Apunts de termodinàmica i mecànica de fluids

Carles Batlle

Universitat Politècnica de Catalunya —BARCELONATECH

Índex

Presentació

Aquestes notes recullen el material de termodinàmica i de mecànica de fluids impartit als estudiants de *Models Matemàtics de la Física* de la FME els cursos 2011-2013, 2012-2013 i 2013-2014, al llarg d'unes set setmanes (el curs contenia també temes de mecànica clàssica, electromagnetisme i relativitat especial), amb tres hores de teoria i dues de problemes per setmana. S'inclou també la col·lecció de problemes de cada tema i indicacions per a la seva resolució, així com alguns del problemes d'examen, en alguns casos amb la solució detallada.

Vilanova i la Geltrú, Juliol de 2014

Part I

Termodinàmica

Capítol 1

Sistemes termodinàmics i primer principi

La termodinàmica estudia principalment les transformacions de calor en treball i viceversa. No va ser fins el 1842 que R.J. Mayer va establir l'equivalència entre calor i treball mecànic, i va enunciar de pas per primera vegada el principi de conservació de l'energia (el primer principi o llei de la termodinàmica). La relació quantitativa entre calor i treball és deguda a Joule, que va presentar els seus resultats a la British Association for the Advancement of Science el 1847. Prèviament es creia que la calor era un fluid, el calòric, la quantitat total del qual era invariable, i que l'escalfament o refredament d'un cos consistia simplement en el bescanvi d'aquest fluid amb altres cossos. Malgrat aquesta base teòrica errònia, Carnot va ser capaç, el 1824, d'arribar a un enteniment prou clar de les limitacions de la conversió entre calor i treball, que és essencialment el que coneixem com a segon principi de la termodinàmica.

Gràcies als treballs de Maxwell, Boltzmann i Gibbs (segona meitat del segle XIX), avui en dia sabem que l'origen de l'equivalència entre calor i treball és el moviment desordenat dels àtoms i molècules. Des d'aquest punt de vista, l'estudi de la calor és un cas particular de la mecànica. El que passa, però, és que l'enorme quantitat de partícules implicades ($\sim 10^{23}$) fa que el moviment individual de les mateixes sigui irrellevant des del punt de vista macroscòpic, i que sols els valors en mitjana de les propietats siguin importants. Aquesta branca de la mecànica s'anomena *mecànica estadística*, i ha portat a una comprensió molt satisfactòria de les lleis de la termodinàmica.

L'enfoc de la termodinàmica és, però, diferent. Aquí els principis es prenen com a postulats basats en l'evidència experimental, sense pensar en les descripcions microscòpiques. Encara que això pot semblar barroer des d'un punt de vista fonamental, té l'avantatge de ser més general i de poder aplicar-se a sistemes força complexos per als que una descripció basada en les tècniques de la mecànica estadística pot ser molt complicada d'obtenir.

En aquest primer tema veurem el primer principi, que estableix la conservació de l'energia i l'existència d'una funció d'estat, l'energia interna, mentre que en el tema següent tractarem el segon principi, que posa restriccions sobre les conversions de calor i treball i introdueix una nova funció d'estat, l'entropia. A més d'aquests principis, s'acostuma a mencionar també el principi zero, que afirma la propietat transitiva de l'equilibri tèrmic i permet definir experimentalment la temperatura, i el tercer principi, que tracta del valor de l'entropia a temperatura absoluta zero, i que sols té sentit en el marc de la teoria quàntica.

Una restricció important d'aquest curs és que no considerarem sistemes dinàmics oberts, és a dir, sistemes que poden bescanviar matèria amb el seu entorn, i tampoc considerarem sistemes de composició variable. Això deixa fora conceptes importants, com ara el de potencial químic, i pràcticament totes les aplicacions al camp de l'enginyeria química.

En clau més històrica, va ser el desenvolupament teòric de la termodinàmica, juntament amb el de l'electromagnetisme, el que va permetre el gran salt industrial de la segona meitat del segle XIX i els primers anys del segle XX.

En aquest tema seguirem bàsicament els capítols I i II de [1] i les seccions 2.1 i 2.2 de [2], amb algunes referències a [3].

1.1 Sistemes termodinàmics. Estats i transformacions. Equacions d'estat

L'estat d'un sistema mecànic format per N partícules queda totalment descrit en un cert instant donant $6N$ quantitats (les 3 components de la posició i les 3 components de la velocitat per a cada partícula; alternativament, es pot substituir les velocitats pels moments canònics). La termodinàmica té un concepte d'estat molt diferent, degut a que les quantitats amb què treballa s'obtenen de fer mitjanes: el coneixement de l'estat mecànic no és tant sols impossible (degut a l'elevat valor de N) sinó que, a més, és irrellevant.

L'estat termodinàmic es defineix a partir de certes propietats termodinàmiques que el determinen. Aquesta és una qüestió que s'ha de decidir experimentalment, i ho il·lustrarem amb alguns exemples. La propietat termodinàmica fonamental, que és sempre present en la definició d'un sistema termodinàmic, és la temperatura. La definició de la temperatura és una tasca no trivial, però no entrarem en detalls. Per a nosaltres la temperatura serà la temperatura absoluta $T > 0$, mesurada en graus Kelvin (K). La temperatura absoluta es pot definir teòricament (a partir de consideracions associades al segon principi de la termodinàmica), però es pot demostrar que aquesta definició coincideix amb la temperatura obtinguda a partir d'un termòmetre de gas ideal. Podeu trobar els detalls a les seccions 1-5 a 1-11 i al capítol 8 de [3], o a l'apèndix 1 de [2].

Veurem tot seguit alguns exemples de sistemes termodinàmics, amb les seves propietats.

- Sigui un cilindre que conté un cert volum d'un únic gas, amb un pistó que es pot moure verticalment. El volum V del sistema es pot conèixer per la posició del pistó, i la pressió p pel pes del pistó i de qualsevol massa afegida. Si les parets del cilindre són diatèrmiques (sense resistència tèrmica, permetent el pas lliure de calor) la temperatura T del sistema serà la mateixa que la de l'ambient. Per a aquest sistema, els valors p, V i T determinen l'estat del sistema. Aquest serà el sistema que emprarem normalment per il·lustrar els conceptes i fer càlculs.

- Si en el sistema anterior hi ha una barreja de N gasos, en lloc d'un de sòl, cal afegir-hi les concentracions c_i, $i = 1, 2, \dots, N$ dels diferents gasos.

- Sigui un fil prim que es pot estirar. Els experiments demostren que l'estat termodinàmic del fil queda determinat per la seva longitud L, la seva tensió $\mathcal{T}$ (una força), i la temperatura T.

- Les piles reversibles es composen de dos elèctrodes, cada un submergit en un electròlit diferent. Sota certes circumstàncies (sense generació de gasos i treballant a pressió atmosfèrica), l'estat queda determinat per la seva força electromotriu $\mathcal{E}$, la seva càrrega Z i la seva temperatura T.

- Els materials paramagnètics es caracteritzen per l'absència de magnetització si no hi ha un camp magnètic extern. Per a un sòlid paramagnètic, l'estat queda determinat per la magnetització total M, el camp d'inducció magnètica aplicat B i la temperatura T.

Les quantitats termodinàmiques poden ser *intensives*, si no depenen de la quantitat de material, o *extensives*, si en depenen. Així, T, p, c_i, $\mathcal{T}$, $\mathcal{E}$ i B són intensives, mentre que V, L, Z i M són extensives.

Direm que un sistema termodinàmic està en un *estat d'equilibri* si l'estat no canvia mentre no es variïn les condicions externes. En general, al variar les condicions externes, el propi concepte de propietat termodinàmica es veu compromès. Per exemple, si canviem la temperatura externa del cilindre de l'exemple anterior, les capes de gas més properes a la paret canviaran de temperatura abans que les regions més interiors, i no té sentit parlar de la temperatura del gas durant aquest procés. En aquest sentit, la termodinàmica que veurem s'anomena termodinàmica de l'equilibri, mentre que la seva generalització és la termodinàmica fora de l'equilibri.

Malgrat el que hem dit, ens interessa estudiar els canvis en l'estat d'un sistema, i això implica canviar les condicions externes. Un canvi d'estat s'anomena *transformació* o *procés*. Es diu que una transformació és *reversible* o *quasi-estàtica* si és possible efectuar-la fent que el sistema estigui, en qualsevol moment de la transformació, tant a la vora com es vulgui d'un estat d'equilibri. Aquest és un concepte límit, i es pot realitzar de manera aproximada canviant les condicions externes prou lentament per a que el sistema no s'allunyi mai massa d'un estat d'equilibri.

En el món real no hi ha processos exactament reversibles, però entendrem que quant diem reversible ens referim a aquestes realitzacions aproximades. Com en totes les aproximacions, la validesa en depèn de la precisió que vulguem dels resultats. Podem, per exemple, efectuar una expansió reversible del gas del cilindre amb el pistó mòbil si el movem molt poc a poc cap enfora; si el movem de pressa, es generaran corrents en la massa del gas, amb rarificacions en certes zones, i els estats intermedis no seran d'equilibri.

Si efectuem una transformació reversible entre un estat A i un estat B, podem retornar el sistema a l'estat A invertint els canvis lents que han permès passar d'A a B, i el sistema recorrerà els mateixos estats d'equilibri intermedis que en la primera transformació, però en l'ordre canviat (d'aquí el nom de reversible).

En qualsevol cas, la termodinàmica no està interessada en la descripció temporal de les transformacions (això forma part d'altres branques com la mecànica de fluids o la cinètica de les reaccions químiques). Veurem que les equacions diferencials de la termodinàmica són respecte a les variables d'estat, i no respecte al temps.

Els experiments mostren que les variables d'estat d'un cert sistema termodinàmic (en equilibri) no són independents, sinó que satisfan una relació anomenada *equació d'estat*. Així, per exemple, el sistema format per una quantitat fixada de gas té variables d'estat p, V, T que satisfan

$$f(p, V, T) = 0.$$

La forma de la funció $f : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{R}$ depèn de les característiques del gas. Així, per exemple, per a un gas ideal

$$pV = nRT \tag{1.1}$$

on $R = 8,314472$ J mol^{-1}K^{-1} és la constant dels gasos ideals, i n és el nombre de mols de gas presents, que es pot calcular a partir de la massa m en grams i la massa molar M com

$$n = \frac{m}{M}.$$

La massa en grams d'un mol de substància és $m_A = M$, i conté el nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ de molècules. L'equació d'estat dels gasos ideals representa prou bé el comportament dels gasos reals a pressions prou baixes i temperatures prou altes[1]. Si les condicions són, però, properes a la condensació, les desviacions respecte al comportament real són considerables i cal treballar amb equacions més complicades, la més simple de les quals és l'equació de Van der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \tag{1.2}$$

on a i b són constants positives que depenen del gas i v és el volum molar

$$v = \frac{V}{n}.$$

Aquesta equació té en compte el volum finit de les molècules i les forces d'atracció entre elles. Com que $T > 0$, l'equació és, en qualsevol cas, no vàlida per a $v < b$. Per $a = 0$, $b = 0$, l'equació de Van der Waals es redueix a la dels gasos ideals.

Per a un fil elàstic, per exemple d'acer, l'equació d'estat més simple és de la forma

$$\mathcal{T} = K(L - L_0(T)),$$

on K és la constant de Hooke i $L_0(T)$ és una funció de la temperatura que dóna la longitud del fil quan no té tensió.

[1] Temperatura alta vol dir, si no s'especifica res més, la temperatura ambient o superior.

El sòlid paramagnètic que hem considerat abans té una equació d'estat que, per a camps magnètics febles i temperatures altes, es pot aproximar per l'equació de Curie

$$M = C_C \frac{B}{T},$$

on C_C és la constant de Curie (depèn del material i de la quantitat del mateix).

Els sistemes termodinàmics descrits per 3 variables d'estat (que són tots els casos que hem vist) i que, degut a l'equació d'estat, tenen dues variables independents, s'anomenen *simples*, i serà els que considerarem normalment.

Si X_1 i X_2 són les altres dues variables d'estat que acompanyen a la temperatura T, l'equació d'estat

$$f(X_1, X_2, T) = 0 \tag{1.3}$$

defineix una superfície a $\mathbb{R}^3$ anomenada superfície d'estat. Tots els processos reversibles tenen lloc sobre aquesta superfície, i venen per tant descrits per corbes contingudes a la superfície d'estat.

A partir de les variables d'estat es poden definir altres propietats termodinàmiques que, en el cas de sistemes simples i emprant l'equació d'estat, seran, de fet, funcions de dues de les variables. Així, si tenim una quantitat F, serà, en general

$$F = F(X_1, X_2, T) = F_1(X_2, T) = F_2(X_1, T) = F_T(X_1, X_2) \tag{1.4}$$

encara que és possible que alguna de les representacions no existeixi. La quantitat termodinàmica F es pot representar llavors a $\mathbb{R}^3$ com una superfície parametritzada per les dues variables independents escollides, i els canvis reversibles donaran lloc a corbes sobre aquesta superfície. Per ser precisament variables d'estat, el canvi en F entre dos punts no dependrà del procés reversible en particular que es segueixi. Si $F = F_1(X_2, T)$, llavors

$$\Delta F = F(B) - F(A) = F_1(X_2(B), T(B)) - F_1(X_2(A), T(A)).$$

Aquesta propietat pot emprar-se per calcular el canvi en F seguint el camí que faciliti més els càlculs.

Si tallem la superfície d'estat amb plans perpendiculars als eixos s'obtenen corbes que depenen de l'eix escollit. Per a un sistema qualsevol, les *isotermes* són les corbes obtingudes fixant T. Per a sistemes (p, V, T), és costum representar p en funció de V. Així, per a un gas ideal, les isotermes són hipèrboles

$$p = p_T(V) = \frac{nRT}{V}, \quad V > 0.$$

Per a aquests sistemes es defineixen a més les *isòbares*, que tenen p fixada, i les *isocores*, que tenen V fixat.

1.2 Treball

Durant una transformació, un sistema pot efectuar un treball extern W positiu o negatiu:

$$\begin{array}{ll} W > 0 & \text{si el sistema fa treball sobre el medi exterior,} \\ W < 0 & \text{si el medi exterior fa treball sobre el sistema.} \end{array}$$

Per tant, si $W > 0$ l'energia flueix *des* del sistema, mentre que si $W < 0$ l'energia flueix *cap* el sistema. Aquest és un conveni històric, i de fet és una mica contra-intuïtiu des del punt de vista del sistema. Degut als orígens de la termodinàmica, com a ciència de les màquines tèrmiques, es considera que és positiu el treball que el sistema fa i que per tant és aprofitable pel món exterior.[2] Per exemple, si estirem o comprimim un fil de metall estem posant energia en el fil i $W < 0$; en canvi, si aprofitem l'estirament o arronsament del fil per aixecar un objecte, estem traient energia del fil i $W > 0$.

Considerem un sistema simple (p, V, T), i de moment pensarem que és el cilindre amb pistó que hem descrit anteriorment. Suposem que el pistó està a alçada h i que passa a alçada $h+\Delta h$. Si el pistó té secció S, això vol dir passar de volum V a volum $V + \Delta V$, amb $\Delta V = S\Delta h$. Si en aquest procés considerem que la pressió externa és aproximadament constant i igual a p_{ext}, la força que el sistema està fent contra l'exterior és $F = p_{ext}\, S$, i el treball serà

$$\Delta W = F\Delta h = p_{ext}\, S\Delta h = p_{ext}\, \Delta V.$$

Fixem-nos que si $\Delta V > 0$ el sistema s'està expandint contra la pressió exterior i per tant fa treball sobre el medi exterior; de la fórmula tenim que $\Delta W > 0$, tal com ha de ser pel conveni adoptat. Amb la construcció usual que porta a la integral tindrem, si p_{ext} varia amb V, que el treball al passar d'un volum V_A a un volum V_B serà [3]

$$W_{A\to B} = \int_{V_A}^{V_B} p_{ext}(V)\, \mathrm{d}V. \tag{1.5}$$

L'equació (1.5) és absolutament general, tant si la transformació és reversible o no. Si és reversible, però, llavors la pressió exterior és igual a la del sistema, p, que està ben definida, i a més, com que el sistema passa per estats d'equilibri, aquesta pressió es pot posar en termes de V i T emprant l'equació d'estat. Resulta així

$$W_{A\to B}^{\text{rev}} = \int_{V_A}^{V_B} p(V, T)\, \mathrm{d}V. \tag{1.6}$$

Per poder fer el càlcul cal donar el sistema específic i, a més, dir com T depèn de V. Per exemple, per a un gas ideal tenim que $p = \frac{nRV}{T}$ i

$$W = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} \mathrm{d}V.$$

[2] La convenció en la teoria de sistemes és justament a l'inrevés. La referència [3], tot i ser un llibre clàssic de termodinàmica, utilitza aquest conveni canviat.

[3] Encara que emprem dV, això **no** és una integral triple.

Si el procés és isotèrmic T és constant i obtenim llavors

$$W = nRT \log \frac{V_B}{V_A}. \tag{1.7}$$

El raonament emprat pot aplicar-se als sistemes que hem considerat prèviament, i les expressions corresponents per a alguns d'ells són les següents.

- Treball isotèrmic d'un fil de metall.

  $$W = -\int_{L_A}^{L_B} \mathcal{T}(L, T)\, \mathrm{d}L.$$

  El signe menys és degut a que si $\mathcal{T}$ és positiu cal fer treball sobre el fil per allargar-lo.

- Pila reversible. La força electromotriu $\mathcal{E} > 0$ és l'increment de potencial elèctric que una unitat de càrrega rep al passar per la pila. Si $\Delta Z < 0$ la pila es descarrega i l'efecte final és que s'ha comunicat energia $-\mathcal{E}\Delta Z > 0$ al circuit exterior. Per tant

  $$W = -\int_{Z_A}^{Z_B} \mathcal{E}(Z, T)\, \mathrm{d}Z.$$

Fixem-nos que, en tots els casos considerats, si el sistema té estats (X_1, X_2, T) el treball és sempre de la forma

$$\pm \int_{X_{2A}}^{X_{2B}} X_1(X_2, T)\, \mathrm{d}X_2 \tag{1.8}$$

on X_1 és la magnitud intensiva i X_2 és la magnitud extensiva, i per tant correspon geomètricament a l'àrea de la Figura 1.1, llevat del signe. El signe és $+$ per als sistemes (p, V, T), però és $-$ per al fil de metall i per a la pila reversible.

Pensant l'àrea associada al treball com una integral doble, és possible escriure el treball com una integral sobre la variable intensiva X_1.

Les transformacions *cícliques*, o *cicles*, són molt importants en la presentació i discussió del segon principi de la termodinàmica. Una transformació és cíclica si l'estat final és igual a l'estat inicial. Òbviament, si això es fa tornant a l'estat inicial revertint el camí seguit per arribar fins a un cert punt, el treball total associat al procés serà zero. És possible, però, no ferho així, i llavors el treball pot no ser nul. Per exemple, podem passar de A a B isotèrmicament a temperatura T_1, a B fer una transformació que canvii la temperatura de T_1 a T_2, arribant a un punt B', anar isotèrmicament a temperatura T_2 fins a A' i llavors fer un canvi invers de temperatura que retorni a T_1 en el punt A.

En qualsevol cas, per a un sistema simple, una transformació que retorna al punt inicial descriu una corba tancada en el pla de les variables X_2, X_1 i d'acord amb l'interpretació de l'àrea com a treball, el treball associat a la transformació cíclica és, llevat del signe, igual a l'àrea tancada per la corba. La Figura 1.2 il·lustra això per a sistemes (p, V, T). Si el cicle es

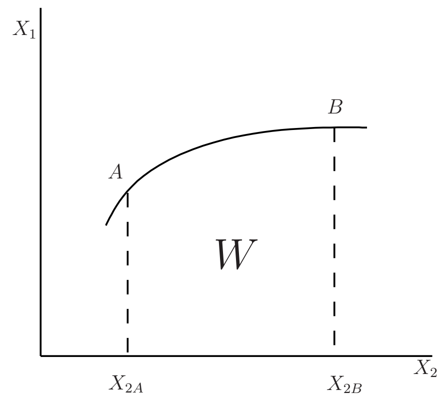


Figura 1.1: L'àrea W és, llevat del signe, el treball fet pel sistema entre quan la variable extensiva X_2 passa del punt A al punt B.

recorre en sentit horari, el treball realitzat durant l'expansió ABC és positiu i igual a l'àrea $A'ABCC'A'$, mentre que el treball durant la compressió CDA és negatiu i igual en valor a l'àrea $A'ADCC'A'$. El treball total és per tant positiu i igual a l'àrea encerclada $ABCD$. Això és degut a que l'expansió es fa, punt per punt, a una pressió superior que la compressió. Si el cicle es recorre en sentit antihorari, tots els signes canvien i el treball fet pel sistema és negatiu.

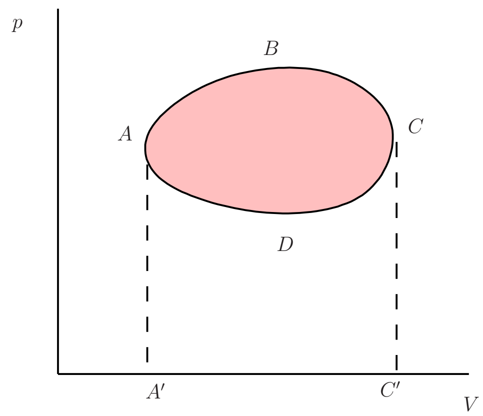


Figura 1.2: Transformació cíclica d'un sistema simple (p, V, T). El treball que fa el sistema és positiu si la corba es recorre en sentit horari, i negatiu en cas contrari.

1.3 El primer principi de la termodinàmica

El primer principi de la termodinàmica és essencialment l'afirmació del principi de conservació de l'energia per a sistemes termodinàmics.

Per a sistemes mecànics conservadors l'energia és la suma de les energies cinètica i potencial, i és per tant una funció de l'estat dinàmic (posicions i velocitats, o posicions i moments) del sistema. Si no actuen forces externes, aquesta energia roman constant. Si A i B són dos estats d'un sistema aïllat, i U_A i U_B són les corresponents energies, llavors

$$U_B = U_A.$$

Si al passar d'A a B actuen forces externes que fan un treball $-W$ sobre el sistema, llavors

$$U_B = U_A - W. \tag{1.9}$$

W és el treball que fa el sistema. Si $W > 0$, l'estat B té menys energia que l'estat A.

Suposem ara que no coneixem els detalls de la dinàmica del nostre sistema mecànic, i que per tant no podem calcular l'energia a partir de l'estat. Pensant que volem arribar a (1.9) podem, però, donar una definició empírica de l'energia, de la forma següent. Considerem un estat arbitrari O, que anomenarem *estat estàndard*, per al qual l'energia és, per definició, nul·la:

$$U_O = 0. \tag{1.10}$$

Aplicant ara forces sobre el sistema, podem passar de l'estat O a l'estat A. Definim llavors l'energia en l'estat A, inspirant-nos en (1.9) i tenint en compte (1.10), com

$$U_A = -W_A, \tag{1.11}$$

on W_A és el treball que fa el sistema (i $-W_A$ el que fem sobre el sistema). Si volem que U_A sigui realment una funció de l'estat del sistema, el treball W_A ha de dependre sols dels estats inicial O i final A, i no de la manera com passem de l'un a l'altre. Això és quelcom que s'ha de decidir experimentalment. Si no es verifica, és que l'energia no es conserva per al nostre sistema o que hi ha altres formes de canviar l'energia del sistema, a més de fent treball extern. Suposant, però, que no és aquest el cas, prendrem (1.11) com a definició de l'energia del sistema.

Podem tot seguit relacionar dos estats arbitraris de la forma següent. Passarem de A a B anant primer a l'estat estàndard i després fins a B. El treball total que fa el sistema en aquestes dues etapes és

$$W_{A\to B} = -W_A + W_B$$

i és independent del camí particular, a través d'O, que hem seguit. Aplicant (1.11) a l'estat A i al B queda

$$U_B - U_A = -W_{A\to B}$$

que és el mateix que (1.9). Cal notar que la construcció depèn de l'estat estàndard O que s'ha escollit. Si haguéssim triat un estat diferent O' com a estat de referència, tindríem una energia

U'_A per a l'estat A. És immediat demostrar que, si $W_{O'\to O}$ és el treball fet pel sistema al passar d'O' a O, llavors

$$U_A = U'_A + W_{O'\to O},$$

i les dues definicions difereixen sols en una quantitat independent de l'estat. Aquesta és la ben coneguda constant arbitrària de la definició de l'energia. Per tant

$$U'_B - U'_A = U_B - W_{O'\to O} - U_A + W_{O'\to O} = U_B - U_A.$$

Com que a la pràctica sols interessa la diferència d'energies entre estats, és irrellevant quin estat de referència es seleccioni.

Remarquem de nou que l'energia de l'estat d'un sistema, com a treball per arribar-hi des d'un estat de referència, cal que sigui una funció de l'estat i que l'energia d'A no depengui del camí seguit per anar de l'estat de referència a l'estat A. Imaginem que no fos aquest el cas, és a dir, que el sistema fes treball W_1 per anar d'O a A seguint una certa transformació P_1 i que fes treball W_2 entre els mateixos estats però mitjançant una transformació P_2. Sense pèrdua de generalitat podem suposar que $W_1 > W_2$. Llavors, arribats a A, podríem seguir la transformació P_2 en sentit invers, procés en el que hauríem d'invertir una quantitat W_2 de treball. Amb això hauríem tornat el sistema a l'estat original O (o qualsevol estat que vulgueu emprar com a inicial) i tindríem una quantitat neta d'energia $W_1 - W_2 > 0$: hauríem creat un *perpetuum mobile* de primera espècie, una màquina de moviment perpetuu que funcionaria com a font inesgotable d'energia. Malauradament, això no és possible.[4]

Tot aquest raonament és per a sistemes mecànics, on simplement hem suposat que desconeixem la dinàmica del sistema i no podem calcular l'energia com a suma de les energies cinètica i potencial. Si ara volem repetir la construcció anterior per a sistemes termodinàmics, caldrà admetre la possibilitat d'altres formes de bescanvi d'energia d'un sistema amb el seu entorn, a més del treball (sigui mecànic o electromagnètic).

Sigui per exemple un sistema format per una certa quantitat d'aigua a pressió atmosfèrica, i dos estats A i B amb $T_A < T_B$. Podem anar d'A a B per diversos camins. Podem, per exemple, escalfar l'aigua directament sobre una flama. En aquest procés el sistema realitza una petita quantitat de treball, degut a la petita expansió del volum de l'aigua al escalfar-se. Podem també introduir unes pales rotatòries a l'aigua i fer-les girar enèrgicament fins aconseguir l'escalfament desitjat. En aquest cas, a més del treball d'expansió, el sistema fa un treball molt més gran contra les pales (mitjançant la força de fregament). Veiem així que el treball necessari per anar d'A a B depèn del procediment que seguim. Si admetem el principi de conservació de l'energia per a aquest experiment, hem d'acceptar que la diferència de treballs mecànics entre els dos mètodes ha estat transferit al sistema, en el primer procediment, en forma de *calor*.

Per fer més precís aquest raonament procedim de la següent manera. Posem el nostre sistema en un contenidor, un aïllant tèrmic, que té la propietat que permet realitzar treball amb

[4]La construcció d'aquestes màquines és una dèria habitual entre els aficionats sense formació científica sòlida. Les andròmines que dissenyen, i fins i tot arriben a construir, estan generalment basades en complicats sistemes de politges i rodes, a vegades amb aigua que cau per una banda i puja per l'altra, o en dispositius magnètics que s'impulsen a ells mateixos.

l'entorn però no permet el pas de calor. En aquestes condicions, el treball $\hat{W}_{A\to B}$ realitzat pel sistema sols depèn dels estats inicial i final.[5] Posant $\Delta U = U_B - U_A$, tindrem

$$\Delta U + \hat{W}_{A\to B} = 0. \tag{1.12}$$

Aquesta relació permet definir experimentalment l'increment d'energia entre dos estats A i B qualsevol, amb l'única condició que la transformació sigui en condicions d'aïllament tèrmic. Per poder obtenir una expressió explícita en termes de les variables d'estat cal, però, saber calcular el treball entre els dos estats quan es passa de l'un a l'altre en condicions d'aïllament tèrmic. Com que l'energia és una funció de l'estat termodinàmic, el resultat obtingut és, però, independent de que el procés sigui en unes condicions o altres, incloent-hi que sigui reversible o no. Aquesta és una idea que es repeteix contínuament en la termodinàmica.

Amb el coneixement de ΔU en termes de les variables de l'estat inicial i final, podem repetir ara l'experiment de passar de A a B en condicions arbitràries (sense l'aïllament tèrmic). Com que la transició és entre els mateixos estats, si volem mantenir la llei de la conservació de l'energia, tindrem el mateix ΔU, però ara el treball $W_{A\to B}$ realitzat serà, en general, diferent de $\hat{W}_{A\to B}$. Per tant ara el membre dret de (1.12) serà diferent de zero

$$\Delta U + W_{A\to B} = \Delta Q. \tag{1.13}$$

La quantitat ΔQ és l'energia que ha rebut el sistema en forma diferent de la de treball i l'anomenarem, per definició, la *quantitat de calor* (o simplement calor) rebuda pel sistema en la transformació d'A a B que estiguem considerant. Fixem-nos que el conveni de signes és tal que $\Delta Q > 0$ augmenta l'energia del sistema, mentre que $W_{A\to B} > 0$ la disminueix. L'equació (1.13) és l'expressió del *primer principi de la termodinàmica*, és a dir, la conservació de l'energia per a sistemes termodinàmics. En essència, igual que per als sistemes mecànics, està afirmant que existeix una funció U de l'estat del sistema, que actua d'inventari de tots els fluxos d'energia del sistema amb l'entorn.

En el context de la termodinàmica l'energia U s'anomena *energia interna*, i és, en general, una funció de les variables termodinàmiques del sistema. De fet, emprant l'equació d'estat del sistema, podrem, per a sistemes simples, pensar que l'energia interna és funció de dues qualsevol de les variables. Així, per a sistemes (p, V, T), podem pensar que $U = U(V, T)$, $U = U(p, V)$, o que $U = U(p, T)$.

Per a una transformació cíclica l'estat final és el mateix que l'inicial, i per tant $\Delta U = 0$. En aquest cas el primer principi pren la forma

$$\Delta W = \Delta Q, \tag{1.14}$$

amb ΔW el treball fet pel sistema al llarg del cicle.

[5] Cal, però, que els dos estats es puguin assolir des de l'estat de referència en les condicions de l'experiment, és a dir, amb el sistema aïllat tèrmicament. Veurem que això no és sempre possible, però que llavors sí que és possible el procés invers, passar de l'estat d'interès al de referència; en aquest procés el sistema realitzarà un treball $-\hat{W}_{A\to B}$, i per tant podem definir igualment $\hat{W}_{A\to B}$.

Es pot veure ([1], pàgines 17-19, o capítol 4 de [3]) que la definició abstracta de calor que hem fet coincideix amb el concepte de calor emprat a la calorimetria. En aquesta branca de la física la calor es mesura en calories. Una caloria es defineix com la quantitat d'energia que cal per passar de $14,5$ºC a $15,5$ºC un gram d'aigua a pressió atmosfèrica. Pel primer principi, aquesta unitat ha de tenir una equivalència amb les unitats d'energia/treball, i la determinació d'aquesta relació va ser un dels resultats originals de Joule. Els experiments no són, però, senzills de fer amb precisió, i el 1950 el CIPM (*Comité International des Poids et Mesures*) va publicar el valor, obtingut com a mitjana de diversos experiments,

$$1 \text{ cal}_{15} = 4,1855 \text{ J}, \tag{1.15}$$

on el $_{15}$ fa referència a les temperatures implicades (hi ha també una cal$_4$ i una cal$_{20}$). De fet, hi ha diverses definicions de caloria, algunes d'elles relacionades amb la nutrició (en qualsevol cas, la caloria dels dietistes, que es designa per Cal, és, aproximadament, 1000 vegades la cal$_{15}$; no tenir en compte això us podria portar a la conclusió de que, amb el que mengeu, difícilment podríeu pujar a peu uns quants pisos).

Anem a aplicar ara el primer principi al cas de sistemes termodinàmics (p, V, T). Tal com hem dit, l'energia interna U és, degut a l'equació d'estat, una funció de dues d'aquestes variables. Degut a això, escriure

$$\frac{\partial U}{\partial T}$$

és ambigu, degut a que no es sap si la funció és $U(V, T)$ o $U(p, T)$. Això es podria solucionar escrivint els argument de la funció, per exemple, si és el cas,

$$\frac{\partial U}{\partial T}(p, T)$$

però és tradició en la literatura termodinàmica indicar amb un subíndex quina és la variable que és constant en el càlcul de la derivada parcial. La derivada anterior seria, per tant,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p .$$

És habitual també pensar en *variacions infinitesimals* i escriure el primer principi com

$$\mathrm{d}U + \mathrm{d}W = \mathrm{d}Q. \tag{1.16}$$

El problema d'aquesta notació és que fa pensar en diferencials de funcions. Això és correcte per a l'energia interna U, que és una funció de les variables d'estat, però no per al treball W o la calor Q, que no tenen cap valor definit en un estat, ja que les seves variacions depenen de com s'arriba a aquest estat. Per tenir en compte això s'escriu sovint

$$\mathrm{d}U + \delta W = \delta Q \quad \text{o, com és el cas de [3],} \quad \mathrm{d}U + đW = đQ.$$

Més endavant emprarem la notació δQ, però de moment usarem (1.13), i pensarem que, si X és una variable termodinàmica, llavors ΔX és prou petit per a que el canvi correspongui a una transformació reversible.

Des d'un punt de vista purament matemàtic, la 1-forma $p\mathrm{d}V$ no és exacta (en l'espai d'estats independents (p, V)), i per tant no es pot escriure com la diferencial d'una 0-forma W, $\mathrm{d}W$, i el mateix passa per tant amb $\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$.

Si pensem que $U = U(V, T)$ podem escriure

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V. \tag{1.17}$$

Combinant això amb el primer principi (1.13), i tenint en compte que per a sistemes simples (p, V, T) es té que $\Delta W = p\Delta V$, s'obté el primer principi en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \Delta V = \Delta Q. \tag{1.18}$$

De la mateixa manera, pensant que $U = U(p, T)$ o que $U = U(p, V)$, s'obtenen, respectivament,

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \Delta T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] \Delta p = \Delta Q, \tag{1.19}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \Delta p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] \Delta V = \Delta Q. \tag{1.20}$$

La *capacitat calorífica*, C, d'un objecte és la ràtio entre la calor absorbida i l'augment de temperatura aconseguit, en el límit que les variacions són arbitràriament petites:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \tag{1.21}$$

Aquest valor no està, però, definit si no s'especifiquen les condicions sota les que es produeix l'escalfament. En particular, hom té la capacitat calorífica a volum constant, C_V, i la capacitat calorífica a pressió constant, C_p. Posant $\Delta V = 0$ a (1.18) i emprant (1.21) hom té

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{1.22}$$

que és, en general, una funció de (V, T), mentre que, posant $\Delta p = 0$ a (1.19), surt

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{1.23}$$

que depèn de (p, T). Per a la majoria de substàncies i estats, $C_p > C_V$, degut a que, a pressió constant, una part de la calor absorbida fa treball d'expansió. Això és justament a l'inrevés per a l'aigua entre 0ºC i $3,98$ºC, ja que en aquesta regió la densitat augmenta amb la temperatura en lloc de disminuir, de manera que $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$. Això és el que permet que, generalment, sols es congelin les capes superficials dels llacs.

Considerem ara, com a exemple de sistema simple (p, V, T), un gas ideal. Es pot veure experimentalment (capítol 5 de [3] o secció II-5 de [1]) o demostrar teòricament, a partir de la teoria cinètica dels gasos (capítol 6 de [3] o secció 8.2 de [2]) que l'energia interna d'un gas ideal és sols funció de la temperatura absoluta

$$U = U(T). \tag{1.24}$$

L'energia interna no depèn, per tant, ni del volum ni de la pressió. Això es pot entendre intuïtivament tenint en compte que el model del gas ideal consisteix en partícules puntuals sense interacció entre elles, i interaccionant sols amb les parets del recipient per produir la pressió. En aquestes condicions, tota l'energia interna és energia cinètica, i aquesta sols depèn de la temperatura. Per a un gas ideal, l'equació (1.22) esdevé

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}. \tag{1.25}$$

De fet, pot demostrar-se (secció 8.2 de [2]) que per a un gas ideal $U(T)$ és lineal en T, i C_V és per tant constant. Integrant (1.25) resulta

$$U(T) = C_V(T - T_O) + U_O = C_V T + K, \tag{1.26}$$

on U_O és l'energia interna en l'estat de referència donat per T_O. A més, la forma (1.18) del primer principi és ara

$$C_V \Delta T + p\Delta V = \Delta Q. \tag{1.27}$$

A partir de l'equació d'estat $pV = nRT$ tindrem, considerant una transformació *petita* a partir d'un estat d'equilibri,

$$p\Delta V + V\Delta p = nR\Delta T.$$

Combinant això amb (1.27) resulta

$$(C_V + nR)\Delta T - V\Delta p = \Delta Q.$$

Si ara considerem que la transformació és a pressió constant, serà $\Delta p = 0$, i emprant (1.21) obtenim

$$C_V + nR = C_p.$$

Aquest relació entre les capacitats calorífiques d'un gas ideal s'acostuma a escriure per a un mol de gas, entenent que c_V i c_p són les capacitats d'un mol. Queda així

$$c_V + R = c_p. \tag{1.28}$$

Una aplicació de la teoria cinètica (vegeu les referències ja citades) mostra que, de fet,

$$c_V = \begin{cases} \frac{3}{2}R & \text{si el gas és monoatòmic,} \\ \\ \frac{5}{2}R & \text{si el gas és diatòmic.} \end{cases} \tag{1.29}$$

Emprant (1.28) s'obté llavors

$$c_p = \begin{cases} \frac{5}{2}R & \text{si el gas és monoatòmic,} \\ \\ \frac{7}{2}R & \text{si el gas és diatòmic.} \end{cases} \tag{1.30}$$

1.4 Transformacions adiabàtiques. Cicle de Carnot

Es diu que una transformació d'un sistema termodinàmic és *adiabàtica*[6] si és reversible i si el sistema està aïllat tèrmicament, de manera que no es produeixi cap bescanvi de calor entre ell i el seu entorn durant la transformació. La transformació que hem considerat en el primer pas de la definició de l'energia interna és, per tant, adiabàtica.

Podem expandir o comprimir un gas posant-lo en un cilindre amb unes parets i un pistó perfectament aïllants, i movent el pistó molt lentament. Si permetem una expansió adiabàtica, el gas fa un treball $\Delta W > 0$ contra l'exterior. Com que $\Delta Q = 0$, resulta $\Delta U = -\Delta W < 0$ i l'energia interna del gas decreix. Per a gasos ideals veiem, de (1.26), que això implica un descens de temperatura (això és cert també per a quasi tots els gasos reals).

Per tal d'obtenir una relació quantitativa entre el canvi de temperatura i el canvi de volum en la transformació adiabàtica d'un gas ideal, posem $\Delta Q = 0$, $\Delta W = p\Delta V$ i $\Delta U = C_V \Delta T$ en l'expressió del primer principi:

$$C_V \Delta T + p\Delta V = 0. \tag{1.31}$$

De l'equació d'estat podem obtenir p en funció de V i T,

$$p = \frac{nRT}{V}$$

i, substituint a (1.31), obtenim

$$C_V \Delta T + \frac{nRT}{V}\Delta V = 0. \tag{1.32}$$

Això és una equació que relaciona els canvis de T amb els de V en el pla (V, T). En el límit $\Delta V \to 0$ obtenim una equació diferencial ordinària per a la funció $T(V)$:

$$C_V \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V} + nR\frac{T}{V} = 0. \tag{1.33}$$

[6] A vegades s'utilitza el terme adiabàtic en el sentit més general d'una transformació d'un sistema tèrmicament aïllat, sigui reversible o no, i el cas reversible s'anomena llavors *isentròpic*.

Això és de variables separades i la solució és

$$\log T + \frac{nR}{C_V}\log V = \text{constant},$$

o

$$TV^{\frac{nR}{C_V}} = \text{constant}. \tag{1.34}$$

Posant $C_V = nc_V$ i tenint en compte la relació (1.28) resulta

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}, \tag{1.35}$$

on

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \begin{cases} 5/3 & \text{per a un gas monoatòmic,} \\ 7/5 & \text{per a un gas diatòmic,} \end{cases} \tag{1.36}$$

és el *coeficient adiabàtic* del gas. Emprant l'equació d'estat $pV = nRT$, les corbes adiabàtiques es poden també escriure en el pla (V, p),

$$pV^{\gamma} = \text{constant}, \tag{1.37}$$

o en el pla (p, T),

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = \text{constant}. \tag{1.38}$$

L'equació (1.37) es pot comparar amb la de les isotèrmiques

$$pV = \text{constant}.$$

En el pla (V, p) les corbes adiabàtiques són per tant qualitativament semblants a les isotèrmiques però, degut a que $\gamma > 1$, tenen més pendent. Existeix un tipus especial de transformació cíclica que combina les transformacions isotèrmiques i adiabàtiques, i que es coneix amb el nom de *cicle de Carnot*, i que apareix representat a la Figura 1.3. Començant a l'estat A, es realitza una expansió isotèrmica a temperatura T_1, fins arribar a l'estat B, punt on comença una nova expansió, però ara adiabàtica, que fa que la temperatura baixi fins a T_2. Es produeix llavors una compressió isotèrmica fins assolir un estat connectat adiabàticament amb l'estat inicial. Finalment, es retorna a l'estat inicial amb una compressió adiabàtica, que fa pujar la temperatura fins a T_1. En el sentit horari mostrat el cicle fa treball, prenent calor a temperatura T_1 i lliurant-ne a la temperatura més baixa T_2. Si es recorre en sentit antihorari, l'entorn fa treball sobre el sistema, agafant calor a temperatura T_2 i lliurant-ne a la temperatura més alta T_1 (i actuant per tant com un frigorífic).

Si la substància sotmesa al cicle és un gas ideal, l'energia interna sols depèn de la temperatura, i per tant no varia durant l'expansió isotèrmica a temperatura T_1. Com que en aquesta expansió el gas fa un treball $W_1 > 0$, tindrem que la calor associada serà

$$Q_1 = W_1 > 0$$

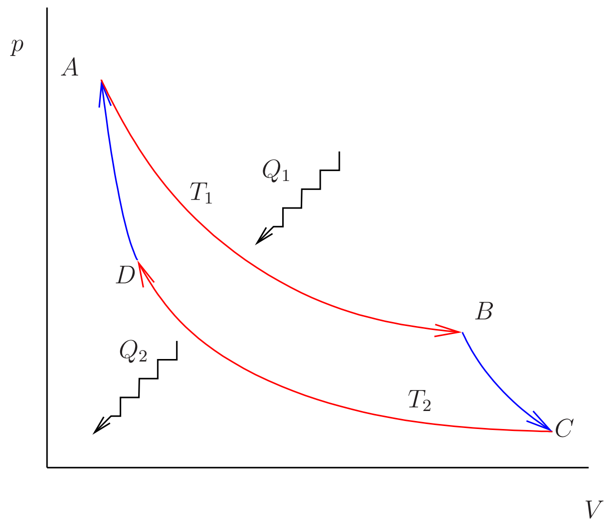


Figura 1.3: Cicle de Carnot en el pla (V, p). En vermell les isotermes i en blau les adiabàtiques. En el sentit dibuixat, tant Q_1 com Q_2 són positius. A més, $T_1 > T_2$.

i per tant el gas absorbeix calor en el procés. En la compressió isotèrmica és l'entorn el que fa treball sobre el gas i per tant $W_2 < 0$. La calor corresponent la designem per $\hat{Q}_2$ i verifica

$$\hat{Q}_2 = W_2 < 0,$$

i per tant el gas desprèn calor. És costum treballar amb el valor $Q_2 = -\hat{Q}_2$ d'aquesta calor que va del gas a l'entorn, i per tant $Q_2 > 0$.

Una aplicació simple i interessant de l'expansió adiabàtica d'un gas la proporciona el càlcul aproximat del descens de temperatura atmosfèrica amb l'alçada sobre el nivell del mar. L'efecte físic principal és l'existència de corrents de convecció que transporten contínuament aire calent amunt i aire fred avall. Quan l'aire de les regions baixes puja a regions de pressió més baixa s'expandeix. Degut a que l'aire és un conductor de la calor molt pobre, el procés es pot considerar aproximadament adiabàtic, de manera que disminueix la temperatura (per tant, l'aire que puja no es refreda degut a que l'aire que troba ja sigui fred). En el procés invers, l'aire que baixa es comprimeix adiabàticament i s'escalfa.

Per fer el càlcul, considerem una columna d'aire d'un metre quadrat i una llesca de la mateixa a alçada h, entre h i $h + \Delta h$. La diferència de pressió entre la superfície inferior i la superior de la llesca és deguda al pes de la mateixa, i per tant

$$\Delta p = -\rho g \Delta h, \tag{1.39}$$

on ρ és la densitat de l'aire. L'equació del gas ideal es pot escriure en termes de la massa de gas i de la massa molar M com

$$pV = \frac{m}{M} RT, \tag{1.40}$$

i la densitat és llavors

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{RT}p. \tag{1.41}$$

Posant això a (1.39) queda

$$\Delta p = -g\frac{M}{R}\frac{p}{T}\Delta h. \tag{1.42}$$

Derivant (1.38) s'obté immediatament la relació entre els canvis de pressió i temperatura sobre una adiabàtica

$$(\gamma - 1)\frac{\Delta p}{p} = \gamma\frac{\Delta T}{T}. \tag{1.43}$$

Combinant llavors (1.43) amb (1.42) podem escriure la relació entre les variacions d'alçada i de temperatura,

$$\frac{\Delta T}{\Delta h} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{gM}{R}. \tag{1.44}$$

Tenint en compte que l'aire és essencialment una barreja de gasos diatòmics ($\gamma = 7/5$) i que la massa molar mitjana de l'aire és $M = 28.9$ g mol^{-1}, hom té que el membre dret de (1.44) és

$$-\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{gM}{R} = -\frac{2}{7}\frac{9,8 \text{ m s}^{-2} \cdot 28.9 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{8,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ K m}^{-1},$$

és a dir, quasi 10 graus per kilòmetre. La variació real de la temperatura a la troposfera (fins a uns 10 km d'alçada) que és on les hipòtesis emprades tenen sentit, és força constant, tal com prediu el nostre model, però d'un valor menor, d'uns 7 graus per kilòmetre. El principal motiu de la discrepància és la condensació del vapor d'aigua en les masses d'aire que s'expandeixen i refreden. Aquest vapor d'aigua allibera, al condensar-se, una certa quantitat de calor, i el balanç no és tant negatiu com el que ha resultat dels nostres càlculs.

