (1807), que experimentà amb gasos a pressions semblants a l'atmosfèrica, va concloure que la temperatura no variava. Joule repetí l'experiment l'any 1844 treballant amb aire a pressions més altes (unes 20 atm), i detectà petits

canvis de temperatura, que considerà negligibles. Així, doncs, Gay-Lussac i Joule van concloure que a **baixes pressions** la **derivada parcial**  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  **era nul·la**. És a dir:

$$\Delta T = 0 \rightarrow Q = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

8. Aquest resultat és la **lleï de Joule**, que afirma:

**L'energia interna d'un gas és funció exclusiva de la temperatura:**  $U = U(T)$

9. La llei és **vàlida per un gas ideal o un gas de Clausius**.

10. A més per un **gas ideal**, l'**entalpia** també només depèn de la temperatura:

$$H = U + pV = U + nRT = U(T) + nRT \rightarrow H = H(T)$$

11. La llei **no es compleix per gasos reals a altes pressions**, ja que la derivada  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$ . Per tant, en general **l'energia interna d'un gas real depèn alhora de la temperatura i el volum**  $U = U(T, V)$ .

12. Joule no detectà canvis importants de temperatura a causa de la baixa capacitat calorífica de l'aire i la gran capacitat de l'aigua i del recipient (era de coure). Cal dir que les pressions que treballava Joule, actualment es detecten reduccions significatives de la temperatura. Per tant, per un gas real la temperatura canvia i la calor bescanviada no és nul·la. Així, doncs, podem afirmar que un **gas real no experimenta un procés adiabàtic** en un **experiment de Joule-Gay-Lussac**.

### Fer a classe T7 del juny de 2011

7.- En l'experiment de Joule-Gay Lussac, es produeix una expansió d'un gas contra el buit. És cert que:

**a)** El procés, pel gas, és adiabàtic irreversible; **b)** El gas no canvia la seva temperatura; **c)** Pel gas es verifica que  $\Delta H=0$ ; **d)** El gas realitza un treball no nul; **e)** Si el gas és ideal, es verifica que  $\Delta U=0$ .

### 3. Calors molars d'un gas ideal. Relació de Mayer.

Com que per un gas ideal l'energia interna i l'entalpia només depenen de la temperatura, **les capacitats calorífiques o les calors molars**, que són les seves derivades respecte de la temperatura, o bé **seran constants o dependran de la temperatura**.

A l'apartat 1.3 hem vist que l'equació generalitzada de Mayer per les calors molars és:

$$c_p = c_v + \left[ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \alpha v$$

Per un gas ideal, com  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  i  $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}$  (vegeu l'apartat 2.2 del tema 2), tenim que:

$$c_p = c_v + \frac{pv}{T} = c_v + R$$

Tot seguit descriurem alguns casos de **calors molars que no varien amb la temperatura**:

1. Per **gasos monoatòmics**, com He, Ar o Kr entre 120 i 800 K, tenim:

$$c_v = \frac{3}{2}R \rightarrow c_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

2. Per **gasos diatòmics**, com  $H_2$ ,  $N_2$  o  $O_2$  entre 100 i 800 K, tenim:

$$c_V = \frac{5}{2}R \rightarrow c_p = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$$

3. Els factors 3 i 5 que apareixen en les calors molars a volum constant reflecteixen els **graus de llibertat de les molècules** que configuren aquests gasos. Pel cas **monoatòmic** el nombre de graus de llibertat és **3**. Pel cas de **diatòmics** és **5** ( $=6-1$ ).

4. Es defineix l'**índex d'adiabaticitat** com el quocient entre les calors molars:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V}$$

5. Pel cas de **gasos monoatòmics i diatòmics** l'**índex d'adiabaticitat** és respectivament

$$\gamma = \frac{5}{3} \text{ i } \gamma = \frac{7}{5}.$$

### Fer a classe problemes 2 de la col·lecció

IV.2.- Calculeu la calor molar d'un gas ideal quan realitza una evolució que correspon al procés  $x$  definit per a)  $p = 16/V^2$  i b)  $p = -1.5 V + 7$ . Considereu que la calor molar a volum constant,  $c_V$ , no varia durant els processos.

Sol.: a)  $c_x = c_V - R$  b)  $c_x = c_V + R \frac{14 - 3V}{14 - 6V}$

### Fer a classe el T6 del novembre de 2011

6.- La calor molar d'un gas ideal, definida per a un procés arbitrari  $X$ , és:  $c_x = c_V - R$ . Podem assegurar que:  
a) El procés  $X$  és tal que:  $pV=k$ , on  $k$  és una constant; b) El procés  $X$  és tal que:  $p=kT^2$ , on  $k$  és una constant; c) Al llarg del procés  $X$ , el gas ideal pot bescanviar treball elèctric; d) La calor al llarg d'aquest procés  $X$  pot ser zero; e) El procés  $X$  és a pressió constant.

## 4. Equacions energètiques d'estat per un gas ideal

Per un gas ideal l'energia interna i l'entalpia són funcions exclusives de la temperatura. Per tant, s'expressen **només** en termes de les **calors molars**:

$$\Delta U = U - U_0 = \int_{U_0}^U dU = \int_{T_0}^T \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \int_{T_0}^T n c_V dT$$

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T n c_V dT$$

$$\begin{aligned} \Delta H = H - H_0 &= \int_{H_0}^H dH = \int_{U_0}^U dU + (pV - p_0V_0) = \int_{T_0}^T n c_V dT + nR(T - T_0) \\ &= \int_{T_0}^T n c_V dT + \int_{T_0}^T nR dT = \int_{T_0}^T n c_p dT \end{aligned}$$

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T n c_p dT$$

Si les calors molars **són independents de la temperatura**:

$$\Delta U = n c_V (T - T_0) \rightarrow U(T) = U(T_0) + n c_V (T - T_0)$$

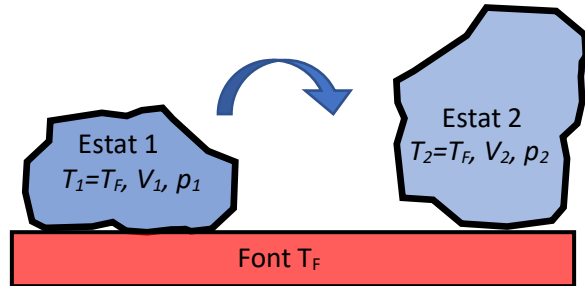


$$\Delta H = nc_p(T - T_0) \rightarrow H(T) = H(T_0) + nc_p(T - T_0)$$

## 5. Transformacions termodinàmiques per un gas ideal

### 5.1 Contacte amb una font tèrmica

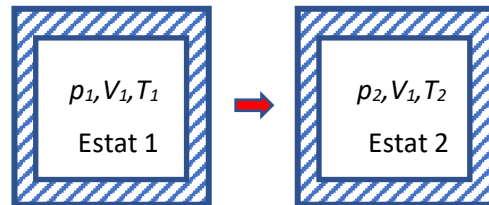
- En aquest cas les temperatures inicial i final són les de la font:  $T_1 = T_2 = T_F$ .
- El procés pot ser reversible o irreversible.
- Tant si el procés és reversible com irreversible les **variacions d'energia interna i entalpia són nul·les**, ja que per un gas ideal ambdues funcions d'estat depenen només de la temperatura. Així, doncs:  $\Delta H = \Delta U = 0$ .
- La calor no es pot determinar directament** i cal fer-ho a partir del treball. Com la variació d'energia interna és nul·la **la calor és igual al treball**:  $Q = \Delta U + W = W$ .
- Si el procés és **irreversible** i el **treball de dissipació és nul**, tenim:  $Q = W = W_{DIS} + W_{DIL} = \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV$ .
- Si el **procés és reversible**, no hi ha treball de dissipació. Per tant tenim:



$$Q_T = W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_F}{V} dV = nRT_F \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

### 5.2 Procés dins un recinte rígid

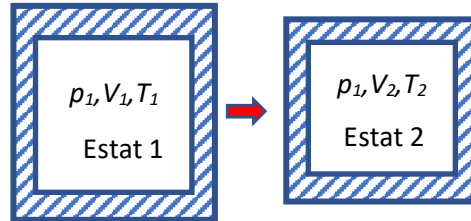
- En aquest cas els volums són iguals:  $V_1 = V_2 = V_{recinte}$ .
- El procés pot ser reversible o irreversible.
- La variació d'energia interna és:  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nc_V dT$
- Tant si el procés és reversible com irreversible **el treball de dilatació és nul**.
- Si el procés és **irreversible** i hi ha **treball de dissipació**  $W = W_{DIS}$ . En aquest cas la calor és:  $Q = \Delta U + W = \Delta U + W_{DIS} = \int_{T_1}^{T_2} nc_V dT + W_{DIS}$ .
- Si el procés és **irreversible** i el **treball de dissipació és nul**, el treball total és  $W = 0$  i la calor és:  $Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nc_V dT$
- Si el procés és **isocor** (reversible) **tampoc hi ha treball de dissipació**. L'equació del procés és la segona llei de Charles-Gay-Lussac  $p = \frac{nR}{V}T$  i la calor bescanviada és:  $Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nc_V dT$



### 5.3 Procés a pressió externa constant

- El procés pot ser reversible o irreversible.
- La variació d'energia interna és:  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nc_V dT$

