

FÍSICA APLICADA. LLICENCIATURA EN FARMÀCIA.

Manuel Dolz Planas i Vicent Gómez Soler.

Departament de Física de la Terra i Termodinàmica. Universitat de València.

INTRODUCCIÓ.

Aquest material docent dóna suport a les classes presencials de Física Aplicada, matèria troncal de la Llicenciatura en Farmàcia. S'ajusta a les indicacions del descriptor d'aquesta matèria, que ha estat proposat pel *Ministerio de Educación y Ciencia*, on s'indiquen quins temes de Física es consideren apropiats per a la ciència farmacèutica. A més, el material presentat ha estat elaborat d'acord amb les bases de la convocatòria per a material docent en valencià del Servei de Política Lingüística de la Universitat de València.

A la Física Aplicada li corresponen 3 crèdits teòrics i 1,5 crèdits pràctics, els quals s'imparteixen en el primer quadrimestre del primer curs de la Llicenciatura en Farmàcia. Aquesta limitació en el nombre de crèdits fa que el temari no puga ser excessivament ampli i que, per facilitar l'ajust d'aquest temari al nombre de crèdits de l'assignatura, siga recomanable que l'alumnat dispose d'un material docent fàcilment accessible.

Cal destacar també que, si bé hi ha editats molts textos de física general en castellà, el material disponible en valencià, especialment pel que fa a la física aplicada a Farmàcia, és ben escàs. Això es pretén solucionar amb aquest text que, a més, està inspirat en una àmplia experiència de docència en valencià tant en el grup A (valencià) del primer curs de Farmàcia i de la Diplomatura d'Òptica i Optometria, com en els grups de pràctiques de laboratori d'ambdues i d'Enginyeria Química.

El material presentat s'estructura en 8 temes que tracten sobre la física de fluids, la termodinàmica, les ones i l'acústica. Aquests temes estan tractats no només de manera descriptiva, sinó que alhora inclouen el desenvolupament matemàtic mínim que els autors considerem necessari a una ciència com la física, i sempre tenint en consideració el bagatge amb el qual s'incorpora l'alumnat a la universitat. Tots els temes inclouen qüestions i problemes pràctics.

Els autors desitgem i esperem que aquest text siga un suport útil per a les classes presencials dirigides pel professorat encarregat d'impartir-les.

ÍNDIX**TEMA 1. DINÀMICA I ESTÀTICA DE FLUIDS IDEALS.**

1	
1.1.- INTRODUCCIÓ.....	4
1.2.- Teorema de la continuïtat.....	5
1.3.- Teorema de Bernouilli.....	6
1.4.- Equació fonamental de l'estàtica de fluids.....	7
1.5.- Principi d'Arquimedes.....	8
1.6.- ALTRES APLICACIONS DEL TEOREMA DE BERNOUILLI.....	10
1.7.- TEOREMA DE TORRICELLI.....	11
2	
2.1.- INTRODUCCIÓ.....	16
2.2.- Concepte de viscositat.....	16
2.3.- RÈGIM LAMINAR.....	19
2.4.- RÈGIM turbulent o de Venturi.....	20
2.5.- MOVIMENT D'UN SÒLID AL SI D'UN FLUID\	
SEDIMENTACIÓ.....	21
2.6.- Fluids no Newtonians.....	23
2.7.- Models reològics.....	27
2.8.- Mesures de viscositat.....	28
3	
3.1.- Concepte de tensió superficial.....	31
3.2.- Llei de Laplace.....	32
3.3.- Angle de contacte.....	33
3.4.- Substàncies tensioactives i substàncies humectants.....	35
3.5.- Conseqüències de la tensió superficial\	
Capil·laritat.....	35
3.6.- Llei de Tate.....	37
3.7.- Mètodes de mesura de la tensió superficial.....	37
4	
4.1.-INTRODUCCIÓ.....	41
4.2.- CALOR I TEMPERATURA.....	42
4.3.- CALORS ESPECÍFIQUES I MOLARS DE SÒLIDS, LÍQUIDS I GASOS.....	44
4.4.- CALORS DE TRANSFORMACIÓ.....	46
4.5.- PROPAGACIÓ DE LA CALOR.....	46
4.7.- LLEI DE REFREDAMENT DE NEWTON.....	50
4.7.- TERMO-REGULACIÓ DELS ÉSSERS VIUS.....	51
4.8.- MÈTODES CALORIMÈTRICS.....	52
4.9.- CALORÍMETRES BIOLÒGICS I METABOLISME BASAL.....	53
5	
5.1.- PRIMER PRINCIPI.....	59
5.2.- LLEI DE JOULE.....	61
5.3.- VARIACIÓ DE L'ENERGIA INTERNA D'UN GAS IDEAL.....	62
5.4.- CALOR I TREBALL PER A DISTINTES TRANSFORMACIONS D'UN GAS IDEAL.....	63
5.5.- CONCEPTE D'ENTALPIA.....	64
6	
6.1.- EVOLUCIONS REVERSIBLES I IRREVERSIBLES D'UN SISTEMA.....	69
6.2.- SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.....	69
6.3.- CÀLCUL DE LA VARIACIÓ D'ENTROPIA DE DIFERENTS PROCESSOS.....	72
6.4.- INTERPRETACIÓ MOLECULAR DE L'ENTROPIA.....	74
7	
7.1.- Equació d'una ona.....	78
7.2.- INTENSITAT D'UNA ONA.....	79
7.3.- Atenuació i absorció.....	79
7.4.- Factor de transmissió.....	81
8	
8.1.-MAGNITUDS DEL CAMP ACÚSTIC. LLEI D'OHM ACÚSTICA.....	85
8.2.- INTENSITAT DEL SO.....	86
8.3.- LLEI DE WEBER-FECHNER. NIVELL D'INTENSITAT.....	88
8.4.- SENSACIÓ SONORA.....	89
8.5.- BIOFÍSICA DE L'ORELLA.....	90

Q

QÜESTIONS I PROBLEMES.....13, 29, 38, 56, 66, 76, 83, 92

T

TEMA 1. DINÀMICA I ESTÀTICA DE FLUIDS IDEALS.....4

TEMA 2. FLUIDS REALS.....16

TEMA 3. TENSÍO SUPERFICIAL.....31

TEMA 4. CALOR I TEMPERATURA.....41

TEMA 5. PRIMER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.....59

TEMA 6. SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.....69

TEMA 7 . MOVIMENT ONDULATORI.....78

TEMA 8. ACÚSTICA FÍSICA I FISIOLÒGICA.....85

TEMA 1. DINÀMICA I ESTÀTICA DE FLUIDS IDEALS.

1.1.- INTRODUCCIÓ.

Un fluid es pot considerar un sistema en què les seues molècules no interaccionen entre si (forces de Van der Waals = 0, en el cas dels gasos), o en què els enllaços no són tan rígids com els dels sòlids i permeten la rotació d'unes molècules respecte d'altres i fins i tot el seu desplaçament (en el cas dels líquids).

Intuïtivament és fàcil concloure que per als fluids, al contrari que en els sòlids, no té massa sentit parlar de forces aplicades en un punt. En el cas dels fluids s'ha d'emprar el concepte de **pressió**. Aquesta es defineix com el quocient entre la força normal aplicada i la superfície sobre la qual actua.

$$P = \frac{F}{S} \quad (1.1)$$

La unitat de pressió en el sistema internacional és el pascal = 1 N/m². També s'empra l'atmosfera (1 atm = 1,013 10⁵ Pascals).

Els fluids poden ser: **incompressibles** (ρ = constant) o **compressibles** (ρ variable); **no viscosos** (sense fregament: η = 0) o **viscosos** (amb fregament: $\eta \neq 0$).

Quan un fluid es mou, el moviment pot ser: **estacionari** (si la velocitat en cada punt és constant, encara que pot ser diferent d'uns punts a d'altres) o **no estacionari** (si la velocitat en qualsevol punt depèn del temps).

En un fluid en moviment, la trajectòria descrita per una partícula del fluid rep el nom de *línia de corrent*. S'anomena *tub de corrent* una porció de fluid limitada per línies de corrent. Si les línies de corrent es creuen el flux s'anomena **turbulent** (rotacional). En cas contrari s'anomena **no turbulent** (irrotacional).

En aquest tema considerarem el cas més simple, el d'un fluid ideal (incompressible i no viscos) que es mou en règim estacionari i irrotacional. Aquest cas s'anomena **règim ideal o de Bernouilli**. Els dos principis en què es basa l'estudi són el de conservació de la massa, que dóna origen al **teorema de la continuïtat**, i el de conservació de l'energia, que permet deduir el **teorema de Bernouilli**.

1.2.- TEOREMA DE LA CONTINUÏTAT.

Si tenim un tub de corrent com el que es mostra en la figura 1.1, en un temps dt les partícules de fluid, amb velocitat v_1 i que entren a través de S_1 , recorreran un espai dL_1 . Alhora, les que ixen per S_2 amb velocitat v_2 hi hauran recorregut un espai dL_2 en el mateix temps dt .

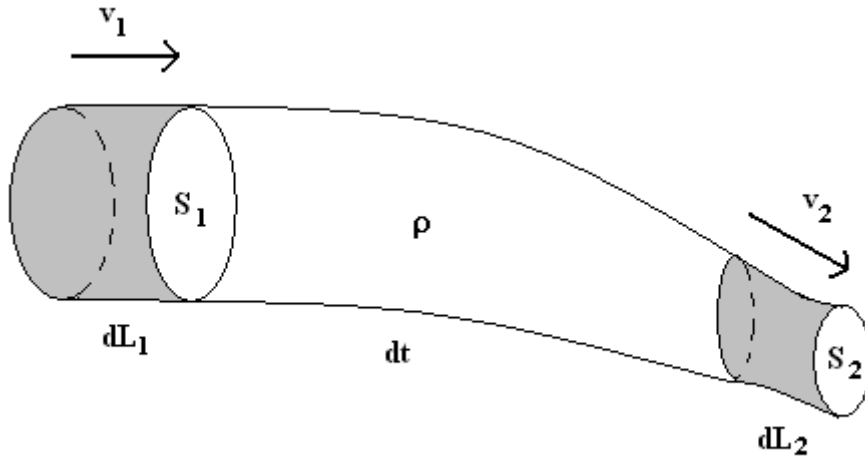


Figura 1.1

En un règim no turbulent el fluid no pot travessar les parets del tub de corrent. A més, si el fluid és incompressible ($\rho = \text{constant}$), s'ha d'acomplir el principi de conservació de la massa:

$$dm_1 = dm_2$$

$$dm_1 = dV_1 \rho = S_1 dL_1 \rho = S_1 v_1 dt \rho$$

$$dm_2 = dV_2 \rho = S_2 dL_2 \rho = S_2 v_2 dt \rho$$

$$S_1 v_1 dt \rho = S_2 v_2 dt \rho$$

i per tant:

$$S_1 v_1 = S_2 v_2 \quad (1.2)$$

És a dir, **en un tub de corrent el producte de la secció per la velocitat roman constant**. Aquest és l'enunciat del **teorema de la continuïtat**. D'altra banda, com que

$Sv=Sl/t=V/t$, el producte de la secció per la velocitat és igual al volum de fluid per unitat de temps. Aquesta magnitud:

$$G_c = \frac{V}{t} = S v \quad (1.3)$$

rep el nom de **despesa cúbica o cabal**, i es mesura en m^3/s al SI. També s'usen altres unitats com el litre/s.

Així, el teorema de la continuïtat es pot enunciar també afirmant que «**en un tub de corrent la despesa cúbica roman constant**».

Per exemple, quan la sang circula per l'aorta va molt ràpidament. A mesura que el sistema circulatori es bifurca en les arterioles, la suma de les seccions de les quals és molt més gran que la secció de l'aorta, la velocitat minva cada cop més. Això afavoreix l'intercanvi de matèria entre les cèl·lules i la sang.

1.3.- TEOREMA DE BERNOULLI.

Tal com s'ha dit, si el règim de moviment d'un fluid és ideal s'ha d'acomplir el principi de conservació de l'energia mecànica. Imaginem un tub de corrent, com el de la figura 1.2, per on es mou un fluid de densitat constant.

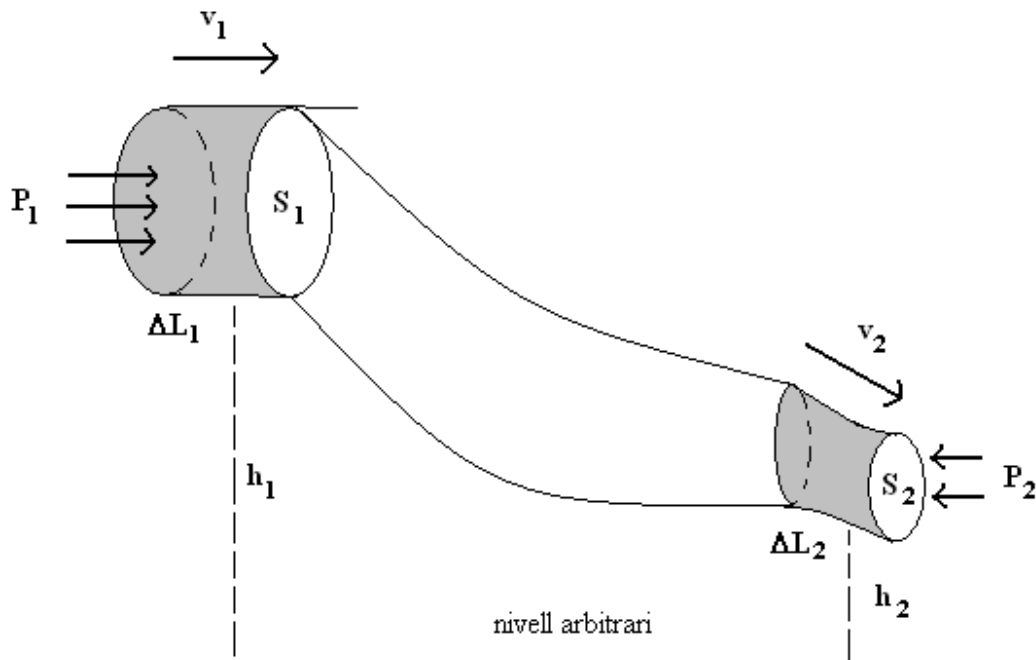


Figura 1.2

El moviment d'una porció de fluid a través del tub de corrent s'hi representa amb el desplaçament de la part ratllada superior a la zona ratllada inferior. El principi de conservació de l'energia indica que:

treball realitzat sobre el sistema + energia potencial + energia cinètica = constant.

Per tant:

$$p_1 S_1 \Delta L_1 + m g h_1 + \frac{1}{2} m v_1^2 = p_2 S_2 \Delta L_2 + m g h_2 + \frac{1}{2} m v_2^2 \quad (1.4)$$

$$p_1 V + V \rho g h_1 + \frac{1}{2} V \rho v_1^2 = p_2 V + V \rho g h_2 + \frac{1}{2} V \rho v_2^2$$

$$p_1 + \rho g h_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \rho g h_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (1.5)$$

on p = pressió manomètrica; $\rho g h$ = pressió deguda a l'altura; $\frac{1}{2} \rho v^2$ = pressió deguda a la velocitat.

L'equació (1.5) és la forma matemàtica del teorema de Bernoulli, que diu: **en tots els punts d'un tub de corrent, la suma de la pressió manomètrica, la pressió deguda a l'altura i la pressió deguda a la velocitat son idèntiques**. Cal fer notar que si, per qualsevol causa, minva alguns dels sumands, els altres han d'augmentar. Això permet explicar el funcionament d'aparells com la trompa de buit, el polvoritzador, etc.

1.4.- EQUACIÓ FONAMENTAL DE L'ESTÀTICA DE FLUIDS.

Si en l'equació de Bernoulli considerem el cas particular d'un fluid en repòs obtenim l'equació fonamental de l'estàtica de fluids, que permet justificar el **teorema d'Arquimedes**. Aquest teorema és el fonament de bona part dels mètodes de mesura de pressions i densitats. Si en l'equació (1.5) es considera que $v_1 = v_2 = 0$, es té:

$$p_1 + \rho g h_1 = p_2 + \rho g h_2$$

$$p_1 = p_2 + \rho g (h_2 - h_1) = p_2 + \rho g H$$

De manera que l'equació fonamental de l'estàtica de fluids pren la forma general:

$$P = P_0 + \rho g H \quad (1.6)$$

P_0 és la pressió en el punt pres com a origen. Si es va al fons d'un fluid i es pren com a P_0 la pressió en la superfície del mateix hi tindriem $H > 0$ (figura 1.3). En cas contrari, si es pren com a referència la pressió P_0 en el fons del recipient, H seria negativa (figura 1.4).

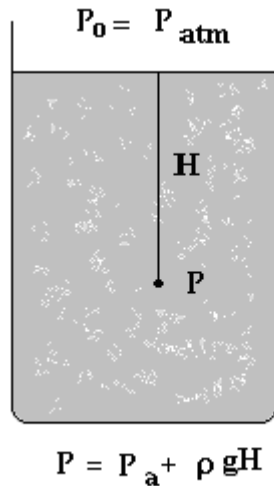


Figura 1.3

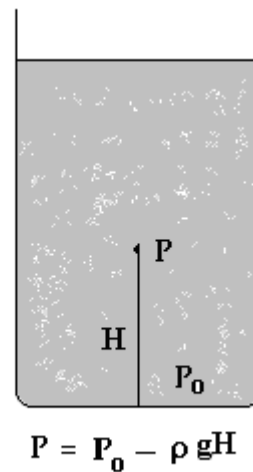


Figura 1.4

Per exemple, si a la mar es pren com a origen la seua superfície, on tenim la pressió atmosfèrica P_0 , a H m de profunditat la pressió serà $P = P_0 + \rho g H$. Si a l'atmosfera es pren com a origen la superfície de la terra, on la pressió es P_0 , a H metres d'altura la pressió serà $P = P_0 - \rho g H$.

1.5.- PRINCIPI D'ARQUIMEDES.

A partir de l'equació fonamental de l'estàtica de fluids és pot deduir que, quan un cos es troba dins d'un fluid, la pressió en la seua part inferior és major que la que hi ha a la seua superfície superior, ja que la primera es troba a major profunditat i per tant el valor d' H és major. Això justifica que la força cap amunt que el líquid exerceix sobre el cos siga major que la que exerceix en sentit contrari (figura 1.5).

Si es considera un element de volum de fluid com el de la figura 1.5, amb superfície superior i inferior igual a dS , i indiquem amb negreta els vectors, es té:

$$\begin{aligned} d\mathbf{F}_{\text{ext}} &= d\mathbf{F}_1 + d\mathbf{F}_2 = (P_0 + \rho_L g h_1) dS (-\mathbf{K}) + (P_0 + \rho_L g h_2) dS (\mathbf{K}) = \rho_L g (h_2 - h_1) dS (\mathbf{K}) \\ &= \rho_L dV g \mathbf{K} = dm_L g \mathbf{K} = dF_{\text{pes}} \mathbf{K}. = d\mathbf{F}_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (1.7)$$

Si s'integra l'expressió (1.7) en tot el volum del cos s'obté:

$$\mathbf{F}_{\text{ext}} = (F_{\text{pes}})_L \mathbf{K} \quad (1.8)$$

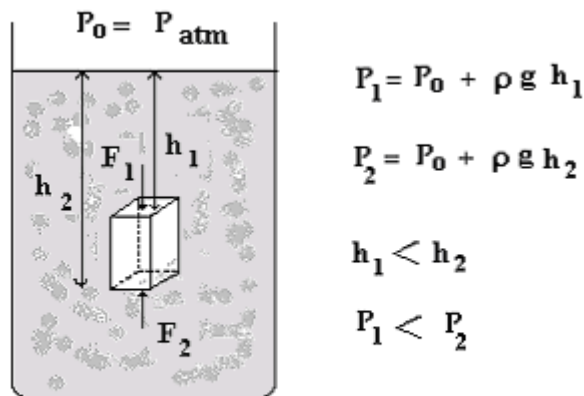


Figura 1.5

Aquesta força exterior és l'exercida sobre el líquid per la resta del líquid. Per tant, qualsevol cos que estiga en la mateixa posició estarà sotmès a la mateixa força resultant. Llavors, tal com Arquimedes va demostrar, **la força resultant, vertical i cap amunt, que el fluid exerceix sobre un cos situat en el seu si és igual al pes del fluid desallotjat**. Aquesta força s'anomena força d'empenta, F_e , i el seu valor és:

$$F_e = V \rho_L g \quad (1.9)$$

on V és el volum del cos, ρ_L la densitat del líquid i g l'acceleració de la gravetat.

Així, un cos de densitat ρ_c submergit en un fluid estarà sotmès a dues forces oposades, pes i empenta, la resultant de les quals és:

$$F_p - F_e = V (\rho_c - \rho_L) g \quad (1.10)$$

de manera que si $\rho_c > \rho_l$ el cos s'afonarà, si $\rho_c < \rho_l$ el cos es mourà cap a la superfície, i si ambdues densitats són iguals, surarà en equilibri.

1.6.- ALTRES APLICACIONS DEL TEOREMA DE BERNOUILLI.

Amb el teorema de Bernouilli es pot explicar el funcionament d'aparells com el **polvoritzador**, la **mistera de Bunsen**, la **trompa de buit** o el **tub de Venturi**. El **tub de Venturi** permet el mesurament de velocitats de fluids en canonades. Tal com es mostra a la figura 1.6, el sistema consta de dos manòmetres que s'insereixen verticalment respecte de la canonada.