Per recordar

El *primer principi de la termodinàmica* afirma que, donat un sistema termodinàmic, existeix una funció U de les variables d'estat, anomenada *energia interna*, tal que, en qualsevol procés

$$\Delta U + \Delta W = \Delta Q.$$

En una transformació de l'estat A a l'estat B, el treball ΔW i el flux de calor ΔQ poden dependre del camí seguit, però $\Delta U = U(B) - U(A)$.

L'energia interna té cura de l'inventari de fluxos d'energia entre el sistema i el seu entorn. La no existència de la funció energia interna solucionaria immediatament tots els problemes energètics, en un Univers, però, força diferent del que coneixem.

Exercicis

1. Considereu dos gasos ideals separats per una paret diatèrmica, és a dir, una paret perfectament conductora que no permet cap gradient de temperatura. Digueu quines són les variables termodinàmiques del sistema, i escriviu les equacions d'estat.

2. L'equació d'estat de Van der Waals es pot escriure en termes d'unes variables reduïdes p_R, v_R i T_R de manera que sigui independent de les constants a i b, pròpies de cada gas. Siguin
$$p_C = \frac{a}{27b^2}, \quad v_C = 3b, \quad RT_C = \frac{8a}{27b}.$$
Els factors numèrics són arbitraris, però entendreu l'elecció en el problema que segueix a aquest. Definim
$$p_R = \frac{p}{p_C}, \quad v_R = \frac{v}{v_C}, \quad T_R = \frac{T}{T_C}.$$
Demostreu que en termes de les variables reduïdes l'equació de Van der Waals és
$$\left(p_R + \frac{3}{v_R^2}\right)\left(v_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_R, \quad v_R > \frac{1}{3}.$$
Demostreu que el *punt crític* $(p, v, T) = (p_C, v_C, T_C)$ és un punt d'equilibri termodinàmic per al gas de Van der Waals.

3. Considereu l'equació de Van der Waals en forma reduïda
$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)\left(v - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T, \quad v > \frac{1}{3}.$$
   (a) Escriviu l'equació de les isotermes $p = p(v)$ per a T fixada.
   (b) Demostreu que, depenent de si T està o no per sota d'un cert valor T_*, les isotermes tenen dos extrems relatius o no en tenen cap. Emprant aquest resultat, dibuixeu la forma general de les isotermes, distingint els dos casos possibles.
   (c) Demostreu que $T_* = 1$ i que, per tant, en termes de les variables originals, la forma de les isotermes és qualitativament diferent per a $T > T_C$ i per a $T < T_C$.

4. Es tenen 2 kmol de gas ideal a 0ºC, i es comprimeixen de forma reversible des de 4 m^3 a 1 m^3 a temperatura constant. Digueu si el sistema fa treball o és l'exterior el que fa treball sobre el sistema, i calculeu el valor d'aquest treball. Recordeu que $T(K) = t(^{\text{o}}\text{C}) + 273,15$.

5. Calculeu el treball isotèrmic al passar d'un volum V_A a un volum V_B per a un gas de Van der Waals.

6. Emprant el resultat del problema 5, repetiu el problema 4 per a l'amoníac, considerat com un gas de Van der Waals amb $a = 4,225 \cdot 10^{-1}$ J m^{3}mol^{-2} i $b = 3,707 \cdot 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}, i compareu els resultats.

7. L'equació d'estat d'una cert fil elàstic és

$$\mathcal{T} = KT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right)$$

on K és una certa constant pròpia del material i L_0 és una funció de T. Calculeu el treball necessari per comprimir, reversible i isotèrmicament, un fil de longitud L_0 fins a la meitat.

8. Escriviu el treball realitzat per un gas ideal que es transforma isotèrmicament entre V_A i V_B com una integral sobre la pressió, i calculeu-la. Demostreu que el resultat coincideix amb el que s'obté de (1.7) quan s'expressa en termes de les pressions inicial i final.

9. Calculeu quants Joules són absorbits per 3 mols d'un gas ideal que s'expandeix isotèrmicament des d'una pressió de 5 atmosferes fins a 3 atmosferes a 0ºC. Recordeu que 1 atmosfera $= 0.98 \cdot 10^5$ Pa.

10. Escriviu les diverses formes del primer principi, a nivell de les equacions (1.18)—(1.20), per a la pila reversible.

11. Suposeu que un gas de Van der Waals té una energia interna per mol donada per

$$u(v, T) = cT - \frac{a}{v},$$

on $c > 0$ i a és la mateixa constant que apareix a l'equació d'estat. Calculeu les capacitats calorífiques molars c_V i c_p.

12. Calculeu el treball associat a una transformació adiabàtica d'un gas ideal que es troba a l'inici a pressió p_A i té volum V_A i passa a tenir volum V_B.

13. Un gas ideal diatòmic s'expandeix adiabàticament fins a un volum 1.35 vegades l'inicial. Calculeu la temperatura final sabent que la inicial era de 18ºC.

14. Calculeu l'energia interna d'un gas ideal seguint el procés explicat en el text (equació (1.12)), i vegeu que dóna el mateix que (1.26).

15. Un cert sistema (p, V, T) té energia interna donada per $U(p, V) = \alpha p^2 V$, on $\alpha > 0$ és una constant. Calculeu l'equació de les corbes adiabàtiques en el pla (V, p).

16. Referint-nos a la Figura 1.3, demostreu que, en un cicle de Carnot per a un gas ideal,

$$V_A V_C = V_B V_D.$$

17. Calculeu el treball total que fa un gas ideal sotmès a un cicle de Carnot, en termes de les temperatures T_1 i T_2 i els volums V_A i V_B, amb tots els valors referits a la Figura 1.3.

18. Dibuixeu un cicle de Carnot, per a un gas ideal, en el pla (p, T) i en el pla (V, T).

Indicacions per als exercicis

1. Les variables d'estat són (p_1, p_2, V_1, V_2, T), i les equacions d'estat $p_1V_1 = n_1RT$, $p_2V_2 = n_2RT$, que determinen una hipersuperfície tridimensional a $\mathbb{R}^5_+$.

2. El punt crític (p_C, v_C, T_C) correspon a $(1, 1, 1)$ en termes de les variables reduïdes, i aquest punt satisfà l'equació de Van der Waals reduïda.

3. (a) Les isotermes són
$$p = \frac{8T}{3v - 1} - \frac{3}{v^2} = p(v).$$
   (b) De $p'(v) = 0$ s'obté $4Tv^3 = (3v - 1)^2$. Els zeros poden determinar-se comparant gràficament la paràbola cúbica de l'esquerra amb la paràbola de la dreta. Depenent de T, hi ha dos zeros diferents, un de doble o cap. La gràfica de $p(v)$ es pot llavors dibuixar esquemàticament per a $v \in (1/3, +\infty)$, amb $\lim_{v \to \frac{1}{3}^+} p(v) = +\infty$ i $\lim_{v \to +\infty} p(v) = 0$ en tots els casos. Per a $T > T_*$ no hi ha cap extrem, i la pressió decreix monòtonament amb v, mentre que per a $T < T_*$ hi ha primer un mínim i després un màxim, amb decreixement posterior cap a zero. Per a $T = T_*$ el zero doble correspon a un punt d'inflexió.
   (c) El valor de T_* es pot determinar demanant que $4Tv^3$ i $(3v - 1)^2$ siguin tangents en el punt d'intersecció. Això porta a $v = 1$ i $T_* = 1$, que en termes de variables no reduïdes és el punt crític (p_C, v_C, T_C)

4. Cal aportar treball exterior per comprimir un gas ideal a temperatura constant. Hom obté $W = -6.29 \cdot 10^6$ J < 0.

5. El treball és
$$W = nRT \log \frac{V_B - nb}{V_A - nb} + an^2 \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) \equiv W_1 + W_2.$$
Si $V_B > V_A$ llavors W_1 és positiu, mentre que W_2 és negatiu. Això és degut a que W_2 reflecteix la contribució de les forces atractives modelades en el gas de van der Waals, que fan que s'hagi d'aportar treball per separar les partícules. El terme W_1 és com el del gas ideal, amb la modificació del volum finit de les partícules. Si tenim una compressió, $V_B < V_A$ i els signes són a l'inrevés.

6. Tenim una compressió. $W_1 = -6.56 \cdot 10^6$ J, $W_2 = 1.27 \cdot 10^6$ J i $W = -5.29 \cdot 10^6$ J, que és menor, en valor absolut, al treball que cal aportar en el cas del gas ideal, degut a que l'atracció de les partícules afavoreix la compressió.

7. El treball és
$$W = -\int_{L_0}^{\frac{L_0}{2}} \mathcal{T}(\mathcal{L})\,\mathrm{d}L = -KT\frac{5}{8}L_0 < 0,$$
que indica que, en aquesta compressió del fil, fem treball sobre el sistema. Això és el que ha de ser, ja que estem disminuint la longitud i, en l'interval considerat, $\mathcal{T} < 0$.

8. Hom té
$$W = \int_0^{p_B} (V_B - V_A)\mathrm{d}p + \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{nRT}{p} - V_A\right)\mathrm{d}p = nRT\log\frac{p_A}{p_B} = nRT\log\frac{V_B}{V_A}.$$
Hom pot fer també el càlcul emprant el teorema de Green, en la forma
$$W = \text{àrea}((V_A,p_A),(V_A,0),(V_B,0),(V_B,p_B) \overset{\text{isoterma}}{\to} (V_A,p_A)) = \frac{1}{2}\oint_{C_+}(-p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p).$$

9. El treball dóna $W = 3478.4$ J, i com que el procés és isotèrmic no hi ha variació d'energia interna (per ser un gas ideal). Per tant $Q = W = 3478.4$ J > 0, que és calor absorbit pel gas.

10. Les variables d'estat són $(Z,T,\mathcal{E})$, i el treball és $\Delta W = -\mathcal{E}\Delta Z$. Les diverses expressions del primer principi són
$$\begin{aligned}
\Delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z \Delta T + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_T - \mathcal{E}\right)\Delta Z,\\
\Delta Q &= \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}} - \mathcal{E}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}}\right)\Delta T + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{E}}\right)_T - \mathcal{E}\left(\frac{\partial Z}{\partial \mathcal{E}}\right)_T\right)\Delta\mathcal{E},\\
\Delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{E}}\right)_Z \Delta\mathcal{E} + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial Z}\right)_{\mathcal{E}} - \mathcal{E}\right)\Delta Z.
\end{aligned}$$

11. Hom té que
$$U(V,T) = ncT - n^2\frac{a}{V},$$
d'on, immediatament,
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nc$$
i, per tant, $c_V = c$. Per poder calcular
$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

necessitem $U(p,T)$, donada per

$$U(p,T) = ncT - n^2 \frac{a}{V(p,T)}.$$

No podem obtenir $V(p,T)$ explícitament a partir de l'equació d'estat, però

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nc + \frac{n^2 a}{V^2(p,T)} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

i llavors

$$C_p = nc + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(p + \frac{n^2 a}{V^2(p,T)}\right).$$

Derivant implícitament l'equació d'estat i substituint hom obté, finalment,

$$c_p = c + \frac{R}{1 - 2\left(\frac{V}{n} - b\right)^2 \frac{an^3}{RTV^3}}.$$

En el límit $\frac{V}{n} \gg b$, resulta

$$c_p = c + \frac{R}{1 - 2\frac{a}{RTv}} = c + \frac{R}{1 - \frac{9}{4T_R v_R}},$$

que és el resultat que es troba més fàcilment a la literatura.

12. Emprant $pV^\gamma = k$ tenim

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p \, \mathrm{d}V = k \int_{V_A}^{V_B} V^{-\gamma} \, \mathrm{d}V = \frac{k}{\gamma - 1}\left(V_A^{-\gamma+1} - V_B^{-\gamma+1}\right) = \frac{p_A V_A - p_B V_B}{\gamma - 1}.$$

13. Emprem que $TV^{\gamma-1} =$ constant, amb $\gamma = 7/5$. Hom té que

$$T_2 = \frac{T_1}{(1.35)^{7/5}} = 258.22 \text{ K} = -14.9°\text{C}.$$

Si el gas és monoatòmic surt $T_2 = -34.8°$C.

14. La càlcul de l'energia interna seguint la construcció del text és

$$U = -W_{\text{adiabàtic}}^{0\to\text{estat}} = -\frac{p_0 V_0 - pV}{\gamma - 1} = k + \frac{nRT}{\gamma - 1} = k + C_V T,$$

que és el resultat correcte per a un gas ideal.

15. La condició de transformació adiabàtica, $\Delta U + p\Delta V = 0$ porta a l'equació diferencial

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = -\frac{1+\alpha p}{2\alpha V},$$

amb solució $V^{1/2}(1+\alpha p) = \text{constant}$. El mateix mètode de càlcul, aplicat a un gas ideal, amb

$$U(p,V) = k + C_V \frac{pV}{nR},$$

porta a $pV^\gamma = \text{constant}$.

16. Combinant $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$ i $T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$, hom obté immediatament

$$(V_A V_C)^{\gamma-1} = (V_A V_C)^{\gamma-1},$$

i d'aquí el resultat desitjat.

17. Hom té

$$\begin{aligned}
W_{A\to B} &= nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A} > 0, \\
W_{B\to C} &= \frac{p_B V_B - p_C V_C}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_1 - T_2) > 0, \\
W_{C\to D} &= nRT_2 \log \frac{V_D}{V_C} < 0, \\
W_{D\to A} &= \frac{p_D V_D - p_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) < 0,
\end{aligned}$$

i, en el cicle complet,

$$W = nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \log \frac{V_D}{V_C} \overset{\text{Prob (16)}}{=} nR(T_1 - T_2) \log \frac{V_B}{V_A} > 0.$$

18. En el pla (p,T) les isotermes són rectes horitzontals i les adiabàtiques corbes $T = \text{constant} \cdot p^{1-\frac{1}{\gamma}}$, que com que $\gamma > 1$ són creixents. En el pla (V,T) les isotermes són també rectes horitzontals, i les adiabàtiques són $T = \frac{\text{constant}}{V^{\gamma-1}}$, que són corbes decreixents.

19. Hom té $\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$. Escollint (p,V) com a variables d'estat independents tenim

$$\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}\left(\frac{pV}{nR}\right) + p\mathrm{d}V = \left(\frac{C_V}{nR} + 1\right) p\mathrm{d}V + \frac{C_V}{vR} V\mathrm{d}p,$$

que no verifica la considició d'igualtat de derivades creuades i que per tant no és exacta.

Capítol 2

Segon principi i entropia

El primer principi de la termodinàmica prohibeix la creació neta d'energia, però no posa límits en la conversió d'un tipus d'energia en una altra. Si sols tenim en compte el primer principi, res prohibeix construir, per exemple, un vaixell que agafi calor del mar i el converteixi en treball per impulsar-se, sempre i quan el treball obtingut no superi la calor adquirida. Aquesta construcció, si fos possible, constituiria un *perpetuum mobile* de segona espècie. És, però, un fet experimental, que pot obtenir-se també teòricament a partir de les teories microscòpiques de la matèria, que no és possible construir una màquina d'aquesta mena, i això constitueix la base del segon principi de la termodinàmica.

Cal remarcar que les limitacions estan en la conversió de calor en treball, i no en la de treball en calor. Qualsevol quantitat de treball pot, mitjançant els mecanismes que calgui de fricció, convertir-se en una quantitat equivalent de calor.

Seguirem principalment els capítols 3 i 4 de [1]. En el capítol 7 de [3] podeu trobar molts exemples de màquines tèrmiques, algunes de les quals considerarem en els exercicis. El capítol 2 de [2] proposa una certa quantitat de problemes conceptuals.

2.1 Enunciats del segon principi

Un objecte que es mantingui a temperatura constant T durant una transformació durant la que pot bescanviar calor amb l'entorn, però no efectuar o rebre treball, s'anomena una *font de calor a temperatura* T. Aquest és un concepte ideal, ja que qualsevol objecte que bescanvii calor sense treball canviarà la seva temperatura. Una font de calor es pot realitzar, però, de manera aproximada si pensem que té una capacitat calorífica molt gran[1] comparada amb la dels sistemes amb els que té interacció. Una piscina d'aigua de 50 m^3 a 20°C és una bona font de calor a 20°C per a un cilindre de 2 litres de gas submergit en ella.

L'enunciat de Lord Kelvin[2] del segon principi diu així

[1] Degut per exemple a que conté una gran quantitat de matèria.

[2] William Thomson, 1824-1907.

> **Segon principi — Lord Kelvin**. És impossible una transformació tal que el seu **únic** resultat sigui convertir en treball la calor extreta d'una font.

Cal remarcar que

- la font de calor, per definició, es manté a temperatura constant.
- la conversió de calor en treball és l'únic canvi. Per tant, el sistema que adquireix la calor i fa el treball ha de tornar a l'estat inicial: la transformació de l'enunciat ha de ser un cicle.

El suport per a l'enunciat de Lord Kelvin és el fracàs de tots els intents de construir un *perpetuum mobile* de segona espècie.

La Figura 2.1 mostra una representació gràfica d'aquest enunciat. Seguint amb la notació emprada per al cicle de Carnot, considerarem que totes les quantitats de calor són positives i posarem explícitament el signe o, en el cas d'una figura, indicarem el sentit.

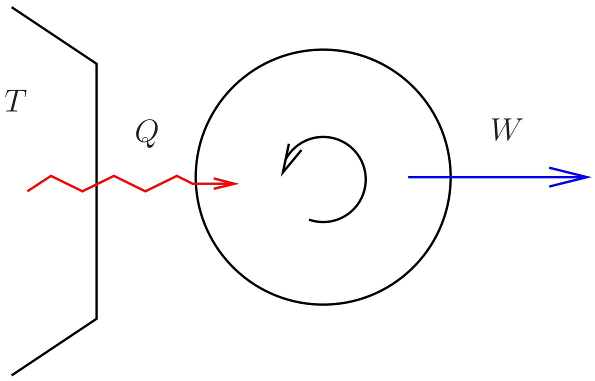


Figura 2.1: Il·lustració de l'enunciat de Lord Kelvin del segon principi. La situació mostrada és impossible. Pel primer principi, $Q = W$.

L'enunciat de Clausius[3] del segon principi és el següent

> **Segon principi — Clausius**. És impossible una transformació tal que el seu **únic** resultat sigui transferir calor d'un cos a una certa temperatura a un cos a una temperatura superior.

Aquest enunciat apareix il·lustrat a la Figura 2.2.

- Las fonts són una classe especial de cossos. Els cossos de l'enunciat poden ser fonts de calor, però no cal que ho siguin. La seva temperatura en acabar el procés pot haver variat.
- El sistema que efectua la transmissió entre els dos cossos ha de tornar a l'estat inicial.

[3] Rudolf Clausius, 1822-1888.

- En particular, suprimint el sistema del mig, l'enunciat implica que la calor no pot anar d'un cos a temperatura més baixa a un cos a temperatura més alta, sense que passi res mes.

El suport experimental d'aquesta forma del segon principi és que el procés descrit no s'ha vist mai que passi espontàniament, i tampoc s'ha aconseguit crear una màquina que el produeixi i torni al seu estat inicial.

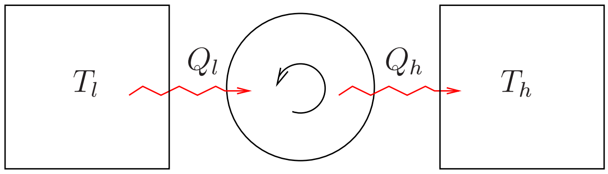


Figura 2.2: Il·lustració de l'enunciat de Clausius del segon principi. Si $T_h > T_l$, la situació mostrada és impossible. Pel primer principi, $Q_h = Q_l$.

Els dos enunciats sembla que no tinguin res a veure l'un amb l'altre, i n'hem de demostrar l'equivalència. Per fer-ho, veurem que la negació de cadascun d'ells implica la negació de l'altre.

No Kelvin ⇒ No Clausius

Suposem que l'enunciat de Kelvin no és cert. Llavors podríem efectuar una transformació amb l'únic resultat d'extreu-re, d'una font a temperatura T_1, una certa quantitat de calor i convertir-la en treball. Aquest treball es podria després emprar per convertir-lo de nou en calor, per exemple mitjançant fregament, i elevar la temperatura d'un objecte que ja estigués a una temperatura $T_2 > T_1$. L'únic resultat del procés global seria passar calor d'una temperatura més baixa a una de més alta, en violació de l'enunciat de Clausius.

Per demostrar l'altra implicació emprarem un sistema que implementa un cicle de Carnot. Recordem que en un cicle de Carnot el sistema absorbeix una quantitat de calor $Q_1 > 0$ d'una font a temperatura T_1 i en cedeix una quantitat $Q_2 > 0$ a una font a temperatura $T_2 < T_1$, obtenint un treball $W > 0$ igual a l'àrea del cicle. Com que el sistema retorna a l'estat inicial, $\Delta U = 0$ i el primer principi dóna $0 + W = Q_1 - Q_2$, és a dir

$$W = Q_1 - Q_2. \tag{2.1}$$

No Clausius ⇒ No Kelvin

Suposem, en contradicció amb l'enunciat de Clausius, que és possible transferir una certa quantitat de calor Q_1 d'una font a temperatura T_l a una font a temperatura $T_h > T_l$, de manera que el sistema no pateixi cap altra canvi. Construïm ara un cicle de Carnot que funcioni entre les isotermes T_h i T_l, prenent de la font a temperatura T_h la mateixa quantitat de calor Q_1 que havia rebut en el primer procés. La font a temperatura T_h queda per tant, en el procés global, en el mateix estat en que estava. Suposem que el cicle de Carnot fa un treball $W > 0$, i per tant retorna a la font a temperatura T_l una calor $Q_r = Q_1 - W$. La font a temperatura T_l, en el procés global, ha emès una quantitat de calor $Q = Q_1 - Q_r = W > 0$, que ha estat convertida en treball pel sistema que ha fet la segona transformació. El procés total contradiu per tant l'enunciat de Lord Kelvin.

2.2 La temperatura termodinàmica

En aquesta secció considerarem que tenim una definició qualsevol de temperatura, no necessàriament l'absoluta, amb valors que denotarem per t.

Anomenarem *màquina* a un sistema que realitza transformacions de calor en treball i viceversa, i considerarem una màquina que descriu un cicle entre dues fonts a temperatures t_l (més baixa) i t_h (més alta), realitzant un treball W a cada cicle, i absorbint una quantitat de calor Q_h de la font a temperatura més alta i retornant-ne Q_l a la font a temperatura més baixa. La màquina no ha de descriure necessàriament un cicle de Carnot, però ha de ser un cicle. En aquestes condicions, tenim el següent

Lema 2.2.1 *Si $W > 0$, llavors $Q_l > 0$ i $Q_h > 0$,*

Demostració Com que la màquina opera en un cicle, $W = Q_h - Q_l$.

Suposem primer que $Q_l \leq 0$, és a dir, que la màquina ha absorbit en un cicle una quantitat de calor $-Q_l \geq 0$ de la font a temperatura menor t_l. Podríem llavors posar en contacte tèrmic les dues fonts i deixar que la calor fluís espontàniament de la font a temperatura més alta cap a la font a temperatura més baixa fins que aquesta hagués recuperat tota la calor que la màquina li havia pres en el cicle. D'aquesta manera, la font a temperatura t_l quedaria igual que al començament, i l'únic resultat final d'aquest procés seria que una quantitat de calor $-Q_l + Q_h = W > 0$ hauria estat agafada de la font a t_h i convertida en treball $W > 0$. Això contradiu l'enunciat de Lord Kelvin del segon principi i no pot ser.

Que $Q_h > 0$ es segueix llavors de que $W = Q_h - Q_l$, $W > 0$ i $Q_l > 0$.

Emprarem més endavant el *rendiment* o *eficiència*, η, d'una màquina que opera en cicles, i que es defineix com el quocient entre el treball obtingut i la quantitat de calor usada de la font a temperatura més alta. Emprant $W = Q_h - Q_l$ queda

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{Q_l}{Q_h}. \tag{2.2}$$

Si $W > 0$, que és el que demanem a una màquina, a menys que la vulguem utilitzar com a frigorífic, tenim llavors, emprant el Lema 2.2.1 i que $Q_l < Q_h$, que

$$0 < \eta < 1. \tag{2.3}$$

Veurem més endavant, però, que per acostar-nos a la fita superior cal que $t_h \gg t_l$.

Suposem ara que tenim una segona màquina treballant en cicles entre les mateixes temperatures, amb valors corresponents $\hat{W}$, $\hat{Q}_h$ i $\hat{Q}_l$. Tenim llavors la següent

Proposició 2.2.2 *Suposem que cada màquina fa un treball positiu en un cicle. Si la primera màquina és reversible es té que*

$$\frac{Q_h}{Q_l} \geq \frac{\hat{Q}_h}{\hat{Q}_l}. \tag{2.4}$$

Si, a més, la segona màquina també és reversible, llavors

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \frac{\hat{Q}_h}{\hat{Q}_l}. \tag{2.5}$$

Demostració Com que les dues màquines realitzen un cicle, tindrem que

$$\begin{aligned} W &= Q_h - Q_l, && (2.6)\\ \hat{W} &= \hat{Q}_h - \hat{Q}_l. && (2.7) \end{aligned}$$

Pel Lema 2.2.1, com que $W > 0$ i $\hat{W} > 0$, totes les quantitats de calor són positives. El nombre real $Q_h/\hat{Q}_h$ es pot aproximar amb la precisió que vulguem per

$$\frac{Q_h}{\hat{Q}_h} = \frac{\hat{N}}{N}, \tag{2.8}$$

amb N i $\hat{N}$ enters positius. Considerem ara una transformació que consisteixi en $\hat{N}$ cicles de la segona màquina i N cicles inversos de la primera (això és possible per hipòtesis). En un cicle recorregut en sentit contrari, la primera màquina agafa un treball W, dóna una quantitat de calor Q_h a la font a temperatura més alta t_h, i absorbeix una quantitat de calor Q_l de la font a temperatura més baixa t_l.

El treball total realitzat per les dues màquines, i les calors bescanviades en aquesta transformació amb múltiples cicles són

$$\begin{aligned} W_{\text{total}} &= \hat{N}\hat{W} - NW,\\ Q_{h,\text{total}} &= \hat{N}\hat{Q}_h - NQ_h,\\ Q_{l,\text{total}} &= \hat{N}\hat{Q}_l - NQ_l. \end{aligned}$$

Combinant les relacions anteriors tenim que

$$W_{\text{total}} = Q_{h,\text{total}} - Q_{l,\text{total}},$$

però de (2.8) es dedueix que[4]

$$Q_{h,\text{total}} = 0, \tag{2.9}$$

[4]De fet, que $Q_{h,\text{total}}$ és tant petit com vulguem.

i, per tant,

$$W_{\text{total}} = -Q_{l,\text{total}}. \tag{2.10}$$

L'equació (2.9) estableix que el procés total no produeix cap bescanvi net de calor a la temperatura més alta t_h, mentre que (2.10) indica que tota la calor absorbida de la font a t_l és convertida en treball. D'aquí es dedueix que W_{total} no pot ser positiu, ja que altrament s'estaria violant l'enunciat de Lord Kelvin del segon principi. Per tant, $W_{\text{total}} \leq 0$, que és equivalent, degut a (2.10), a $Q_{l,\text{total}} \geq 0$ i, per tant,

$$\hat{N}\hat{Q}_l \geq NQ_l.$$

Combinant això amb (2.8), com que totes les quantitats són positives, tindrem

$$Q_h\hat{Q}_l \geq \hat{Q}_hQ_l,$$

que és la primera part del resultat. Per demostrar la segona part, sols cal canviar els papers de les dues màquines (ara és possible degut a que la segona màquina és també reversible). S'obté llavors

$$\frac{\hat{Q}_h}{\hat{Q}_l} \geq \frac{Q_h}{Q_l},$$

i el resultat desitjat es segueix de les dues desigualtats.

En termes d'eficiència, els resultats de la Proposició 2.2.2 es poden re-escriure en la forma següent.

Proposició 2.2.3 *Si tenim vàries màquines, algunes d'elles reversibles i d'altres no, operant en cicles entre fonts a temperatures $t_l < t_h$, llavors totes les reversibles tenen el mateix rendiment, mentre que el rendiment de les no reversibles no pot mai superar el de les reversibles.*

Demostració Per la Proposició 2.2.2, donades dues màquines reversibles tindrem que

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \frac{\hat{Q}_h}{\hat{Q}_l},$$

i, per tant, emprant la definició de rendiment (2.2),

$$\eta = 1 - \frac{Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{\hat{Q}_l}{\hat{Q}_h} = \hat{\eta},$$

mentre que si la segona màquina no és reversible, tindrem, de la primera part de la Proposició 2.2.2,

$$\eta = 1 - \frac{Q_l}{Q_h} \geq 1 - \frac{\hat{Q}_l}{\hat{Q}_h} = \hat{\eta}.$$

Hem vist que el quocient Q_h/Q_l és el mateix per a totes les màquines reversibles que operen entre les mateixes temperatures t_l i t_h. Ha de ser, per tant, una funció sols de les dues temperatures, i no dels detalls de la màquina i el seu cicle. Podem per tant escriure

$$\frac{Q_h}{Q_l} = f(t_l, t_h), \tag{2.11}$$

amb f una funció universal de les dues temperatures.

Lema 2.2.4 *La funció f satisfà*

$$f(t_l, t_h) = \frac{f(t_o, t_l)}{f(t_o, t_h)},$$

amb $t_o < t_l < t_h$ arbitràries.

Demostració Siguin A_l i A_h dues màquines reversibles que operen entre t_o i t_l i entre t_o i t_h, respectivament. Suposem que, en un cicle, les dues màquines estan construïdes de manera que donen la mateixa quantitat de calor Q_o a la font a temperatura t_o (recordem que el resultat que volem demostrar no depèn dels detalls dels cicles). Emprant (2.11) tindrem, amb quantitats de calor Q_l i Q_h absorbides per cada màquina a la temperatura més alta del seu cicle,

$$\frac{Q_l}{Q_o} = f(t_o, t_l), \quad \frac{Q_h}{Q_o} = f(t_o, t_h),$$

i, per tant,

$$\frac{Q_h}{Q_l} = \frac{f(t_o, t_h)}{f(t_o, t_l)}. \tag{2.12}$$

Considerem ara un procés que consisteix en fer funcionar A_h de manera normal i A_l en sentit canviat. A tots els efectes, la màquina formada per A_l i A_h, que és reversible, està funcionant entre t_l i t_h, ja que la Q_o que una entrega a t_o és recollida per l'altra. Per tant,

$$\frac{Q_h}{Q_l} = f(t_l, t_h),$$

i, comparant amb (2.12), s'obté el resultat.

Com que la temperatura t_o és arbitrària, podem escollir que sigui la mateixa per a tots els cicles, siguin quines siguin les altres dues temperatures. Podem, d'aquesta manera, considerar que la funció f és, de fet, funció sols de l'altra temperatura, i escriure

$$Kf(t_o, t) = \theta(t), \tag{2.13}$$

on $K > 0$ és una constant arbitrària que retenim per flexibilitat. Emprant (2.13), (2.11) queda

$$\frac{Q_h}{Q_l} = f(t_h, t_l) = \frac{\theta(t_h)}{\theta(t_l)}. \tag{2.14}$$

Com que la temperatura t és empírica, és impossible determinar la forma analítica de $\theta(t)$. El que podem fer, però, és seleccionar la mateixa θ com una nova temperatura, i escollir K per definir les seves unitats. Si això es fa de manera que la magnitud dels graus de θ sigui la mateixa que la de l'escala Celsius, l'escala de temperatures obtinguda s'anomena escala *termodinàmica absoluta*. Aquesta escala està construïda íntegrament a partir del segon principi, i és independent de les propietats termomètriques de qualsevol substància.

Hom té, però, el següent sorprenent resultat

Proposició 2.2.5 *La temperatura termodinàmica absoluta θ és igual a la temperatura absoluta T dels gasos ideals.*

Demostració Considerem un cicle de Carnot per a n mols d'un gas ideal, i anomenem T_l i T_h les temperatures absolutes de les dues fonts, mesurades, per tant, amb un termòmetre de gas ideal. Referint tots els valors a la Figura 2.3 i emprant les expressions per als treballs sobre isotermes i adiabàtiques tindrem,

$$\begin{aligned} W_{A\to B} &= nRT_h \log \frac{V_B}{V_A}, \\ W_{B\to C} &= \frac{p_B V_B - p_C V_C}{\gamma - 1}, \\ W_{C\to D} &= nRT_l \log \frac{V_D}{V_C}, \\ W_{D\to A} &= \frac{p_D V_D - p_A V_A}{\gamma - 1}. \end{aligned}$$

Emprem ara que l'energia interna d'un gas ideal sols depèn de la temperatura. Aplicant el primer principi a la transformació sobre la isoterma T_h tindrem que, com que $\Delta U_{A\to B} = 0$, $Q_h = W_{A\to B}$, i per tant

$$Q_h = nRT_h \log \frac{V_B}{V_A} > 0, \tag{2.15}$$

i de la mateixa manera s'obté $Q_l = -W_{C\to D}$ i

$$Q_l = -nRT_l \log \frac{V_D}{V_C} = -nRT_l \log \frac{V_A}{V_B} = nRT_l \log \frac{V_B}{V_A} > 0, \tag{2.16}$$

on hem emprat que que $V_A V_C = V_B V_D$. Queda així

$$\frac{\theta_h}{\theta_l} = \frac{Q_h}{Q_l} = \frac{T_h}{T_l}, \tag{2.17}$$

que demostra el resultat desitjat, ja que, a més, els graus de les dues escales són iguals als de l'escala Celsius.

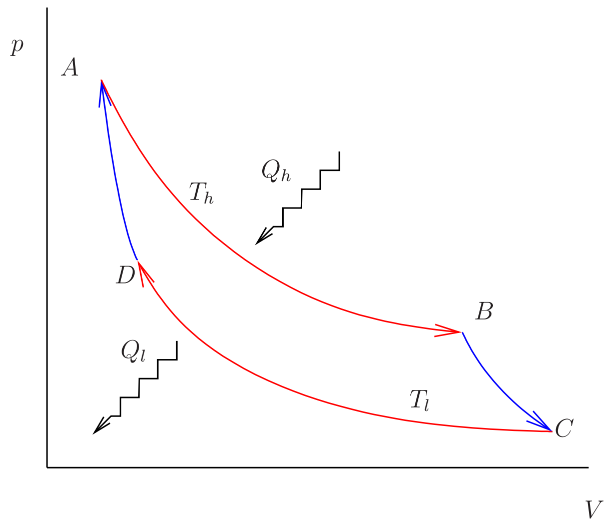


Figura 2.3: Cicle de Carnot entre T_l i T_h.

Emprant un cicle de Carnot podem re-calcular el rendiment de les màquines reversibles entre temperatures fixades. Com que $p_A V_A = p_B V_B$ i $p_C V_C = p_D V_D$, la suma dels dos treballs adiabàtics és zero. El treball total és per tant la suma dels dos treballs isoterms que, emprant que $V_A V_C = V_B V_D$, es pot escriure com

$$W = nR(T_h - T_l) \log \frac{V_B}{V_A}. \tag{2.18}$$

El rendiment serà

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W}{Q_h} = \frac{nR(T_h - T_l) \log \frac{V_B}{V_A}}{nRT_h \log \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_h - T_l}{T_h} \\ &= 1 - \frac{T_l}{T_h}, \end{aligned}$$

que és el que sabíem que havia de donar. Fixem-nos que, com més vegades més gran sigui T_h que T_l, més gran serà el rendiment. Cal remarcar, però, que les temperatures són les absolutes, i per tant una diferència de graus que podríem considerar important, com ara $t_l = 0^{\mathrm{o}}$C i $t_h = 100^{\mathrm{o}}$C, es tradueix en

$$\eta = 1 - \frac{273,15\mathrm{K}}{373,15\mathrm{K}} = 1 - 0,732 = 0,268,$$

que és força pobre. Aquest és, a més, el rendiment màxim teòric. A la pràctica, la irreversibilitat, els fregaments mecànics i altres factors fan que el rendiment d'una màquina real sigui molt més baix.

En molts casos, a més, la temperatura baixa T_l és la del medi ambient, i per tant està fora del nostre control.

Si un cicle de Carnot s'opera en sentit antihorari, podrà usar-se per absorbir una certa quantitat de calor Q_l de la temperatura més baixa i lliurar-lo a la temperatura més alta, emprant en el procés una quantitat de treball $W > 0$ que s'aporta des de l'exterior (el sistema fa, per tant, treball $-W < 0$). De (2.18) tindrem, tenint en compte que operem el cicle de B a A,

$$-W = nR(T_h - T_l)\log\frac{V_A}{V_B}.$$

De la mateixa manera, de (2.16), tenint en compte que el sistema lliura calor $-Q_l < 0$ a la temperatura més baixa,

$$-Q_l = nRT_l\log\frac{V_A}{V_B}.$$

Dividint ambdues expressions obtenim la quantitat de calor que podem extreure de la font freda en funció del treball invertit i de les temperatures implicades,

$$Q_l = W\frac{T_l}{T_h - T_l}. \tag{2.19}$$

Aquest és el principi del funcionament dels frigorífics. En aquest cas, la temperatura més alta T_h és la que és normalment la del medi ambient. El rendiment es defineix ara com el quocient entre la calor extreta i el treball emprat, i val

$$\eta_{\text{frigo}} = \frac{Q_l}{W} = \frac{T_l}{T_h - T_l}. \tag{2.20}$$

Fixem-nos que aquest rendiment pot arribar a ser molt gran si les dues temperatures són molt properes, just a l'inrevés de les màquines tèrmiques operades en sentit directe. Per exemple, si $t_l = 23$°C i $t_h = 35$°C, tindrem

$$\eta_{\text{frigo}} = \frac{296,15\ \text{K}}{12\ \text{K}} \approx 24,$$

de manera que, per cada Joule de treball podrem extreure 24 J $\approx 5,9$ cal de la font freda. Aquest és el fonament de les *bombes de calor*.

2.3 Entropia

Sigui un sistema Σ sotmès a un cicle, durant el qual rep calor d'un conjunt de fonts a temperatures $T_1, T_2, \ldots, T_n$, i sigui Q_i el calor bescanviat amb la font T_i. A diferència dels cicles de les màquines tèrmiques, suposarem aquí que Q_i és positiu si és calor rebut pel sistema i negatiu en cas contrari.

Proposició 2.3.1

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0, \tag{2.21}$$

i la igualtat sols és certa si el cicle és reversible.

Demostració A més de les n fonts considerades, n'introduïm una altra a temperatura T_0 i n cicles de Carnot C_i que operen entre T_0 i T_i (seleccionant la temperatura més baixa que toqui en cada cas). Aquests cicles de Carnot poden operar en els dos sentits, i ho fan de manera que C_i retorna a T_i la calor presa pel sistema Σ.

D'acord amb (2.17), la calor absorbida per C_i de la font a T_0 és

$$Q_{i,0} = \frac{T_0}{T_i} Q_i. \tag{2.22}$$

Executem ara un cicle del sistema Σ i de cadascun dels cicles C_i. El bescanvi net de calor amb cadascuna de les fonts a T_i és nul, mentre que la font a T_0 lliura en total una quantitat de calor

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{n} Q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}. \tag{2.23}$$

L'efecte net de tot el procés és que el sistema format per Σ i els C_i rep una quantitat de calor Q_0 de la font T_0, i com que s'ha efectuat un cicle, això és igual al treball net realitzat en total pel sistema complet. Si Q_0 fos positiu, això estaria en contradicció amb l'enunciat de Lord Kelvin. Per tant $Q_0 \leq 0$ i, com que $T_0 > 0$, obtenim (2.21).

Si el cicle realitzat per Σ és reversible, el podem executar al revés i les calors absorbides seran $\hat{Q}_i = -Q_i$. Aplicant (2.21) al cicle invers tindrem

$$0 \geq \sum_{i=1}^{n} \frac{\hat{Q}_i}{T_i} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}, \quad \text{d'on} \quad \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \geq 0.$$

Combinant els resultats obtinguts operant Σ en els dos sentits, s'obté la igualtat desitjada.

Suposarem ara que, en lloc d'interactuar amb un nombre finit de fonts, el sistema ho fa amb un continu. Sense entrar en detalls, suposarem que podem substituir les sumes anteriors per integrals sobre el cicle, que denotarem per $\oint$. Tenim llavors que

Proposició 2.3.2 *Per a qualsevol cicle*

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \tag{2.24}$$

mentre que

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \tag{2.25}$$

sols és certa si el cicle és reversible.

En aquestes expressions T és la temperatura de la font que cedeix la quantitat de calor; si el cicle és reversible, això coincideix amb la temperatura de la part del sistema que rep aquesta quantitat de calor.

Considerem ara dos estats A i B, i suposem que tenim dues transformacions reversibles Π_1 i Π_2 d'A a B.

Proposició 2.3.3

$$\int_{\Pi_1} \frac{dQ}{T} = \int_{\Pi_2} \frac{dQ}{T}. \tag{2.26}$$

Demostració Es deixa com exercici.

La propietat (2.26) ens permet definir una nova funció de l'estat del sistema, l'*entropia* S. Considerem un estat d'equilibri O, que agafem com *estat estàndard*. Sigui A un estat d'equilibri qualsevol que es pugui connectar amb O mitjançant una transformació reversible, i sigui

$$S(A) = \int_O^A \frac{\mathrm{d}Q}{T}, \tag{2.27}$$

on la integral està calculada sobre una transformació reversible qualsevol. Degut a (2.3.3), $S(A)$ està ben definida ja que no depèn de la particular transformació que s'escolleixi. $S(A)$ sols depèn de l'estat A i s'anomena l'*entropia del sistema en l'estat* A. Amb els raonaments usuals, es pot veure que si tenim dos estats A i B llavors

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}, \tag{2.28}$$

amb la integral sobre qualsevol transformació reversible d'A a B, i que si escollim un altre estat estàndard les entropies de tots els estats pateixen una translació del mateix valor. L'entropia està per tant, a l'igual que l'energia interna, definida excepte per una constant additiva. Per a l'entropia, però, aquesta constant és important en alguns problemes, i la seva determinació és l'objecte del teorema de Nerst, que és el nom amb el que es coneix el contingut del tercer principi de la termodinàmica. Podeu veure el capítol 8 de [1] o el capítol 7 de [2].

A partir de la seva definició, es pot veure que l'entropia es mesura en J K^{-1}.

És important remarcar que el càlcul de l'increment d'entropia s'ha de fer sobre una transformació reversible entre els dos estats. El resultat obtingut, però, com que sols depèn dels estats, val per a qualsevol transformació, reversible o no.

Podem re-escriure (2.28) com

$$\int_A^B \mathrm{d}S = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T}, \tag{2.29}$$

i llavors pensar que tenim una relació del tipus

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T}. \tag{2.30}$$

Com ja hem dit en el tema anterior, δQ no és la diferencial d'una funció Q de l'espai d'estats. El que sí que és cert, però, és que, per a una transformació donada, δQ es podrà escriure en termes de les diferencials de les variables d'estat independents. Si aquestes són, per exemple, X i T (per a un sistema simple) tindrem

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\alpha(X,T)\mathrm{d}X + \beta(X,T)\mathrm{d}T\right). \tag{2.31}$$

Aquesta equació està dient que $\omega = \alpha(X,T)\mathrm{d}X + \beta(X,T)\mathrm{d}T$ és una $1-$forma, però no és exacta; en canvi

$$\frac{\omega}{T} = \mathrm{d}S$$

sí que és exacta, i és la diferencial de la $0-$forma S. La situació és la mateixa que es té per a les EDO que es poden convertir en exactes. Per exemple, si tenim l'EDO

$$y - xy' = 0, \quad \text{o, en versió diferencial,} \quad y\,\mathrm{d}x - x\,\mathrm{d}y = 0,$$

podem multiplicar-la per $1/y^2$ i obtenir

$$\left(\frac{x}{y}\right)' = 0, \quad \text{o, com a diferencial,} \quad \mathrm{d}\left(\frac{x}{y}\right) = 0,$$

que és trivial d'integrar. Diem que $1/y^2$ és un factor integrant per a l'EDO considerada. En aquest sentit, podem dir que

$$\boxed{\frac{1}{T} \quad \text{és un factor integrant per als bescanvis reversibles de calor.}}$$

En altres paraules, l'invers de la temperatura absoluta converteix un terme problemàtic, el valor del qual depèn del camí reversible escollit per passar d'un estat a un altre, en la variació d'una funció d'estat.

Podem ara combinar, per a transformacions reversibles, el primer i segon principis en una única relació, emprant que

$$\delta_{\text{rev}} Q = T\mathrm{d}S.$$

Passant $\Delta U + \Delta W = \Delta Q$ a diferencials, i tenint en compte que, per a sistemes simples (X_1, X_2, T), $\Delta W = \pm X_1 \Delta X_2$, tindrem

$$\mathrm{d}U \pm X_1 \mathrm{d}X_2 = T\mathrm{d}S, \tag{2.32}$$

que s'escriu normalment en la forma

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S \mp X_1\,\mathrm{d}X_2, \tag{2.33}$$

i s'anomena *equació de Gibbs*.[5] L'equació de Gibbs, que estableix una relació entre diferencials de funcions d'estat, és el resultat matemàtic més important de la termodinàmica. Per a sistemes (p, V, T), l'equació de Gibbs pren la forma

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V. \tag{2.34}$$

Per a sistemes no simples l'equació de Gibbs conté altres termes que tenen en compte tots els bescanvis de treball i, per a sistemes amb quantitat de matèria o composició variables, termes que relacionen les variacions de les funcions d'estat U i S amb les interaccions del sistema amb l'entorn i amb ell mateix. Per exemple, per a un sistema (p, V, T) que conté N espècies diferents (la quantitat de les quals pot canviar com a conseqüència de reaccions químiques o degut a l'aportació o pèrdua de matèria), l'equació de Gibbs és

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{N} \mu_i \mathrm{d}n_i, \tag{2.35}$$

on n_i és la quantitat de mols de l'espècie $i-$èsima, i μ_i és la magnitud intensiva associada, anomenada *potencial químic*.[6]

Hem vist que si tenim una transformació reversible entre els estats A i B, llavors

$$S(B) - S(A) = \int_{A \to B,\ \text{rev}} \frac{\mathrm{d}Q}{T}.$$

Anem a demostrar que, per a una transformació irreversible qualsevol,

$$S(B) - S(A) > \int_{A \to B,\ \text{irrev}} \frac{\mathrm{d}Q}{T}. \tag{2.36}$$

En efecte, sigui Π_I una transformació irreversible d'A a B, i sigui Π_R una de reversible de B a A, i considerem llavors el cicle

$$A \xrightarrow{\Pi_I} B \xrightarrow{\Pi_R} A,$$

amb transformació total $\Gamma = \Pi_I + \Pi_R$. El cicle total és irreversible i per tant, de (2.24) i (2.25)

$$0 > \oint_\Gamma \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{A \to B,\ \Pi_I} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{B \to A,\ \Pi_R} \frac{\mathrm{d}Q}{T}.$$

Per a la transformació reversible tenim

$$\int_{B \to A,\ \Pi_R} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = S(A) - S(B),$$

[5] Josiah Willard Gibbs, 1839-1903.