- Tant si el procés es reversible com irreversible, el **treball de dilatació** és  $W_{DIL} = p_{ext}\Delta V$ .
- Pel cas d'un procés **irreversible**, el treball total és la suma del de dilatació i dissipació:  $W = W_{DIL} + W_{DIS} = p_{ext}\Delta V + W_{DIS}$ . La calor és  $Q = \Delta U + W = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT + p_{ext}\Delta V + W_{DIS}$ . Tanmateix és millor expressar la calor en termes de les variacions d'entalpia (vegeu tema 3)  $Q = \Delta H + W_{DIS} = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT + W_{DIS}$ .
- Si el procés és **irreversible** i el **treball de dissipació és nul**, la calor és la variació d'entalpia:  $Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT$
- Si el **procés és reversible**, l'equació del procés és la primera llei de Charles-Gay-Lussac  $V = \frac{nR}{p}T$ . La calor bescanviada també és igual a la variació d'entalpia:  $Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n c_p dT$
- Pel cas d'una **expansió contra el buit (procés irreversible)**  $p_{ext} = 0 \rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT + W_{DIS}$ . Si a més el treball de dissipació és nul, tenim que la calor és:  $Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT$

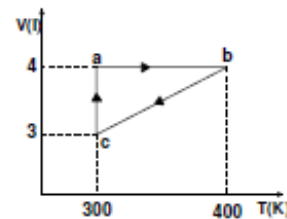


### Fer a classe el problema 18 de la col·lecció

IV.18.- Un mol d'un gas ideal, amb  $c_v = 10^{-4}T^2$  ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ), realitza el procés cíclic esquematitzat a la figura.

Determineu:

- El treball en cada tram del cicle.
- La calor bescanviada en cada tram del cicle.
- La calor molar del gas al llarg del procés bc.

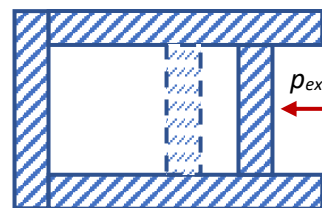


Sol.: a)  $W_{ab} = 0$ ,  $W_{bc} = -830,7$  J,  $W_{ca} = 717,2$  J; b)  $Q_{ab} = 1233,3$  J;  $Q_{bc} = -2064$  J;  $Q_{ca} = 717,2$  J c)  $c = c_v + R = 10^{-4}T^2 + 8,31$   $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

### 5.4 Transformació adiabàtica

- La **calor bescanviada** amb l'entorn o amb un altre sistema és nul·la  $Q = 0$ .
- La transformació pot ser reversible o irreversible.
- La variació d'energia interna és  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n c_V dT$ . Si a més, la calor molar no depèn de la temperatura, tenim:  $\Delta U = n c_V (T_2 - T_1)$ .
- Tant si el procés és **reversible com irreversible**, aplicant el primer principi tenim:  $W_{adiabàtic} = -\Delta U = -\int_{T_1}^{T_2} n c_V dT$ , on el treball adiabàtic pot tenir termes de dilatació i de dissipació. Si a més, la calor molar no depèn de la temperatura, tenim:  $W_{adiabàtic} = -\Delta U = -n c_V (T_2 - T_1)$ .
- Un problema molt típic és el del càlcul de la temperatura final  $T$  d'un gas ideal, que inicialment està a una pressió  $p_0$ , una temperatura  $T_0$  i ocupa un volum  $V_0$ , i que

experimenta una **expansió o una compressió adiabàtica irreversible** contra una pressió externa  $p_{ext}$  constant (diferent de  $p_0$ ), de forma que a l'estat final la pressió del gas s'iguala a l'externa. Generalment en aquest problema se suposa que el treball de dissipació és nul. En aquest cas, i aplicant el primer principi tenim:



$$0 = \Delta U + W_{DIL} = nc_V(T - T_0) + p_{ext}(V - V_0)$$

Com  $V = nRT/p_{ext}$  tenim:

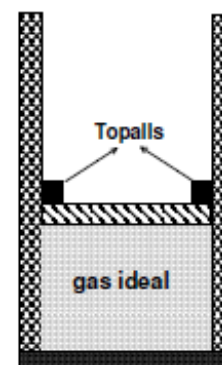
$$0 = nc_V(T - T_0) + p_{ext}\left(\frac{nRT}{p_{ext}} - V_0\right) = nc_V(T - T_0) + nRT - p_{ext}V_0 \rightarrow$$

$$nc_p T = nc_V T_0 + p_{ext} V_0 \rightarrow$$

$$T = \frac{c_V T_0}{c_p} + \frac{p_{ext} V_0}{nc_p} = \frac{T_0}{\gamma} + \frac{p_{ext} V_0}{nc_p}$$

### Fer a classe el problema 8 de la col·lecció

IV.8.- Un mol de gas ideal monoatòmic es troba a 300 K i 10 atm dins d'un recipient adiabàtic tancat per un èmbol sotmès en tot moment a la pressió atmosfèrica i fixat per uns topalls (veure figura). Determineu:



a) La temperatura final del sistema quan aquest arriba a l'equilibri després d'eliminar els topalls.

A continuació s'introdueix una resistència elèctrica que subministra 50 W durant 2 s. Calculeu:

b) La nova temperatura d'equilibri.

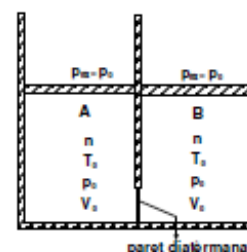
Des de l'estat final anterior (amb la resistència desconnectada) es canvia la paret adiabàtica inferior per una diatèrmana i es posa el sistema en contacte amb una font tèrmica de 300 K. Calculeu:

c) La calor rebuda o cedida per la font al sistema i el treball realitzat per aquest.

Sol.: a)  $T=192$  K b)  $T=196,8$  K c)  $Q=-2150$  J;  $W= 858$  J

### Fer a classe el T6 del juny de 2011

6.- Un cilindre de parets adiabàtiques està dividit en dues parts iguals A i B mitjançant una paret vertical, una part de la qual és adiabàtica i l'altra diatèrmana (veure figura). Cada part del cilindre està tancada superiorment per un pistó mòbil (sense fricció) i adiabàtic, de secció A i sense massa. Ambdues parts contenen la mateixa quantitat d'un gas ideal monoatòmic, inicialment a la temperatura  $T_0$  i ocupant el mateix volum  $V_0$ . La pressió exterior és  $P_0$ . Si disposem una massa  $M$  sobre el pistó del recipient A de tal manera que exerceix una pressió addicional de  $3P_0$ , podem afirmar que, a l'estat final:



a)  $T_B \neq T_A$ ; b)  $T_A = (8/5) T_0$ ; c) No es pot trobar  $T_B$  en funció de  $T_0$ ; d)  $V_A = (8/5) V_0$ ; e) Ambdós recipients tindran el mateix volum.

## 5.5 Transformació adiabàtica reversible

### 5.5.1 Equacions de les adiabàtiques reversibles

Si el procés és reversible, podem utilitzar l'expressió diferencial del **primer principi**:

$$\begin{aligned}\delta Q_R = dU + \delta W &= nc_V dT + p dV = 0 \rightarrow nc_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0 \\ &\rightarrow c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0\end{aligned}$$

Si integrem l'equació entre un estat inicial amb volum i temperatura  $V_0$  i  $T_0$  i un estat final amb  $V$  i  $T$ , obtenim una **equació genèrica per les adiabàtiques reversibles**:

$$\int_{T_0}^T c_V \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^V R \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow \int_{T_0}^T c_V \frac{dT}{T} + R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = 0$$

Si les **calors molar  $c_V$  i  $c_p$  no depenen de la temperatura** i tenim en compte que per un gas ideal  $c_p = c_V + R \rightarrow R = c_p - c_V$  i l'índex d'adiabaticitat és  $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$  que també seria constant, tenim que:

$$\begin{aligned}c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) &= 0 \rightarrow \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + (\gamma - 1) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = 0 \\ &\rightarrow \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\right] = 0 \rightarrow \left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1} = 1 \rightarrow TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} = \text{ct}\end{aligned}$$

Aquesta és la **primera equació de les adiabàtiques reversibles amb  $\gamma$  constant**.

A partir de l'equació d'estat dels gasos ideals es poden deduir dues equacions més per les adiabàtiques reversibles. Efectivament, si en l'equació del gas ideal, aïllem la temperatura  $pV = nRT \rightarrow T = \frac{pV}{nR}$  i substituïm en l'equació de les adiabàtiques, tenim la **segona equació de les adiabàtiques reversibles**.

$$TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1} \rightarrow \frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \frac{p_0 V_0}{nR} V_0^{\gamma-1} \rightarrow pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \text{ct}$$

Si en aquesta equació substituïm  $V^\gamma = \frac{(nRT)^\gamma}{p^\gamma}$ , tenim la **tercera equació de les adiabàtiques reversibles** (treball autònom de l'alumne)

$$pV^\gamma = p_0 V_0^\gamma \rightarrow p \frac{(nRT)^\gamma}{p^\gamma} = p_0 \frac{(nRT_0)^\gamma}{p_0^\gamma} \rightarrow p^{1-\gamma} T^\gamma = p_0^{1-\gamma} T_0^\gamma = \text{ct}$$

### 5.5.2 Variació d'energia interna i treball adiabàtic

Com s'ha dit a l'apartat 4.4 la variació d'energia interna és:

$$\Delta U = nc_V(T - T_0)$$

Per tant, el treball adiabàtic és:

$$W_{\text{adiabàtic}} = -\Delta U = -nc_V(T - T_0)$$

**Treball autònom de l'alumne:** S'obté el mateix resultat a partir de la definició de treball i utilitzant la segona equació de les adiabàtiques reversibles:

$$\begin{aligned}
 W_{adiabàtic} &= \int_{V_0}^V p dV = p_0 V_0^\gamma \int_{V_0}^V \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_0 V_0^\gamma}{1-\gamma} [V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}] = \frac{pV - p_0 V_0}{1-\gamma} \\
 &= \frac{nR(T - T_0)}{1-\gamma} = -\frac{nR(T - T_0)}{\gamma - 1}
 \end{aligned}$$

A més, si tenim en compte que  $\gamma - 1 = \frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{R}{c_v} \rightarrow c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$ , finalment obtenim de nou:  $W_{adiabàtic} = -nc_v(T - T_0)$ .