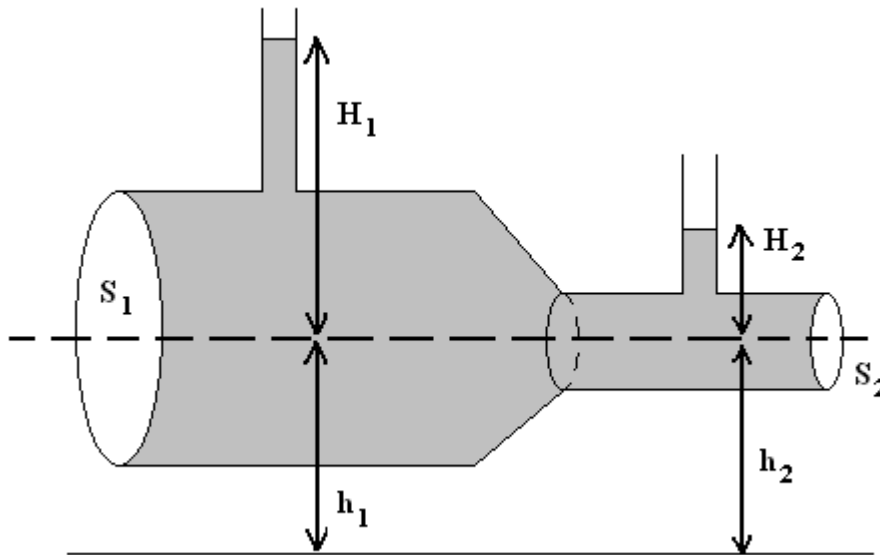


Figura 1.6

Els dos manòmetres, un d'ells situat a la part ampla i l'altre a l'estreta, permeten mesurar la pressió manomètrica. Si el sistema està en posició horitzontal i el fluid és ideal es pot aplicar el teorema de Bernouilli als punts 1 i 2:

$$p_1 + \rho g h_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \rho g h_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (1.5)$$

com $h_1 = h_2$:

$$p_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2$$

$$i: \quad p_1 = p_{\text{atm}} + \rho g H_1 \quad i \quad p_2 = p_{\text{atm}} + \rho g H_2$$

s'obté que:

$$\rho g H_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = \rho g H_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (1.11)$$

En l'expressió (1.11) les velocitats v_1 i v_2 són desconegudes. Ara bé, si es coneixen les seccions S_1 i S_2 , es pot aplicar el teorema de la continuïtat:

$$S_1 v_1 = S_2 v_2 \quad (1.12)$$

Llavors, la resolució del sistema d'equacions (1.11) i (1.12) permet esclarir els valors de les velocitats v_1 i v_2 .

1.7.- TEOREMA DE TORRICELLI.

Una altra aplicació particular de l'equació de Bernouilli ens porta al **teorema de Torricelli**. Aquest permet calcular la velocitat d'eixida d'un líquid a través d'un orifici situat en la paret o en el fons d'un recipient. Agafem un recipient cilíndric de secció S_1 , que està tancat per dalt, on hi ha a una pressió P_1 . A aquest li fem al fons un orifici de secció S_2 , que està obert a la pressió atmosfèrica, tal com es mostra a la figura 1.7.

Si h_1 és l'altura de la superfície del líquid per damunt del forat i s'aplica el teorema de Bernouilli, es té:

$$p_1 + \rho g h_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \rho g h_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad (1.5)$$

Tenint en compte que $p_2 = p_{\text{atm}}$, $h_2 = 0$ i $S_1 v_1 = S_2 v_2$:

$$(p_1 - p_{\text{atm}}) + \rho g h_1 = \frac{1}{2} \rho (v_2^2 - v_1^2) \quad (1.13)$$

$$[1 - (S_2^2 / S_1^2)] v_2^2 = 2 (p_1 - p_{\text{atm}}) / \rho + 2 g h_1 \quad (1.14)$$

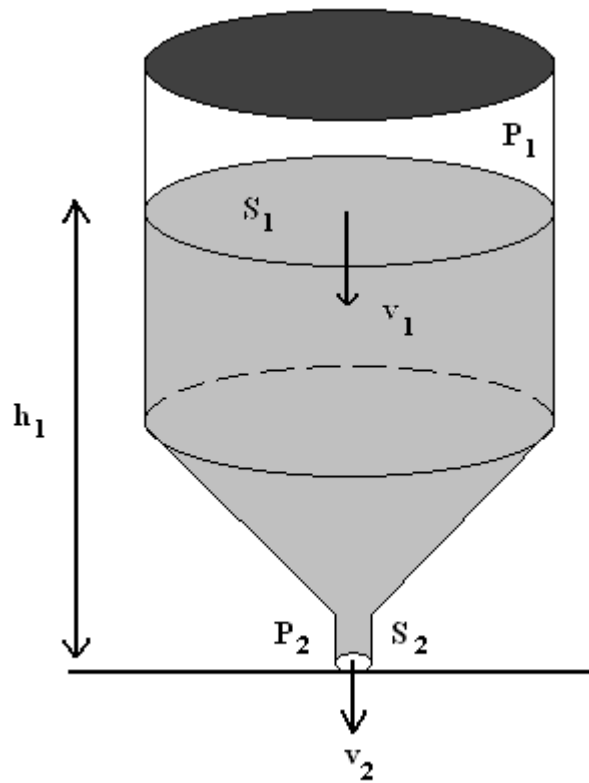


Figura 1.7

Aquesta és la forma general del **teorema de Torricelli**, que permet calcular la velocitat d'eixida del líquid.

Un cas particular, però habitual, el tenim quan el recipient està obert per dalt, $p_1 = p_{\text{atm}}$, i alhora la secció de l'orifici és molt més petita que la del recipient, $S_1 \ll S_2$. En aquest cas, l'expressió (1.14) es redueix a:

$$v_2 = \sqrt{2gh} \quad (1.16)$$

Expressió que coincideix amb la velocitat de caiguda lliure d'un cos des d'una altura h .

QÜESTIONS I PROBLEMES.

1.1.- Se sap que una atmosfera és la pressió que produeix una columna de mercuri de 760 mm d'altura. Si la densitat del mercuri és de $13,6 \text{ g/cm}^3$, calculeu-ne la pressió atmosfèrica en unitats del sistema internacional.

Sol.: $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

1.2.- La pressió en un punt sota la superfície de l'aigua de la mar és de 3 atm. Calculeu quina n'és la profunditat si la densitat de l'aigua de la mar és d' $1,03 \text{ g/cm}^3$.

Sol.: $20,07 \text{ m}$

1.3.- Un tros d'os pesa 0,24 N. Si se'l submergeix en aigua el seu pes aparent és de 0,14 N, i si se'l submergeix en un alcohol és de 0,16 N. Calculeu la densitat de l'os i de l'alcohol.

Sol.: $2,40 \text{ g/cm}^3$; $0,80 \text{ g/cm}^3$

1.4.- Un home de 70 kg es troba damunt d'un rai de fusta, d' 1 m^2 de superfície, que sura en l'aigua. Si l'home en baixa, quant pujarà el rai respecte del nivell de l'aigua? (densitat de la fusta: 0,7).

1.5.- Un tub en forma de U, d' 1 cm de diàmetre, es posa verticalment i s'omple en part amb mercuri. En una de les branques es vessen 30 g d'aigua i en l'altra 60 g d'alcohol de densitat 0,8 (densitat del mercuri 13,6).

a) Quin desnivell hi ha entre les dues superfícies del mercuri?

b) I entre les superfícies lliures dels líquids?

Sol.: a) $2,8 \text{ cm}$; b) $5,5 \text{ cm}$

1.6.- Un densímetre és constituït per un bulb de 5 cm^3 de volum i un tub cilíndric de 5 mm de diàmetre i 15 cm de longitud. Aquest densímetre s'enfonsa en l'aigua fins a 10 cm per dalt del bulb, mentre que en orina s'enfonsa 2 cm menys.

a) Calculeu la densitat de l'orina.

b) ¿Quina és la densitat més alta i la més baixa que es podrà mesurar amb aquest densímetre?

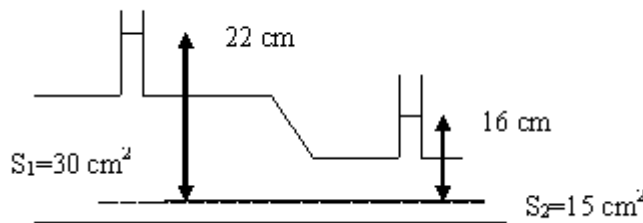
Sol.: a) $1,0598$; b) $(0,876; 1,393) \text{ g/cm}^3$

1.7.- Un cos sura «entre dues aigües» a la superfície de separació de 2 líquids immiscibles. Del seu volum, $\frac{2}{3}$ es troben en el líquid inferior i $\frac{1}{3}$ en el superior. Si les densitats dels líquids són, respectivament, 0,9 i 2,1, calculeu la densitat del cos.

1.8.- Per un tub horitzontal de 10 cm^2 de secció circular un fluid ideal de densitat 1,083. En determinat punt de la conducció la secció es redueix a 4 cm^2 i s'origina una diferència de pressió de 490 Pa. Calculeu la despesa de la conducció.

Sol.: 25 l/min

1.9.- Un líquid ideal de densitat 0,8 circula per la conducció de la figura adjunta. Calculeu-ne la velocitat en 1 i 2, i la despesa.



Sol.: 0,626 m/s ; 0,25 m/s ; 1,88 10⁻³ m³/s

1.10.- Per una artèria de 0,32 cm de diàmetre circula la sang a una velocitat de 9 cm/s. Si s'hi subministra una certa quantitat de vasodilatador, el diàmetre de l'artèria augmenta en un 20%.

a) Quina serà aleshores la velocitat de la sang?

b) Quina serà la diferència de pressió causada per la diferència de velocitat?

(Nota: suposeu que la sang es comporta com un fluid ideal, que la despesa és constant i que la densitat de la sang és d'1,05).

Sol.: a) 6,25 cm/s; b) 22 dyn/cm²

1.11.- Si el radi de l'aorta d'una persona és de 0,9 cm i el seu cor bombeja 5 l/min, calculeu: a) La velocitat mitjana de la sang en l'aorta. b) La velocitat mitjana en els capil·lars si la persona té en tot el cos uns $5 \cdot 10^9$ capil·lars de radi mitjà $r = 2 \mu\text{m}$.

Sol.: 32,7 cm/s ; 0,13 cm/s

1.12.- Un dipòsit cilíndric, obert per dalt, té 20 cm d'altura i 10 cm de diàmetre. En el centre del fons es fa un forat circular d'àrea igual a 1 cm^2 . L'aigua entra en el dipòsit per un tub col·locat a la part superior a raó de 0,14 l/s. Quina altura màxima abastarà l'aigua?

Sol.: 10 cm

TEMA 2. FLUIDS REALS.

2.1.- INTRODUCCIÓ.

L'estudi dels fluids reals és imprescindible per a una correcta formulació i anàlisi de moltes formes utilitzades en la indústria farmacèutica. Per exemple, un gran nombre de preparats són líquids i incorporen en la seua fórmula substàncies que poden modificar el seu flux. És el cas de diferents solucions, suspensions i emulsions que incorporen substàncies que incrementen la seua viscositat, fonamentalment per tal de millorar la seua estabilitat. Tanmateix, determinades preparacions han de posseir una consistència i unes propietats de flux que facen que puguen ser untades fàcilment i tinguen alhora una bona adherència.

També és d'especial importància el coneixement de les propietats de flux dels sistemes viscosos en la fase d'elaboració d'un compost farmacèutic, ja que la seua manipulació en els dispositius habitualment emprats en la indústria pot suposar dificultats en el seu pas a través de conductes estrets, abocaments, etc.

Per a una correcta formulació i control de qualitat dels preparats només cap estudiar experimentalment, amb els anomenats *mètodes reològics*, les característiques físiques d'aquests o dels seus components.

2.2.- CONCEPTE DE VISCOSITAT.

En un fluid ideal s'admet que les forces exercides sobre un element dS de la superfície S , que limita un cert volum de fluid V , són normals en aquest (forces que originen pressions). Això també és cert per a un fluid real en repòs. Ara bé, si el fluid es mou hi apareixen forces tangencials, anomenades viscoses, que s'oposen al lliscament relatiu de làmines fluides veïnes entre si, produeixen una dissipació d'energia i un increment en la temperatura del sistema.

L'estudi del flux dels fluids reals és complicat. El problema se simplifica molt si ens limitem al cas de fluxos simples amb una única component de la velocitat (en una sola direcció). Aquests fluxos s'anomenen *fluxos laminars de cisalla*.

Considerem un fluid contingut entre dues grans plaques, planes i paral·leles (figura 2.1). El sistema està inicialment en repòs, però en aplicar-hi una força tangencial F , la placa superior es posa en moviment en la direcció de l'eix x , amb una velocitat

constant v . Cal realitzar aquesta força F per a moure la placa superior perquè el fluid pròxim a ella exerceix una força d'arrossegament que s'oposa al moviment.

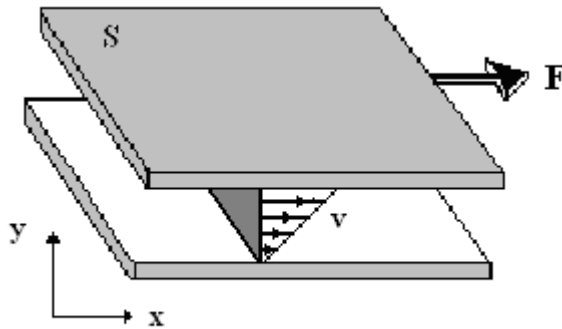


Figura 2.1. Flux laminar d'un fluid contingut entre dues plaques paral·leles.

El quocient entre la força F i l'àrea S de la placa s'anomena generalment esforç de cisalla, σ .

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2.1)$$

Aquest esforç de cisalla provoca una deformació contínua del fluid i origina el moviment d'unes parts d'aquest respecte d'altres (flux). Al cap d'un temps s'estableix un perfil de velocitats, com el mostrat en la figura 2.1, que es correspon amb l'anomenat *règim estacionari*.

Mentre que en un sòlid un esforç de cisalla provoca una deformació relativa, γ , en un fluid la deformació augmenta contínuament amb el temps. La magnitud rellevant ja no és γ sinó la seua derivada temporal, que es correspon amb el gradient de velocitats o *la velocitat de cisalla*.

$$\frac{dv}{dy} = \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

L'experiència posa de manifest que, per a fluids com els considerats, l'esforç de cisalla és proporcional a la velocitat de cisalla, és a dir:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

on η és una constant característica de la naturalesa i de les condicions físiques del fluid, que s'anomena *viscositat*. Aquesta és la **lleï de Newton de la viscositat**, i els fluids que l'acompleixen s'anomenen *fluids newtonians*. Les expressions (2.2) i (2.3) ens diuen que l'esforç de cisalla és nul quan ho és el gradient de velocitats, i que l'esforç de cisalla serà infinit si la velocitat canvia abruptament d'un punt a un altre. Com que un esforç infinit de cisalla és físicament impossible, la velocitat ha de variar de manera contínua sense presentar canvis bruscos. Per això, un fluid en contacte amb una superfície ha de tenir sempre la mateixa velocitat que aquesta, o dos fluids immiscibles en contacte han de tenir la mateixa velocitat en la superfície comuna. Aquest fet es coneix amb el nom de *no lliscament*.

En el sistema internacional, la unitat de viscositat és el *pascal per segon* (Pas). La unitat c.g.s. s'anomena *poise*, i és menor que el Pas en un factor 10. Per exemple, la viscositat de l'aigua a 20,2°C és 1 mPas (centipoise). La taula 1.1 mostra l'ordre de magnitud de la viscositat d'alguns fluids familiars, la majoria dels quals exhibeixen normalment un comportament newtonià.

Taula 2.1. Orde de magnitud de la viscositat d'alguns fluids familiars a temperatura i pressió ambient.

Fluid	η (Pa s)
polímers fosos	10^3
xarop espès	10^2
mel	10^1
glicerina	10^0
oli d'oliva	10^{-1}
oli lleuger	10^{-2}
aigua	10^{-3}
aire	10^{-5}

La viscositat dels líquids minva si augmenta la temperatura d'acord amb l'**equació d'Arrhenius**:

$$\eta = A e^{B/T} \quad (2.4)$$

on A i B són constants característiques del líquid i T ve donada en K. Per a l'aigua $A=1,084 \cdot 10^{-6}$ Pas i $B=2015$ K.

El reograma de qualsevol fluid newtonià és una recta que passa per l'origen i el pendent de la qual coincideix amb la seua viscositat. Els fluids newtonians es

caracteritzen per tenir la mateixa viscositat en repòs que després d'haver-los agitats: η no canvia ni amb el temps ni amb la velocitat d'agitació. Fluids newtonians són els olis minerals, els refrescos líquids senzills, alguns sistemes col·loïdals, etc.

2.3.- RÈGIM LAMINAR.

L'estudi del flux dels fluids viscosos és important en tecnologia farmacèutica. S'estudiarà la dinàmica dels fluids viscosos quan aquests es mouen en l'anomenat *règim laminar*. Aquest règim es correspon amb el moviment d'un fluid en règim estacionari, incompressible, viscos i sense components de la velocitat que siguin perpendiculars a la direcció del flux. A diferència del règim ideal, en aquest cas, a causa de la viscositat, les diverses làmines del fluid es mouen a velocitats diferents.

Suposem que un fluid d'aquestes característiques es mou per una canonada cilíndrica com la de la figura 2.2. Per vèncer la força de fregament causada per la viscositat cal que hi haja pressions diferents entre els dos extrems de la canonada.

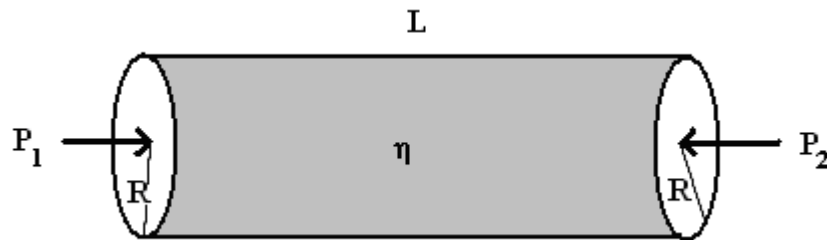


Figura 2.2

Com que les velocitats de les diferents làmines del fluid no són iguals, la despesa cúbica ($G = dV/dt = Sv$) no es pot obtenir de manera directa. Cal procedir a la integració de la despesa elemental a través d'una corona circular de gruix dr i de radi mitjà r , en la qual es pot considerar que la velocitat és constant. El resultat que s'obté és:

$$G = \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4}{8\eta L} (P_1 - P_2) \quad (2.5)$$

Aquesta expressió permet esbrinar la despesa cúbica d'un fluid viscos en règim laminar. Rep el nom de **lleï de Poiseuille**. Tal com es pot veure, la despesa és inversament proporcional a la viscositat i a la longitud de la canonada. Així, per exemple, si en una planta embotelladora es pretén envasar el mateix volum d'un fluid de

doble viscositat que un altre caldrà, o bé doblar la diferència de pressió, o bé doblar el temps per omplir-ne.

La dissipació d'energia, causada per la viscositat, comporta una disminució de la pressió hidrostàtica del fluid al llarg d'una canonada. Aquest efecte s'anomena *pèrdua de càrrega*, $(P_1 - P_2)/L$, i el seu càlcul és important, per exemple, en els processos d'envasament de líquids.

2.4.- RÈGIM TURBULENT O DE VENTURI.

El règim turbulent es correspon amb el moviment no estacionari d'un fluid, dins del qual es formen remolins per l'existència de components de la velocitat perpendiculars a la direcció del flux. Com que el flux no és estacionari, la despesa mitjana només es pot avaluar experimentalment, mesurant-hi el volum V arreplegat en un temps determinat t .

$$\bar{G} = \frac{V}{t} \quad (2.6)$$

El pas de règim laminar a turbulent en un fluid, que es mou per una canonada de diàmetre D , ve indicat pel nombre de Reynolds:

$$N_R = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (2.7)$$

on ρ i η són característics del fluid i v és la velocitat mitjana del flux. Per als líquids, si $N_R < 2000$ el règim és laminar, mentre que si $N_R > 3000$, és turbulent.

Cal adonar-se que, a igual velocitat, el N_R és menor com major siga η . Així, per exemple, en buidar d'una botella d'oli pot resultar un flux laminar, mentre que amb aigua, menys viscosa, hi tindriem un flux turbulent.

2.5.- MOVIMENT D'UN SÒLID EN UN FLUID: SEDIMENTACIÓ.

Hi ha gran nombre de preparats farmacèutics en forma de suspensions de sòlids o semisòlids. Per tant, és interessant conèixer el comportament d'aquests productes en un fluid per tal d'aconseguir la major estabilitat i homogeneïtat possibles dels preparats.

A causa de la seua viscositat, un fluid exerceix una força de fregament sobre qualsevol cos que s'hi moga. Aquesta força seria idèntica si el cos es trobara en repòs i el fluid es moguera al seu voltant. És a dir, les interaccions fluid-objecte es deuen al moviment relatiu d'un respecte de l'altre.

S'ha comprovat experimentalment que si aquest moviment relatiu és laminar amb $N_R < 1$, la força de fregament és proporcional i de signe contrari a la velocitat:

$$F = - f v \quad (2.8)$$

on f és l'anomenat *coeficient de fricció* que depèn tant de les característiques geomètriques de l'objecte (volum i forma), com de la viscositat del fluid.

