

# Tèrmica

## 1. Conceptes bàsics

### 1.1 Temperatura

La temperatura (T) és una magnitud relacionada amb el concepte de fred i calor. Des del punt de vista operatiu, per mesurar la temperatura es fan servir els termòmetres, fonamentats en la circumstància que les propietats de la matèria depenen del que anomenem temperatura. També es fa servir molt el fet que cossos en contacte (o en molta proximitat), en equilibri "estàtic", o en condicions on no hi hagi evolució temporal macroscòpica, han de trobar-se a la mateixa temperatura (principi zero de la termodinàmica).

Les unitats més usals de mesura de la temperatura són el kelvin (K), anteriorment anomenat grau kelvin, per a la temperatura absoluta, i el grau celsius (°C), anteriorment anomenat grau centígrad. Es verifica:

$$T (\text{en K}) = T (\text{en } ^\circ\text{C}) + 273.15 \text{ K}$$

Les diferències de temperatura tenen el mateix valor en les dues unitats. A Amèrica es fa servir també el °F, on

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

La temperatura té una interpretació cinètica com a agitació (moviment, vibració) molecular dels cossos. La calor, com a energia tèrmica que té un cos, és un reflex de l'energia de vibració desordenada de les seves molècules i àtoms.

Un procés que es faci a temperatura constant s'anomena procés isoterm.

### 1.2 Treball

El treball (W) és una forma d'energia (o millor, donar o rebre treball és una forma de transferir energia), que es defineix a partir de magnituds mecàniques, com la suma dels productes: força per desplaçament en la direcció de la força

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{x}; \quad W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 dW$$

El treball s'expressa en J (o N.m) en el sistema internacional, per més que s'utilitzin també altres unitats.

### 1.3 Calor

La calor (Q) és una forma d'energia (transferir calor és una forma de transferir energia) igual que el treball i, per tant, es mesura en J com a unitat (també se'n fan servir d'altres: 1 cal = 4.186 J; i 1 kcal = 1 Cal (en dietètica) = 4186 J), però es troba relacionada més directament amb la temperatura, amb el concepte de fred i calor. L'associació més immediata és que un cos calent té més calor que el mateix cos fred.

L'experiència estableix que és possible transformar el treball en calor sempre, per exemple amb processos de fregament. La conversió inversa presenta alguns problemes que es tracten més endavant.

Un procés que es faci sense transferir calor s'anomena procés adiabàtic.

Per tal de caracteritzar el comportament dels cossos davant de les transferències de calor i els canvis de temperatura, es defineixen unes magnituds, que s'especifiquen a continuació.

### 1.4 Calor específica

Per tal d'augmentar la temperatura d'un cos, fa falta una certa quantitat d'energia. La calor específica és definida com l'energia que cal donar a la unitat de massa del cos perquè la seva temperatura augmenti un grau, la qual cosa permet escriure, per a una massa m del material, la calor  $\Delta Q$  necessària per variar-ne la temperatura en  $\Delta T$ :

$$\Delta Q = m c \Delta T$$

S'anomena capacitat calorífica d'un cos determinat la quantitat de calor que cal donar-li perquè la seva temperatura augmenti un grau. La capacitat calorífica representa la disponibilitat d'un cos per emmagatzemar calor, i es pot trobar com a acumulació dels productes: calor específica per massa, pels elements que el formen. Cal dir que la calor específica de molts cossos varia poc amb la temperatura.

Taula 1 Alguns valors de calors específiques de materials

Aire (a pressió constant)	1040 J/(kg.K)
Aigua (líquida)	4186 J/(kg.K)
Totxo (ceràmic)	950 J/(kg.K)
Ferro (acer)	450 J/(kg.K)
Alumini	910 J/(kg.K)
Coure	380 J/(kg.K)

De la taula 1, tot i que els valors de calors específiques dels cossos no són molt diferents entre si, en resulta que, en general, variar la temperatura és essencialment un problema d'invertir una energia gran, que està relacionada amb la massa dels cossos implicats. Així, es considera el cas següent.

### Exemple

Es vol comparar l'energia que cal perquè estiguem calents dins un recinte de  $10 \times 10 \times 3 \text{ m}^3$ , considerant dues alternatives:

- Escalfant ràpidament l'aire interior ( $300 \text{ m}^3$ , a pressió atmosfèrica), des de  $10^\circ\text{C}$  (hivern mediterrani) fins a  $20^\circ\text{C}$  (temperatura aproximada de confort).
- Escalfant la meitat dels tancaments (la part interior), des de  $10^\circ\text{C}$  fins a  $20^\circ\text{C}$ .

- Escalfar l'aire representa tractar amb una massa m:

$$m = V \rho = 300 \text{ m}^3 \cdot 1.29 \text{ kg} / \text{m}^3 = 387 \text{ kg d'aire}$$

la qual cosa, amb la seva calor específica, vol dir una energia E que val

$$E = m C \Delta T = 387 \text{ kg} \cdot 1040 \text{ J/kg.K} \cdot 10^\circ\text{C} = 4.02 \text{ MJ} \quad \text{uns } 0.1 \text{ kg de gasoil}$$

- Escalfar la meitat dels tancaments vol dir que, de tots els tancaments que són, aproximadament, i de mitjana, un volum donat pel fet de ser del tipus 30 cm de gruix en forjats, terra i sostre, i de les parets, és a dir, forjats:  $200 \text{ m}^2 \cdot 0.3 \text{ m}$ ; murs:  $120 \text{ m}^2 \cdot 0.3 \text{ m}$

En total,  $96 \text{ m}^3$ , que, amb la densitat aproximada dels materials de construcció, són prop de 200000 kg. Escalfar-ne la meitat, de  $10^\circ\text{C}$  fins a  $20^\circ\text{C}$ , representarà, doncs, una energia:

$$E' = m c \Delta T = 10^5 \text{ kg} \cdot 950 \text{ J/(kg.K)} \cdot 10^\circ\text{C} = 950 \text{ MJ} \quad \text{uns } 19 \text{ kg de gasoil}$$

La gran diferència entre aquestes dues alternatives, tot i que es tracta de valors aproximats indicatius, que no tenen en consideració ni el detall i l'especificitat dels elements constructius en general ni els diferents rendiments dels aparells que es fan servir per escalfar, fa que es consideri condicionar tèrmicament edificis només condicionant-ne l'aire. Això no es pot fer del tot, ja que, d'una banda, es transmet calor de l'aire als paraments i a l'estructura, i, de l'altra, les condicions de confort no es realitzen fàcilment només amb aire calent, a causa dels fenòmens de radiació que s'estudien més endavant. Tot i així, aquest exemple fa veure que, en general, a l'hivern serà possible escalfar ràpidament l'aire d'un recinte al moment d'ocupar-lo, amb una potència limitada, i situar-lo aviat en unes condicions tèrmiques relativament suaus comparades amb l'exterior, o a l'estiu refredar l'aire amb un ritme ràpid, sense esperar a refredar els paraments sòlids.

### 1.5 Calor latent

Si se subministra calor a un cos sòlid, primer s'observa que la seva temperatura puja; després, en un moment determinat, absorbeix calor sense que la temperatura augmenti durant un cert temps, i el seu estat canvia (cap a una altra forma sòlida o cap a líquid). Si se subministra calor a un líquid, arriba a evaporar-se, passant a gas. En tots aquests casos hi ha un canvi de fase. La calor per realitzar el canvi de fase a temperatura constant s'anomena calor latent, L (o l), és reversible, i es verifica, per a una massa m del material:

$$\Delta Q = m L$$

El canvi de fase implica transferències d'energia molt importants en general (veure taula 2), mentre que el canvi de temperatura d'un cos implica una transferència d'energia considerable.

La temperatura d'un cos es pot associar amb el contingut d'energia d'agitació molecular (desordenada) que té el cos. Així, la calor específica dona una certa mesura de les possibilitats de diferents moviments moleculars dins el cos, que poden emmagatzemar més energia per unitat de diferència de temperatura si hi ha més possibilitats de vibració independents. En la mateixa direcció, la calor latent dona la idea que unes possibilitats de moviment que eren impossibles del tot a una temperatura determinada, per sobre de la temperatura de canvi de fase són possibles i, per tant, hi ha una diferència d'energia tèrmica emmagatzemada dins el cos. Per exemple, les molècules d'aigua en el gel no es poden desplaçar per tot el cos, ni girar sobre si mateixes, però sí que ho poden fer en l'aigua líquida.

Taula 2 Alguns valors de calors latents

aigua (líquid) -> (vapor) (a 100°C)	2300 kJ/kg
aigua (sòlid) -> (líquid) (a 0°C)	330 kJ/kg
oxigen (sòlid) -> (líquid) (a 54 K)	14 kJ/kg
oxigen (líquid) -> (gas) (a 90 K)	213 kJ/kg
alcohol etílic (sòlid) -> (líquid) (a 159 K)	104 kJ/kg
alcohol etílic (líquid) -> (vapor) (a 351 K)	850 kJ/kg
Cu (sòlid) -> (líquid) (a 1356 K)	138 kJ/kg

## 1.6 Pressió de vapor

Si es té un gas en un recinte, pot estar en equilibri a una temperatura donada, tot a la mateixa fase, totes les molècules formen una sola fase. Quan hi ha un sòlid sol en un recinte no passa estrictament el mateix: per l'agitació tèrmica, algunes molècules poden tenir estadísticament prou energia per passar a gas. Si això passa de forma notable macroscòpicament, es parla de sublimació del sòlid. Per a molts sòlids a temperatures i pressions ordinàries, aquest efecte és molt poc notable, i el sòlid es troba en una situació de quasiequilibri. En canvi, per a molts líquids en condicions ordinàries, la situació és diferent i les molècules tenen més energia de moviment per comparació amb l'energia de cohesió, i n'hi ha un nombre considerable que poden passar a gas, segons la temperatura. Això fa que, en equilibri, el líquid hagi d'estar en contacte amb una certa quantitat del seu vapor. Això s'especifica amb la pressió de vapor dels líquids, que dona una idea de la tendència que tenen a evaporar-se. Quan la pressió de vapor iguala la pressió atmosfèrica, el líquid entra en ebullició. A la taula 3 s'especifica la pressió de vapor de l'aigua a diferents temperatures.

Taula 3 Pressió de vapor de l'aigua a diferents temperatures

0°C	10°C	20°C	40°C	60°C	100°C	140°C	200°C
620 Pa	1.2 kPa	2.4 kPa	7.5 kPa	20kPa	101kPa	365kPa	1.6MPa

El contingut de vapor d'una substància en un cert volum de gas es pot especificar per la massa de la substància que hi ha per unitat de volum o de massa de gas, i així es parla dels grams de vapor d'aigua per kg d'aire com una mesura absoluta del vapor d'aigua que hi ha a l'atmosfera. També es pot especificar com la pressió parcial del vapor que hi ha en el gas. Hi ha costum d'indicar el contingut d'aigua de l'atmosfera com un percentatge d'humitat relativa, donant el quocient entre la pressió parcial del vapor d'aigua i la pressió de vapor d'aigua en equilibri amb aigua líquida a la mateixa temperatura. Una humitat relativa baixa vol dir que es pot evaporar fàcilment més aigua, i així la suor s'evapora i refresca més fàcilment, i la roba humida s'asseca amb facilitat.

En tot el que hem dit fins ara, el temps no hi intervé de forma directa: Es tracta de magnituds estàtiques o quasiestàtiques (atès que els canvis passen sempre en temps finits). Les situacions que no es troben molt lluny de l'equilibri, que són les ordinàries, es poden aproximar amb les lleis especificades fins ara. Per tant, l'anàlisi del que representa tèrmicament l'evaporació d'un líquid pot fer-se amb aquestes lleis, tot i ser un procés de no-equilibri.