[6] Malgrat el nom, la seva presència no indica necessàriament que hi hagi una reacció química implicada. Per exemple, si hi ha un únic tipus de substància, però en quantitat que pot variar degut a bescanvis amb l'entorn, hom té $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}n$. El potencial químic indica, per tant, com varia l'energia interna al variar la quantitat de substància.

i per tant queda

$$0 > \int_{A \to B,\ \Pi_I} \frac{\mathrm{d}Q}{T} - [S(B) - S(A)],$$

que és el resultat anunciat.

Podem combinar els resultats per transformacions reversibles i irreversibles dient que

$$S(B) - S(A) \geq \int_{A \to B} \frac{\mathrm{d}Q}{T}. \tag{2.37}$$

amb la igualtat sols vàlida si la transformació que s'utilitza per calcular la integral és reversible.

Un sistema aïllat no pot bescanviar calor, i per tant, per a qualsevol transformació del mateix,

$$\int_{A \to B} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0.$$

De (2.37) es dedueix llavors que

$$S(B) \geq S(A). \tag{2.38}$$

Tenim així que, en un sistema aïllat, l'entropia de l'estat final no pot mai ser més petita que la de l'estat inicial. Com que els sistemes aïllats sols poden patir canvis propiciats per la seva pròpia dinàmica, s'acostuma a dir que els canvis espontanis d'un sistema aïllat no poden disminuir la seva entropia. Si el sistema no està aïllat és possible, mitjançant la interacció amb un altre sistema, disminuir-li l'entropia. L'entropia del conjunt però, si aquest està aïllat, no podrà disminuir.

Per il·lustrar com la irreversibilitat porta a un augment de l'entropia considerem, per exemple, un sistema que experimenta un canvi d'estat irreversible, mentre bescanvia una quantitat de calor Q_{irrev} calor amb el medi ambient, de forma potser també irreversible (degut a una diferencia finita de temperatura entre el sistema i el medi ambient). Per simplificar, suposem que el medi ambient és una font a temperatura T_0. Si el sistema passa de l'estat A a l'estat B, podem calcular la seva variació d'entropia pensant una transformació reversible que el porti entre els mateixos estats, o simplement podem emprar la funció entropia del sistema, si la coneixem, i obtenir

$$\Delta S_{\text{sistema}} = S(B) - S(A).$$

Com que el procés és irreversible, tindrem que

$$\Delta S_{\text{sistema}} > \int_{A \to B,\ \text{irrev}} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \geq \int_{A \to B,\ \text{irrev}} \frac{\mathrm{d}Q}{T_0} = \frac{Q_{\text{irrev}}}{T_0}.$$

on hem emprat que la temperatura T del sistema, que pot variar al llarg de la transformació, és tota l'estona més petita o igual que la de l'ambient T_0, $T \leq T_0$, i que, en conseqüència, la calor flueix tota l'estona de l'ambient al sistema (i, per tant, $\mathrm{d}Q > 0$). Si el procés es realitza de manera que la temperatura del sistema es tota l'estona igual a la de l'ambient, llavors la segona desigualtat no hi és, i la irreversibilitat és llavors deguda exclusivament a canvis irreversibles a l'interior del sistema.

El bescanvi de calor entre el medi ambient i el sistema es realitza mitjançant una *resistor tèrmic*, que és un tipus de cos que, idealment, no té cap variable d'estat (es diu que aquests objectes "no tenen memòria") i que, sotmès a una diferència de temperatura, permet un flux de calor a través seu. Com que no té estat, aquest flux de calor no el pot canviar i, en particular, no hi ha canvis d'entropia.[7] L'únic que fa un resistor tèrmic és agafar una certa quantitat de calor per unitat de temps a una temperatura i lliurar-lo a una altra temperatura. Els resistors tèrmics venen caracteritzats per la seva resistència tèrmica, però aquest valor sols afecta la descripció temporal del flux de calor, que és una qüestió fora del marc de la termodinàmica de l'equilibri que estem descrivint.

El medi ambient cedeix una quantitat de calor Q_{irrev}, però no experimenta cap altre canvi, i podem calcular el seu canvi d'entropia pensant que entrega aquesta calor de manera reversible a la part del resistor que està en contacte amb ell, a temperatura T_0. Tindrem així

$$\Delta S_{\text{ambient}} = -\int_0^{Q_{\text{irrev}}} \frac{\mathrm{d}Q}{T_0} = -\frac{Q_{\text{irrev}}}{T_0}.$$

La variació d'entropia de l'Univers és llavors

$$\Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambient}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{Q_{\text{irrev}}}{T_0} > 0,$$

tal com ha de ser.

Com a segon exemple, considerem dues fonts de calor a temperatures $T_1 > T_2$ que es posen en contacte tèrmic perfecte, mitjançant un resistor tèrmic, durant un cert temps i bescanvien una quantitat de calor Q. Acabat el procés les dues fonts es tornen a separar.

Com que $T_1 > T_2$, la calor bescanviada per la font a T_1 és $Q_1 = -Q$, mentre que per a la font a T_2 tenim $Q_2 = Q$. Les variacions d'entropia de les dues fonts són

$$\begin{aligned}
\Delta S_1 &= \int \frac{\mathrm{d}Q}{T_1} = \frac{1}{T_1}\int \mathrm{d}Q = \frac{1}{T_1}Q_1 = -\frac{Q}{T_1}, \\
\Delta S_2 &= \int \frac{\mathrm{d}Q}{T_2} = \frac{1}{T_2}\int \mathrm{d}Q = \frac{1}{T_2}Q_2 = \frac{Q}{T_2},
\end{aligned}$$

i la variació d'entropia de l'univers és

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0.$$

[7] Les fonts, en canvi, si que tenen canvi d'entropia, degut a que absorbeixen o lliuren una quantitat de calor; els resistors simplement deixen passar la calor. La variable d'estat de les fonts és la temperatura, però tenen una capacitat calorífica tant gran, de fet infinita en el cas ideal, que l'estat no canvia per més calor que bescanviïn.

2.4 Entropia dels sistemes (p, V, T)

Per a sistemes (p, V, T), si escollim V i T com a variables independents i emprem

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{2.39}$$

l'equació de Gibbs (2.34) esdevé

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V, \tag{2.40}$$

o, aïllant $\mathrm{d}S$,

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \mathrm{d}V. \tag{2.41}$$

Com que $\mathrm{d}S$ és la diferencial de la funció $S(V, T)$, aquesta relació ens indica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{2.42}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]. \tag{2.43}$$

Demanant la igualtat de les derivades segones creuades obtenim (eliminem els subíndexs, ja que ara està clar que les variables independents són (V, T))

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right)\right].$$

Calculant les derivades i emprant la igualtat de les derivades creuades per a $U(V, T)$, s'obté la relació

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T\frac{\partial p}{\partial T} - p, \tag{2.44}$$

que en alguns casos ajuda a calcular $U(V, T)$.

Per a un gas ideal l'equació (2.41) esdevé

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + n\frac{R}{V}\mathrm{d}V, \tag{2.45}$$

d'on veiem que $\partial S/\partial T = C_V/T$ i $\partial S/\partial V = nR/V$. De la primera equació obtenim que

$$S(V, T) = C_V \log T + f(V),$$

i, substituint a la segona,

$$f'(V) = nR/V$$

d'on $f(V) = nR \log V + \alpha$, on α és una constant qualsevol. Per tant

$$S(V, T) = C_V \log T + nR \log V + \alpha. \tag{2.46}$$

Si l'estat estàndard (V_0, T_0) té entropia S_0, aquesta expressió es pot escriure com

$$S(V, T) = S_0 + C_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0}. \tag{2.47}$$

Emprant l'equació d'estat $pV = nRT$ es pot també calcular $S(p, T)$ i $S(p, V)$.

L'equació (2.46) ens permet deduir de nou la forma de les adiabàtiques per a un gas ideal. En una transformació adiabàtica no hi bescanvi de calor i per tant l'entropia es manté constant. Per aquest motiu, les transformacions adiabàtiques es coneixen també amb el nom de transformacions *isentròpiques*.

Suposant $S(V, T)$ constant a (2.46), tindrem

$$C_V \log T + nR \log V = \text{constant}, \quad \text{és a dir,} \quad T^{C_V} V^{nR} = \text{constant},$$

que és equivalent a l'equació obtinguda en el tema anterior.

Com a segon exemple d'aplicació de (2.46), considerem un gas ideal que experimenta una compressió isoterma reversible fins a reduir el seu volum a la meitat. Si $V_A = V$ és el volum inicial, serà $V_B = V/2$, i com que la transformació és isoterma, $T_B = T_A = T$. Per tant

$$\Delta S_{\text{gas}} = S(B) - S(A) = nR \log \frac{V}{2} - nR \log V = -nR \log 2 < 0.$$

El gas ha patit una reducció de l'entropia, però això és degut a que no és un sistema aïllat, ja que durant la compressió isoterma ha cedit una certa quantitat de calor al medi ambient.

La quantitat de calor bescanviada pel gas serà igual al treball que realitzi, degut a que les transformacions isotermes no alteren l'energia interna d'un gas ideal. Per tant

$$Q_{A \to B} = W_{A \to B} = nRT \log \frac{V/2}{V} = -nRT \log 2 < 0,$$

que indica que el gas cedeix calor a l'entorn. L'entorn és una font a temperatura T, que en el procés rep una quantitat de calor igual a $-Q_{A \to B} = nRT \log 2 > 0$. La seva variació d'entropia és per tant

$$\Delta S_{\text{entorn}} = \frac{1}{T} nRT \log 2 = nR \log 2,$$

i la variació d'entropia de l'Univers resulta ser nul·la, tal com correspon a un procés reversible com el que hem considerat.

Hem vist que el gas disminueix la seva entropia en una compressió. Podem dir que el gas que ocupa menys volum està en un estat més ordenat que no pas si ocupa més volum, en el sentit següent. Com més volum té un gas, més posicions tenen les partícules per distribuir-se i per tant menys informació tenim nosaltres sobre l'estat microscòpic del gas. Convenientment matisat i formalitzat, aquest és el lligam entre la termodinàmica i la mecànica estadística, i de fet es pot veure que l'entropia és proporcional al logaritme del nombre d'estats microscòpics (en mecànica clàssica, les posicions i les velocitats de les partícules) que corresponen a un estat termodinàmic determinat. Si anomenem Π a aquest nombre, l'entropia és

$$S = k \log \Pi, \tag{2.48}$$

on $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1} és la *constant de Boltzmann*,[8] que és una de les constants fonamentals de la Natura. La constant de Boltzmann permet, en mecànica estadística, relacionar l'energia de les partícules amb la temperatura, i de fet és igual a

$$k = \frac{R}{N_A},$$

on R és la constant dels gasos ideals i N_A és el nombre d'Avogadro. Podeu consultar els capítols 9 i 10 de [2] o el capítol 10 de [3] per a una exposició compacta de la mecànica estadística.

Per recordar

- El segon principi estableix limitacions a la quantitat de treball que es pot obtenir bescanviant calor entre dues fonts i, en particular, diu que no es pot obtenir treball a partir d'una única font.
- Existeix una funció d'estat, l'entropia, que, en els sistemes aïllats, es manté constant per a transformacions reversibles i augmenta per a totes les transformacions irreversibles.
- L'invers de la temperatura absoluta és un factor integrant per als bescanvis reversibles de calor.
- L'equació de Gibbs (aquí per a sistemes (p, V, T))

  $$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

  combina el primer i segon principis de la termodinàmica.

Exercicis

1. Demostreu que no es pot fer que un vaixell funcioni simplement traient calor del mar. Considereu que el mar té una capacitat calorífica finita, i que per tant disminueix, per poc que sigui, la seva temperatura si se li extreu calor. No podeu, per tant, emprar directament l'enunciat de Lord Kelvin, que fa referència a fonts i no a cossos.

[8] Ludwig Boltzmann, 1844-1906.

2. Calculeu la mínima quantitat de treball necessària per extreure una caloria d'un cos que es troba a 2ºC, en un ambient que està a 25ºC.

3. Voleu augmentar el rendiment d'una màquina reversible que opera entre les temperatures $T_1 < T_2$, i podeu optar entre disminuir T_1 en una quantitat ΔT o augmentar T_2 en la mateixa ΔT. Quina opció triaríeu?

4. Demostreu la Proposició 2.3.3.

5. Calculeu la variació d'entropia de 1 kg d'aigua que es porta del punt de congelació al punt d'ebullició. Suposeu que la calor específica és constant i igual a 1 cal g^{-1}(ºC)$^{-1}$.

6. Descriviu com és un cicle de Carnot en el pla (T, S).

7. La Figura 2.4 mostra la part rellevant del cicle d'Otto, que representa de forma idealitzada un motor de benzina. Suposem que totes les transformacions són reversibles i que la barreja de benzina i aire és un gas ideal. De A a B tenim una compressió adiabàtica i de C a D una expansió adiabàtica. Aquestes dues transformacions representen les carreres respectives del pistó. Les altres dues transformacions són a volum constant. De B a C tenim un augment de la pressió i de la temperatura, degut a una entrada de calor Q_h que representa l'explosió de la barreja aire-benzina. Finalment, de D a A es produeix una caiguda de pressió i temperatura, procés en el qual es deixa anar una quantitat de calor Q_l, i que representa l'obertura de la vàlvula d'escapament dels gasos, que fa baixar la pressió fins al valor de l'exterior. Com en tots els cicles d'aquest tipus, es produeix un treball $W = Q_h - Q_l$. Noteu que Q_h representa el valor energètic de la benzina consumida en el cicle. Demostreu que el rendiment del cicle d'Otto és

$$\eta_{\text{Otto}} = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}.$$

   El quocient $r = V_A/V_B$ s'anomena *raó de compressió* del cicle, i com més gran és millor és el rendiment. No pot augmentar-se, però, indefinidament, ja que si es fa, la barreja aire-benzina explota igualment abans de que es produeixi la ignició.

   Fixem-nos que en el cicle d'Otto els processos d'absorció i lliurament de calor no es realitzen a temperatura constant. Aquesta és una característica pròpia del cicle de Carnot, i és el que fa que jugui un paper tant important en l'establiment de la temperatura termodinàmica i la construcció de l'entropia.

8. Un motor funciona segons un cicle de gas perfecte que, representat en el pla (V, p), és un rectangle. Suposem que el cicle es recorre en sentit horari, i que les pressions varien entre P_1 i P_2 i els volums entre V_1 i V_2.

   (a) Calculeu el treball W realitzat en un cicle.

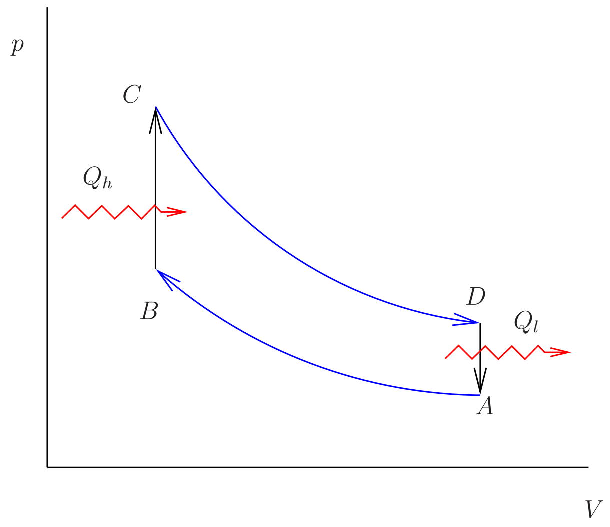


Figura 2.4: Part rellevant del cicle Otto ideal. El cicle complert consta de dues transformacions més que omplen i buiden el cilindre abans de començar en A i després de tornar-hi, respectivament. Aquestes dues transformacions no afecten, però, el rendiment del cicle.

(b) Digueu en quines parts del cicle hi ha transferència de calor al gas i en quines és el gas el que transfereix calor al medi.

(c) Calculeu la quantitat total Q_h de calor transferida al gas, i la quantitat total Q_l de calor que transfereix el gas.

(d) Demostreu que el rendiment d'aquest motor és

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{\gamma - 1}{\frac{\gamma P_2}{P_2 - P_1} + \frac{V_1}{V_2 - V_1}}.$$

9. Dos cossos, cada un d'ells amb variables termodinàmiques independents (V, T), estan inicialment a temperatures T_1 i T_2, respectivament, amb $T_1 \geq T_2$, i es posen en contacte tèrmic fins que s'igualen les temperatures. Es suposa que en aquest procés els dos cossos no experimenten cap canvi de volum apreciable, que el sistema total està aïllat adiabàticament, i que els cossos tenen capacitats calorífiques a volum constant que són constants i de valor C_1 i C_2, respectivament.

   (a) Calculeu la temperatura final comú T_f dels dos cossos, emprant el primer principi, i la quantitat total $Q > 0$ de calor bescanviada.

   (b) (Sortim de la termodinàmica) El bescanvi de calor entre els cossos es pot descriure en el temps pel sistema d'EDO

$$\begin{aligned} C_1\frac{\mathrm{d}\theta_1}{\mathrm{d}t} &= -k(\theta_1-\theta_2), \\ C_2\frac{\mathrm{d}\theta_2}{\mathrm{d}t} &= -k(\theta_2-\theta_1), \end{aligned}$$

on $\theta_1(t)$ i $\theta_2(t)$ són les temperatures respectives en un instant de temps qualsevol, $\theta_1(0)=T_1$, $\theta_2(0)=T_2$, i $k>0$ és una constant que depèn del resistor tèrmic entre els cossos. Calculeu la solució del sistema, i demostreu que el límit de les dues temperatures quan $t\to\infty$ és igual a T_f.

(c) Tornant a la termodinàmica, calculeu la variació d'entropia ΔS_i de cada cos entre l'estat inicial i el final, i la variació d'entropia total ΔS. Per a cada cos, calculeu el límit de ΔS_i quan C_i tendeix a infinit i T_f tendeix a T_i, però mantenint constant Q. Interpreteu el resultat.

(d) Demostreu que, si x, y, a, b són nombres reals positius i $a+b=1$, llavors

$$ax+by\geq x^a y^b.$$

(e) Demostreu que $\Delta S\geq 0$.

10. Suposem una màquina que opera un cicle, reversible o no, entre dues fonts a temperatures $T_h>T_l$, prenent en cada cicle $Q_h>0$ de la font a T_h, cedint $Q_l>0$ a la font a T_l i fent treball $W=Q_h-Q_l>0$.

(a) Demostreu que la variació d'entropia total per cicle és

$$\Delta S=-\frac{Q_h}{T_h}+\frac{Q_l}{T_l},$$

però que, sense més informació, no podeu dir res sobre el signe de ΔS.

(b) Demostreu que l'eficiència η del cicle és

$$\eta\equiv\frac{W}{Q_h}=\eta_{\text{rev}}-\frac{T_l}{Q_h}\Delta S,$$

on η_{rev} és l'eficiència dels cicles reversibles entre T_h i T_l, i per tant la pèrdua d'eficiència està relacionada amb la generació d'entropia i la irreversibilitat. Tota irreversibilitat suposa una pèrdua de possibilitat d'obtenir treball.

(c) La pèrdua màxima de possibilitat de fer treball es dóna quan les dues fonts es posen en contacte mitjançant un resistor tèrmic i bescanvien directament una quantitat de calor $Q_h=Q_l=Q$, fent treball $W=0$. Demostreu que, en aquest cas, s'obté un increment d'entropia màxim, que val

$$\Delta_{\text{màx}}S=\eta_{\text{rev}}\frac{Q_h}{T_l}=\frac{W_{\text{rev}}}{T_l},$$

on W_{rev} és el treball màxim que es pot obtenir per cicle, corresponent a una màquina reversible.

(d) Considereu dos objectes de capacitats calorífiques constants C_1 i C_2, que es troben a temperatures $T_1 > T_2$, sota les mateixes condicions que en el Problema 9. Aquests objectes s'utilitzen com a fonts de calor finites per a una màquina de Carnot, que es fa funcionar fins que s'igualen les temperatures. Per fer-ho, es considera que la màquina bescanvia quantitats de calor molt petites a cada cicle, de manera que en un cicle la temperatura de cada cos es pot considerar constant. En el límit, s'obté un continu de cicles de Carnot, parametritzats pel continu de temperatures dels dos objectes. Calculeu la temperatura final comú dels dos cossos, i particularitzeu al cas que les dues capacitats calorífiques siguin iguals.

(e) Calculeu el treball màxim que es pot obtenir de dos objectes amb la mateixa capacitat calorífica i temperatures respectives $T_1 > T_2$.

11. Emprant (2.44), demostreu que l'energia interna $U(V,T)$ d'una substància (p,V,T) amb equació d'estat de la forma $p = f(V)T$, no depèn de V. Apliqueu-ho als gasos ideals.

12. Emprant (2.46), calculeu $S(p,T)$ i $S(p,V)$ per a un gas ideal. Mantingueu tota l'estona la constant α, i determineu les noves constants que s'hi van afegint.

13. Emprant (2.44) i suposant que la capacitat calorífica molar a volum constant del gas de Van der Waals és constant i igual a c, calculeu-ne l'energia interna molar.

14. El resultat del problema 13 és
$$u(v,T) = cT - \frac{a}{v}.$$
Calculeu l'entropia d'un mol de gas de Van der Waals.

15. Calculeu l'equació de les adiabàtiques d'un gas de Van der Waals.

Indicacions per als exercicis

1. És una modificació trivial de No Kelvin $\Rightarrow$ No Clausius. Suposem que extraiem de l'oceà, a temperatura T, una quantitat de calor $Q > 0$, que convertim en treball $W > 0$. Podríem emprar aquest treball per impulsar el vaixell, però decidim convertir-lo en calor, mitjançant fregament, i escalfar una part del vaixell que ja estava a $\hat{T} > T$. El procés global contradiu l'enunciat de Clausius.

2. Aplicant $W_{\text{màx}} = \eta Q_l$ s'obté (amb 1 cal $= 4.1855$ J) $W_{\text{màx}} = 0.35$ J.

3. Si $T_1 \to T_1 - \Delta T$ llavors s'obté un rendiment
$$\eta_1 = \eta + \frac{\Delta T}{T_2}.$$

Si $T_2 \to T_2 + \Delta T$ llavors

$$\eta_2 = \eta + \frac{\Delta T}{T_2}\frac{T_1}{T_2+\Delta T}.$$

Com que $\Delta T > 0$ i $T_1 < T_2$, es té que $\frac{T_1}{T_2+\Delta T} < 1$ i per tant $\eta_1 > \eta_2$, de manera que és millor baixar la temperatura de la font més freda.

4. La transformació $\Pi = \Pi_2^{-1} \circ \Pi_1$ és un cicle reversible i per tant

$$\oint_\Pi \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0,$$

i d'aquí es segueix immediatament el resultat.

5. La capacitat calorífica del sistema és $C_m = mC$, on m és la massa. Llavors $\mathrm{d}Q = mC\mathrm{d}T$ i

$$\Delta S = mC\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T} = 311.96\ \text{cal}\ ^{\text{o}}\text{C}^{-1} = 1305.71\ \text{J K}^{-1}.$$

6. En el pla (T, S) el cicle és un rectangle recorregut en sentit anti-horari, amb el punt A en l'extrem inferior dret. Les isotermes són segments de rectes verticals i les adiabàtiques de rectes horitzontals.

7. En les transformacions $B \to C$ i $D \to A$ no hi ha canvi de volum i per tant el sistema no fa treball. Llavors, del primer principi i tenint en compte el sentin en què Q_l és positiu,

$$\begin{aligned} Q_h &= \Delta U_{B\to C} = U_C - U_B = C_V(T_C - T_B), \\ Q_l &= -\Delta U_{D\to A} = U_D - U_A = C_V(T_D - T_A). \end{aligned}$$

El rendiment és

$$\eta_{\text{Otto}} = \frac{W}{Q_h} = 1 - \frac{Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}.$$

Per a la adiabàtica $C \to D$ tenim $T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$, que, emprant $V_D = V_A$, $V_C = V_B$, es pot re-escriure com

$$T_D V_A^{\gamma-1} = T_C V_B^{\gamma-1}.$$

Per a la adiabàtica $A \to B$ tenim, directament, $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$. Restant les dues darreres expressions obtenim

$$(T_D - T_A)V_A^{\gamma-1} = (T_C - T_B)V_B^{\gamma-1}$$

i per tant el rendiment esdevé, en termes dels volums màxim V_A i mínim V_B,

$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = 1 - r^{\gamma-1}.$$

8. (a) Com que el cicle és en sentit horari, el treball és directament l'àrea: $W = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$.

   (b)
   - $A \to B$. Tenim una expansió a pressió constant, i per tant, emprant l'equació d'estat, augmenta la temperatura i per tant l'energia interna. D'altra banda, per ser una expansió, el treball també és positiu. Per tant $Q_{A\to B} = \Delta_{A\to B}U + W_{A\to B} > 0$ i el sistema absorbeix calor del medi.
   - $B \to C$. El sistema disminueix la pressió a volum constant i per tant, de l'equació d'estat, es veu que la temperatura ha de disminuir, i amb ella l'energia interna. D'altra banda no hi ha treball i, per tant, $Q_{B\to C} = \Delta_{B\to C}U < 0$ i el sistema cedeix calor al medi.
   - $C \to D$. Amb els mateixos raonaments, ara es veu que tant la variació d'energia interna com el treball són negatius i per tant $Q_{C\to D} < 0$.
   - $D \to A$. No hi ha treball i l'energia interna augmenta, de manera que $Q_{D\to A} > 0$.

   (c) Calculant explícitament,

$$\begin{aligned} Q_{A\to B} &= \Delta_{A\to B}U + W_{A\to B} = C_V(T_B - T_A) + P_2(V_2 - V_1) \\ &= \frac{C_V}{nR}P_2(V_2 - V_1) + P_2(V_2 - V_1) = \frac{C_p}{nR}P_2(V_2 - V_1), \\ Q_{D\to A} &= \Delta_{D\to A}U = C_V(T_A - T_D) = \frac{C_V}{nR}V_1(P_2 - P_1). \end{aligned}$$

   Per tant

$$Q_h = Q_{A\to B} + Q_{D\to A} = \frac{C_p}{nR}P_2(V_2 - V_1) + \frac{C_V}{nR}V_1(P_2 - P_1).$$

   El Q_l es pot calcular de la mateixa manera o directament de $Q_h - Q_l = W$, i s'obté

$$Q_l = \frac{C_p}{nR}P_1(V_2 - V_1) + \frac{C_V}{nR}V_2(P_2 - P_1).$$

   (d) Tenim

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)}{\frac{C_p}{nR}P_2(V_2 - V_1) + \frac{C_V}{nR}V_1(P_2 - P_1)} = \frac{1}{\frac{C_p}{nR}\frac{P_2}{P_2 - P_1} + \frac{C_V}{nR}\frac{V_1}{V_2 - V_1}}$$

   i dividint tot per $C_V/(nR)$ s'obté l'expressió desitjada.

9. (Suposem $T_1 > T_2$; altrament no passa res).

   (a) Com que no hi ha treball de cap dels dos cossos, tenim que $\Delta U_1 = -Q < 0$ i $\Delta U_2 = Q > 0$, i per tant

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2.$$

Tenim que, en general, $U = U(T, V)$, però com que els volums són constants en els processos considerats, $U = U(T)$. Llavors, com que $C = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}$ és constant, serà $\Delta U = C\Delta T$. Per tant

$$C_1(T_f - T_1) = -C_2(T_f - T_2),$$

i d'aquí surt

$$T_f = \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}.$$

Hom pot veure immediatament que $T_2 < T_f < T_1$.

(b) Els valors propis de la matriu del sistema lineal són $\lambda = 0$ i $\lambda = -k\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right) \equiv \alpha < 0$. Per tant

$$\theta_2(t) = Ae^{\alpha t} + B$$

i, emprant la segona EDO,

$$\theta_1(t) = \theta_2(t) + \frac{C_2}{k}\dot{\theta}_2(t) = Ae^{\alpha t} + B + \frac{C_2}{k}A\alpha e^{\alpha t}.$$

Com que $\alpha < 0$, hom té que $\lim_{t\to+\infty}\theta_1(t) = \lim_{t\to+\infty}\theta_2(t) = B$. Imposant les condicions inicials s'obté

$$\begin{aligned} A &= \frac{k}{\alpha C_2}(T_1 - T_2), \\ B &= \frac{C_1T_1 + C_2T_2}{C_1 + C_2}, \end{aligned}$$

i per tant $B = T_f$, tal com ha de ser.

(c) Tenim que

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_f}\frac{\mathrm{d}Q}{T} = C_1\int_{T_1}^{T_f}\frac{\mathrm{d}T}{T} = C_1\log\frac{T_f}{T_1} < 0, \\ \Delta S_2 &= \int_{T_2}^{T_f}\frac{\mathrm{d}Q}{T} = C_2\int_{T_2}^{T_f}\frac{\mathrm{d}T}{T} = C_2\log\frac{T_f}{T_2} > 0, \end{aligned}$$

i la variació total d'entropia és

$$\Delta S = \log\frac{T_f^{C_1+C_2}}{T_1^{C_1}T_2^{C_2}}.$$

Tenim que el calor total bescanviat és, per a cada cos, $C_1(T_f - T_1) = -Q$, $C_2(T_f - T_2) = Q$ i, per tant podem re-escriure les variacions d'entropia en termes de Q com

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= Q\frac{1}{T_1 - T_f}\log\frac{T_f}{T_1}, \\ \Delta S_2 &= Q\frac{1}{T_f - T_2}\log\frac{T_f}{T_2}. \end{aligned}$$

Suposant Q constant, fer $C_i \to \infty$ vol dir fer $T_f \to T_i$ en cada cas. En aquest límit,

$$\begin{aligned}\lim_{T_f \to T_1} \Delta S_1 &= -\frac{Q}{T_1}, \\ \lim_{T_f \to T_2} \Delta S_2 &= \frac{Q}{T_2},\end{aligned}$$

i, en total, en aquest límit,

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

que correspon a la variació d'entropia quant dues fonts (ja que $C_i \to \infty$ correspon a aquesta interpretació física) bescanvien directament una quantitat de calor Q. Veure que $\Delta S > 0$ en el cas general és una mica més complicat, i és l'objectiu dels dos apartats següents.

(d) Considereu la funció $f(x, y) = ax + by - x^a y^b$ per a $x > 0$, $y > 0$.

(e) D'acord amb el resultat de l'apartat (c), cal veure que

$$T_f^{C_1+C_2} > T_1^{C_1} T_2^{C_2}.$$

Tenint en compte l'expressió de T_f, això és equivalent a

$$\frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} > T_1^{\frac{C_1}{C_1+C_2}} T_2^{\frac{C_2}{C_1+C_2}},$$

però aquest resultat es segueix de la desigualtat de l'apartat (d), agafant

$$a = \frac{C_1}{C_1 + C_2}, \quad b = \frac{C_2}{C_1 + C_2}.$$

10. Tenim $W = Q_h - Q_l > 0$.

(a) La màquina retorna al seu estat inicial, i per tant $\Delta S_{\text{màq}} = 0$, mentre que per a les fonts tenim

$$\Delta S_h = -\frac{Q_h}{T_h}, \quad \delta S_l = \frac{Q_l}{T_l}.$$

En total

$$\Delta S = \Delta S_{\text{màq}} + \Delta S_h + \delta S_l = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l}.$$

No podem, però, dir res sobre el signe, ja que, per exemple,

$$\Delta S = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_l}{T_l} \overset{Q_l < Q_h}{<} -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_h}{T_l} > 0.$$

(b) El rendiment és

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{Q_l}{Q_h}.$$

De l'expressió per a ΔS obtenim

$$\frac{Q_l}{Q_h} = \frac{T_l}{T_h} + \frac{T_l}{Q_h}\Delta S,$$

i substituint a η i emprant $\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$ s'obté l'expressió que busquem.

(c) La màxima irreversibilitat es dóna quan les dues fonts es posen directament en contacte i bescanvien la quantitat de calor $Q = Q_h = Q_l$. Llavors

$$\Delta_{\text{màx}} S = -\frac{Q}{T_h} + \frac{Q}{T_l} = \frac{Q}{T_l}\left(1 - \frac{T_l}{T_h}\right) = \eta_{\text{rev}}\frac{Q}{T_l}.$$

D'altra banda, el màxim treball W_{rev} que es pot obtenir és quan s'opera una màquina reversible entre les dues fonts, agafant $Q = Q_h$ de la font a T_h (i cedint la diferència $Q_h - W < Q$ a la font a T_l). Hom té que $W_{\text{rev}} = \eta_{\text{rev}} Q$, i comparant amb l'expressió de l'entropia,

$$\Delta_{\text{màx}} S = \frac{W_{\text{rev}}}{T_l}.$$

(d) Considerem una màquina reversible que efectua cicles tant petits com vulguem, on el "tamany"del cicle fa referència a les quantitats de calor considerades. El que aquestes quantitats siguin petites permet considerar que en un cicle, i malgrat la finitud de les capacitats calorífiques dels cosos, la temperatura dels mateixos sigui aproximadament constant, és a dir, per a un cicle els cossos poden ser considerats com a fonts. Llavors tindrem que, si les quantitats de calor són ΔQ_1 i ΔQ_2, i el cicle es produeix a temperatures $\hat{T}_1$ i $\hat{T}_2$,

$$\frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{\hat{T}_1}{\hat{T}_2}.$$

Combinant això amb $\Delta Q_1 = -C_1 \Delta \hat{T}_1$, $\Delta Q_2 = C_2 \Delta \hat{T}_2$, s'arriba a

$$-\frac{C_1 \Delta \hat{T}_1}{\hat{T}_1} = \frac{C_2 \Delta \hat{T}_2}{\hat{T}_2}.$$

Sumant per a tots els cicles i fent el límit $\Delta \hat{T}_1 \to 0$, $\Delta \hat{T}_2 \to 0$ s'obté

$$-\int_{T_1}^{T} C_1 \frac{\mathrm{d}\hat{T}}{\hat{T}} = \int_{T_2}^{T} C_2 \frac{\mathrm{d}\hat{T}}{\hat{T}},$$

on T_1, T_2 són les temperatures inicials dels cosos i T és la temperatura final comuna (quan aquesta s'assoleix ja no podem efectuar més cicles). Calculant les integrals hom arriba a que

$$T = \left(T_1^{C_1} T_2^{C_2}\right)^{\frac{1}{C_1+C_2}}.$$

Si $C_1 = C_2 = C$ s'obté que la temperatura final comuna és la mitjana geomètrica

$$T_{\text{rev}} = \sqrt{T_1 T_2}.$$

Aquesta és la temperatura comuna quan dos cosos de la mateixa capacitat calorífica es porten a ella de manera reversible. Si es posen en contacte directament el resultat és (apartat (a) del problema anterior) la mitjana aritmètica

$$T_{\text{màxima irreversibilitat}} = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Fixem-nos que $T_{\text{rev}} < T_{\text{màxima irreversibilitat}}$. En general, el valor resultant de portar els dos cossos a la mateixa temperatura de qualsevol manera (sense aportar treball!) estarà entre aquests dos.

(e) Emprant el resultat de l'apartat anterior, el treball màxim que es pot obtenir de dos cossos de capacitat calorífica C (hom pot també calcular el treball per a capacitats diferents) és

$$W_{\text{rev}} = Q_{1,\text{rev}} - Q_{2,\text{rev}} = -C(T_{\text{rev}} - T_1) - C(T_{\text{rev}} - T_2) = C(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2}) > 0.$$

11. Per a qualsevol sistema (p, V, T) l'energia interna $U(V, T)$ obeeix

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p.$$

Si l'equació d'estat és de la forma $p(V, T) = f(V)T$ s'obté

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

i per tant $U(V, T) = U(T)$. Aquest és el cas dels gasos ideals, ja que $p = \frac{nR}{V} T$.

12. Emprant $pV = nRT$ a $S(V, T) = \alpha + C_V \log T + nR \log V$ s'obtenen

$$\begin{aligned} S(p, T) &= \alpha + nR \log nR + C_p \log T - nR \log p, \\ S(p, V) &= \alpha - C_V \log nR + C_V \log p + C_p \log V. \end{aligned}$$

13. La capacitat calorífica molar a volum constant és

$$c(v, T) = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v,$$

on $u = U/n$, $v = V/n$. De l'enunciat sabem que $c(v,T) = c$, i per tant

$$u(v,T) = cT + f(v).$$

Per determinar $f(v)$ substituïm a

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial up}{\partial T}\right)_v - p$$

i obtenim, emprant l'equació d'estat de van der Waals,

$$f'(v) = T\frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}.$$

Per tant, llevat d'una constant arbitrària, $f(v) = -\frac{a}{v}$ i l'energia interna molar és

$$u(v,T) = cT - \frac{a}{v}.$$

El fet que u disminueixi amb v indica que la força entre les molècules que està modelada en l'equació de van der Waals és atractiva.

14. De l'equació de Gibbs (per mol)

$$\mathrm{d}u = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}v$$

tenim, emprant $u(v,T) = cT - \frac{a}{v}$,

$$c\mathrm{d}T + \frac{a}{v^2}\mathrm{d}v = T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}v,$$

d'on

$$\mathrm{d}s = c\frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{R}{v-b}\mathrm{d}v.$$

D'aquí llegim que

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v &= \frac{c}{T},\\ \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T &= \frac{R}{v-b}.\end{aligned}$$

De la primera tenim que $s(v,T) = c\log T + f(v)$, i anant a la segona $f'(v) = \frac{R}{v-b}$, d'on $f(v) = \alpha + R\log(v-b)$, on α és una constant arbitrària. Per tant

$$s(v,T) = \alpha + c\log T + R\log(v-b).$$

15. Posant $s(v,T) = $ constant a l'expressió de l'entropia molar del gas de van der Waals s'obté
$$\tilde{K} = c \log T + R \log(v-b).$$
Manipulant aquesta expressió s'arriba a
$$T(v-b)^{R/c} = K.$$
Si $b = 0$, i tenint en compte que c era la capacitat calorífica molar a volum constant i per tant $R/c = R/c_V = (c_p - c_V)/c_V = \gamma - 1$, s'obté l'expressió de les adiabàtiques del gas ideal.

Capítol 3

Potencials termodinàmics

L'objectiu d'aquest tema és relacionar les equacions i funcions que es dedueixen del primer i segon principis amb quantitats mesurables en el laboratori, ja que ni l'energia interna ni l'entropia ho són. Seguirem principalment parts dels capítols 3, 4 i 5 de [2], amb alguns exemples i comentaris extrets de [1] i [3].

3.1 La superfície fonamental

Per a un sistema (p, V, T), l'equació de Gibbs

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \tag{3.1}$$

pot integrar-se i obtenir la funció $U = U(S, V)$, anomenada la *superfície fonamental* de la substància que estiguem tractant. Per fer-ho, sols cal seleccionar un punt (S_1, V_1) i assignar-li un valor U_1. Llavors

$$U(S, V) = U_1 + \int_\gamma T(\hat{S}, \hat{V})\mathrm{d}\hat{S} - p(\hat{S}, \hat{V})\mathrm{d}\hat{V}, \tag{3.2}$$

on γ és qualsevol corba que connecti (S_1, V_1) amb (S, V). El resultat és independent de la corba escollida, donat que, pel primer i segon principis, U i S són funcions d'estat, i V també ho és. D'altra banda, l'elecció de U_1 sols desplaça la superfície cap amunt o avall.

Mentre no diguem el contrari, s'entendrà que les variables independents són S i V. De (3.1) es dedueix que

$$T(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p(S, V) = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{3.3}$$

Aquestes equacions donen la definició de la temperatura i de la pressió de qualsevol substància termodinàmica en condicions d'equilibri, sigui quina sigui l'equació d'estat. De la igualtat de les derivades creuades es dedueix llavors que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{3.4}$$

Aquesta és una de les anomenades *relacions de Maxwell*, que veurem amb més detall en la Secció 3.3.

Anem a calcular la superfície fonamental per a un gas ideal. A partir de l'expressió de l'entropia en termes de T i V

$$S - S_0 = C_V \log \frac{T}{T_0} + nR \log \frac{V}{V_0}$$

tenim, posant $S_0 = 0$,

$$\frac{S}{nR} = \log \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{C_V}{nR}} \frac{V}{V_0} \right),$$

d'on, tenint en compte que $\frac{C_V}{nR} = \frac{1}{\gamma-1}$,

$$e^{\frac{S}{nR}} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \frac{V}{V_0}. \tag{3.5}$$

D'aquí és possible aïllar la temperatura en termes de S i V

$$T(S,V) = \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} V^{1-\gamma} e^{\frac{\gamma-1}{nR}S}, \tag{3.6}$$

i de l'equació d'estat és llavors possible obtenir la pressió

$$p(S,V) = nR \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} V^{-\gamma} e^{\frac{\gamma-1}{nR}S}. \tag{3.7}$$

L'equació de Gibbs es pot ara escriure en la forma ja preparada per a la seva integració

$$\mathrm{d}U = \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} V^{1-\gamma} e^{\frac{\gamma-1}{nR}S} \mathrm{d}S - nR \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} V^{-\gamma} e^{\frac{\gamma-1}{nR}S} \mathrm{d}V. \tag{3.8}$$

Integrem ara aquesta $1-$forma des d'un punt (S_1, V_1) a un punt (S, V), seguint primer un segment amb $\hat{V} = V_1$ fixat, amb $\hat{S}$ anant de S_1 a S, i després el segment amb $\hat{S} = S$ fixat, i $\hat{V}$ variant de V_1 al seu valor final v:

$$U(S,V) - U(S_1,V_1) = \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} V_1^{1-\gamma} \frac{nR}{\gamma-1} e^{\frac{\gamma-1}{nR}\hat{S}} \bigg|_{S_1}^{S} - nR \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} e^{\frac{\gamma-1}{nR}S} \frac{\hat{V}^{-\gamma+1}}{-\gamma+1} \bigg|_{V_1}^{V}$$

El primer i darrer termes es cancel·len, i queda

$$U(S,V) - U(S_1,V_1) = \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} \frac{nR}{\gamma-1} V^{1-\gamma} e^{\frac{\gamma-1}{nR}S} - \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} V_1^{1-\gamma} \frac{nR}{\gamma-1} e^{\frac{\gamma-1}{nR}S_1}.$$

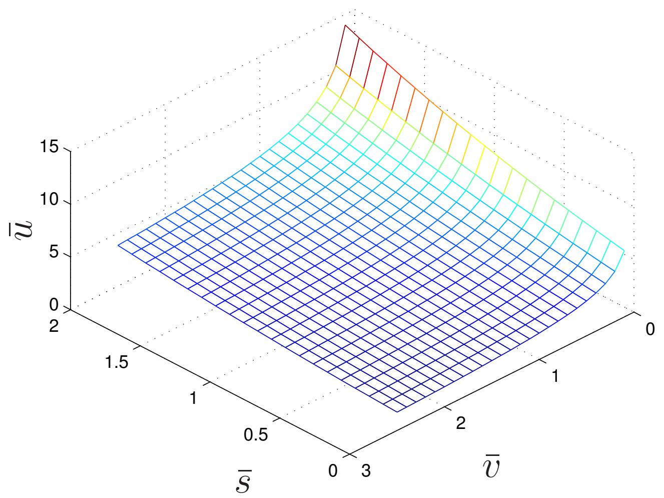


Figura 3.1: Superfície fonamental d'un gas ideal diatòmic, en termes de les variables sense dimensions.

Identificant els valors corresponents al punt inicial i final, tenim finalment

$$U(S,V) = \frac{T_0}{V_0^{1-\gamma}} \frac{nR}{\gamma - 1} V^{1-\gamma} \exp\left(\frac{\gamma-1}{nR} S\right). \tag{3.9}$$

Emprant (3.6) i (3.7) és veu que es satisfan les relacions (3.3). En termes de les variables adimensionals

$$\bar{u} = \frac{U}{nRT_0}, \quad \bar{v} = \frac{V}{V_0}, \quad \bar{s} = \frac{S}{nR},$$

l'equació (3.9) queda com

$$\bar{u}(\bar{s},\bar{v}) = \frac{1}{\gamma - 1} e^{(\gamma-1)\bar{s}} \bar{v}^{1-\gamma}. \tag{3.10}$$

La superfície (3.10) apareix representada a la Figura 3.1 per a un gas diatòmic ($\gamma = 7/5$).

A partir de la superfície fonamental és possible obtenir totes les propietats termodinàmiques del gas. A més, totes les transformacions reversibles es poden representar com a corbes sobre aquesta superfície. Malgrat això, la superfície fonamental, tal com l'hem definit, és poc apropiada, excepte en casos com el del gas ideal, on totes les expressions es poden obtenir analíticament, degut a que ni l'energia interna ni l'entropia són variables que es puguin mesurar directament en el laboratori. A la següent secció introduirem noves funcions que tenen una interpretació més directa, i que són equivalents a la superfície fonamental.

Veurem també que aquestes noves funcions permeten calcular el treball màxim que es pot obtenir d'un sistema, o la quantitat de calor màxima que es pot extreure del mateix, en certes condicions. En el cas de l'energia interna, com que $p\mathrm{d}V = \delta W_{\mathrm{rev}}$, de (3.1) tenim que

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - \delta W_{\mathrm{rev}}.$$

Si el sistema experimenta una transformació adiabàtica, llavors $\mathrm{d}S = 0$ i

$$\delta W_{\text{adiabàtic}} = -\mathrm{d}U. \tag{3.11}$$

Per tant, com ja sabíem per la pròpia construcció de l'energia interna, el treball que s'obté en un procés adiabàtic és igual a menys la seva variació. En realitat, pel primer principi, això es manté mentre la transformació sigui en condicions d'aïllament tèrmic, i tant li fa que sigui reversible com no:

$$\delta W_{\delta Q=0} = -\mathrm{d}U. \tag{3.12}$$

En les altres situacions que discutirem, la irreversibilitat fa aparèixer desigualtats. A la literatura sovint s'anomena adiabàtica qualsevol transformació amb $\delta Q = 0$, i els processos adiabàtics reversibles s'anomenen llavors isentròpics.