Si el sòlid és més dens que el fluid, el seu moviment el causa el seu propi pes. En aquest cas es parla de *sedimentació* i s'acompleix que $\Sigma F = m \cdot a$. D'acord amb la figura 2.3 es té:

$$\mathbf{F}_p + \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_r = m \cdot \mathbf{a} \quad (2.9)$$

on \mathbf{F}_p és el pes, \mathbf{F}_e la força d'empenta i \mathbf{F}_r la força de fricció viscosa. Si tenim en compte el signe de cada força i si el règim és laminar:

$$F_p + F_e - f v = m \cdot a \quad (2.10)$$

L'acceleració a no pren un valor constant, ja que decreix en augmentar la velocitat fins que $a=0$, moment en què v roman constant. Aquest valor de v rep el nom de **velocitat de sedimentació** (v_s). En aquest cas, l'equació (2.10) es converteix en:

$$m g - \rho_0 V g = f v_s \quad (2.11)$$

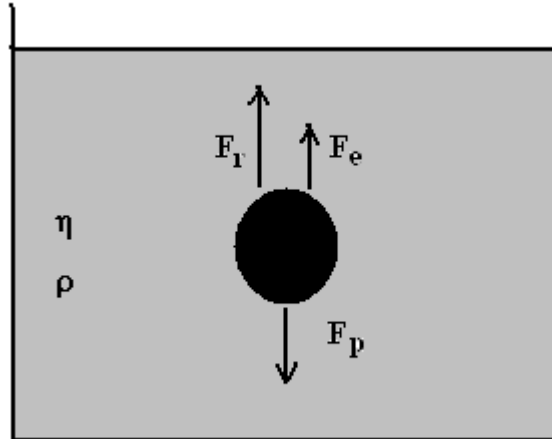


Figura 2.3

El valor $S = (m - \rho_0 V) / f$, que és constant per al sòlid i el fluid estudiats, rep el nom de *constant de sedimentació*. Aleshores l'equació (2.11) pot escriure's :

$$v_s = S \cdot g \quad (2.12)$$

En el cas de sòlids esfèrics, com en aquells casos en què el sòlid està finament triturat, Stokes va demostrar que el coeficient de fricció val $f = 6\pi r\eta$, la qual cosa produeix una força de fricció, coneguda com a *força de Stokes*, el valor de la qual és:

$$F = - 6 \pi r \eta v \quad (2.13)$$

que inserida en l'equació (2.11) porta a:

$$m g - \rho_0 V g = \rho V g - \rho_0 V g = 6 \pi r \eta v_s$$

o el que és el mateix :

$$\left(\frac{4\pi r^3}{3}\right)(\rho - \rho_0)g = 6\pi r\eta v_s$$

i, finalment, es calcula la velocitat de sedimentació :

$$v_s = \frac{2}{9}(\rho - \rho_0)r^2 \frac{g}{\eta} \quad (2.14)$$

Expressió que permet calcular la velocitat amb la qual se sedimenten les partícules sòlides esfèriques.

En l'elaboració de preparats, on intervenen fases sòlides en suspensió en una fase líquida, interessa aconseguir la major estabilitat possible per tal d'evitar que les fases se separen i, llavors, el producte perda homogeneïtat o la seua presentació siga defectuosa. En aquests preparats, i d'acord amb l'equació (2.14), interessa reduir la mida de les partícules (ja que v_s depèn de r^2) procedint, per exemple, a matxucar tant com siga possible el sòlid abans de barrejar-lo amb el líquid. També interessa augmentar la viscositat de la fase líquida (ja que v_s depèn de $1/\eta$). Això s'aconsegueix amb l'addició de substàncies de caràcter viscositzant, com ara la goma de garrofi, la goma de xantè, derivats de la cel·lulosa, etc., que en petites quantitats fan augmentar considerablement la viscositat del preparat. Aleshores, la velocitat de sedimentació pot assolir un valor tan baix que el moviment brownià mateix impedeix la sedimentació del sòlid en suspensió.

Si cal augmentar la velocitat de sedimentació, es poden emprar centrifugadores que produeixen acceleracions centrípètes de valor $a_c = w^2 R$, que substituïdes en lloc de g a l'equació (2.14) permeten augmentar la velocitat de sedimentació fins un ordre de 10^6 . Aquesta tècnica s'empra, per exemple, per aconseguir ràpidament la sedimentació dels glòbuls rojos i altres partícules de la sang.

2.6.- FLUIDS NO NEWTONIANS.

La representació gràfica de l'esforç de cisalla respecte de la velocitat de cisalla s'anomena *reograma* o *corba de flux*. Per als fluids newtonians, d'acord amb la llei de Newton de la viscositat (2.3), és una línia recta que passa per l'origen de coordenades i el pendent de la qual coincideix amb el valor de la viscositat (figura 2.4).

Hi ha alguns fluids per als quals la relació entre l'esforç i la velocitat de cisalla no és constant, sinó que depèn de la velocitat de cisalla i, en molts casos, del temps. Aquests fluids no aconsegueixen la llei de Newton de la viscositat. Per això es coneixen amb el nom de *fluids no newtonians*. Molts líquids complexos, com les dissolucions de

polímers, les suspensions, les emulsions, les pastes, els fangs, les polpes, etc., pertanyen a aquesta classe de fluids.

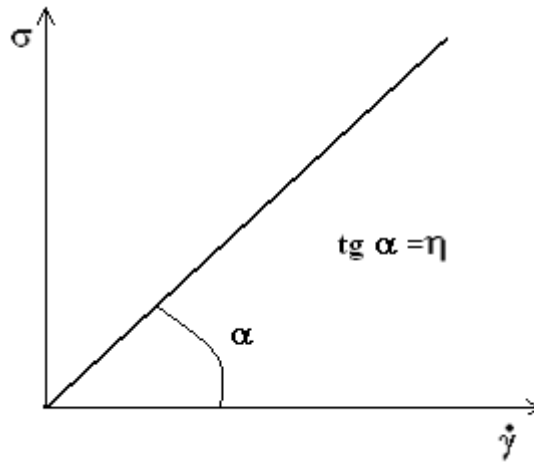


Figura 2.4. Reograma d'un fluid newtonià

No obstant això, per a aquest tipus de fluids és possible realitzar mesuraments d'esforços i velocitats de cisalla en estat estacionari. Pot definir-se la relació entre aquestes magnituds com una característica reològica anàloga a la viscositat newtoniana. Es tracta de l'anomenada *viscositat aparent* o *viscositat de cisalla*, η . Aquesta és la que correspondria a un sistema newtonià la recta característica del qual tallaria la corba que representa el fluid no newtonià en el punt P , en el qual volem definir la viscositat aparent (figura 2.5).

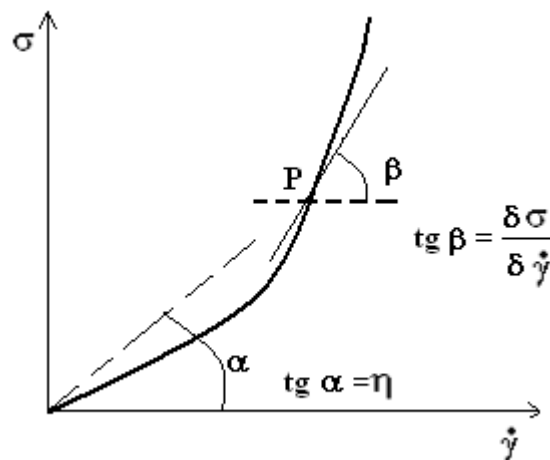


Figura 2.5. Definició de viscositat aparent.

La classificació més elemental dels fluids no newtonians és la que fa referència a l'absència o a l'existència d'un esforç de cisalla llindar, o *llindar de fluència*, encara que aquesta diferenciació és discutida en l'actualitat.

a) FLUIDS SENSE LLINDAR DE FLUÈNCIA.

Es caracteritzen perquè no necessiten un valor llindar de l'esforç de cisalla per a començar a fluir. El comportament d'aquest tipus de fluids està descrit per corbes com les que s'han representat en la figura 2.6. Cal adonar-se que, a diferència dels fluids newtonians, al reograma no s'observa una proporcionalitat directa entre l'esforç de cisalla i la velocitat de cisalla.

Atès que els dos comportaments il·lustrats en la figura 2.6 són antagònics, distingirem dos tipus de fluids sense llindar de fluència: els *pseudoplàstics* i els *dilatants*.

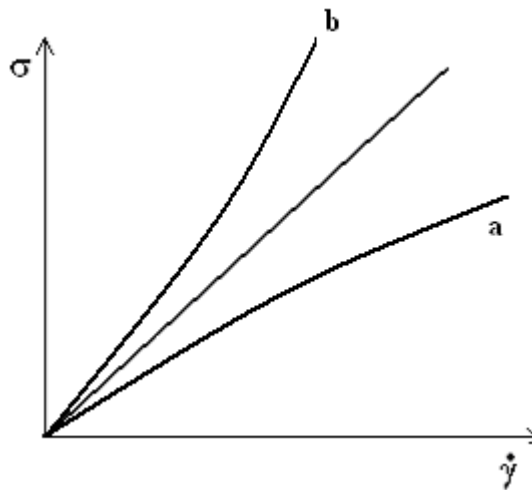


Figura 2.6. Reogrames d'un fluid pseudoplàstic (a) i d'un dilatant (b). La línia recta representa el comportament newtonià de referència.

a.a) FLUIDS PSEUDOPLÀSTICS.

La corba (a) de la figura 2.6 caracteritza el comportament d'aquells fluids per als quals, sense que hi haja una proporcionalitat constant, en augmentar la velocitat de cisalla l'esforç també augmenta però més lentament. És a dir, la viscositat aparent disminueix en augmentar la velocitat de cisalla. Aquests fluids reben el nom, per raons històriques, de fluids *pseudoplàstics*.

Aquest comportament és el més habitual entre els fluids no newtonians. S'observa en dissolucions de polímers, suspensions de partícules asimètriques, etc., i pot explicar-se considerant les interaccions moleculars. En repòs, les molècules polimèriques es troben entrelaçades unes amb altres, i les partícules en suspensió ocupen posicions distribuïdes a l'atzar a causa del seu moviment d'agitació tèrmica. Quan té lloc una agitació progressiva del sistema, les cadenes polimèriques es desemboquen i les partícules s'alineen al llarg de línies de corrent. Tot això dóna lloc a un decreixement de la fricció interna i, per tant, de la viscositat aparent del sistema.

a.b) FLUIDS DILATANTS.

D'altra banda, en la corba (b) de la figura 2.6 pot veure's que, al contrari del que succeïa en els fluids pseudoplàstics, un augment de la velocitat de cisalla dóna lloc a un augment de l'esforç proporcionalment major. És a dir, la viscositat aparent augmenta en augmentar la velocitat de cisalla. Aquests fluids són coneguts tradicionalment amb el nom de *fluids dilatants*.

Aquest comportament es dóna en suspensions altament concentrades de partícules en un líquid (per exemple, arena en aigua). Si estan en repòs, l'espai existent entre les partícules i ocupat per la fase líquida és mínim. A baixes velocitats de cisalla la fricció entre les partícules és relativament baixa perquè el líquid actua com a lubricant. Quan augmenta la velocitat de cisalla, el moviment d'unes partícules respecte de les altres incrementa l'espai entre elles i la fase líquida deixa d'ocupar-ho totalment. Això causa un progressiu increment de la fricció entre les partícules com a conseqüència d'una lubricació insuficient.

b) FLUIDS AMB LLINDAR DE FLUËNCIA.

Es caracteritzen per necessitar un valor mínim de l'esforç de cisalla, σ_0 , per a començar a fluir. Solen anomenar-se *viscoplàstics*. En el reograma de la figura 2.7 s'han representat les corbes característiques d'aquest tipus de fluids. Tal com s'hi pot observar, per a valors de σ majors que σ_0 poden donar-se dos tipus de respostes: (a) un comportament anàleg al d'un fluid newtonià (fluid *viscoplàstic lineal* o fluid *plàstic Bingham*); (b) i (c), un comportament no lineal (fluid *viscoplàstic no lineal* o fluid *plàstic no-Bingham*).

Els sistemes d'aquestes característiques estan constituïts per dues o més fases, algunes de les quals són partícules sòlides disperses en la fase líquida.

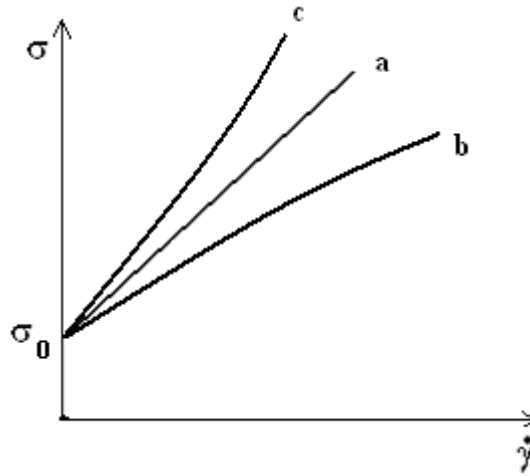


Figura 2.7. Reogrames de diferents fluids viscoplàstics: a) fluid plàstic Bingham; b) i c) fluids plàstics no-Bingham.

A altes concentracions de la dispersió, la interacció entre les partícules dispersades pot conduir a la formació d'una estructura tridimensional de rigidesa suficient per a suportar qualsevol esforç de cisalla inferior a σ_0 sense deformar-se. En aquestes condicions el sistema es comporta com un sòlid elàstic. Una vegada sobrepassat el valor límit, es destrueix aquesta estructura i la substància comença a fluir. Exemples característics de sistemes plàstics són els asfalts, les gomes naturals, algunes pastes, etc.

2.7.- MODELS REOLÒGICS.

L'ajust de les corbes dels reogrames amb funcions de la forma:

$$\sigma = f(\dot{\gamma}) \quad (2.14)$$

$$\dot{\gamma} = f(\sigma) \quad (2.15)$$

dóna lloc a equacions que reben el nom de *models reològics*. Hi ha molts models, tant d'empírics com de teòrics. Un dels més utilitzats és el **model de la potència o d'Ostwald - de Waele**:

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (2.16)$$

que permet modelar el comportament de fluids pseudoplàstics ($n < 1$) o dilatants ($n > 1$) en un ampli interval de velocitats de cisalla.

2.8.- MESURAMENTS DE VISCOSITAT.

Els aparells destinats a mesurar viscositats s'anomenen viscosímetres. N'hi ha de molts tipus. Per a fluids newtonians se sol utilitzar el viscosímetre d'Ostwald, o les seues diferents modificacions, el funcionament de les quals consisteix a fer fluir un líquid per un tub capil·lar i calcular la viscositat amb la llei de Poiseuille. Per a fluids no newtonians s'utilitzen viscosímetres rotatoris.

QÜESTIONS I PROBLEMES.

2.1.- Representeu gràficament la viscositat d'un líquid en funció de la diferència de pressió entre els extrems d'un tub de 0,1 m de radi i 5 m de longitud per on circula. Supposeu que la despesa és constant i és de 40 litres/s. Com seria la gràfica si el radi del tub fóra la meitat?

2.2.- Un recipient cilíndric de 300 cm^2 de secció té un nivell de 260 mm d'un líquid de viscositat $\eta = 495,3 \text{ mPas}$ i densitat 0,96. En la base de la seua cara lateral hi ha un tub horitzontal de 0,10 m de longitud i 15 mm de diàmetre que inicialment està tancat per un tampó. Quan s'obre, al dipòsit se li proporciona amb una aixeta la despesa necessària per tal que el nivell romanga constant. Calculeu: a) la velocitat mitjana del fluid a través del tub; b) la despesa d'entrada; c) el temps que tardarà en eixir un litre.

Sol.: $34,72 \text{ cm/s}$; $61,36 \text{ cm}^3/\text{s}$; $16,3 \text{ s}$

2.3.- Un líquid viscos, de densitat 0,90, circula per una conducció cilíndrica horitzontal de 180 cm^2 de secció. Si el nombre de Reynolds és de 900 i la disminució de pressió per unitat de longitud (pèrdua de càrrega) és de 420 Pa/m , calculeu-ne: a) la velocitat mitjana; b) la viscositat del líquid; c) la despesa.

Sol.: $1,4 \text{ m/s}$; $0,214 \text{ Pa s}$; $0,0252 \text{ m}^3/\text{s}$

2.4.- Calculeu la màxima diferència de pressió que pot haver-hi entre els extrems d'una conducció cilíndrica, de 20 cm de longitud i de 3 cm de diàmetre, perquè pel seu interior circule un líquid, de viscositat $2,1 \text{ mPas}$ i densitat 0,9, sense que el seu règim arribe a turbulent. Supposeu que eixa conducció és vertical i que el líquid puja.

Sol.: $\Delta P = 1766,8 \text{ N/m}^2$

2.5.- La base d'un producte farmacèutic és una sal insoluble en aigua. Per seleccionar les partícules més petites es barreja amb aigua. Dues hores després d'agitar el producte, l'aigua està tèrbola 2 cm per sota de la superfície lliure. Calculeu el radi de les partícules més petites (viscositat de l'aigua: $1,2 \text{ mPas}$; densitat de la sal: $2,5 \text{ g/cm}^3$).

Sol.: 10^{-4} cm

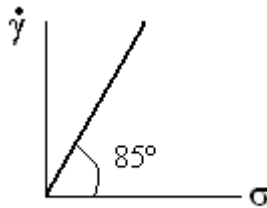
2.6.- Calculeu el temps que tarda un glòbul roig humà a sedimentar 1 cm en plasma sanguini. Suposeu que té forma esfèrica, que el radi és de 2 μm i que la densitat és d'1,3. Viscositat i densitat del plasma: $2,084 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$ i $1,056 \text{ g/cm}^3$.

Sol.: 9795 s

2.7.- Un cos esfèric d'1 cm de radi té una velocitat de sedimentació de 0,05 cm/s en un líquid. Un altre cos del mateix material i amb el doble de radi té una v_s de 0,1 cm/s en un altre líquid. Si ambdós líquids tenen la mateixa densitat, quina és relació entre les seues viscositats?

Sol.: $\eta_1/\eta_2=2$

2.8.- El reograma adjunt, representat en el SI, es correspon al d'un fluid de densitat 1,1 que circula per una conducció de 2 cm de diàmetre. Calculeu la despesa màxima perquè fluesca en règim laminar.



Sol.: $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$

2.9.- Els models reològics de diferents fluids en el SI són:

$$\sigma = 2.3 + 0.8 \dot{\gamma}^2$$

$$\sigma = 2.3 + 1.5 \dot{\gamma} e^{-\dot{\gamma}}$$

$$\sigma = 2 + 3 \dot{\gamma}$$

$$\sigma = 3.5 \dot{\gamma}^{0.5}$$

Justifiqueu quina classe de fluids són i representeu-ne qualitativament el reograma.

TEMA 3. TENSIÓ SUPERFICIAL.

3.1.- CONCEPTE DE TENSIÓ SUPERFICIAL.

La cohesió interna, l'atracció entre les molècules del fluid, és una propietat bàsica que distingeix els líquids dels gasos. Aquestes forces de cohesió són les responsables de l'anomenada *tensió superficial*.

Per mostrar-ho utilitzarem un model molecular del fluid. En un fluid es poden distingir dues regions, una d'interna i una altra a la superfície. Qualsevol molècula a l'interior del fluid és sotmesa a les forces de cohesió de les molècules més pròximes (esfera d'acció) de manera que, si el fluid és isòtrop, aquestes forces es compensen i donen lloc a un valor net nul de la força sobre eixa molècula (figura 3.1). No obstant això, si considerem una molècula de la superfície, únicament les molècules de la semiesfera d'acció inferior actuen sobre ella i es genera una component de força dirigida cap a l'interior del líquid (figura 3.2).

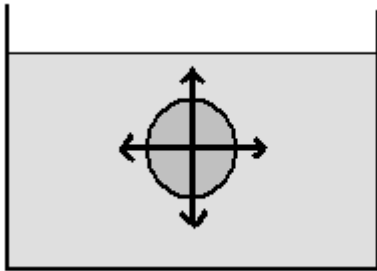


Figura 3.1

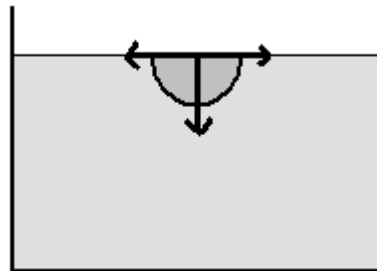


Figura 3.2

Això implica que si es vol portar una molècula a la superfície d'un líquid s'ha de fer un treball i, en general, que si es vol augmentar la superfície d'un líquid es necessita una aportació d'energia. El treball dW necessari per a augmentar la superfície un dS resulta proporcional a dS i depèn del líquid considerat. Es pot escriure:

$$dW = \sigma dS \quad (3.1)$$

on σ rep el nom de coeficient de tensió superficial o **tensió superficial**.

Per tant, la tensió superficial és:

$$\sigma = \frac{dW}{dS} \quad (3.2)$$

La unitat del SI és el J/m^2 o el que és el mateix, el N/m . Aquesta equivalència permet considerar també la tensió superficial com una força per unitat de longitud, encara que la seua definició correcta és l'esmentada adés.

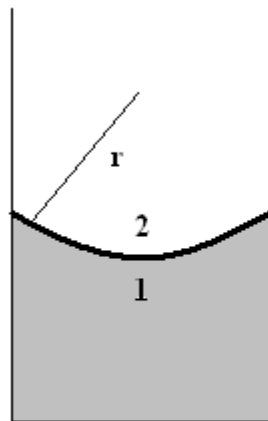
La tendència dels cossos a posseir la mínima energia justifica que, en absència de gravetat, les gotes d'un líquid tendisquen a ser esfèriques, ja que l'esfera és el cos que tanca un mateix volum amb la menor superfície (amb una energia superficial mínima).

3.2.- LLEI DE LAPLACE.

La forma corba de la superfície d'un líquid origina forces dirigides cap a l'interior o cap a l'exterior del líquid, segons quina siga la forma de la superfície. Això dóna lloc a diferències de pressió entre punts molt pròxims situats a un costat i a l'altre de la superfície. Aquesta diferència de pressió la va avaluar **Laplace**, que va demostrar que per a una superfície esfèrica és de:

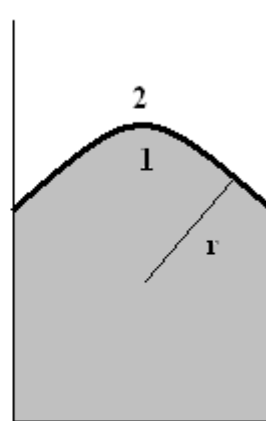
$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (3.3)$$

On r és el radi de curvatura de la superfície i σ la tensió superficial del líquid.



$$P_1 = P_2 - \frac{2\sigma}{r}$$

Figura 3.3



$$P_1 = P_2 + \frac{2\sigma}{r}$$

Figura 3.4

En la figura 3.3 el radi és a l'exterior del líquid i es pren com a negatiu, per això la pressió en un punt molt pròxim a la superfície, però situat a l'interior del líquid, és igual a la pressió a l'exterior menys el valor $(-\frac{2\sigma}{r})$. No obstant això, en la figura 3.4 el radi es troba cap a l'interior del líquid, aquest es pren com a positiu i la pressió en un punt molt pròxim a la superfície, però situat a l'interior del líquid, supera la pressió exterior en $(\frac{2\sigma}{r})$. Les conseqüències de la llei de Laplace es veuran posteriorment en parlar de capil·laritat.