Cal assenyalar que, si un líquid està en contacte amb l'atmosfera, tendeix a evaporar-se, per tal d'estar en equilibri amb la seva pressió de vapor. En el procés d'evaporació, s'absorbeix una energia igual a la calor latent del canvi de fase (que pot dependre una mica de la temperatura) per unitat de massa evaporada. Com sigui que les calors latents són, en general, elevades, la temperatura tendirà a baixar. Aquest fet es coneix com a refredament evaporatiu. La relació entre contingut de vapor i temperatura es fa més palesa en diagrames com el de la fig. de l'àbac psicromètric. Els principis de la termodinàmica, i el concepte de potencials termodinàmics (vegeu l'apartat següent), l'entalpia en aquest cas (es tracta de canvis a pressió aproximadament constant atmosfèrica), ajuden a seguir els processos.

Com a exemple, es considera el que passa quan, de l'aire que conté vapor d'aigua a una certa temperatura  $T$  (punt A), es treu calor o energia (entalpia). En primer lloc, la temperatura baixa, amb una quantitat de vapor d'aigua constant, seguint la recta horitzontal cap a l'esquerra. Cal observar que, en baixar la temperatura a quantitat d'aigua constant, la humitat relativa puja.

Quan s'arriba al punt d'intersecció amb la línia de 100% d'humitat relativa, l'anomenat punt de rosada, l'aire conté el màxim de vapor d'aigua que pot contenir a la temperatura donada; si es continua traient entalpia (energia), resulta que part de l'aigua que hi ha a l'aire es condensa, la temperatura baixa, baixa també la quantitat d'aigua dins de l'aire, i ens desplaçem per la corba de saturació. La quantitat d'energia extreta es pot llegir com a diferència sobre l'escala d'entalpies  $j$ , en direcció inclinada. El tipus de procés és semblant al que segueix l'aire a les proximitats d'una superfície freda, per exemple, en un pont tèrmic en un habitatge, en el qual hi pot aparèixer rosada (condensació superficial), ja que la humitat relativa en les condicions interiors d'un espai habitat a l'hivern pot arribar a ser del 75%.

Aquests dos tipus de procés són els habituals en el funcionament d'aparells d'aire condicionat a l'estiu.

S'anomena calor sensible la quantitat d'energia utilitzada per canviar la temperatura de l'aire sense modificar la humitat absoluta específica (g vapor aigua/kg d'aire), com passava en el trajecte A-B anterior i com passa en molts sistemes de calefacció, que escalfen l'aire sense variar-ne la humitat.

D'altra banda, si es té aire en un punt inicial, i s'evapora aigua (per exemple, amb un sortidor), en condicions que el sistema no transmet ni absorbeix energia de l'exterior (procés aproximadament adiabàtic), se segueix sobre una línia d'entalpia constant, la qual cosa vol dir que la temperatura baixa mentre la humitat augmenta. Aquest descens de temperatura, conegut com a refredament evaporatiu, s'ha aconseguit a canvi d'un augment de la humitat (tant l'absoluta  $X$  com la relativa). Aquest tipus de procés és un dels responsables que als jardins s'estigui més fresc a l'estiu.

En aquests processos, s'anomena calor latent la quantitat d'energia utilitzada per variar el contingut de vapor d'aigua de l'aire sense variar-ne la temperatura (aquesta magnitud no s'ha de confondre amb la calor latent de canvi de fase, tot i que hi està relacionada). Un procés d'evaporació d'aigua a partir d'un punt, realitzat a temperatura constant, porta cap un punt situat a la mateixa vertical (humitat més elevada), més a prop de la corba de saturació. Aquest tipus de procés se segueix per exemple en alguns humidificadors, que normalment subministren calor i, per accelerar el procés i permetre dispositius petits, s'escalfa més del que és imprescindible realment, per aprofitar que l'aigua s'evapora més ràpidament a temperatura més alta.

Cal notar especialment que es poden realitzar processos d'escalfament, posant l'aire en contacte amb una superfície calenta, de refredament, posant l'aire en contacte amb una superfície freda, d'evaporació d'aigua líquida, que si es fa sense subministrar energia voldrà dir que la temperatura baixarà (sempre que estiguem per sota de la corba de saturació). Aquests processos descrits són espontanis, però d'altres no ho són, com ara que l'aigua present com a vapor a l'aire es condensi (seguint les línies d'entalpia constant), reduint la humitat absoluta, i pujant la temperatura de l'aire. El Segon Principi de la Termodinàmica parla d'això: que hi ha processos que passen espontàniament, i d'altres que cal invertir energia o treball per tal que passin. Per aconseguir baixar la humitat absoluta de l'aire, el que es pot fer és refredar fins primer arribar a la saturació, i després seguir refredant, condensant cap a aigua líquida. Un cop separat el líquid, si ens calgués tornar a la temperatura original, caldria a més escalfar l'aire anterior.

## 1.7 Fases de la matèria

Considerem ara la descripció general de les fases de la matèria. Si es parteix d'un sòlid a temperatura baixa, i se l'hi dona calor, la seva temperatura augmenta com reflecteix la calor específica. En arribar a certa temperatura, a pressions ordinàries, la temperatura es manté constant un cert temps, mentre el sòlid es va transformant en líquid (com reflecteix la calor latent). A nivell microscòpic, els constituents elementals d'un sòlid (àtoms) no tenen mobilitat significativa, i el sòlid tendeix a mantenir el seu volum i la seva forma. En canvi, els constituents elementals d'un líquid (àtoms o molècules) mantenen aproximadament la distància promig constant, però a causa de l'agitació tèrmica, tenen una mobilitat elevada, el que significa que el líquid no manté la seva forma si s'apliquen forces lentament.

Si es segueix donant calor, el líquid puja la seva temperatura. Això segueix, l'energia de les molècules del líquid augmenta, algunes molècules tenen prou energia com per abandonar el líquid i passar a la fase gas. Si l'experiment es fes en un recinte tancat, la pressió sobre el líquid augmentaria. Si es fes sense cap altre gas sobre del líquid, excepte el seu propi vapor, la pressió d'equilibri que s'assoleix és la que hem anomenat pressió de vapor.

Si es segueix donant calor, la temperatura puja, si es fa a pressió constant, el líquid arriba a entrar en ebullició, i absorbeix calor passant a fase gas (segons la calor latent a la pressió que hi hagi). Si el procés es fa en un recinte tancat, la pressió de vapor puja molt ràpidament amb la temperatura, la densitat del gas o vapor augmenta, mentre que la densitat del líquid disminueix a causa de la dilatació tèrmica. Si el volum en què s'ha tancat la substància inicialment és apropiat, es pot arribar a una temperatura a la qual la densitat del líquid i del vapor s'igualin, en el qual moment deixa d'haver-hi una superfície de separació entre el líquid i el vapor. Aquest punt correspon al que s'anomena punt crític de la substància, caracteritzat per la temperatura i la pressió crítiques. A temperatures per sobre de la temperatura crítica, no es pot liquar el gas aplicant pressió, el gas simplement augmenta de densitat si s'augmenta la pressió.

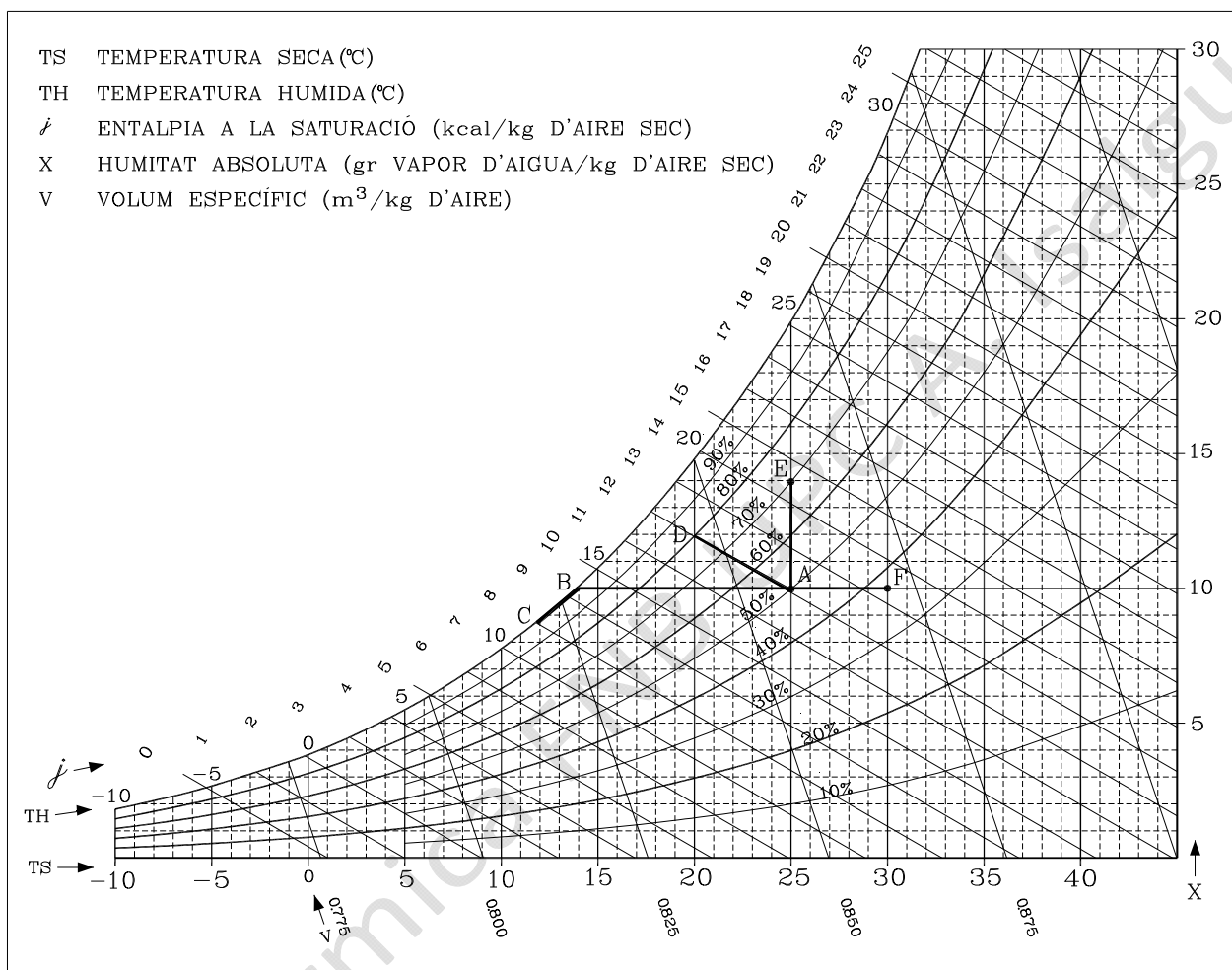


Fig. 1. Àbac Psicromètric. Diagrama on s'especifica el contingut d'aigua de l'atmosfera i la seva relació amb la temperatura i l'entalpia

Si es segueix donant calor a un gas, aquest augmenta la seva temperatura. Si la seva temperatura arriba a ser molt alta, hi ha una quantitat d'energia gran, i les velocitats promig de les partícules (àtoms o molècules) del gas són més elevades, i els xocs són més violents. Per sobre de certa energia, els xocs arriben a separar significativament els electrons dels ions carregats positivament, en aquest cas es parla de plasma. A nivell de laboratori o industrial, es poden produir plasmes amb facilitat a partir de descàrregues elèctriques.

Moltes substàncies poden existir en més d'una forma sòlida, la que s'obtingui refredant un líquid, per exemple, pot dependre de la velocitat de refredament o de la pressió. Hi pot haver transformacions (canvis) de fase entre sòlid i sòlid, mereix destacar-se que l'estany (Sn) té un canvi de fase sota la temperatura ambient, si una peça d'estany es refreda des de l'ambient sota aquesta temperatura, en no ser compatibles les dues estructures cristallines, es fa pols en la transformació. Altres materials, com alguns acers o llautons, en canvi, poden experimentar canvis de fase entre sòlids que tenen estructura compatible, de forma que eventualment es pot revertir el canvi canviant la temperatura o fent un tractament tèrmic al material, sense afectar significativament la seva forma macroscòpica.