3.2 Els potencials termodinàmics

Sigui una funció $f : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}$, amb $y = f(z,x)$, $y, x \in \mathbb{R}$, $z \in \mathbb{R}^n$. Definim $p \in \mathbb{R}$ per

$$p = \frac{\partial f}{\partial x}(z,x). \tag{3.13}$$

Suposant, al menys localment, que

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \neq 0$$

podem llavors aïllar $x = g(z,p)$. La *transformada de Legendre* de $f(y,x)$ respecte de x és la funció $\hat{f} : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} \longrightarrow \mathbb{R}$ definida per

$$\hat{f}(z,p) = f(z, g(z,p)) - pg(z,p). \tag{3.14}$$

La diferencial de $\hat{f}$ es pot calcular pensant que $\hat{f}(z,p)$ és realment una funció de les 3 variables (z,x,p) donada per

$$\hat{f} = f(z,x) - px. \tag{3.15}$$

Llavors

$$\mathrm{d}\hat{f} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial z_i}\mathrm{d}z_i + \frac{\partial f}{\partial x}(z,x)\mathrm{d}x - x\mathrm{d}p - p\mathrm{d}x.$$

Però $p = \frac{\partial f}{\partial x}(z,x)$ i el darrer i antepenúltim terme es cancel·len. Queda així

$$\mathrm{d}\hat{f} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial f}{\partial z_i}\mathrm{d}z_i - x\mathrm{d}p, \tag{3.16}$$

que, suposant que podem eliminar $x = g(z, p)$, demostra que $\hat{f}$ és sols una funció de les variables no transformades z i la nova variable p. Localment, la transformada de Legendre d'una funció conté la mateixa informació que aquesta.

La definició es pot generalitzar al cas vectorial i, en alguns casos, es canvia el signe. Així, per exemple, a mecànica clàssica, donat el Lagrangià $L(q, \dot{q})$, $q \in \mathbb{R}^n$, es defineixen els moments canònics p_i com

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

i la transformada de Legendre de L respecte a les velocitats és

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{n} p_i \dot{x}_i - L(q, \dot{q}),$$

on es suposa que les velocitats estan expressades en termes de (q, p), cosa que es pot fer sempre que

$$\left| \frac{\partial^2 L}{\partial \dot{q} \partial \dot{q}} \right| \neq 0.$$

L'energia interna $U(S, V)$ s'anomena *potencial termodinàmic*, degut a que la seva variació

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

ve donada per la suma de productes de *forces termodinàmiques*, T i $-p$, per variacions de les coordenades generalitzades S i V, en analogia a l'energia potencial U d'un sistema mecànic, que verifica

$$\mathrm{d}U = -\sum_{i=1}^{n} F_i \mathrm{d}q_i.$$

Mitjançant transformades de Legendre, és possible obtenir altres potencials termodinàmics, que poden ser més adients en segons quines situacions.

L'*energia de Helmholtz*,[1] coneguda antigament com energia lliure i representada per F,[2] es denota actualment per A,[3] i és la transformada de Legendre de $U(S, V)$ respecte de S:

$$A = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V . \tag{3.17}$$

Com que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \tag{3.18}$$

[1]Hermann von Helmholtz, 1821-1894.

[2]El nom energia lliure va ser desterrat teòricament per la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) el 1988, però tant el nom com la notació antics es continuen usant, especialment en els llibres de física.

[3]La A prové de la paraula alemanya *Arbeit*, treball. Aquesta era la designació original de Helmholtz.

l'energia de Helmholtz és una funció de T i V:

$$A(T,V) = U(S(T,V),V) - TS(T,V), \tag{3.19}$$

a on es suposa que de (3.18) s'ha aïllat $S = S(T,V)$, cosa que es pot fer localment si

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \neq 0. \tag{3.20}$$

Pensant que $A = U(S,V) - TS$, i emprant l'equació de Gibbs per a U, tindrem

$$\mathrm{d}A = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T,$$

i arribem així a

$$\mathrm{d}A = -p(T,V)\mathrm{d}V - S(T,V)\mathrm{d}T. \tag{3.21}$$

De l'expressió d'aquesta diferencial exacta es poden llegir les derivades parcials

$$p(T,V) = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T, \tag{3.22}$$

$$S(T,V) = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V. \tag{3.23}$$

L'equació (3.22) no és rés més que l'equació d'estat $p = p(T,V)$. Si ens donen l'energia de Helmholtz d'una substància, en termes de les seves variables naturals (T,V), podem per tant obtenir l'equació d'estat de la mateixa. Fixem-nos, però, que del coneixement de l'equació d'estat no n'hi ha prou per obtenir la funció de Helmholtz, ja que cal saber també $S(T,V)$.

A partir de $\mathrm{d}A = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T = -\delta W_{\text{rev}} - S\mathrm{d}T$ podem obtenir

$$\delta W_{\text{rev}} = -\mathrm{d}A - S\mathrm{d}T. \tag{3.24}$$

Si la transformació reversible es desenvolupa a **temperatura constant** tenim llavors

$$\delta W_{\text{rev,isoterm}} = -\mathrm{d}A. \tag{3.25}$$

Per tant, el treball que s'obté d'un procés reversible isoterm és igual a menys la variació de l'energia de Helmholtz. De fet, aquesta és la màxima quantitat de treball isotèrmic que es pot aconseguir, ja que les irreversibilitats sempre fan que sigui menor. Per veure-ho, considerem un sistema que està immers en un bany a temperatura T constant, i que experimenta una certa transformació irreversible, però tal que els estats inicial i final, que són d'equilibri, corresponen a temperatura T. Si anomenem δW el treball fet pel sistema durant la transformació i δQ la quantitat de calor bescanviada amb el bany tindrem, pel primer principi, com que no hi transferència de calor fora del conjunt bany+sistema i suposem que el bany no fa cap mena de treball,

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U + \delta W &= \delta Q, \\ \mathrm{d}U_{\text{bany}} &= -\delta Q, \end{aligned}$$

d'on

$$\mathrm{d}S_{\text{bany}} = \frac{-\delta Q}{T} = -\frac{\mathrm{d}U + \delta W}{T}.$$

La variació d'entropia total serà

$$0 \leq \mathrm{d}S_{\text{bany}} + \mathrm{d}S = -\frac{\mathrm{d}U + \delta W}{T} + \mathrm{d}S = -\frac{\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S + \delta W}{T} \overset{T=\text{constant}}{=} -\frac{\mathrm{d}A + \delta W}{T}.$$

D'aquí es dedueix que, efectivament,

$$\delta W_{\text{isoterm}} \leq -\mathrm{d}A. \tag{3.26}$$

Anem ara a calcular l'energia de Helmholtz d'un gas ideal. Tenim

$$A = U - TS$$

i en aquesta expressió sols cal escriure S com una funció de T i V. De (3.6) tenim

$$\exp\left(\frac{\gamma - 1}{nR} S\right) = \frac{T}{T_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma - 1},$$

d'on

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1} \log\left(\frac{T}{T_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma - 1}\right). \tag{3.27}$$

Emprant (3.9) i (3.27) s'obté llavors

$$A(T, V) = \frac{nR}{\gamma - 1}\left(T - T \log\frac{T}{T_0}\right) - nRT \log\frac{V}{V_0}. \tag{3.28}$$

En termes de les variables adimensionals

$$\bar{a} = \frac{A}{nRT_0}, \quad \bar{v} = \frac{V}{V_0}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_0},$$

l'energia de Helmholtz és

$$\bar{a}(\bar{T}, \bar{v}) = \frac{1}{\gamma - 1}\left(\bar{T} - \bar{T} \log \bar{T}\right) - \bar{T} \log \bar{v}. \tag{3.29}$$

La funció $\bar{a}$ apareix representada a la Figura 3.2.

L'*entalpia* H és la transformada de Legendre de $U(S, V)$ respecte a V:

$$H = U - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{3.30}$$

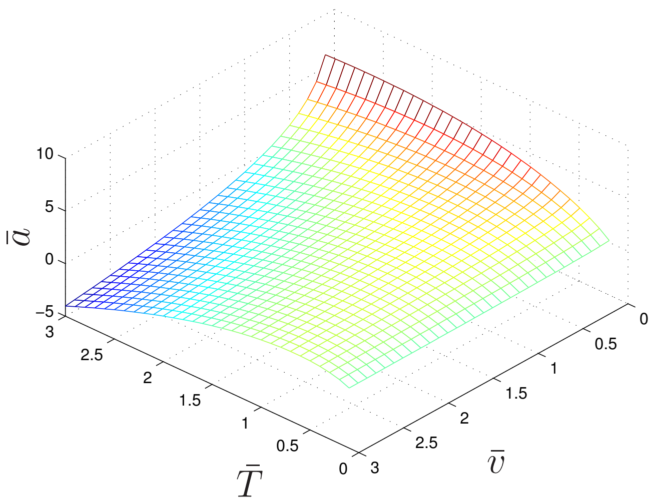


Figura 3.2: L'energia de Helmholtz per a un gas ideal diatòmic, en termes de les variables adimensionals. Com que és la transformada de Legendre de l'energia interna respecte a l'entropia, conté, localment, la mateixa informació que la superfície fonamental.

Com que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \tag{3.31}$$

l'entalpia és una funció de S i p:

$$H(S,p) = U(S, V(S,p)) + pV(S,p). \tag{3.32}$$

A partir de $H = U + pV$ i emprant l'equació de Gibbs per a U, s'obté

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}pV + p\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p + p\mathrm{d}V,$$

d'on

$$\mathrm{d}H = T(S,p)\mathrm{d}S + V(S,p)\mathrm{d}p. \tag{3.33}$$

D'aquí podem llegir

$$T(S,p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \tag{3.34}$$

$$V(S,p) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S. \tag{3.35}$$

Si tenim una transformació *isobàrica*, és a dir, amb $p =$ constant, l'equació (3.33) queda

$$\mathrm{d}H = T(S,p)\mathrm{d}S.$$

Si la transformació és, a més, reversible, $T\mathrm{d}S = \delta Q_{\mathrm{rev}}$, i per tant

$$\delta Q_{\text{isobàric, rev}} = \mathrm{d}H. \tag{3.36}$$

La variació d'entalpia dóna, per tant, la quantitat de calor que s'absorbeix en una transformació reversible a pressió constant. Això és, de fet, la màxima quantitat de calor. En una transformació general, amb possibles irreversibilitats, tindrem $T\mathrm{d}S \geq \delta Q$ i, per tant

$$\delta Q_{\text{isobàric}} \leq \mathrm{d}H. \tag{3.37}$$

El càlcul de l'entalpia per a un gas ideal es deixa com exercici.

L'*energia de Gibbs*[4] G és una funció de T i p que es pot obtenir com la transformada de Legendre doble de $U(S,V)$ respecte a S i V:

$$G = U - S\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{3.38}$$

Com que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \tag{3.39}$$

queda

$$G = U - TS + pV. \tag{3.40}$$

A partir d'aquesta expressió i emprant l'equació de Gibbs per l'energia interna hom arriba immediatament a

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p, \tag{3.41}$$

d'on

$$S(T,p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \tag{3.42}$$

$$V(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \tag{3.43}$$

Per interpretar les variacions de G cal suposar que el sistema pot fer treball d'algun tipus diferent que el treball mecànic $p\mathrm{d}V$. Cal considerar per tant un sistema no simple, que tingui al menys variables d'estat (p, V, X_1, X_2, T), amb un treball no mecànic, per a transformacions reversibles, de la forma

$$\delta W_{\text{rev,nm}} = \pm X_1 \mathrm{d}X_2,$$

Amb aquestes variables addicionals, totes les diferencials dels potencials termodinàmics, començant per l'energia interna, adquireixen un terme extra $-\delta W_{\text{rev,nm}}$ i, en particular,

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - \delta W_{\text{rev,nm}}. \tag{3.44}$$

[4]Josiah Willard Gibbs, 1839-1903.

D'aquí es veu que si el procés, a més de reversible, és isoterm i isobàric,

$$\delta W_{\text{rev,nm,isobàric,isoterm}} = -\mathrm{d}G. \tag{3.45}$$

Per tant, el treball no mecànic que es pot obtenir en un procés reversible, isoterm i isobàric és menys la variació de l'energia de Gibbs. De nou, si el procés és irreversible, això proporciona sols una fita superior al treball que es pot obtenir en aquestes condicions. La introducció d'el parell extra de variables és necessari ja que, en cas contrari, mantenir p i T invariants força que V també ho sigui, i no hi ha transformació possible.

Deixem també com exercici el càlcul de l'energia de Gibbs per a un gas ideal.

Hem presentat les 3 transformades de Legendre possibles per a un sistema (p, V, T). Per a sistemes simples amb altres variables, es poden definir les mateixes transformades, que no tenen, però, noms reconeguts. Per a sistemes no simples, es pot definir un nombre més gran de transformades.

3.3 Les relacions de Maxwell i les equacions de Gibbs-Helmholtz

Les diferencials dels quatre potencials termodinàmics per a un sistema (p, V, T) són

$$\mathrm{d}U = \quad T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V, \tag{3.46}$$
$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V, \tag{3.47}$$
$$\mathrm{d}H = \quad T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p, \tag{3.48}$$
$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p. \tag{3.49}$$

D'aquestes expressions es poden llegir les variables naturals de cada potencial i els valors de les derivades parcials

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S, \tag{3.50}$$
$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T, \tag{3.51}$$
$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S, \tag{3.52}$$
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T. \tag{3.53}$$

La igualtat de les derivades parcials segones, que és, de fet, la condició per a que els membres de la dreta de (3.46)—(3.49) siguin diferencials exactes, tal com indiquen els membres esquerra, imposa el que es coneix com a *relacions de Maxwell*:

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \tag{3.54}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \tag{3.55}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \tag{3.56}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3.57}$$

Cal notar que cada una de les relacions de Maxwell involucra les quatre variables T, S, p i V.

Tal com veuremde seguida, les relacions de Maxwell poden utilitzar-se per fer desaparèixer de certes expressions d'interès les derivades de l'entropia o respecte a l'entropia, que és una quantitat no mesurable en el laboratori.

Volem ara començar a relacionar els potencials termodinàmics amb variables fàcilment mesurables.

A partir de $A = U - TS$ i $G = H - TS$ podem obtenir U i H en termes de les variables independents (T, V) i (T, p), en lloc de les naturals respectives (S, V) i (S, p):

$$U(T,V) = A(T,V) + TS(T,V) = A(T,V) - T\left(\frac{\partial A(T,V)}{\partial T}\right)_V, \tag{3.58}$$

$$H(T,p) = G(T,p) + TS(T,p) = G(T,p) - T\left(\frac{\partial G(T,p)}{\partial T}\right)_p. \tag{3.59}$$

Aquestes expressions es poden re-escriure com

$$\frac{U(T,V)}{T^2} = \frac{A(T,V)}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial A(T,V)}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A(T,V)}{T}\right)\right)_V, \tag{3.60}$$

$$\frac{H(T,p)}{T^2} = \frac{G(T,p)}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G(T,p)}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G(T,p)}{T}\right)\right)_p, \tag{3.61}$$

i en aquesta forma s'anomenen *equacions de Gibbs-Helmholtz*. El fet remarcable és que no contenen l'entropia. Fixem-nos que la dependència de U en (T, V) no és natural des del punt de vista matemàtic, però en canvi ho és des del punt de vista experimental, ja que és, per exemple, la forma que havíem emprat per definir les capacitats calorífiques a volum i pressió constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{3.62}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{3.63}$$

De fet, C_p es simplifica notablement si s'expressa en termes de l'entalpia en lloc de l'energia interna. A partir de $H = U + pV$ tenim

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

i, per tant,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \tag{3.64}$$

que està al mateix nivell que (3.62). Emprant (3.62) i (3.64) podem escriure les diferencials de U i H en les noves variables en termes de les capacitats calorífiques

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V, & (3.65) \\ \mathrm{d}H &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p. & (3.66) \end{aligned}$$

Igualant aquestes diferencials amb les diferencials naturals respectives i aïllant les diferencials de l'entropia, obtenim

$$\begin{aligned} T\mathrm{d}S &= C_V \mathrm{d}T + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)\mathrm{d}V, & (3.67) \\ T\mathrm{d}S &= C_p \mathrm{d}T + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right)\mathrm{d}p. & (3.68) \end{aligned}$$

Aquestes són expressions que, si coneixem la dependència de U en V o la de H en p, i a més coneixem les capacitats calorífiques, permeten obtenir l'entropia en termes de (T, V) o de (T, p). De fet, és possible fer desaparèixer a més l'energia interna i l'entalpia, i deixar sols la pressió, la temperatura i el volum. En efecte, de

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V = T\left(\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V\right) - p\mathrm{d}V \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right)\mathrm{d}V, \end{aligned}$$

podem llegir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p,$$

i, emprant la relació de Maxwell (3.55),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{3.69}$$

L'equació equivalent per a l'entalpia és (**??**):a

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \tag{3.70}$$

Aquestes equacions són generals per a qualsevol substància (p, V, T) i demostren que es pot determinar la dependència de U en V i de H en p si es coneix l'equació d'estat de la substància. Anant llavors a (3.67) o (3.68) es veu que el coneixement de l'equació d'estat i de $C_V(T, V)$ o $C_p(T, p)$ permet calcular $S(T, V)$ o $S(T, p)$. Si eliminem $T\mathrm{d}S$ entre (3.67) i (3.68) i emprem (3.69) i (3.70) podem obtenir una relació universal entre $\mathrm{d}V$, $\mathrm{d}p$ i $\mathrm{d}T$:

$$(C_p - C_V)\mathrm{d}T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p. \tag{3.71}$$

D'aquesta relació podem llegir

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p &= \frac{1}{C_p - C_V} T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V &= \frac{1}{C_p - C_V} T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.
\end{aligned}$$

De fet, degut a que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = 1,$$

les dues equacions són la mateixa. De la primera tenim llavors

$$C_p - C_V = T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

i, emprant la relació

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{3.72}$$

queda finalment

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2. \tag{3.73}$$

Totes les substàncies reals són tals que, quan són sotmeses a un increment de pressió a temperatura constant, es comprimeixen, és a dir,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0,$$

d'on

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} < 0.$$

La relació (3.73) indica que, per a totes les substàncies reals, $C_p > C_V$, i la diferència es pot obtenir si es coneix l'equació d'estat. Això permet de mostrar de forma trivial que, per a un gas ideal, $C_p = C_V + nR$.

Aïllant U i H de les equacions de Gibbs-Helmholtz (3.60) i (3.61), un simple càlcul mostra que les capacitats calorífiques (3.62) i (3.64) es poden obtenir com a derivades segones de les funcions de Helmholtz i de Gibbs respecte a la temperatura:

$$C_V(T,V) = -T\left(\frac{\partial^2 A(T,V)}{\partial T^2}\right)_V, \tag{3.74}$$

$$C_p(T,p) = -T\left(\frac{\partial^2 G(T,p)}{\partial T^2}\right)_p. \tag{3.75}$$

Les capacitats calorífiques són, per tant, proporcionals a les curvatures de les funcions de Helmholtz i Gibbs en la direcció de la temperatura. A la següent secció obtindrem més relacions que impliquen les derivades segones de la superfície fonamental en les seves diferents formes, i relacionarem les propietats tèrmiques d'una substància amb les mecàniques.

3.4 Les curvatures de la superfície fonamental

No hi ha cap substància real tal que una aportació de calor resulti en un descens de temperatura. De fet, a menys que es produeixi una transformació de la substància, i de fet n'obtinguem així una de diferent, sempre es produeix un augment de temperatura. Per tant C_V i C_p són funcions positives de (T,V) i (T,p), respectivament (o són constants positives). De (3.74) i (3.75) es dedueix llavors que les curvatures de A i G en la direcció de la temperatura són negatives:

$$\frac{\partial^2 A(T,V)}{\partial T^2} < 0, \quad \frac{\partial^2 G(T,p)}{\partial T^2} < 0. \tag{3.76}$$

El *coeficient d'expansió volumètrica* β es defineix per

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{3.77}$$

mentre que *coeficient de compressibilitat volumètrica isotèrmica* κ_T ve donat per

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \tag{3.78}$$

β és quasi sempre positiu, però també pot ser negatiu, com és el cas de l'aigua entre el punt de congelació i aproximadament els $3,9$ºC, però κ_T és sempre positiu. Emprant $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$, hom obté

$$\beta(T,p) = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}, \tag{3.79}$$

$$\kappa_T(T,p) = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}. \tag{3.80}$$

De la darrera relació i del fet que $\kappa_T > 0$ es dedueix que la curvatura de G en la direcció de la pressió també és negativa. Emprant (3.77) i (3.78) a (3.73), i tenint en compte que $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 1$, s'obté que la relació universal entre les capacitats calorífiques es pot escriure com

$$C_p - C_V = TV\frac{\beta^2}{\kappa_T}. \tag{3.81}$$

Recollint els diversos resultats obtinguts, podem escriure totes les derivades segones de $G(T,p)$ en termes dels paràmetres calòrics C_V i C_p i dels paràmetres mecànics β i κ_T:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = -\kappa_T V, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \beta V. \tag{3.82}$$

Podem ara emprar les fórmules de l'Exercici 6 per obtenir les derivades segones de $A(T,V)$ en termes de les de la seva transformada de Legendre $G(T,p)$ respecte de V (identificant $G = \hat{f}$, $A = f$, $z = T$, $x = V$ i $p = -p$). Tindrem, per exemple,

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)^2}{\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}} = -\frac{C_p}{T} + \frac{\beta^2 V}{\kappa_T} = -\frac{C_V}{T},$$

on, en el darrer pas, hem emprat (3.81), i hem obtingut així el resultat (3.74) que ja coneixíem. Les altres derivades segones són

$$\frac{\partial^2 A}{\partial V^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}} = \frac{1}{V\kappa_T},$$

i [5]

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}}{\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}} = -\frac{\beta}{\kappa_T}.$$

[5] Cal canviar el signe de l'expressió de l'Exercici 6 per a les derivades respecte a p; en les fórmules anteriors no afecta degut al quadrat o a ser derivada segona.

Posant-ho tot plegat, tenim

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} = -\frac{C_V}{T}, \quad \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} = \frac{1}{V\kappa_T}, \quad \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\frac{\beta}{\kappa_T}. \tag{3.83}$$

De la mateixa manera, pensant que $G(T, p)$ és la transformada de Legendre de $H(S, p)$ respecte a S, s'arriba a

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} = \frac{T}{C_p}, \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} = -V\kappa_T + \frac{TV^2\beta^2}{C_p}, \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\beta VT}{C_p}. \tag{3.84}$$

Finalment, tenint en compte, per exemple, que $A(T, V)$ és la transformada de Legendre de $U(S, V)$ respecte a S, hom obté

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{T}{C_V}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = \frac{1}{V\kappa_T} + \frac{T\beta^2}{C_V \kappa_T^2}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\frac{\beta T}{\kappa_T C_V}. \tag{3.85}$$

Anem ara a veure com el coneixement de les curvatures dels potencials, és a dir, les derivades segones dels mateixos en les direccions dels seus eixos naturals, permet calcular-los. Les derivades parcials primeres dels potencials són $\pm V$, $\pm p$, $\pm T$, $\pm S$. Si coneixem l'equació d'estat podem calcular $T(p, V)$, $p(V, T)$ o $V(T, p)$, i sols queda després calcular l'entropia aS.

Per obtenir l'equació d'estat escrivim

$$\mathrm{d}V(T, p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \beta V \mathrm{d}T - \kappa_T V \mathrm{d}p,$$

d'on

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \beta \mathrm{d}T - \kappa_T \mathrm{d}p,$$

i, finalment,

$$\mathrm{d}\log V = \beta \mathrm{d}T - \kappa_T \mathrm{d}p. \tag{3.86}$$

El membre de l'esquerra indica que el de la dreta és una diferencial exacta, i es pot per tant integrar sobre una corba arbitrària a partir d'un punt de referència si coneixem els paràmetres β i κ_T en funció de (T, p). Per (3.82), això és equivalent a conèixer dues de les derivades segones de $G(T, p)$. Fixem-nos que hem pogut trobar una expressió tancada degut a que V apareix en els dos termes que formen la diferencial de V.

Per calcular l'entropia, escrivim

$$\mathrm{d}S(T, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\mathrm{d}T - \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\mathrm{d}p,$$

i queda, finalment,

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - V\beta \mathrm{d}p. \tag{3.87}$$

De nou, aquesta 1-forma exacta es pot integrar des d'un punt de referència fins a un estat arbitrari al llarg de qualsevol corba. Amb el coneixement de $V(T,p)$ i $S(T,p)$ és possible ara integrar

$$dG = -SdT + Vdp, \tag{3.88}$$

i obtenir $G(T,p)$, completant així el pas de les curvatures als potencials termodinàmics, ja que la resta de potencials es poden obtenir per (anti-)transformades de Legendre. És possible també portar a terme tot aquest procediment emprant qualsevol dels altres tres potencials com a punt de sortida.

De (3.87) es segueix que

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\frac{C_p}{T}\right)_T = -\left(\frac{\partial(V\beta)}{\partial T}\right)_p,$$

és a dir

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial(V\beta)}{\partial T}\right)_p. \tag{3.89}$$

Aquesta és una relació de compatibilitat entre un paràmetre calòric, C_p, i un de mecànic, β, que tota substància real ha de satisfer. Es pot veure que, expressant l'entropia en termes d'altres variables, és possible obtenir altres relacions de compatibilitat. Degut a la relació universal (3.81), sols una d'elles, per exemple (3.89), és, però, independent.

Per recordar

- $U = U(S, V)$ és la superfície fonamental d'una substància, i conté tota la informació termodinàmica sobre la mateixa.
- Els potencials termodinàmics A, H i G s'obtenen de U emprant la transformada de Legendre respecte a S, V o les dues.
- Els potencials termodinàmics proporcionen informació sobre les quantitats màximes de treball o calor que es poden obtenir d'una transformació sota certes condicions.
- Les relacions de Maxwell codifiquen les condicions d'integrabilitat de les 1-formes que proporcionen les diferencials dels potencials.
- Les derivades segones dels potencials termodinàmics contenen informació que és fàcil d'obtenir a partir d'experiments, i a partir d'aquesta informació es poden calcular l'equació d'estat i els potencials.

Exercicis

1. Suposeu que empreu com a variables termodinàmiques independents d'un cert sistema l'energia interna U i el volum V.

   (a) Demostreu, a partir de l'equació de Gibbs, que
   $$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right).$$

   (b) Demostreu, emprant aquesta relació, que l'energia interna $U(V,T)$ d'un gas ideal sols pot dependre de la temperatura.

   (c) Aneu a casa d'un amic que està completant la seva tesi en el departament de Física Fonamental de la UB. Mentre preneu una cervesa, us mostra tot cofoi l'esborrany d'un article que està escrivint. El fullegeu sense massa interès, però de cop i volta us crida l'atenció el següent paràgraf:

   > *To summarize, we have proved that, under the conditions described in Section II, the equation of state for tripiglocanol is given by*
   > $$pV^2 = bT, \tag{3.90}$$
   > *and that the internal energy has the form*
   > $$U = apV. \tag{3.91}$$
   > *In the next Section, we will describe an experimental method to determine the constants a and b.*

   Li diríeu alguna cosa, al vostre amic?

2. Calculeu l'entalpia i l'energia de Gibbs d'un gas ideal. Calculeu les respectives formes adimensionals, i representeu-les gràficament.

3. Demostreu que
   $$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = pV\kappa_T.$$

4. Demostreu (3.72), suposant que $p = p(T,V)$ defineix V en funció de p i T.

5. Calculeu β i κ_T per a un gas ideal i per a un gas de Van der Waals.

6. Sigui $\hat{f}$ la transformada de Legendre de f, amb $\hat{f}(z,p) = f(z,x) - xp$, $p = \frac{\partial f}{\partial x}$, i $x = x(z,p)$. Demostreu que
   $$\frac{\partial \hat{f}}{\partial z} = \frac{\partial f}{\partial z}, \quad \frac{\partial \hat{f}}{\partial p} = -x, \quad \frac{\partial x}{\partial z} = -\frac{\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}}{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}}, \quad \frac{\partial x}{\partial p} = \frac{1}{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}}.$$

Emprant aquests resultats, establiu la relació següent entre les derivades segones de f i $\hat{f}$:

$$\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}\right)^2}{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}}, \quad \frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial p^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}}, \quad \frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial z \partial p} = \frac{\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}}{\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}}.$$

Invertiu aquests resultats per obtenir

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial z^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial z \partial p}\right)^2}{\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial p^2}}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial p^2}}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = -\frac{\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial z \partial p}}{\frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial p^2}}.$$

7. Demostreu les relacions (3.84) i (3.85).

8. Una substància té entalpia

$$H(S,p) = C_1 S^2 \log \frac{p}{p_0}$$

on p_0 és una pressió de referència i C_1 és una constant positiva. Calculeu la capacitat calorífica a volum constant C_V d'aquesta substància.

9. S'ha trobat experimentalment que l'energia de Helmholtz d'una certa substància es pot descriure amb bona aproximació per

$$A(T,V) = A_1 T \exp(\alpha T) - nRT\left(\log(V - A_2) + \frac{A_3}{V}\right),$$

on A_1, A_2, A_3 i α són constants positives.

   (a) Calculeu l'equació d'estat de la substància, i compareu-la amb la del gas ideal.
   (b) Calculeu l'energia interna de la substància.

10. La superfície fonamental del 3-beta-metilcarbal en forma de vapor vora el punt de condensació està definida implícitament per

$$(S - \alpha)^4 = BVU^2,$$

on α i B són constants positives.

   (a) Calculeu-ne l'energia de Gibbs.
   (b) Calculeu la seva equació d'estat.
   (c) Calculeu C_p.

11. Una substància té energia de Gibbs

$$G(T,p) = nRT \log \frac{p}{p_0} - L(T)p,$$

on p_0 és una pressió de referència i $L(T)$ és una funció positiva de la temperatura.

(a) Calculeu l'equació d'estat de la substància.

(b) Calculeu $C_p(T,p)$.

(c) Calculeu l'entropia.

(d) Calculeu el coeficient volumètric d'expansió

$$\beta(T,p) = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

(e) Calculeu la compressibilitat isotèrmica

$$\kappa_T(T,p) = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

12. Per a una certa substància es sap que

$$\kappa_T = a\frac{T^3}{p^2} \quad \text{i} \quad \beta = b\frac{T^2}{p},$$

on a i b són constants.

(a) Digueu quina és la relació entre a i b.

(b) Calculeu l'equació d'estat de la substància.

Indicacions per als exercicis

1. Agafem (U,V) com a variables independents d'un sistema (p,V,T).

(a) L'equació de Gibbs és

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V,$$

d'on, demanant la igualtat de les derivades creuades,

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right). \tag{3.92}$$

(b) Si $pV = nRT$ resulta

$$\frac{p(U,V)}{T(U,V)} = \frac{nR}{V},$$

d'on

$$\frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{p}{T}\right) = 0,$$

i llavors, degut a (3.92),

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\right) = 0$$

que implica

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0. \tag{3.93}$$

De $U = U(V,T)$ obtenim $T = T(U,V)$ tal que

$$U = U(V, T(U,V)).$$

Derivant respecte a V queda

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \overset{(3.93)}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T,$$

d'on

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

i per tant l'energia interna d'un gas ideal és sols funció de T (o de (p,V) en la forma pV emprant l'equació d'estat). Aquesta és la segona demostració termodinàmica que fem d'aquest fet (la primera era la del problema 11 del tema anterior).

(c) De $pV^2 = bT$ i $U = apV$ s'obté

$$\frac{p}{T} = \frac{b}{V^2}, \quad \frac{1}{T} = \frac{ab}{UV},$$

i llavors (3.92) porta a

$$-\frac{ab}{UV^2} = 0,$$

que implica que $ab = 0$ i per tant que o bé $pV^2 = 0$ o que $U = 0$, situacions aquestes que no poden donar-se per a cap substància real.

2. L'entalpia d'un gas ideal és

$$H(S,p) = \frac{(nRT_0)^{\frac{1}{\gamma}}}{V_0^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} \frac{\gamma}{\gamma - 1} p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} e^{\frac{\gamma-1}{nR\gamma}S},$$

o, amb variables adimensionals ,

$$\bar{s} = \frac{S}{nR},\ \bar{h} = \frac{H}{nRT_0},\ \bar{p} = \frac{pV_0}{nRT_0},$$

$$\bar{h}(\bar{s}, \bar{p}) = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\bar{p}^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} e^{\frac{\gamma-1}{\gamma}\bar{s}}.$$

L'energia de Gibbs és

$$G(T, p) = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}\left(T - T\log\frac{T}{T_0}\right) + nRT\log\frac{pV_0}{nRT_0},$$

o,

$$\bar{g}(\bar{T}, \bar{p}) = \frac{\gamma}{\gamma - 1}(\bar{T} - \bar{T}\log\bar{T}) + \bar{T}\log\bar{p}, \quad \text{amb } \bar{g} = \frac{G}{nRT_0},\ \bar{T} = \frac{T}{T_0},\ \bar{p} = \frac{pV_0}{nRT_0}.$$

3. La definició del coefficient κ_T és

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Tenim

$$\begin{aligned} \mathrm{d}A &= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V = -S\mathrm{d}T - p\left(\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T\right) \\ &= \left(-S + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)\mathrm{d}T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p. \end{aligned}$$

D'aquí resulta llavors

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = pV\left(-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right) = pV\kappa_T.$$

4. S'obté derivant implícitament respecte a T la identitat $p = p(T, V(p, T))$.

5. Per a un gas ideal $V = \frac{nRT}{p}$ i llavors

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\cdot\frac{nR}{p} = \frac{1}{T}, \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{nRT}{p^2}\right) = \frac{1}{p}. \end{aligned}$$

Per al gas de van der Waals, $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ i, derivant implícitament,

$$\begin{aligned}
\beta &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \\
&= = \frac{1}{v}\frac{R}{p + \frac{a}{v^2} - \frac{2a}{v^3}(v-b)} = \frac{1}{\frac{v}{v-b}T - \frac{2a}{Rv^2}(v-b)} = \beta(v,T), \\
\kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \\
&= -\frac{1}{v}\frac{-(v-b)}{p + \frac{a}{v^2} - \frac{2a}{v^3}(v-b)} = \frac{1}{\frac{v}{v-b}p + \frac{a}{v(v-b)} - \frac{2a}{v^2}} = \kappa_T(v,T).
\end{aligned}$$

No poden obtenir-se expressions explícites en termes de (p, T) degut a la impossibilitat de solucionar de forma tancada l'equació d'estat per a v.

6. És un càlcul pesat però trivial.

7. S'han d'emprar les darreres expressions de l'exercici 6 i els resultats per a les derivades segones de A i G, però tenint en compte que la de les derivades creuades d'A està malament en la versió original dels apunts (corregit a la versió de 30 d'abril), i que és

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = -\frac{\beta}{\kappa_T}.$$

Les fórmules de l'exercici 6 es poden usar tal com estan en aquest exercici, degut a que les transformacions $H \to G$ i $U \to A$ no impliquen la pressió, però degut a l'error esmentat en la derivada de A, la darrera derivada de (88) en la versió original tenia el signe equivocat.

Posant $f = H$, $\hat{f} = G$, $z = p$ (pressió), $x = S$ i $p = T$ tenim

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} &= -\frac{1}{\partial^2 G/\partial T^2} = \frac{T}{C_p}, \\
\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} &= \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} - \frac{\left(\partial^2 G/\partial T\,\partial p\right)^2}{\partial^2 G/\partial T^2} = -\kappa_T V + \frac{\beta^2 V^2 T}{C_p}, \\
\frac{\partial^2 H}{\partial S\,\partial p} &= -\frac{\partial^2 G/\partial T\,\partial p}{\partial^2 G/\partial T^2} = \frac{\beta V T}{C_p}.
\end{aligned}$$

Emprant $C_p = C_V + TV\frac{\beta^2}{\kappa_T}$, hom pot veure que $\partial^2 H/\partial p^2$ es simplifica a

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} = -\frac{C_V \kappa_T}{C_p} V.$$

Per obtenir les de U, posem $f = U$, $\hat{f} = A$, $z = V$, $x = S$, $p = T$ i llavors

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} &= -\frac{1}{\partial^2 A/\partial T^2} = \frac{T}{C_V}, \\
\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} - \frac{\left(\partial^2 A/\partial T\,\partial V\right)^2}{\partial^2 A/\partial T^2} = \frac{1}{V\kappa_T} + \frac{T\beta^2}{C_V\kappa_T^2}, \\
\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V} &= -\frac{\partial^2 A/\partial T\,\partial V}{\partial^2 A/\partial T^2} = -\frac{\beta T}{C_V\kappa_T}.
\end{aligned}$$

Per completar l'exercici es poden re-deduir les expressions per a U a partir de les de H, però s'ha de tenir en compte ara el signe canviat, posant $p = -p$, i emprar la forma simplificada de $\partial^2 H/\partial p^2$ per connectar amb les expressions obtingudes a partir d'A.

8. (probablement es pot fer de manera més simple) Hem de calcular

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Tenim que $U(S,V) = H(S, p(S,V)) - p(S,V)V$. Podem obtenir $p(S,V)$ a partir de

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = C_1 S^2 \frac{1}{p}, \quad \text{d'on } \; p(S,V) = C_1 \frac{S^2}{V},$$

i llavors

$$U(S,V) = C_1 S^2 \left(\log \frac{C_1 S^2}{p_0 V} - 1\right).$$

De $U(T,V) = U(S(T,V),V)$ obtenim

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V.$$

Anem a veure com calcular aquestes dues derivades parcials.

- De l'expressió de $U(S,V)$ tenim, directament,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = 2C_1 S \log \frac{C_1 S^2}{p_0 V}.$$

- Pensant que $S(T,V)$ està definida implícitament per

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = 2C_1 S \log \frac{C_1 S^2}{p_0 V},$$

  obtenim, derivant implícitament, que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{4C_1 + 2C_1 \log \frac{C_1 S^2}{p_0 V}}.$$

Posant-ho tot junt obtenim

$$\begin{aligned} C_V &= 2C_1 S \log \frac{C_1 S^2}{p_0 V} \cdot \frac{1}{4C_1 + 2C_1 \log \frac{C_1 S^2}{p_0 V}} = \frac{S \log \frac{C_1 S^2}{p_0 V}}{2 + \log \frac{C_1 S^2}{p_0 V}} \\ &= \frac{S \log \frac{p}{p_0}}{2 + \log \frac{p}{p_0}} = \frac{TS}{4C_1 S + T}. \end{aligned}$$

9. (a) L'equació d'estat és

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = nRT\left(\frac{1}{V - A_2} - \frac{A_3}{V^2}\right),$$

que és la del gas ideal en el límit que $A_2, A_3 \to 0$. Fixem-nos, però, que el sistema que s'obté en aquest límit no és un gas ideal, ja que queda llavors $A(T,V) = A_1 T e^{\alpha T} - nRT \log V$.

(b) De $U = A + TS$, amb

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -A_1 e^{\alpha T} - A_1 \alpha T e^{\alpha T} + nR\left(\log(V - A_2) + \frac{A_3}{V}\right),$$

obtenim

$$U = -A_1 \alpha T^2 e^{\alpha T},$$

que, de nou, no és l'energia interna del gas ideal. El resultat no es pot posar de forma tancada en termes de (S, V).

10. Sigui

$$(S - \alpha)^4 = BVU^2. \tag{3.94}$$

(a) Hem de calcular $G = U - TS + pV$. Derivant (3.94) respecte a S s'obté

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{2(S-\alpha)^3}{BVU}, \tag{3.95}$$

i fent-ho respecte a V,

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{U}{2V}, \quad \text{d'on } V = \frac{U}{2p}. \tag{3.96}$$

Posant (3.95) a (3.94) s'obté, a més,

$$U = \frac{T}{2}(S - \alpha).$$

Llavors, substituint-ho tot a G,

$$G = -\frac{1}{4}TS - \frac{3}{4}\alpha T.$$

Cal ara expressar S en termes de (T, p) (per tal de poder calcular C_p). Emprant l'expressió de l'energia interna resulta

$$T = \frac{4(S-\alpha)^2}{BVT}, \tag{3.97}$$

mentre que la del volum esdevé

$$V = \frac{T(S-\alpha)}{4p}, \quad \text{d'on } S - \alpha = \frac{4pV}{T}. \tag{3.98}$$

Elevant això al quadrat i emprant (3.97) s'arriba a

$$V = \frac{B}{64}\frac{T^4}{p^2}, \tag{3.99}$$

que és l'equació d'estat que es demana en l'apartat següent. Tornant a (3.98) i emprant (3.99) s'obté l'expressió desitjada de l'entropia,

$$S = \alpha + \frac{B}{16}\frac{T^3}{p},$$

i llavors

$$G(T, p) = -\alpha T - \frac{B}{64}\frac{T^4}{p}.$$

(b) Podem ara re-calcular l'equació d'estat com

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{B}{64}\frac{T^4}{p^2}.$$

(c) Tenim

$$C_p = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{3}{16}B\frac{T^3}{p}.$$

11. Aquest és fàcil: és tot un càlcul directe a partir de G.

(a)

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = nRT\frac{1}{p} - L(T).$$

(b)

$$C_p = -T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = pTL''(T).$$

(c)

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -nR\log\frac{p}{p_0} + L'(T)p.$$

(d)

$$\beta = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial p} = \frac{1}{V}\left(\frac{nR}{p} - L'(T)\right) = \frac{nR - pL'(T)}{nRT - pL(T)}.$$

(e)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \frac{nRT}{Vp^2} = \frac{nRT}{nRpT - p^2L(T)}.$$

12. (a) Els coneixement de β i κ_T ens diu que

$$\begin{aligned} \frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial p} &= b\frac{T^2}{p}, \\ -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} &= a\frac{T^3}{p^2}. \end{aligned}$$

Derivant la primera respecte a p i la segona respecte a T s'obté, pensant que $V = V(T,p)$,

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V^2}\frac{\partial V}{\partial p}\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial p} + \frac{1}{V}\frac{\partial^3 G}{\partial T\partial p^2} &= -b\frac{T^2}{p^2}, \\ \frac{1}{V^2}\frac{\partial V}{\partial T}\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} - \frac{1}{V}\frac{\partial^3 G}{\partial T\partial p^2} &= 3a\frac{T^2}{p^2}. \end{aligned}$$

Sumant les dues equacions i tenint en compte les diverses expressions per a β i κ_T (com a derivades segones de G i com a derivades primeres de V), s'arriba a

$$0 = \frac{T^2}{p^2}(3a - b),$$

i per tant $b = 3a$. El resultat també es pot obtenir de manera molt més simple emprant

$$\mathrm{d}(\log V) = \beta \mathrm{d}T - \kappa_T \mathrm{d}p, \tag{3.100}$$

i demanant la conseqüent igualtat de les derivades creuades

$$\frac{\partial \beta}{\partial p} = -\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}.$$

(b) Posant a (3.100) les expressions de β i κ_T, amb $b = 3a$, s'obté

$$\mathrm{d}(\log V) = 3a\frac{T^2}{p}\mathrm{d}T - a\frac{T^3}{p^2}\mathrm{d}p.$$

Integrant això es té

$$\log V = a\frac{T^3}{p} + \alpha,$$

on α és una constant arbitrària i, finalment,

$$V = e^{\alpha}e^{a\frac{T^3}{p}} \equiv V_0 e^{a\frac{T^3}{p}}.$$

Part II

Mecànica de fluids

Capítol 4

Les equacions de la mecànica de fluids

En aquest tema presentarem d'una manera molt compacta les equacions de la mecànica de fluids en l'anomenada formulació Euleriana. Veurem les lleis de conservació de massa, quantitat de moviment i energia, alguns tipus de fluids simples, com ara el fluid ideal i el fluid isentròpic, introduirem la funció de corrent i la vorticitat, i arribarem a l'equació de Navier-Stokes. Desenvoluparem el tema seguint el primer capítol de [4], amb algunes aportacions del capítols 4 i 6 de [5].

4.1 Les equacions d'Euler

Sigui D un domini de $\mathbb{R}^3$ (o de $\mathbb{R}^2$ o $\mathbb{R}$, encara que aquest darrer cas és particular en molts aspectes), i sigui $\vec{x} \in D$. Imaginem una partícula, de massa i dimensions menyspreables, suspesa en el fluid i que es mou amb ell, i que nomenarem *partícula de fluid*.

Denotem per $\vec{u}(\vec{x}, t) \in \mathbb{R}^n$, $n = 3, 2, 1$, la velocitat d'una partícula de fluid que passa per $\vec{x}$ en temps t. El conjunt de valors $\vec{u}(\vec{x}, t)$ per a tot $\vec{x} \in D$ forma el *camp espacial de velocitats del fluid* en temps t.

Per a cada t suposarem que existeix una funció $\rho(\vec{x}, t)$, la *densitat espacial de massa del fluid*, que dóna la densitat del fluid en el punt $\vec{x}$ en temps t. L'existència d'aquesta funció és el que s'anomena la *hipòtesi del continu*, que és evident que fa fallida si anem a escales prou petites com per a que la natura atòmica o molecular de la matèria es posi de manifest. Tenint en compte aquesta limitació, la massa, en temps t, d'un volum $W \subset D$ prou gran com per a que l'estructura microscòpica del fluid no es posi de manifest serà

$$m(W, t) = \int_W \rho(\vec{x}, t)\, \mathrm{d}V, \tag{4.1}$$

on $\mathrm{d}V = \mathrm{d}^n\vec{x}$ és l'element de volum a $\mathbb{R}^n$, $n = 3, 2, 1$.

Procedirem ara a obtenir les equacions que es dedueixen per als fluids dels principis de conservació de la quantitat de matèria, de la quantitat de moviment i de l'energia.

4.1.1 Balanç de massa

Sigui W una regió fixada de D, que no canvia en el temps. Tindrem que, degut precisament a que W no depèn de t,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}m(W,t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_W \rho(\vec{x},t)\,\mathrm{d}V = \int_W \frac{\partial\rho}{\partial t}(\vec{x},t)\,\mathrm{d}V.$$

Suposant que a l'interior de W no hi ha cap font ni cap embornal de matèria, la variació de massa de W sols pot ser deguda a un canvi net en la quantitat de fluid que travessa la frontera ∂W de W. Si $\vec{n}$ és la normal unitària a δW orientada cap a l'exterior, la quantitat de matèria que travessa la unitat d'àrea, de dins cap enfora, en un punt donat de la superfície per unitat de temps és

$$\rho\vec{u}\cdot\vec{n}.$$

La variació total de massa per unitat de temps serà per tant

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}m(W,t) = -\int_{\partial W}\rho\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A,$$

on el signe negatiu és degut a que si $\vec{u}\cdot\vec{n} > 0$ la matèria està sortint de W. Comparant les dues expressions per a la variació de la massa, obtenim la *forma integral de l'equació de continuïtat*

$$\int_W \frac{\partial\rho}{\partial t}(\vec{x},t)\,\mathrm{d}V = -\int_{\partial W}\rho\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A, \tag{4.2}$$

que és una de les formes matemàtiques que codifiquen el principi de conservació de la massa. Si els camps de velocitat i densitat de massa són prou suaus com per poder aplicar el teorema de Gauss, això dóna

$$\int_W \left(\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})\right)\,\mathrm{d}V = 0. \tag{4.3}$$

Com que la integral ha de ser zero per a qualsevol W, si suposem que l'integrant és una funció contínua obtenim la *forma diferencial de l'equació de continuïtat*

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}) = 0. \tag{4.4}$$

Si els camps ρ i $\vec{u}$ no són prou suaus per justificar els passos que hem realitzat per arribar a la forma diferencial, llavors la forma integral és la que s'ha d'emprar. De fet, els mètodes numèrics basats en principis variacionals parteixen de les equacions en forma integral, i utilitzen funcions de suavitat limitada per aproximar les solucions.