3.3.- ANGLE DE CONTACTE.

Quan un líquid es troba en un recipient, es modificarà l'esfera d'acció de les seues molècules superficials en contacte amb el sòlid (en la interfase líquid-sòlid-vapor), ja que una part es deurà a la cohesió de les molècules del líquid, una altra a les molècules del sòlid i una tercera, negligible, a les molècules del gas. Això dóna lloc a una força resultant que pot no ser perpendicular a la superfície del fluid. Llavors s'origina un desequilibri que fa que la superfície es deforme per tal de situar-se perpendicular a la força resultant i aconseguir, de nou, l'equilibri. Si predomina la força de cohesió del sòlid sobre la del líquid, aquest mullarà el sòlid i la superfície prendrà la forma de la figura 3.5. En cas contrari es diu que el líquid no mulla el sòlid, i la superfície pren la forma que es mostra en la figura 3.6.

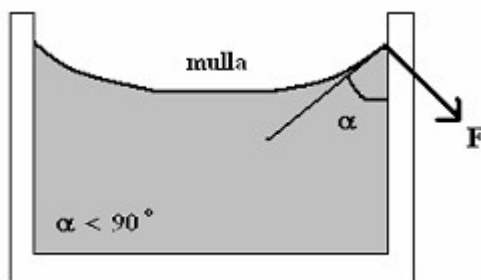


Figura 3.5

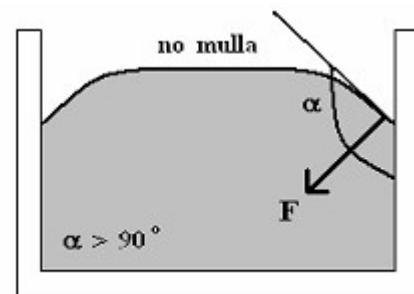


Figura 3.6

L'angle entre la paret del sòlid i la tangent a la superfície del líquid en el punt de contacte, i mesurat cap a l'interior del líquid, rep el nom *d'angle de contacte*. Es pot veure la diferència comparant les figures 3.5 i 3.6. En el cas en què mulla (per exemple

aigua-vidre), α és menor de 90° . Si no mulla (per exemple mercuri-vidre), és major de 90° . La curvatura del líquid en les proximitats de la paret rep el nom de **menisc**.

3.4.- SUBSTÀNCIES TENSIOACTIVES I SUBSTÀNCIES HUMECTANTS.

En la indústria cosmètica, farmacèutica, química, etc., s'utilitzen substàncies que, fins i tot en molt petites quantitats, poden modificar la tensió superficial o l'angle de contacte del líquid en què s'introdueixen. Les *substàncies tensioactives* fan que minve la tensió superficial. Les *substàncies humectants* fan que minve l'angle de contacte. Cal indicar que tota substància humectant és tensioactiva, però no necessàriament tota substància tensioactiva és humectant. Per exemple, algunes proteïnes poden disminuir la tensió superficial de la sang, són tensioactives i afavoreixen l'intercanvi a través de la membrana cel·lular, encara que modifiquen poc l'angle de contacte.

Les substàncies humectants, com per exemple els detergents, estan constituïdes per molècules llargues amb ramificacions liòfiles, com ara grups àcids o alcohols, i d'altres amb ramificacions liòfobes, com ara grups hidrocarbur. En introduir-les en el fluid, les ramificacions liòfiles, hidròfiles si es tracta d'aigua, giren cap a l'interior del fluid i les liòfobes queden fora de la superfície. Aquesta modificació superficial fa disminuir l'angle de contacte, tal com ocorre per exemple entre el líquid i el greix, i els grups hidrocarbur s'uneixen al greix, i el líquid passa de no mullar a mullar a la superfície greixosa.

3.5.- CONSEQÜÈNCIES DE LA TENSIÓ SUPERFICIAL: CAPIL·LARITAT.

Una important conseqüència de la tensió superficial és el fenomen de la capil·laritat. És bastant conegut que si es posa un terròs de sucre tocant la superfície d'un cafè, aquest puja pel terròs en contra de la força de la gravetat. Aquest ascens, anomenat ascens capil·lar, té lloc per **la llei de Jurin**.

Suposem que s'introdueix un tub de vidre de radi intern R extraordinàriament estret (capil·lar) en un líquid que mulle al vidre (per exemple aigua). Immediatament es veu com el líquid ascendeix pel capil·lar fins a una altura h . Si observàrem la superfície del líquid en l'interior del capil·lar, ens adonaríem que s'ha format un menisc esfèric còncav com el mostrat en la figura 3.7. Anomenant α a l'angle de contacte líquid-vidre, i aplicant als punts A i B l'equació fonamental de l'estàtica de fluids, com que ambdós punts estan a la mateixa altura, han de tenir la mateixa pressió:

$$P_A = P_{atm} \quad (3.4)$$

$$P_B = P_{\text{atm}} + \frac{2\sigma}{(-r)} + \rho g h \quad (3.5)$$

igualant

$$P_{\text{atm}} - \frac{2\sigma}{r} + \rho g h = P_{\text{atm}} \quad (3.6)$$

simplificant i esclarint h :

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \quad (3.7)$$

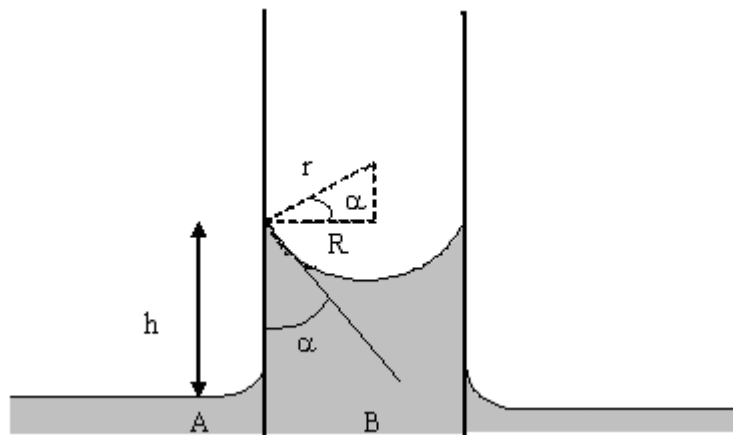


Figura 3.7

Tal com s'observa en la figura, el radi de curvatura de la superfície del líquid a l'interior del capil·lar, r , es pot relacionar amb el radi del capil·lar, R , i amb l'angle de contacte líquid-capil·lar, α . La relació és: $R = r \cos \alpha$.

Si s'aïlla r i se substitueix en la fórmula de l'altura, queda:

$$h = \frac{2\sigma \cos \alpha}{\rho g R} \quad (3.8)$$

Aquesta és l'expressió de la **lleï de Jurin**. Dóna l'ascens capil·lar d'un líquid, de tensió superficial σ i densitat ρ , a un capil·lar de radi R i amb un angle de contacte entre el líquid i el capil·lar de α . Si el líquid mulla el capil·lar, $\cos \alpha$ és positiu, i l'altura és positiva (*ascens capil·lar*, com el cas de l'aigua en el vidre). Si no el mulla, $\cos \alpha$ és

negatiu i l'altura és també negativa (descens capil·lar, com el cas del mercuri en el vidre).

El fenomen de la capil·laritat justifica, encara que no en la seua totalitat, l'ascens de la saba pel xilema de les plantes.

3.6.- LLEI DE TATE.

La tensió superficial explica per què un líquid goteja quan flueix lentament en el tub d'un comptagotes. La llei que regeix aquest comportament la va descobrir Tate. Empíricament va deduir que el pes que ha de tenir una gota líquida per desprendre's d'un comptagotes és directament proporcional a la tensió superficial del líquid. És a dir:

$$\text{Pes} = K\sigma \quad \text{o el que és el mateix} \quad m g = K \sigma \quad (3.9)$$

Aquesta és la **lleï de Tate**, on m és la massa d'una gota, σ la tensió superficial del líquid i K una constant que depèn del comptagotes. Per tant, totes les gotes procedents d'un mateix comptagotes hi hauran de ser pràcticament iguals. En la llei de Tate es basa un mètode de dosificació de medicaments tan conegut com el *comptagotes*.

3.7.- MÈTODES DE MESURAMENT DE LA TENSIÓ SUPERFICIAL.

Són molts els procediments utilitzats per mesurar la tensió superficial, uns de basats en la llei de Tate, com ara l'estalagmòmetre, d'altres en la llei de Jurin, com ara el mesurament de l'ascens capil·lar.

Els més utilitzats són els basats en el mètode d'arrancada, que permet mesurar la força, a causa de la tensió superficial, que s'ha de fer per poder arrancar un cos de longitud coneguda situat justament en la superfície d'un líquid.

QÜESTIONS I PROBLEMES.

3.1.- Els alvèols pulmonars estan recoberts d'un fluid mucós (tensió superficial de 0,050 N/m) que pren la forma aproximada d'una bombolla. Abans d'una inspiració el radi d'un alvèol és de $0,5 \cdot 10^{-4}$ m.

- Quina serà la sobrepressió existent en l'alvèol?
- Determineu en quin tant per cent s'hi hauria de modificar la tensió superficial, amb l'ús una substància tensioactiva, perquè per omplir l'alvèol d'aire només fera falta una diferència de pressió entre l'interior i l'exterior d'1 mm de Hg.

Sol.: 15 mm Hg; 6.7 % , $\sigma_2/\sigma_1 = 0,067$

3.2.- Un líquid de densitat 1,2 puja per un tub capil·lar de radi intern 0,2 mm. Si la tensió superficial del líquid és de 0,073 N/m i l'angle de contacte líquid-capilar es d'1 radià, calculeu l'altura a què puja el líquid.

Sol.: 0,0335 m

3.3.- Un tub en forma de U de branques verticals i amb un diàmetre interior d'1 mm conté mercuri. En una de les seues branques es vessa aigua fins a una longitud de 5 cm. Si les superfícies líquides són semiesfèriques, les dues superfícies lliures són còncaues respecte de l'aire, i la de separació amb el mercuri és convexa, determineu la diferència de nivell entre les superfícies lliures d'ambdues branques. La tensió superficial mercuri-aigua val 0,0048 N/m, i la d'aigua-aire 0,073 N/m. La densitat del mercuri és 13,6.

Sol.: 0,0511 m

3.4.- Per estudiar la variació de la tensió superficial del sèrum sanguini amb la temperatura, es disposa d'un capil·lar de radi r on s'aprecia que a 20 °C el sèrum puja fins a una altura de 5,4 cm, i que a 37 °C l'ascens és de 4,8 cm. La tensió superficial del sèrum a 20 °C va ser avaluada per un altre mètode en 0,054 N/m, i les densitats d'aquest a 20 °C i a 37 °C són respectivament 1,025 i 1,005. Calculeu:

- La tensió superficial del sèrum a 37 °C suposant, amb bona aproximació, que l'angle de contacte és igual en ambdós casos.
- Quins hi haurien estat els ascensos amb un capil·lar amb el doble de radi que el d'abans?

Sol.: 0,047 N/m; 2,7 i 2,4 cm

3.5.- Els radis de les branques d'un tub de vidre en forma de U són iguals un a 1 mm i l'altre a 3 mm. Quina diferència hi haurà entre les altures del líquid en ambdues branques si s'hi aboca aigua? L'angle de contacte és de 0° , i la tensió superficial de 73 din/cm.

Sol.: 0,99 cm

3.6.- Amb un estalagmòmetre es fa gotejar 2 volums de 5 cm^3 , un d'aigua i l'altre d'un medicament líquid de densitat 1,25. El nombre de gotes és respectivament de 25 i 32. Calculeu la constant del estalagmòmetre. A quina altura arribarà el medicament en un capil·lar de 0,4 mm de diàmetre si l'angle de contacte és de 30° ? Si amb el medicament líquid s'obté una bombolla de 8 cm de diàmetre, quina serà la sobrepressió en el seu interior? ($\sigma_{\text{aigua}} = 0,073 \text{ N/m}$).

Sol.: 0,027 m; 0,05 m; 3,55 Pa

3.7.- Què pesa més, una gota d'aigua o una gota de dissolució sabonosa, si estan produïdes pel mateix comptagotes?

3.8.- A un malalt se li estan subministrant dos medicaments d'igual densitat i amb el mateix comptagotes. Hi calen 25 gotes del primer i 36 del segon. Si el volum del primer és $2/3$ del segon, calculeu el quocient entre les seues tensions superficials.

3.9.- Un medicament de densitat 1,2 puja 1,7 cm per un capil·lar d'1 mm de diàmetre. El mateix efecte terapèutic s'aconsegueix amb la meitat de volum d'un altre medicament diferent, de densitat un 20% major que l'anterior, i que pel mateix capil·lar puja 2 cm. L'angle de contacte és en ambdós casos de 0° .

a) Calculeu la tensió superficial d'ambdós medicaments.

b) Si la dosi recomanada del primer medicament és de 31 gotes, quina serà la dosi necessària del segon si s'empra el mateix comptagotes?

c) El radi de cada gota del segon medicament, subministrat amb l'anterior comptagotes, és de 3 mm, i la seua viscositat és $0,91 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$. Es pretén injectar la dosi d'aquest segon medicament emprant una agulla de 3,5 cm de longitud i 0,3 mm de diàmetre. Quant de temps es tardarà a injectar en un pacient la totalitat de la dosi, si suposem que l'ATS pot realitzar una sobrepressió de 0,5 atm sobre l'èmbol de la xeringa?

Sol.: a) $5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$; $7,06 \cdot 10^{-2} \text{ N/m}$ b) 13 gotes c) 4,75 s

TEMA 4. CALOR I TEMPERATURA.

4.1.- INTRODUCCIÓ.

S'anomena **sistema termodinàmic** (ST) qualsevol porció arbitrària de matèria (sòlid, líquid o gas). El seu **entorn o ambient** (A) és la matèria que l'envolta i que pot interaccionar-hi. S'anomena **univers termodinàmic** (UT) tot el que és fora del sistema i del seu entorn.

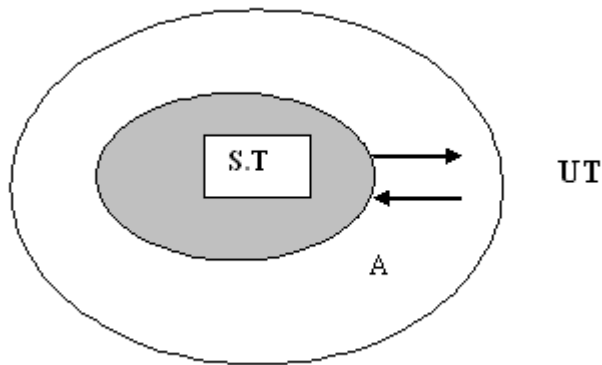


Figura 4.1. Representació esquemàtica d'un sistema termodinàmic.

Els sistemes poden ser **aïllats**, si no hi ha cap transferència de massa ni d'energia des de dins o cap a dins del sistema, o **no aïllats**. Els no aïllats poden ser **tancats**, si no hi ha transferència de massa però sí d'energia, o **oberts**, si hi ha transferència de massa i d'energia.

L'estat d'un sistema el defineixen les seues **magnituds d'estat**. Per a un gas són la pressió P , el volum V i la temperatura T . S'anomena **equació d'estat** l'equació que relaciona entre elles les magnituds d'estat. Per exemple, en el cas dels gasos ideals és $PV = nRT$. Quan alguna de les magnituds d'estat canvia es diu que s'ha realitzat un **procés** o **evolució**.

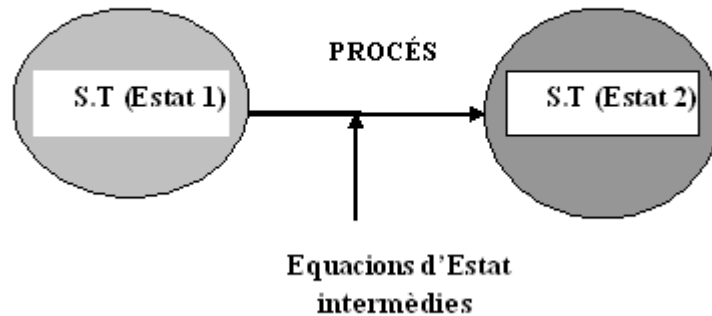


Figura 4.2. Representació esquemàtica de l'evolució d'un sistema termodinàmic.

Per als gasos resulten especialment interessants els següents processos: isoterm (a temperatura, T , constant), isòbar (a pressió, P , constant), isocor (a volum, V , constant) i adiabàtic (sense transferència de calor, $Q=0$).

Es diu que un sistema està en equilibri termodinàmic quan està en equilibri mecànic ($\Sigma F=0$), tèrmic ($T=cte$) i químic (reacció d'equilibri).

4.2.- CALOR I TEMPERATURA.

Fins al segle XIX es considerava que la calor era un fluid (calòric) que passava d'uns cossos a altres. Tanmateix, un seguit d'experiments (Rhunford, Dulong, Lavoisier, Laplace, Watt, etc), entre els quals cal assenyalar els que va fer Joule, van permetre demostrar que no es tractava més que d'una manera diferent de presentar-se l'energia.

De fet, només té sentit parlar de calor quan aquesta es transfereix d'un cos a un altre, de la mateixa manera que només té sentit parlar de treball quan hi ha un component de la força en la direcció del desplaçament. Ambdues magnituds, calor i treball, es consideren energia en trànsit. Només tenen sentit quan es produeix una evolució. Realment, quan es parla de Q o de W , s'entén que s'ha produït un intercanvi de calor ΔQ o de treball ΔW . De manera diferencial escriurem δQ i δW . La δ simbolitza les petites variacions que es produeixen en eixes magnituds, mentre que dV o dP representen petites variacions de magnituds d'estat.

La unitat internacional de calor, igual que la de treball, és el joule. No obstant això encara continuen utilitzant-se unitats històriques procedents de la teoria del calòric, com la caloria, que equival a 4,18 joule.

L'experiència demostra que:

- Si dos sistemes A i B estan en contacte un temps prou llarg té lloc l'equilibri tèrmic. Es diu aleshores que $T_A = T_B$.

- Si A i B estan en equilibri tèrmic amb C, també hi estan entre ells.

Aquestes dues observacions donen lloc al que s'anomena **lleï zero de la termodinàmica**: *tots els sistemes en equilibri tèrmic amb un sistema de referència posseeixen una propietat comuna, que s'anomena temperatura.*

La temperatura és una magnitud fonamental. Per tant, no té sentit donar-ne una definició, només té sentit definir com es mesura i quin instrument s'empra per fer-ho: el *termòmetre*.

Un termòmetre és un sistema que sotmès a diferents temperatures experimenta la variació observable d'alguna propietat, anomenada propietat termomètrica. Per exemple, la variació que experimenta el volum d'un líquid (mercuri, alcohol, etc.) es pot observar amb la variació d'altura que es produeix en una columna capil·lar de vidre.

Per a la construcció d'un termòmetre senzill se cerca un sistema la propietat termomètrica del qual (x) varia linealment amb la temperatura T :

$$T = a x + b \quad (4.1)$$

Observant dos valors de x en el termòmetre, x_1 i x_2 , en unes condicions fixes i assignant-hi arbitràriament els valors de T_1 i T_2 , podem calcular a i b i conèixer la temperatura T per a qualsevol valor de x amb l'equació (4.1).

En l'escala centígrada o Celsius es prengueren inicialment com a fixos el punt de fusió del gel ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) i el d'ebullició de l'aigua ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$). En l'escala Kelvin, el 0 K correspon al zero absolut (aproximadament $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Al grau Kelvin i al centígrad els correspon el mateix increment de temperatura; no obstant això, l'equivalència entre la temperatura absoluta d'ambdues escales és:

$$T\text{ (K)} = T\text{ (}^{\circ}\text{C)} + 273 \quad (4.2)$$

A molts països anglosaxons encara s'empra l'escala Fahrenheit, que assigna al punt de fusió gel el valor 32 °F i al punt d'ebullició de l'aigua el valor 212 °F. L'equivalència amb l'escala centígrada ens la dona l'equació:

$$\frac{T(^{\circ}\text{C})}{100} = \frac{T(^{\circ}\text{F}) - 32}{180} \quad (4.3)$$

4.3.- CALORS ESPECÍFIQUES I MOLARS DE SÒLIDS, LÍQUIDS I GASOS.

A) EL CAS DE SÒLIDS I LÍQUIDS.

En aquest cas, si les variacions de temperatura del sistema no són molt elevades, aquestes produeixen variacions negligibles del seu volum i el treball d'expansió pot considerar-se nul. La quantitat de calor que necessita un cos de massa m per augmentar la seua temperatura dT és directament proporcional a m i a dT . També depèn de la naturalesa del cos, la qual cosa ve especificada per un coeficient c , que s'anomena *calor específica*. Així: $\delta Q = m c dT$. Si c i m no depenen de la temperatura i s'integra aquesta expressió, es té:

$$Q = m c \Delta T \quad (4.4)$$

Estrictament, la calor específica de sòlids i líquids es defineix com la quantitat de calor necessària per a augmentar la temperatura d'una determinada quantitat de massa de la substància considerada:

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} \quad (4.5)$$

En el cas de l'aigua, el valor és d'1 cal/g °C, un valor significativament gran.

B) EL CAS DELS GASOS.