Modernament s'admet que hi pot haver varies fases líquides d'una mateixa substància, a partir de que en unes condicions (temperatura, pressió), la coordinació (nombre de veïns d'un àtom o molècula) promig és clarament diferent que a d'altres. Els canvis entre aquestes fases líquides són molt més subtils que les que hi ha entre un sòlid i un líquid, o entre un líquid i un gas.

En general, tant els sòlids com els fluids, si es mantenen a pressió constant, tendeixen a variar les seves dimensions i el volum que ocupen si es varia la temperatura. Per a un sòlid, es parla de coeficient de dilatació lineal, en establir que el canvi en una dimensió,  $\Delta x$ , per a una longitud inicial  $X$ , a partir de que la temperatura varia de  $T_0$  a  $T$ , es pot escriure aproximadament com:

$$\frac{\Delta x}{X} = \alpha (T - T_0)$$

On  $\alpha$  és el coeficient de dilatació lineal del sòlid en qüestió. Per exemple, per l'acer inoxidable, val  $11E-5 \text{ K}^{-1}$ , pel Cu val  $16E-5 \text{ K}^{-1}$ , pel Al val  $23E-5 \text{ K}^{-1}$  (eventualment, alguns sòlids són anisòtrops, i es poden definir dilatacions en direccions diferents)

Com sigui que  $\Delta x/X$  és una deformació  $\varepsilon$ , recordant que si s'apliquen forces  $F$ , que corresponen a esforços  $\sigma = F/S$ , per esforços i deformacions moderades es pot aplicar la elasticitat (deformació = esforç/mòdul de Young), en general es pot escriure que la deformació total val:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{Y} + \alpha (T - T_0)$$

On  $Y$  és el mòdul de Young del sòlid en qüestió (per l'acer val  $2E11 \text{ Pa}$ , pel Al val  $7E10 \text{ Pa}$ ). Notar que si un sòlid es troba entre parets rígides, la deformació serà zero, i un augment de temperatura,  $(T-T_0)$  positiu, farà aparèixer uns esforços  $\sigma$  negatius, o sigui de compressió (fenomen de les tensions tèrmiques)

Per a un fluid, les dimensions lineals poden canviar amb facilitat, el que interessa és el volum a una pressió donada, i cal expressar l'anterior a partir de deformació volumètrica o canvi relatiu de volum:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta P}{K} + \gamma (T - T_0)$$

On  $\Delta P$  és el canvi de pressió (el signe  $-$  ve de que si s'augmenta la pressió, el volum tendeix a disminuir, notar que la pressió és definida positiva si es fan forces cap a dins del material, mentre que l'esforç  $\sigma$  és definit positiu si es fan forces estirant del material),  $K$  és el mòdul d'elasticitat de volum, i  $\gamma$  és el coeficient de dilatació volumètrica (pel alcohol etílic líquid val  $11E-4 \text{ K}^{-1}$ , per l'acetona val  $14E-4 \text{ K}^{-1}$ ).

## 1.8 Diagrama gas-líquid-vapor

Si tenim un gas a temperatura  $T$  moderada o alta ( $T$  s'expressa aquí en  $K$ ), i pressió  $P$  reduïda, aquest segueix aproximadament la llei dels gasos ideals,

$$PV = n R T$$

On  $R$  és la constant dels gasos, i  $V$  és el volum que ocupa la quantitat de substància,  $n$ , que es mesura en el Sistema Internacional en kmols ( $n = \text{massa}/\text{massa molecular}$ ). En moltes ocasions, es parla de "pes" molecular com a sinònim de massa molecular. Si la massa s'expressa en  $kg$ , la massa molecular s'ha d'expressar també en  $kg$  (a química es fa servir molt els  $g$ , i  $n$  es mesura en mols), la massa molecular del  $H_2$  és  $2 \text{ kg/kmol}$ , la massa molecular del  $C$  és  $12 \text{ kg/kmol}$ . Un mol de substància és un número,  $6.023E23$ , de partícules. En el Sistema Internacional, en prendre el  $kg$  i no el  $g$  com a química, un kmol de substància són  $6.023E26$  partícules d'ela substància. Cal parar atenció a les unitats, ja que, en unitats del Sistema Internacional, la constant dels gasos  $R$  val  $8314 \text{ J/kg.K}$ .

Si es puja la pressió a temperatura constant, el volum del gas disminueix, i en un diagrama  $P-V$ , seguim una trajectòria en forma d'hipèrbola, segons l'equació anterior. Si es baixa prou la temperatura (més avall de la temperatura crítica), i després es varia la pressió, la trajectòria deixa de ser una hipèrbola ("isotermes del gas real"), i eventualment el gas comença a lliurar, establint-se un equilibri entre líquid i vapor a la zona de coexistència, a pressió constant (la pressió de vapor) a una temperatura donada. Si s'intenta comprimir, el volum disminueix a pressió constant, produint-se més líquid i lliurant-se la calor latent corresponent.

Aquest efecte de pressió i temperatura constant, movent-se el volum i lliurant-se o absorbint-se calor, reflecteix la relació entre la quantitat de líquid i la de gas. Si es disminueix el volum, arriba un moment on tota la substància és líquid, i llavors, una petita disminució de volum requereix un augment important de pressió, el que donaria el mòdul d'elasticitat de volum del líquid.

Eventualment, a més baixa temperatura i/o alta pressió, es pot arribar a la fase sòlida.

## 2. Transport de la calor

### 2.1 Transport de la calor en sòlids: conducció

En primer lloc, es considera un element de material homogeni, en el qual hi ha una diferència de temperatures  $dT$  entre dues superfícies separades per  $dx$ , en estat estacionari. El quocient  $dT/dx$  correspon a un gradient de temperatura. En aquest estat, hi ha un flux de calor per unitat de temps,  $Q = dQ/dt$ , que va del lloc més calent (a més temperatura) cap al més fred. Aquest flux de calor és proporcional a la quantitat de superfície  $S$  que es considera; per tant, la magnitud d'interès és la densitat de flux,  $q = Q/S = 1/S dQ/dt$ .

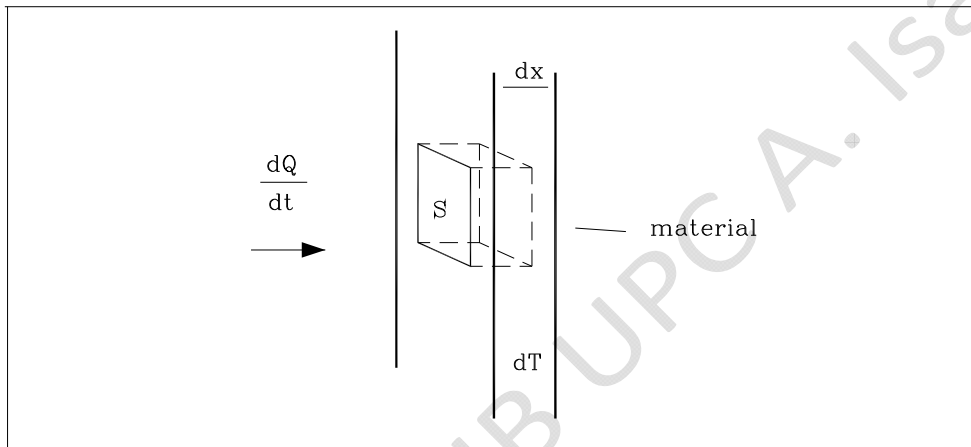


Fig. 2. Procés de conducció de la calor

La llei bàsica de la conducció de la calor, enunciada per J.B. Fourier prop de 1800, estableix la proporcionalitat entre la densitat de flux i el gradient de temperatures en estat estacionari, que es pot escriure, per al cas senzill tractat, un element de parets de superfície  $S$  paral·leles, separades  $dx$ , de la manera següent:

$$Q = - \lambda S \frac{dT}{dx}; \quad q = - \lambda \frac{dT}{dx}$$

on  $\lambda$  és la conductivitat tèrmica, característica del material a una temperatura donada (en algunes obres s'anomena  $k$ ). A la taula es donen alguns valors per a temperatures ordinàries.

Per a líquids i gasos en repòs, es pot aplicar el mateix concepte desenvolupat originàriament per als sòlids. Els gasos tenen valors de  $\lambda$  força petits (vegeu la taula), si bé en moltes ocasions resulta difícil assegurar que no hi ha moviment.

Cal observar especialment que l'expressió de la llei de Fourier per al cas senzill analitzat es correspon exactament amb la conducció elèctrica. De fet, es pot establir una analogia que permet abreujar molts dels càlculs tècnics de transmissió de la calor per conducció. A la taula de la pàgina següent se'n donen les correspondències més importants.

Així mateix, convé assenyalar que les lleis de conservació també permeten analogies interessants. Així, en considerar un "circuit" tèrmic, es poden enunciar dues lleis corresponents a les lleis de Kirchhoff en els circuits elèctrics.

Quan la conservació de la quantitat de calor és aplicable -respecte de la conservació de la càrrega elèctrica- permet enunciar una llei dels nodes (nusos): La suma de calor neta que arriba a un lloc en estat estacionari ha de ser zero. Si hi ha alguna generació de calor, simplement cal afegir-la a la llei.

El paper de la temperatura corresponent a la diferència de potencial en els circuits elèctrics, es pot enunciar dient que la suma dels increments de temperatura (amb signe) en tancar un circuit i tornar al punt inicial ha de ser zero.

Taula 4 Alguns valors de conductivitat tèrmica  $\lambda$  de materials a temperatures ordinàries

Coure (metall)	386 W/(m.K)
Alumini	210 W/(m.K)
Ferro (metall en massa)	73 W/(m.K)
Granit (de mitjana)	3 W/(m.K)
Formigó (de mitjana)	1.4 W/(m.K)
Totxo massís (ceràmic), de mitjana	1 W/(m.K)
Obra de totxo secada a l'aire (de mitjana)	0.9 W/(m.K)
Vidre (de mitjana)	0.8 W/(m.K)
Fusta de roure, en la direcció de la fibra	0.4 W/(m.K)
Fusta de roure, en la direcció perpendicular a la fibra	0.2 W/(m.K)
Suro (de mitjana)	0.05 W/(m.K)
Poliestirè expandit	0.03 W/(m.K)
Aigua (en repòs)	0.6 W/(m.K)
Aire (en repòs)	0.02 W/(m.K)

Taula 5 Correspondències entre la conducció de la calor i la conducció elèctrica

$T, \Delta T$ camp de temperatures	$V, \Delta V$ potencial elèctric
$\Delta T/\Delta x$ gradient de temperatures	$E = \Delta V/\Delta x$ camp elèctric
$Q = dQ/dt$ flux de calor per unitat temps	$I = dq/dt$ flux de càrregues, intensitat
$q = Q/S$ densitat del flux de calor	$j = \Delta I/\Delta S$ densitat de corrent
$q = \lambda \Delta T/\Delta x$ llei de Fourier elemental	$j = \sigma E$ llei de Ohm elemental
$\Delta T = R_T dQ/dt$ llei de Fourier	$\Delta V = R I$ llei de Ohm elèctrica
$R_T = 1/\lambda l/S$ resistència tèrmica	$R = \rho l/S$ resistència elèctrica
$\lambda$ conductivitat tèrmica	$1/\rho = \sigma$ conductivitat elèctrica

L'analogia anterior pot ser aprofitada en moltes ocasions: per exemple, si uns elements es troben a continuació dels altres, de forma que la quantitat de calor que travessa un dels elements hagi de travessar tots els altres, i la diferència de temperatures total es pot obtenir com a suma de les diferències de temperatures parcials, la situació és anàloga a la que representa en electricitat que la intensitat del corrent sigui la mateixa a tots els elements i que la diferència de potencial sigui la suma de les diferències de potencial parcials, situació que s'anomena circuit en sèrie; en aquest cas, es pot obtenir el quocient entre la diferència de potencial total i la intensitat del corrent (resistència equivalent) com la suma de les resistències parcials; en transmissió de calor, també es pot obtenir la resistència tèrmica equivalent com la suma de les resistències tèrmiques parcials. Aquesta situació es dona, per exemple, en la construcció amb paraments multicapes, formats per diferents gruixos de diversos materials.