### 5.5.3 Comparació entre una adiabàtica reversible i una isoterma en un diagrama pV

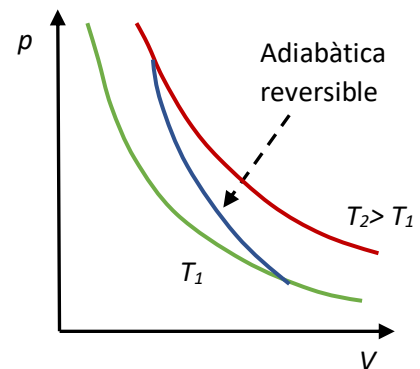
En el diagrama de Clapeyron (p,V) es representen dues corbes isotermes a temperatures diferents i una adiabàtica reversible per un gas ideal. Observem com el pendent de l'adiabàtica en cada punt és més gran que el de la isoterma, i per tant podem anar d'una isoterma a l'altra a partir d'una adiabàtica reversible.

El pendent d'una isoterma per un gas ideal és:

$$pV = K \rightarrow p = KV^{-1} \rightarrow \frac{dp}{dV} = -KV^{-2} = -\frac{p}{V}$$

Pel cas d'una adiabàtica reversible tenim

$$pV^\gamma = K \rightarrow p = KV^{-\gamma} \rightarrow \frac{dp}{dV} = -K\gamma V^{-\gamma-1} = -\gamma \frac{p}{V}$$



El pendent de l'adiabàtica reversible és  $\gamma$  vegades més gran que el d'una isoterma.

### Fer a classe el problema 11 de la col·lecció

IV.11.- Un gas ideal monoatòmic ( $n=0,4$  mol) recorre un cicle format per dues transformacions isocòriques, és a dir, reversibles a volum constant (dels estats 1 a 2 i de 3 a 4), una transformació adiabàtica irreversible (dels estats 4 a 1) i una adiabàtica reversible (dels estats 2 a 3). Les temperatures finals dels esmentats processos són  $T_1=200$  K,  $T_2=300$  K,  $T_3=1200$  K i  $T_4=200$  K.

a) Dibuixeu el cicle en un diagrama de Clapeyron i calculeu la raó de compressió, definida com el quocient entre els volums màxim i mínim absoluts pel gas al llarg del cicle.

b) Calculeu la variació d'energia interna i d'entalpia en les transformacions 3-4 i 4-1.

c) Calculeu el treball en la transformació 4-1.

Si la transformació 4-1 té lloc contra una pressió externa constant i amb treball dissipatiu, de tal manera que a l'estat 1 el gas assoleix l'equilibri mecànic amb l'entorn, determineu:

d) El treball dissipatiu fet sobre el gas.

Sol.: a)  $r_C = 8$  b)  $\Delta U_{3,4} = -4989$  J,  $\Delta H_{3,4} = -8314,3$  J,  $\Delta U_{4,1} = 0$  J,  $\Delta H_{4,1} = 0$  J c)  $0$  J; d) -

582 J

## 6. Experiment de Joule-Kelvin (o Thomson)

### 6.1 Fonament físic

El resultat de l'experiment de Joule i Gay-Lussac no va convèncer Joule i Kelvin, que intuïen que l'energia interna depenia alhora de la temperatura i el volum. Entre 1852 i 1862 desenvoluparen un experiment que demostrava la **dependència de l'entalpia amb la pressió i la temperatura**.

En general l'entalpia depèn alhora de la pressió i la temperatura. Per tant, una variació infinitesimal d'entalpia s'expressa en termes de variacions de temperatura i pressió:

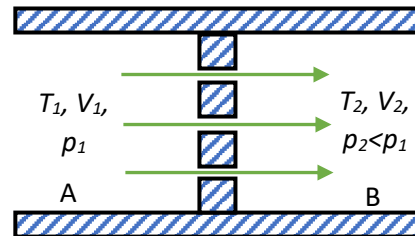
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = n c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

Tot seguit veurem que la derivada parcial  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  es formula en termes de la calor molar a pressió constant i una altra derivada,  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ , tot aplicant la relació cíclica:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -n c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

És a dir, es pot estudiar la dependència de l'entalpia amb la pressió analitzant com varia la temperatura amb la pressió. Per tant, cal avaluar la derivada  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ .

L'experiment consisteix en deixar **fluir un gas** dins un **recinte cilíndric aïllat tèrmicament**, mitjançant parets adiabàtiques, des d'una zona (A), a una determinada **pressió**, fins una altra (B) a **una pressió menor**, separant ambdues zones mitjançant un **envà porós**. El gas, per tant, experimenta **una expansió irreversible** (una disminució de la pressió  $p_2 < p_1$ ) **segons un règim estacionari**.

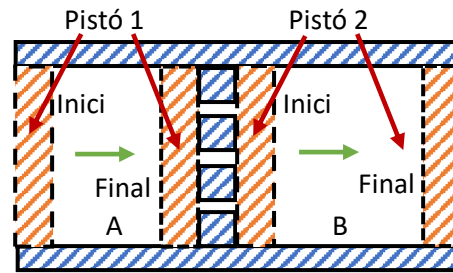


#### COMENTARIS

- El sistema està aïllat tèrmicament. A diferència de l'experiment de Joule i Gay-Lussac, el **procés és adiabàtic irreversible**. Recordem que en l'experiment de Joule i Gay-Lussac l'expansió no era adiabàtica, ja que el gas estava en contacte amb l'aigua a través d'una paret diatèrmana.
- Es tracta d'una **expansió** ( $p_2 < p_1$ ) **irreversible** i segons unes condicions de **règim estacionari** a fi de garantir que a les dues bandes de l'envà els valors de les **pressions i les temperatures** es mantinguin **estables**.
- El **treball dissipatiu és nul**:  $W_{DIS} = 0$ .
- Com  $Q = W_{DIS} = 0$ , aplicant el primer principi tenim:

$$Q = 0 = \Delta U + W_{DIS} + W_{DIL} \rightarrow \Delta U + W_{DIL} = 0 \rightarrow W_{DIL} = -\Delta U$$

- Per calcular el **treball de dilatació del gas** quan passa de l'espai A al B podem pensar que aquest és impulsat per dos pistons que es mouen sota una pressió  $p_1$  a l'espai A i  $p_2$  al B. Així, al principi el pistó 1 està a l'esquerra, de forma que el volum inicial del recinte A és  $V_1$ , mentre que el del recinte B és nul, ja que el pistó 2 està tocant l'envà porós. Al final el pistó 1 toca l'envà, de forma que el volum final de l'espai A és nul, mentre que el pistó 2 està a la dreta, de forma que el volum final de l'espai B és  $V_2$ . És important indicar que els pistons no existeixen físicament i que els hem introduït "mentalment" per calcular el treball de dilatació del gas. Així, doncs el treball fet pel gas és la suma dels treballs de dilatació als espais A i B, tenint en compte que en el A hi ha una reducció de volum (compressió) i en el B un augment de volum (expansió):



$$W_{DIL} = W_{DILA} + W_{DILB} = p_1(0 - V_1) + p_2(V_2 - 0) = p_2V_2 - p_1V_1$$

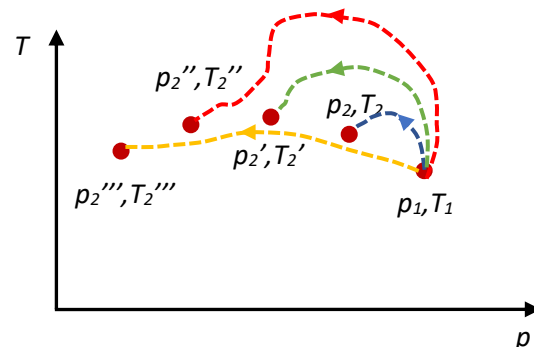
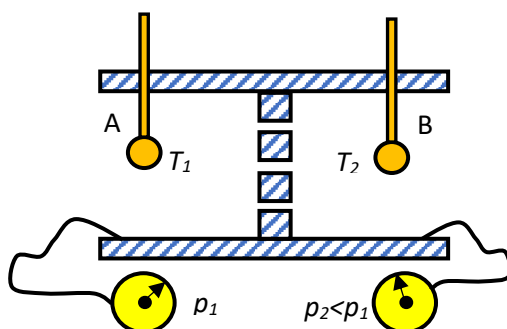
- Combinant els dos resultats tenim:

$$W_{DIL} = -\Delta U \rightarrow p_2V_2 - p_1V_1 = U_1 - U_2 \rightarrow U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \rightarrow H_1 = H_2$$

- És a dir, si definim l'estat 1 com el que té el gas abans de travessar l'envà i l'estat 2 el que té un cop l'ha traspassat, podem dir que **l'entalpia del gas als dos estats és la mateixa**.
- Malgrat que l'entalpia és igual, **no es pot dir que el procés sigui isentàlpic**, ja que en tractar-se d'un procés **irreversible**, els estats intermedis no són d'equilibri, i per tant, l'entalpia no queda definida per aquests.