En aquest cas cal tenir en compte el tipus d'evolució del gas. Si la calor s'intercanvia a volum constant, procés isocor, tota l'energia subministrada s'invertirà a modificar la temperatura del gas. Si evoluciona a pressió constant, part d'eixa energia

s'inverteix en un treball d'expansió o de contracció i la temperatura del gas, per a un mateix Q , ja no serà la mateixa que el cas anterior. Estrictament, i com que un gas pot evolucionar de qualsevol manera, podem dir que hi ha infinites calors específiques per a un mateix gas. Es consideren ací els dos extrems i es defineixen la calor específica d'un gas a volum constant i la calor específica d'un gas a pressió constant:

$$c_v = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_v}{dT} \quad (4.6)$$

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (4.7)$$

O bé, si fem el nombre de mols en comptes de la massa:

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT} \quad (4.8)$$

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (4.9)$$

que defineixen respectivament la calor molar d'un gas a volum constant i la calor molar d'un gas a pressió constant

És relativament senzill obtenir la relació entre els valors de C_v i de C_p per a un gas ideal. Si es pretén incrementar amb el mateix valor la temperatura d'un gas a volum constant i a pressió constant, la calor que s'ha de subministrar en el segon cas serà major, ja que s'hi ha d'incloure el treball d'expansió; així doncs:

$$\delta Q_p = \delta Q_v + \delta W_p \quad (4.10)$$

El treball a pressió constant és $\delta W_p = F dx = P S dx = P dV = n R dT$. Substituint en (4.10) aquesta expressió i els valors que s'obtenen de (4.8) i (4.9), es té:

$$n C_p dT = n C_v dT + n R dT$$

i, per tant:

$$C_p - C_v = R \quad (4.11)$$

Aquesta és la **relació de Mayer** entre la calor molar d'un gas a pressió constant i la calor molar d'un gas a volum constant. El valor de R (constant dels gasos ideals) és de 0,082 atm litre/mol K, 1,98 en cal/mol K o 8,36 J/mol K.

4.4.- CALORS DE TRANSFORMACIÓ.

Si un sistema està canviant de fase o d'estat, la calor intercanviada no implica una variació de la temperatura. De fet, mentre es produeix el canvi de fase la temperatura roman constant. La calor intercanviada s'inverteix a modificar els enllaços entre les molècules, la qual cosa es produeix a una temperatura determinada per a cada sistema, de manera que cada cos canvia d'un estat a un altre a una temperatura constant. Es defineix la calor de transformació o de canvi d'estat com la quantitat de calor per unitat de massa intercanviada pel sistema quan experimenta un canvi d'estat:

$$L = \frac{Q}{m} \quad (4.12)$$

Per exemple la calor de fusió del gel, gel a 0 °C que passa a aigua a 0 °C, és de 80 cal/g (333 KJ/kg); la calor de vaporització, aigua a 100 °C que passa a vapor d'aigua a 100 °C, és de 540 cal/g (2256 KJ/kg). Aquests valors es corresponen a la calor per unitat de massa que ha de rebre el sistema per a canviar d'estat en el sentit esmentat. Si el sentit fóra el contrari, solidificació i liquació respectivament, els valors anteriors s'entenen com la calor que ha de cedir el sistema per unitat de massa perquè es produïska el canvi d'estat. La calor absorbida o cedida pel sistema en un canvi d'estat és, per tant:

$$Q = m L \quad (4.13)$$

4.5.- PROPAGACIÓ DE LA CALOR.

Els mecanismes pels quals es pot intercanviar calor entre dos focus a diferent temperatura són tres: *conducció*, *convecció* i *radiació*. Cadascun dels tres mecanismes de propagació respon a una llei diferent. No obstant això, la calor transferida per unitat de temps, en qualsevol cas, depèn directament de la secció S dels cossos, de les seues temperatures i de les característiques del medi.

a) **CONDUCCIÓ.**- Aquest tipus de transferència de calor té lloc en un medi material, encara que no s'hi produeix cap propagació de matèria. És un mecanisme microscòpic: les molècules més energètiques cedeixen part de la seua energia, mitjançant col·lisions, a les que les envolten, que augmenten la seua amplitud de vibració. Aquest és el mecanisme més importat de transferència de calor en sòlids, sol ser poc important en líquids o gasos i no té lloc en el buit. La llei que regeix els processos de transferència de calor per conducció és **la llei de Fourier**:

$$\frac{Q}{t} = -kS\left(\frac{\Delta T}{x}\right) = kS\frac{(T_1 - T_2)}{x} \quad (4.14)$$

on k és el coeficient de conductivitat tèrmica del material, S és la secció i $(\Delta T/x)$ és el gradient de temperatures (figura 4.3).

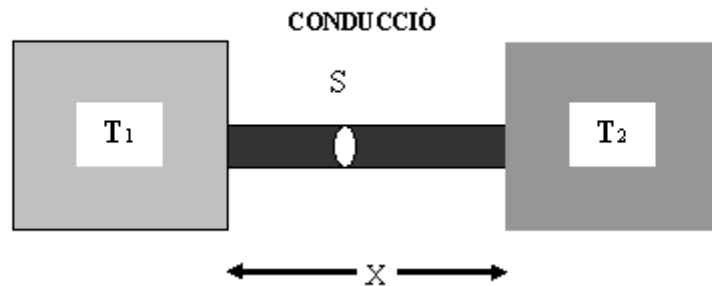


Figura 4.3

b) **CONVECCIÓ.**- Es propaga la calor pel desplaçament de les molècules de major energia des de la zona de major temperatura a la de menor temperatura. És un procés de naturalesa macroscòpica pròpia dels fluids (líquids i gasos). Pot ser lliure (efecte de flotació, Arquímedes) o forçada, si s'obliga el fluid a desplaçar-se al voltant del focus de calor. Per estudiar la propagació de la calor per convecció, **Newton** va proposar l'equació:

$$\frac{Q}{t} = h_c S (T_s - T_\infty) \quad (4.15)$$

on h_c és el coeficient de convecció, que depèn de les característiques físiques del fluid i del cos sobre el qual es mou aquest, S és la superfície del convector, o del cos que intercanvia calor amb el fluid, T_s és la temperatura de la superfície S i T_∞ la temperatura ambient (figura 4.4).

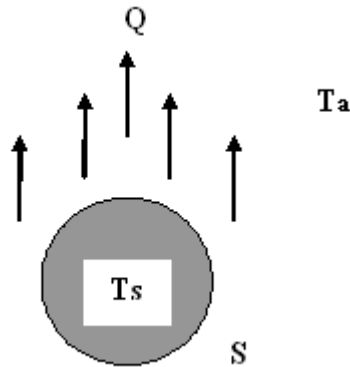


Figura 4.4

c) RADIACIÓ.- El focus irradia energia en forma d'ones electromagnètiques, les quals absorbeix el receptor. Es pot propagar en sòlids, líquids i gasos, però és l'única manera d'intercanviar energia en el buit. La llei que regeix els processos de transferència de calor per radiació, o **lleï de Stefan-Boltzmann**, és:

$$\frac{Q}{t} = \epsilon \sigma S (T_1^4 - T_2^4) \quad (4.16)$$

on ϵ és el poder emissiu del cos que irradia calor, S la seua superfície, T_1 la temperatura (en kelvin) de la superfície del radiador, T_2 la temperatura (en kelvin) ambient i σ la constant de Stefan-Boltzmann, el valor de la qual és $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ (figura 4.5).

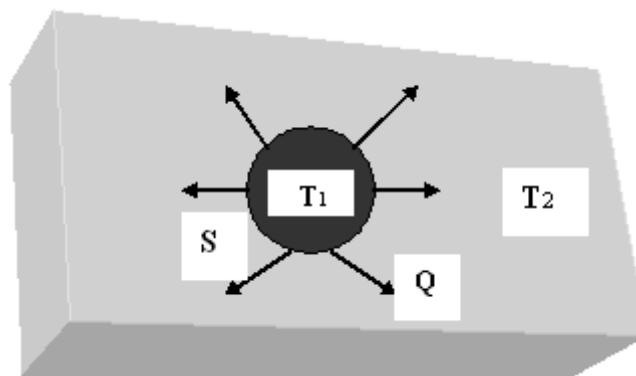


Figura 4.5

4.6.- LLEI DE REFREDAMENT DE NEWTON.

Imaginem un cos de massa m , calor específica c i superfície S , que es troba a una temperatura T en un ambient a temperatura constant T_a menor que T (figura 4.6).

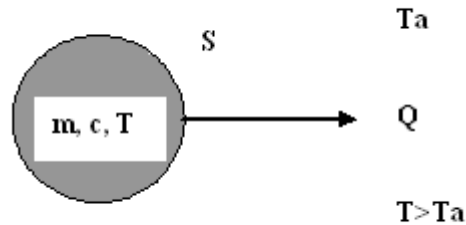


Figura 4.6

Siga quin siga el mecanisme (conducció, convecció o radiació) pel qual el cos transfereix calor, aquest cos disminuirà la seua temperatura. Newton va proposar una llei, la **llei de refredament**, que permet conèixer la temperatura del cos en qualsevol instant.

Va proposar que el flux de calor és proporcional a la superfície del cos (es refreden més de pressa els cossos de major superfície) i a la diferència de temperatures entre el cos i el seus voltants. Va introduir un coeficient que depèn de les característiques del cos i del coeficient de refredament β , de manera que la calor cedida pel cos és:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -\beta S (T - T_a) \quad (4.17)$$

D'altra banda, s'acompleix que $\delta Q = m c dT$. Si es deriva respecte de t i s'igualava el resultat amb l'expressió anterior s'arriba a:

$$mc \frac{dT}{dt} = -\beta S (T - T_a) \quad (4.18)$$

integrant es té:

$$\ln (T - T_a) - \ln (T_0 - T_a) = -\frac{\beta S}{mc} t \quad (4.19)$$

o, el que és el mateix:

$$(T - T_{\infty}) = (T_0 - T_{\infty}) e^{-\frac{\beta S}{mc} t} \quad (4.20)$$

Aquesta és la **lei de refredament de Newton**, que relaciona la temperatura T d'un cos en un temps t en funció de la seua temperatura inicial T_0 , de la temperatura ambient T_{∞} , de les característiques del cos S , m i c i d'una constant experimental β .

Cal assenyalar que si m i c són molt grans, el valor de l'exponent és quasi zero i T és molt semblant a T_0 , és a dir, que el cos es refreda molt lentament. Això explica, per exemple, per què la temperatura dels oceans oscil·la menys que la de la terra entre l'hivern i l'estiu.

El ritme de refredament és també molt sensible al valor del quocient S/m , o bé $S/V\rho$. De fet, el quocient entre la superfície i el volum és un factor molt important en la termoregulació dels éssers vius.

4.7.- TERMOREGULACIÓ DELS ÉSSERS VIUS.

Respecte de la seua temperatura, els éssers vius es poden classificar en: **poiquiloterms** o de temperatura variable (rèptils) i en **homeoterms** o de temperatura constant (aus i mamífers). Els primers, mal anomenats de *sang freda*, no poden regular la seua temperatura i s'adapten a la temperatura ambient. En els altres, mal anomenats de *sang calenta*, és principalment l'hipotàlem el que regula els mecanismes de control de la temperatura. Aquests mecanismes són l'aïllament tèrmic, el vasomotor, la sudoració i el metabolisme.

L'*aïllament* s'aconsegueix amb una capa de greix, de pèl o de plomes, que tenen un baix coeficient de conductivitat tèrmica. El sistema sanguini proporciona un altre mecanisme de control de la temperatura (*vasomotor*). Si la temperatura ambiental és massa baixa es contrauen les arterioles més superficials (*vasoconstricció*). En cas contrari es dilaten (*vasodilatació*).

L'evaporació de la suor produïda per les glàndules sudoríparaes permet evacuar calor. És un eficaç mecanisme de refredament si la temperatura ambiental és massa alta o si hi ha una generació de calor extra produïda per un esforç físic. Pel contrari, davant d'una pèrdua excessiva de calor causada per un ambient massa fred es produeixen

tremolors que augmenten el ritme metabòlic, de manera que es cremen reserves alimentàries i es genera calor.

És interessant considerar el quocient S/V de la llei de refredament. Tal com s'observa en l'equació (4.20), com major és S/V més ràpidament es refreda el cos. Com que S/V és proporcional a $1/L$, com menor siga L més de pressa es refredarà el cos. Per exemple, un infant té menor L (mida) que un adult i per tant es refreda més aviat. Un animal gran, amb una L gran, es refreda més lentament. En els climes molt freds l'evolució ha afavorit els mamífers grans com les foques, els óssos, les balenes, etc., més que no els petits com ara les rates, els esquiroles, els gats, etc. Quan tenim fred tendim a arrufar-nos, ja que d'aquesta manera minva l'àrea del cos exposada al fred. El

que es congela primer són els dits de la mà i del peu (valor gran de $\frac{S}{V}$), i l'últim les

zones vitals (tronc i cap). L'esfera és el cos de relació $\frac{S}{V}$ més petita.

4.8.- MÈTODES CALORIMÈTRICS.

El mesurament de la quantitat de calor transferida d'un sistema a un altre és l'objecte d'estudi de la *calorimetria*. Un calorímetre és un recipient de parets adiabàtiques, que no permet la transferència de calor a través seu.

Amb un calorímetre es pot mesurar la calor específica d'un cos (figura 4.7). Agafem un cos de massa M i amb una temperatura T_c , la calor específica del qual, c , es desconeix. S'introdueix aquest cos dins d'un calorímetre, de massa equivalent m_q , on prèviament s'ha vessat una massa m d'aigua, amb una temperatura T_a . Passat un temps tot el sistema assolirà una temperatura d'equilibri T_m . La massa equivalent del calorímetre, m_q , és la massa d'aigua que es comportaria de manera equivalent a tot el calorímetre pel que fa als intercanvis de calor.

Com que les parets són adiabàtiques s'ha d'acomplir el següent balanç energètic: $\Sigma Q = 0$. Per tant:

$$Q_{\text{cedit}} + Q_{\text{absorbit}} = 0$$

$$M c (T_m - T_c) + (m + m_{\text{eq}}) (T_m - T_a) = 0 \quad (4.21)$$

que permet esbrinar la calor específica del cos, c , si es coneixen els valors de m , M i de les temperatures, i sempre que s'haja mesurat prèviament m_{eq} .

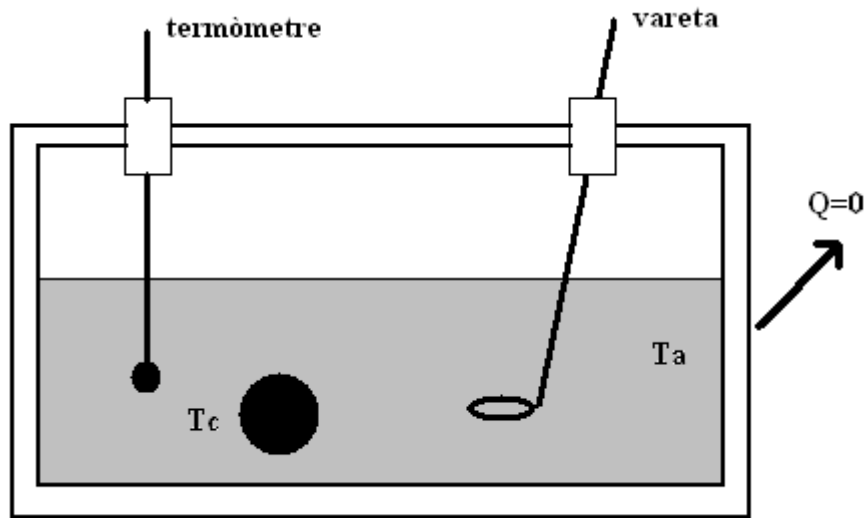


Figura 4.7

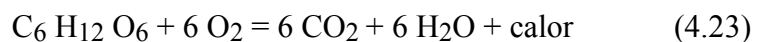
Per mesurar m_{eq} , es fa una experiència en què el cos problema és també l'aigua, amb $c=1$ cal/g. En aquest cas, de l'equació del balanç energètic:

$$M (T_m - T_c) + (m + m_{eq}) (T_m - T_a) = 0 \quad (4.22)$$

es coneixen totes les dades tret de la de la massa equivalent del calorímetre. Aquest valor de l'equivalent en aigua del calorímetre indica que tot el conjunt (calorímetre + vareta + termòmetre, etc.) es comporta com si fóra aigua, de calor específica igual a 1 cal/g, afegida a la que es posa inicialment en el calorímetre.

4.9.- CALORÍMETRES BIOLÒGICS I METABOLISME BASAL.

Lavoisier va dir que «la vida és una combustió». Aquesta frase és certa, ja que les funcions que realitza un ésser viu (respiració, circulació sanguínia, regulació tèrmica, desplaçament,..) requereixen d'un consum energètic que s'obté, en la seua major part, de la combustió de la glucosa. Aquesta reacció exotèrmica és:



Si un cos està en dejú i en repòs absolut realitza només funcions vegetatives. Llavors és quan cedeix la menor quantitat de calor a l'ambient. En aquestes condicions es defineix el **metabolisme basal** com la calor cedida per unitat de superfície del cos i per unitat de temps:

$$MB = \frac{Q}{St} \quad (4.24)$$

El valor normal de MB per a l'ésser humà és d'uns 40 Kcal/m² hora. Un valor excessivament alt de MB pot ser símptoma d'hipertiroïdisme, i per davall d'allò normal, d'hipotiroïdisme.

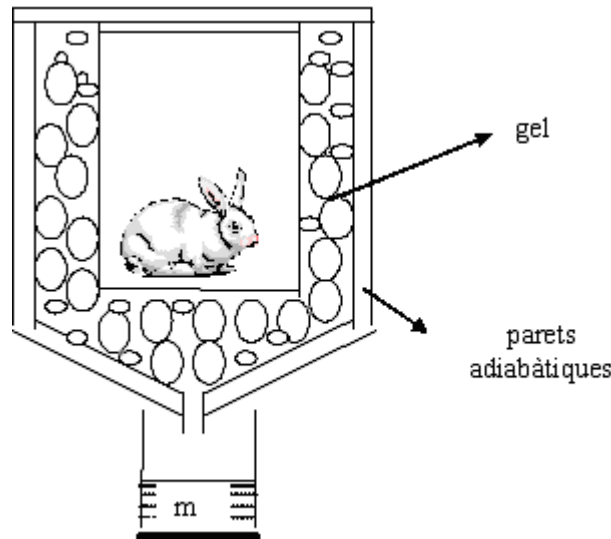


Figura 4.8

El mesurament de la calor cedida per un ésser viu es pot realitzar amb els *calorímetres biològics*. Un exemple clàssic és el procediment utilitzat per Lavoisier i Laplace (figura 4.8). S'introdueix l'animal en el calorímetre, es mesura el temps t que, per exemple, tarda a fondre una massa m de gel a 0 °C i es calcula la calor cedida amb $Q = m L$. Es mesura la superfície de l'animal, normalment amb l'ús de fórmules matemàtiques empíriques que relacionen aquesta superfície amb el pes i la talla, i finalment se substitueixen les dades en (4.23) i es calcula el MB de l'animal.

Hi ha procediments menys traumàtics. Es pot introduir l'animal en aigua temperada o bé estimar el MB a partir del consum d'O₂ i la producció de CO₂. L'oxigen

consumit s'empra en oxidar els aliments. Hi cal distingir entre el valor calòric dels aliments, que és la quantitat de calor per unitat de massa que es produirà en oxidar químicament algun tipus d'aliment, del *valor calòric fisiològic dels aliments*, que és la quantitat de calor per unitat de massa que realment obté l'organisme en metabolitzar algun tipus d'aliment. Els valors per a ambdós valors calòrics i per a cada tipus d'aliment és:

	$V_{\text{cal}} = Q_{\text{combustió}}/m$	$V_{\text{cal. fisio}} = Q_{\text{metab}}/m$
Glúcids	4.1 Kcal/g	4.1 Kcal/g
Lípids	9.3 Kcal/g	9.3 Kcal/g
Pròtids	5.4 Kcal/g	4.1 Kcal/g

QÜESTIONS I PROBLEMES.

4.1.- Per calibrar un termòmetre de laboratori se l'introdueix en gel fonent-se i en vapor d'aigua bullint a pressió atmosfèrica. Es mesuren respectivament uns valors de $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $101\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Obteniu una expressió que relacione la temperatura real amb la marcada pel termòmetre anterior.
- A quina temperatura es troba el termòmetre quan marca $32\text{ }^{\circ}\text{C}$?
- Quan marcarà correctament?

Sol.: $100(t'+2)/103$; $33\text{ }^{\circ}\text{C}$; $66,7\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.2.- Dos animals polars tenen la mateixa temperatura i el mateix pes. L'àrea superficial d'un és d' $1,5\text{ m}^2$ i la del l'altre d' 1 m^2 . El primer té una capa de pèl de 5 cm i el segon de 3 cm . Suposat que únicament perden calor per conducció i que ambdós realitzen la mateixa activitat, quin dels dos animals ha de menjar més?

Sol.: el segon.

4.3.- Calculeu la pèrdua de calor per convecció d'una persona amb una superfície cutània d' $1,70\text{ m}^2$. Aquesta està en posició vertical i a una temperatura de $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, la temperatura ambient és de $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ i el coeficient de convecció és de $0,5\text{ }10^{-4}\text{ }(\Delta T)^{1/4}\text{ cal s}^{-1}\text{ cm}^{-2}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Sol.: 2160 cal/min

4.4.- Una barra de secció S , d' $1,2\text{ m}$ de longitud i amb un coeficient de conductivitat tèrmica de $0,003\text{ cal /s cm }^{\circ}\text{C}$, té la seua superfície lateral aïllada tèrmicament. A un dels extrems se li subministra contínuament calor, de manera que manté la seua temperatura constant a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, mentre que l'altre extrem manté la seua temperatura a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Si aquest extrem es troba en contacte amb l'aire a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, quin és el coeficient de convecció si es considera negligible la pèrdua per radiació?
- Si al recinte on es troba el segon extrem de la barra es fa el buit i les parets es mantenen a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, calculeu el poder emissiu de la superfície de l'extrem de la barra.