D'altra banda, la llei de Fourier escrita per a un element de material és d'aplicació molt general. En efecte, n'hi ha prou a descompondre una peça gran de material en trossets petits, prou petits com perquè es verifiquin les hipòtesis per a l'aplicació de la llei bàsica; després, se superposen els efectes per tal d'obtenir la transmissió total de calor amb tècniques d'integració. Més endavant s'analitzen algunes geometries senzilles (esfèrica, cilíndrica), per tal d'il·lustrar aquest procediment.

### Forma del perfil de temperatures en un sòlid, i en dos sòlids, un a continuació de l'altre

La llei de Fourier permet establir que, en condicions estacionàries, si es tracta amb una paret plana, de cares paral·leles, a temperatures  $T_1$  i  $T_2 < T_1$ , el flux de calor serà dirigit d'un costat a l'altre, les superfícies a igual temperatura (isotermes) seran les paral·leles a les cares i el perfil de temperatura en funció de la posició serà una recta, sempre que la conductivitat tèrmica sigui constant.

Si es disposen dos elements sòlids, un a continuació de l'altre, el flux que travessa un dels elements ha de travessar l'altre i, per tant, si la conductivitat és diferent, el pendent de la temperatura (gradient) serà diferent. Si es mesura detalladament, s'observa que hi ha un salt de temperatures a la superfície d'unió. Aquest salt és degut al contacte microscòpicament imperfecte entre diferents materials i dona lloc al que s'anomena resistència tèrmica de contacte, que depèn essencialment de l'acabat de les superfícies en contacte i la pressió de contacte, a més de la història del sistema (adaptació entre les superfícies).



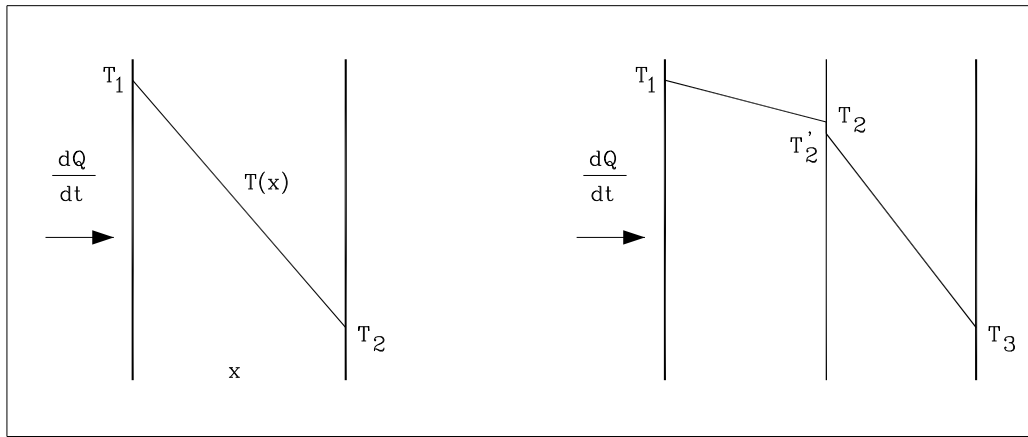


Fig. 3. Perfil de temperatures en un sòlid, i en dos sòlids una continuació de l'altre. El salt de temperatura entre els dos sòlids és l'efecte de la resistència tèrmica superficial

**Exemples (Tema avançat: No són imprescindibles per seguir aquesta part)**

**Paret esfèrica**

Es considera una closca amb simetria esfèrica d'un material homogeni i isòtrop per a la conducció de la calor, en què la temperatura depèn de la posició radial  $r$ , de forma que hi ha un cert gradient de temperatures en estat estacionari (fig. 2.7). En condicions estacionàries, el flux de calor per unitat de temps,  $Q = dQ/dt$ , val, a causa de la simetria que fa que la temperatura només depengui de  $r$ ,

$$Q = - \lambda S \frac{dT}{dr}$$

on, entre les superfícies exterior i interior d'una capa esfèrica de gruix  $dr$ , hi ha un salt de temperatures  $dT$ . Com que la capa és esfèrica, la superfície total  $S$  val  $S = 4 \pi r^2$ , de on, substituint,

$$dT = - Q \frac{dr}{\lambda 4 \pi r^2}$$

Si es considera una capa de radis  $r_1$  i  $r_2$ , de les quals les temperatures respectives són  $T_1$  i  $T_2$ , l'expressió anterior es pot integrar (amb  $\lambda$  constant), i s'obté

$$T_1 - T_2 = \frac{Q}{4 \pi \lambda} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

La qual cosa, donades les temperatures en diferents posicions radials, permet calcular el flux de calor  $Q$ , donat el flux, la diferència de temperatures entre dos punts.

**Paret cilíndrica**

Es considera una closca amb simetria cilíndrica d'un material homogeni i isòtrop per a la conducció de la calor (fig. 2.8). La temperatura varia en la direcció radial  $r$ , en condicions estacionàries, el flux de calor per unitat de temps,  $Q = dQ/dt$ , val

$$\frac{dQ}{dt} = - \lambda S \frac{dT}{dr}$$

on, en una capa cilíndrica de gruix  $dr$ , hi ha un salt de temperatures  $dT$ . Com que la capa és cilíndrica, la superfície  $S$  per a una longitud de cilindre  $l = L$  val  $S = 2 \pi r L$ , d'on, substituint,

$$dT = - Q \frac{dr}{\lambda 2 \pi r L}$$

Si es considera una capa de radis  $r_1$  i  $r_2$ , les temperatures respectives de les quals són  $T_1$  i  $T_2$ , l'expressió anterior es pot integrar (amb  $\lambda$  constant), i s'obté

$$T_1 - T_2 = \frac{Q}{2 \pi L \lambda} \ln \frac{r_2}{r_1}$$

La qual cosa, donada la conductivitat tèrmica del material i donades les temperatures en posicions radials diferents, permet calcular el flux de calor (que viatja en direcció radial), o viceversa.

Per a d'altres simetries, com per exemple la simetria semicilíndrica, o per a porcions esfèriques, es poden deduir expressions per a cada cas, aplicant la mateixa sistemàtica amb què s'han desenvolupat els darrers casos.

## Conductors i aïllants tèrmics. El problema tecnològic i altres problemes relacionats

Molts dels problemes de transport de la calor per conducció es poden reconduir a unes situacions en què la quantitat de calor que travessa uns elements també ha de travessar uns altres i la diferència de temperatura global és una suma de diferències de temperatura parcials, cosa que correspon a un circuit en sèrie en electricitat, o bé a un grup de situacions en les quals el flux de calor per unitat de temps és una suma de fluxos parcials (circuits en paral·lel). L'analogia amb la circulació de corrent per un circuit elèctric permet resoldre amb facilitat aquest tipus de problemes (un cop incorporat l'efecte de les transferències de calor a les superfícies, com es tracta més endavant). En aquestes situacions, es poden identificar fàcilment qüestions del tipus del càlcul de la quantitat de calor perduda per un habitatge a través de tancaments multicapes i finestres. Ara bé, hi ha uns aspectes que no s'han esmentat i que s'han de tenir en compte, entre els que cal esmentar:

-La diferència en conductivitat entre els bons conductors (metalls) i els aïllants no és tan gran com entre els conductors i els aïllants elèctrics; en aquests darrers, el quocient de conductivitats és de prop de  $10^{23}$  mentre que en el cas tèrmic només és d'algunes unitats per  $10^4$ . Això fa que no sigui viable, a temperatures ordinàries, pensar a transportar la calor com es transporta l'energia elèctrica, amb uns fils prims. Per al transport d'energia tèrmica en forma de calor a certa distància, normalment es fa un transport de massa, amb un líquid a diferent temperatura (per exemple, els circuits de calefacció, la refrigeració d'un motor de combustió interna) o amb un gas (aire condicionat)

-Cal considerar que el transport de la calor per conducció no es pot reconduir tan fàcilment, en general, a un problema de fils conductors, com en el cas elèctric. Aquí tots els elements són importants i, per tant, el càlcul tèrmic és més difícil de simplificar amb la mateixa precisió que el càlcul elèctric, tot i tractar estrictament amb les mateixes equacions (analogia tèrmica- electricitat). Això també fa que els problemes d'elements singulars i singularitats geomètriques, cantonades, esclatxes i fissures en els materials, etc., esdevinguin importants i no puguin ser obviats com passa moltes vegades en circuits elèctrics.

-Els bons aïllants tèrmics solen fonamentar la seva poca conducció en la presència de moltes bombolles de gas al seu interior (els gasos condueixen poc la calor si estan en repòs). Per aquesta causa, la humitat pot tenir un efecte advers, especialment si es produeix condensació d'aigua líquida. D'altra banda, molts d'aquests cossos aïllants tèrmics són de base orgànica i, per tant, combustibles. Així doncs, cal parar especial atenció a instal·lar-los correctament als. Un altre conjunt de cossos amb un espai relativament gran de bombolles d'aire són de base mineral o de vidre, en forma de fibres; aquestes fibres, si es trenquen i es dispersen per l'aire, poden ser molt agressives per a les mucoses (dificultats respiratòries, al·lèrgies) i per a la pell.

### Conducció amb dependència temporal. Difusió de la calor i llei de Fourier (el nivell matemàtic d'aquesta part és més elevat)

La propagació de la calor en medis sòlids o fluids immòbils és descrita per l'anomenada llei de Fourier, que es pot escriure de la manera següent:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T$$

on  $T$  és la temperatura,  $\nabla T$  és el gradient de temperatura,  $\lambda$  és la conductivitat tèrmica i  $\mathbf{q}$  és el flux de calor per unitat de superfície ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) o vector de quantitat de calor que travessa la unitat de superfície per unitat de temps.

Si es considera un element de volum paral·lelepípedic,  $dx \cdot dy \cdot dz$ , la quantitat de calor neta que entra per les cares d'arestes  $dy \cdot dz$ , normals a l'eix  $x$ , és

$$\{-q(x) + q(x + dx)\} dy dz = \lambda (\Delta T]_{x+dx} - \Delta T]_x) dy dz$$

Es poden establir expressions semblants per a les quantitats de calor netes que entren per les cares perpendiculars als eixos  $y$  i  $z$ . El flux de calor net total és la suma de les quantitats de calor que penetren per les cares del paral·lelepípede i la generada o aportada dins del volum (per exemple, elèctricament). Aquesta calor neta és la que produirà una variació de la temperatura  $T$  de l'element de volum en el temps, que, si és de matèria que té una densitat  $\rho$  amb una calor específica per unitat de massa  $c$ , es pot escriure (fent servir que el volum de l'element és  $dx \cdot dy \cdot dz$ ) com

$$q_{\text{net total}} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz$$

Amb les equacions anteriors, i dividint per  $dx \cdot dy \cdot dz$ , si no hi ha generació ni cap altra aportació de calor que la de la conducció es pot obtenir l'equació que seguirà l'evolució de la temperatura, que és la següent:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T = \alpha \Delta T = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

Per tant, la solució d'aquesta equació de transmissió de la calor,  $T(x,y,z, t)$ , és una funció que depèn de la posició i del temps, però que no compleix l'equació d'ones normals.