## 6.2 Procediment

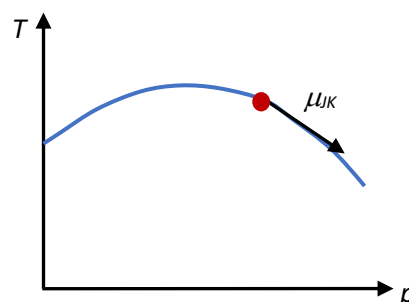
- Les mesures de les pressions  $p_1$ ,  $p_2$  i temperatures  $T_1$ ,  $T_2$  es prenen a una distància d'uns 5 cm a les dues bandes de l'envà.
- Per cada mesura s'espera el temps suficient per garantir que el gas ha assolit el règim estacionari a les dues bandes de l'envà.
- Donats uns valors de  $p_1$  i  $T_1$  es fixa el valor de  $p_2$  i es mesura  $T_2$ .
- Es repeteix l'experiment mantenint constants els valors de  $p_1$  i  $T_1$ , però variant  $p_2$  (de forma que com es tracta d'una expansió cal que  $p_2 < p_1$ ) i es mesura de nou  $T_2$ .
- Es representen els resultats en un **diagrama p,T**.
- Repetint els experiments partint d'un determinat estat inicial trobarem molts estats finals, tots ells a pressió inferior a la de l'estat inicial i amb la mateixa entalpia.





- D'aquesta forma es construeix una **corba isentàlpica**, que representa els estats inicial i final, però que en cap cas indica l'evolució del sistema des d'un estat inicial a un de final, donat que els processos són irreversibles. Es tracta, per tant, d'una "carta" d'estats a entalpia constant.
- A cada punt es pot determinar la derivada de la temperatura respecte la pressió a entalpia constant (ja que tots els punts de la corba són isentàlpics). Aquesta derivada s'anomena **coeficient de Joule-Kelvin o de Joule-Thomson**:

$$\mu_{JK} = \mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$



- $\mu_{JK}$  és una **funció d'estat**, ja que es determina a partir de la derivada d'una variable d'estat respecte d'una altra.

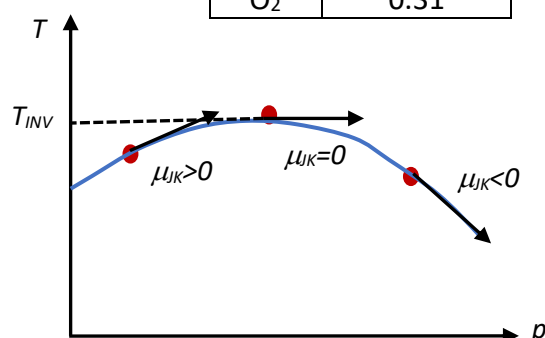
### 6.3 Resultats

- A la taula adjunta es mostren els valors per cinc gasos a 298 K i 1 atm.
- Com es pot observar  $\mu_{JK}$  **pot ser positiu o negatiu**.
- Com  $p_2 < p_1$ , les variacions de la pressió són negatives  $\Delta p < 0$ . Per tant, pels punts que verifiquen:

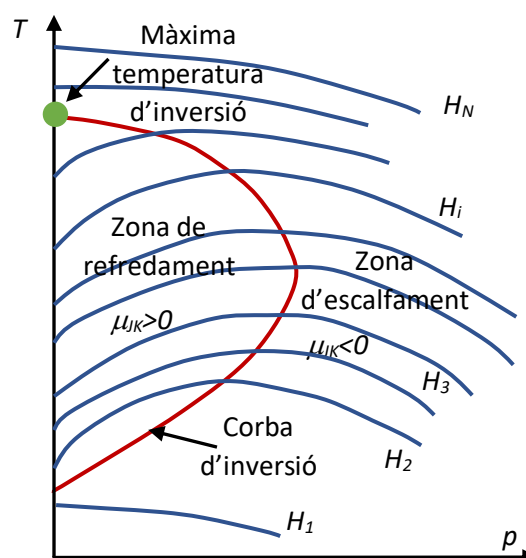
Gas	$\mu_{JK}$ (K/atm)
CO <sub>2</sub>	1.11
H <sub>2</sub>	-0.03
He	-0.062
N <sub>2</sub>	0.27
O <sub>2</sub>	0.31

1.  $\mu_{JK} < 0 \rightarrow \Delta T > 0$  El gas s'escalfa.
2.  $\mu_{JK} > 0 \rightarrow \Delta T < 0$  El gas es refreda.
3. Si  $\mu_{JK} = 0$ , tenim el màxim valor de la isentàlpica, anomenat **punt d'inversió**.

La temperatura corresponent a aquest valor s'anomena **temperatura d'inversió**  $T_{INV}$ .

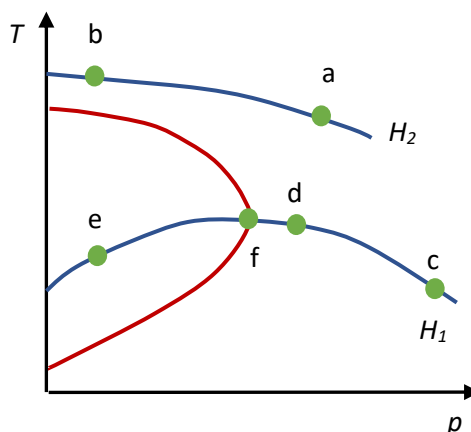


- Així, en condicions normals (298 K i 1 atm) el diòxid de carboni, el nitrogen i l'oxigen es refreden quan s'expandeixen, mentre que l'heli i l'hidrogen s'escalfen.
- Variant els valors de la pressió  $p_1$  i la temperatura  $T_1$  es genera una família de corbes isentàlpiques. Cadascuna té un màxim pel qual  $\mu_{JK} = 0$ , que en alguns casos apareix per pressions nul·les. La corba formada a partir dels punts  $\mu_{JK} = 0$  s'anomena **corba d'inversió**.
- **Dins la corba d'inversió hi ha la zona de refredament**, on  $\mu_{JK} > 0$ . Fora hi ha la zona d'escalfament, on  $\mu_{JK} < 0$ .





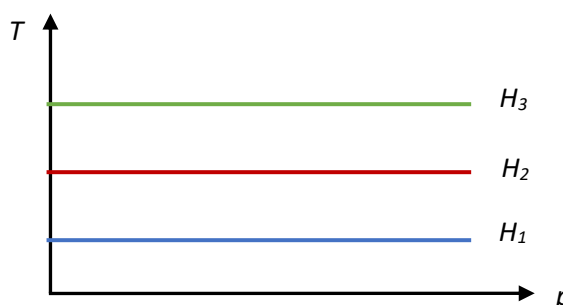
- Es defineix la **màxima temperatura d'inversió** com el màxim valor de la temperatura de la corba d'inversió. **Per sobre** d'aquesta temperatura el **refredament és impossible**.
- Així, perquè hi hagi **refredament** per efecte de Joule-Kelvin cal que:
  - La **temperatura inicial** sigui **menor que la màxima temperatura d'inversió**.
  - La **temperatura final** estigui a la **zona de refredament**.
  - La **temperatura final** sigui **menor que la inicial**.
- És a dir si es vol garantir al 100% el refredament, cal que la temperatura inicial estigui dins la **zona de refredament o a la corba d'inversió**.
- Els següents exemples aclariran conceptes:
  - El pas de "a" a "b" produeix un escalfament.
  - El pas de "c" a "d" produeix un escalfament.
  - El pas de "d" a "e" produeix un refredament.
  - El pas de "c" a "e" produeix un escalfament, ja que  $T_e > T_c$ .
  - El pas de "c" a "f" produeix un escalfament, ja que  $T_f > T_c$ .
- En la gran majoria dels casos les temperatures màximes d'inversió són superiors a l'ambient, i per tant podrem refredar (o liquidar) un gas partint de la temperatura ambient. En cas contrari caldria refredar per sota de la temperatura d'inversió màxima. En tots els casos, però, és recomanable que la pressió final sigui l'atmosfèrica.
- Aplicacions:
  - Fonament de les **vàlvules d'expansió** de neveres i aparells d'aire condicionat.
  - liquació de gasos**. De fet aquest experiment va permetre liquidar gasos amb punts d'ebullició molts baixos (veure taula), que a la seva època es considerava que eren impossibles de liquidar. El primer en fer-ho va ser Carl von Linde.



Gas	$T_{\text{ebullició}}$ (K)	Màxima temperatura d'inversió (K)	$T_c$ (K)
H <sub>2</sub>	20	202	33
He	4	43	5
N <sub>2</sub>	77	623	126
O <sub>2</sub>	90	761	154
CO <sub>2</sub>	216	1500	304

#### 6.4 Definició de gas ideal

- Per un gas ideal  $\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ .  
És a dir, les **isentàlpiques d'un gas ideal són línies horitzontals**.
- Podem interpretar que el coeficient de Joule-Kelvin és un indicador de si



un gas real en unes determinades condicions termodinàmiques es pot considerar com a ideal, i, per tant, si les interaccions interatòmiques són o no importants.