4.1.2 Balanç de la quantitat de moviment

Sigui $\vec{x}(t) = (x(t), y(t), z(t))$ la trajectòria que segueix una partícula de fluid. El camp de velocitats en temps t sobre la trajectòria de la partícula és llavors tal que

$$\vec{u}(\vec{x}(t), t) = \frac{\mathrm{d}\vec{x}}{\mathrm{d}t}(t) = (\dot{x}(t), \dot{y}(t), \dot{z}(t)) = (u(\vec{x}(t), t), v(\vec{x}(t), t), w(\vec{x}(t), t)). \tag{4.5}$$

Cal notar que el camp de velocitats, expressat d'aquesta manera, té una doble dependència en t, ja que pot variar al llarg de la trajectòria seguida per la partícula i, a més, pot variar, per a un punt fixat, d'un instant de temps a un altre.

L'acceleració de la partícula de fluid serà

$$\vec{a}(t) \;=\; \frac{\mathrm{d}\vec{u}}{\mathrm{d}t}(x(t), y(t), z(t), t) = \frac{\partial \vec{u}}{\partial x}\dot{x} + \frac{\partial \vec{u}}{\partial y}\dot{y} + \frac{\partial \vec{u}}{\partial z}\dot{z} + \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} = (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} + \partial_t \vec{u},$$

on hem introduït els operadors diferencials

$$\partial_t = \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{u} \cdot \vec{\nabla} = u\frac{\partial}{\partial x} + v\frac{\partial}{\partial y} + w\frac{\partial}{\partial z}. \tag{4.6}$$

Si definim la *derivada material* com

$$D_t = \partial_t + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}, \tag{4.7}$$

podem escriure l'acceleració d'una partícula de fluid com

$$\vec{a} = \frac{\mathrm{d}\vec{u}}{\mathrm{d}t} = D_t \vec{u}. \tag{4.8}$$

El nom de derivada material prové del fet de que D_t dóna el ritme de canvi que experimenta una partícula de fluid, que segueix el moviment de la matèria del fluid. El terme $\vec{u} \cdot \vec{\nabla}$ de la derivada material s'anomena *derivada advectiva*. L'origen dels dos termes que apareixen a la derivada material s'il·lustra a la Figura 4.1.

De fet, si f és una funció escalar qualsevol (pot ser una component de la velocitat) que depèn de la trajectòria de la partícula i de l'instant de temps, hem demostrat que

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} f(x(t), y(t), z(t), t) = \partial_t f + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} f = D_t f. \tag{4.9}$$

Per a qualsevol medi continu, les forces que actuen sobre una porció de substància són de dos tipus. Hi ha en primer lloc les *forces d'esforç* (*stress* en anglès), que són les que la resta del medi fan sobre la porció de substància a través de la superfície que els separa. En segon lloc, hi ha forces externes (*body forces* en anglès), com ara la gravetat, que exerceixen una força per unitat de volum del medi. La clara separació teòrica entre les forces de superfície i les de volum va ser idea de Cauchy.

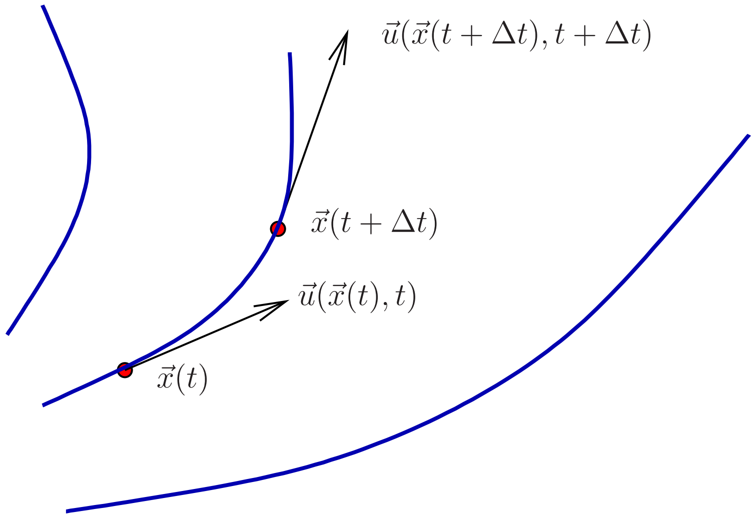


Figura 4.1: Origen de les dues contribucions a la derivada material. En temps $t + \Delta t$ la velocitat de la partícula de fluid ha variat degut al pas del temps i al fet que es troba en $\vec{x}(t + \Delta t)$ en lloc de $\vec{x}(t)$.

Més endavant considerarem les forces d'esforç amb més generalitat, però ara definirem un *fluid ideal* com aquell on les forces d'esforç són sempre perpendiculars a la superfície a través de la qual s'exerceixen. Més concretament, existeix una funció escalar $p(\vec{x}, t)$, anomenada pressió tal que, si $\vec{n}$ és la normal unitària corresponent a una certa orientació de la superfície S que separa localment dues regions del fluid, llavors

$$\text{força a través de } S \text{ en el punt } \vec{x} \text{ en temps } t\text{, per unitat de superfície} \ = \ p(\vec{x}, t)\vec{n}.$$

El concepte de fluid ideal és una idealització extrema del comportament dels fluids reals, que de fet exerceixen forces d'esforç amb components tangencials, i sense les quals és impossible explicar moviments de rotació en el fluid. Es pot veure que, si la pressió termodinàmica està definida, aquesta és igual a la pressió que apareix a la força d'esforç del fluid ideal (consulteu la secció 4.10 de [5] per a més detalls).

Sigui W una regió del fluid. La força d'esforç total en un cert instant de temps a través de ∂W serà

$$\vec{S}_{\partial W} = -\int_{\partial W} p\vec{n}\,\mathrm{d}A, \tag{4.10}$$

on el signe menys és degut a que escollim la normal cap enfora, i la resta del fluid fa força sobre el fluid de W. Si p és prou suau, podem aplicar el teorema de Gauss[1] i resulta

$$\vec{S}_{\partial W} = -\int_{W} \vec{\nabla} p\,\mathrm{d}V. \tag{4.11}$$

[1] De fet, apliquem el teorema de Gauss a la projecció de la força en una direcció qualsevol. Si $\vec{e}$ és un vector

Si $\vec{b}(\vec{x},t)$ és la força externa per unitat de massa, la força externa total sobre W en l'instant t serà

$$\vec{B}_W = \int_W \rho\vec{b}\,\mathrm{d}V, \tag{4.12}$$

ja que $\rho\vec{b}$ és la força per unitat de volum. Tenint en compte les expressions per als dos tipus de força, podem deduir, en el limit de volums arbitràriament petits, que la força total per unitat de volum en el punt $\vec{x}$ en l'instant t és

$$-\vec{\nabla}p + \rho\vec{b}.$$

Com que la unitat de volum té massa ρ, si apliquem la segona llei de Newton a la unitat de volum al voltant d'una partícula de fluid obtenim la *forma diferencial del balanç de quantitat de moviment*

$$\rho D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}p + \rho\vec{b}, \tag{4.13}$$

que també s'escriu com

$$D_t\vec{u} = -\frac{\vec{\nabla}p}{\rho} + \vec{b}. \tag{4.14}$$

Anem ara a obtenir la forma integral del balanç de quantitat de moviment, primer a partir de la forma diferencial i després directament. Obtindrem expressions diferents, la demostració de l'equivalència de les quals donarà peu a introduir alguns conceptes fonamentals de la mecànica de fluids.

Passant al membre de la dreta la part de la derivada advectiva de (4.13), resulta

$$\rho\partial_t\vec{u} = -\rho(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} - \vec{\nabla}p + \rho\vec{b}.$$

Emprant ara l'equació de continuïtat $\partial_t\rho + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}) = 0$, hom pot escriure

$$\partial_t(\rho\vec{u}) = \partial_t\rho\;\vec{u} + \rho\;\partial_t\vec{u} = -\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})\vec{u} - \rho(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} - \vec{\nabla}p + \rho\vec{b}.$$

Si W és una regió fixada de l'espai tenim llavors

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_W \rho\vec{u}\,\mathrm{d}V &= \int_W \frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u})\,\mathrm{d}V \\
&= -\int_W \left(\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})\vec{u} + \rho(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u}\right)\mathrm{d}V - \int_W \vec{\nabla}p\,\mathrm{d}V + \int_W \rho\vec{b}\,\mathrm{d}V.
\end{aligned}$$

La component $i-$èsima de l'integrant de la primera integral és, emprant el conveni d'Einstein,

$$\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})u_i + \rho(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})u_i = \partial_j(\rho u_j)u_i + \rho u_j\partial_j u_i = \partial_j(\rho u_j u_i) = \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}u_i),$$

---

unitari fixat, tenim

$$\vec{e}\cdot\vec{S}_{\partial W} = -\int_{\partial W} p\vec{e}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A = -\int_W \vec{\nabla}\cdot(p\vec{e})\mathrm{d}V = -\vec{e}\cdot\int_W \vec{\nabla}p\,\mathrm{d}V.$$

Com que $\vec{e}$ és arbitrari, es dedueix (4.11).

i per tant, emprant el teorema de Gauss,

$$\int_W \left(\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})u_i + \rho(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})u_i\right)\mathrm{d}V = \int_W \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u}u_i)\mathrm{d}V = \int_{\partial W} u_i\rho\,\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A.$$

Ajuntant els resultats per a les 3 components tindrem

$$\int_W \left(\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})\vec{u} + \rho(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u}\right)\mathrm{d}V = \int_{\partial W} \rho\vec{u}\,\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A,$$

i obtenim llavors, aplicant també el teorema de Gauss al terme de pressió, la *forma integral derivada*[2] del balanç de quantitat de moviment, vàlida per a un volum fix a l'espai,

$$\frac{\mathrm{d}}{dt}\int_W \rho\vec{u}\,\mathrm{d}V = -\int_{\partial W}(p\vec{n} + \rho(\vec{u}\cdot\vec{n})\vec{u})\,\mathrm{d}A + \int_W \rho\vec{b}\,\mathrm{d}V. \tag{4.15}$$

El vector

$$p\vec{n} + \rho(\vec{u}\cdot\vec{n})\vec{u} \tag{4.16}$$

s'anomena *flux de quantitat de moviment per unitat d'àrea a traves de* ∂W. La integral

$$\int_W \rho\vec{u}\,\mathrm{d}V$$

és la quantitat de moviment continguda en el volum W. L'equació (4.15) diu per tant que la variació de la quantitat de moviment d'un volum fix és deguda al flux de quantitat de moviment a través de la seva frontera i a l'acció de les forces externes.

4.1.3 Teorema del transport. Fluxos incompressibles

Anem ara a obtenir directament una forma integral del balanç de quantitat de moviment. Per fer-ho, introduirem alguns conceptes i resultats que són interessants per sí mateixos.

Sigui $\vec{\xi}$ un punt de D, i sigui $\vec{x}(t) = \vec{\phi}(\vec{\xi}, t)$ la trajectòria d'un partícula que està en el punt $\vec{\xi}$ per a $t = 0$. Suposarem que, per a cada t, l'aplicació $\vec{\phi}_t : D \to D$ tal que $\vec{\phi}_t(\vec{\xi}) = \vec{x}(t)$ és un difeomorfisme. Les coordenades $\vec{x}(t)$, que segueixen una partícula del fluid, corresponen a la *formulació Euleriana* de la mecànica de fluids, mentre que les coordenades $\vec{\xi}$ apareixen a la *formulació Lagrangiana*.[3] La formulació Euleriana és la més emprada, i és la que hem utilitzat des del començament. La formulació Lagrangiana és especialment simple en problemes en una dimensió d'espai, degut a que el difeomorfisme ϕ conserva l'ordenació dels reals.[4]

[2]En el sentit d'obtinguda a partir d'un altre resultat.

[3]Malgrat el nom, ambdues són degudes a Euler.

[4]Una discussió conceptual detallada de les dues formulacions pot trobar-se a James F. Price, *Lagrangian and Eulerian Representations of Fluid Flow: Kinematics and the Equations of Motion*, disponible a http://www.whoi.edu/science/PO/people/jprice.

Si W és una regió donada de D, llavors

$$W_t = \vec{\phi}_t(W)$$

és el volum ocupat per les partícules de W al cap de t unitats de temps. Emprant la notació de (4.11) i (4.12), la *forma integral primitiva del balanç de quantitat de moviment* és

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t} \rho\vec{u}\,\mathrm{d}V = \vec{S}_{\partial W_t} + \vec{B}_{W_t}, \tag{4.17}$$

on tots els termes tenen la interpretació evident, fet aquest que no és el cas de (4.15). Cal ara demostrar que les dues formes integrals són equivalents, cosa que farem demostrant l'equivalència, sota condicions de suavitat dels camps, de (4.17) i (4.13). Per fer-ho utilitzarem el canvi de variables entre la formulació Euleriana i Lagrangiana, i aprofitant que en aquesta darrera el volum és fix, corresponent al volum inicial que s'està seguint al llarg del temps.

Hom té[5]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t} (\rho\vec{u})(\vec{x},t)\,\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W} (\rho\vec{u})(\vec{\phi}_t(\vec{\xi}),t)J(\vec{\xi},t)\,\mathrm{d}V, \tag{4.18}$$

on $J(\vec{\xi},t)$ és el Jacobià de $\vec{\phi}_t$. Com que W no depèn del temps, podem entrar la derivada dins la integral i fer-la actuar sobre els diferents termes. Per al primer tenim[6]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\vec{u})(\vec{\phi}_t(\vec{\xi}),t) = D_t(\rho\vec{u})(\vec{\phi}_t(\vec{\xi}),t), \tag{4.19}$$

mentre que per al Jacobià tenim el següent

Lema 4.1.1 *La derivada temporal del Jacobià de la transformació de coordenades Lagrangianes a Eulerianes és proporcional a ell mateix, amb un coeficient donat per la divergència del camp de velocitats:*

$$\frac{\partial}{\partial t}J(\vec{\xi},t) = J(\vec{\xi},t)\;(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})(\vec{\phi}_t(\vec{\xi}),t). \tag{4.20}$$

Demostració Posant $\vec{\phi}(\vec{\xi},t) = (\phi_1(\vec{\xi},t),\phi_2(\vec{\xi},t),\phi_3(\vec{\xi},t))$, el Jacobià és

$$J(\vec{\xi},t) = \begin{vmatrix} \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_3} \\ \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_3} \\ \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_1} \\ \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_2} \\ \frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} \end{vmatrix}.$$

[5] A la primera integral, la variable $\vec{x}$ és la variable d'integració sobre el volum W, $\mathrm{d}V = \mathrm{d}^3x$, mentre que a la segona la variable d'integració és $\vec{\xi}$, $\mathrm{d}V = \mathrm{d}^3\xi$.

[6] Emprem $\partial/\partial t$ per recordar que la funció depèn de més d'una variable, però la derivació és respecte a la dependència total en t i per tant és igual a l'actuació de D_t.

La derivada temporal del Jacobià dóna lloc a tres determinants, cada un d'ells corresponent a derivar una columna. La contribució de la primera columna és

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2\phi_1}{\partial t\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_1} \\ \frac{\partial^2\phi_1}{\partial t\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_2} \\ \frac{\partial^2\phi_1}{\partial t\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} \end{vmatrix}.$$

La derivada temporal de les components de $\vec{\phi}$ dóna les components de $\vec{u}$, ja que

$$\frac{\partial}{\partial t}\vec{\phi}(\vec{\xi},t) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\vec{x}(t) = \vec{u}(\vec{x}(t),t) = \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi},t),t) = (u(\vec{\phi}(\vec{\xi},t),t), v(\vec{\phi}(\vec{\xi},t),t), w(\vec{\phi}(\vec{\xi},t),t)).$$

Tindrem llavors, per exemple,

$$\frac{\partial^2\phi_1}{\partial t\partial\xi_1} \;=\; \frac{\partial^2\phi_1}{\partial\xi_1\partial t} = \frac{\partial}{\partial\xi_1}\frac{\partial\phi_1}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial\xi_1} = \frac{\partial u}{\partial\phi_1}\frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_1} + \frac{\partial u}{\partial\phi_2}\frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_1} + \frac{\partial u}{\partial\phi_3}\frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_1}$$

Procedint d'aquesta manera, es té

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2\phi_1}{\partial t\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_1} \\ \frac{\partial^2\phi_1}{\partial t\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_2} \\ \frac{\partial^2\phi_1}{\partial t\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial\phi_1}\frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_1} + \frac{\partial u}{\partial\phi_2}\frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_1} + \frac{\partial u}{\partial\phi_3}\frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_1} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_1} \\ \frac{\partial u}{\partial\phi_1}\frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_2} + \frac{\partial u}{\partial\phi_2}\frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_2} + \frac{\partial u}{\partial\phi_3}\frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_2} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_2} \\ \frac{\partial u}{\partial\phi_1}\frac{\partial\phi_1}{\partial\xi_3} + \frac{\partial u}{\partial\phi_2}\frac{\partial\phi_2}{\partial\xi_3} + \frac{\partial u}{\partial\phi_3}\frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} & \frac{\partial\phi_3}{\partial\xi_3} \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial\phi_1}J.$$

Agrupant els resultats dels tres determinants de la derivada del Jacobià resulta finalment

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial\phi_1}J + \frac{\partial v}{\partial\phi_2}J + \frac{\partial w}{\partial\phi_3}J = J\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi},t),t)$$

tal com volíem.

Emprant el lema tenim, a partir de (4.18) i emprant (4.19),

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t}(\rho\vec{u})(\vec{x}(t),t)\;\mathrm{d}V = \int_W \Big(D_t(\rho\vec{u})(\vec{\phi}_t(\vec{\xi}),t) + \rho\vec{u}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})(\vec{\phi}_t(\vec{\xi}),t)\Big)\,J(\vec{\xi},t)\;\mathrm{d}V.$$

En aquesta darrera integral podem desfer el canvi de variables, i resulta

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t}(\rho\vec{u})(\vec{x}(t),t)\;\mathrm{d}V = \int_{W_t}\Big(D_t(\rho\vec{u})(\vec{x}(t),t) + \rho\vec{u}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})(\vec{x}(t),t)\Big)\;\mathrm{d}V.$$

Però

$$\begin{aligned} D_t(\rho\vec{u}) + \rho\vec{u}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) &= D_t\rho\vec{u} + \rho D_t\vec{u} + \rho\vec{u}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) = \partial_t\rho\vec{u} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}\rho\vec{u} + \rho D_t\vec{u} + \rho\vec{u}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) \\ &= \Big(\partial_t\rho + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}\rho + \rho(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\Big)\,\vec{u} + \rho D_t\vec{u} \\ &= \Big(\partial_t\rho + \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{u})\Big)\,\vec{u} + \rho D_t\vec{u} = \rho D_t\vec{u}, \end{aligned}$$

on hem emprat la forma diferencial de l'equació de continuïtat. Tenint en compte això, obtenim

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t}\rho\vec{u}\,\mathrm{d}V=\int_{W_t}\rho D_t\vec{u}\,\mathrm{d}V. \tag{4.21}$$

Hem demostrat, de fet, el

Theorem 4.1.2 *(Teorema del transport) Donada una funció $f(\vec{x}(t),t)$ definida sobre les trajectòries de les partícules de fluid*

$$\frac{d}{dt}\int_{W_t}\rho f\,dV=\int_{W_t}\rho D_t f\,dV. \tag{4.22}$$

De fet, es pot demostrar que si en la integral del membre de l'esquerra de (4.22) es suprimeix la densitat (mantenint $f(\vec{x}(t),t)$), llavors

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t}f\,\mathrm{d}V=\int_{W_t}\left(\partial_t f+\vec{\nabla}\cdot(f\vec{u})\right)\,\mathrm{d}V. \tag{4.23}$$

Utilitzant (4.21), la forma integral (4.17) es pot escriure com

$$\begin{aligned}\int_{W_t}\rho D_t\vec{u}\,\mathrm{d}V &= \vec{S}_{\partial W_t}+\vec{B}_{W_t}\\ &= -\int_{\partial W_t}p\vec{n}\,\mathrm{d}A+\int_{W_t}\rho\vec{b}\,\mathrm{d}V=-\int_{W_t}\left(\vec{\nabla}p-\rho\vec{b}\right)\mathrm{d}V,\end{aligned}$$

on hem emprat, sota les hipòtesis habituals, el teorema de Gauss. Com que això ha de ser vàlid per a qualsevol W, i per tant per a qualsevol W_t, si assumim la continuïtat dels integrants s'obté immediatament la forma diferencial (4.13), i queda demostrada l'equivalència de les dues formes integrals. En la demostració hem emprat les coordenades de la formulació Lagrangiana com una eina auxiliar per facilitar la derivada de la integral.

El resultat del Lema 4.1.1,

$$\partial_t J=(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\;J, \tag{4.24}$$

és també útil per discutir la incompressibilitat. Diem que un flux d'un fluid[7] és *incompressible* si, per a tot $W\subset D$,

$$\text{volum}(W)=\text{volum}(W_t),\quad \text{per a tot } t\geq 0.$$

Per tant, la incompressibilitat és equivalent a que

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t}\mathrm{d}V=0.$$

[7]La incompressibilitat és, en principi, una característica d'un cert moviment, o flux, del fluid, i no del fluid per se. Així, un cert fluid pot comportar-se sota certes circumstàncies de forma incompressible i de forma compressible en altres. Els líquids, però, acostumen a ser aproximadament incompressibles en un ampli rang de situacions.

Emprant (4.23) amb $f = 1$, això és el mateix que

$$\int_{W_t} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \, \mathrm{d}V = 0.$$

Per tant, tenint en compte que això ha de ser vàlid per a qualsevol volum, i suposant la continuïtat de $\vec{\nabla} \cdot \vec{u}$, hem demostrat la

Proposició 4.1.3 *Un flux és incompressible si i sols si el seu camp de velocitats és solenoïdal:*

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0.$$

Equivalentment, emprant (4.24) i el fet que $\vec{\phi}_{t=0} =$ identitat,

Proposició 4.1.4 *Un flux és incompressible si i sols si el Jacobià del canvi de coordenades Eulerianes a Lagrangianes val*

$$J(\vec{\xi}, t) = 1, \quad \textit{per a tot } \vec{\xi} \in D \textit{ i per a tot } t \geq 0.$$

L'equació de continuïtat (4.4) es pot escriure com

$$D_t \rho + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0. \tag{4.25}$$

Com que $\rho > 0$, veiem que

Proposició 4.1.5 *Un flux és incompressible si i sols si la densitat de massa és constant sobre les trajectòries del fluid*

$$D_t \rho(\vec{x}, t) = 0, \quad \textit{per a tot } \vec{x} \in D \textit{ i per a tot } t \geq 0.$$

En particular, si el flux és homogeni, és a dir, si ρ és constant en l'espai, llavors el flux és incompressible si i sols si ρ és també constant en el temps.

Anem ara a resoldre equació de continuïtat expressant ρ en termes del seu valor en $t = 0$, el difeomorfisme $\vec{\phi}_t$ i el seu Jacobià. Si en l'equació (4.22) del teorema del transport posem $f = 1$ obtenim

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{W_t} \rho \, \mathrm{d}V = 0, \tag{4.26}$$

que no és més que l'equació de continuïtat en forma integral però per a un volum que es mou amb el fluid. D'aquí es dedueix que

$$\int_{W_t} \rho(\vec{x}(t), t) \, \mathrm{d}V = \int_{W_0} \rho(\vec{x}(0), 0) \, \mathrm{d}V.$$

Fent un canvi de variables a la primera integral, això esdevé, tenint en compte que $\vec{x}(0) = \vec{\xi}$,

$$\int_{W_0} \rho(\vec{\phi}(\vec{\xi}, t), t) J(\vec{\xi}, t) \, \mathrm{d}V = \int_{W_0} \rho(\vec{\xi}, 0) \, \mathrm{d}V.$$

Com que W_0 és arbitrari, i sota la hipòtesi de continuïtat dels integrants, obtenim

$$\rho(\vec{\phi}(\vec{\xi},t),t)J(\vec{\xi},t) = \rho(\vec{\xi},0), \tag{4.27}$$

que és una forma algebraica de l'equació de continuïtat. D'aquest resultat es veu que si un flux és homogeni a temps $t = 0$, de manera que $\rho(\vec{\xi},0)$ no depèn de $\vec{\xi}$, i és a més incompressible, i per tant $J(\vec{\xi},t) = 1$, llavors romandrà homogeni per a tot $t > 0$. Si no és incompressible pot, però, perdre la homogeneïtat inicial, degut a que J pot dependre de $\vec{\xi}$, fet que, d'altra banda, és força intuïtiu.

4.1.4 Balanç d'energia

Les equacions que, en forma diferencial, hem deduït fins ara són

$$D_t\rho + \rho\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = 0 \qquad \text{(conservació de la massa)}, \tag{4.28}$$

$$\rho D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}p + \rho\vec{b} \qquad \text{(balanç de la quantitat de moviment)}. \tag{4.29}$$

Tenim aquí (en el cas de $\mathbb{R}^3$) 4 equacions escalars però 5 funcions (les tres components de $\vec{u}$, ρ i p). Cal una nova relació, però aquesta, de fet, depèn de les característiques del fluid. Si la temperatura no està implicada en la descripció del moviment del fluid, l'equació que manca és, en general, una relació entre la pressió i la densitat, el que s'anomena *una relació constitutiva del fluid*.

Veurem que, donada la relació constitutiva, el balanç d'energia es dedueix, de fet, de (4.28) i (4.29) i no és, per tant, un principi nou. La situació és, per tant, semblant a la que tenim a la mecànica del punt, on el balanç d'energia s'estableix a partir de manipular la segona llei de Newton.

L'energia cinètica continguda en un cert volum W de fluid, K_W, és

$$K_W = \frac{1}{2}\int_W \rho||\vec{u}||^2\,\mathrm{d}V, \tag{4.30}$$

on $||\vec{u}||^2 = u^2 + v^2 + w^2$.

En general, l'energia total continguda en un volum de fluid s'obté afegint a l'energia cinètica l'energia interna, U_W, de manera que

$$E_W = K_W + U_W.$$

És aquesta energia interna la que depèn de les propietats termodinàmiques del fluid. Si les forces externes són, en part o completament, conservatives, es pot afegir la part corresponent a la seva energia potencial, però això sols ho farem més endavant al discutir l'equació de Bernoulli.

La derivada temporal de l'energia cinètica d'un volum W_t arrossegat pel fluid és, emprant el teorema del transport,

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}K_{W_t} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{1}{2}\int_{W_t}\rho||\vec{u}||^2\,\mathrm{d}V\right) = \frac{1}{2}\int_{W_t}\rho D_t||\vec{u}||^2\,\mathrm{d}V \\ &= \int_{W_t}\rho\vec{u}\cdot D_t\vec{u}\,\mathrm{d}V.\end{aligned} \tag{4.31}$$

D'altra banda, el treball fet sobre un volum W_t té una contribució sobre la superfície ∂W_t deguda a la pressió, i una contribució per tot W_t deguda a la força externa. El treball per unitat de temps, la potència,[8] que és el que hem d'igualar a la derivada temporal de l'energia total, és, per tant,

$$P_{W_t} = -\int_{\partial W_t} p\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A + \int_{W_t} \rho\vec{u}\cdot\vec{b}\,\mathrm{d}V. \tag{4.32}$$

Anem ara a considerar dos casos d'especial importància, que corresponen a dues equacions constitutives diferents.

Flux incompressible

Anem a suposar que, en el cas incompressible, el treball fet sobre el fluid sols afecta l'energia cinètica, i per tant l'equació de balanç d'energia per a un volum W_t és

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}K_{W_t} = -\int_{\partial W_t} p\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A + \int_{W_t} \rho\vec{u}\cdot\vec{b}\,\mathrm{d}V. \tag{4.33}$$

Emprant (4.31) i el teorema de Gauss, tenim

$$\int_{W_t} \rho\vec{u}\cdot D_t\vec{u}\,\mathrm{d}V = -\int_{W_t}\left(\vec{\nabla}\cdot(p\vec{u}) - \rho\vec{u}\cdot\vec{b}\right)\,\mathrm{d}V.$$

Degut, però, a que el flux és incompressible, $\vec{\nabla}\cdot\vec{u}=0$, i per tant

$$\int_{W_t} \rho\vec{u}\cdot D_t\vec{u}\,\mathrm{d}V = -\int_{W_t}\left(\vec{u}\cdot\vec{\nabla}p - \rho\vec{u}\cdot\vec{b}\right)\,\mathrm{d}V.$$

Aquesta equació s'obté, però, de considerar el balanç de quantitat de moviment, $\rho D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}p + \rho\vec{b}$, multiplicar l'equació per $\vec{u}$ i integrar sobre W_t. Veiem així que, per evitar una contradicció entre el balanç de quantitat de moviment i el d'energia cal que, si el flux és incompressible, que sols es consideri l'energia cinètica en el balanç energètic.

Hem arribat així a que les equacions d'un flux incompressible són

$$\rho D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}p + \rho\vec{b}, \tag{4.34}$$
$$D_t\rho = 0, \tag{4.35}$$
$$\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = 0, \tag{4.36}$$

que són un conjunt de 5 equacions que permeten determinar les 5 funcions que hi apareixen. La darrera relació expressa, de manera indirecta, la relació constitutiva del flux incompressible.

Les equacions anteriors s'anomenen *equacions d'Euler per a un fluid incompressible*, i s'han d'acompanyar de la condició de frontera

$$\vec{u}\cdot\vec{n} = 0 \quad \text{sobre } \partial D,$$

[8] Dimensionalment, el treball és força per desplaçament, i la potència corresponent és força per velocitat.

per evitar que el fluid pugui entrar o sortir de D. Cal notar que les equacions d'Euler són no lineals, degut a la presència de la derivada material. Posant-la explícitament

$$\begin{aligned} \rho\partial_t\vec{u} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} &= -\vec{\nabla}p + \rho\vec{b}, & (4.37) \\ \partial_t\rho + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\rho &= 0, & (4.38) \\ \vec{\nabla}\cdot\vec{u} &= 0, & (4.39) \end{aligned}$$

Flux isentròpic

Si definim l'energia interna, l'entropia i el volum per unitat de massa

$$\varepsilon = \frac{U}{m}, \quad s = \frac{S}{m}, \quad v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho},$$

tindrem

$$\mathrm{d}v = -\frac{1}{\rho^2}\mathrm{d}\rho$$

i llavors, a partir de l'equació de Gibbs, $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$, podem obtenir-ne la versió per unitat de massa

$$\mathrm{d}\varepsilon = T\mathrm{d}s + \frac{p}{\rho^2}\mathrm{d}\rho, \tag{4.40}$$

amb variables independents (s, ρ). Definim un *flux isentròpic* com aquell que no experimenta canvis d'entropia en la seva evolució, de manera que $\mathrm{d}s = 0$. Queda així

$$\mathrm{d}\varepsilon = \frac{p}{\rho^2}\mathrm{d}\rho \tag{4.41}$$

i, per tant, p i ε són, de fet, tant sols funció de ρ. Anem a veure que, sota aquestes condicions, l'energia interna s'ha d'incloure en el balanç d'energia.

L'energia interna del volum W_t és

$$U_{W_t} = \int_{W_t} \rho\varepsilon \,\mathrm{d}V. \tag{4.42}$$

La seva variació temporal ve donada per

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}U_{W_t} &= \int_{W_t} \rho D_t\varepsilon \,\mathrm{d}V \overset{(4.41)}{=} \int_{W_t} \rho\frac{p}{\rho^2}D_t\rho \,\mathrm{d}V \overset{(4.25)}{=} \int_{W_t} \frac{p}{\rho}(-\rho\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) \,\mathrm{d}V \\ &= -\int_{W_t} p\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \,\mathrm{d}V. \end{aligned} \tag{4.43}$$

Aquest resultat expressa que la variació d'energia interna és deguda al treball mecànic efectuat en tot el volum W_t per l'expansió o contracció local. En el límit que el flux és incompressible, $\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \to 0$, no hi ha variació d'energia interna.

Tal com hem dit, suposem que el balanç d'energia és ara

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(K_{W_t}+U_{W_t}\right)=-\int_{\partial W_t} p\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A+\int_{W_t}\rho\vec{u}\cdot\vec{b}\,\mathrm{d}V. \tag{4.44}$$

Emprant (4.31) i (4.43) i transformant per Gauss la integral de superfície resulta

$$\int_{W_t}\rho\vec{u}\cdot D_t\vec{u}\,\mathrm{d}V-\int_{W_t}p\vec{\nabla}\cdot\vec{u}\,\mathrm{d}V=-\int_{W_t}\left(\vec{\nabla}\cdot(p\vec{u})-\rho\vec{u}\cdot b\right)\,\mathrm{d}V.$$

Ara no podem emprar $\vec{\nabla}\cdot\vec{u}=0$ per escriure $\vec{\nabla}\cdot(p\vec{u})=\vec{u}\cdot\vec{\nabla}p$, però el terme addicional és justament cancel·lat per la contribució que prové de l'energia interna. El balanç d'energia acaba sent per tant

$$\int_{W_t}\rho\vec{u}\cdot D_t\vec{u}\,\mathrm{d}V=-\int_{W_t}\left(\vec{u}\cdot\vec{\nabla}p-\rho\vec{u}\cdot b\right)\,\mathrm{d}V,$$

que, de nou, s'obté a partir de l'equació de balanç de la quantitat de moviment multiplicant per $\vec{u}$ i integrant. Això demostra que, per a fluxos isentròpics, cal tenir en compte l'energia interna en el balanç per evitar una contradicció amb l'equació de balanç de la quantitat de moviment.

Les *equacions d'Euler d'un flux isentròpic* són, per tant,

$$\rho D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}p+\rho\vec{b}, \tag{4.45}$$

$$D_t\rho = -\rho\vec{\nabla}\cdot\vec{u}, \tag{4.46}$$

$$p = p(\rho), \tag{4.47}$$

on la darrera equació depèn del fluid específic que s'estigui considerant. De nou, aquestes equacions s'han d'acompanyar de $\vec{n}\cdot\vec{u}=0$ sobre la frontera del fluid. A més de les mateixes no linealitats que hi havia en el cas del flux incompressible, ara hi ha a més, possiblement, la provinent de la relació constitutiva (4.47).

4.1.5 El teorema de Bernoulli

Donat un fluid amb camp de velocitats $\vec{u}(\vec{x},t)$, definim les seves *línies de corrent* (*streamline*) com les corbes integrals de $\vec{u}$ a temps fixat. Si les parametritzem per s, les línies de corrent $\vec{x}(s)$ corresponents a *congelar* el camp de velocitats en el temps t obeeixen

$$\frac{\mathrm{d}\vec{x}(s)}{\mathrm{d}s}=\vec{u}(\vec{x}(s),t),\quad t\text{ fixat.}$$

Les trajectòries del camp de velocitats són, en canvi, les solucions de

$$\frac{\mathrm{d}\vec{x}(t)}{\mathrm{d}t}=\vec{u}(\vec{x}(t),t).$$

Diem que el flux del fluid és *estacionari* si $\partial_t\vec{u}=0$. En aquest cas, les trajectòries coincideixen amb les línies de corrent.

Per fluxos estacionaris hom té el celebrat

Theorem 4.1.6 *(Teorema de Bernoulli) Sigui un fluid sota un flux estacionari i isentròpic, i sotmès a una força externa conservativa, de manera que $\vec{b} = -\vec{\nabla}\varphi$, on φ és l'energia potencial per unitat de massa associada a la força externa. Llavors la quantitat*

$$\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + h + \varphi,$$

on h és l'entalpia per unitat de massa, roman constant al llarg de les línies de corrent.

Demostració Com que el flux és estacionari, l'equació de balanç de la quantitat de moviment esdevé

$$(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} = -\frac{1}{\rho}\vec{\nabla}p - \vec{\nabla}\varphi. \tag{4.48}$$

Posant aquest resultat a la identitat vectorial

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}||\vec{u}||^2 = (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} + \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}), \tag{4.49}$$

s'obté

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}||\vec{u}||^2 = -\frac{1}{\rho}\vec{\nabla}p - \vec{\nabla}\varphi + \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}).$$

Com que el flux és isentròpic, hom té que $\vec{\nabla}\varepsilon = \frac{p}{\rho^2}\vec{\nabla}\rho$, i llavors

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + \varepsilon\right) = \frac{p}{\rho^2}\vec{\nabla}\rho - \frac{1}{\rho}\vec{\nabla}p - \vec{\nabla}\varphi + \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) = -\vec{\nabla}\left(\frac{p}{\rho}\right) - \vec{\nabla}\varphi + \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}).$$

Finalment

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + \varepsilon + \frac{p}{\rho} + \varphi\right) = \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}).$$

L'entalpia és $H = U + pV$. Dividint per la massa, obtenim les quantitats per unitat de massa

$$h = \varepsilon + \frac{p}{\rho},$$

i per tant podem escriure la relació anterior com

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + h + \varphi\right) = \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}). \tag{4.50}$$

Pel teorema del gradient, tindrem que la diferència de valors $\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + h + \varphi$ entre dos punts s_1 i s_2 d'una mateixa línia de corrent serà

$$\begin{aligned}\left(\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + h + \varphi\right)\Bigg|_{\vec{x}(s_1)}^{\vec{x}(s_2)} &= \int_{s_1}^{s_2} \vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + h + \varphi\right) \cdot \dot{\vec{x}}(s)\,\mathrm{d}s \\ &= \int_{s_1}^{s_2} (\vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}))(\vec{x}(s)) \cdot \dot{\vec{x}}(s)\,\mathrm{d}s = 0\end{aligned}$$

degut a que les trajectòries coincideixen amb les línies de corrent i per tant $\dot{\vec{x}}(s) = \vec{u}(\vec{x}(s))$.

Com a aplicació, considerem l'aigua d'un riu, per a la que h és constant i, sota l'acció de la gravetat, $\varphi = gz$, on z és, per exemple, l'alçada sobre el nivell del mar. Llavors, escollint localment l'eix X en la direcció del riu, tenim $\vec{u} = (u, 0, 0)$ i el teorema de Bernoulli ens dóna

$$\frac{1}{2}u_1^2 + \rho g z_1 = \frac{1}{2}u_2^2 + \rho g z_2,$$

d'on

$$\Delta u^2 = -2\rho g \Delta z.$$

Per a un desnivell de 100 metres, $\Delta z = -100$ m, hom obté

$$\Delta u^2 \approx 2000 \text{ m}^2\text{s}^{-2},$$

que correspon a increments de velocitat superiors als 40 m s^{-1}, que no és ni de bon tros el que s'observa. Essencialment, l'aigua del riu està caient sota l'acció de la gravetat com si fos una pedra. El desacord entre la predicció teòrica i la realitat és degut a no haver considerat els fenòmens de dissipació, que estan absents en els fluids ideals.

4.2 Rotació i vorticitat

Els fluids ideals, aquells tals que les forces d'esforç sols tenen component normal a la superfície que separa localment dues parts del fluid, són incapaços de iniciar o aturar un moviment de rotació, degut precisament a l'absència de forces tangencials. En aquestes condicions, cal esperar que la rotació d'un flux donat es conservi.

Sigui C una corba simple tancada en el fluid a $t = 0$, i sigui C_t aquesta corba en $t > 0$ al ser transportada pel fluid, és a dir, en termes del difeomorfisme $\vec{\phi}_t$,

$$C_t = \vec{\phi}_t(C).$$

La *circulació* del flux al voltant de C_t és la integral de línia

$$\Gamma_{C_t} = \oint_{C_t} \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s} \tag{4.51}$$

Per poder estudiar com varia amb t la circulació ens cal un lema equivalent al teorema del transport, però per a corbes en lloc de volums.

Lema 4.2.1 *Si $\vec{u}$ és el camp de velocitats del flux i C_t és l'evolució pel flux de la corba tancada simple C, llavors*

$$\frac{d}{dt}\oint_{C_t} \vec{u} \cdot d\vec{s} = \oint_{C_t} D_t\vec{u} \cdot d\vec{s}. \tag{4.52}$$

Demostració Sigui $\vec{\xi}(s)$, $s \in [0,1]$, una parametrització de $C = C_{t=0}$, de manera que $\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t)$, $s \in [0,1]$ és la corresponent parametrització de C_t i, per tant,

$$\oint_{C_t} \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s} = \int_0^1 \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t) \cdot \partial_s \vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t)\, \mathrm{d}s,$$

amb derivada

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \oint_{C_t} \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s} &= \int_0^1 \frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t) \cdot \partial_s \vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t) \right] \mathrm{d}s \\ &= \int_0^1 \left[D_t \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t) \cdot \partial_s \vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t) + \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t) \cdot \partial_s \partial_t \vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t) \right] \mathrm{d}s. \end{aligned}$$

Però

$$\partial_t \vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t) = \partial_t \vec{x}(s, t) = \vec{u}(\vec{x}(s, t), t) = \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t),$$

i per tant la segona integral val

$$\int_0^1 \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t) \cdot \partial_s \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t)\, \mathrm{d}s = \int_0^1 \frac{1}{2} \partial_s (\vec{u} \cdot \vec{u})(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t)\, \mathrm{d}s = 0$$

per ser C_t una corba tancada. Queda llavors sols la primera integral, i per tant

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \oint_{C_t} \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s} = \int_0^1 D_t \vec{u}(\vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t), t) \cdot \partial_s \vec{\phi}(\vec{\xi}(s), t)\, \mathrm{d}s = \oint_{C_t} D_t \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s},$$

tal com volíem.

Amb aquest resultat és llavors trivial demostrar el

Theorem 4.2.2 *(Teorema de circulació de Kelvin) Per a un flux isentròpic sense forces externes, o per a un flux homogeni incompressible també sense forces externes, la circulació sobre una corba tancada arrossegada pel fluid és constant en el temps*

$$\oint_{C_{t_1}} \vec{u} \cdot d\vec{s} = \oint_{C_{t_2}} \vec{u} \cdot d\vec{s}.$$

Demostració Emprant (4.52) tindrem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \oint_{C_t} \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s} = \oint_{C_t} D_t \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s}.$$

En absència de forces externes, $D_t \vec{u} = -\vec{\nabla} h$ per a un flux isentròpic i $D_t \vec{u} = -\vec{\nabla}(p/\rho)$ per a un flux homogeni incompressible[9]. En qualsevol cas, queda la integral d'un gradient sobre una corba tancada, i per tant el resultat és nul.

[9]Recordeu que la incompressibilitat garanteix que l'homogeneïtat es mantingui en el temps.

Aquest resultat és l'expressió matemàtica del que havíem dit respecte a la conservació de la rotació. Implica, en particular, que si una corba tancada, seguint el moviment del fluid, va reduint la seva longitud, la velocitat mitjana del fluid sobre la mateixa ha d'augmentar, per tal de mantenir constant el valor de la integral. Aquesta és una explicació, simplificada, del que s'observa en els remolins.

Donat un flux d'un fluid amb camp de velocitats $\vec{u}$, el seu *camp de vorticitat* $\vec{\omega}$ ve donat per

$$\vec{\omega} = \vec{\nabla} \times \vec{u}. \tag{4.53}$$

En termes de la vorticitat, la circulació sobre una corba es pot escriure, emprant el teorema de Stokes, com

$$\Gamma_C = \oint_C \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s} = \int_\Sigma (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \cdot \vec{n}\, \mathrm{d}A = \int_\Sigma \vec{\omega} \cdot \mathrm{d}\vec{A}, \tag{4.54}$$

on Σ és qualsevol superfície que tingui C per vora. El teorema de circulació de Kelvin implica llavors que, si Σ_t és una superfície tal que $\partial\Sigma_t = C_t$,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{\Sigma_t} \vec{\omega} \cdot \mathrm{d}\vec{A} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \oint_{C_t} \vec{u} \cdot \mathrm{d}\vec{s} = 0. \tag{4.55}$$

La vorticitat $\vec{\omega}$ té una interpretació en termes de com varia el camp de velocitats a la vora d'un punt donat.