Es considera com a exemple el cas de la temperatura en un mur molt gruixut o al terra, on la temperatura només varia en una dimensió que es pren com a  $x$ , i on a  $x=0$  ho fa de forma sinusoidal (si la temperatura varia a  $x=0$  de forma periòdica, s'hi pot aplicar una descomposició en sèrie de Fourier per reconduir el problema):  $T(0,t) = T_0 \sin \omega t$ .

La forma de dependència de la temperatura amb el temps a  $x=0$  suggereix un intent de solució de la forma exponencial:

$$T(x, t) = T_0 e^{j(\omega t - k'x)}$$

On  $j = (-1)^{1/2}$  i on s'ha de trobar  $k'$ . En substituir aquesta pretesa solució a l'equació diferencial de transmissió de la calor, per a aquest cas en una dimensió, s'obté

$$\frac{\partial T}{\partial t} = j\omega T = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = j^2 \alpha k'^2 T$$

d'on el valor de  $k'$  ha de ser

$$k' = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} (1 + j)$$

I, tenint en compte el significat físic de les exponencials complexes i les condicions de contorn a  $x=0$ , la solució real és

$$T(x, t) = T_0 e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} x} \sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} x\right)$$

que mostra una dependència en l'espai i el temps, "com una ona però amb amplitud variable", amb una profunditat de penetració (distància a la qual l'amplitud es redueix a  $1/e = 0.368$  cops el valor inicial) que val  $\delta_p = (2\alpha/\omega)^{1/2}$ .

Cal assenyalar que la solució trobada,  $T(x,t)$ , representa una "ona" de temperatura, tot i que no es compleix l'equació normal de les ones sense dispersió. D'altra banda, l'equació de transmissió de la calor es pot interpretar com que, en absència de fonts de diferència de temperatura (potència dissipada en un cert lloc), un gradient de temperatures dins un material que s'estén una distància  $d$  es desfà en un temps donat per  $d^2/\alpha$ .

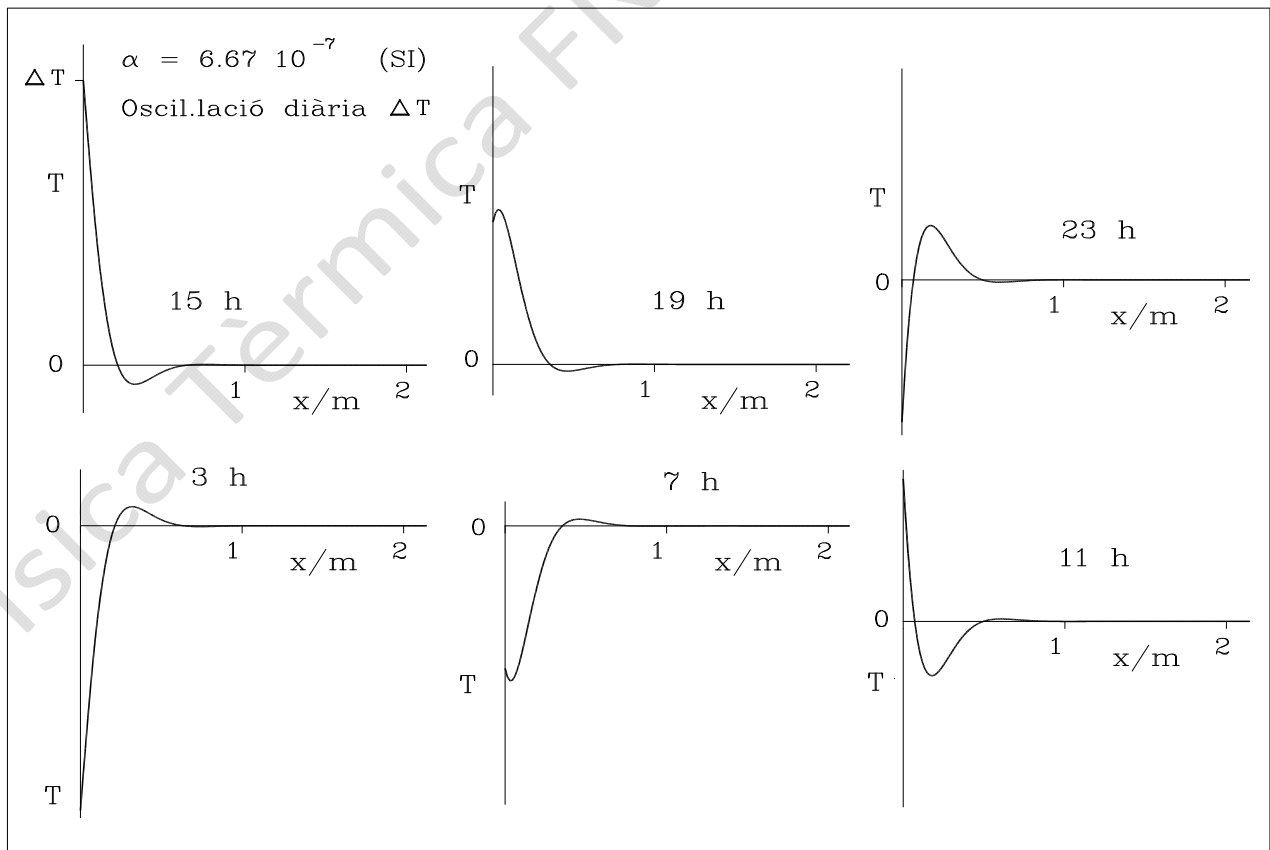


Fig. 4. Perfils de temperatura dins d'un sòlid, quan a la superfície la temperatura varia cosinusoidalment, amb període diari, a diferents instants de temps

## 2.2 Transport de la calor per radiació

Tots els cossos materials, pel fet de trobar-se a una temperatura finita, emeten radiació de forma contínua i en diverses freqüències i longituds d'ona. Això no ha d'estranyar gens, si es considera que dins de la matèria hi ha càrregues elèctriques (electrons i protons) i que la temperatura vol dir, d'alguna manera, moviment i agitació caòtica a escala microscòpica en comparar l'estructura microscòpica de la matèria amb uns circuits elèctrics. Aquesta radiació emesa per tots els cossos és l'origen de la igualació de temperatures de diferents cossos que estan a prop els uns dels altres, encara que no hi hagi contacte físic ni matèria entre ells (a l'espai que els envolta hi ha energia electromagnètica). El fet que els cossos emetin radiació electromagnètica pel fet de trobar-se a temperatures diferents del zero absolut fa que aquesta radiació sigui anomenada radiació tèrmica. Que els cossos calents emeten calor d'alguna forma, tot i que no hi hagi un suport material immediat, és ben conegut des d'antic, però l'estudi i la mesura quantitativa d'aquesta radiació no s'han iniciat fins ben avançat el segle XIX.

Les lleis genèriques de la termodinàmica fan que, en considerar l'emissió i la recepció de radiació per la matèria, s'hagin de complir unes relacions generals, independentment dels processos microscòpics. Quan s'apliquen a la radiació tèrmica, s'arriba al que es coneix com a lleis de la radiació.

Per caracteritzar la radiació respecte de la superfície dels cossos es fan servir: l'emissió (radiositat),  $M$ , o l'emissió espectral,  $M(\lambda)$ , que és l'energia que una superfície unitat emet per unitat de temps (o el flux energètic per unitat de superfície), amb longitud d'ona dins un interval unitari al voltant de  $\lambda$ , i la irradiació o il·luminació energètica  $E$ , amb significat anàleg a l'emissió, però per al cas d'energia que arriba a la superfície considerada.

En primer lloc, es troba la llei de Kirchhoff, que es pot deduir considerant l'equilibri tèrmic entre emissors i receptors que tanquen un recinte on hi ha radiació electromagnètica que és rebuda i emesa, en equilibri amb les superfícies, formant un camp reverberant d'aquesta radiació (fig. 2.13): l'emissió espectral,  $M(\lambda)$ , a una temperatura,  $T$ , és proporcional al poder absorbent d'aquesta superfície per a la mateixa longitud d'ona,  $\lambda$ , a la temperatura  $T$ . Això vol dir que

$$\frac{M(\lambda)}{a(\lambda)} = f(\lambda, T)$$

on  $f(\lambda, T)$  no depèn del cos considerat, sinó que és una funció universal de la temperatura.

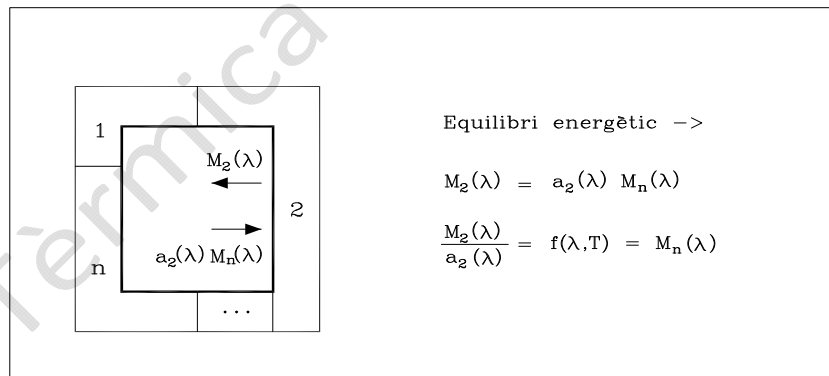


Fig. 5. Il·lustració de la llei de Kirchhoff. 1, 2, ... n cossos que emeten i reben radiació tèrmica

Per a un cos anomenat "negre" que tingui una superfície perfectament absorbent ( $a=1$ ), es té que

$$M_n(\lambda, T) = f(\lambda, T)$$

La pràctica d'una bona aproximació a una superfície de cos negre es pot aconseguir fent un petit forat en una gran cavitat irregular dins un cos real: per la radiació que hi entra, és molt poc probable que aquesta es reflecteixi de forma que acabi sortint del recinte, per la qual cosa, amb caràcter general, el forat es comporta com una superfície de cos molt absorbent.

La idea de intentar trobar l'esmentada  $f(\lambda, T)$  va dur molts científics del segle XIX a estudiar el problema des de molts punts de vista; però en cap cas els resultats obtinguts teòricament estaven d'acord amb les mesures experimentals que començaven a definir  $f(\lambda, T)$ . Finalment, Planck, entre 1899 i 1900, va aconseguir que els resultats calculats i experimentals s'acostessin de manera admirable. La interpretació moderna del seu treball és que es suposa que els bescanvis d'energia radiant tenien lloc en "paquets" i no de forma

contínua, i fent l'energia de cada paquet proporcional a la freqüència de la radiació. D'aquesta manera, va néixer la idea de la quantització: l'energia radiant no es pot transferir de forma contínua sinó només en paquets de valor  $h \cdot c/\lambda$  (cal recordar que la freqüència està relacionada amb  $\lambda$ :  $f = c/\lambda$ ), on  $h$  és anomenada actualment la constant de Planck, que val  $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  J.s.