- Perquè un gas pugui ser considerat com a ideal cal que:
  1. Les **pressions siguin baixes**.
  2. La **temperatura** sigui major que la **màxima temperatura d'inversió**. A aquesta zona les isentàlpiques tendeixen a comportar-se com les d'un gas ideal. És a dir, a **baixes pressions** tenen un pendent o **coeficient de Joule-Kelvin nul**. A més, com es pot observar a la taula anterior, aquesta temperatura és **superior a la crítica**.

## 7 Equacions energètiques d'estat per un gas real

Els diferencials d'entalpia s'expressen en termes de la calor molar a pressió constant i el coeficient de Joule-Kelvin:

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = nc_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= nc_p dT - nc_p \mu_{JK} dp \end{aligned}$$

Per tant, l'entalpia en un determinat estat termodinàmic és:

$$H(T, p) = H(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T nc_p dT - \int_{p_0}^p nc_p \mu_{JK} dp$$

D'altra banda, les variacions d'energia interna són:

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

Integrant:

$$U(T, V) = U(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T nc_V dT + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Observem que, com per un gas ideal  $\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$  i  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , de nou obtenim les equacions energètiques deduïdes a l'apartat 4:

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T nc_p dT; \quad U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T nc_V dT$$

### Fer a classe T3 del juny de 2012

3. Un gas real es sotmet a una sèrie de processos Joule-Kelvin, en tots ells, partint d'un estat inicial situat a la zona d'escalfament i finalitzant sobre la corba d'inversió. És cert que:

- a) El gas es refreda sempre, independentment de la isentàlpica.
- b) El gas sempre experimenta la mateixa variació de temperatura, independentment de la isentàlpica.
- c) L'estat final del gas en tots els processos Joule-Kelvin és la temperatura màxima d'inversió.
- d) El gas augmenta, en tots els processos Joule-Kelvin, la seva temperatura i pressió.
- e) Independentment de la isentàlpica, el gas sempre s'escalfa.

### Fer a classe T1 del juny de 2013

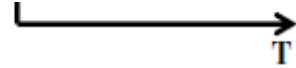
1. Per a un gas que no obeeix la llei de Joule, el coeficient Joule-Kelvin ( $\mu_{JK}$ ) és constant. En un procés d'estrangulament (efecte Joule-Kelvin) és cert que:

- a) El gas sempre es refreda.; b) El gas sempre s'escalfa.; c) L'energia interna és funció exclusiva de la temperatura.; d) L'entalpia és funció exclusiva de la temperatura.; e) La variació de temperatura del gas per una variació de pressió determinada és independent de la temperatura inicial del gas.

**Fer a classe T2 del gener de 2017**

2. Un sistema PVT experimenta un procés Joule-Kelvin entre l'estat 1 i l'estat 2. Si es verifica que  $T_1 = T_2$ , és cert que:

a) És impossible que en un procés Joule-Kelvin  $T_1 = T_2$ ; b) El sistema PVT és obligatòriament un gas ideal.; c) Si el sistema PVT verifica  $U(T)$ , llavors  $W_{12} = 0$ ; d)  $\Delta U_{12} = 0$  perquè  $\Delta H_{12} = 0$ ; e) Cap de les altres respostes és correcta.

**Fer a classe els problema 20 de la col·lecció**

IV.20.- L'equació d'estat d'un cos és  $V = V_0 - ap + bT$ , i la seva energia interna val  $U = kT - bpT + ap^2/2$ , on  $V$  és el volum,  $p$  la pressió,  $T$  la temperatura absoluta i  $a$ ,  $b$  i  $K$  són constants. Calculeu les seves capacitats calorífiques  $C_P$  i  $C_V$ .

Sol.:  $C_V = K - \frac{b^2}{a}T$ ;  $C_P = K$

**Alguns vídeos de suport**

- Efecte Joule Kelvin pel  $N_2$  (refredament) i pel He (escalfament)

<https://www.youtube.com/watch?v=td1A6493-gl>

- Funcionament d'una nevera ? Atenció a la vàlvula d'expansió

<https://www.youtube.com/watch?v=DYHHcU3CPr8>

<https://www.youtube.com/watch?v=7NwxMyqUyJw>

<https://www.youtube.com/watch?v=oSLOHCOw3yg>

- L'efecte Joule-Kelvin pot crear problemes

<https://www.youtube.com/watch?v=M7h59Tg9DS4>

- Biografia de von Linde

[https://www.youtube.com/watch?time\\_continue=3&v=hIXvimlTPmw](https://www.youtube.com/watch?time_continue=3&v=hIXvimlTPmw)



## **TEMA 4**

# **APLICACIONS DEL PRIMER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA**

**Enunciats de qüestions i problemes d'exàmens**

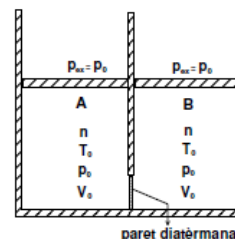


## Qüestions d'exàmens

### T6 del juny de 2011. Solució b .

6.- Un cilindre de parets adiabàtiques està dividit en dues parts iguals A i B mitjançant una paret vertical, una part de la qual és adiabàtica i l'altra diatèrmana (veure figura). Cada part del cilindre està tancada superiorment per un pistó mòbil (sense fricció) i adiabàtic, de secció A i sense massa. Ambdues parts contenen la mateixa quantitat d'un gas ideal monoatòmic, inicialment a la temperatura  $T_0$  i ocupant el mateix volum  $V_0$ . La pressió exterior és  $P_0$ . Si disposem una massa  $M$  sobre el pistó del recipient A de tal manera que exerceix una pressió addicional de  $3P_0$ , podem afirmar que, a l'estat final:

- a)  $T_B \neq T_A$ ; b)  $T_A = (8/5) T_0$ ; c) No es pot trobar  $T_B$  en funció de  $T_0$ ; d)  $V_A = (8/5) V_0$ ;  
e) Ambdós recipients tindran el mateix volum.



### T7 del juny de 2011. Solució e

7.- En l'experiment de Joule-Gay Lussac, es produeix una expansió d'un gas contra el buit. És cert que:

- a) El procés, pel gas, és adiabàtic irreversible; b) El gas no canvia la seva temperatura; c) Pel gas es verifica que  $\Delta H = 0$ ; d) El gas realitza un treball no nul; e) Si el gas és ideal, es verifica que  $\Delta U = 0$ .

### T6 del novembre de 2011. Solució b

6.- La calor molar d'un gas ideal, definida per a un procés arbitrari X, és:  $c_X = c_V - R$ . Podem assegurar que:

- a) El procés X és tal que:  $pV = k$ , on  $k$  és una constant; b) El procés X és tal que:  $p = kT^2$ , on  $k$  és una constant; c) Al llarg del procés X, el gas ideal pot bescanviar treball elèctric; d) La calor al llarg d'aquest procés X pot ser zero; e) El procés X és a pressió constant.

### T2 del gener de 2012. Solució e

2. Un mol de gas ideal realitza una expansió irreversible en contacte amb una font tèrmica de temperatura  $T_F$  fins a duplicar el seu volum. És cert que:

- a) El treball bescanviat pel gas és  $RT_F \ln 2$ .  
b) La calor bescanviada pel gas és  $RT_F \ln 2$ .  
c) La variació de la funció de Helmholtz pel gas és  $RT_F \ln 2$ .  
d) El treball bescanviat pel gas serà superior a  $RT_F \ln 2$ .  
e) La calor bescanviada per la font serà superior a  $-RT_F \ln 2$ .

### T6 del gener de 2012. Solució d

6. Un procés d'expansió Joule-Kelvin d'un GAS consisteix en:

- a) Un procés adiabàtic, isentàlpic que es realitza contra una pressió externa constant.  
b) Un procés adiabàtic irreversible en el que el gas després de travessar l'envà porós, pot tenir la mateixa temperatura, té la mateixa entalpia i una pressió superior.  
c) Un procés adiabàtic en el que el gas després de travessar l'envà porós, pot tenir la mateixa temperatura, té la mateixa energia interna i una pressió inferior.  
d) Un procés adiabàtic irreversible en el que el gas després de travessar l'envà porós, pot tenir la mateixa temperatura, té la mateixa entalpia i una pressió inferior.  
e) Un procés adiabàtic irreversible en el que el gas després de travessar l'envà porós, té la mateixa temperatura, la mateixa entalpia i una pressió inferior.

### T2 del juny de 2012. Solució d

2. Un cilindre proveït d'un èmbol mòbil i en contacte amb una font de 300 K conté un gas ideal a 10 atm. S'allibera l'èmbol i el gas ideal s'expandeix en contacte amb la font fins que la pressió final és d'1 atm. És cert que:

- a) El treball bescanviat pel gas és  $nR300 \ln 10$ .  
b) La calor bescanviada per la font és  $nR300 \ln 10$ .  
c) La calor bescanviada per la font serà inferior a  $-nR300 \ln 10$ .  
d) La calor bescanviada pel gas serà inferior a  $nR300 \ln 10$ .  
e) El treball bescanviat pel gas és superior a  $-nR300 \ln 10$ .

### T3 del juny de 2012. Solució e

3. Un gas real es sotmet a una sèrie de processos Joule-Kelvin, en tots ells, partint d'un estat inicial situat a la zona d'escalfament i finalitzant sobre la corba d'inversió. És cert que:

- a) El gas es refreda sempre, independentment de la isentàlpica.  
b) El gas sempre experimenta la mateixa variació de temperatura, independentment de la isentàlpica.  
c) L'estat final del gas en tots els processos Joule-Kelvin és la temperatura màxima d'inversió.  
d) El gas augmenta, en tots els processos Joule-Kelvin, la seva temperatura i pressió.  
e) Independentment de la isentàlpica, el gas sempre s'escalfa.