($\sigma=5,67\text{ }10^{-8}\text{ W/m}^2\text{ K}^4$)

Sol.: $1,59\text{ J/s m}^2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\epsilon=0,134$

4.5.- Un objecte cilíndric de 5 cm de diàmetre i 10 cm de llargària, de densitat 2,7 i de calor específica 0,8 cal/g °C, és en un recipient amb aigua bullint. Si se'l trau i se l'asseca ràpidament s'observa que la seua temperatura baixa des de 98 °C fins a 90 °C en 15 segons. Si la temperatura ambient és de 22 °C, calculeu:

- El coeficient de refredament de Newton.
- El temps que ha de passar perquè la temperatura baixe fins a 50 °C.

Sol.: $\beta=3,06$ cal/s, 134 s

4.6.- Per refredar un got de te de 100 cm³ a 90 °C, s'introdueix un tros de gel de 10 cm³ a 0° C. Calculeu la temperatura final del te si $L_f(\text{gel})=334$ J/g i $c_e(\text{aigua})= 4.18$ J/g °C (densitat del gel: 0,9, i del te: 1).

Sol.: 76 °C

4.7.- Determineu l'equivalent en aigua d'un calorímetre, amb el seu termòmetre i el corresponent agitador si, després de vessar 50 g d'aigua i agitar fins a l'equilibri tèrmic, s'ha mesurat 15,2 °C. Posteriorment s'hi han introduït 250 g d'aigua a 22,6 °C i s'ha tornat a agitar fins assolir una temperatura d'equilibri de 20,5 °C. Si aleshores s'hi introdueixen 128,9 g d'alcohol etílic a 30,5 °C, la barreja arriba a una temperatura de 23 °C. Calculeu la calor específica de l'alcohol.

Sol.: 49,1g; 0,9 cal/g

4.8.- Una persona de superfície corporal de 2 m² té un metabolisme basal de 45 Kcal/hm².

- Quina quantitat de proteïnes, lípids i glúcids haurà de prendre després de tres hores per a reposar la pèrdua d'energia deguda al seu metabolisme basal? Supposeu que segueix una dieta equilibrada repartida entre un 40% de glúcids, un 30% de greix i un 30% de proteïnes.
- Quina quantitat de gel a -2 °C es podrà transformar en aigua a 1°C si s'aprofita l'energia de l'apartat anterior? (Valor calòric fisiològic dels glúcids: 4,1 Kcal/g; dels lípids: 9,3 Kcal/g; i dels pròtids: 4,1 Kcal/g).

Sol.: a) proteïnes i greixos 10,66g ; glúcids 14,20 g; b: 3293 g

4.9.- Una persona amb una superfície corporal de 2 m^2 s'introdueix, en repòs i en dejú, en una tina amb 160 l d'aigua a $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Passats 50 minuts la temperatura de l'aigua ha pujat fins a $24,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Quin és el seu metabolisme basal? Si segueix una dieta repartida entre un 35% de proteïnes, un 40% de glúcids i un 25% de lípids, quina quantitat de cada tipus d'aliment ha de consumir, com a mínim, en un dia?

Dades: c_e de l'aigua: $1 \text{ cal g}^{-1}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Valor calòric de proteïnes i glúcids: 4.1 Kcal g^{-1} .

Valor calòric dels lípids: 9.3 Kcal g^{-1}

Sol.: $48 \text{ Kcal/m}^2 \text{ h}$; $P= 149,3 \text{ g}$; $G= 170,7 \text{ g}$; $L=106,7 \text{ g}$

TEMA 5. PRIMER PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.

5.1.- PRIMER PRINCIPI.

La calor Q cedida o absorbida per un sistema termodinàmic, i també el treball W rebut o cedit pel mateix sistema, depenen del tipus de procés que tinga lloc, ja que ambdues magnituds són de transformació. En la figura 5.1 es representen, en un *diagrama P-V*, els estats 1 i 2 d'un gas ideal. La transformació d'1 a 2 pot tenir lloc per diversos camins, en general infinits.

Suposem els camins A i B indicats per les fletxes. L'àrea tancada amb l'eix de les V i les ordenades V_1 i V_2 és diferent segons el camí triat, per tant el treball realitzat en cada cas serà distint. El mateix podem indicar respecte de la calor. És a dir:

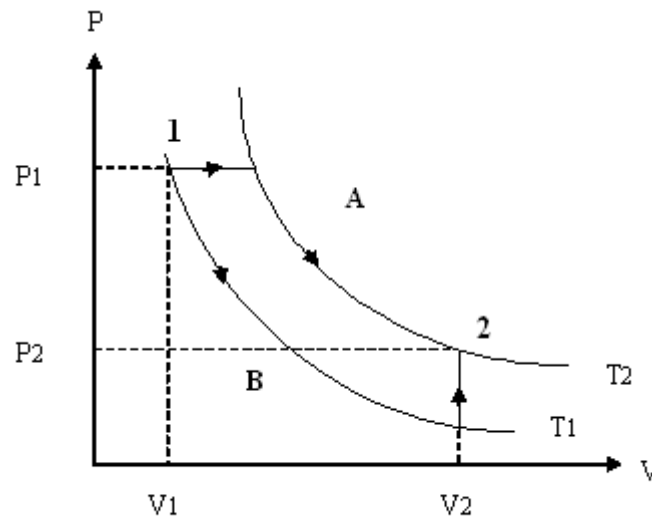


Figura 5.1

$$\begin{aligned} (W_{12})_A &\neq (W_{12})_B \\ (Q_{12})_A &\neq (Q_{12})_B \end{aligned} \quad (5.1)$$

No obstant això, si es considera la diferència $Q-W$, qualsevol que siga el camí, s'acompleix que:

$$(W_{12} - Q_{12})_A = (W_{12} - Q_{12})_B = \dots = \Delta U \quad (5.2)$$

Aquesta diferència rep el nom de variació de l'**energia interna** del sistema, ΔU , i no depèn del camí seguit sinó només de l'estat inicial i de l'estat final del sistema. Per tant, l'energia interna d'un sistema és una funció d'estat.

$$\Delta U = Q - W \quad (5.3)$$

L'expressió (5.3) constitueix l'enunciat matemàtic del **primer principi de la termodinàmica**, que no és sinó una manera general d'enunciar el **principi de conservació de l'energia**.

Si el sistema descriu un cicle tancat, l'estat inicial i el final són el mateix, i la variació d'energia interna és zero $\Delta U=0$ i, per tant, $Q=W$. Per això, el primer principi rep també el nom de **principi d'equivalència** entre la calor i el treball.

Si el sistema és aïllat: $Q=0$ i $W=0$ i es tindrà que $\Delta U=0$ i $U_2 = U_1$. Això indica que *l'energia interna d'un sistema aïllat roman constant*. Com que el sistema aïllat per excel·lència és l'Univers, una altra manera d'enunciar el primer principi és: *L'energia interna de l'Univers roman constant*. Llavors hi tenim el **principi de conservació de l'energia**.

El criteri de signes a aplicar per a la calor i el treball transferits es mostra en la figura 5.2:

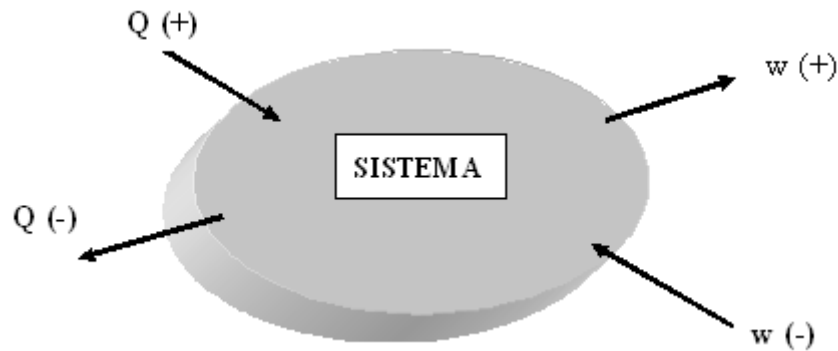


Figura 5.2.

5.2.- LLEI DE JOULE.

Joule va idear una experiència per demostrar de quines magnituds termodinàmiques depèn l'energia interna. Agafà un gas tancat en un recipient com el de la figura 5.3.

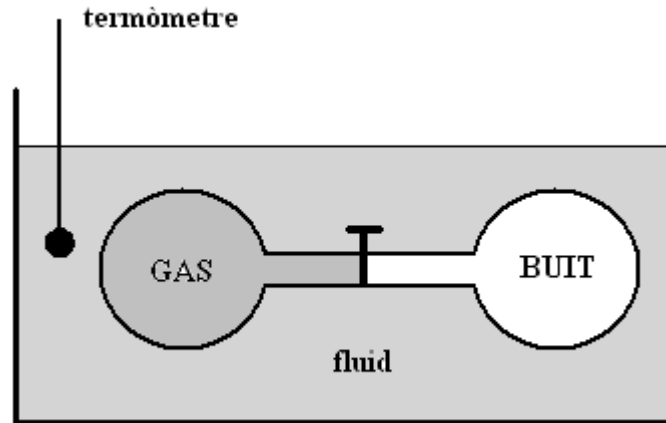


Figura 5.3

Si s'obre la clau, el gas s'expandeix cap al buit i per tant no fa cap treball: $W = 0$. Quan va realitzar l'experiència va observar que la temperatura romania constant i per tant $Q=0$. Així, la variació d'energia interna és zero, $\Delta U = 0$. Aleshores, Joule va deduir que:

- 1.- $U \neq f(P)$ perquè P disminueix i U és constant.
- 2.- $U \neq f(V)$ perquè V augmenta i U és constant.
- 3.- $U \neq f(P, T)$ perquè encara que T és constant i U és constant, P disminueix.
- 4.- $U \neq f(V, T)$ perquè encara que T és constant i U és constant, V augmenta.
- 5.- Només resta que tinguem $U = f(T)$, o el que és el mateix $U = f(PV)$, perquè T és constant i U és constant.

Així doncs, Joule va concloure que l'energia interna d'un gas perfecte és en funció de la temperatura, i la seua variació es pot escriure com:

$$\Delta U = K \Delta T \quad (5.4)$$

la qual es coneix amb el nom de **lleï de Joule de la termodinàmica**.

5.3.- VARIACIÓ DE L'ENERGIA INTERNA D'UN GAS IDEAL.

Imaginem un gas ideal que es troba en l'estat 1, evoluciona fins a l'estat 2 i modifica les seues tres magnituds d'estat P, V i T (figura 5.4). Independentment del camí seguit, com que la U és una funció d'estat la seua variació no depèn d'aquest i, per tant, per calcular-la podem triar qualsevol camí. En concret es tria una transformació isoterma i una isocora, de manera que:

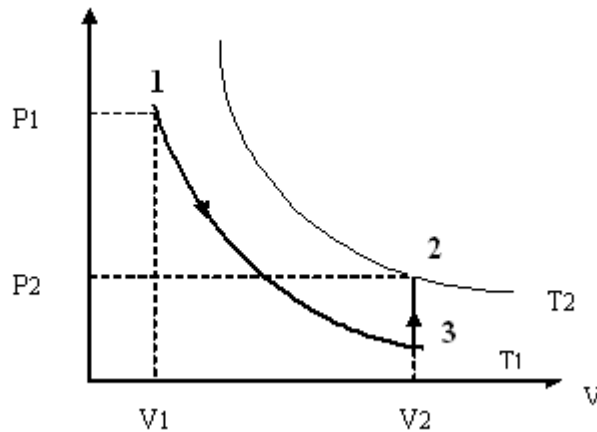


Figura 5.4

$$\Delta U_{12} = \Delta U_{13} + \Delta U_{32} \quad (5.5)$$

Però $\Delta U_{13} = 0$ perquè és una transformació isoterma. A més $\Delta U_{32} = Q - W = Q = nC_v\Delta T$, ja que no hi ha treball perquè el volum és constant. Resta:

$$\Delta U_{12} = \Delta U_{13} + \Delta U_{32} = 0 + n C_v \Delta T \quad (5.6)$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T \quad (5.7)$$

Expressió que permet calcular la **variació d'energia interna d'un gas ideal**.

5.4.- CALOR I TREBALL PER A DIFERENTS TRANSFORMACIONS D'UN GAS IDEAL.

Les transformacions més interessants són la isocora, la isòbara, la isoterma i l'adiabàtica:

a) *Isocora*.- És una transformació que té lloc a volum constant. Per tant, es té per al treball que $W = PdV = 0 = \mathbf{W}$. Aplicant el primer principi s'arriba a:

$$\Delta U = Q - W = Q = n C_v \Delta T \quad (5.8)$$

b) *Isòbara*.- És la transformació que s'esdevé a pressió constant. En aquest cas:

$$W = P dV = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P (V_2 - V_1) = P \Delta V = n R \Delta T = \mathbf{W} \quad (5.9)$$

$$\Delta U = n C_v \Delta T \quad (5.10)$$

$$Q = n C_p \Delta T \quad (5.11)$$

c) *Isoterma*.- És la transformació que té lloc a temperatura constant. Com en aquest cas $\Delta U = 0$, pel primer principi:

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = n R T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{dV}{V} \right) = n R T \ln (V_2/V_1) = n R T \ln (P_1/P_2) \quad (5.12)$$

d) *Adiabàtica*.- És la transformació que té lloc sense transferència de calor, $Q=0$. Llavors, pel primer principi:

$$\mathbf{W} = - \Delta U = - n C_v \Delta T \quad (5.13)$$

En qualsevol d'aquestes transformacions el sistema es regeix per l'equació

d'estat dels gasos perfectes, $P V = n R T$, que pot escriure's també com a $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$.

Aquesta equació se simplifica en cada cas de la següent manera:

a) *Isocora*: $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$.

b) *Isòbara*: $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

c) *Isoterma*: $P_1 V_1 = P_2 V_2$

a) *Adiabàtica*: en funció de P i V: $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$, o bé en funció de T i V:

$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$. Això suposa que una expansió adiabàtica produeix un descens de la temperatura del sistema. En aquestes transformacions, γ rep el nom de constant

adiabàtica, que es defineix com $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. El seu valor depèn del gas en evolució: per a

un gas monoatòmic $\gamma = \frac{5}{3}$; per a un de diatòmic $\gamma = \frac{7}{5}$ i per a un poliatòmic $\gamma = \frac{8}{6}$.

5.5.- CONCEPTE D'ENTALPIA.

Quan evoluciona un sistema, ΔU queda perfectament definida pels estats inicial i final, ja que U és una magnitud d'estat. No es pot dir el mateix de Q i de W, ja que com que ambdues són magnituds de transformació les seues variacions depenen del procés realitzat. Però hi ha dos casos en què W, i per tant Q, depenen només de l'estat inicial i del final:

1.- Si el volum és constant es té que $W = 0$ i $Q = \Delta U$

2.- Si la pressió és constant, es té que $W = P (V_2 - V_1)$ i $Q = \Delta U + W$

Si l'evolució que segueix el sistema és la d'una reacció química en la qual es desprèn *calor de reacció* mentre es manté la pressió constant, es té que:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P (V_2 - V_1) \quad (5.14)$$

$$Q_p = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1) \quad (5.15)$$

La funció:

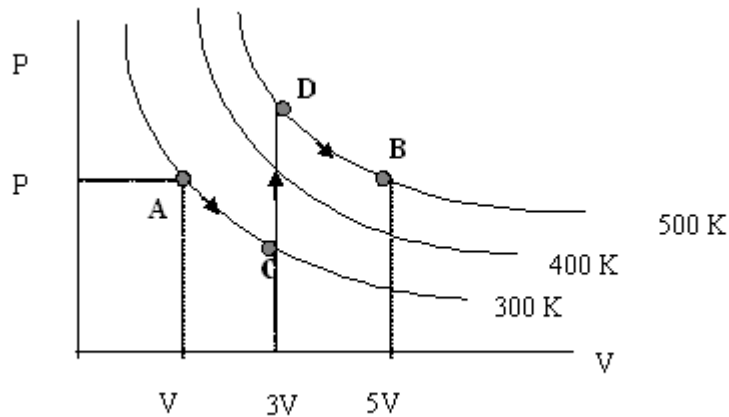
$$\mathbf{H = U + PV} \quad (5.16)$$

s'anomena **entalpia**, de manera que la calor de reacció a pressió constant ve donada per la variació de l'entalpia del sistema:

$$\mathbf{Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H} \quad (5.17)$$

QÜESTIONS I PROBLEMES.

5.1.- Enuncieu el primer principi de la termodinàmica. Calculeu la variació total d'energia interna d'un mol de gas perfecte monoatòmic quan evoluciona del punt A al B pel camí ACDB tal com s'indica en la figura adjunta.



5.2.- Quan ens freguem les mans per calfar-nos, de quin principi termodinàmic fem ús?

5.3.- De les següents proposicions, indiqueu quina és correcta:

- a) $W = 0, \Delta U = Q = m > 0$
- b) $W = n, \Delta U = 0, Q = -n ; n > 0$
- c) $\Delta U = 0, W = 0, Q = p < 0$

5.4.- Un mol d'oxigen experimenta canvis reversibles des d'una pressió de 10 atm i 10 l de volum, i fins que la pressió es redueix a 1 atm, d'acord amb els següents processos:

- a) A volum constant.
- b) A temperatura constant.
- c) Adiabàticament.

Suposat que el seu comportament és el d'un gas ideal, calculeu els valors de W , Q i ΔU per a cada procés.

Sol.: a) $W=0, \Delta U=Q=-5485,5 \text{ cal}$; b) $\Delta U=0, Q=W=5558 \text{ cal}$; c) $W=-\Delta U=12281 \text{ J}, Q=0$

5.5.- L'energia interna d'un gas ideal ve donada, per a un mol, per l'expressió $U=R(aT - a \ln(a-T))$, on R és la constant dels gasos ideals i a és una altra constant. Calculeu les calors molars d'eixe gas, a pressió i volum constants, i la seua constant adiabàtica.

Sol.: $RT/(a-T)$; $aR/(a-T)$; a/T

5.6.- Es comprimeix adiabàticament un volum de 22,4 litres de N_2 gasós a $0^\circ C$ i 1 atm fins a un 10% del seu volum inicial. Calculeu-ne la pressió final, la temperatura final i el treball que s'ha de fer sobre el sistema.

Sol.: 25,1 atm.; 685,7 K; -2063,5 cal.

5.7.- En un recipient de 12 m^3 hi ha 4 kg de N_2 ($M_M=28$) a una temperatura de 300 K. Calculeu:

- El treball necessari per reduir el volum a la meitat si el procés té lloc a pressió constant i si té lloc a temperatura constant.
- La temperatura final després de cada procés.

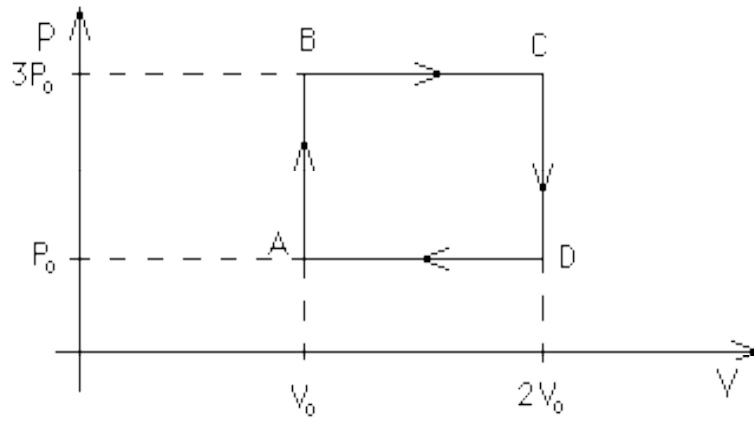
Sol.: $-1,8 \cdot 10^5\text{ J}$; $-2,5 \cdot 10^5\text{ J}$; 150 K; 300 K.

5.8.- Cinc mols d'un gas ideal diatòmic es troben inicialment a 320 K i ocupen un volum de 100 l. Experimenta una expansió isoterma fins que duplica el seu volum. A continuació experimenta una compressió adiabàtica fins que arriba als 620 K. Calculeu:

- Volum i pressió final del gas.
- Calor absorbit durant el procés.
- El treball i la variació d'energia interna durant tot el procés.
- Representeu el procés en un diagrama P-V.

Sol.: a) 38,3 l; 6,63 atm b) 2218 cal c) -5282 cal; 7500 cal

5.9- Un mol de gas ideal monoatòmic recorre el cicle reversible de la figura, on $P_0=2$ atm i $T_A=27$ °C. Calculeu la calor que absorbeix i la calor que cedeix el sistema en un cicle.



Sol.: 6,3 Kcal; 5,1 Kcal.

TEMA 6. SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.

6.1.- EVOLUCIONS REVERSIBLES I IRREVERSIBLES D'UN SISTEMA.

Imaginem un sistema termodinàmic en equilibri. Si es varia infinitesimalment alguna de les seues magnituds d'estat en un sentit determinat, el sistema evoluciona fins a un altre estat d'equilibri. Si es produeix la mateixa variació en sentit contrari des d'aquest darrer estat i el sistema torna a l'estat inicial, es diu que el procés és reversible. Tanmateix, si la variació produïda en un sistema en equilibri no és infinitesimal, aquest sistema s'apartarà de l'equilibri i evolucionarà fins a un nou estat d'equilibri, però serà incapaç de tornar a l'estat inicial invertint el sentit de l'evolució. Es diu llavors que el sistema ha evolucionat de manera irreversible. Per tant, la reversibilitat va associada a la capacitat de tornar enrere el procés, de manera que el sistema termodinàmic mateix puga tornar a la seua situació inicial. Això implica que tots els estats pels quals passa el sistema han de ser també estats d'equilibri. Estrictament no existeixen els processos reversibles; això no obstant, constitueixen una primera aproximació a molts fenòmens i permeten simplificar-ne els càlculs.

6.2.- SEGON PRINCIPI DE LA TERMODINÀMICA.

Hi ha molts processos en la natura en els quals s'observa que un sistema evoluciona espontàniament en un sentit, però no mai en sentit contrari.