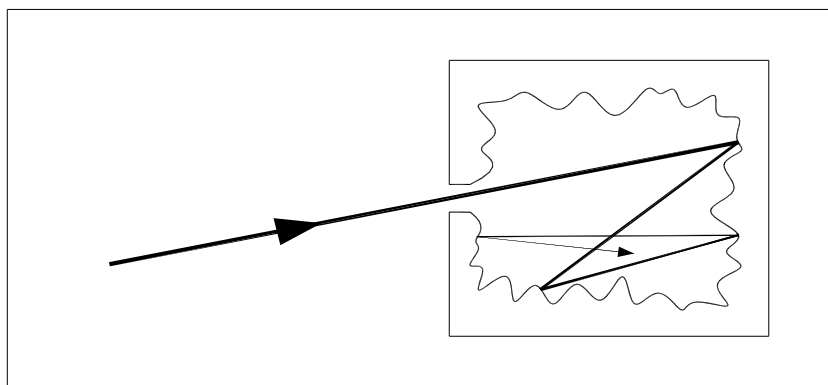


Fig. 6. Il·lustració de superfície de cos negre (la superfície del forat, la radiació que hi entra no en surt)

Amb aquesta hipòtesi, i amb l'ajuda de les lleis de la termodinàmica de la radiació, Planck va deduir l'expressió de  $f(\lambda, T) = M_n(\lambda, T)$ :

$$M_n(\lambda, T) = \frac{2 \pi h c^2}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1)} d\lambda$$

on  $k_B =$  constant de Boltzmann  $= R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K  
 $c =$  velocitat de la llum  $= 3 \cdot 10^8$  m/s

Aquesta llei, a més d'aproximar-se molt bé a les mesures existents de  $M(\lambda, T)$ , va permetre explicar dues lleis empíriques que es coneixien de feia temps: la llei de Wien o del desplaçament i la llei de Stefan-Boltzmann (enunciada l'any 1879).

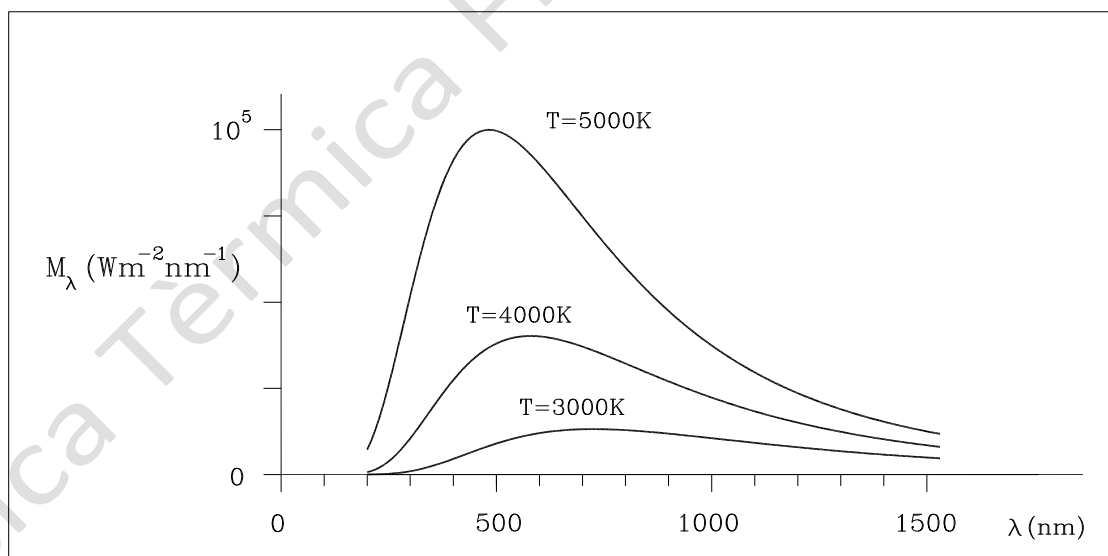


Fig. 7. Il·lustració de la llei de Planck, emissivitat del cos negre a diferents temperatures. Cal parar atenció a les unitats.

D'altra banda, l'any 1905, Einstein va publicar un treball sobre l'efecte fotoelèctric que fonamentava l'explicació de les particularitats observades experimentalment per aquest efecte amb una hipòtesi de quantització de l'energia de radiació totalment paral·lela a la que havia fet Planck. Els primers èxits obtinguts per la quantització van impulsar l'estudi dels espectres d'emissió dels àtoms excitats, i Bohr, De Broglie i altres van confirmar ben aviat les hipòtesis quàntiques, que després formularen més clarament Schrödinger, Heisenberg i Dirac, cap als anys 20 del segle XX.

La llei de Wien estableix que, per a superfícies de cossos aproximadament negres, com més calent és un cos (temperatura més elevada), el màxim de l'emissivitat espectral  $M(\lambda, T)$  es desplaça cap a longituds d'ona més curtes (vegeu la figura 2.15). De la llei de Planck, es pot trobar el màxim derivant  $M$  respecte de  $\lambda$ . La resolució numèrica per a  $\lambda_m$  (valor de  $\lambda$  on l'emissivitat és màxima), tenint

en compte els valors de  $h$  (constant de Planck),  $k_B$  (constant de Boltzmann, de la termodinàmica) i  $c$  (velocitat de la llum en el buit), dóna

$$\lambda_m T = 0.002897 \text{ m.K} \approx 0.0029 \text{ m.K}$$

La llei de Stefan-Boltzmann estableix que l'emissió total  $M(T)$  d'una superfície d'un cos aproximadament negre augmenta en augmentar la seva temperatura, de forma que

$$M(T) = \sigma T^4$$

A partir de la llei de Planck per a  $M(\lambda, T)$ , es pot trobar la llei de Stefan només integrant per a  $\lambda$  entre 0 i  $\infty$ . El resultat d'integrar és

$$M(T) = \frac{8 \pi^5 k_B^4 T^4}{15 h^3 c^3}$$

i permet confrontar el valor de  $h$  i les altres constants amb el valor mesurat anteriorment de  $\sigma$ :  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ .

L'aplicació d'aquestes lleis es troba, entre altres, en la pirometria o mesurament de temperatures a distància, amb la qual, observant la radiació provinent d'un cos, se'n pot avaluar la temperatura. També cal tenir en compte les pèrdues o els guanys d'energia per radiació, com es mostra als exemples.

Per a cossos enfrontats i propers, que es troben a temperatures absolutes no gaire diferents, experimentalment es verifica que la transferència de calor és aproximadament proporcional a la diferència de temperatures (Llei de Newton del refredament). Si es considera el cas de dues superfícies planes, aproximadament cossos negres (que absorbeixen tota la radiació que reben), una a temperatura  $T_1$  i l'altra a temperatura  $T_2$ , per la llei de Stefan, la superfície 1 emet, per unitat de temps i de superfície, una energia  $M_1$ :

$$M_1 = \sigma T_1^4$$

Aquesta energia és rebuda (i absorbida) per la unitat de superfície del cos a temperatura  $T_2$ . D'altra banda, el cos a temperatura  $T_2$  emet, per unitat de temps i unitat de superfície, una energia  $M_2$  que serà rebuda i absorbida pel cos a  $T_1$ :

$$M_2 = \sigma T_2^4$$

La diferència de les dues quantitats, que és l'energia que passa del cos 1 cap al cos 2 per unitat de superfície i de temps, es pot escriure, fent  $\Delta T = T_1 - T_2$ , com

$$M_1 - M_2 = \sigma (T_1^4 - T_2^4) \approx \sigma 4 T^3 (T_1 - T_2) = \sigma 4 T^3 \Delta T$$

sempre que les dues temperatures siguin prou properes a la temperatura mitjana  $T$ . Si els cossos no són negres, la deducció segueix les mateixes línies, comptant l'energia no absorbida, i s'arriba al mateix tipus d'expressió: El transport d'energia és proporcional a la diferència de temperatures si aquesta és relativament petita.

### Exemples

1) El Sol ens envia radiació electromagnètica (llum i calor), que presenta un màxim en la seva densitat espectral per a una longitud d'ona d'aproximadament 550 nm. Avalueu la temperatura aproximada de la superfície del Sol.

Per aplicació de la llei de Wien, suposant que emet gairebé com una superfície negra, la temperatura de la seva superfície és aproximadament  $T = 0.0029 \text{ K.m} / 550 \cdot 10^{-9} \text{ m} \approx 5300 \text{ K}$ .

2) A la Terra (a l'exterior de l'atmosfera) arriba una energia radiant per unitat de temps i de superfície en direcció normal d'uns  $1300 \text{ W/m}^2$ , provinent del Sol. Avalueu-ne la temperatura aproximada a partir d'aquesta dada, i compareu-la amb l'anterior.

Tenint en compte que el Sol es troba a una distància  $d_{TS} = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ m}$  de la Terra, la radiació total emesa pel Sol és de  $1300 \text{ W/m}^2 \cdot 4\pi d_{TS}^2 = 3.68 \cdot 10^{26} \text{ W}$ .

Si es considera aquesta radiació total igual a l'emissió tèrmica de la seva superfície tenint en compte que el radi del Sol,  $R_S$ , és aproximadament de  $6 \cdot 10^8 \text{ m}$ , resulta que

$$4 \pi R_S^2 \sigma T^4 = 2.57 \cdot 10^{11} T^4 = 3.68 \cdot 10^{26} \text{ W}$$

d'on la temperatura de la superfície del Sol seria d'uns 6100 K. La discrepància amb el valor trobat anteriorment és essencialment atribuïble al fet que la superfície del Sol no és, en realitat, la d'un cos negre i que l'atmosfera solar filtra la radiació del Sol.

3) El cos humà té una superfície total de pell d'uns  $2 \text{ m}^2$  i es troba a uns  $37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$ . Compareu la radiació tèrmica emesa amb el metabolisme normal de poc més de  $100 \text{ W}$  en estat de repós.

Si la superfície de la pell s'aproxima per la d'un cos negre, la radiació tèrmica emesa (energia per unitat de temps) és

$$S \sigma T^4 = 2 \text{ m}^2 \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} (310 \text{ K})^4 = 1047 \text{ W}$$

Aquest resultat és un valor gran comparat amb el metabolisme humà (poc més de  $100 \text{ W}$ ). En situacions ordinàries, els éssers humans, a la Terra, estan envoltats d'altres cossos (parets d'edificis, terra, cotxes, altres persones, etc.) que es troben a temperatures absolutes no gaire diferents de la seva; per tant, el cos humà rep una quantitat de radiació tèrmica semblant a la que emet. Ara bé, en enviar un home a l'espai, on no hi ha altres superfícies que emetin radiació tèrmica cap al cos com ens passa a la Terra, cal preveure proteccions contra aquesta pèrdua important d'energia per radiació.

### - Efecte de les pantalles (tema avançat)

Es tracta de comparar dues situacions respecte de la pèrdua de calor per radiació. A la fig. 2.19a, el cos esfèric, de superfície  $S$ , està a una temperatura  $T_1$  envoltat de cossos a temperatura  $T_2$ , i cal avaluar la pèrdua (guany) de calor per radiació. En el cas de la fig. 2.19b, hi ha una pantalla, capa prima de matèria, entre el cos i el seu ambient.

Si se suposa que totes les superfícies són de cos negre, per simplificar el balanç energètic, en el primer cas (a), el cos emet una radiació donada per la llei de Stefan, i alhora intercepta una radiació donada també per la llei de Stefan, però que ha estat emesa a la temperatura dels cossos de l'ambient. Així, el balanç energètic és

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{perdut}} - \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{guanyat}} = S \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

En el cas b), el cos emet radiació igual que abans, però rep radiació de la pantalla i no dels cossos de l'ambient. S'entén que la temperatura de la pantalla serà un valor  $T_3$  entre  $T_1$  i  $T_2$  (seria  $T_2$  si la pantalla només estigués enfrontada a cossos a temperatura  $T_2$ ) i, per tant, la radiació que el cos rep ara és més propera a la que emet que abans (la temperatura de la pantalla es pot calcular fàcilment, a partir del balanç energètic en estat estacionari sobre aquesta). Amb aquest sistema, es redueixen efectivament els bescanvis de calor per radiació.