**T2 del gener de 2013. Solució b**

2. Un sistema simple en un estat d'equilibri 1 ( $p_1, V_1, T_1$ ) experimenta una expansió de Joule-Gay Lussac fins a un nou estat d'equilibri, estat 2 ( $p_2, V_2, T_2$ ). Es pot afirmar que:

**a)** Aquest sistema experimenta un procés adiabàtic irreversible.; **b)** Aquest sistema experimenta un procés d'expansió irreversible contra el buit.; **c)** Cap de les altres respostes correspon a una expansió de Joule-Gay Lussac.; **d)** La pressió de l'estat 2 serà  $p_2=2p_1$ .; **e)** La temperatura de l'estat 2 serà  $T_2=T_1$ .

**T6 del gener de 2013. Solució a**

6. Un gas ideal poliatòmic ( $c_p=2T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  és la temperatura absoluta) experimenta un procés X representat per l'equació  $p=kT$ . La calor molar associada al procés X ( $c_X$ ) en l'estat d'equilibri ( $T=200 \text{ K}$ ;  $p=1 \text{ atm}$ ;  $v=1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) és:

**a)**  $391,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; **b)**  $399,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; **c)** No és possible calcular-la.; **d)**  $402,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; **e)** Cap de les respostes correspon a  $c_X$  en aquest estat d'equilibri.

**T1 del juny de 2013. Solució e**

1. Per a un gas que no obeeix la llei de Joule, el coeficient Joule-Kelvin ( $\mu_{JK}$ ) és constant. En un procés d'estrangulament (efecte Joule-Kelvin) és cert que:

**a)** El gas sempre es refreda.; **b)** El gas sempre s'escalfa.; **c)** L'energia interna és funció exclusiva de la temperatura.; **d)** L'entalpia és funció exclusiva de la temperatura.; **e)** La variació de temperatura del gas per una variació de pressió determinada és independent de la temperatura inicial del gas.

**T3 del gener de 2014. Solució b**

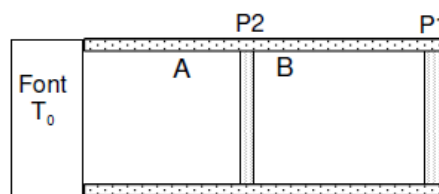
3. L'equació tèrmica d'estat d'un sistema simple PVT és  $p = aT - bV + k$ , on  $a$ ,  $b$  i  $k$  són constants positives. L'equació energètica d'estat del sistema, en forma diferencial, ve donada per l'expressió  $dU = C_v dT + (bV - k)dV$ , on  $C_v$ , independent de la temperatura, és la capacitat calorífica a volum constant. És cert que:

**a)** Es verifica la relació de Mayer.; **b)** La capacitat calorífica a pressió constant és  $C_p = C_v + a^2 T/b$ .; **c)** El coeficient piezotèrmic és  $\beta = b$ .; **d)** El coeficient piezotèrmic és  $\beta = a/b$ .; **e)**  $C_p - C_v$  és independent de la temperatura.

**T6 del gener de 2014. Solució d**

6. Un cilindre horitzontal de parets adiabàtiques i base diatèrmana en contacte amb una font tèrmica ( $T_0$ ) conté dos gasos ideals monoatòmics separats per una pistó mòbil i adiabàtica (P2). Quan la pressió externa sobre la pistó mòbil i adiabàtica P1 és  $P_0$ , tots dos gasos ocupen el mateix volum i es troben a la mateixa temperatura. Si augmentem molt lentament la pressió externa fins a  $2P_0$ , es pot afirmar que:

**a)**  $\Delta U_A = \Delta U_B$ ; **b)**  $Q_B = 0$ ,  $Q_A = -P_0 V_0$ ; **c)**  $W_A = -W_B = n R \ln 2$ ; **d)**  $\Delta H_A < \Delta H_B$ ; **e)**  $-\Delta V_A < -\Delta V_B$

**T4 de l'abril de 2014. Solució d**

4.- D'un determinat sistema simple PVT coneixem, en un estat d'equilibri ESTAT 1, la calor molar a pressió constant ( $c_{p,1}=4R$ ), el volum molar ( $v_1=2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), la pressió ( $p_1=1 \text{ atm}$ ) i el coeficient piezotèrmic ( $\beta_1=2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ). Sabent que el coeficient de compressibilitat  $\chi_T=2/p$ , és cert que:

**a)** El coeficient de dilatació tèrmica és independent de la temperatura.; **b)** És un gas ideal perquè  $\chi_T$  només depèn de la pressió.; **c)**  $c_{v,1}=3R$ .; **d)** Només si la  $\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T$  en l'estat 1 val  $1,0282 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$ , la  $c_{v,1}=3R$ .; **e)** Cap de les altres respostes és correcta.

**T2 del gener de 2015. Solució c**

2. Un mol de gas real realitza un procés cíclic format pels següents processos: 1) Expansió adiabàtica des de l'estat A fins a l'estat B, essent  $P_A=P_B$ ; 2) Refredament des de l'estat B fins a l'estat C, essent  $V_B=V_C$ ; 3) Tancament del cicle mitjançant un procés isoterm. Es pot afirmar que:

**a)** El  $W_{\text{cicle}}$  ve representat per l'àrea del cicle en un diagrama de Clapeyron.; **b)** En el primer procés,  $\Delta H$  és nul·la perquè és adiabàtic.; **c)** En el segon procés,  $\Delta U = \int c_v dT$ , essent  $c_v$  la calor molar a volum constant.; **d)** En el segon procés, el gas absorbeix calor de l'entorn.; **e)** En el tercer procés,  $\Delta U$  és nul·la.



**T1 del juny de 2015. Solució d**

1. Un gas ideal segueix un procés X amb una calor molar igual a  $c_x = c_v + \frac{R}{2}$ . Aquest procés pot ser:

a)  $V = K \ln(T)$ ; b) Isobàric; c)  $p = KT$ ; d)  $T = KV^2$ ; e)  $p = KT^2$ .

Nota.- K és una constant.

**T3 del juny de 2015. Solució a**

3. Si un gas real per al que  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$  experimenta una expansió adiabàtica contra el buit, rebent una certa quantitat de treball elèctric, és cert que:

a) El gas es pot escalfar.; b) El gas es refreda perquè és una expansió.; c) La temperatura del gas no es modifica.; d) No es pot conèixer el signe de la variació de temperatura sense la dada de la capacitat  $C_v$ .; e) La variació de l'energia interna serà nul·la.

**T2 part A del juliol de 2015. Solució b**

2. Dos gasos ideals A i B experimenten cadascun una expansió adiabàtica irreversible partint del mateix estat inicial. Si el treball realitzat per un mol d'A és dues vegades el treball realitzat per un mol de B ( $W_A = 2W_B$ ) i  $2c_v^A = c_v^B$  ( $c_v^A$  i  $c_v^B$  són les calors molars a volum constant), podem afirmar que:

a)  $\Delta T^B = 4\Delta T^A$ ; b)  $4\Delta T^B = \Delta T^A$ ; c)  $|\Delta T^B| > |\Delta T^A|$ ; d)  $\Delta T^B = \Delta T^A$ ; e)  $|\Delta T^B| = |\Delta T^A|$

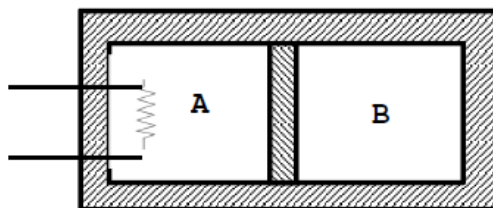
**T4 part B del juliol de 2015. Solució a**

4. En l'experiment de líquefacció del vapor de  $\text{CO}_2$  a la temperatura de 303,6K, Andrews va comprimir 2 mols de vapor, inicialment a la pressió de 71,4 atm i volum molar  $0,142 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  fins a un estat en fase líquida a 72,2 atm i volum molar  $0,077 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A aquesta temperatura, la coexistència del líquid i el vapor té lloc a la pressió de saturació de 71,8 atm, entre els volums molars de 0,086 i  $0,132 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , per al líquid saturat i el vapor saturat, respectivament. Si la evolució de la pressió amb el volum molar en cadascun dels dominis monofàsics líquid i/o vapor es pot considerar lineal, es pot afirmar que:

a) A la fase vapor, el treball realitzat sobre el sistema és de  $1,4 \text{ atm} \cdot \text{l}$ .; b) La calor bescanviada pel  $\text{CO}_2$  al llarg de tot l'experiment és nul·la.; c) La calor bescanviada pel  $\text{CO}_2$  al llarg de tot l'experiment és la variació d'entalpia.; d) El treball realitzat sobre el sistema en la transformació de vapor a líquid és de  $9,3 \text{ atm} \cdot \text{l}$ .; e) A la fase líquida, la variació d'energia interna és nul·la.

**T6 part B del juliol de 2015. Solució a**

6. Un recipient cilíndric rígid i de parets adiabàtiques es troba dividit en dos recintes A i B (veure figura) per un èmbol mòbil i adiabàtic. En cada recinte hi ha un mol d'un gas ideal monoatòmic a 300 K i 1 atm (ESTAT 0). En el recinte A hi ha una resistència que dissipa 1200 J d'energia



provocant un procés termodinàmic fins que s'arriba a un nou estat d'equilibri (ESTAT 1). En l'ESTAT 1, és cert que:

a)  $P_A = 1,16 \text{ atm}$ ; b)  $V_A = V_B$ ; c)  $T_A = 696,21 \text{ K}$ ; d)  $T_B = 300 \text{ K}$ .; e)  $P_B = 1 \text{ atm}$ .