Considerem un flux estacionari i siguin $\vec{x}$ i $\vec{y}$ dos punts propers, amb $\vec{y} = \vec{x} + \vec{h}$. Expandim $\vec{u}$ al voltant de $\vec{x}$ fins a primer ordre,

$$\vec{u}(\vec{y}) = \vec{u}(\vec{x}) + \left(\vec{\nabla}\vec{u}\right)(\vec{x})\vec{h}, \tag{4.56}$$

on $(\vec{\nabla}\vec{u})(\vec{x})$ és la matriu 3×3 que dóna la derivada del camp de velocitats $\vec{u}$ en el punt $\vec{x}$,

$$\vec{\nabla}\vec{u} = \begin{pmatrix} \partial_x u & \partial_y u & \partial_z u \\ \partial_x v & \partial_y v & \partial_z v \\ \partial_x w & \partial_y w & \partial_z w \end{pmatrix}.$$

Separant $\vec{\nabla}\vec{u}$ en les seves parts simètrica $\mathbf{D}$ i anti-simètrica $\mathbf{S}$, $(\vec{\nabla}\vec{u})(\vec{x}) = \mathbf{D}(\vec{x}) + \mathbf{S}(\vec{x})$, tindrem, si $\vec{u} = (u, v, w)$,

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla}\vec{u} + (\vec{\nabla}\vec{u})^T\right) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 2\partial_x u & \partial_y u + \partial_x v & \partial_z u + \partial_x w \\ \partial_x v + \partial_y u & 2\partial_y v & \partial_z v + \partial_y w \\ \partial_x w + \partial_z u & \partial_y w + \partial_z v & 2\partial_z w \end{pmatrix}, \tag{4.57}$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla}\vec{u} - (\vec{\nabla}\vec{u})^T\right) = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & \partial_y u - \partial_x v & \partial_z u - \partial_x w \\ \partial_x v - \partial_y u & 0 & \partial_z v - \partial_y w \\ \partial_x w - \partial_z u & \partial_y w - \partial_z v & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.58}$$

Tenint en compte que $\vec{\omega} = \vec{\nabla} \times \vec{u} = (\partial_y w - \partial_z v, \partial_z u - \partial_x w, \partial_x v - \partial_y u)$, la matrius $\mathbf{S}$ es pot posar en termes de les components $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ de $\vec{\omega}$ com

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.59}$$

És immediat veure que l'acció de S sobre un vector correspon a fer-ne el producte vectorial amb $\vec{\omega}$

$$\mathbf{S}\vec{h} = \frac{1}{2}\vec{\omega} \times \vec{h}, \tag{4.60}$$

de manera que (4.56) es pot escriure com

$$\vec{u}(\vec{y}) = \vec{u}(\vec{x}) + \mathbf{D}(\vec{x})\vec{h} + \frac{1}{2}\vec{\omega}(\vec{x}) \times \vec{h}. \tag{4.61}$$

Considerem ara l'evolució de $\vec{h} = \vec{y} - \vec{x}$, quan $\vec{y}$ i $\vec{x}$ evolucionen amb el flux, de manera que $\frac{\mathrm{d}\vec{x}}{\mathrm{d}t} = \vec{u}(\vec{x})$ i $\frac{\mathrm{d}\vec{y}}{\mathrm{d}t} = \vec{u}(\vec{y})$,

$$\frac{\mathrm{d}\vec{h}}{\mathrm{d}t} = D(\vec{x})\vec{h} + \frac{1}{2}\vec{\omega}(\vec{x}) \times \vec{h}. \tag{4.62}$$

Recordem que estem emprant l'aproximació lineal i, per tant, els resultats sols tindran sentit per a $\vec{y}$ prou proper a $\vec{x}$. Els dos termes que apareixen a la dreta de (4.62) corresponen a transformacions geomètriques ben definides. Com que $\mathbf{D}(\vec{x})$ és una matriu simètrica, es pot diagonalitzar en una base ortonormal. Si denotem per $\tilde{h}_i$, $i = 1, 2, 3$, les components de $\vec{h}$ en aquesta base, resulta el sistema d'equacions

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{h}_i}{\mathrm{d}t} = d_i \tilde{h}_i, \ i = 1, 2, 3,$$

on els d_i són els valors propis de $\mathbf{D}(\vec{x})$. Les solucions són exponencials $\exp(d_i t)$, i per tant, depenent del signe de d_i, el flux està simplement expandint o contraient les distàncies (o deixant-les invariants si $d_i = 0$) al llarg dels eixos de la base ortogonal. La solució en la base ortonormal serà $\tilde{h}_i(t) = e^{d_i t}\tilde{h}_i(0)$. Per aquesta raó la matriu $\mathbf{D}(\vec{x})$ s'anomena el *tensor de deformació* del flux. De fet, si considerem un element de volum de costats $\tilde{h}_i$ en la direcció dels vectors de la base ortogonal, tindrem que el seu volum variarà com

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\tilde{h}_1\tilde{h}_2\tilde{h}_3) = (d_1 + d_2 + d_3)(\tilde{h}_1\tilde{h}_2\tilde{h}_3).$$

La traça d'una matriu és invariant sota canvis de base, i per tant

$$d_1 + d_2 + d_3 = \mathrm{Tr}(\mathbf{D}(\vec{x})) = \mathrm{Tr}\left(\frac{1}{2}(\vec{\nabla}\vec{u} + (\vec{\nabla}\vec{u})^T)\right) = \mathrm{Tr}(\vec{\nabla}\vec{u}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{u}.$$

Això confirma el nostre càlcul previ, en el lema usat per demostrar el teorema del transport, que el ritme de variació temporal d'un element de volum ve donat per la divergència del camp de velocitats. Anem finalment al terme que conté la vorticitat $\vec{\omega}$.

Tenint en compte (4.60), l'equació diferencial a $\mathbb{R}^3$

$$\frac{\mathrm{d}\vec{h}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\vec{\omega} \times \vec{h} \tag{4.63}$$

té solució

$$\vec{h}(t) = e^{\mathbf{S}t}\vec{h}(0). \tag{4.64}$$

La matriu $e^{\mathbf{S}t}$ correspon a efectuar una rotació d'angle $||\vec{\omega}||\frac{t}{2}$ al voltant de l'eix determinat per $\vec{\omega}$. El camp de vorticitats està, per tant, relacionat directament amb els moviments locals de rotació del fluid. Les rotacions no varien el volum, i això queda reflectit en el fet S té traça nul·la, a diferència de D.

Anem ara a estudiar quina és l'evolució temporal del camp de vorticitat. Donarem el resultat per a fluxos homogenis i incompressibles, però, amb la modificació adient (veure exercici), és també vàlid per a fluxos isentròpics.

Proposició 4.2.3 *Sigui un flux homogeni i incompressible amb forces externes conservatives $\vec{b} = -\vec{\nabla}\varphi$. Llavors*

$$D_t\vec{\omega} = (\vec{\omega} \cdot \vec{\nabla})\vec{u}. \tag{4.65}$$

Demostració L'equació de balanç de quantitat de moviment d'un fluid homogeni i incompressible es pot escriure, passant al membre de la dreta la derivada advectiva, com

$$\begin{aligned}
\partial_t\vec{u} &= -\vec{\nabla}\left(\frac{p}{\rho}\right) - \vec{\nabla}\varphi - (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} \\
&= -\vec{\nabla}\left(\frac{p}{\rho}\right) - \vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{2}\vec{\nabla}||\vec{u}||^2 + \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \\
&= -\vec{\nabla}\left(\frac{p}{\rho}\right) - \vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{2}\vec{\nabla}||\vec{u}||^2 + \vec{u} \times \vec{\omega},
\end{aligned}$$

on en el segon pas hem emprat la identitat (4.49). Actuant amb $\vec{\nabla}\times$ i tenint en compte que $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} f = 0$ per a qualsevol funció f, s'obté

$$\begin{aligned}
\partial_t\vec{\omega} &= \vec{\nabla} \times (\vec{u} \times \vec{\omega}) \\
&= (\vec{\omega}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} - \vec{\omega}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) - (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{\omega} + \vec{u}(\vec{\nabla}\cdot\vec{\omega}).
\end{aligned}$$

Com que el flux és incompressible $\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = 0$, i com que $\vec{\omega} = \vec{\nabla} \times \vec{u}$ es té $\vec{\nabla}\cdot\vec{\omega} = 0$. Queda així

$$\partial_t\vec{\omega} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{\omega} = (\vec{\omega}\cdot\vec{\nabla})\vec{u},$$

que és el resultat desitjat.

Els conceptes relacionats amb la vorticitat juguen un paper important en la mecànica de fluids, tant a nivell teòric, ja que permeten,per exemple, establir resultats rigorosos sobre l'existència i unicitat de solucions per a les equacions de la mecànica de fluids en dues dimensions, com a nivell experimental, ja que les superfícies i corbes tals que són tangents al camp de vorticitat es manifesten clarament. Per a més detalls, podeu consultar la secció 1.2 de [4] i el capítol 5 de [5].

4.3 Flux irrotacional

De l'equació (4.65) es dedueix que si la vorticitat és nul·la en un cert instant de temps en una certa regió per a un flux homogeni i incompressible d'un fluid ideal, segueix sent zero per a temps posteriors. En aquest cas el flux que s'obté s'anomena *irrotacional*, i anem a veure que en dues dimensions té una descripció matemàtica molt elegant. En general, la pèrdua de la condició d'irrotacionalitat $\vec{\omega} = 0$ requereix l'acció de forces externes o bé d'esforços tangencials, que no existeixen en el cas de fluids ideals. Podeu consultar la introducció al capítol 6 de [5] per a més detalls.

El camp de velocitats d'un flux estacionari en

$$\vec{u}(x, y) = (u(x, y), v(x, y), 0),$$

i la condició d'incompressibilitat és $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$ esdevé

$$\partial_x u + \partial_y v = 0. \tag{4.66}$$

La vorticitat sols té una component no nul·la

$$\vec{\omega}(x, y) = (0, 0, \partial_x v - \partial_y u),$$

i per tant la condició de flux irrotacional és

$$\partial_x v - \partial_y u = 0. \tag{4.67}$$

Pel teorema de Green en un domini simplement connex, les equacions (4.66) i (4.67) indiquen, respectivament, que els camps $(-v, u)$ i (u, v) són conservatius, i que existeixen per tant funcions $\psi(x, y)$ i $\phi(x, y)$ tals que

$$v = -\partial_x \psi, \quad u = \partial_y \psi, \tag{4.68}$$

i

$$u = \partial_x \phi, \quad v = \partial_y \phi. \tag{4.69}$$

La funció ψ s'anomena *funció de corrent* (*stream function*). El nom prové de que les línies de corrent són corbes de nivell de ψ. Efectivament, si $(x(s), y(s))$ és una línia de corrent del flux dos dimensional, es té

$$x' = u(x, y), \quad y' = v(x, y),$$

i llavors

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\psi(x(s),y(s)) = \partial_x\psi x' + \partial_y\psi y' = (-v)u + vu = 0.$$

Per la seva banda, la funció ϕ s'anomena *potencial de velocitat*, donat que el deu gradient dóna el camp de velocitats (per aquest motiu, els fluxos irrotacionals s'anomenen també fluxos potencials). Comparant (4.68) i (4.69) tenim que

$$\partial_x\phi = \partial_y\psi, \quad \partial_y\phi = -\partial_x\psi, \tag{4.70}$$

que són les equacions de Cauchy-Riemann per a una funció de variable complexa $\phi(x,y) + i\psi(x,y)$. Amb les condicions de derivabilitat associades, això implica que ϕ i ψ són les parts real i imaginària d'una funció holomorfa $w(z)$, que s'anomena *potencial complex*. L'especificació d'aquesta funció determina totalment el flux irrotacional (amb les condicions d'estacionarietat i incompressibilitat). Per la condició d'analiticitat, sols cal donar la funció de corrent o el potencial de velocitat. Tots els resultats sobre funcions de variable complexa poden aplicar-se en aquest context. En particular, hom pot veure que

$$w'(z) = u - iv, \tag{4.71}$$

i que ψ i ϕ són funcions harmòniques, és a dir, satisfan l'equació de Laplace. Com que l'equació de Laplace és lineal, la suma de solucions n'és solució. És possible construir potencials complexos que donin el camp de velocitats per a certes geometries simples, i combinar-los per obtenir la solució de problemes més complicats. Sigui, per exemple, $w(z) = \frac{1}{2}Az^2$, en el semiplà superior Im $z > 0$, amb $A > 0$ una constant amb unitats s^{-1}. Hom té

$$w(z) = \frac{1}{2}A(x^2 - y^2) + iAxy$$

i per tant $\psi(x,y) = Axy$. Les línies de corrent són les corbes de nivell d'aquesta funció, algunes de les quals apareixen representades a la Figura 4.2. $x = 0$ és també una línia de corrent i, si s'inclou $y = 0$ en el domini, també ho és $y = 0$.

Les components del camp de velocitats es poden calcular a partir de ψ, o directament de $w'(z) = Az = Ax + iAy$, emprant (4.71). Hom obté $u(x,y) = Ax$ i $v(x,y) = -Ay$, i per tant, per a $A > 0$, la velocitat té sempre component y negativa i component x segons el signe de x. Tenim per tant un flux que, per a $y \to +\infty$, incideix paral·lelament cap a $y = 0$, i es va dispersant cap als costats quant s'hi acosta. Hom té que

$$\lim_{y\to 0^+} v(x,y) = 0,$$

i per tant la component normal de la velocitat a la frontera és nul·la, tal com ha de ser per a la solució de les equacions d'Euler. A més, $\lim_{(x,y)\to(0,0)} \vec{u} = \vec{0}$, i el punt $(0,0)$ és un punt d'estancament. El camp de pressions es pot calcular ara a partir de (4.35), que en aquest cas es redueix a

$$\rho(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} = -\vec{\nabla}p.$$

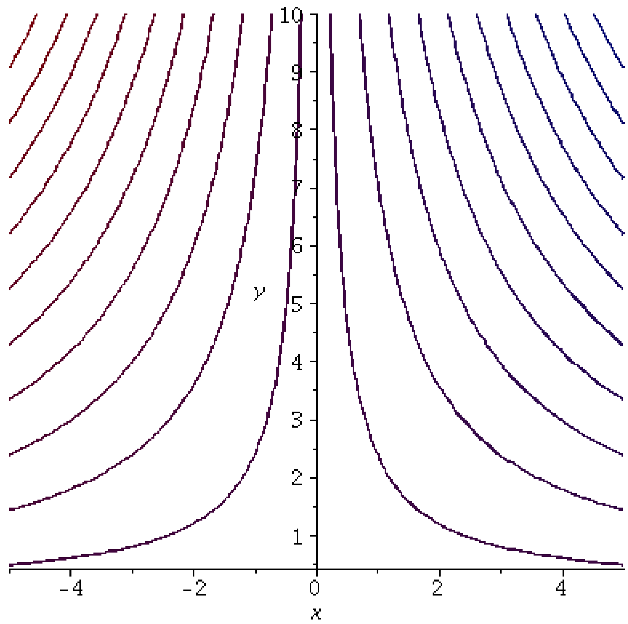


Figura 4.2: Línies de corrent corresponents al potencial complex $w(z) = \frac{1}{2}Az^2$ en el semiplà superior ($A = 1$).

En components, això és

$$\begin{aligned} \rho(u\partial_x u + v\partial_y u) &= -\partial_x p, \\ \rho(u\partial_x v + v\partial_y v) &= -\partial_y p, \end{aligned}$$

d'on $\partial_x p = -\rho A^2 x$ i $\partial_y p = -\rho A^2 y$. Per tant

$$p(x, y) = -\frac{1}{2}\rho A^2(x^2 + y^2) + p_0,$$

on p_0 és la pressió en el punt $(0, 0)$. Aquesta expressió produeix pressions negatives si ens allunyem prou de l'origen, per més gran que sigui p_0. Aquest problema és degut a que estem considerant una regió no fitada, i el camp de velocitat assoleix magnituds arbitràriament grans lluny de l'origen. El problema que hem solucionat no correspon, per tant, a una situació física. Pot constituir, però, una bona descripció d'un flux real per a una regió prou propera a $(0, 0)$.

El capítol 6 de [5] conté més exemples, així com una discussió de les forces sobre un objecte generades per un flux irrotacional al voltant seu (teorema de Kutta-Zhukhovsky).

4.4 Fluids no ideals. L'equació de Navier-Stokes

Fins ara hem considerat fluids ideals, és a dir, fluids tals que, si S és una superfície entre dues parts del fluid,

$$\text{força sobre } S \text{ per unitat d'àrea} = -p(\vec{x},t)\vec{n},$$

on $\vec{n}$ és la normal a S i p és la pressió. En certes circumstàncies, limitar-nos a una interacció d'aquest tipus entre parts del fluid pot ser una bona aproximació, però, en general, cal considerar l'existència de forces en direccions diferents de la normal. Això és essencialment degut a la natura microscòpica del fluid i al moviment aleatori de les partícules que el constitueixen. Si imaginem que tenim dues capes de fluid en contacte però movent-se a velocitats diferents, les molècules de la part més ràpida es difondran cap a la part més lenta, i a l'inrevés, de manera que hi haurà una transferència neta de quantitat de moviment entre les dues capes. Per a gradients raonables del camp de velocitats, aquest efecte, que dóna lloc als fenòmens de viscositat, és important. Tenint en compte això, canvien l'expressió anterior per

$$\text{força sobre } S \text{ per unitat d'àrea} = -p(\vec{x},t)\vec{n} + \boldsymbol{\sigma}(\vec{x},t)\vec{n}, \tag{4.72}$$

on $\boldsymbol{\sigma}$ és una matriu 3×3 (a $\mathbb{R}^3$) anomenada el *tensor d'esforç*.[10] El punt important és que $\boldsymbol{\sigma}\vec{n}$ no és necessàriament paral·lel a $\vec{n}$. Amb aquesta nova forma de la interacció a través de la superfície, l'equació per al balanç de la quantitat de moviment d'un volum que es mou amb el fluid, (4.17), esdevé (sols canvia la forma de $\vec{S}_{\partial W_t}$)

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{W_t} \rho\vec{u}\,\mathrm{d}V = -\int_{\partial W_t} (p\vec{n} - \boldsymbol{\sigma}\vec{n})\,\mathrm{d}A + \int_{W_t} \rho\vec{b}\,\mathrm{d}V. \tag{4.73}$$

Es tracta ara d'escollir $\boldsymbol{\sigma}$ de manera que la força resultant descrigui correctament el transport de quantitat de moviment degut al moviment molecular. Per raons de simetria i invariància, es pot veure que el tensor d'esforç té la forma

$$\boldsymbol{\sigma} = \lambda(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\mathbf{I} + 2\mu\mathbf{D}, \tag{4.74}$$

on $\mathbf{I}$ és la matriu identitat, $\mathbf{D}$ és el tensor de deformació i λ i μ són coeficients. L'equació (4.74) es pot re-escriure com

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu\left(\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\mathbf{I}\right) + \left(\lambda + \frac{2}{3}\mu\right)(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\mathbf{I} = 2\mu\left(\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\mathbf{I}\right) + \zeta(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\mathbf{I}. \tag{4.75}$$

El paràmetre μ és el *primer coeficient de viscositat*, mentre que $\zeta = \lambda + 2/3\mu$ és el *segon coeficient de viscositat*, i el primer terme de l'expressió de $\boldsymbol{\sigma}$ a (4.75) té traça nul·la, ja que Tr $\mathbf{I} = 3$ i Tr $\mathbf{D} = \vec{\nabla}\cdot\vec{u}$. Experimentalment es troba que, en la majoria de situacions, ζ és

[10] Molts autors, per exemple [5], defineixen el tensor d'esforç com tot el membre dret de (4.72), incloent-t'hi el terme de pressió.

molt petit, i posar $\zeta = 0$ es coneix com a *hipòtesi de Stokes* que, pel que hem dit, és equivalent a considerar que $\boldsymbol{\sigma}$ té traça nul·la. De fet, es pot veure que, si $\zeta = 0$, la pressió mecànica i la pressió termodinàmica coincideixen. A partir d'ara posarem $\zeta = 0$ i tindrem

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mu \left(\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\mathbf{I} \right). \tag{4.76}$$

Els fluids que obeeixen (4.76) s'anomenen *fluids Newtonians*, i la seva viscositat queda determinada pel coeficient (constant) μ.

Podeu consultar la secció 4.10 de [5] per a una deducció de la forma (4.74) i la discussió sobre la hipòtesi de Stokes.

Emprant el teorema de transport per al membre de l'esquerra de (4.73) i la forma (4.76) en el membre de la dreta, el balanç de quantitat de moviment esdevé,

$$\int_{W_t} \rho D_t \vec{u} \, \mathrm{d}V = - \int_{\partial W_t} \left(p\vec{n} - 2\mu \left(\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\mathbf{I} \right) \vec{n} \right) \mathrm{d}A + \int_{W_t} \rho \vec{b} \, \mathrm{d}V. \tag{4.77}$$

Les integrals sobre ∂W_t s'han de convertir en integrals sobre W_t, manipulant-les apropiadament i emprant després el teorema de Gauss. Per als termes proporcionals a $\vec{n}$ això ja ho havíem fet, multiplicant per un vector fix arbitrari i aplicant llavors el teorema de Gauss.[11] Per a l'integral que conté $\mathbf{D} \cdot \vec{n}$, que no és proporcional a $\vec{n}$, cal variar el mètode. El que farem és donar una formulació general per a tots els casos.

Considerem

$$\int_{\partial W} \mathbf{M}\vec{n} \, \mathrm{d}A, \tag{4.78}$$

on $\mathbf{M}$ és una matriu 3×3 que pot dependre del punt, i $\mathbf{M}\vec{n}$ és, per tant, un vector que, a cada punt de ∂W, pot tenir components normals i tangencials. En qualsevol cas, el resultat de la integral és un vector, la component i-èsima del qual és

$$\left(\int_{\partial W} \mathbf{M}\vec{n} \, \mathrm{d}A \right)_i = \int_{\partial W} (\mathbf{M}\vec{n})_i \, \mathrm{d}A = \int_{\partial W} \vec{M}_i \cdot \vec{n} \, \mathrm{d}A, \tag{4.79}$$

on $\vec{M}_i$ és el vector format per la i-èsima fila de $\mathbf{M}$. Podem ara aplicar el teorema de Gauss i resulta

$$\left(\int_{\partial W} \mathbf{M}\vec{n} \, \mathrm{d}A \right)_i = \int_W \vec{\nabla} \cdot \vec{M}_i \, \mathrm{d}V. \tag{4.80}$$

Considerem primer

$$\int_{\partial W_t} p\vec{n} \ dA.$$

[11] Vegeu la nota a peu de pàgina en referència a l'obtenció de (4.11).

En aquest cas, la matriu $\mathbf{M}$ és $p\mathbf{I}$ i, per tant, si $\vec{I_i}$ és el vector format per la fila i-èsima de la matriu identitat,[12]

$$\left(\int_{\partial W_t} p\vec{n}\ dA\right)_i = \int_{W_t} \cdot\vec{(}p\vec{I_i})\ \mathrm{d}V = \int_{W_t} \partial_j(p\vec{I_i})_j\ \mathrm{d}V = \int_{W_t} \partial_j(p\delta_{ij})\ \mathrm{d}V = \int_{W_t} \partial_i p\ \mathrm{d}V.$$

Ajuntant les components, resulta

$$-\int_{\partial W_t} p\vec{n}\ dA = -\int_{W_t} \vec{\nabla} p\ \mathrm{d}V,$$

i, de la mateixa manera,

$$-\frac{2\mu}{3}\int_{\partial W_t} (\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\vec{n}\ \mathrm{d}A = -\frac{2\mu}{3}\int_{W_t} \vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\ \mathrm{d}V.$$

Per a la darrera integral tenim, emprant (4.57), que

$$D_{ij} = \frac{1}{2}\left(\partial_j u_i + \partial_i u_j\right), \tag{4.81}$$

i per tant

$$\vec{D_i} = \frac{1}{2}\left(\vec{\nabla} u_i + \partial_i\vec{u}\right). \tag{4.82}$$

Llavors

$$\int_{\partial W_t} (\mathbf{D}\vec{n})_i\ \mathrm{d}A = \frac{1}{2}\int_{W_t} \vec{\nabla}\cdot\left(\vec{\nabla} u_i + \partial_i\vec{u}\right)\ \mathrm{d}V = \mu\int_{W_t}\left(\vec{\nabla}^2 u_i + \partial_i\vec{\nabla}\cdot\vec{u}\right)\ \mathrm{d}V.$$

Ajuntant els resultats de les 3 components s'obté

$$2\mu\int_{\partial W_t} \mathbf{D}\vec{n}\ \mathrm{d}A = \mu\int_{W_t}\left(\vec{\nabla}^2\vec{u} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\right)\ \mathrm{d}V. \tag{4.83}$$

Substituint tots aquests resultats a (4.77) queda finalment, posant $\Delta = \vec{\nabla}^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$,

$$\begin{aligned}\int_{W_t} \rho D_t\vec{u}\ \mathrm{d}V &= \int_{W_t}\left(-\vec{\nabla}p - \frac{2\mu}{3}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) + \mu\left(\vec{\nabla}^2\vec{u} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\right) + \rho\vec{b}\right)\ \mathrm{d}V\\ &= \int_{W_t}\left(-\vec{\nabla}p + \frac{\mu}{3}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) + \mu\Delta\vec{u} + \rho\vec{b}\right)\ \mathrm{d}V.\end{aligned}$$

Com que això és vàlid per a tot W_t, sota les hipòtesis de continuïtat habituals s'obtenen les equacions de Navier[13]-Stokes[14] per a un fluid Newtonià

$$\rho D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}p + \frac{1}{3}\mu\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) + \mu\Delta\vec{u} + \rho\vec{b}. \tag{4.84}$$

[12]Emprem el conveni de sumació sobre índex repetits, és a dir, per exemple, $\partial_j(p\vec{I_i})_j \equiv \sum_{j=1}^{3}\partial_j(p\vec{I_i})_j$.

[13]Claude-Louis Marie Henri Navier, 1785-1836.

[14]Sir George Gabriel Stokes, 1819-1903.

Per raons físiques, i també matemàtiques associades a la presència de derivades segones respecte a l'espai, aquestes equacions s'han d'acompanyar de la condició de frontera $\vec{u} = 0$ sobre ∂D, en lloc de $\vec{n} \cdot \vec{u} = 0$. Les equacions de Navier-Stokes amb la seva condició de frontera, juntament amb l'equació de continuïtat i la relació constitutiva entre la pressió i la densitat (o la condició d'incompressibilitat), determinen completament el flux dels fluids viscosos.

Si considerem fluxos homogenis i incompressibles, amb $\rho = \rho_0$, s'obtenen les equacions de Navier-Stokes per a flux incompressible

$$\begin{aligned} \partial_t \vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} &= -\vec{\nabla}\left(\frac{p}{\rho_0}\right) + \nu \Delta \vec{u} + \vec{b}, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0, \end{aligned} \tag{4.85}$$

on $\nu = \mu/\rho_0$ és el *coeficient de viscositat cinemàtica.*

El terme addicional que apareix a les equacions de Navier-Stokes (flux viscós) respecte a les equacions d'Euler (flux invíscid), proporcional al Laplacià del camp de velocitats, fa que, matemàticament, s'hagi d'imposar velocitat del fluid nul·la respecte a la frontera del domini on es té el fluid. Això implica que, a més de la component normal, s'ha de demanar també que la part tangencial de la velocitat relativa sigui zero. Aquesta exigència matemàtica, que juga, per exemple, un paper important en la demostració de resultats d'existència i unicitat de solucions (especialment en dues dimensions), té un rerefons físic, ja que, d'acord amb la descripció microscòpica de la interacció entre parts del fluid, cal esperar que les partícules del fluid en contacte amb les parets que el contenen tinguin una velocitat nul·la respecte al mateix, degut a la interacció amb els àtoms o mol·lecules del material de les parets. Aquesta condició de velocitat tangencial zero, coneguda com *no-slip condition*, es pot verificar experimentalment seguint partícules o substàncies traçadores que s'introdueixin en el fluid. La condició de frontera per a les equacions de Navier-Stokes juga també un paper important en la generació de vorticitat en el flux.

Suposem ara un flux homogeni i incompressible, sense forces externes, amb una longitud característica L (pot ser una longitud associada a un objecte immers en el flux), i una velocitat característica U (per exemple, la velocitat del fluid lluny de l'objecte esmentat). Això defineix també un temps característic $T = L/U$. A l'equació de Navier-Stokes (4.85), amb $\vec{b} = 0$, hi efectuem el canvi de variables següent

$$\begin{aligned} \vec{u} &= U\vec{u}', \\ \vec{x} &= L\vec{x}', \quad \vec{\nabla} = \frac{1}{L}\vec{\nabla}', \\ t &= Tt', \quad \partial_t = \frac{1}{T}\partial_{t'}, \end{aligned}$$

de manera que les variables amb primes són sense dimensions. Resulta llavors

$$\frac{U}{T}\partial_{t'}\vec{u}' + \frac{U^2}{L}(\vec{u}' \cdot \vec{\nabla}')\vec{u}' = -\frac{1}{L}\vec{\nabla}'\left(\frac{p}{\rho_0}\right) + \frac{U}{L^2}\nu\Delta'\vec{u}',$$

Tenint en compte que $T = L/U$, i dividint-ho tot per U^2/L, queda

$$\partial_{t'}\vec{u}' + (\vec{u}' \cdot \vec{\nabla}')\vec{u}' = -\vec{\nabla}'p' + \frac{\nu}{LU}\Delta'\vec{u}',$$

on

$$p' = \frac{1}{\rho_0 U^2}p \tag{4.86}$$

és una pressió sense dimensions. Suprimint ara les primes de la notació podem escriure

$$\partial_t\vec{u} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} = -\vec{\nabla}p + \frac{1}{\text{Re}}\Delta\vec{u}, \tag{4.87}$$

on

$$\text{Re} = \frac{LU}{\nu} \tag{4.88}$$

és el *nombre de Reynolds*[15] del flux. El nombre de Reynolds és una quantitat sense dimensions, i permet, des del punt de vista teòric, efectuar càlculs aproximats per a Re molt gran (que vol dir que els efectes viscosos són petits en comparació amb els inercials) o molt petit (que vol dir que els efectes viscosos dominen). Fixem-nos que no té sentit dir que ν és gran o petit, ja que això depèn del sistema d'unitats que s'utilitzi, però sí que ho podem dir d'una magnitud o paràmetre sense dimensions.

Si dos fluxos tenen la mateixa geometria, de manera que els paràmetres geomètrics d'un es poden obtenir dels de l'altre fent un canvi d'escala, i el mateix nombre de Reynolds, llavors tindran la mateixa equació de Navier-Stokes adimensional (4.87), i un flux es podrà obtenir de l'altre combinant les dues adimensionalitzacions. Aquest fet s'ha explotat tradicionalment per construir models a escala de vaixells, submarins, avions o construccions hidràuliques o aèries, i obtenir, a partir d'aquests, resultats sobre el comportament dels models reals sense haver de construir-los.

Sigui per exemple un submarí de longitud $L_1 = 200$ m que es mou a velocitat $U_1 = 5$ m s^{-1}. L'aigua de mar a temperatura normal té una viscositat cinemàtica $\nu_1 = 1,83 \cdot 10^{-6}$ m^2 s^{-1}, i per tant el nombre de Reynolds per al flux del submarí en aquestes condicions és

$$\text{Re}_1 = \frac{U_1 L_1}{\nu_1} = 0,55 \cdot 10^9.$$

Si tenim un model a escala $1/40$, de manera que $L_2 = 5$ m i volem experimentar amb ell en aigua dolça a temperatura ambient, que té $\nu_2 = 1,004 \cdot 10^{-6}$ m^2 s^{-1}, per tal d'obtenir prediccions per al model real, caldrà fer-ho en un flux amb velocitat

$$U_2 = \frac{\nu_2}{L_2}\text{Re}_1 = 109 \text{ m s}^{-1}.$$

Avui en dia, però, el gran avanç en el mètodes numèrics, que ha donat lloc a una branca específica anomenada CFD (*computational fluid dynamics*) i en el *hardware* per implementar-los, en

[15] Osborne Reynolds, 1842-1912.

forma de super-computadors, fa que l'experimentació amb models a escala hagi perdut importància.

El nombre de Reynolds està també associat a la predicció de l'aparició de flux turbulent. En general, per a Re < 2000 es pot quasi assegurar que el flux serà laminar, sense barreja macroscòpica de capes de fluid, mentre que per a Re > 4000 el flux acostuma a ser turbulent, amb l'aparició de estructures complexes que evolucionen en el temps i que deformen i barregen els volums de fluid.

Hom pot fer desaparèixer el gradient de pressió de les equacions de Navier-Stokes (o de les d'Euler) prenent-ne el rotacional, però això augmenta el nombre de derivades respecte a l'espai de l'equació resultant. Una manera més eficient de fer-ho està basada en el

Theorem 4.4.1 *(Teorema de descomposició de Helmholtz-Hodge[16]) Un un camp vectorial $\vec{\omega}$ qualsevol a $D \subset \mathbb{R}^3$ es pot escriure de manera única com*

$$\vec{\omega} = \vec{u} + \vec{\nabla} p, \tag{4.89}$$

on

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0 \quad a\, D, && (4.90) \\ \vec{n} \cdot \vec{u} &= 0 \quad a\, \partial D, && (4.91) \end{aligned}$$

on $\vec{n}$ és la normal en cada punt de ∂D.

Demostració Anem, en primer lloc a veure que si $\vec{u}$ verifica les dues condicions, llavors és ortogonal a qualsevol gradient.

$$\begin{aligned} \int_D \vec{u} \cdot \vec{\nabla} p \, \mathrm{d}V &= \int_D \left(\vec{\nabla} \cdot (p\vec{u}) - p \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right) \mathrm{d}V \stackrel{(4.90)}{=} \int_D \vec{\nabla} \cdot (p\vec{u}) \, \mathrm{d}V \\ &= \int_{\partial D} p\vec{u} \cdot \vec{n} \, \mathrm{d}A \stackrel{(4.91)}{=} 0. \end{aligned}$$

Emprant això, és immediat demostrar la unicitat. Si

$$\vec{\omega} = \vec{u}_1 + \vec{\nabla} p_1 = \vec{u}_2 + \vec{\nabla} p_2$$

amb $\vec{u}_1$ i $\vec{u}_2$ que satisfan (4.90) i (4.91), llavors $0 = \vec{u}_1 - \vec{u}_2 + \vec{\nabla}(p_1 - p_2)$. Multiplicant aquesta igualtat per $\vec{u}_1 - \vec{u}_2$ i integrant el resultat sobre D s'obté

$$0 = \int_D \left(||\vec{u}_1 - \vec{u}_2||^2 + (\vec{u}_1 - \vec{u}_2) \cdot \vec{\nabla}(p_1 - p_2) \right) \mathrm{d}V.$$

El segon terme és nul pel resultat anterior i el fet que $\vec{u}_1 - \vec{u}_2$ satisfà (4.90) i (4.91). Queda així

$$\int_D ||\vec{u}_1 - \vec{u}_2||^2 \, \mathrm{d}V = 0,$$

[16] William V. D. Hodge, 1903-1975.

d'on $\vec{u}_1 = \vec{u}_2$ i llavors $\vec{\nabla} p_1 = \vec{\nabla} p_2$. D'aquesta darrera igualtat es dedueix que p_1 i p_2 poden diferir en una constant, però aquesta no apareix en la descomposició (4.89).

Queda per demostrar l'existència. Donat $\vec{\omega}$, sigui p la solució del problema de Neumann per a l'equació de Poisson

$$\Delta p = \vec{\nabla} \cdot \vec{\omega} \text{ a } D, \quad \frac{\partial p}{\partial n} = \vec{\omega} \cdot \vec{n} \text{ a } \partial D.$$

La solució d'aquest problema existeix i és única llevar d'una constant additiva. Obtingut p, definim $\vec{u} = \vec{\omega} - \vec{\nabla} p$, que resulta que satisfà (4.90) i (4.91):

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{\omega} - \Delta p = 0, \\ \vec{n} \cdot \vec{u} &= \vec{n} \cdot \vec{\omega} - \vec{n} \cdot \vec{\nabla} p = \vec{n} \cdot \vec{\omega} - \frac{\partial p}{\partial n} = 0 \quad \text{a } \partial D. \end{aligned}$$

La descomposició de Helmholtz-Hodge és molt important en electromagnetisme, on la part de gradient s'anomena *longitudinal* i la que té divergència nul·la s'anomena *transversal*.

La descomposició de Helmholtz-Hodge permet definir l'*operador de projecció de Helmholtz-Hodge* $\mathbf{P}_{HH}$. Donat un camp vectorial $\vec{\omega}$ qualsevol a $D \subset \mathbb{R}^3$, efectuem la seva descomposició segons (4.89). Llavors

$$\mathbf{P}_{HH}(\vec{\omega}) = \vec{u}. \tag{4.92}$$

Si $\vec{u}$ és un camp vectorial qualsevol que satisfà (4.90) i (4.91), llavors $\mathbf{P}_{HH}(\vec{u}) = \vec{u}$, de manera que $\mathbf{P}_{HH}^2 = \mathbf{P}_{HH}$ i $\mathbf{P}_{HH}$ és nilpotent. D'altra banda, $\mathbf{P}_{HH}$ és, evidentment, lineal, de manera que és un operador de projecció. A més, anihila qualsevol gradient,

$$\mathbf{P}_{HH}(\vec{\nabla} p) = 0. \tag{4.93}$$

ja que $\vec{\nabla} p = 0 + \vec{\nabla} p$ i el camp vectorial idènticament nul satisfà les propietats (4.90) i (4.91).

Considerem ara l'equació de Navier-Stokes adimensional (4.87) per a un fluid homogeni i incompressible i li apliquem $\mathbf{P}_{HH}$. El gradient de la pressió desapareix i, a més, com que si $\vec{u}$ satisfà (4.90) i (4.91) llavors també ho fa $\partial_t \vec{u}$, hom té que $\mathbf{P}_{HH}(\partial_t \vec{u}) = \partial_t \vec{u}$. Resulta així

$$\partial_t \vec{u} = \mathbf{P}_{HH} \left(-(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} + \frac{1}{\mathrm{Re}} \Delta \vec{u} \right). \tag{4.94}$$

Ens queda així una relació equivalent a l'equació de Navier-Stokes original però sense la pressió. Si es soluciona (4.94), la pressió es pot recuperar a partir del terme de gradient de la descomposició de

$$-(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} + \frac{1}{\mathrm{Re}} \Delta \vec{u}.$$

Pot semblar que (4.94) és més complicat que l'equació original, però hi ha mètodes numèrics específics[17] que treuen profit de l'operador de projecció. Fixem-nos que el terme $\Delta \vec{u}$ té divergència nul·la, però no satisfà, en general, la condició (4.91) i per tant no es pot treure fora de l'actuació de $\mathbf{P}_{HH}$. La projecció de Helmholtz-Hodge es pot emprar també amb les equacions d'Euler, ja que la part sense divergència sols cal que tingui component normal nul·la a la frontera.

[17] Vegeu les referències a [4].

4.5 Balanç d'energia per a fluids no ideals

A partir de l'equació (4.73) de balanç de la quantitat de moviment per a un fluid qualsevol es pot obtenir la forma diferencial

$$\rho D_t u_i = \rho b_i + \sum_j \partial_j \tau_{ij} \tag{4.95}$$

on τ_{ij} són els elements del tensor d'esforços generalitzat (que, recordem, molts autors anomenen simplement tensor d'esforços),

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma_{ij} \tag{4.96}$$

amb σ_{ij} els elements de la matriu $\boldsymbol{\sigma}$.

Multiplicant per u_i i sumant sobre i tenim

$$\begin{aligned} \rho D_t e &= \rho \sum_i u_i b_i + \sum_{ij} u_i \partial_j \tau_{ij}, \qquad (4.97)\\ &= \rho \sum_i u_i b_i + \sum_{ij} \partial_j (u_i \tau_{ij}) - \sum_{ij} \tau_{ij} \partial_j u_i, \qquad (4.98) \end{aligned}$$

on

$$e = \frac{1}{2} \sum_i u_i^2$$

és l'energia cinètica per unitat de massa. L'equació (4.97) és l'equació general de balanç de l'energia mecànica, i expressa que la variació d'energia cinètica del fluid és deguda al treball de les forces externes i al de les forces entre els elements de fluid.

Per a un fluid Newtonià

$$\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu D_{ij} - \frac{2}{3}\mu(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\delta_{ij},$$

i llavors

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \tau_{ij} \partial_i u_j &= -p(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + 2\mu \mathrm{Tr}(\mathbf{D}\mathbf{D}^T) - \frac{2}{3}\mu(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})^2 \\ &= -p(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + 2\mu \mathrm{Tr}\left((\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\mathbf{I})(\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\mathbf{I})^T \right), \end{aligned}$$

on a la darrera igualtat hem emprat que Tr $\mathbf{I} = 3$, Tr $\mathbf{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$. Definint

$$\phi = 2\mu \mathrm{Tr}\left((\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\mathbf{I})(\mathbf{D} - \frac{1}{3}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})\mathbf{I})^T \right) \geq 0 \tag{4.99}$$

i posant-ho tot a (4.98) queda finalment la forma diferencial del balanç d'energia mecànica per aun fluid Newtonià

$$\rho D_t e = \rho \sum_i u_i b_i + \sum_{ij} \partial_j (u_i \tau_{ij}) + p\vec{\nabla} \cdot \vec{u} - \phi. \tag{4.100}$$

Integrant (4.100 sobre un volum que es mou amb el fluid i emprant el teorema del transport, arribem a la forma integral

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{W_t} \rho e \,\mathrm{d}V = \int_{W_t} \rho \vec{u} \cdot \vec{b} \,\mathrm{d}V + \int_{\partial W_t} \sum_{ij} (u_i \tau_{ij}) n_j \,\mathrm{d}A + \int_{W_t} p \,\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \,\mathrm{d}V - \int_{W_t} \phi \,\mathrm{d}V. \tag{4.101}$$

Els dos primers termes corresponen al treball per unitat de temps fet sobre el fluid de W_t per les forces externes i per la resta del fluid, respectivament. La integral de $p\vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ és el treball de compressió per unitat de temps, mentre que la de $-\phi$ és l'energia que es perd per unitat de temps degut a la dissipació viscosa. L'energia implicada en aquests dos darrers termes no pot, però, desaparèixer, i ha de revertir en l'energia interna del fluid o en un flux de calor. El balanç d'energia mecànica d'un fluid no ideal porta així a la introducció de conceptes termodinàmics de manera més general que el que havíem fet en el cas de fluids ideals.

4.5.1 Primer principi de la termodinàmica

L'equació de balanç de l'energia mecànica es deriva de la de balanç de quantitat de moviment i no és per tant un principi separat. En fluxos on la temperatura hi juga un paper, cal un principi independent (que no pot ser obtingut a partir de consideracions mecàniques), i aquest no és més que el primer principi de la termodinàmica, presentat de manera adaptada a la mecànica de fluids. Això és més fàcil de formular per a un volum que es mou amb el fluid, i presenta la forma

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{W_t} \rho\,(\varepsilon + e) \,\mathrm{d}V = \int_{W_t} \rho \vec{u} \cdot \vec{b} \,\mathrm{d}V + \int_{\partial W_t} \sum_{ij} (u_i \tau_{ij}) n_j \,\mathrm{d}A - \int_{\partial W_t} \vec{q} \cdot \vec{n} \,\mathrm{d}A. \tag{4.102}$$

Aquí, ε és l'energia interna per unitat de massa, de manera que $\varepsilon + e$ és l'energia total emmagatzemada en el fluid (excloent-hi la possible energia potencial de les forces externes) per unitat de massa, i $\vec{q}$ és el flux de calor per unitat d'àrea. La calor que entra en el sistema (el fluid en W_t) és

$$-\int_{\partial W_t} \vec{q} \cdot \vec{n} \,\mathrm{d}A,$$

i el treball que fa el sistema mitjançant les forces de volum i de superfície és

$$-\int_{W_t} \rho \vec{u} \cdot \vec{b} \,\mathrm{d}V - \int_{\partial W_t} \sum_{ij} (u_i \tau_{ij}) n_j \,\mathrm{d}A,$$

i per tant els signes són els normals segons el conveni del primer principi. Convertint tots els termes en integrals de volum hom obté la forma diferencial

$$\rho D_t\,(\varepsilon + e) = \rho\vec{u}\cdot\vec{b} + \sum_{ij}\partial_j(u_i\tau_{ij}) - \vec{\nabla}\cdot\vec{q}. \tag{4.103}$$

Aquest és el primer principi de la termodinàmica en forma diferencial, i conté tant termes mecànics com tèrmics. Si ho combinem amb l'equació de balanç de l'energia mecànica (4.100) obtenim l'equació de balanç de l'energia tèrmica

$$\rho D_t\varepsilon = -\vec{\nabla}\cdot\vec{q} - p(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) + \phi, \tag{4.104}$$

que expressa que la variació d'energia interna és deguda al flux de calor, el treball de compressió i la dissipació viscosa. Per al flux isentròpic ($\vec{q} = 0$) d'un fluid ideal ($\mu = 0$ i per tant $\phi = 0$) hom recupera el balanç d'energia interna (4.43).

Hom pot utilitzar tant (4.103) com (4.104) com equacions que expressen el primer principi de la termodinàmica per al flux d'un fluid, ja que l'equació de balanç de l'energia mecànica no és un principi independent. Tenim per tant una equació addicional, però també tenim una nova variable, l'energia interna ε, i per tant el nombre d'equacions continua sent el mateix que el de funcions a determinar. El flux de calor, mitjançant la llei de Fourier, introdueix el gradient de la temperatura $T(t,\vec{x})$ i sembla per tant que tinguem de fet una nova variable. En aquest cas, però, es restableix el balanç donant la relació constitutiva del fluid que expressa l'energia interna en termes de dues de les variables termodinàmiques implicades, per exemple com a funció de la temperatura i la densitat, $\varepsilon = \varepsilon(T,\rho)$.

Sota certes condicions conegudes com a aproximació de Boussinesq (vegeu la Secció 18 del Capítol 4 de [5]), el terme de dissipació viscosa és menyspreable comparat amb els altres, i $p(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})$ és pot combinar amb el terme de l'esquerra de l'equació. Per a un gas ideal s'obté llavors

$$\rho c_p D_t T = -\vec{\nabla}\cdot\vec{q},$$

on c_p és la capacitat calorífica a pressió constant per unitat de massa. Si el flux de calor obeeix la llei de Fourier $\vec{q} = -k\vec{\nabla}T$ i k és constant, això esdevé

$$D_t T = \kappa\nabla^2 T,$$

amb $\kappa = k/(\rho c_p)$. Finalment, si el fluid està en repòs, $D_t = \partial_t$ i hom obté l'equació clàssica de la calor

$$\partial_t T = \kappa\nabla^2 T,$$

que també apareix en una varietat de contexts diferents.

4.5.2 Segon principi de la termodinàmica

De l'equació de Gibbs per unitat de massa (4.40) tenim

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}\varepsilon - \frac{p}{\rho^2}\mathrm{d}\rho,$$

i d'aquí podem calcular la derivada material de l'entropia per unitat de massa,

$$TD_t s = D_t \varepsilon - \frac{p}{\rho^2} D_t \rho. \tag{4.105}$$

Si inserim ara l'equació del balanç d'energia tèrmica (4.104) i l'equació de continuïtat $D_t \rho = -\rho(\vec{\nabla} \cdot \vec{u})$ obtenim

$$\rho D_t s = -\frac{1}{T}\vec{\nabla} \cdot \vec{q} + \frac{\phi}{T} = -\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{q}}{T}\right) - \frac{1}{T^2}\vec{q} \cdot \vec{\nabla} T + \frac{\phi}{T}. \tag{4.106}$$

Finalment, emprant la llei de Fourier $\vec{q} = -k\vec{\nabla} T$, això esdevé

$$\rho D_t s = -\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{q}}{T}\right) + \frac{k}{T^2}(\vec{\nabla} T)^2 + \frac{\phi}{T}. \tag{4.107}$$

El primer terme del costat dret és la variació d'entropia degut a la variació de $\vec{q}/T$ al llarg de la trajectòria de les partícules de fluid, i és un terme reversible ja que no implica conducció de calor. Els dos darrers termes representen la producció irreversible d'entropia deguda a la conducció de calor i a la dissipació. Pel segon principi, no poden ser negatius, i això requereix que μ i k no siguin negatius. Com que aquest és el cas, el segon principi de la termodinàmica ja està incorporat en la formulació presentada. Si el fluid és no viscós i no hi ha conducció de calor, l'entropia es conserva al llarg de les trajectòries del flux.

La interpretació dels termes que apareixen a (4.107) és més clara si integrem l'equació sobre un volum fixat a l'espai W. S'obté llavors, emprant l'equació de continuïtat per reescriure el terme provinent de la derivada advectiva de s,

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_W \rho s \,\mathrm{d}V &= -\int_{\partial W} \rho s \,\vec{u} \cdot \vec{n} \,\mathrm{d}A \\ &- \int_{\partial W} \frac{1}{T}\vec{q} \cdot \vec{n} \,\mathrm{d}A \\ &+ k\int_W \frac{1}{T^2}\left(\vec{\nabla} T\right)^2 \mathrm{d}V \\ &+ \int_W \frac{\phi}{T} \,\mathrm{d}V. \end{aligned} \tag{4.108}$$

El primer terme és el flux d'entropia degut al fluid que creua la frontera de W, mentre que el segon és el flux d'entropia degut al flux de calor. Aquests dos termes de superfície, però, no augmenten ni disminueixen l'entropia global de l'Univers, ja que el seu efecte es compensa pels termes iguals i de signe contrari que s'haurien d'incloure en el balanç del fluid que rodeja a W.[18] El tercer terme és positiu i representa la producció d'entropia degut a la conducció irreversible de calor dins del fluid, mentre que el quart també es positiu i descriu la creació d'entropia degut a la dissipació.