El sistema d'equacions a resoldre seria:

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{perdut}_1} - \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{guanyat}_1} = \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{guanyat}_2} - \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{perdut}_2} = S \sigma (T_1^4 - T_3^4) = S \sigma (T_3^4 - T_2^4)$$

$$\left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{perdut}_\text{pantalla}} - \left. \frac{dQ}{dt} \right|_{\text{guanyat}_\text{pantalla}} = S \sigma (2 T_3^4 - T_2^4 - T_1^4) = 0$$

(per la pantalla, tant es guanya com es perd en estat estacionari. Notar que el  $2 T_3^4$  apareix en tenir la pantalla dues cares iguals)

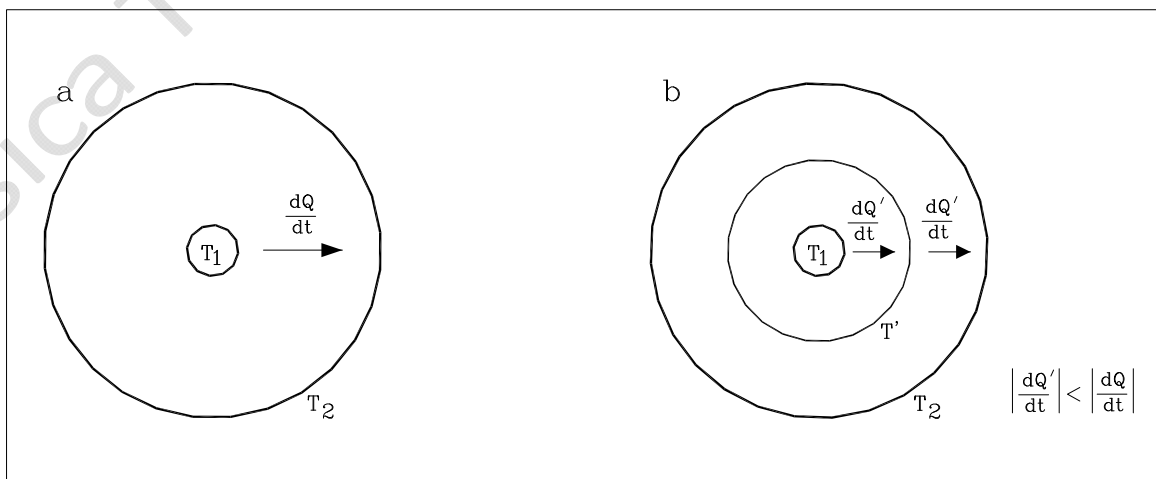


Fig. 8. Efecte de les pantalles en la transmissió de calor

## 2.3 Transport de la calor amb transport de massa. Convecció

Es parla de transferència de calor per convecció quan hi ha un moviment d'un fluid que promou el bescanvi de calor des de (o cap a) la superfície d'un sòlid. Quan el moviment del fluid és provocat per les diferències de densitat que tenen l'origen en les diferències de temperatura ocasionades pel fet que el fluid està prop d'una superfície a diferent temperatura, es parla de convecció natural, i es parla de convecció forçada quan hi ha mecanismes (bombes, ventiladors) que promouen el moviment del fluid.

El procés implícit en la convecció natural o lliure és molt complex, però es pot resumir com una conducció inicial de calor des de la superfície sòlida cap a la capa immediata de fluid; després, les característiques del fluid varien a causa del canvi local de temperatures. Quan la diferència de temperatures no és molt gran respecte de les dimensions, el moviment pot tenir lloc de forma laminar i la transferència de calor és relativament moderada. Quan el flux del fluid és turbulent, la barreja implícita dins el fluid augmenta les possibilitats de transferir calor. Al mateix temps, el règim turbulent s'estableix normalment a certa distància de la superfície. Quan el règim turbulent afecta la capa límit (a velocitats molt elevades), la transferència de calor és més elevada (vegeu el cap. 3 pel significat de laminar i turbulent). També, els canvis de fase líquid - gas afecten molt la transferència de calor.

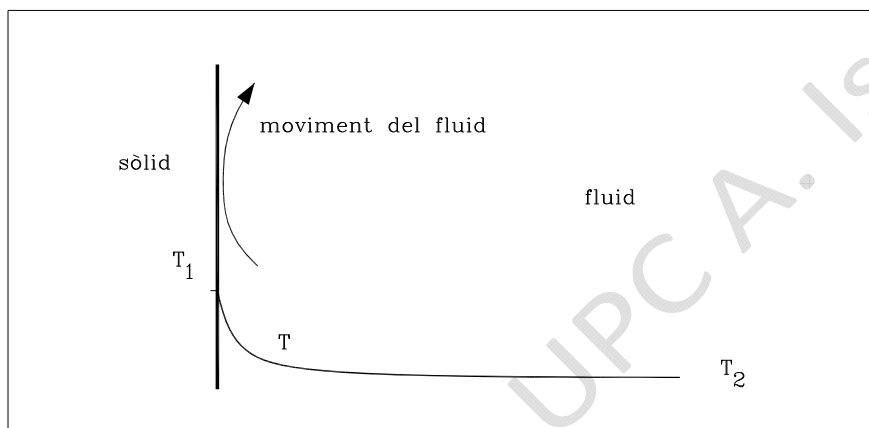


Fig. 9. Procés de convecció lliure

La forma de tractar un problema tan complex és utilitzar uns coeficients de transferència de la calor  $h$  per a la convecció, de forma que la calor transmesa per unitat de temps,  $dQ/dt$ , és proporcional a l'àrea de transferència considerada  $S$  i a la diferència de temperatures, en una primera aproximació:

$$\frac{dQ}{dt} = h S \Delta T$$

La proporcionalitat entre flux de calor i diferència de temperatures es coneix com llei de Newton.

Com a conseqüència del que hem esmentat anteriorment, el coeficient de convecció  $h$  depèn no tan sols del fluid en qüestió i de l'estat de la superfície, sinó també de la diferència de temperatures, les dimensions físiques (grandària) i la geometria del problema. En condicions ben definides, es poden fer servir un valor constant per la  $h$ . Amb mètodes de l'anàlisi dimensional es pot obtenir que, si la diferència de temperatures és prou petita amb relació al problema que es tracti per poder considerar flux laminar, el coeficient de convecció per gasos ordinaris (aire, nitrogen) es pot escriure, en funció de la diferència de temperatures  $\Delta T$ , amb  $L$  una dimensió característica del problema i  $ct.$  un valor numèric, com

$$h = ct. \left( \frac{\Delta T}{L} \right)^{1/4}$$

Si es tracta de règim turbulent, una aproximació millor és:

$$h = ct.' (\Delta T)^{1/3}$$

on  $ct.'$  és una altra constant. Cal parar atenció que la darrera relació no té en consideració les dependències de la viscositat, la densitat i la calor específica del fluid com caldria, sinó que aquesta dependència s'ha substituït per a gasos com l'aire.

La convecció forçada en els fluids és força complexa -el flux de calor depèn, de forma aproximadament proporcional, de la velocitat o el cabal i de la diferència de temperatures, i també depèn molt de la geometria. Normalment es preveu el seu efecte en aplicacions a la indústria amb relacions empíriques, i la realització de maquetes i mesuraments parcials en prototipus.

Cal advertir que mesuraments de convecció fets per diferents equips poden donar valors força diferents, ja que en el pas de laminar a turbulent hi ha una regió d'inestabilitat del flux. En aquesta situació, que molts cops es dona a certa distància de la superfície, un petit



detall experimental pot condicionar una variació molt important de resultats i, per tant, normalment hi ha molta dispersió en els valors de coeficients de convecció. En general, a la indústria s'adopten valors conservadors amb vista a l'usuari interessat a evacuar calor (valors baixos de h).

Els valors de la taula 6 que segueix són una il·lustració del que s'ha esmentat. Cal tenir en compte que els valors de la taula que el tenen en compte la transferència de calor per radiació, superposada a la convecció ja que l'aire és força transparent a la radiació. En general, es pot dir que en condicions ordinàries, amb aire gairebé en repòs, el bescanvi de calor per radiació és molt semblant al que té lloc per convecció.

*Taula 6 Valors de coeficients de transmissió de la calor per superfícies de dimensions de l'ordre del metre, en contacte amb aire ordinari (inclouen l'efecte de la radiació i de la convecció). Les diferències entre valors per a l'interior i per a l'exterior consideren l'efecte del vent mitjà (uns 3 m/s) sobre la transmissió de la calor.*

Tancaments verticals (+/-30°), cap a l'exterior	16.7 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
Tancaments verticals (+/-30°), cap a l'interior	9.09 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
Tancaments horitzontals, flux de calor cap amunt, exterior	20.0 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
Tancaments horitzontals, flux de calor cap amunt, interior	11.1 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
Tancaments horitzontals, flux de calor cap avall, exterior	20.0 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
Tancaments horitzontals, flux de calor cap avall, interior	5.88 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>

### 3 Principis de la termodinàmica i aplicacions

A termodinàmica són molt importants els processos, on es bescanvia calor i/o treball. En primer lloc, considerem uns processos idealitzats, anomenats reversibles, que ens ajudaran a entendre les lleis dels processos reals. Com és evident, amb només una llei sobre l'energia, el que es coneix com a primer principi, una llei de conservació, no es pot explicar tot el que passa. Per exemple, sobre l'àbac psicromètric, si tenim un recinte tancat amb aire que no està saturat d'aigua, i aigua dins d'un got obert al recinte, l'aigua s'evapora, i la temperatura baixa com resultat de la conservació de l'energia i el subministrament de calor latent a l'aigua, però el procés invers no passa: Amb un got buit i aire una mica humit, no es recull aire sec i aigua dins del got. El segon principi intenta sistematitzar això, que uns processos són espontanis, i d'altres ens cal invertir treball per fer-los.

#### 3.1 Primer principi

A partir de les primeres definicions, experimentalment en resulta una relació entre calor i treball. Generalitzant conceptes, es fa abstracció sobre l'energia i s'enuncia el primer principi de la termodinàmica, que es pot llegir com: "L'energia es conserva", o bé, amb més precisió, com: "En un procés sobre un sistema, la calor que se li dona ( $\delta Q$ ) menys el treball que aquest fa sobre l'exterior ( $\delta W$ ) és una energia que no es crea ni es destrueix, sinó que s'emmagatzema al sistema, en forma de variació d'energia interna  $U$  del mateix, i s'en produeix un increment  $dU$  que val

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

Aquesta  $U$  és una funció de l'estat del sistema, i no de com s'hi ha arribat.

Per tant, si es fa treball sobre un sistema i aquest no "es guarda" energia, per exemple, canviant d'estat, de forma, etc., aquest s'escalfa i la seva temperatura puja de forma que l'energia donada sigui igual a la capacitat calorífica per el increment de temperatura. Això passa, per exemple, amb la conducció d'electricitat per un bobinatge, o una estufa elèctrica, o en un moviment amb fregament.

Cal dir que la idea de la conservació de l'energia, que s'amplia per tal que es compleixi la llei de conservació, permet resoldre nombrosos problemes tècnics, industrials, de condicionaments, etc.

En condicions normals, es treballa a l'atmosfera ordinària, a una pressió pràcticament constant (uns 101300 Pa). Per tal de no haver de comptar de forma explícita el treball de compressió i expansió en processos ordinaris, es defineixen altres *potencials termodinàmics* a més de U, com l'entalpia H.

### Potencials termodinàmics

Considerem que tenim un sistema que queda especificat per la seva pressió P, el seu volum V i la seva temperatura, com a sistema simple (sistema hidrostàtic). Un exemple pot ser una certa quantitat de gas. Si sobre aquest sistema realitzem un procés, que el porta des de un estat inicial (i) a un estat final (f), variant les seves variables d'estat, P, V, T, llavors bescanviarà calor i treball amb el seu entorn, seguint el primer principi. Es pot escriure:

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

Pel sistema hidrostàtic, el bescanvi de treball val  $P \cdot dV$ ,

$$dU = \delta Q - P dV$$

Si el procés es fa a volum constant,  $dV=0$ , amb la qual cosa:

$$dU = \delta Q_v$$

O sigui, els canvis d'energia interna en aquest sistema coincideixen amb els bescanvis de calor a volum constant. Podríem dir que l'energia interna és un potencial, en un sistema hidrostàtic els canvis d'aquest potencial ens donen els bescanvis de calor en processos a volum constant.