**T7 part B del juliol de 2015. Solució c**

7. L'energia interna molar d'un cert gas ve donada per l'expressió  $u(T) = R[(a+T) - a \ln(a+T)]$ , on  $a$  és una constant positiva. Amb aquesta informació, es pot assegurar que:

a) La calor molar a volum constant és independent de la temperatura.; b) Un procés adiabàtic reversible d'aquest gas, serà de la forma  $v(a+T) = C$ , on  $v$  és el volum molar i  $C$  una constant.; c) El treball bescanviat per un mol de gas en un procés adiabàtic reversible en el que la temperatura del estat inicial és  $T_i = a$  i la del estat final és  $T_f = 3a$ , és  $aR[\ln 2 - 2]$ .; d) La calor molar del gas a pressió constant és  $R(a+T)/(a+2T)$ .; e) Aquest gas verifica la relació de Mayer.

**T8 part B del juliol de 2015. Solució b**

8. Un mol d'un gas ideal, de calor molar a volum constant  $c_v = RT$ , a una temperatura de 100K ocupa un volum d'1 l. Si a partir d'aquest estat el gas descriu un procés adiabàtic reversible fins que dobla el seu volum, és cert que:

a) No es pot calcular la temperatura final.; b) La temperatura final del gas serà de 99,3K ; c) La pressió final serà la meitat de la pressió inicial.; d)  $T_{\text{final}} = 100(1/2)^{\gamma}$ , on  $\gamma = 1,01$ .; e) La calor molar a pressió constant serà 101R.

**T3 del gener de 2016. Solució b**

3. Dos gasos ideals A i B, amb calors molars  $c_p$  i  $c_v$ , independents de la temperatura, es troben en les mateixes condicions de pressió, volum i temperatura. Si únicament subministrem la mateixa quantitat de calor a tots dos gasos, es pot afirmar que:

a) Si  $Q = Q_p$ , la variació de temperatura serà la mateixa en tots dos gasos.; b) Si  $Q = Q_v$  i  $\Delta T_A > \Delta T_B$  tal que  $n_A = n_B$ , es verifica que  $c_{p,A} < c_{p,B}$ .; c) Si  $Q = Q_p$ , el treball bescanviat pels gasos serà el mateix.; d) Si  $Q = Q_p$ , la variació de pressió en A serà superior a la de B.; e) Si  $Q = Q_v$ , es verifica que  $\Delta T_A = \Delta T_B$ .

**T5 del juny de 2016. Solució d**

5. Dos mols d'un sistema simple pVT, des d'un estat d'equilibri (estat 1) ( $T_1, p_1, V_1$ ) experimenten una expansió Joule-Kelvin fins a l'estat 2 ( $T_2, p_1/2, V_2$ ). El coeficient Joule-Kelvin ( $\mu_{JK}$ ) és  $-b/c_p$  (b és una constant positiva i  $c_p$  és la calor molar a pressió constant, independent de la temperatura). La variació de temperatura  $\Delta T (= T_2 - T_1)$  ha estat:

a) Nul·la.; b)  $2bp_1/c_p$ .; c)  $-2bp_1/c_p$ .; d)  $bp_1/2c_p$ .; e) Impossible calcular-la.

**T4 part B del juliol de 2016. Solució a**

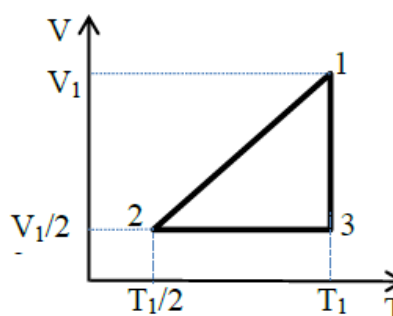
4. Per un sistema pVT és cert que:

a) En un procés isobàric la calor bescanviada és la variació d'entalpia.; b) En un procés contra una pressió externa constant, la calor bescanviada és la variació d'entalpia.; c) En un procés isobàric la calor bescanviada és  $Q_p = c_p dT$ .; d) En un procés per al que  $P = P_i$ , la calor bescanviada és  $Q = \int c_p dT + \int (\partial h / \partial p)_T dT$ .; e) En un procés amb treball dissipatiu per al que  $P = P_i$ , la calor bescanviada és la variació d'entalpia.

**T3 del novembre de 2016. Solució d**

3. Una quantitat de gas ideal recorre el cicle de la figura en un diagrama VT, en el sentit 1-2-3-1. És cert que:

a)  $W_{\text{cicle}}$  és negatiu perquè és un cicle antihorari.  
b)  $W_{23} = \frac{1}{2} C_v T_1$ , on  $C_v$  és la capacitat calorífica a volum constant del gas ideal.  
c)  $W_{12} = -\frac{1}{2} RT_1$ ;  $Q_{12} = -\frac{1}{2} C_p T_1$ , on  $C_p$  és la capacitat calorífica a pressió constant del gas ideal.  
d)  $Q_{23} = \int_{T_1/2}^{T_1} C_v dT$ , on  $C_v$  és la capacitat calorífica a volum constant del gas ideal.  
e) Cap altra de les respostes és correcta.

**T6 del novembre de 2016. Solució d**

6. Un gas ideal monoatòmic experimenta un procés termodinàmic  $x$ , representat per  $V = ae^{bT}$ , on  $a$  és una constant positiva,  $b = 0.01 \text{ K}^{-1}$  i  $T$  la temperatura absoluta. La calor molar del gas ideal al llarg d'aquest procés ( $c_x$ ) en un estat de equilibri de coordenades (300 K, 1atm) és:

a)  $c_x = \frac{3R}{2}$ , on  $R$  és la constant universal dels gasos.; b)  $c_x = \frac{5R}{2}$ , on  $R$  és la constant universal dels gasos.; c)  $c_x = \frac{7a}{2}$ .; d)  $c_x = \frac{9R}{2}$ , on  $R$  és la constant universal dels gasos.; e) Impossible de calcular.

**T2 del gener de 2017. Solució c**

2. Un sistema PVT experimenta un procés Joule-Kelvin entre l'estat 1 i l'estat 2. Si es verifica que  $T_1 = T_2$ , és cert que:

- a) És impossible que en un procés Joule-Kelvin  $T_1 = T_2$ ; b) El sistema PVT és obligatòriament un gas ideal; c) Si el sistema PVT verifica  $U(T)$ , llavors  $W_{12} = 0$ ; d)  $\Delta U_{12} = 0$  perquè  $\Delta H_{12} = 0$ ; e) Cap de les altres respostes és correcta.

**T2 de l'abril de 2017. Solució c**

2. La calor molar d'un gas ideal diatòmic, definida per un procés arbitrari X ( $c_X$ ) s'avalua en un estat d'equilibri (estat 1) essent  $20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Si  $c_X$  és la mateixa en qualsevol altre estat d'equilibri del sistema, podem assegurar que:

- a) El procés arbitrari X és adiabàtic; b) El procés arbitrari X no existeix; c) El procés arbitrari X és tal que  $p = KT$ , on  $K$  és una constant; d) El procés arbitrari X és tal que  $V = KT$ , on  $K$  és una constant; e) Al llarg del procés arbitrari X, el gas bescanvia treball elèctric.

**T1 part A del juliol de 2017. Solució e**

1. La calor molar d'un gas ideal monoatòmic, al llarg d'un procés arbitrari X ( $c_X$ ) que consisteix en  $p^2V = K$ , on  $K$  és una constant, és:

- a)  $2R$ ; b) Impossible de calcular; c)  $3R$ ; d)  $1,5R$ ; e)  $3,5R$ .

**T2 part A del juliol de 2017. Solució e**

2. Un certa quantitat de gas ideal es troba en un recipient cilíndric tapat per un èmbol, sense massa que es pot moure lliurement. Inicialment, el gas es troba en equilibri mecànic amb la pressió externa d' 1 atm (estat 1) i se li comunica de forma brusca una calor de 264 cal, observant que arriba a un nou estat d'equilibri mecànic (estat 2) i que la seva temperatura ha augmentat en  $2^\circ\text{C}$ . A continuació, fixem l'èmbol, aïllem tèrmicament el recipient i introduïm una resistència elèctrica que dissipa 100 W en 20 s, augmentant la temperatura en  $6^\circ\text{C}$  (estat 3). Si assumim que les calors molars a pressió i a volum constant són independents de la temperatura, és cert que:

- a) Tots dos processos (1-2 i 2-3) són reversibles; b) L'índex d'adiabaticitat d'aquest gas ideal és 1,4; c) La temperatura de l'estat 1 és 298 K; d) El treball de dilatació en el procés 1-2 és 203,6 cal si tenim 10 mols en el recipient; e) L'increment d'entalpia en el procés 2-3 és 792 cal.