Per exemple, un sistema amb un cos a temperatura elevada en contacte amb un altre de menor temperatura evolucionarà fins que ambdós cossos assolisquen una temperatura intermèdia (si mesquem 1 litre d'aigua a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ amb un altre a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ finalment tindrem 2 litres a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$). No obstant això, no s'ha observat mai que passe espontàniament a l'inrevés, que posat en contacte un cos calent amb un de gelat, el calent augmente la seua temperatura i el gelat la disminuïska, malgrat que tant aquest procés com l'anterior no violen el primer principi de la termodinàmica o de conservació de l'energia.

Això fa pensar en l'existència d'un principi, d'igual categoria que el principi de conservació, que indique quin és el sentit espontani en el qual es verificarà l'evolució d'un sistema. Aquest rep el nom de **segon principi de la termodinàmica**.

Per explicar per què l'evolució d'un procés termodinàmic té lloc en un *sentit determinat* s'introdueix una magnitud anomenada **entropia**. La variació infinitesimal de

l'entropia d'un sistema termodinàmic que intercanvia una quantitat infinitesimal de calor δQ amb el seu entorn es defineix com:

$$dS = \delta Q / T \quad (6.1)$$

on δQ és la calor absorbida o cedida pel sistema i T la seua temperatura.

L'entropia és una funció d'estat, i per tant la seua variació depèn únicament de l'estat inicial i final del sistema, i no del camí seguit per arribar d'un estat a l'altre. El signe de les variacions d'entropia del sistema més l'ambient serveix per a predir l'espontaneïtat o no d'un procés.

Imaginem un sistema ST que pot evolucionar amb el seu entorn E . Si la temperatura T de ST és major que la T' de la E (figura 6.1), el sentit espontani de l'evolució és aquell segons el qual la calor δQ flueix des del sistema cap a l'entorn.

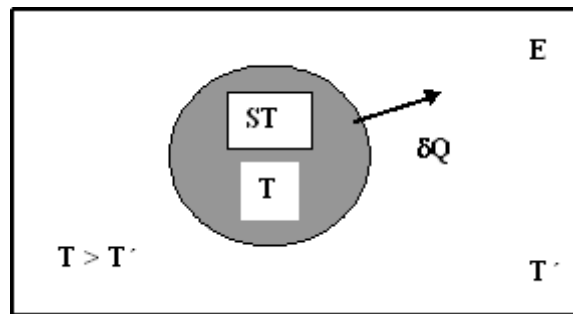


Figura 6.1

Estudiem el signe de dS :

$$(dS)_{ST} = -\delta Q/T, \text{ ja que el sistema cedeix calor } (-\delta Q).$$

$$(dS)_E = \delta Q/T', \text{ ja que l'ambient absorbeix calor } (\delta Q).$$

$$(dS)_{ST+E} = (dS)_{ST} + (dS)_E = \delta Q \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) > 0 \quad (6.2)$$

Així doncs, quan la variació d'entropia del sistema més la del seu entorn és positiva (augmenta), el procés és espontani.

Vegem el cas contrari. Imaginem el mateix sistema i entorn que en el cas anterior, en les mateixes condicions $T > T'$, però suposem que és l'entorn el que cedeix calor al sistema (figura 6.2):

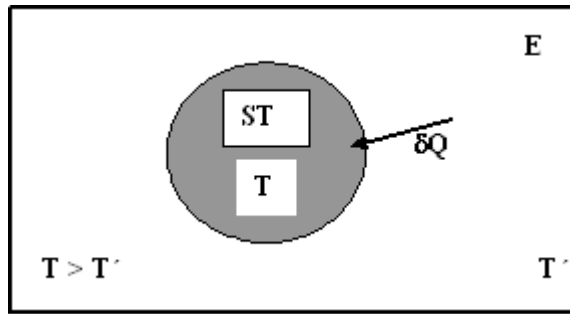


Figura 6.2

En aquest cas:

$$(dS)_{ST} = \delta Q/T \text{ ja que el sistema absorbeix calor } (\delta Q).$$

$$(dS)_E = -\delta Q/T' \text{ ja que l'ambient cedeix calor } (-\delta Q).$$

$$(dS)_{ST+E} = (dS)_{ST} + (dS)_E = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) < 0 \quad (6.3)$$

Així doncs, quan la variació d'entropia del sistema més la del seu entorn és negativa (disminueix), el procés no pot tenir lloc espontàniament.

Amb això podem concloure que l'expressió (6.1) és útil per a conèixer el sentit natural d'evolució d'un sistema amb el seu entorn. Podem considerar (6.1) com la definició matemàtica del segon principi de la termodinàmica.

La variació d'entropia d'un sistema que evoluciona reversiblement des d'un estat 1 a un altre 2 és:

$$\Delta S_{\text{rev}} = S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} \quad (6.4)$$

La unitat de S al SI és el joule/Kelvin (J/K), encara que també s'empra la cal/K.

Si un procés és irreversible només podem dir que:

$$\Delta S_{\text{irrev}} = S_2 - S_1 > \int \frac{\delta Q}{T} \quad (6.5)$$

que es coneix com a **desigualtat de Clausius**.

És a dir, en general:

$$dS \geq \delta Q / T \quad (6.6)$$

amb el signe = per a processos reversibles i amb el signe > per als irreversibles.

Imaginem ara un sistema aïllat que no intercanvie calor amb el seu entorn. En aquest cas $\delta Q = 0$ i per tant $\Delta S_{\text{sist. Aïllat}} \geq 0$ i $(S_{\text{sist. Aïllat}})_2 \geq (S_{\text{sist. Aïllat}})_1$. Com que tots els sistemes evolucionen realment de manera irreversible, es pot enunciar el **segon principi de la termodinàmica** de la següent manera: **tot procés que tinga lloc espontàniament origina un augment de l'entropia de l'Univers (sistema + entorn).**

El segon principi de la termodinàmica s'anomena també **principi d'evolució**, a diferència del primer principi o de conservació. Cal fer notar que un sistema pot disminuir la seua entropia, amb la condició que en el conjunt sistema + entorn augmente l'entropia.

6.3.- CÀLCUL DE LA VARIACIÓ D'ENTROPIA DE DIFERENTS PROCESSOS.

Considerarem només processos reversibles. Per als processos irreversibles caldrà prendre el signe > en lloc del =. Distingirem també els casos en què els sistemes siguin sòlids o líquids i gasos ideals.

a) Sòlids o líquids:

a-1.- Canvi d'estat:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{1}{T}\right) \int \delta Q = \frac{Q}{T} = \frac{m L}{T} \quad (L=\text{calor latent}). \quad (6.7)$$

a-2.- Sense canvi d'estat:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = mc \int \frac{dT}{T} = mc \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (6.8)$$

b) Gasos ideals: considerarem que el sistema evoluciona reversiblement des de l'estat 1 fins a l'estat 2 passant des de les condicions inicials P_1 V_1 i T_1 fins a les condicions finals P_2 V_2 i T_2 . La variació d'entropia és:

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{(dU + \delta W)}{T} = \int \frac{dU}{T} + \int \frac{\delta W}{T} =$$

$$= n C_v \int \frac{dT}{T} + \int \frac{PdV}{T} = n C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n R \int \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = n C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6.9)$$

Aquesta equació proporciona la variació d'entropia del sistema en funció de les temperatures i dels volums inicials i finals per a qualsevol procés reversible.

Igualment es pot demostrar que:

$$\Delta S = n C_v \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) + n C_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6.10)$$

$$\Delta S = n C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (6.11)$$

Les expressions (6.10), (6.11) i (6.12) es poden simplificar per a les transformacions més comunes: isotermes, isocores, isòbares i adiabàtiques.

Cas 1) **ISOTERMES**: Com que T és constant, $T_2 = T_1$ i de (6.9):

$$\Delta S = n R \ln(V_2 / V_1) \quad (6.12)$$

de (6.11):

$$\Delta S = n R \ln(P_1 / P_2) \quad (6.13)$$

Cas 2) **ISOCORES**: Com que V és constant, $V_2 = V_1$ i de (6.9):

$$\Delta S = n C_v \ln(T_2 / T_1) \quad (6.14)$$

de (6.10):

$$\Delta S = n C_v \ln(P_2 / P_1) \quad (6.15)$$

Cas 3) **ISÒBARES**: Com que $P = C$, $P_2 = P_1$ i de (6.10):

$$\Delta S = n C_P \ln(V_2 / V_1) \quad (6.16)$$

de (6.11):

$$\Delta S = n C_P \ln(T_2 / T_1) \quad (6.17)$$

Cas 4) **ADIABÀTIQUES** : Com que $Q = 0$, es té:

$$\Delta S = 0 \quad (6.18)$$

6.4.- INTERPRETACIÓ MOLECULAR DE L'ENTROPIA.

Per tal d'introduir la interpretació molecular que es fa de l'entropia, estudiarem l'evolució natural d'un gas compost per 4 molècules. Suposem que aquestes es poden trobar en qualsevol dels dos recipients **A** i **B** intercomunicats tal com mostra la figura 6.3. Si les molècules són iguals, l'evolució natural que cal esperar serà aquella que farà que la pressió d'aquests dos recipients iguals siga la mateixa. Això suposa una situació amb dues molècules de gas en cada recinte. És a dir, de tots els *macroestats* possibles M a Q (figura 6.3), el més estable serà l'estat O , i qualsevol altra configuració possible evolucionarà cap a aquest macroestat. L'evolució cap a l'estat O serà l'evolució espontània del sistema, i per tant aquest serà l'estat amb major entropia.

D'altra banda, si individualitzem les molècules, numerant-les d'1 a 4 a fi d'estudiar les diverses configuracions possibles, hi trobarem els diferents *microestats* possibles amb què es poden presentar cadascú dels *macroestats* de M a Q :

Del macroestat M , i anàlogament del Q , només hi ha una opció : **1 2 3 4**

Del macroestat N , i anàlogament del P , es tenen els següents 4 possibles microestats:

$$\mathbf{1 / 2 3 4} \quad \mathbf{2 / 1 3 4} \quad \mathbf{3 / 1 2 4} \quad \mathbf{4 / 1 2 3}$$

Del macroestat O es tenen 6 possibles microestats:

$$\mathbf{1 2 / 3 4} \quad \mathbf{1 3 / 2 4} \quad \mathbf{1 4 / 2 3} \quad \mathbf{2 3 / 1 4} \quad \mathbf{2 4 / 1 3} \quad \mathbf{3 4 / 1 2}$$

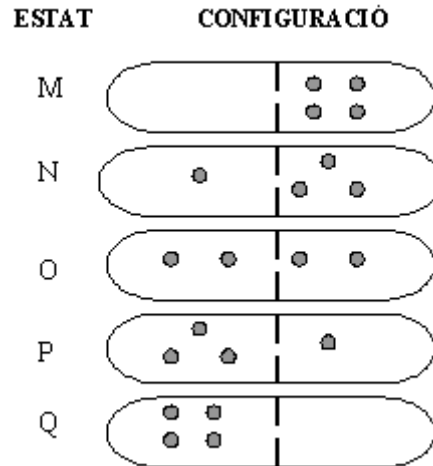


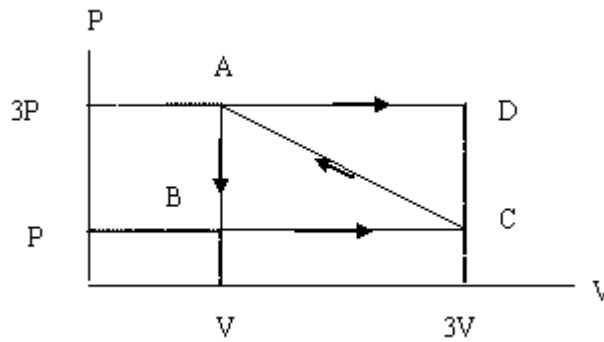
Figura 6.3

Per tant, l'estat de major entropia O , cap al qual evoluciona el sistema de manera espontània, és a més el més probable en tant que té un major nombre de microestats (configuracions) possibles. Podem dir, per tant, que la tendència de l'entropia a augmentar i la tendència del sistema a presentar el macroestat termodinàmicament més probable són equivalents. És a dir, l'equilibri termodinàmic d'un sistema aïllat es correspon amb aquelles situacions on la probabilitat termodinàmica és màxima.

Podem considerar que els estats més *ordenats* són el M i el Q , ja que només tenen una sola configuració (microestat) possible. Aleshores l'estat més *desordenat*, amb més configuracions (microestats) possibles, seria O . Amb aquesta interpretació del que és estar més o menys *ordenat*, és normal identificar *increment d'entropia* amb *increment de desordre* i afirmar que l'evolució natural d'un sistema és la tendència cap a l'estat de *major desordre*.

QÜESTIONS I PROBLEMES.

6.1.- Enuncia el segon principi de la termodinàmica. Un mol de gas ideal diatòmic evoluciona d'A a D seguint el camí ABCAD indicat a la figura. Calculeu la variació total de l'entropia del sistema.



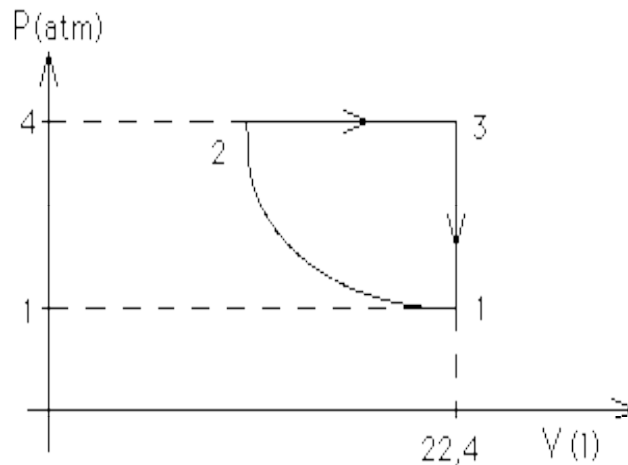
6.2.- Quines són les dimensions i unitats de l'entropia?

6.3.- Un cos a temperatura T_1 cedeix Q calories al medi ambient de temperatura T_2 amb $T_1 > T_2$. Comproveu que en aquesta transformació irreversible l'entropia augmenta.

6.4.- Per al diòxid de carboni $c_p = 7 + 7 \cdot 10^{-3}T$ (cal/mol K). Calculeu la quantitat de calor necessària per a augmentar la temperatura de 200 g d'aquest gas des de 27 °C fins a 327 °C si el volum roman constant. Calculeu la variació d'entropia.

Sol.: 11,1 Kcal; 25 cal/K

6.5.- Un mol d'un determinat gas diatòmic descriu el cicle de la figura:



Determineu els valors de totes les variables termodinàmiques en cada punt i la variació d'entropia de cada transformació i del cicle complet (hi ha una transformació isòbara, una isocora i una isoterma).

Sol.: $T_1=T_2=273\text{ K}$; $T_3=1092,7\text{ K}$; $V_2=5,6\text{ l}$; $\Delta S_{1,2}=-2,77\text{ cal/K}$; $\Delta S_{2,3}=9,7\text{ cal/K}$; $\Delta S_{3,1}=-6,93\text{ cal/K}$.

6.6.- Si 1,4 mols de H_2 experimenten un canvi reversible i isoterm des d'un estat A (5 atm, 8 litres) fins a un estat B (2 atm), calculeu el treball, la calor, la variació d'energia interna i la d'entropia del procés.

Sol.: $W = 893,9\text{ cal}$; $Q = 893,9\text{ cal}$; $\Delta U = 0$; $\Delta S = 2,57\text{ cal/K}$

TEMA 7. MOVIMENT ONDULATORI.

7.1.- EQUACIÓ D'UNA ONA.

El moviment harmònic simple d'una partícula el descriu l'equació:

$$y = A \sin \omega t$$

La partícula repeteix la seua posició, amb les mateixes característiques cinemàtiques, cada cert temps anomenat **període**. Es trobarà en la posició y (distància de la posició d'equilibri) quan el temps d'oscil·lació siga t . A , anomenada **amplitud**, és el valor

màxim de y . Finalment, ω , anomenada **pulsació**, val $\omega = \frac{2\pi}{T}$. S'anomena **freqüència**,

ν , del nombre d'oscil·lacions per unitat de temps, de manera que $\nu = \frac{1}{T}$.

Si l'oscil·lació es transmet a altres partícules pròximes, aquestes es posaran a vibrar igualment, de manera que l'envolupant (lloc geomètric) de les partícules afectades en una determinada direcció s'anomena **ona**.

En aquest cas, la posició respecte de l'equilibri de qualsevol partícula depèn de la seua distància del focus, x , i del temps transcorregut, t . Per tant, l'equació de l'ona serà una funció de dues variables: $y = f(x, t)$. Aquesta equació és:

$$y = A \sin 2\pi \left[\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right] \quad (7.1)$$

On T , λ i A caracteritzen l'ona. El període T i l'amplitud A tenen el mateix significat que en el moviment harmònic simple. La **longitud d'ona** λ es defineix com la separació mínima entre dos punts de l'ona amb idèntiques característiques cinemàtiques. La representació gràfica de la funció anterior, en un instant t , la dona la figura 7.1.

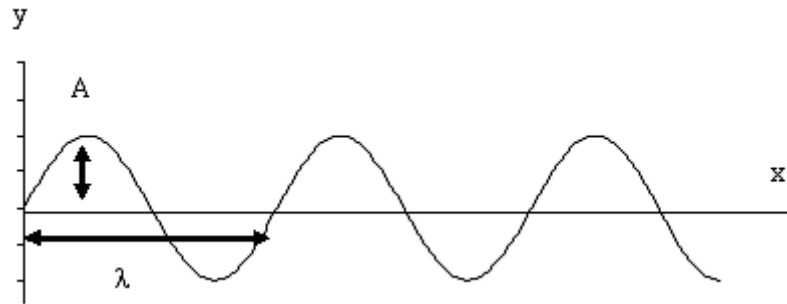


Figura 7.1

7.2.- INTENSITAT D'UNA ONA.

Si un focus emet una ona amb una potència P , es defineix la **intensitat de l'ona** com la potència per unitat de superfície. En cas que l'ona es propague per un medi isòtrop tridimensional la superfície és la d'una esfera. Llavors es té:

$$I = \frac{P}{S} = \frac{P}{4\pi r^2} = \frac{E}{S.t} \quad (7.2)$$

Si l'ona es propaga per un medi elàstic, l'energia rebuda en cada punt és emmagatzemada en forma d'energia cinètica més energia potencial, o el que és el mateix, en forma d'energia potencial màxima $E_{p_{\max}} = \frac{1}{2}KA^2$. Se'n dedueix, per tant, que l'energia d'una ona, i per tant la seua intensitat, és proporcional al quadrat de la seua amplitud. Això suposa que si una ona perd intensitat per alguna causa, es produirà una disminució de la seua amplitud. Tenim l'exemple d'una ona propagant-se per la superfície de l'aigua.

7.3.- ATENUACIÓ I ABSORCIÓ.

Vista l'equació (7.2), es dedueix que en allunyar-se l'ona del focus que la produeix augmenta el valor de r i, per tant, la intensitat disminueix. Si a la distància r_1 del focus la intensitat és I_1 i a la distància r_2 és I_2 (figura 7.2) és senzill comprovar que:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_2^2}{r_1^2} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \quad (7.3)$$

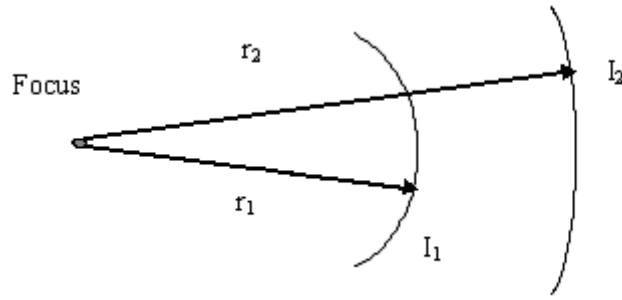


Figura 7.2

Aquest fenomen es coneix com a **atenuació** de l'ona. És a dir, l'atenuació és la disminució d'intensitat d'una ona pel fet d'allunyar-se del focus. L'atenuació és independent de la classe de medi pel qual es propaga l'ona.

No obstant això, el medi pel qual es propaga l'ona pot influir també perquè es produeixi una disminució de la seua intensitat. De fet, si l'ona cedeix energia en forma de calor al medi també es produirà una pèrdua d'intensitat. Aquest fenomen rep el nom d'**absorció**. En aquest cas, si la intensitat incident és I_0 (figura 7.3), la intensitat I després de travessar un medi de gruix x i de coeficient d'absorció β , que depèn del material, la dona la llei de l'absorció:

$$I = I_0 e^{-\beta x} \quad (7.4)$$

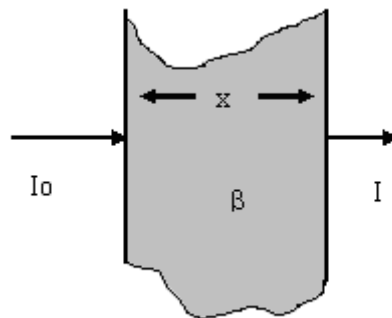


Figura 7.3

Es defineix el gruix de semiabsorció, D , com el que hauria de tenir un material perquè la intensitat inicial es reduïra a la meitat. Es demostra fàcilment que:

$$D = \frac{\ln 2}{\beta} \quad (7.5)$$

Cal recordar que, tant a causa de l'atenuació com de l'absorció, l'ona disminuirà la seua intensitat i per tant minvarà l'amplitud de l'ona.

7.4.- FACTOR DE TRANSMISSIÓ.

A més dels anteriors, hi ha un fenomen de pèrdua d'intensitat d'una ona que es produeix quan arriba a la superfície de separació entre dos medis. Aquest fenomen consisteix en la reflexió d'una part de l'energia de l'ona en la superfície de separació. Alhora es produeix una disminució en la intensitat de l'ona transmesa al segon medi (figura 7.4).