Si operem a pressió constant, en un sistema hidrostàtic resulta útil definir el potencial anomenat entalpia, H, com:  $H = U + P \cdot V$

Amb aquest definició,

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP$$

Si s'opera a pressió P constant, per tant,  $dH = dU + P \cdot dV$ , i del primer principi, podem escriure:

$$dU = \delta Q - P dV \rightarrow \delta Q = dU + P dV = dH$$

I, per tant, els bescanvis de quantitat de calor coincideixen amb els canvis d'entalpia en aquests casos.

També es fa servir, en especial a química, l'energia lliure de Gibbs, G, definida com  $G = U + PV - TS$  per un sistema hidrostàtic, ja que els seus canvis coincideixen amb el calor bescanviat en processos a pressió i temperatura constant.

### Àbac psicromètric

Una de les lectures possibles sobre l'àbac psicromètric és la de la variació d'entalpia en variar les condicions de l'aire, canviant la seva temperatura i el seu contingut d'humitat (aigua), veure la fig. 1 a la pàgina 5. La variació d'entalpia expressa l'energia que cal donar per passar d'aigua líquida i aire a una temperatura inicial a aire amb vapor d'aigua a una temperatura final. Si es fa el procés invers, el valor correspon a l'energia que s'ha d'extreure a pressió atmosfèrica.

Sobre l'àbac psicromètric, cal recordar que hi ha processos que es poden fer amb certa facilitat, com ara donar calor al sistema aire-aigua (per exemple, amb contacte amb un objecte a temperatura més alta, estufes, calefacció, dissipant energia mecànica amb fregament, amb efecte Joule a unes resistències elèctriques on s'aplica diferència de potencial...). Hi ha altres processos que també es poden fer, com ara refredar amb contacte amb un objecte a temperatura inferior. D'altres, com ara evaporar aigua, són també possibles amb límits: si la humitat relativa és propera al 100%, la evaporació és molt lenta, i no es pot evaporar més si s'arriba al 100% d'humitat relativa. La evaporació, si es fa amb el sistema aïllat, porta a un descens de temperatura, sobre les línies d'entalpia constant. En canvi, si es vol baixar la humitat de l'aire, encara que hi hagi unes línies que diuen que hi ha aire amb la mateixa entalpia, una temperatura superior, i una humitat inferior, el procés no es espontani, no passa. Per passar d'un punt a l'altre, cal refredar l'aire (amb contacte amb una font freda), fins arribar al 100% d'humitat relativa, seguir refredant l'aire, mentre evoluciona sobre la corba de saturació, fins arribar a la humitat absoluta (en g d'aigua per kg d'aire) que cal, i després, en tot cas, escalfar l'aire a humitat absoluta constant, fins al punt que calgui. Això és el que han de fer els climatitzadors de debò (els "aire condicionats portàtils o de finestra", en general només refreden, per aquesta causa és relativament fàcil que ens deixin en una situació no satisfactòria.

## 3.2 Segon principi

La conservació de l'energia no és l'única llei general disponible. De l'observació neix que hi ha un sentit d'evolució cap al qual és possible anar sempre, mentre que el sentit invers no es dona espontàniament. Per exemple, si s'arrossega una caixa pesada sobre el terra, es transforma treball en calor; però quan la caixa és calenta, aquesta no comença a moure's sola sobre el terra i a refredar-se, contra les forces de fregament.

Es pot dir que sempre és fàcil la conversió de treball en calor, mentre que la inversa té unes limitacions. L'estudi dels límits a la conversió del calor en treball va ser impulsat per la revolució industrial. La teoria de les màquines tèrmiques, que permeten obtenir treball mecànic a partir de combustibles o, invertint el procés, refredar a partir de treball, es troba totalment assentada des del segle passat i permet enunciar que una màquina que només bescanvia calor amb dues fonts, a temperatures absolutes  $T_1$  i  $T_2$ , (on  $T_1 > T_2$ ), i produeix treball (fig. 10), té un rendiment que val  $1 - T_2/T_1$ ; és a dir, si absorbeix 1 J de calor a la temperatura  $T_2$ , produeix com a màxim  $(1 - T_2/T_1)$  J de treball. Si la màquina funciona com a refrigerador, calen com a mínim  $(1 - T_2/T_1)$  J de treball per a extreure  $T_2/T_1$  J de la temperatura freda  $T_2$  i donar 1 J a la font calenta a temperatura  $T_1$ .

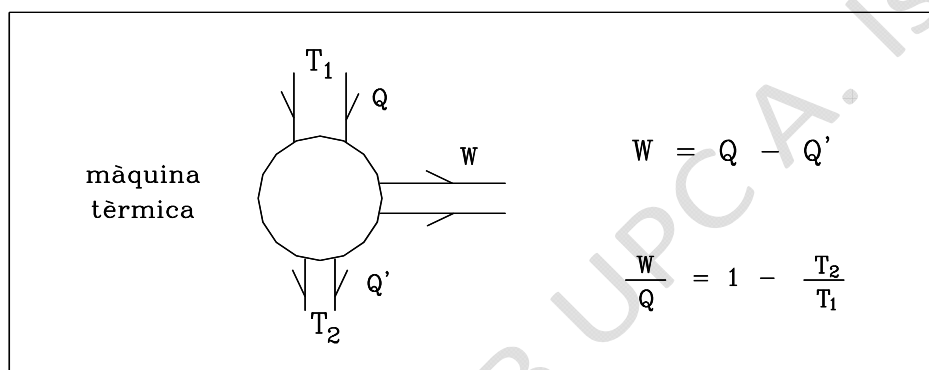


Fig. 10. Màquina tèrmica. Absorbeix calor  $Q$  a la temperatura calenta  $T_1$ , cedeix calor  $Q'$  a la temperatura freda  $T_2$ , i ens dona un treball  $W$ .

Una màquina com l'esmentada es diu que realitza un cicle de Carnot. Un gas perfecte pot fer un d'aquests cicles, en una successió de processos: De pressió i temperatura alta, expansió a temperatura constant  $T_1$  (isoterma), durant la qual el gas absorbeix calor a la temperatura alta, i realitza treball, que es pot calcular amb ajuda de l'equació dels gasos perfectes; a partir d'un cert lloc de l'expansió, expansió adiabàtica, on el gas realitza treball, que es pot calcular amb aplicació de l'equació del gas perfecte i l'equació de les adiabàtiques del gas, mentre que no bescanvia calor. Amb això, la seva temperatura baixa fins la temperatura freda  $T_2$ . Un cop hi ha arribat, compressió, en condicions isotermes, durant la qual el gas cedeix calor, mentre se l'hi dona un treball de compressió. A partir d'un cert punt, compressió adiabàtica fins arribar a la situació inicial, de pressió i temperatura elevada  $T_1$ .

Cap sistema que operi de forma cíclica pot superar el rendiment anterior (anomenat rendiment de màquina de Carnot). Aquest límit en el rendiment es relaciona amb el fet que el procés de transport de la calor sempre té lloc de calent cap a fred, o l'afirmació anterior, que no es pot convertir calor a una sola temperatura en treball. La termodinàmica estudia amb més detall aquesta llei general (segon principi de la termodinàmica) i n'extreu conseqüències de forma rigorosa; aquí no aprofundim més el tema, sinó que només es tracten alguns aspectes aplicats de la termologia, que fan referència al transport de la calor.

L'aplicació més immediata de la llei anterior consisteix a determinar el rendiment màxim de motors, refrigeradors, bombes de calor, etc. En tots els casos, l'energia cedida a la font calenta és igual a la suma de l'energia donada per la font freda més el treball realitzat sobre la màquina o el sistema (si el sentit és invers, només cal anotar els valors canviats de signe). Si el sistema fos perfectament reversible, el treball seria el donat per la relació del paràgraf anterior. A la pràctica, sempre hi ha fregaments i processos irreversibles, i el rendiment és inferior al límit. Per exemple, el rendiment de les centrals elèctriques que transformen l'energia dels combustibles (fuel, carbó, energia nuclear) en energia elèctrica és prop del 40%, mentre que els rendiments teòrics, a partir de les temperatures freda (prop de l'ambient) i calenta (vapor sobreescalfat o similar), poden ser superiors al 60%. La diferència es deguda a l'existència de fregaments i a la no-idealitat dels processos, que es fan anar a una velocitat considerable, que hi introdueix irreversibilitats (gradient de temperatura importants, etc.).

Per als refrigeradors i sistemes d'aire condicionat d'espais habitats, la tècnica actual i les temperatures amb què es treballa fan que la calor extreta del focus fred (el local per refrigerar) sigui poc superior al treball necessari (energia elèctrica gastada). Per al funcionament de les bombes de calor, que extreuen calor d'un focus fred (ambient a l'hivern) i el porten al focus calent (local

escalfat), això vol dir que la calor aportada al local escalfat és més gran que l'energia consumida d'un factor proper a 2 o 3, però el cost de la instal·lació i de l'energia elèctrica consumida mereix normalment un estudi detallat.

L'existència del segon principi fa possible, en considerar una substància que descriu cicles termodinàmics (conjunt de processos que tornen la substància al mateix estat original, després de bescanviar treball i calor a diferents temperatures, definir l'entropia  $S$ , com a funció d'estat. La forma de definir aquesta magnitud és definint els seus increments com la calor bescanviada  $\Delta Q$  dividida per la temperatura absoluta  $T$  a la que s'ha bescanviat:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Si bé el primer principi ens diu que podem fer un procés que porti una quantitat de substància d'un estat A a un estat B de diferents formes, amb diferents bescanvis de calor  $\Delta Q$ , amb el mateix canvi d'energia interna  $\Delta U$  ( $\Delta U$  és funció d'estat) el segon principi ens diu que el bescanvi de calor té un "factor integrant",  $1/T$ , que el transforma en funció d'estat. L'entropia, es escriure la relació anterior com  $dS = \delta Q/T$ .

El segon principi es fa servir com indicació de que hi ha uns processos que passen espontàniament, i d'altres que no. Per exemple, si considerem un procés de transport de calor, on una certa quantitat de calor  $\Delta Q$  passa de una font (o un cos molt gran) a temperatura elevada  $T_1$ , fins a una altre font (o altre cos molt gran) a temperatura baixa  $T_2$ , hi ha un increment net d'entropia de:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_2} - \frac{\Delta Q}{T_1} > 0$$

Que resulta positiu perquè  $T_1 > T_2$ . Així, un procés espontani es correspon amb un increment (positiu) d'entropia. El procés invers, que la calor passi del cos fred al calent, no s'observa mai (sense aplicar sistemes externs). Així, els processos espontanis presenten tots un increment total d'entropia positiu. No s'observen processos on el increment total d'entropia sigui negatiu. Ara bé, sí es poden fer processos on una part (o subsistema) disminueixi l'entropia, i una altre part l'augmenti. Per exemple, en el cas anterior de transport de la calor, la font (o cos gran) a temperatura alta, perd una quantitat de calor  $\Delta Q$ , i per tant la seva variació d'entropia és

$$\Delta S = - \frac{\Delta Q}{T_1}$$

Que és un valor negatiu, la seva entropia baixa, però ho fa a costa de que l'entropia de la font (cos molt gran) freda augmenta més del que baixa la seva.

En un altre cas, un procés espontani com ara l'evaporació isentàlpica de l'aigua en aire, que es pot representar sobre l'àbac psicromètric, es fa a entalpia (energia) constant, i representa una disminució de la temperatura, representa, en canvi, un augment del desordre del sistema (estava més ordenat com aire i aigua separats). El procés invers, condensar l'aigua que hi ha a l'aire quan la humitat relativa té cert valor, no es dona espontàniament, i cal utilitzar maquinària (i energia) externa per aconseguir-ho.