**T5 part B del juliol de 2017. Solució d**

5. Un mol de gas ideal monoatòmic es troba a 350 K i a 10 atm (estat 1) dins d'un recipient tèrmicament aïllat tancat per un èmbol, sense massa i fixat per uns topalls. Externament tenim la pressió atmosfèrica d' 1 atm. Si eliminem els topalls:

- a) I introduïm una resistència elèctrica, subministrant 125 J, la temperatura final quan el gas arriba a l'equilibri és 300 K; b) La temperatura que assoleix el gas quan arriba a l'equilibri és de 400 K; c) I introduïm una resistència elèctrica, subministrant 125 J, la temperatura final quan el gas arriba a l'equilibri és de 224 K; d) La temperatura que assoleix el gas quan arriba a l'equilibri és de 224 K; e) És impossible calcular la temperatura final d'equilibri del gas.

**T3 del gener de 2018. Solució d**

3. Un gas ideal, tal que  $c_v = KT$  on  $K$  és una constant ( $K > 0$ ), experimenta un procés reversible arbitrari x, tal que la calor molar al llarg de x ( $c_x$ ) és:

- a)  $c_x = R(T-1)$  si el procés és  $P = KT$ , on  $T$  és la temperatura; b)  $c_x = R(T+1)$  si el procés és  $V = KT$ , on  $T$  és la temperatura; c)  $c_x = R(T^2+1)$  si el procés és  $P = K/V$ , on  $T$  és la temperatura; d)  $c_x = KT + R$  si el procés és  $V = KT$ , on  $T$  és la temperatura; e)  $c_x = R$ .



**T4 de l'abril de 2019. Solució d**

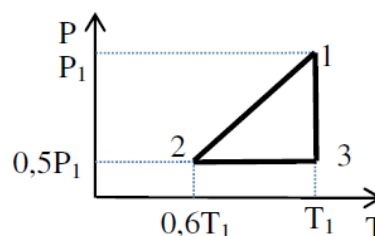
4. Considerem  $n$  mols d'un gas ideal pel qual la calor molar a volum constant ( $c_v$ ) és  $7R/2$ . La calor molar ( $c_x$ ) associada al procés reversible (x) representat per l'equació  $p=K/T^2$ , és:

a)  $7R/2$ ; b)  $10R/2$ ; c)  $9R/2$ ; d)  $13R/2$ ; e) Cap resposta és correcta.

**T5 de l'abril de 2019. Solució a**

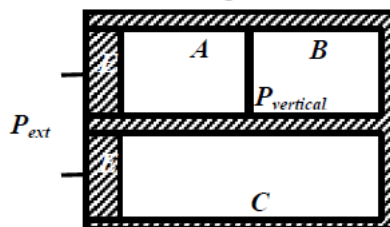
5. Un mol d'un gas ideal experimenta les transformacions termodinàmiques 1-2-3-1 per donar un cicle, esquematitzat a la figura adjunta en un diagrama Pressió ( $p$ ) -Temperatura ( $T$ ). És cert que:

a)  $W_{\text{cicle}}$  és negatiu.; b)  $Q_{12}=\Delta U_{12}$ .; c)  $Q_{31}=\Delta U_{31}$ .;  
d)  $Q_{23}=\Delta H_{12}$ .; e) Cap de les altres respostes és correcta.

**T1 del gener de 2020. Solució b**

1. Considerem un recipient de parets externes adiabàtiques dividit en tres compartiments  $A$ ,  $B$  i  $C$ , tal com es mostra a la figura adjunta. Sobre els èmbols  $E$ , mòbils i adiabàtics, actua una pressió externa  $p_0$ . La paret vertical  $P_{\text{vertical}}$  que separa el recintes  $A$  i  $B$  és fixa, diatèrmana i impermeable, mentre que la paret horitzontal que separa el recinte  $C$  dels altres  $A$  i  $B$ , és fixa i adiabàtica. En el tres recintes tenim un gas ideal monoatòmic en un estat d'equilibri mecànic inicial (estat 0) amb la mateixa temperatura  $T_0$  i amb el mateix nombre de mols als recintes  $A$  i  $B$ . El volum del compartiment  $C$  és  $2V_0$ , mentre que el dels recintes  $A$  i  $B$  són iguals entre si i la meitat que el de  $C$ . Si la pressió externa canvia a  $2p_0$ , el gas ideal a cada compartiment evoluciona cap a un nou estat d'equilibri tèrmic i mecànic (estat 1). En l'estat 1 es verifica que:

a)  $V_{A,1} = (4/5)V_0$ .; b)  $p_{B,1} = (5/4)p_0$ .; c)  $T_{C,1} = (7/6)T_0$ .; d)  $V_{\text{TOTAL},1} = 3,25V_0$ .; e)  $V_{C,1} = (6/5)V_0$ .



## Problemes d'exàmens

### Q del gener de 2012

**Q (20 punts).** Un gas ideal està considerat el sistema simple PVT més senzill. Definiu, clarament i amb una frase:

a) Sistema Simple.

b) Equació tèrmica d'estat.

Des d'un punt de vista energètic, el gas ideal compleix la Llei de Joule. Definiu, clarament i amb una frase:

c) La Llei de Joule.

Demostreu (seguint tots els passos i justificant tot allò que no es troba en el formulari annex):

d) La Relació de Mayer.

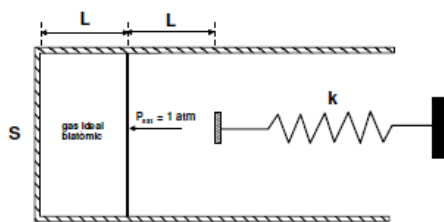
Donat un gas ideal per al qual la calor molar a volum constant és  $c_v = aT$  ( $a$  és una constant i  $T$  és la temperatura absoluta), determineu:

e) L'equació de les transformacions adiabàtiques reversibles en variables  $T$  i  $V$ .

SOLUCIÓ: e)  $V = K e^{-\frac{aT}{R}}$

### P2 del juny de 2015

**P2 (15 punts).** El cilindre de la figura, de secció transversal  $S = 1 \text{ m}^2$ , conté un gas ideal diatòmic a  $300 \text{ K}$  i està en equilibri amb la pressió externa d' $1 \text{ atm}$  (ESTAT 1) a través d'un pistó, de massa i gruix menyspreables, que pot lliscar sense fregament. Respecte a la paret esquerra del cilindre, la posició inicial del pistó és  $L = 1 \text{ m}$ . A una distància d' $1 \text{ m}$  del pistó, i cap a la dreta, hi ha l'extrem d'una molla de constant recuperadora  $k = 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}$  que es troba relaxada (elongació nul·la). Es comunica calor reversiblement al gas de manera que la seva temperatura va augmentant fins arribar a un nou estat d'equilibri (ESTAT 2) que correspon al moment en el que el pistó arriba a la posició de la molla. Des d'aquest estat continuem subministrant calor de forma reversible fins que la seva temperatura arriba a  $2100 \text{ K}$  (ESTAT 3). Determineu:



a) Les variables termodinàmiques de l'estat 2

b) La pressió i el volum de l'estat 3.

c) La representació de l'evolució del gas, des de l'estat 1 a l'estat 3, en un diagrama p-V.

d) La calor subministrada en els processos 1-2 i 2-3.

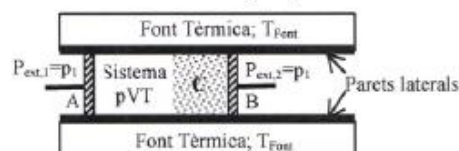
SOLUCIÓ: a)  $T_2 = 600 \text{ K}$ ; b)  $p_3 = 2,2 \text{ atm}$ ;  $V_3 = 3,2 \cdot 10^3 \text{ l}$ ; d)  $Q_{12} = 3,6 \cdot 10^5 \text{ J}$ ;  $Q_{23} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ J}$

### Q del juny de 2019

**Q (25 punts).** Els sistemes simples pVT, quan interaccionen amb l'entorn o altres sistemes, bescanvien energia i com a conseqüència, experimenten processos termodinàmics. Sigui un sistema simple pVT en un recinte rígid i tèrmicament aïllat, en un estat d'equilibri (Estat 1). Si aquest sistema, en aquestes condicions, experimenta un procés termodinàmic fins a un nou estat d'equilibri (Estat 2), digueu (de forma breu):

a) El procés termodinàmic (totes les característiques rellevants que el caracteritzin) i el tipus d'energia que ha bescanviat el sistema i la que no ha bescanviat.

Considerem  $n$  mols d'un sistema simple pVT en un estat d'equilibri (Estat 1), segons la configuració de la figura adjunta (A i B són èmbols mòbils i adiabàtics; C és un envà porós fixat de dimensions negligibles i les parets laterals són suficientment llargues). Si de forma instantània la pressió externa ( $p_{\text{ext},2}$ ) passa a  $p_1/2$ , mentre que la  $p_{\text{ext},1}$  es manté constant com  $p_1$ , el sistema evoluciona cap a un nou estat d'equilibri (Estat 2). Determineu:



b) La calor bescanviada pel sistema si es tracta d'un gas ideal i les parets laterals són diatèrmanes.

(justifiqueu tots els passos seguits)

c) La calor bescanviada pel sistema si es tracta d'un gas real de Clausius ( $p(v-b)=RT$ ) i les parets laterals són diatèrmanes. (Considereu coneguts el covolum, el nombre de mols i la pressió  $p_1$ ; justifiqueu tots els passos seguits, tenint en compte que no saben res, a priori, del gas de Clausius).

d) El nom del procés que experimenta el sistema pVT si les parets laterals són adiabàtiques, indicant totes les característiques rellevants. (justifiqueu-lo bé).

En relació al procés de l'apartat anterior (apartat e), digueu (Sense justificar res):

e) Una utilitat en la indústria actual.