[18] Si $W = D$, tot el fluid, llavors el primer terme no hi és i el segon s'ha de discutir incloent la font que proporciona el flux de calor i les característiques d'aquest flux.

Per recordar

- La derivada material $D_t = \partial_t + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}$ descriu com varien les magnituds si ens movem amb el fluid.
- El teorema del transport indica com derivar integrals sobre objectes arrossegats pel fluid.
- Les equacions d'Euler per a fluids ideals (sense forces d'esforç tangencials) imposen la conservació de la massa i el balanç de quantitat de moviment. Una tercera relació, que depèn del tipus de flux (per exemple, incompressible o isentròpic) dóna l'equació que manca i fa que el balanç d'energia mecànica es dedueixi del de quantitat de moviment .
- Les equacions de Navier-Stokes introdueixen forces d'esforç tangencials en el fluid, que descriuen el fenomen de la viscositat mitjançant un terme proporcional al Laplacià del camp de velocitats. La condició de velocitat nul·la a la frontera del fluid que això implica juga un paper important per a la generació de vorticitat i en la dissipació d'energia.
- Dos fluxos homogenis i incompressibles, i sense forces externes, amb la mateixa geometria i el mateix nombre de Reynolds, estan governats per la mateixa equació de Navier-Stokes.
- Al considerar fluids no ideals cal introduir el primer principi de la termodinàmica com a equació independent.
- La viscositat transfereix energia del moviment macroscòpic (energia cinètica) al moviment microscòpic (energia interna).

Exercicis

1. Deduïu el balanç de massa per a fluids en una i dues dimensions, tant en forma integral com diferencial.
2. Demostreu que la derivada material satisfà la regla de Leibniz.
3. Demostreu (4.23) directament a partir del teorema del transport. Si la integral de la divergència es converteix en integral de superfície, s'obté l'anomenada *fórmula de Reynolds*

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{W_t} f \, \mathrm{d}V = \int_{W_t} \partial_t f \, \mathrm{d}V + \int_{\partial W_t} f \, \vec{u} \cdot \vec{n} \, \mathrm{d}A.$$

4. Escriviu (4.23) per a una dimensió d'espai, i demostreu-ho directament (derivant la integral, sense utilitzar el canvi de variables).

5. Demostreu que, per a fluxos isentròpics, l'equació de balanç de la quantitat de moviment es pot escriure com
$$D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}h + \vec{b}. \tag{4.109}$$

6. Suposeu un flux isentròpic per a un gas ideal. Demostreu que la relació constitutiva i l'energia interna per unitat de massa venen donades per
$$p(\rho) = C_1\rho^\gamma, \quad \varepsilon(\rho) = \frac{C_1}{\gamma - 1}\rho^{\gamma-1},$$
on C_1 és una constant.

7. Demostreu que per a fluxos estacionaris, homogenis ($\rho =$ constant a l'espai, de manera que $\vec{\nabla}\rho = 0$) i incompressibles,[19] el teorema de Bernoulli també és vàlid, però posant p/ρ en lloc de l'entalpia per unitat de massa.

8. Demostreu que el teorema de circulació de Kelvin conserva la seva validesa en presència de forces externes conservatives.

9. Demostreu (4.60).

10. Aquest problema és per demostrar que $e^{\mathbf{S}t}$ és una rotació, i determinar-ne les seves característiques.

    (a) Demostreu que $\mathbf{S}$ té valors propis $0, \pm i\frac{||\vec{\omega}||}{2}$, i que el nucli és el subespai generat per $\vec{\omega}$.

    (b) Demostreu que $\mathbf{R} = e^{\mathbf{S}t}$ és una matriu de rotació, és a dir, que $\mathbf{R}\mathbf{R}^T = \mathbf{I}$ i que $\det\mathbf{R} = 1$. Per a aquest darrer resultat podeu emprar la relació, vàlida per a qualsevol matriu A,
    $$\det e^A = e^{\mathrm{Tr}A}.$$

    (c) Demostreu que $||\mathbf{R}\vec{v}|| = ||\vec{v}||$, on $\vec{v}$ és un vector qualsevol.

    (d) Demostreu que l'eix de rotació de $\mathbf{R}$ ve donat per $\vec{\omega}$.

    (e) Sigui $\vec{a}$ un vector perpendicular a $\vec{\omega}$. Si actuem amb $\mathbf{R}$ sobre aquest vector i calculem l'angle entre el vector resultant i l'original haurem determinat l'angle de la rotació.

        i. Demostreu que, si $\vec{\omega}\cdot\vec{a} = 0$, llavors $\vec{\omega}\times(\vec{\omega}\times\vec{a}) = -||\vec{\omega}||^2\vec{a}$.

        ii. Emprant el resultat anterior, expandint en sèrie l'exponencial $\exp(\mathbf{S}t)$ i usant que $\mathbf{S}\vec{a} = \frac{1}{2}\vec{\omega}\times\vec{a}$, calculeu $\mathbf{R}\vec{a}$.

        iii. Calculeu l'angle entre $\vec{a}$ i $\mathbf{R}\vec{a}$.

[19] La condició de incompressibilitat no s'utilitza directament, però és necessària per garantir que es mantingui l'homogeneïtat al llarg del temps.

11. Demostreu que l'equivalent a (4.65) per a fluxos isentròpics és

$$D_t\left(\frac{\vec{\omega}}{\rho}\right) = \frac{1}{\rho}(\vec{\omega}\cdot\vec{\nabla})\vec{u}. \tag{4.110}$$

12. Sigui

$$\psi(x,y) = y - \frac{y}{x^2+y^2}, \quad x^2+y^2 > 1.$$

    (a) Demostreu que és una funció harmònica i, suposant que és una funció de corrent, calculeu el camp de velocitats.
    (b) Demostreu que el camp de velocitats s'anul·la quan ens acostem als punts $(\pm 1, 0)$, i dibuixeu, aproximadament, les línies de corrent.
    (c) Calculeu el camp de pressions.

13. Calculeu i dibuixeu aproximadament els camps de velocitat associats als potencials complexos (definits en cada cas, si no s'indica, sobre el domini que pertoqui)

    (a) $w(z) = A\log z$, $A > 0$.
    (b) $w(z) = -iA\log z$, $A > 0$.
    (c) $w(z) = Uz$, $U > 0$.
    (d) $w(z) = U(z + a^2/z)$, $U > 0$, per a $|z| > a$.

14. Demostreu que, en el cas general d'un fluid qualsevol, l'equació de balanç de la quantitat de moviment en forma integral (4.73) porta a l'equació en derivades parcials

$$\rho D_t u_i = \rho b_i + \sum_j \partial_j \tau_{ij},$$

    on $\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + \sigma_{ij}$, per a cadascuna de les components u_i del camp de velocitats.

15. **L'equació de Stokes**.

    (a) Determineu les dimensions de μ.
    (b) Amb la mateixa notació emprada per arribar a l'equació de Navier-Stokes original, demostreu que

$$p' = \frac{L}{\mu U}p$$

    també és una pressió adimensional. Efectueu l'adimensionalització de l'equació de Navier-Stokes amb aquesta p', i escriviu el resultat en termes del nombre de Reynolds.

(c) A partir de l'equació sense dimensions obtinguda en l'apartat anterior, considereu el cas que Re $\to 0$. L'equació que en resulta s'anomena *equació de Stokes adimensional*:

$$\vec{\nabla}' p' = \Delta' \vec{u}'. \tag{4.111}$$

És una equació lineal i sense derivades temporals, i per tant el camp de velocitats solució de la mateixa sols pot variar en el temps si ho fan les condicions de frontera. Aquesta equació, juntament amb la condició de incompressibilitat, descriu el moviment de fluids quan els efectes deguts a la viscositat són dominants. Aquest és el cas, per exemple, del flux de lava o de quitrà (degut a l'elevada viscositat i les baixes velocitats), i també el flux al voltant dels éssers microscòpics que es desplacen en l'aigua, com ara els paramecis, degut en aquest cas a la seva petita grandària. Aquests éssers utilitzen la superfície del seu cos per variar les condicions de frontera del flux i generar així variacions temporals del camp de velocitats que els impulsen en la direcció que volen.[20]

(d) Demostreu que si restaureu les dimensions a (4.111) s'obté $\vec{\nabla} p = \mu \Delta \vec{u}$, que s'anomena, simplement, equació de Stokes.

(e) Considereu l'equació de Stokes i la condició d'incompressibilitat,

$$\vec{\nabla} p = \mu \Delta \vec{u}, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0.$$

Demostreu que

i. La pressió i les components del camp de vorticitat són funcions harmòniques.

ii. Les components del camp de velocitat són funcions bi-harmòniques, és a dir, satisfan l'equació $\Delta^2 \phi = 0$.

16. Sigui un flux viscós, homogeni i incompressible entre dues plaques planes paral·leles situades a $y = 0$ i $y = d > 0$, respectivament, i sense forces externes. Cerquem solucions estacionàries de la forma $\vec{u}(x, y, z) = (u(x, y), 0, 0)$ i a on p sigui sols una funció de x, $p(x, y, z) = p(x)$, amb $p(0) = p_1$ i $p(L) = p_2$, amb $L > 0$ i $p_1 > p_2$, de manera que el fluid és espitjat per la pressió en la direcció positiva de l'eix X.

(a) Calculeu el camp de velocitats i la pressió.

(b) Calculeu el camp de vorticitat.

(c) Calculeu la força total que fa el fluid sobre una àrea d'un metre quadrat d'una de les plaques, i el gradient de la pressió i el Laplacià del camp de velocitats en els punts que estan en contacte amb elles.

[20] En relació a aquesta forma de desplaçament, hi ha un teorema famós, anomenat *the scallop theorem*, el teorema de la petxina del pelegrí, que diu que si les variacions de forma són cícliques i tals que són simètriques en el temps respecte al punt mig del cicle, llavors la propulsió neta és nul·la. El teorema fa referència a la petxina del pelegrí, que és l'únic mol·lusc bivalve que es desplaça per l'aigua d'aquesta manera, obrint i tancant simètricament les valves, i que no podria fer-ho si fos molt més petit o visqués en un fluid molt més viscós.

(d) Com que el camp és estacionari, l'energia cinètica de qualsevol volum fix del fluid no varia en el temps. Com es fa això compatible amb la presència de dissipació?

17. Demostreu (4.108).

Indicacions per als exercicis

1. En el cas unidimensional tenim $W = [a, b]$ i

$$m(W, t) = \int_a^b \rho(x, t)\, \mathrm{d}x,$$

d'on

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} W(m, t) = \int_a^b \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t}\, \mathrm{d}x.$$

El flux de massa per l'extrem b és $-\rho(b, t)u(b, t)$ (es perd massa si la velocitat és positiva en $x = b$), mentre que per a l'extrem a tenim un flux $\rho(a, t)u(a, t)$. La forma integral del balanç de massa és per tant

$$\int_a^b \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t}\, \mathrm{d}x = -\left[\rho(b, t)u(b, t) - \rho(a, t)u(a, t)\right].$$

El terme de la dreta es pot escriure com

$$-\int_a^b \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho(x, t)u(x, t)\right)\, \mathrm{d}x,$$

i amb el raonament habitual sobre continuïtat arribem llavors a la forma diferencial

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u) = 0.$$

Si $W \subset \mathbb{R}^2$ tenim que $m(W, t) = \int_W \rho(x, t)\, \mathrm{d}A$, mentre que el flux de massa que travessa ∂W és

$$\int_{\partial W} \rho \vec{u} \cdot \vec{n}\, \mathrm{d}l$$

on $\vec{n}$ és la normal orientada cap a l'exterior de la corba tancada ∂W. La forma integral del balanç de massa és

$$\int_W \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t)\, \mathrm{d}A = -\int_{\partial W} \rho(\vec{x}, t)\vec{u}(\vec{x}, t) \cdot \vec{n}(\vec{x})\, \mathrm{d}l.$$

Per poder obtenir la forma diferencial cal convertir la integral de la dreta en una doble, però no podem emprar directament el teorema de Green, ja que aquest implica integrals de la forma $\int_{\partial W} \vec{f} \cdot \vec{t}\, \mathrm{d}l$, on $\vec{t}$ és el vector tangent a la corba. Tenim, però, que si la corba la orientem en sentit antihorari, llavors $\vec{t}$ s'obté de $\vec{n}$ girant $\frac{\pi}{2}$. Si construïm a cada punt de la corba un vector $\vec{v}$ que sigui igual que $\vec{u}$ però girat també $\pi/2$, llavors

$$\vec{u} \cdot \vec{n} = \vec{v} \cdot \vec{t}$$

i podrem aplicar a $\int_{\partial W} \vec{v} \cdot \vec{t}\, \mathrm{d}l$ el teorema de Green. Si $\vec{u} = (u_1, u_2)$ hom té que el vector girat en angle recte en el sentit antihorari és $\vec{v} = (-u_2, u_1)$ i, per tant,

$$\begin{aligned} \int_{\partial W} \rho\vec{u} \cdot \vec{n}\mathrm{d}l &= \int_{\partial W} \rho\vec{v} \cdot \vec{t}\mathrm{d}l = \int_{\partial W} (-\rho u_2, \rho u_1) \cdot \mathrm{d}\vec{l} \\ &\overset{\text{Green}}{=} \int_W \left(\frac{\partial}{\partial x}(\rho u_1) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho u_2) \right) \mathrm{d}A = \int_W \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u})\, \mathrm{d}A. \end{aligned}$$

Sota les condicions del teorema de Green, la forma integral es re-escriu per tant com

$$\int_W \frac{\partial \rho}{\partial t}\, \mathrm{d}A = -\int_W \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u})\, \mathrm{d}A,$$

i amb el raonament habitual arribem finalment a la forma diferencial de l'equació de continuïtat

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}) = 0.$$

La forma diferencial, tant en una com en dues dimensions, és formalment igual a la del cas de tres dimensions.

2. Trivial, donat que D_t és un operador diferencial de primer ordre.

3. Si a

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{W_t} \rho f\, \mathrm{d}V = \int_{W_t} \rho\, D_t f\, \mathrm{d}V$$

posem $\frac{f}{\rho}$ en lloc de f obtenim

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{W_t} f\, \mathrm{d}V = \int_{W_t} \left(D_t f - \frac{1}{\rho} f D_t \rho \right) \mathrm{d}V.$$

Emprant l'equació de continuïtat hom té

$$D_t\rho = \partial_t\rho + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\rho = -\vec{\nabla} \cdot (\rho\vec{u}) + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\rho = -\rho\vec{\nabla} \cdot \vec{u},$$

i llavors

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{W_t} f\, \mathrm{d}V = \int_{W_t} \left(\partial_t f + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) f + f\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right) \mathrm{d}V = \int_{W_t} \left(\partial_t f + \vec{\nabla} \cdot (f\vec{u}) \right) \mathrm{d}V.$$

4.

5. L'entalpia per unitat de massa és $h = \epsilon + pv$, on ϵ és l'energia interna per unitat de massa i v és el volum per unitat de massa, és a dir, $1/\rho$. Per a un flux isentròpic hom té que (això són diferencials respecte a l'espai)

$$\mathrm{d}\epsilon = \frac{p}{\rho^2}\mathrm{d}\rho,$$

i llavors s'obté immediatament que

$$\mathrm{d}h = \frac{\mathrm{d}p}{\rho}.$$

En notació de gradients això és equivalent a

$$\vec{\nabla} h = \frac{\vec{\nabla} p}{\rho}$$

i per tant l'equació de balanç de quantitat de moviment per a fluxos isentròpics es pot escriure com

$$D_t \vec{u} = -\frac{\vec{\nabla} p}{\rho} + \vec{b} = -\vec{\nabla} h + \vec{b}.$$

6. Per a un flux isentròpic d'un gas ideal tenim que $pV^\gamma = \tilde{C}$. Dividint per m^γ i emprant que $V/m = \frac{1}{\rho}$ arribem a

$$\frac{p}{\rho^\gamma} = C_1,$$

d'on $p(\rho) = C_1 \rho^\gamma$. L'energia interna per unitat de massa d'un gas ideal és (llevat d'una constant additiva)

$$\epsilon = \frac{C_V}{m} T = \frac{C_V}{m} \frac{pV}{nR} = \frac{c_V}{\rho} \frac{p}{R} = \frac{c_V}{\rho} \frac{C_1 \rho^\gamma}{c_p - c_V} = \frac{C_1}{\gamma - 1} \rho^{\gamma - 1}.$$

Aquestes relacions indiquen com varien la pressió i l'energia interna al llarg de la trajectòria seguida per una partícula de fluid si es produeixen expansions o contraccions adiabàtiques.

7. Hem de veure que

$$\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + \frac{p}{\rho} + \phi$$

es conserva al llarg de les línies de corrent. Emprant que $\vec{\nabla}\rho = 0$ (flux homogeni) podem escriure l'equació de balanç de la quantitat de moviment en el cas estacionari com

$$(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} = -\frac{1}{\rho}\vec{\nabla} p - \vec{\nabla}\phi = -\vec{\nabla}\left(\frac{p}{\rho}\right) - \vec{\nabla}\phi.$$

Llavors

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}||\vec{u}||^2 = (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} + \vec{u}\times(\vec{\nabla}\times\vec{u}) = -\vec{\nabla}\left(\frac{p}{\rho}\right) - \vec{\nabla}\phi + \vec{u}\times(\vec{\nabla}\times\vec{u}),$$

d'on

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}||\vec{u}||^2 + \frac{p}{\rho} + \phi\right) = \vec{u}\times(\vec{\nabla}\times\vec{u})$$

i el resultat es segueix ara amb el mateix raonament emprat a la demostració del text.

8. Partim de

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\oint_{C_t}\vec{u}\cdot\mathrm{d}\vec{s} = \oint_{C_t} D_t\vec{u}\cdot\mathrm{d}\vec{s}.$$

Emprant $D_t\vec{u} = -\vec{\nabla}k + \vec{\nabla}\phi$, on $k = h$ o $k = p/\rho$ depenent de si estem en el cas isentròpic o homogeni incompressible, queda

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\oint_{C_t}\vec{u}\cdot\mathrm{d}\vec{s} = -\oint_{C_t}\vec{\nabla}\left(+ + \phi\right)\cdot\mathrm{d}\vec{s} = 0$$

per ser la integral d'un gradient sobre una corba tancada.

9. És un càlcul directe. Es pot fer també emprant la notació compacta $(\vec{a}\times\vec{b})_i = \epsilon_{ijk}a_jb_k$. Llavors, com que $S_{ij} = -\frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\omega_k$, resulta

$$\left(S\vec{h}\right)_i = S_{ij}h_j = -\frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\omega_k h_j = \frac{1}{2}\epsilon_{ikj}\omega_k h_j = \frac{1}{2}\left(\vec{\omega}\times\vec{h}\right)_i.$$

10. (a) Tenim $\det(S - \lambda\mathbb{I}) = -\lambda^3 + \lambda\frac{||\omega||^2}{4}$, i els valors propis de S són $\lambda = 0$ i $\lambda = \pm i\frac{||\omega||}{2}$. Per tant el nucli té dimensió 1 i, com que $S\vec{\omega} = \frac{1}{2}\vec{\omega}\times\vec{\omega} = 0$, resulta que $\mathrm{Nuc}(S) = \langle\vec{\omega}\rangle$.

(b) Com que $S^T = -S$, hom té $RR^T = e^{tS}e^{tS^T} = e^{tS}e^{-tS} = \mathbb{I}$. A més

$$\det R = \det e^{tS} = e^{\mathrm{Tr}(tS)} = e^{t\ \mathrm{Tr}S} = e^0 = 1,$$

ja que $\mathrm{Tr}S = 0 + i\frac{||\vec{\omega}||}{2} - i\frac{||\vec{\omega}||}{2} = 0$.

(c) Trivial emprant $R^TR = \mathbb{I}$.

(d) Com que $S\vec{\omega} = 0$

$$R\vec{\omega} = e^{tS}\vec{\omega} = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{t^k}{k!}S^k\vec{\omega} = \omega + \sum_{k=1}^{\infty}\frac{t^k}{k!}S^k\vec{\omega} = \vec{\omega} + 0 = \vec{\omega}.$$

(e) i. $\vec{\omega}\times(\vec{\omega}\times\vec{a}) = (\vec{\omega}\cdot\vec{a})\vec{\omega} - ||\vec{\omega}||^2\vec{a} = -||\vec{\omega}||^2\vec{a}.$

ii. Hom té, tenint en compte que $\vec{a}$ és ortogonal a $\vec{\omega}$ i per tant que es verifica la identitat precedent,

$$\begin{aligned}
S\vec{a} &= \frac{1}{2}\vec{\omega}\times\vec{a},\\
S^2\vec{a} &= -\frac{1}{4}||\vec{\omega}||^2\vec{a},\\
S^3\vec{a} &= -\frac{1}{8}||\vec{\omega}||^2\vec{\omega}\times\vec{a},\\
S^4\vec{a} &= \frac{1}{16}||\vec{\omega}||^4\vec{a},
\end{aligned}$$

i, per tant, que, amb $n = 0, 1, 2, \ldots$,

$$\begin{aligned}
S^{2n}\vec{a} &= (-1)^n\frac{1}{2^{2n}}||\vec{\omega}||^{2n}\vec{a},\\
S^{2n+1}\vec{a} &= (-1)^n\frac{1}{2^{2n+1}}||\vec{\omega}||^{2n}\vec{\omega}\times\vec{a}.
\end{aligned}$$

Llavors

$$\begin{aligned}
R\vec{a} =&\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^{2n}}{(2n)!}S^{2n}\vec{a}+\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^{2n+1}}{(2n+1)!}S^{2n+1}\vec{a}\\
=&\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^{2n}}{(2n)!}(-1)^n\frac{1}{2^{2n}}||\vec{\omega}||^{2n}\vec{a}+\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t^{2n+1}}{(2n+1)!}(-1)^n\frac{1}{2^{2n+1}}||\vec{\omega}||^{2n}\vec{\omega}\times\vec{a}\\
=&\vec{a}\cos t\frac{||\vec{\omega}||}{2}+\vec{\omega}\times\vec{a}\frac{1}{||\vec{\omega}||}\sin t\frac{||\vec{\omega}||}{2}.
\end{aligned}$$

iii.

$$\vec{a}\cdot(R\vec{a}) = ||\vec{a}||^2\cos t\frac{||\vec{\omega}||}{2},$$

i per tant l'angle entre $\vec{a}$ i $R\vec{a}$, que dóna l'angle de rotació, és $t\frac{||\vec{\omega}||}{2}$.

11. Emprant l'equació de continuïtat en la forma $D_t\rho = -\rho\vec{\nabla}\cdot\vec{u}$ (i que D_t satisfà totes les regles de derivació) hom obté immediatament que

$$D_t\left(\frac{\vec{\omega}}{\rho}\right) = \frac{1}{\rho}\left(\partial_t\vec{\omega}+(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{\omega}+\vec{\omega}\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u}\right). \tag{4.112}$$

Emprant a l'equació de balanç de la quantitat de moviment la identitat vectorial

$$(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} = \frac{1}{2}\vec{\nabla}||\vec{u}||^2-\vec{u}\times(\vec{\nabla}\times\vec{u}),$$

hom obté

$$\partial_t\vec{u} + \frac{1}{2}\vec{\nabla}||\vec{u}||^2 - \vec{u}\times(\vec{\nabla}\times\vec{u}) = -\frac{\vec{\nabla}p}{\rho} - \vec{\nabla}\phi.$$

Tenint en compte que $\vec{\omega} = \vec{\nabla}\times\vec{u}$ i que el rotacional d'un gradient és nul obtenim, prenent el rotacional,

$$\partial_t\vec{\omega} - \vec{\nabla}\times(\vec{u}\times\vec{\omega}) = -\vec{\nabla}\times\left(\frac{\vec{\nabla}p}{\rho}\right).$$

Si expandim el rotacional del producte vectorial, i tenim en compte que $\vec{\nabla}\cdot\vec{\omega} = 0$ per eliminar un dels 4 termes resultants, queda

$$\partial_t\vec{\omega} - \Big((\vec{\omega}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} - \vec{\omega}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u}) - (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{\omega}\Big) = -\vec{\nabla}\times\left(\frac{\vec{\nabla}p}{\rho}\right).$$

Posant això a (4.112) arribem a

$$D_t\left(\frac{\vec{\omega}}{\rho}\right) = \frac{1}{\rho}(\vec{\omega}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} - \frac{1}{\rho}\vec{\nabla}\times\left(\frac{\vec{\nabla}p}{\rho}\right).$$

Com que no estem suposant que $\vec{\nabla}\rho = 0$ no podem treure la ρ fora del rotacional i fer-lo actuar sobre el gradient. Com que estem, però, en el cas isentròpic, tenim que $p = p(\rho)$ i, per tant,

$$\vec{\nabla}p = p'(\rho)\vec{\nabla}\rho.$$

Llavors

$$\vec{\nabla}\times\left(\frac{\vec{\nabla}p}{\rho}\right) = -\frac{1}{\rho^2}\vec{\nabla}\rho\times\vec{\nabla}p + \frac{1}{\rho}\vec{\nabla}\times\vec{\nabla}p = -\frac{1}{\rho^2}\vec{\nabla}\rho\times\vec{\nabla}p = -\frac{1}{\rho^2}\vec{\nabla}\rho\times\Big(p'(\rho)\vec{\nabla}\rho\Big) = 0,$$

i obtenim el resultat que es demana.

12. (a) És immediat veure que $(\partial_x^2 + \partial_y^2)\Psi(x,y) = 0$, i per tant Ψ pot ser una funció de corrent d'un flux 2-dimensional estacionari, homogeni, incompressible i irrotacional. Les components del camp de velocitats són

$$\begin{aligned} u(x,y) &= \partial_y\Psi = 1 - \frac{x^2-y^2}{(x^2+y^2)^2}, \\ v(x,y) &= -\partial_x\Psi = -\frac{2xy}{(x^2+y^2)^2}. \end{aligned}$$

(b) Hom pot veure que

- $\lim_{(x,y)\to(\pm1,0)}\vec{u} = (0,0)$,

- $u(x, y) > 0$ si $x^2 + y^2 > 1$,
- $v(0, y) = 0$,
- signe $v(x, y) = -$signe xy,
- $\lim_{x\to\pm\infty} v(x, y) = 0, \forall y$.

De tot això es dedueix que el flux és paral·lel a l'eix horitzontal per a $x \to \pm\infty$, va d'esquerra a dreta i rodeja simètricament la circumferència $x^2 + y^2 = 1$. Una anàlisi més detallada mostra que la component normal de $\vec{u}$ és zero sobre $x^2 + y^2 = 1$ (feu-ho!).

(c) De

$$\begin{aligned} \partial_x p &= -\rho_0(u\partial_x u + v\partial_y u) = -2\rho_0 x\frac{x^2 - 3y^2 - 1}{(x^2 + y^2)^3}, \\ \partial_y p &= -\rho_0(u\partial_x v + v\partial_y v) = -2\rho_0 y\frac{3x^2 - y^2 - 1}{(x^2 + y^2)^3}, \end{aligned}$$

s'obté el camp de pressions

$$p(x, y) = \frac{\rho_0}{2}\frac{2x^2 - 2y^2 - 1}{(x^2 + y^2)^2} + p_0.$$

13. En els apartats (a) i (b) el domini del potencial complex és $\mathbb{C} - \{\ (x, 0), x \leq 0\}$. Malgrat això, els camps de velocitats resultants es poden definir a tot el pla menys a l'origen, i satisfan, llevat de l'origen, les condicions d'incompressibilitat i d'irrotacionalitat.

(a)

$$w'(z) = \frac{A}{z} = \frac{A}{x^2 + y^2}(x - iy),$$

d'on

$$u(x, y) = \frac{Ax}{x^2 + y^2}, \quad v(x, y) = \frac{Ay}{x^2 + y^2}.$$

Per a $A > 0$, les línies de corrent són semi-rectes que surten de l'origen.

(b)

$$w'(z) = -i\frac{A}{z} = \frac{-iA}{x^2 + y^2}(x - iy) = -A\frac{y}{x^2 + y^2} - iA\frac{x}{x^2 + y^2},$$

d'on

$$u(x, y) = -\frac{Ay}{x^2 + y^2}, \quad v(x, y) = \frac{Ax}{x^2 + y^2}.$$

Per a $A > 0$, les línies de corrent són circumferències en sentit antihorari al voltant de l'origen. El flux és, però, irrotacional, tal com ha de ser (excepte a l'origen). Hom té que

$$(\vec{\nabla}\vec{u})(x, y) = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{pmatrix} A\frac{2xy}{(x^2+y^2)^2} & A\frac{y^2-x^2}{(x^2+y^2)^2} \\ A\frac{y^2-x^2}{(x^2+y^2)^2} & A\frac{-2xy}{(x^2+y^2)^2} \end{pmatrix},$$

que és simètrica (i de traça nul·la) per a $(x,y) \neq (0,0)$.

(c) $w'(z) = 0$ i per tant $u(x,y) = U$, $v(x,y) = 0$, que és un camp de velocitats constant i paral·lel a l'eix horitzontal.

(d)
$$w'(z) = U - Ua^2 \frac{1}{z^2} = U - Ua^2 \frac{x^2 - y^2 - 2ixy}{(x^2+y^2)^2},$$
d'on
$$u(x,y) = U - Ua^2 \frac{x^2-y^2}{(x^2+y^2)^2}, \quad v(x,y) = -2Ua^2 \frac{xy}{(x^2+y^2)^2}.$$
Això és una generalització del flux del Problema 12.

14. Sols cal utilitzar
$$\left(\int_{\partial W} \mathbf{M}\vec{n} \, \mathrm{d}A \right)_i = \int_W \vec{\nabla} \cdot \vec{M}_i \, \mathrm{d}V,$$
on és el $\vec{M}_i$ el vector format per la fila i-èsima de $\mathbf{M}$, posar $M_{ij} = \tau_{ij}$ i fer el raonament habitual.

15. (a) De l'equació original de Navier-Stokes veiem que $\mu \Delta \vec{u}$ té les mateixes dimensions físiques que, per exemple, $\rho D_t \vec{u}$, és a dir, $ML^{-3} \cdot T^{-1} \cdot LT^{-1} = ML^{-2}T^{-2}$. Per tant
$$[\mu] \cdot L^{-2} \cdot LT^{-1} = ML^{-2}T^{-2},$$
d'on $[\mu] = ML^{-1}T^{-1}$.

(b) Tindrem
$$[p'] = \left[\frac{L}{\mu U} \right] [p] = \frac{L}{ML^{-1}T^{-1} \cdot LT^{-1}} \underbrace{M \cdot LT^{-2}}_{\text{força}} \cdot L^{-2} = 1,$$
i per tant p' no té dimensions. Efectuant a l'equació de Navier-Stokes per a flux homogeni i incompressible sense forces externes
$$\rho_0 D_t \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \mu \Delta \vec{u}$$
el canvi $\vec{u} \to U\vec{u}'$, $\vec{x} \to L\vec{x}'$, $t \to Tt' = L/Ut'$ tenim
$$\frac{U^2}{L} \rho_0 D_{t'} \vec{u}' = -\frac{1}{L} \vec{\nabla}' p + \mu \frac{U}{L^2} \Delta' \vec{u}'.$$
Multiplicant-ho tot per $\frac{L^2}{\mu U}$ i tenint en compte la definició de p' queda llavors
$$\frac{LU\rho_0}{\mu} D_{t'} \vec{u}' = -\vec{\nabla}' p' + \Delta' \vec{u}',$$
o, en termes de $\mathrm{Re} = \frac{LU\rho_0}{\mu}$,
$$\mathrm{Re} D_{t'} \vec{u}' = -\vec{\nabla}' p' + \Delta' \vec{u}'.$$

(c) Si Re $\to 0$ queda $0 = -\vec{\nabla}' p' + \Delta' \vec{u}'$ i d'aquí l'equació de Stokes.

(d) Si tornem a les variables originals, l'equació de Stokes esdevé

$$L\vec{\nabla}\left(\frac{L}{\mu U}p\right) = L^2 U^{-1}\Delta\vec{u},$$

és a dir, $\vec{\nabla}p = \mu\Delta\vec{u}$.

(e) i. Tenim que $\Delta p = \vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla}p = \mu\vec{\nabla}\cdot\Delta\vec{u} = \mu\Delta\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = \mu\Delta 0 = 0$. D'altra banda, les components del camp de vorticitat $\vec{\omega} = \vec{\nabla}\times\vec{u}$ són, en termes de l'objecte totalment antisimètric ϵ_{ijk}, $\epsilon_{123} = +1$,

$$\omega_i = \sum_{j,k=1}^{3} \epsilon_{ijk}\partial_j u_k.$$

Llavors

$$\Delta\omega_i = \sum_{j,k=1}^{3} \epsilon_{ijk}\partial_j \Delta u_k = \sum_{j,k=1}^{3} \epsilon_{ijk}\partial_j\left(\frac{1}{\mu}\partial_k p\right) = \frac{1}{\mu}\sum_{j,k=1}^{3} \epsilon_{ijk}\partial_j\partial_k p = 0$$

ja que $\partial_j\partial_k p = \partial_k\partial_j p$.

ii. Hom té

$$\Delta^2 u_i = \Delta(\Delta u_i) = \Delta\left(\frac{1}{\mu}\partial_i p\right) = \frac{1}{\mu}\partial_i(\Delta p) = \frac{1}{\mu}\partial_i 0 = 0.$$

16. (a) Sota les hipòtesis del problema, l'equació de Navier-Stokes es redueix a

$$(\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} = -\frac{1}{\rho_0}\vec{\nabla}p + \frac{\mu}{\rho_0}\Delta\vec{u}.$$

La component y es satisfà trivialment, mentre que la x dóna

$$u(x,y)\partial_x u(x,y) = -\frac{1}{\rho_0}p'(x) + \frac{\mu}{\rho_0}(\partial_x^2 + \partial_y^2)u(x,y).$$

La condició d'incompressibilitat és $\partial_x u(x,y) = 0$ per a tot x, d'on $u(x,y) = u(y)$ i per tant l'equació anterior queda

$$p'(x) = \mu u''(y).$$

Com que el membre dret sols depèn de y i l'esquerra sols de x, ha de ser $p'(x) = K = \mu u''(y)$, d'on

$$p(x) = Kx + C_1, \quad u(y) = \frac{K}{2\mu}y^2 + C_2 y + C_3.$$

Imposant $p(0) = p_1$, $p(L) = p_2$ i la condició de velocitat nul·la a la frontera $y = 0$, $y = d$, es poden determinar les quatre constants, i queda

$$p(x) = -\frac{p_1 - p_2}{L}x + p_1, \quad u(y) = -\frac{p_1 - p_2}{2\mu L}y(y - d).$$

El perfil de velocitats té per tant forma de paràbola, amb el màxim en el centre $y = d/2$.

(b) La component z de la vorticitat és $\omega_z = \partial_x 0 - \partial_y u = \frac{p_1 - p_2}{2\mu L}(2y - d)$. El flux no és, per tant, irrotacional.

(c) La força tangencial per unitat de superfície sobre una capa de fluid en contacte amb una placa és la component x de $\boldsymbol{\sigma}\vec{n}$, on $\vec{n}$ és la normal cap a fora del fluid, $\vec{n}_+ = (0, +1)$ per a la capa superior i $\vec{n}_- = (0, -1)$ per a la placa inferior. La força sobre la placa serà aquesta canviada de signe, i com que, tractant-se d'un flux incompressible, $\boldsymbol{\sigma} = 2\mu D$, quedarà que la força que es demana és la component horitzontal de

$$\vec{f} = -2\mu D\vec{n}_\pm.$$

Hom té

$$D = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & u' \\ u' & 0 \end{pmatrix}$$

i llavors

$$\vec{f} = -\mu u'_\pm \begin{pmatrix} \pm 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

on $u'_\pm$ indica que u' està avaluat en $y = d$ per al signe $+$ i en $y = 0$ per al signe $-$. Tenint en compte que

$$u'(y) = -\frac{p_1 - p_2}{2\mu L}(2y - d)$$

hom té que, tant en un cas com l'altre surt

$$f_x = \frac{p_1 - p_2}{2L}d,$$

que és una força positiva que tendeix a arrossegar les plaques en la direcció del flux. Hom té, a més, que

$$\vec{\nabla}p = (p'(x), 0) = \left(-\frac{p_1 - p_2}{L}, 0\right), \quad \Delta\vec{u} = (u'', 0) = \left(-\frac{p_1 - p_2}{\mu L}, 0\right)$$

a tots els punts, i en particular a la frontera.

(d) Com que $\vec{u}$ no depèn de t i ρ és constant, l'energia cinètica continguda en un volum fixat és constant en el temps. Dins aquest volum l'energia es dissipa degut a la viscositat, però això queda compensat pel treball fet pel camp de pressions.

17.

Bibliografia

[1] E. Fermi, *Thermodynamics*, Dover, 1956. ISBN: 048660361X.

[2] C.S. Helrich, *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*, Springer, 2009. ISBN: 978-3-540-85417-3.

[3] M.W. Zemansky, *Calor y termodinámica*, Aguilar S.A. de Ediciones, 1973 (traducció de la 5a edició anglesa). ISBN: 84-03-20163-X.

[4] A. Chorin i J. Marsden, *A mathematical introduction to fluid mechanics*, Springer-Verlag, 1992 (4a impressió 2001). ISBN: 978-0387979182

[5] P.K. Kundu i I.M. Cohen, *Fluid mechanics* (3rd ed.), Elsevier, 2004. ISBN: 0-12-178253-0.

Apèndix A

Manipulacions vectorials

El *conveni de sumació d'Einstein* permet desfer-se dels símbols de sumatori. En concret, estableix que quan en un monomi, és a dir, un bloc que no és format per la suma d'altres, hi ha un índex repetit, aleshores s'entén que hi ha un sumatori sobre els valors de l'índex. Per exemple, si a $\mathbb{R}^3$ tenim dos vectors $\vec{a} = (a_1, a_2, a_3)$, $\vec{b} = (b_1, b_2, b_3)$, el seu producte escalar és

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 = \sum_{i=1}^{3} a_i b_i .$$

Amb el conveni d'Einstein això és simplement

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_i b_i .$$

Un exemple més complicat és el següent. Si tenim una matriu A amb elements A_{ij}, aleshores l'operació $\vec{a} = A\vec{b}$,

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix},$$

que implica

$$\begin{aligned} a_1 &= A_{11} b_1 + A_{12} b_2 + A_{13} b_3, \\ a_2 &= A_{21} b_1 + A_{22} b_2 + A_{23} b_3, \\ a_3 &= A_{31} b_1 + A_{32} b_2 + A_{33} b_3, \end{aligned}$$

s'expressa, amb el conveni d'Einstein, com

$$a_i = A_{ij} b_j .$$

Aquest darrer exemple mostra una propietat important del conveni: quan tenim una igualtat, els índexs lliures, és a dir, els índexs no repetits, han de ser els mateixos als dos costats. Si els dos costats són escalars, aleshores no hi pot haver cap índex lliure. En el cas de vectors, hi ha d'haver un índex lliure (el mateix a ambdós costats), que correspon a les seves components.

Per tal de poder aplicar això a les operacions amb l'operador $\vec{\nabla}$, el representarem mitjançant

$$\vec{\nabla} = (\partial_1, \partial_2, \partial_3),$$

amb $\partial_1 = \frac{\partial}{\partial x}$, etc. Amb això tindrem, per exemple,

$$(\vec{\nabla} f)_i = \partial_i f,$$

que vol dir que la component $i-$èsima del gradient de f és la derivada respecte de la variable $i-$èsima de f. De la seva banda, la divergència (un escalar) es representa com

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = \partial_i F_i.$$

Què passa, però, amb el rotacional? Per tal de poder representar-lo amb aquesta notació, hem d'introduir un objecte amb tres índexs, ϵ_{ijk}, definit per

$$\begin{aligned} \epsilon_{123} &= +1, \\ \epsilon_{\sigma(i)\sigma(j)\sigma(k)} &= \text{sign}(\sigma)\epsilon_{ijk}, \\ \epsilon_{ijk} &= 0 \ \text{ si dos índexs són iguals.} \end{aligned}$$

Aquí $\sigma(i)\sigma(j)\sigma(k)$ designa una permutació de ijk, és a dir, una reordenació dels índexs, i $\text{sign}(\sigma)$ és igual a $(-1)^{N(\sigma)}$, on $N(\sigma)$ és el nombre de transposicions, és a dir, intercanvis d'elements, que s'han de fer per passar de ijk a $\sigma(i)\sigma(j)\sigma(k)$. Per exemple,

$$312 \longrightarrow 132 \longrightarrow 123,$$

de manera que en aquest cas $N = 2$ i, per tant,

$$\epsilon_{312} = (-1)^2 \epsilon_{123} = +1.$$

En canvi,

$$321 \longrightarrow 231 \longrightarrow 213 \longrightarrow 123,$$

$N = 3$ i $\epsilon_{321} = (-1)^3 \epsilon_{123} = -1$. Això permet calcular ϵ_{ijk} amb els tres índexs diferents, mentre que si se'n repeteix algun el resultat és zero:

$$\epsilon_{112} = \epsilon_{113} = \epsilon_{111} = \epsilon_{122} = \ldots = \epsilon_{333} = 0,$$

ja que, per exemple, intercanviant els dos primers índexs, $\epsilon_{112} = -\epsilon_{112}$, d'on $2\epsilon_{112} = 0$ i, per tant, $\epsilon_{112} = 0$.

Fixeu-vos que, siguin quins siguin els índexs, s'obtenen igualtats del tipus

$$\epsilon_{ijk} = -\epsilon_{jik} = \epsilon_{jki} = -\epsilon_{kji} = \ldots$$

Utilitzant ϵ_{ijk} el producte vectorial de dos vectors s'escriu

$$(\vec{a} \times \vec{b})_i = \epsilon_{ijk} a_j b_k.$$

La millor manera de veure-ho és comprovant-ho directament. Per exemple,

$$\begin{aligned}
(\vec{a} \times \vec{b})_1 &= \epsilon_{1jk} a_j b_k \\
&\quad \text{(ha de ser } j = 2, k = 3 \text{ o } j = 3, k = 2) \\
&= \epsilon_{123} a_2 b_3 + \epsilon_{132} a_3 b_2 = a_2 b_3 - a_3 b_2,
\end{aligned}$$

tal com ha de ser. Podem ara ja representar el rotacional:

$$(\vec{\nabla} \times \vec{F})_i = \epsilon_{ijk} \partial_j F_k.$$

Tot això sembla una forma relativament críptica d'escriure expressions altrament trivials. El fet important, però, és que ϵ_{ijk} té propietats que simplifiquen molt les demostracions en què intervé. Algunes d'elles són les següents:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{ijk}\epsilon_{ijk} &= 6, \\
\epsilon_{ijk}\epsilon_{ljk} &= 2\delta_{il}, \\
\epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk} &= \delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl},
\end{aligned}$$

on hem introduït la *delta de Kronecker*

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

Per exemple,

$$\begin{aligned}
\epsilon_{ijk}\epsilon_{ljk} &= \epsilon_{ij1}\epsilon_{lj1} + \epsilon_{ij2}\epsilon_{lj2} + \epsilon_{ij3}\epsilon_{lj3} \\
&\quad \epsilon_{i11}\epsilon_{l11} + \epsilon_{i21}\epsilon_{l21} + \epsilon_{i31}\epsilon_{l31} \\
&+ \epsilon_{i12}\epsilon_{l12} + \epsilon_{i22}\epsilon_{l22} + \epsilon_{i32}\epsilon_{l32} \\
&+ \epsilon_{i13}\epsilon_{l13} + \epsilon_{i23}\epsilon_{l23} + \epsilon_{i33}\epsilon_{l33} \\
&= 2\epsilon_{i12}\epsilon_{l12} + 2\epsilon_{i31}\epsilon_{l31} + 2\epsilon_{i23}\epsilon_{l23}
\end{aligned}$$

La primera peça tant sols és diferent de zero si $i = l = 3$; llavors les altres peces són zero i el resultat val 2. Anàlogament, la segona peça tant sols és diferent de zero si $i = l = 2$, mentre que la tercera ho és si $i = l = 1$. En qualsevol cas, el resultat és 2 si $i = l$ i 0 altrament:

$$\epsilon_{ijk}\epsilon_{ljk} = 2\delta_{il}.$$

Amb tot aquest formalisme, les demostracions que impliquen l'operador nabla i els productes vectorials són trivials. Per exemple,

$$\begin{aligned}
(\vec{\nabla} \times (\vec{F} \times \vec{G}))_i &= \epsilon_{ijk}\partial_j(\vec{F} \times \vec{G})_k = \epsilon_{ijk}\partial_j(\epsilon_{klm}F_lG_m) \\
&= \epsilon_{ijk}\epsilon_{klm}\partial_j(F_lG_m) = \epsilon_{ijk}\epsilon_{klm}(\partial_jF_lG_m + F_l\partial_jG_m) \\
&= \epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk}(\partial_jF_lG_m + F_l\partial_jG_m) \\
&= (\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl})(\partial_jF_lG_m + F_l\partial_jG_m).
\end{aligned}$$

Quan apareix una delta de Kronecker amb un índex sumat, el sumatori s'efectua trivialment canviant a tot arreu l'índex sumat per l'altre índex de la delta i liquidant-la. Per exemple,

$$\delta_{il}\delta_{jm}\partial_jF_lG_m = \delta_{jm}\partial_jF_iG_m = \partial_mF_iG_m.$$

Per tant,

$$\begin{aligned}
(\vec{\nabla} \times (\vec{F} \times \vec{G}))_i &= \partial_mF_iG_m + F_i\partial_mG_m - \partial_lF_lG_i - F_j\partial_jG_i \\
&= G_m\partial_mF_i - G_i\partial_lF_l + -F_j\partial_jG_i + F_i\partial_mG_m \\
&= (\vec{G} \cdot \vec{\nabla})F_i - G_i(\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - (\vec{F} \cdot \vec{\nabla})G_i + F_i(\vec{\nabla} \cdot \vec{G}) \\
&= \Big((\vec{G} \cdot \vec{\nabla})\vec{F} - \vec{G}(\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - (\vec{F} \cdot \vec{\nabla})\vec{G} + \vec{F}(\vec{\nabla} \cdot \vec{G})\Big)_i,
\end{aligned}$$

i com que això val per a tots els i, s'obté la identitat

$$\vec{\nabla} \times (\vec{F} \times \vec{G}) = (\vec{G} \cdot \vec{\nabla})\vec{F} - \vec{G}(\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - (\vec{F} \cdot \vec{\nabla})\vec{G} + \vec{F}(\vec{\nabla} \cdot \vec{G}).$$

De la mateixa manera,

$$\begin{aligned}
(\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{F}))_i &= \epsilon_{ijk}\partial_j(\vec{\nabla} \times \vec{F})_k = \epsilon_{ijk}\partial_j(\epsilon_{klm}\partial_lF_m) \\
&= \epsilon_{ijk}\epsilon_{klm}\partial_j\partial_lF_m = \epsilon_{ijk}\epsilon_{lmk}\partial_j\partial_lF_m \\
&= (\delta_{il}\delta_{jm} - \delta_{im}\delta_{jl})\partial_j\partial_lF_m = \partial_m\partial_iF_m - \partial_j\partial_jF_i \\
&= \partial_i\partial_mF_m - \partial_j\partial_jF_i = \partial_i(\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - \nabla^2F_i \\
&= (\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - \nabla^2\vec{F})_i,
\end{aligned}$$

i per tant

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{F}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - \nabla^2\vec{F}.$$

Apèndix B

Problemes d'examen

1. El *coeficient de Joule* η i el *coeficient de Joule-Kelvin* μ es defineixen per

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U, \quad \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H.$$

(a) Demostreu que, per a una substància general,

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\beta}{\kappa_T}T - p\right), \\ \mu &= \frac{V}{C_p}\left(\beta T - 1\right). \end{aligned}$$

Indicació (es pot fer de moltes maneres). Per demostrar la primera relació, escriviu $\mathrm{d}T$ seleccionant les variables independents de manera que aparegui $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$, expresseu $\mathrm{d}U$ en termes de $\mathrm{d}S$ i $\mathrm{d}V$ emprant l'equació de Gibbs, i finalment escriviu $\mathrm{d}S$ en termes de $\mathrm{d}T$ i $\mathrm{d}V$. Examinant el coeficient de $\mathrm{d}V$, emprant en ell les relacions de Maxwell, i utilitzant diverses propietats de les derivades parcials, així com les definicions de β i κ_T i les expressions de les capacitats calorífiques en termes dels diversos potencials termodinàmics, s'obté el resultat demanat. La segona relació s'obté de manera semblant.