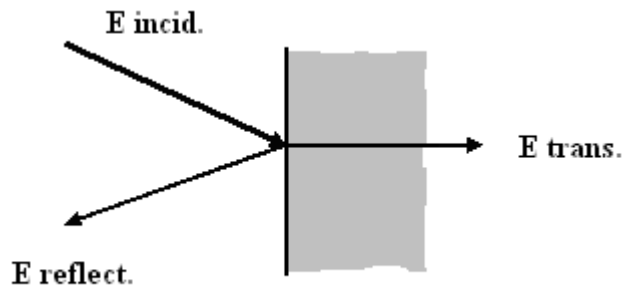


Figura 4.4

La relació entre l'energia transmesa i la incident rep el nom de *factor de transmissió*:

$$\Phi_t = \frac{E_{\text{trans.}}}{E_{\text{inciden.}}} = \frac{I_{\text{trans.}}}{I_{\text{inciden.}}} \quad (7.6)$$

La relació entre l'energia reflectida i la incident s'anomena *factor de reflexió*

$$\Phi_r = \frac{E_{\text{reflec.}}}{E_{\text{inciden.}}} = \frac{I_{\text{reflec.}}}{I_{\text{inciden.}}} \quad (7.7)$$

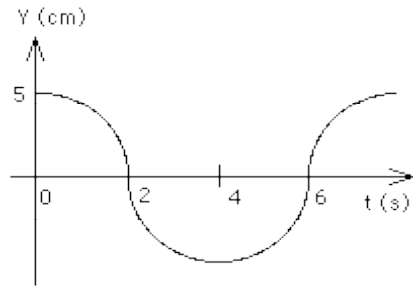
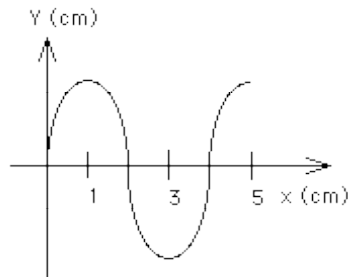
La suma d'ambdós factors és igual a la unitat:

$$\Phi_t + \Phi_r = 1 \quad (7.8)$$

Aquests factors depenen del tipus de superfície i del tipus d'ona. La seua aplicació es veurà posteriorment en l'estudi del so.

QÜESTIONS I PROBLEMES.

7.1.- La posició en funció del temps d'una partícula que vibra es representa en la figura **a**, i la de totes les partícules afectades en funció de la distància en la figura **b**. Obtingueu l'equació de l'ona i la seua velocitat de propagació.

Figura **a**Figura **b**

$$\text{Sol.: } y = 0,05 \text{ sen}2\pi(t/8-x/0,04); 0,005 \text{ m/s}$$

7.2.- Un focus puntual emet una ona de 10 Hz, 2 W de potència i 4 cm d'amplitud, que es propaga amb una velocitat de 2 cm/s.

- Escriu l'equació d'eixa ona.
- Calculeu-ne la intensitat en un punt situat a 2 m del focus.
- Si l'amplitud de l'ona és en eixe punt de 2 cm, quina serà l'amplitud a 3 m del focus?

$$\text{Sol.: } 0,04 \text{ W/m}^2; 0,0133 \text{ m}$$

7.3.- Calculeu l'energia que en 3 segons travessa una finestra de 2 m² si es troba situada a 50 m del focus d'una ona. Se sap que la intensitat a 100 m és de 10⁻⁵ W/m².

$$\text{Sol.: } 0,00024 \text{ J}$$

7.4.- La intensitat d'un feix de raigs X és de 40 W/cm² i es redueix en un 87,5% després de travessar 30 cm d'un medi absorbent.

- Quin serà el gruix de semiabsorció d'eixe medi?
- Quina serà la intensitat de l'ona després de travessar 40 cm?

$$\text{Sol.: } 0,10 \text{ m}; 2,5 \text{ W/cm}^2$$

7.5.- Un feix de raigs X, amb una intensitat de 300 W/m^2 , incideix sobre un múscul que recobreix un os. Si el factor de transmissió múscul - os és d'un 8%, quina intensitat es reflectirà en la superfície de l'os? Quina intensitat es transmetrà a l'os?

Sol.: 276 W/m^2 ; 24 W/m^2

TEMA 8. ACÚSTICA FÍSICA I FISIOLÒGICA.

8.1.- MAGNITUDS DEL CAMP ACÚSTIC. LLEI D'OHM ACÚSTICA.

La propagació en un medi elàstic de les compressions i expansions produïdes per un focus sonor rep el nom d'**ona sonora**. La seua obtenció requereix un dispositiu que vibre i actue com a focus: un altaveu, un transductor, etc. La seua propagació necessita un medi material que transmeta la pertorbació produïda pel focus. El so no es transmet pel buit.

La regió de l'espai que envolta el focus, i per on es propaga el so, s'anomena *camp acústic*. Quan un focus sonor emet un so es modifiquen algunes propietats del medi que l'envolta. Aquestes reben el nom de *magnituds del camp acústic*.

Imaginem un focus sonor F i, a una distància x , un element de volum dV del medi (figura 8.1).

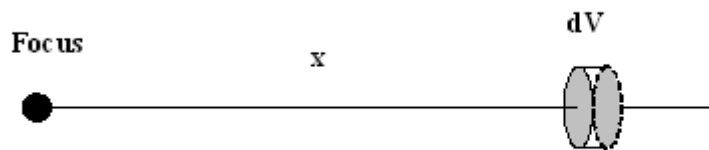


Figura 8.1

El so que emet F es propagarà comprimint i expandint els elements de volum successius fins arribar a dV després de recórrer una distància x , i així successivament. La pertorbació que es propaga en forma ondulatoria rep el nom d'ona de pressió, i la seua equació té la forma:

$$\Delta P = P \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (8.1)$$

On ΔP representa les variacions de pressió produïdes en el medi per la propagació del so, T i λ són, respectivament, el període i la longitud d'ona d'eixe so, i P és l'amplitud de l'ona, anomenada *amplitud de pressió*.

L'amplitud de pressió depèn tant de les característiques del medi pel qual es propaga el so com de la seua intensitat. La intensitat està relacionada amb l'amplitud A

de la vibració dels elements de volum considerats, i amb el període T . Es pot demostrar que:

$$P = (\rho v) \left(\frac{2\pi}{T} A \right) \quad (8.2)$$

on ρ és la densitat del medi per on es propaga el so i v és la velocitat de propagació del so en eixe medi. Tant ΔP com P es mesuren en pascals (Pa).

El producte $\rho v = Z$ s'anomena *impedància acústica*. Es mesura en *ohms acústics* i és característica del medi pel qual es propaga el so. El terme $\left(\frac{2\pi}{T} A \right) = U$ s'anomena *amplitud de la velocitat de vibració* i es mesura en m/s. L'equació (8.2) es pot escriure així:

$$P = Z U \quad (8.3)$$

Aquesta equació relaciona les magnituds del camp acústic P , Z i U i rep el nom de **Llei d'Ohm acústica**.

8.2.- INTENSITAT DEL SO.

Com en tota ona, la intensitat ve donada per $I = \frac{E}{S.t}$ i es mesura en W/m^2 . Es pot demostrar que la intensitat del so en funció de les magnituds del camp acústic equival a:

$$I = \frac{1}{2} \frac{P^2}{Z} \quad (8.4)$$

que, d'acord amb la llei d'Ohm acústica, es pot escriure també així:

$$I = \frac{1}{2} P U \quad \text{o bé} \quad I = \frac{1}{2} Z U^2 \quad (8.5)$$

Com qualsevol ona, la intensitat d'un so pateix també els fenòmens d'atenuació i d'absorció explicats en el capítol anterior. D'altra banda, la impedància acústica Z és un

factor determinant en la propagació del so quan arriba a la superfície de separació entre dos medis.

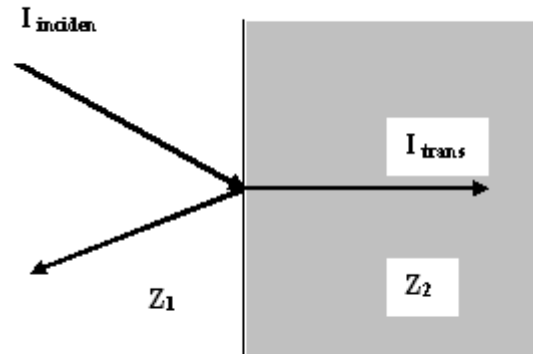


Figura 8.2

Suposem que un so es propaga per un medi d'impedància Z_1 i arriba a la superfície de separació amb un altre medi d'impedància Z_2 . Es pot demostrar que el factor de transmissió, ja definit en el tema anterior, es calcula en aquest cas com:

$$\Phi_t = I_{\text{trans}}/I_{\text{incident}} = \frac{4\phi}{(1+\phi)^2} \quad (8.7)$$

on:

$$\phi = \frac{Z_2}{Z_1} \quad (8.8)$$

És senzill demostrar que, si $Z_2 \ll Z_1$ o $Z_1 \ll Z_2$, la transmissió és dolenta ($\Phi_t \approx 0$) i per tant $I_{\text{trans}} \ll I_{\text{incident}}$. No obstant això, si $Z_2 \approx Z_1$ es transmet quasi tota la intensitat i $I_{\text{trans}} \approx I_{\text{incident}}$. Aquest fet permetrà justificar la configuració fisiològica de l'orella mitjana.

8.3.- LLEI DE WEBER-FECHNER. NIVELL D'INTENSITAT.

La percepció d'un so depèn de diversos factors anomenats *qualitats del so*. Són la intensitat, el to i el timbre. La **intensitat (S)**, relacionada amb la intensitat física I , permet classificar els sons en més forts o més dèbils. El **to**, relacionat amb la freqüència, permet distingir un so d'un altre i classificar-los en greus o en aguts. Si la freqüència és menor de 14 Hz tenim els infrasons, i si supera els 20.000 Hz tenim els ultrasons. En aquests dos casos no són audibles per l'orella humana. El **timbre**, relacionat amb els harmònics que acompanyen la freqüència principal, permet distingir dos sons d'igual freqüència emesos per instruments diferents.

L'orella humana és capaç de percebre sons dins d'una gamma de freqüències compresa aproximadament entre 14 i 20.000 Hz, i d'intensitats entre 10^{-12} i 1 W/m^2 . El conjunt d'intensitats i freqüències audibles s'anomena **camp d'audició**.

La resposta psicofisiològica de l'orella davant d'un so segueix una llei aproximadament logarítmica amb la intensitat física, de manera que la intensitat sonora pot escriure's d'acord amb la **llei de Weber-Fechner**:

$$S = K \log I \quad (8.9)$$

Si es pren com a intensitat llindar el valor $I_0 = 10^{-12} \text{ W/m}^2$ i com a valor de $K = 10$, es defineix el **nivell d'intensitat d'un so** d'intensitat I com:

$$S - S_0 = 10 \log(I) - 10 \log(10^{-12}) = \Delta S = 10 \log\left(\frac{I}{10^{-12}}\right) \quad (8.10)$$

En aquest cas ΔS s'expressa en **decibels (dB)**.

Cal adonar-se que, mentre que les intensitats físiques de dos sons es poden sumar, això mateix no es pot fer amb els nivells d'intensitat. Per exemple, si dos instruments iguals sonen alhora, i cadascun d'ells ho fa per separat amb una intensitat de 10^{-3} W/m^2 , tots dos junts proporcionaran una intensitat de $2 \cdot 10^{-3} \text{ W/m}^2$. No obstant això, els seus nivells d'intensitat no es poden sumar. O siga, que si un per separat origina un so de, per exemple, 70 dB, ambdós alhora no en donaran un de 140 dB.

8.4.- SENSACIÓ SONORA.

La resposta de l'orella humana al so depèn tant de la seua freqüència com de la seua intensitat. Si es representa gràficament, i en funció de la freqüència, la intensitat física necessària perquè l'orella humana pugua detectar un so, s'observa una corba com la que es mostra en la part inferior de la figura 8.3. Aquesta corba s'anomena *corba de sensació llindar*. S'hi pot apreciar que la intensitat mínima que ha de tenir un so per a ser audible és diferent per a les diverses freqüències.

D'altra banda, si augmentem considerablement la intensitat arriba un moment en què la resposta de l'orella és dolorosa. És la corba superior de la figura 8.3, que s'anomena *corba de sensació dolorosa*.

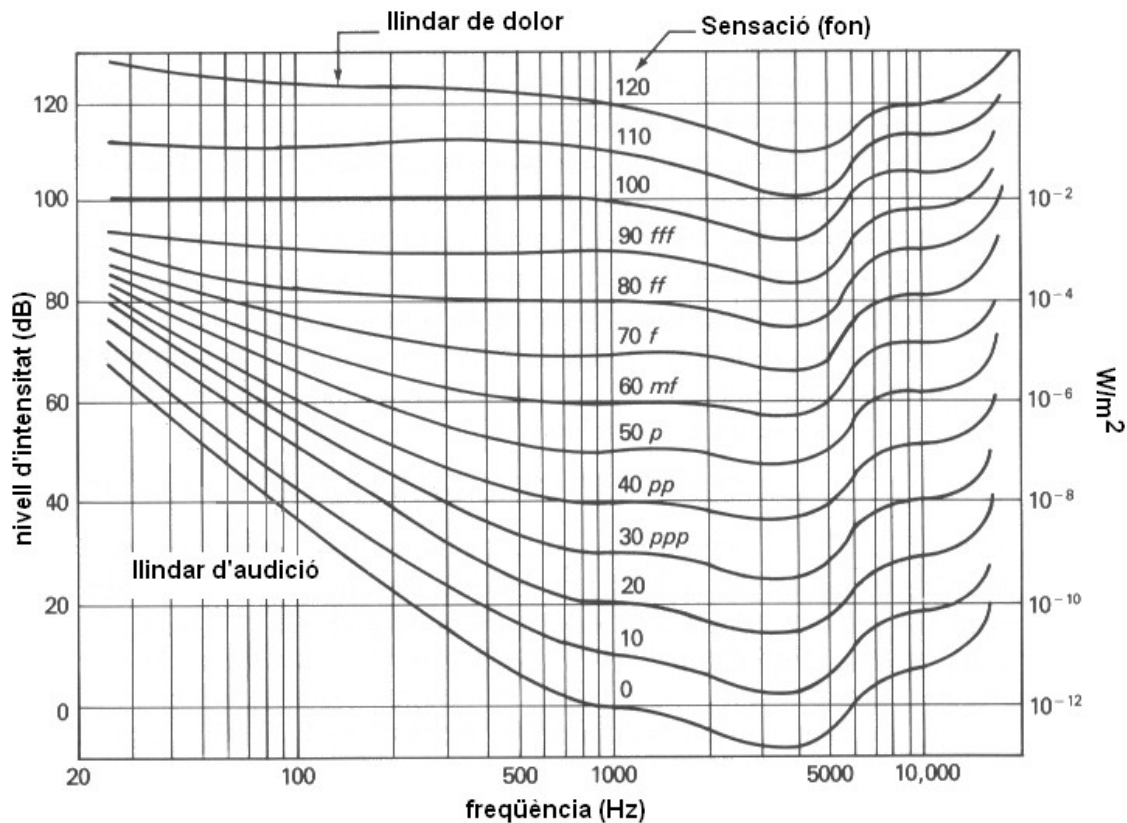


Figura 8.3. Corbes d'audició.

Entre ambdues corbes, llindar i dolorosa, hi ha les corbes que permeten comparar la sensació que produeixen dos sons de diferent freqüència, o d'igual freqüència però de diferent intensitat. Aquestes corbes s'anomenen *corbes d'igual sensació*. La sensació sonora es mesura en *fons*, i només es pot estimar amb el gràfic

adjunt. S'ha pres com a patró d'intensitat llindar (10^{-12}W/m^2) la corresponent al so de 1.000 Hz, de manera que per a aquesta freqüència coincideixen el valor del nivell d'intensitat i de la sensació sonora.

8.5.- BIOFÍSICA DE L'ORELLA.

L'orella transforma els impulsos mecànics (ones de pressió) en impulsos elèctrics que es traslladen al cervell pel nervi auditiu. Esquemàticament, l'orella es representa en la figura 8.4. Consta de tres parts: orella externa, orella mitjana i orella interna. L'orella externa està formada pel pavelló i el conducte auditiu, que actuen respectivament com a *antena* i com a *guia d'ones*. Acaba en el timpà, que és una membrana capaç d'oscil·lar amb la mateixa freqüència que la del so que li arriba.

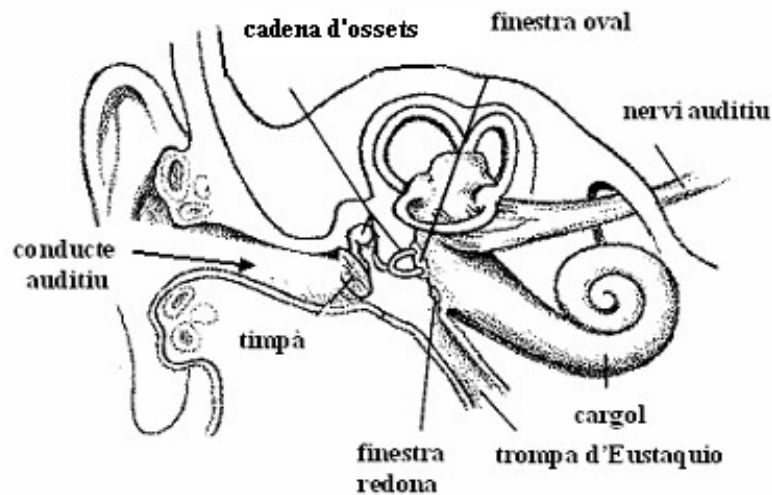


Figura 8.4

L'orella mitjana la constitueix una cadena d'ossets (martell, enclusa i estrep) i la trompa d'Eustaquí, i acaba en la finestra oval que dona pas a l'orella interna. La missió de la trompa d'Eustaquí és d'igualar les pressions sobre el timpà i evitar les oscil·lacions de gran amplitud que podrien danyar-lo. Com que la finestra oval és molt menor que el timpà, la missió de la cadena d'ossets és augmentar, fins unes 60 vegades, les amplituds de pressió del so. Això compensa la pèrdua d'intensitat que experimentaria el so si passara directament de l'orella externa, un medi aeri, a l'orella interna, on tenim un líquid limfàtic semblant a l'aigua i amb una impedància acústica unes 3.800 vegades major.

$$I_{\text{aire}} = \frac{1}{2} P^2/Z_a = \frac{1}{2} P^2/Z_a \quad (8.11)$$

$$I_{\text{orella mitj}} = \frac{1}{2} (60P^2)/Z_a \quad (8.12)$$

$$I_{\text{aigua}} = \frac{1}{2} P^2/Z_{\text{aigua}} = \frac{1}{2} (60 P)^2/3800Z_a \quad (8.13)$$

Dividint una per una altra:

$$I_{\text{aire}}/I_{\text{aigua}} \sim 3600/3800 \sim 1 \quad I_{\text{aire}} \sim I_{\text{aigua}} \quad (8.14)$$

Per tant, la intensitat del so no es modifica pràcticament quan passa de l'orella externa a l'orella interna.

Finalment, les vibracions transmeses a la finestra oval passen a l'orella interna, on es troba la còclea o cargol. Aquest està dividit per una membrana basilar on es troben les terminacions nervioses. Aquestes transformen els impulsos mecànics en els impulsos elèctrics que el nervi auditiu enviarà al cervell. El final de la còclea és la finestra redona. Aquesta la separa de nou de l'orella mitjana i serveix també per a compensar la pressió exercida sobre la finestra oval.

QÜESTIONS I PROBLEMES.

8.1.- Un so es transmet per un medi d'impedància acústica 272Ω acústics. Si l'amplitud de pressió del so a 1 m del focus és de 2 Pa, calculeu:

- a) La intensitat de l'ona a 20 m del focus.
- b) La potència del focus.

8.2.- Un mur de 60 cm té un gruix de semiabsorció de 80 cm i una impedància acústica de 4.200Ω acústics. Si al mur li arriba una ona de 5 W/m^2 :

- a) quina és la intensitat reflectida en la primera cara del mur?
- b) quina és la intensitat que arriba a la segona cara?
- c) quina és la intensitat reflectida en la segona cara?

(Impedància de l'aire $Z_a = 420 \Omega$ acústics)

Sol.: 3,35; 0,98; 0,66 W/m²

8.3.- El màxim nivell d'intensitat que poden suportar els treballadors d'una fàbrica és de 60 dB. Si cadascuna de les màquines produeix 40 dB, quantes en podran funcionar alhora?

Sol.: 100 màquines

8.4.- La sensació sonora d'un so de 100 Hz és de 100 fons. Quina és la seua intensitat física? Quin és el seu nivell d'intensitat en dB?

Sol.: 10^{-2} W/m^2 ; 100 dB

8.5.- Quant val la sensació sonora d'un so de 200 Hz i $I = 10^{-5} \text{ W/m}^2$? I el seu nivell d'intensitat?

8.6.- Un focus sonor emet un so de 1.000 Hz i de 0,5 W de potència. Calculeu el coeficient d'absorció del material amb què s'ha de construir un recinte perquè a 20 m del focus, i amb un gruix de 15 cm, no hi haja cap sensació sonora a l'interior del recinte. Considereu que el factor de transmissió és de 0,5.

Sol.: 1,136 cm⁻¹

8.7.- Una paret de 25 cm de gruix és a 10 m d'un focus sonor de 2 W de potència. Darrere d'aquesta paret el so es percep amb un nivell d'intensitat de 45 dB.

Una altra paret del mateix material, però amb un gruix de 35 cm, se situa també a 10 m del mateix focus. Al seu darrere el so es percep amb un nivell d'intensitat de 20 dB. Calculeu el coeficient d'absorció i el factor de transmissió del material amb què s'han construït els murs.

8.8.- A 3 km de la pista d'aterratge d'un aeroport es construeix un hotel.

a) Si a una distància de 30 m, un avió en enlairar-se dóna un nivell d'intensitat de 130 dB, quin nivell d'intensitat es percebrà a la porta de l'hotel?

b) Quin gruix han de tenir les parets de l'hotel, si el coeficient d'absorció del material emprat és de $0,6 \text{ cm}^{-1}$, perquè no hi haja cap sensació sonora a dintre? (Suposeu que per a eixe so la intensitat llindar és de 10^{-11} W/m^2 i el factor de transmissió és d'1).

Sol.: 90 dB; 30,7 cm