(b) Calculeu η i μ per a un gas ideal. Podeu, a partir del que sabeu dels gasos ideals, explicar el resultat?

Solució.

(a) Emprant que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{C_V}$$

i l'equació de Gibbs $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ hom té

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}T &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V + \frac{1}{C_V}\left(T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V\right) \\
&= \left(\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U - \frac{p}{C_V}\right)\mathrm{d}V + \frac{T}{C_V}\left(\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T\right) \\
&= \left(\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U - \frac{p}{C_V} + \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)\mathrm{d}V + \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T.
\end{aligned}$$

Comparant el coeficient de $\mathrm{d}V$ en ambdós costats es veu que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{C_V} - \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Amb la relació de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, la identitat cíclica

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1,$$

a partir de la qual s'obté

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T},$$

i emprant les definicions dels coeficients

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

surt el resultat que es demana. De la mateixa manera,

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}T &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \mathrm{d}H = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \mathrm{d}p + \frac{1}{C_p}\left(T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p\right) \\
&= \left(\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \frac{V}{C_p}\right)\mathrm{d}p + \frac{T}{C_p}\left(\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T\right) \\
&= \left(\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H + \frac{V}{C_p} + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)\mathrm{d}p + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T.
\end{aligned}$$

El coeficient de $\mathrm{d}p$ ha de ser nul, i per tant,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{C_p} - \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.$$

Emprant la relació de Maxwell $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ s'obté llavors directament la relació buscada:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{C_p} + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{V}{C_p} + \frac{T}{C_p}\beta V.$$

(b) Per a un gas ideal, tenim, a partir de l'equació d'estat $pV = nRT$,

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\frac{nR}{p} = \frac{1}{T}, \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}, \end{aligned}$$

i, per tant

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{1}{C_V}\left(T\frac{1/T}{1/p} - p\right) = 0, \\ \mu &= \frac{V}{C_p}\left(\frac{1}{T}T - 1\right) = 0. \end{aligned}$$

Aquests valors nuls són fàcils d'entendre tenint en compte que, per a un gas ideal, $U = C_V T$ i $H = U + pV = U + nRT = (C_V + nR)T = C_p T$ (llevat de constants additives). Per tant, per a un gas ideal, mantenir l'energia interna o l'entalpia constants és equivalent a mantenir la temperatura constant i llavors, necessàriament,

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0, \quad \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0.$$

2. Sigui $D \subset \mathbb{R}^3$ la regió entre dos cilindres concèntrics de radis $r_1 < r_2$, amb eix comú en la direcció Z,

$$D = \{(x, y, z) \mid r_1^2 < x^2 + y^2 < r_2^2,\ z \in (-\infty, +\infty)\}.$$

Considereu a D un fluid viscós, amb coeficient de viscositat μ, sotmès a un flux estacionari, homogeni i incompressible i en absència de forces externes. Suposeu que el camp de velocitats és de la forma

$$\vec{u}(x, y, z) = (u, v, w) = (0, 0, f(r)),\ r = \sqrt{x^2 + y^2}.$$

El problema vol determinar la funció f que dóna l'única component no nul·la w, i calcular el cabal total que circula entre els dos cilindres.

(a) Suposant el camp de velocitats de la forma donada, escriviu les 3 components del balanç de quantitat de moviment i la condició d'incompressibilitat. Demostreu que la condició d'incompressibilitat es satisfà automàticament i que la pressió p és sols funció de z. A partir d'ara suposarem que $p(z) = -az + p_0$, amb a i p_0 constants, $a > 0$.

(b) Demostreu que la funció $f(r)$ satisfà

$$f''(r) + \frac{1}{r} f'(r) = -\frac{a}{\mu}.$$

Calculeu-ne la solució general. *Indicació:* $f''(r) + \frac{1}{r} f'(r) = \frac{1}{r}(r f'(r))'$.

(c) Imposeu les condicions de frontera i calculeu $w(x, y)$.

(d) Calculeu el cabal que circula entre els cilindres (la integral de $w = f(r)$ en l'anella entre $r = r_1$ i $r = r_2$). Demostreu que en el límit $r_1 \to 0$ s'obté la llei de Poiseuille

$$\Phi(r_2) = \frac{\pi a}{8\mu} r_2^4,$$

que dóna el cabal en un cilindre de radi r_2 per a un flux laminar sotmès a un gradient de pressió a. Recordeu que $\int r \log r \, \mathrm{d}r = \frac{1}{2} r^2 \log r - \frac{1}{4} r^2$.

Solució.

(a) Amb un camp de velocitats de la forma $\vec{u} = (0, 0, f(\sqrt{x^2 + y^2}))$ hom té que

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \partial_z f(\sqrt{x^2 + y^2}) = 0,$$

i per tant la condició d'incompressibilitat es satisfà automàticament. D'altra banda, $\vec{u} \cdot \vec{\nabla} = f(\sqrt{x^2 + y^2}) \partial_z$ i, per tant, la derivada advectiva del camp és també nul·la:

$$(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = f(\sqrt{x^2 + y^2}) \partial_z (0, 0, f(\sqrt{x^2 + y^2})) = 0,$$

de manera que les dues primeres components de l'equació de balanç de moment per a flux de Navier-Stokes incompressible, homogeni i estacionari i sense forces externes, són

$$\begin{aligned} 0 &= -\partial_x p + 0, \\ 0 &= -\partial_y p + 0. \end{aligned}$$

D'aquí es segueix que $\partial_x p = \partial_y p = 0$, i per tant p és sols funció de z. La tercera component és

$$0 = -\partial_z p + \mu (\partial_x^2 + \partial_y^2) f(\sqrt{x^2 + y^2}),$$

i, si $p(z) = -az + p_0$, queda

$$(\partial_x^2 + \partial_y^2) f(\sqrt{x^2 + y^2}) = -\frac{a}{\mu}.$$

(b) Hom té

$$\begin{aligned}
\partial_x f(r) &= f'(r)\frac{\partial r}{\partial x} = f'(r)\frac{x}{r},\\
\partial_x^2 f(r) &= f''(r)\frac{x^2}{r^2} + f'(r)\left(\frac{x}{r}\right)' = f''(r)\frac{x^2}{r^2} + f'(r)\frac{1}{r} - f'(r)\frac{x^2}{r^3},\\
\partial_y f(r) &= f'(r)\frac{\partial r}{\partial y} = f'(r)\frac{y}{r},\\
\partial_y^2 f(r) &= f''(r)\frac{y^2}{r^2} + f'(r)\left(\frac{y}{r}\right)' = f''(r)\frac{y^2}{r^2} + f'(r)\frac{1}{r} - f'(r)\frac{y^2}{r^3},
\end{aligned}$$

i, per tant,

$$(\partial_x^2 + \partial_y^2) f(r) = f''(r) + 2f'(r)\frac{1}{r} - f'(r)\frac{1}{r} = f''(r) + \frac{1}{r}f'(r).$$

Queda així

$$f''(r) + \frac{1}{r}f'(r) = -\frac{a}{\mu}.$$

Escrivint

$$f''(r) + \frac{1}{r}f'(r) = \frac{1}{r}\left(rf'(r)\right)',$$

el problema es redueix a dues integracions successives, i la solució general és

$$f(r) = -\frac{a}{4\mu}r^2 + C_1 + C_2 \log r.$$

(c) Imposant les condicions de frontera $f(r_1) = 0$ i $f(r_2) = 0$,

$$\begin{aligned}
C_1 + C_2 \log r_1 &= \frac{a}{4\mu}r_1^2,\\
C_1 + C_2 \log r_2 &= \frac{a}{4\mu}r_2^2,
\end{aligned}$$

s'obté

$$C_2 = \frac{a}{4\mu}\frac{r_2^2 - r_1^2}{\log \frac{r_2}{r_1}}$$

i

$$C_1 = \frac{a}{4\mu}r_1^2 - \frac{a}{4\mu}(r_2^2 - r_1^2)\frac{\log r_1}{\log \frac{r_2}{r_1}},$$

que determina completament el camp de velocitats.

(d) El cabal que flueix entre els cilindres és, si A designa la secció perpendicular a l'eix comú,

$$\Phi(r_1, r_2) = \int_A f(r)\, \mathrm{d}A.$$

Passant a coordenades polars i fent la integració angular queda

$$\begin{aligned}\Phi(r_1, r_2) &= 2\pi \int_{r_1}^{r_2} r f(r)\, \mathrm{d}r = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} \left(-\frac{a}{4\mu} r^3 + C_1 r + C_2\, r \log r \right) \mathrm{d}r \\ &= -\frac{\pi a}{8\mu}(r_2^4 - r_1^4) + \pi C_1 (r_2^2 - r_1^2) + \pi C_2 \left(r_2^2 \log r_2 - \frac{1}{2} r_2^2 - r_1^2 \log r_1 + \frac{1}{2} r_1^2 \right),\end{aligned}$$

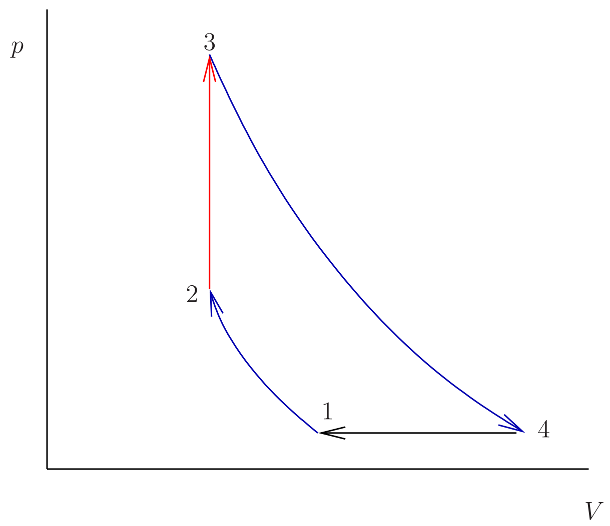
amb C_1 i C_2 les funcions de r_1, r_2 calculades. Hom té que

$$\begin{aligned}\lim_{r_1 \to 0} C_1 &= \frac{a}{4\mu} r_2^2, \\ \lim_{r_1 \to 0} C_2 &= 0,\end{aligned}$$

i resulta, en aquest límit,

$$\Phi(r_2) \equiv \lim_{r_1 \to 0} \Phi(r_1, r_2) = -\frac{\pi a}{8\mu} r_2^4 + \pi r_2^2 \frac{a}{4\mu} r_2^2 = \frac{\pi a}{8\mu} r_2^4.$$

3. El *cicle d'Atkinson-Sargent* apareix representat en el diagrama pV següent:



Totes les transformacions són reversibles. La transformació $1 \to 2$ és una compressió adiabàtica, $2 \to 3$ és a volum constant, $3 \to 4$ és una expansió adiabàtica, i $4 \to 1$ és una compressió a pressió constant. Suposarem que la substància del cicle és un gas ideal.

(a) Calculeu el treball W realitzat, el calor $Q_h > 0$ absorbit i el calor $Q_l > 0$ cedit en un cicle, expressant-ho tot en termes de les quatre temperatures T_1, T_2, T_3 i T_4.

(b) Demostreu que l'eficiència del cicle és

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_h} = 1 - \gamma \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

(c) Dibuixeu el cicle en un diagrama TS, escrivint explícitament la forma funcional de les equacions de totes les corbes (no cal que especifiqueu els valors dels paràmetres).

Solució.

(a) Els treballs i calors en les diferents transformacions són

$$\begin{aligned}
W_{1\to 2} &= \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) = C_V(T_1 - T_2),\\
W_{2\to 3} &= 0,\\
W_{3\to 4} &= \frac{p_3V_3 - p_4V_4}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_3 - T_4) = C_V(T_3 - T_4),\\
W_{4\to 1} &= p_1(V_1 - V_4) = p_1V_1 - p_4V_4 = nR(T_1 - T_4),\\
Q_{1\to 2} &= 0,\\
Q_{2\to 3} &= \Delta U_{2\to 3} + W_{2\to 3} = C_V(T_3 - T_2) + 0 = C_V(T_3 - T_2) > 0,\\
Q_{3\to 4} &= 0,\\
Q_{4\to 1} &= \Delta U_{4\to 1} + W_{4\to 1} = C_V(T_1 - T_4) + nR(T_1 - T_4) = (C_V + nR)(T_1 - T_4)\\
&= C_p(T_1 - T_4) < 0.
\end{aligned}$$

Per tant

$$\begin{aligned}
Q_h &= Q_{2\to 3} = C_V(T_3 - T_2),\\
Q_l &= -Q_{4\to 1} = C_p(T_4 - T_1),\\
W &= W_{1\to 2} + W_{3\to 4} + W_{4\to 1} = nR(T_1 - T_4) + C_V(T_1 - T_2 + T_3 - T_4)\\
&= C_p(T_1 - T_4) + C_V(T_3 - T_2).
\end{aligned}$$

(b) Tenim que

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{W}{Q_h} = \frac{C_p(T_1 - T_4) + C_V(T_3 - T_2)}{C_V(T_3 - T_2)}\\
&= 1 - \gamma \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.
\end{aligned}$$

(c) L'entropia d'un gas ideal és

$$S(T,V) = C_V \log T + nR \log V + \alpha$$

i, per tant,

$$T^{C_V} V^{nR} = e^{\alpha} e^{S},$$

o, en termes de la pressió,

$$T^{C_V} \left(\frac{nRT}{p}\right)^{nR} = e^{\alpha} e^{S}, \quad \text{o} \quad T^{C_p} p^{-nR} (nR)^{nR} = e^{\alpha} e^{S}.$$

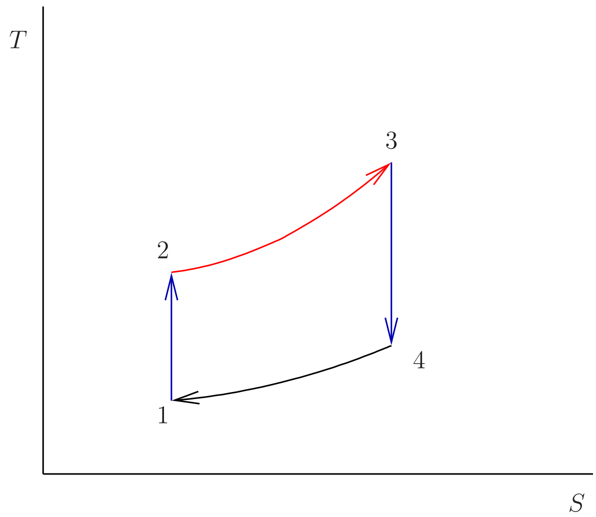
En un diagrama TS, les transformacions a volum constant són per tant exponencials

$$T = k_1 e^{\frac{1}{C_V} S},$$

mentre que les transformacions a pressió constant són també exponencials però amb menor pendent (ja que $C_p > C_V$)

$$T = k_2 e^{\frac{1}{C_p} S}.$$

Tenint en compte això, que les transformacions adiabàtiques són a S constant, i que en les compressions adiabàtiques augmenta la temperatura mentre que en les expansions disminueix, el cicle d'Atkinson-Sargent en el pla TS és



4. (a) Emprant l'equació de continuïtat, demostreu que si un flux és homogeni i incompressible, llavors $\partial_t \rho = 0$.

(b) Sigui un camp de velocitats unidimensional $u = u(x,t)$. Degut a l'acció d'un camp extern que afecta les propietats del fluid, la densitat, que no depèn de x, varia en el temps com

$$\rho(t) = \rho_0 \left(a - \cos \omega t\right),$$

amb $\rho_0 > 0$, $\omega > 0$ i $a > 1$ constants. Calculeu $u(x,t)$ sabent que, per a tot t, $u(0,t) = u_0$, on u_0 és una constant.

(c) Sigui $\mathbf{D}$ el tensor de deformació d'un fluid. Demostreu que, si $\vec{u}$ és el camp de velocitats,

$$\vec{u} \cdot (\mathbf{D}\vec{u}) = \frac{1}{2}\vec{u} \cdot \vec{\nabla}||\vec{u}||^2.$$

Solució.

(a) L'equació de continuïtat $\partial_t \rho + \vec{\nabla}(\rho\vec{u}) = 0$ es pot escriure com

$$\partial_t \rho + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}\rho + \rho\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0.$$

Si el flux és homogeni llavors $\vec{\nabla}\rho = 0$, i si és incompressible es té $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$, de manera que també $\partial_t \rho = 0$.

(b) Per a flux unidimensional, l'equació de continuïtat és

$$\partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0.$$

Si $\rho = \rho_0 \left(a - \cos \omega t\right)$, queda

$$\rho_0\, \omega \sin \omega t + \rho_0 \left(a - \cos \omega t\right) \partial_x u = 0,$$

i per tant

$$\partial_x u = -\frac{\omega \sin \omega t}{a - \cos \omega t}.$$

Sabent que $u(0,t) = u_0$ per a tot t, s'obté, integrant, que

$$u(x,t) = u_0 - \frac{\omega \sin \omega t}{a - \cos \omega t} x.$$

(c) Emprant el conveni de sumació d'Einstein

$$\begin{aligned}
\vec{u} \cdot (\mathbf{D}\vec{u}) &= u_i D_{ij} u_j = u_i \frac{1}{2}(\partial_i u_j + \partial_j u_i) u_j \\
&= \frac{1}{2} u_i \partial_i u_j u_j + \frac{1}{2} u_j \partial_j u_i u_i = u_i \partial_i u_j u_j \\
&= \frac{1}{2} u_i \partial_i (u_j u_j) = \frac{1}{2}\vec{u} \cdot \vec{\nabla}||\vec{u}||^2.
\end{aligned}$$

5. Sigui un sistema (p, V, T).

   (a) Demostreu que
   $$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{\beta}{\kappa_T}dV,$$
   i que
   $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\beta}{\kappa_T}\right)\right)_V.$$

   (b) Demostreu que si $C_V = f(T)$, llavors l'equació d'estat és necessàriament de la forma
   $$p(T, V) = g_1(V)T + g_2(V).$$
   Ajuda: relacioneu $\frac{\beta}{\kappa_T}$ amb $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

6. Sigui $D = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3,\ z \geq 0\}$, a on tenim un flux amb camp de velocitats
   $$\vec{u}(t, x, y, z) = (0, u(t, z), 0),$$
   amb $\rho = \rho_0$ i $p = p_0$ constants a l'espai i en el temps, i sense cap força externa. El fluid està inicialment en repòs per a $z > 0$, però a $z = 0$ hi ha una placa que es mou a velocitat constant V_0. Hom té per tant que la condició de frontera (moviment relatiu nul) és $u(t, 0) = V_0$ per a tot $t > 0$, mentre que la condició inicial és $u(0, z) = 0$ si $z > 0$.

   (a) Dibuixeu la regió i la forma de les trajectòries de les partícules de fluid, i demostreu que el flux és incompressible i que es satisfà l'equació de balanç de massa.

   (b) Calculeu el tensor de deformació, i la força tangencial per unitat de superfície entre dues capes de fluid paral·les al pla XY (en termes de les derivades de u).

   (c) Demostreu que les components x i z de l'equació de Navier-Stokes es satisfan automàticament, i que la component y porta a l'EDP parabòlica
   $$\frac{\partial u}{\partial t} = \nu\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}, \quad \nu = \frac{\mu}{\rho_0}.$$

   (d) Demostreu que
   $$u(t, z) = V_0 - \frac{2V_0}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{z}{\sqrt{4\nu t}}} e^{-x^2}dx = V_0\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4\nu t}}\right)\right)$$
   satisfà l'EDP per a tot $t > 0$, la condició inicial (en el sentit de $t \to 0^+$) i la de frontera. Recordeu que $\mathrm{erf}(+\infty) = 1$.

   (e) Calculeu, en funció del temps, la força tangencial per unitat de superfície que el fluid fa sobre la placa.

7. Sigui un sistema (p, V, T) i sigui una transformació reversible del mateix sobre la corba $V = f(T)$. Sigui C_f la capacitat calorífica per a aquesta transformació,

$$C_f = \lim_{\Delta T \to 0} \left.\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right|_{V=f(T)}.$$

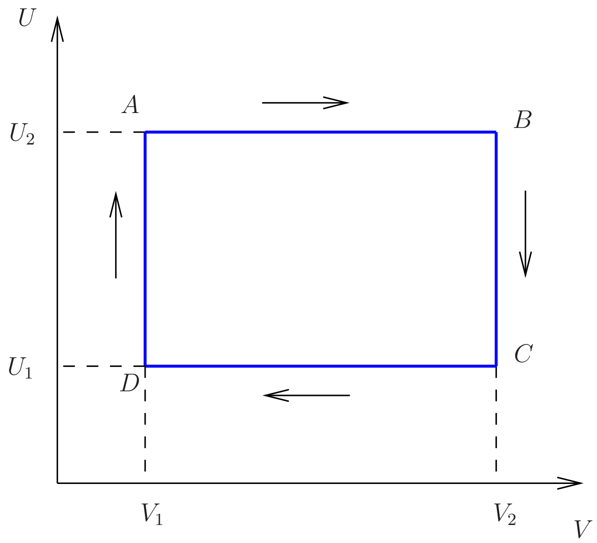
   (a) Demostreu que

$$C_f = \left(\frac{\partial U}{\partial_T}\right)_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial_V}\right)_T + p\right) f'(T).$$

   (b) Calculeu C_f per a un gas ideal (en termes de $f'(T)$).

   (c) Seguint amb el gas ideal, calculeu C_f per a les transformacions de la forma $f(T) = \alpha T$, amb $\alpha > 0$ constant, i interpreteu el resultat. Demostreu que en aquest cas $C_f = C_p$.

8. Sigui un gas ideal que descriu un cicle reversible en el pla (V, U), representat a la figura següent



   (a) Dibuixeu el cicle en els plans (V, T) i (V, p), i digueu, sense fer càlculs explícits i emprant sols el primer principi i el coneixement de com varia l'energia interna amb la temperatura per a un gas ideal, en quins trams el sistema absorbeix calor i en quins en dóna.

   (b) Calculeu el treball efectuat i la calor bescanviada a cadascun dels trams AB, BC, CD i DA.

(c) Demostreu que el rendiment, el quocient entre el treball net efectuat i la calor total absorbida, és

$$\eta = \frac{W_{A\to B} + W_{C\to D}}{Q_{A\to B} + Q_{D\to A}} = \frac{\xi(T_2 - T_1)}{T_2\xi + T_2 - T_1}, \qquad \xi = \frac{nR}{C_V}\log\frac{V_2}{V_1} > 0,$$

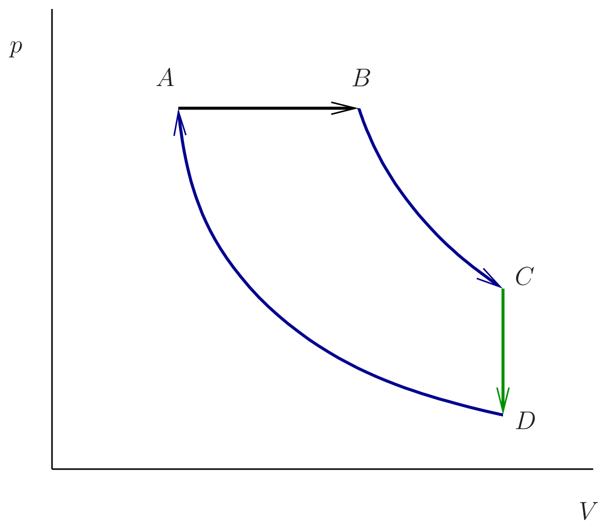
on T_1, T_2 són les temperatures associades a U_1, U_2.

(d) Demostreu que

$$\eta < 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

(e) Malgrat que el cicle és reversible, té un rendiment inferior al dels cicles reversibles entre dues fonts de temperatura $T_2 > T_1$. Com pot ser això?

9. Un gas ideal descriu en el pla (V, p) el cicle reversible $A \to B \to C \to D \to A$ representat a la figura següent



a on les transformacions $B \to C$ i $D \to A$ són adiabàtiques.

(a) (**0.5 punts**) Demostreu que, per a un gas ideal,

$$\frac{nR}{\gamma - 1} = C_V,$$

i que, a més, per al cicle considerat,

$$T_B > T_A, \quad T_C > T_D, \quad \frac{T_D}{T_C} = \frac{T_A}{T_B}\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1}.$$

(b) (**1 punt**) Calculeu el treball realitzat i la quantitat de calor bescanviada pel gas en totes les branques del cicle, i expresseu els resultats en termes de les temperatures.

(c) (**0.5 punts**) Demostreu que el rendiment del cicle

$$\eta = \frac{\text{treball net produït}}{\text{calor agafada de l'ambient}} = \frac{W_{A\to B} + W_{B\to C} + W_{C\to D} + W_{D\to A}}{Q_{A\to B}}$$

val

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_C - T_D}{T_B - T_A},$$

i demostreu que és menor que la unitat.

(d) (**1 punt**) Calculeu les variacions d'entropia del gas $\Delta S_{A\to B}$ i $\Delta S_{C\to D}$, demostreu que la seva suma és zero i expliqueu el resultat.

SOLUCIÓ:

(a) La primera relació que es demana és

$$\frac{nR}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\frac{C_p}{C_V} - 1} = \frac{nR}{C_p - C_V} C_V = \frac{nR}{nR} C_V = C_V.$$

Com que $V_B > V_A$ i $p_B = p_A$, de l'equació d 'estat es segueix que $T_B > T_A$. De la mateixa manera, de $p_D < p_C$ i $V_D = V_C$ resulta $T_D < T_C$.
La darrera relació s'obté d'aplicar $TV^{\gamma-1}$ a cadascuna de les abiabàtiques, i de $V_C = V_D$.

(b) Hom té, emprant l'equació d'estat per expressar el productes pV en termes de la temperatura i la relació $nR/(\gamma - 1) = C_V$,

$$\begin{aligned}
W_{A\to B} &= p_A(V_B - V_A) = nR(T_B - T_A), \\
W_{B\to C} &= \frac{p_B V_B - p_C V_C}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - TC) = C_V(T_B - T_C), \\
W_{C\to D} &= 0, \\
W_{D\to A} &= \frac{p_D V_D - p_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_A) = C_V(T_D - T_A).
\end{aligned}$$

D'altra banda, emprant el primer principi i la forma de l'energia interna d'un gas ideal,

$$\begin{aligned}
Q_{A\to B} &= U(B) - U(A) + W_{A\to B} = C_V(T_B - T_A) + nR(T_B - T_A) \\
&= C_p(T_B - T_A) > 0, \\
Q_{B\to C} &= 0, \\
Q_{C\to D} &= U(D) - U(C) = C_V(T_D - T_C) < 0, \\
Q_{D\to A} &= 0.
\end{aligned}$$

(c) Hom té

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{nR(T_B - T_A) + C_V(T_B - T_A) + C_V(T_D - T_C)}{C_p(T_B - T_A)} \\ &= \frac{C_p(T_B - T_A) + C_V(T_D - T_C)}{C_p(T_B - T_A)} = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}.\end{aligned}$$

Com que $T_C > T_D$ i $T_B > T_A$, resulta $\eta < 1$.

(d) Emprant l'expressió de l'entropia i l'equació d'estat d'un gas ideal,

$$\begin{aligned}\Delta S_{A\to B} &= C_V \log\frac{T_B}{T_A} + nR\log\frac{V_B}{V_A} = C_V\log\frac{T_B}{T_A} + nR\log\frac{T_B}{T_A} \\ &= C_p\log\frac{T_B}{T_A}, \\ \Delta S_{C\to D} &= C_V\log\frac{T_D}{T_C}.\end{aligned}$$

Com que

$$\frac{T_D}{T_C} = \frac{T_A}{T_B}\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\gamma-1},$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{C\to D} &= C_V\log\frac{T_A}{T_B} + C_V(\gamma-1)\log\frac{V_A}{V_B} \\ &= -C_V\log\frac{T_B}{T_A} - nR\log\frac{V_B}{V_A} = -C_V\log\frac{T_B}{T_A} - nR\log\frac{T_B}{T_A} \\ &= -C_p\log\frac{T_B}{T_A}.\end{aligned}$$

Per tant $\Delta S_{A\to B} + \Delta S_{C\to D} = 0$, i això ha de ser així degut a que en un cicle no hi ha variació d'entropia, i les dues altres branques del cicle tenen $\Delta S = 0$ per ser adiabàtiques.

10. Sigui un fluid viscós Newtonià, amb flux homogeni ($\rho(t,\vec{x}) = \rho_0$) a la regió

$$D = \{(x,y,z) \in \mathbb{R}^3 \mid y \in (0,a)\}.$$

La frontera en $y = 0$ està en repòs, mentre que la corresponent a $y = a$ es mou en la direcció de l'eix x amb velocitat constant U. Suposem que no hi ha forces externes i que el flux és estacionari i en direcció a l'eix de les x, amb

$$\vec{u}(x,y,z) = (u(y), 0, 0),$$

i que el camp de pressions és constant, $p(t,\vec{x}) = p_0$.

(a) (**0.5 punts**) Dibuixeu un esquema de la regió i del camp de velocitats (tingueu en compte les condicions de frontera). Demostreu que el camp de velocitats donat correspon a un flux incompressible, i calculeu l'operador $\vec{u} \cdot \vec{\nabla}$.

(b) (**1 punt**) Escriviu l'equació de Navier-Stokes, vegeu que les components y i z es satisfan trivialment i, a partir de la component x, calculeu $u(y)$, imposant que la velocitat relativa sigui zero a les fronteres.

(c) (**0.5 punts**) Calculeu la derivada del camp de velocitats, el tensor de deformacions i la vorticitat del flux. Demostreu que la potència dissipada per la viscositat per unitat de volum val

$$\phi = \mu \frac{U^2}{a^2}.$$

SOLUCIÓ:

(a) El camp de velocitats és, a tots els punts, paral·lel a l'eix de les x, i la seva magnitud sols depèn de y. Per les condicions de frontera d'un fluid viscós, s'anul·la en $y = 0$ i ha de tenir valor U en $y = a$.

Hom té

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \partial_x u(y) + \partial_y 0 + \partial_z 0 = 0,$$

i per tant el flux és incompressible, i

$$\vec{u} \cdot \vec{\nabla} = u(y)\partial_x + 0\,\partial_y + 0\,\partial_z = u(y)\partial_x.$$

(b) L'equació de Navier-Stokes per a flux homogeni, incompressible i estacionari esdevé

$$\rho_0 \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \vec{u} = -\vec{\nabla} p + \mu(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2)\vec{u}.$$

Com que $p = p_0$ això és, emprant l'expressió per a $\vec{u} \cdot \vec{\nabla}$,

$$\rho_0 u \partial_x \vec{u} = \mu(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2)\vec{u}.$$

Les components y i z són trivials, i la component x dóna

$$0 = \mu u''(y).$$

Per tant

$$u(y) = C_1 y + C_2$$

i, imposant $u(0) = 0$, $u(a) = U$,

$$u(y) = \frac{U}{a} y.$$

(c) La derivada del camp de velocitats és

$$\vec{\nabla}\vec{u} = \begin{pmatrix} 0 & u'(y) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & U/a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

El tensor de deformació és

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & U/a & 0 \\ U/a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

mentre que la part antisimètrica de $\vec{\nabla}\vec{u}$ resulta

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & U/a & 0 \\ -U/a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

d'on es pot llegir el camp de vorticitat $\vec{\omega} = (0, 0, -U/a)$. Finalment, la potència dissipada per viscositat per unitat de volum és

$$\phi = 2\mu \mathrm{Tr}(\mathbf{D}\mathbf{D}^T) = \frac{\mu}{2}\mathrm{Tr}\begin{pmatrix} U^2/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & U^2/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \mu\frac{U^2}{a^2}.$$

11. Sigui un gas ideal que ocupa un volum V_0 invariable, i que en l'estat inicial està a temperatura T_A. El posem en contacte, mitjançant un resistor tèrmic, amb una font de temperatura $T_B > T_A$, i deixem que s'escalfi fins assolir la temperatura T_B.

(a) (**1.5 punts**) Calculeu el treball i la calor absorbida pel gas en aquest procés, la variació d'entropia del gas i la variació d'entropia de la font.

(b) (**0.5 punts**) Demostreu que si $x > 1$ llavors

$$\log x + \frac{1}{x} - 1 > 0,$$

i proveu que en el procés anterior l'entropia total de l'Univers (gas+font) augmenta.

(c) (**1 punt**) Suposeu que $T_B/2 > T_A$, i que repetim el procés d'escalfar el gas des de T_A a T_B posant-lo primer en contacte amb una font a temperatura $T_B/2$ fins que assoleix l'equilibri tèrmic, i després amb la font a T_B. Calculeu la variació d'entropia de l'Univers en aquest segon procediment, i demostreu que és menor que la del primer procediment (podeu emprar els càlculs anteriors fent les substitucions adients).

SOLUCIÓ:

(a) Com que no hi ha variació de volum, $W_{A\to B} = 0$. La variació d'energia interna és $\Delta U_{A\to B} = C_V(T_B - T_A)$ i llavors, pel primer principi,

$$\Delta Q_{A\to B} = \Delta U_{A\to B} = C_V(T_B - T_A) > 0.$$

La variació d'entropia del gas és

$$\Delta S_{A\to B} = C_V \log \frac{T_B}{T_A} > 0,$$

i la de la font, que cedeix a temperatura T_B una quantitat de calor igual a la que absorbeix el gas, és

$$\Delta S_{\text{font}} = \frac{-\Delta Q_{A\to B}}{T_B} = -C_V \frac{T_B - T_A}{T_B} = C_V \left(\frac{T_A}{T_B} - 1\right) < 0.$$

(b) Hom té que $f(1) = 0$ i que $f'(x) = \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} > 0$ per a $x > 1$. Per tant $f(x) > 0$ per a $x > 1$. La variació d'entropia total de l'Univers és

$$\Delta S_{\text{Univers}} = C_V \log \frac{T_B}{T_A} + C_V \left(\frac{T_A}{T_B} - 1\right) = C_V \left(\log \frac{T_B}{T_A} + \frac{T_A}{T_B} - 1\right).$$

Com que $T_B/T_A > 1$, es segueix que $\Delta S_{\text{Univers}} > 0$, tal com ha de ser per un procés irreversible com el considerat.

(c) La variació total d'entropia del gas és la mateixa que en el primer cas, donat que els estats inicial i final són els mateixos en els dos procediments,

$$\Delta^{(2)} S_{A\to B} = \Delta^{(1)} S_{A\to B} = C_V \log \frac{T_B}{T_A}.$$

La font a temperatura $T_B/2$ experimenta una variació d'entropia

$$\Delta^{(2)} S_{\text{font a } T_B/2} = C_V \left(\frac{T_A}{T_B/2} - 1\right) = C_V \left(\frac{2T_A}{T_B} - 1\right),$$

mentre que la de la font a T_B serà ara

$$\Delta^{(2)} S_{\text{font a } T_B} = C_V \left(\frac{T_B/2}{T_B} - 1\right) = -\frac{1}{2} C_V.$$

En total, en aquest segon procediment,

$$\begin{aligned}
\Delta^{(2)} S_{\text{Univers}} &= \Delta^{(1)} S_{A\to B} + C_V \left(\frac{2T_A}{T_B} - 1\right) - \frac{1}{2} C_V \\
&= \Delta^{(1)} S_{A\to B} + C_V \left(\frac{T_A}{T_B} - 1\right) + C_V \left(\frac{T_A}{T_B} - \frac{1}{2}\right) \\
&= \Delta^{(1)} S_{\text{Univers}} + C_V \left(\frac{T_A}{T_B} - \frac{1}{2}\right) < \Delta^{(1)} S_{\text{Univers}},
\end{aligned}$$

ja que $T_B/2 > T_A$ (això és necessari per a que la font a $T_B/2$ transfereixi calor al gas). Es pot demostrar que si el procediment es divideix en N passos amb fonts uniformement distribuïdes entre T_A i T_B, en el límit $N \to \infty$ hom té $\Delta S_{\text{Univers}} = 0$, ja que llavors la transferència de calor es realitza de manera reversible.

12. Sigui un flux d'un fluid viscós, sense forces externes i tal que el camp de pressions és constant i uniforme, $p(t, \vec{x}) = p_0$.

(a) (**1 punt**) Emprant l'equació de continuïtat i la de balanç de l'energia tèrmica,

$$\rho D_t \epsilon = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q} - p_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{u} + \phi,$$

demostreu que l'entalpia per unitat de massa,

$$h = \epsilon + \frac{p_0}{\rho},$$

satisfà

$$\rho D_t h = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q} + \phi.$$

(b) (**1 punt**) Sigui W un volum estacionari a l'espai. Calculeu

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_W \rho h \, \mathrm{d}V$$

i interpreteu els 3 termes que s'obtenen.

SOLUCIÓ:

(a) Com que $p(t, \vec{x}) = p_0$ hom té $D_t p = 0$ i, emprant l'equació de continuïtat en la forma $D_t \rho + \rho\, \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$,

$$\begin{aligned} D_t h &= D_t \epsilon - \frac{p_0}{\rho^2} D_t \rho \\ &= \frac{1}{\rho} \left(-\vec{\nabla} \cdot \vec{q} - p_0\, \vec{\nabla} \cdot \vec{u} + \phi \right) - \frac{p_0}{\rho^2} (-\rho\, \vec{\nabla} \cdot \vec{u}) = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{q} + \frac{1}{\rho} \phi. \end{aligned}$$

(b) Emprant el teorema de Gauss hom té immediatament

$$\int_W \rho D_t h \, \mathrm{d}V = -\int_{\partial W} \vec{q} \cdot \vec{n} \, \mathrm{d}A + \int_W \phi \, \mathrm{d}V.$$

La integral del membre de l'esquerra és

$$\begin{aligned} \int_W \rho D_t h \, \mathrm{d}V &= \int_W \rho (\partial_t h + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) h) \, \mathrm{d}V \\ &= \int_W \Big(\partial_t (\rho h) - h \partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot (\rho h \vec{u}) - h \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) \Big) \, \mathrm{d}V. \end{aligned}$$

El segon i quart termes de la integral del terme de la dreta es cancel·len degut a l'equació de continuïtat, i com que

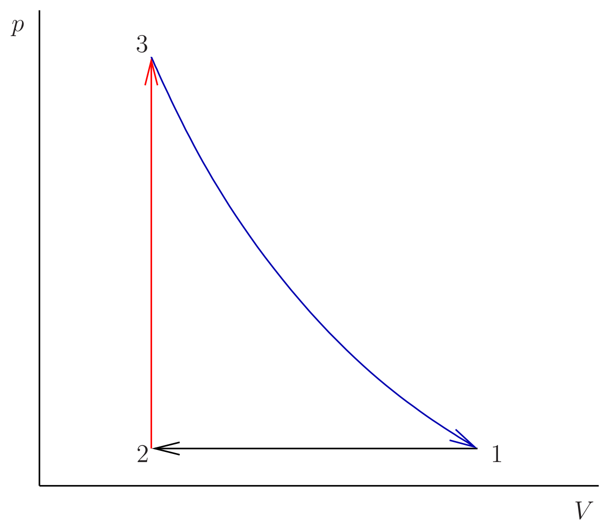
$$\int_W \partial_t(\rho h)\,\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_W \rho h\,\mathrm{d}V,$$

resulta finalment, emprant de nou el teorema de Gauss,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_W \rho h\,\mathrm{d}V = -\int_{\partial W} \rho h\vec{u}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A - \int_{\partial W} \vec{q}\cdot\vec{n}\,\mathrm{d}A + \int_W \phi\,\mathrm{d}V,$$

que indica que la variació de l'entalpia continguda en un volum fix de fluid és deguda a l'entalpia transportada pel flux a través de la frontera del volum, al flux de calor per la frontera i a la potència dissipada per la viscositat en el volum.

13. La figura següent representa un cicle recorregut de manera reversible per un gas ideal.



La transformació $1 \to 2$ és a pressió constant, $2 \to 3$ és volum constant, i $3 \to 1$ és una expansió adiabàtica.

(a) **(1 punt)** Calculeu el treball W realitzat, la quantitat de calor $Q_h > 0$ absorbida i la quantitat de calor $Q_l > 0$ cedida pel gas en un cicle, i demostreu que l'eficiència tèrmica del cicle és

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_h} = 1 - \gamma\frac{\frac{V_1}{V_2} - 1}{\frac{p_3}{p_2} - 1}.$$

(b) **(1 punt)** Considereu la transformació a volum constant $2 \to 3$. Calculeu la variació d'entropia del gas ideal i, de manera independent, la variació d'entropia de l'ambient, i verifiqueu que la variació d'entropia total és nul·la.

14. Una substància (p, V, T) té, per a $V > V_0$, una energia interna donada per

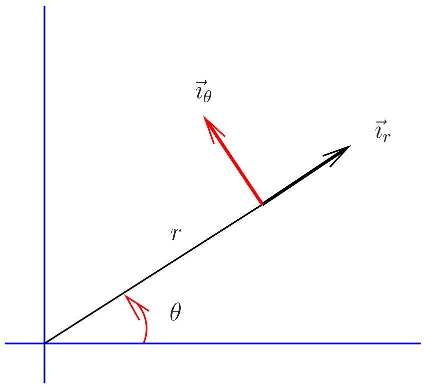
$$U(T, V) = b\frac{TV}{V - V_0}, \quad V > V_0,$$

amb $b > 0$ constant.

(a) **(0.5 punts)** Calculeu el treball realitzat pel sistema si experimenta una transformació adiabàtica entre (T_1, V_1) i (T_2, V_2), $V_1, V_2 > V_0$.

(b) **(0.5 punts)** Calculeu la quantitat de calor absorbida pel sistema si experimenta un canvi de temperatura ΔT a volum constant $V = \alpha V_0$, $\alpha > 1$.

15. (**Flux de Couette cilíndric**) Considereu un sistema de coordenades cilíndriques (r, θ, z). El camp de velocitats del fluid s'expressa com $\vec{u} = u_r\vec{\imath}_r + u_\theta\vec{\imath}_\theta + u_z\vec{\imath}_z$, on $\vec{\imath}_r$, $\vec{\imath}_\theta$ i $\vec{\imath}_z$ són vectors unitaris en les respectives direccions, i canvien al canviar el punt (a diferència de les coordenades cartesianes), tal com mostra, per a z constant, la figura següent:



L'equació de Navier-Stokes per a un flux incompressible, amb ρ constant, i sense forces externes és, per a cada component,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial u_r}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})u_r - \frac{u_\theta^2}{r} &= -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\mu}{\rho}\left(\nabla^2 u_r - \frac{u_r}{r^2} - \frac{2}{r^2}\frac{\partial u_\theta}{\partial \theta}\right), \\
\frac{\partial u_\theta}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})u_\theta + \frac{u_r u_\theta}{r} &= -\frac{1}{\rho r}\frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{\mu}{\rho}\left(\nabla^2 u_\theta - \frac{u_\theta}{r^2} + \frac{2}{r^2}\frac{\partial u_r}{\partial \theta}\right), \\
\frac{\partial u_z}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})u_z &= -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu}{\rho}\nabla^2 u_z,
\end{aligned}$$

on

$$\begin{aligned}
\vec{u}\cdot\vec{\nabla} &= u_r\frac{\partial}{\partial r} + u_\theta\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + u_z\frac{\partial}{\partial z}, \\
\nabla^2 &= \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}
\end{aligned}$$

i, a més,

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = \frac{1}{r}\frac{\partial(ru_r)}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial u_\theta}{\partial\theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z}.$$

Els termes extra que apareixen a l'esquerra de les dues primeres equacions de Navier-Stokes són deguts a efectes no inercials (força centrípeta i de Coriolis) provocats per la utilització d'un sistema de coordenades que gira al canviar el punt.

Considereu ara un flux estacionari d'un fluid viscós, amb ρ i μ constants, entre dos cilindres coaxials de radis respectius R_1 i R_2, $0 < R_1 < R_2$, amb eix al llarg de la direcció z. Els cilindres giren amb velocitats angulars Ω_1 i Ω_2, respectivament. Suposeu que, en coordenades cilíndriques, el camp de velocitats del flux té components $u_r = 0$, $u_\theta = f(r)$ i $u_z = 0$, i que la pressió no depèn de θ.

(a) **(0.5 punts)** Dibuixeu esquemàticament les línies de corrent i digueu quines són les condicions de frontera que ha de satisfer el flux (tingueu en compte que u_θ és una velocitat lineal, no angular). Demostreu que el flux és incompressible.

(b) **(1 punt)** Demostreu que $f(r)$ satisfà l'equació

$$\frac{1}{r}f' + f'' = \frac{1}{r^2}f$$

i que $f_1(r) = r$ i $f_2(r) = \frac{1}{r}$ en són solucions, i calculeu-ne la solució general.

(c) **(0.5 punts)** Demostreu que p no depèn de z, i calculeu la dependència de p en r. *Indicació: no heu de calcular les constants que s'obtenen d'imposar les condicions de frontera.*