

EQUILIBRI entre fases

S'observa que el fil prim va tallant lentament la barra de gel. Això és degut al fet que la pressió que exerceix el fil sobre el glaç és força gran; a aquesta pressió i temperatura ambient, l'aigua està en fase líquida, i no pas sòlida.

Càlcul aproximat de la pressió

- Suposem que el fil té un diàmetre de $\approx 0,2$ mm, i una llargària damunt el glaç de 20 cm = 200 mm.
El semiperímetre del fil és : $[(3,14 \cdot 0,2 \text{ mm})/2]$
Per tant, la superfície de contacte és: $[(3,14 \cdot 0,2 \text{ mm})/2] \cdot 200 \text{ mm} = 63 \text{ mm}^2$
- Suposem que els pesos són $2 + 2 = 4$ kg ; per tant, $4 \text{ kg} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2 = 39,2 \text{ N}$
- Obtenim una pressió de: $39,2 \text{ N} / 63 \text{ mm}^2 = 620 \text{ kPa}$, que fixem-nos és unes 6 vegades i escaig la pressió atmosfèrica, ≈ 6 atm.

Si observem el diagrama de fases de l'aigua, veurem que a una pressió d'unues 6 atm i a una temperatura de 0 °C, l'aigua està en fase líquida, i no pas sòlida. Per tant, on el gel és tocat pel fil tensat, es talla el glaç.

Algunes curiositats

- Saps que a casa pots fer bullir l'aigua a més de 100 °C? A l'olla de pressió l'aigua hi bull a uns 120 °C.
- I que es pot tenir aigua líquida a menys de 0 °C? Si s'aplica una pressió alta, l'aigua roman líquida sota 0 °C.
- I que podem tenir alhora aigua en forma de gel, líquida i gasosa? En el punt triple coexisteixen les tres fases.

Activitats

1. Esbrina quines diferències hi ha en les varietats al·lotròpiques del fòsfor blanc i el fòsfor roig.

El fòsfor blanc té un aspecte semblant a la cera. Fon a 44,1 °C i es pot encendre espontàniament a 30 °C. És molt verinós, per aquest motiu cal guardar-lo dins de l'aigua. Fa agrupacions de quatre àtoms, P_4 , i forma tetraedres semblants al carboni. Malgrat que cristal·litza en el sistema cúbic, també ho pot fer en el sistema hexagonal. Lentament es transforma en la varietat roja, que realment és violeta.

El fòsfor roig és bàsicament amorf, però pot cristal·litzar en diversos sistemes. És més estable que el fòsfor blanc i poc verinós. No fon i sublima a pressió atmosfèrica. Sota pressió també existeix el fòsfor negre. El fòsfor blanc s'agafa com a referència, malgrat que és menys estable.

Al·lotropia: fa referència sempre només a elements.

Polimorfisme: fa referència sempre només a compostos.

2. La mantega de cacau presenta estructures cristal·lines polimòrfiques. Quantes i quines són?

Hi ha sis formes diferents de cristal·lització amb temperatures de fusió diferent:

Forma I (Gamma). Temperatura de fusió 16-18°C. Molt inestable.

Forma II (Alfa). Temperatura de fusió 22-24°C. Inestable.

Forma III (Beta 2'). Temperatura de fusió 24-26°C. Inestable.

Forma IV (Beta 1'). Temperatura de fusió 26-28°C. Inestable.

Forma V (Beta 2). Temperatura de fusió 32-34°C. Estable.

Forma VI (Beta 1). Temperatura de fusió 34-36°C. Estable.

La forma a la qual cal forçar la xocolata a cristal·litzar és la V (Beta 2), que és molt estable.

3. A l'empresa Solvay de Martorell es produeix PVC (policlorur de vinil). En la primera fase es realitza una electròlisi. Podries indicar per què?

L'electròlisi és per obtenir clor a partir del clorur de sodi. Aquest clor s'utilitzarà posteriorment per obtenir VC (clorur de vinil) i, a continuació mitjançant polimerització, el PVC (policlorur de vinil).

4. Investigueu qui són Nicholson i Carlisle, i esbrineu per què van acidular l'aigua en obtenir hidrogen i oxigen d'ella fent-hi passar l'electricitat d'una pila de Volta. Prepareu una breu presentació per la classe amb els vostres resultats.

Si no haguessin afegit àcid a l'aigua, aquesta, en ser pura i ionitzar-se molt poc, no seria conductora. L'àcid incorpora protons i genera ions que la fan conductora.

Resposta oberta.

- 5. A l'Antàrtida, a uns quants kilòmetres per sota del gruix de gel, s'ha descobert l'existència de grans llacs d'aigua líquida a temperatura molt baixa. Explica com és possible que l'aigua estigui líquida a temperatures tan baixes. Ajuda't del diagrama de fases de l'aigua (molt ampliat en pressions) adjunt.**

Cal fixar-se en els valors de la pressió a l'eix d'ordenades (tenint en compte que les abscisses no hi són representades a la mateixa escala).

El pes, de quilòmetres de gruixària de glaç, provoca enormes pressions al fons. Per tant, malgrat que sigui la temperatura molt baixa, l'aigua del fons sotmesa en aquesta descomunal pressió roman en fase líquida.

El glaç té una densitat de $\sim 0,92 \text{ kg/m}^3$, i cada 11 m d'increment de fondària de gel implica un augment de pressió de $\sim 1 \text{ atm}$. Si imaginem un gruix de glaç de 2200 m, la pressió que hi ha a aquella fondària de glaç és d'unes 200 atm.

Si observem el diagrama de fases de l'aigua, veiem que a aquesta pressió, l'aigua roman en fase líquida, malgrat la temperatura sigui força baixa.

- 6. Investigueu per què:**

a) S'eixuga la roba mullada tant si fa vent com si fa calor.

Les molècules d'aire, en topar amb les molècules d'aigua líquida de la roba mullada, les lliuren prou energia cinètica perquè passin a l'estat vapor. La humitat de l'aire influeix molt en aquest mecanisme; si el corrent d'aire està carregat d'humitat (és a dir, l'aire està molt carregat de molècules d'aigua), la roba triga més a eixugar-se, llevat del cas que fes molta calor, ja que la calor també eixuga.

b) L'aigua dels càn timers i sellons de material porós es manté fresca si es col.loquen en un lloc on hi hagi corrent d'aire, que sigui d'aire sec.

A les Terres de Ponent es fabriquen uns càn timers negres anomenats sellons. Perquè que els càn timers facin l'aigua fresca cal que "suïn", és a dir, que siguin porosos i l'aigua líquida en traspassi les parets lentament. El corrent d'aire evapora l'aigua de la superfície exterior del càn timer. Com que per evaporar-se, l'aigua ha de consumir calor (la calor latent d'evaporació), la pren del càn timer, que d'aquesta manera es refreda. Els càn timers no porosos, com els vitrificats per a decoració, no refreden pas l'aigua.

- 7. Quin es el fenomen que es produeix en escalfar iode?**

Sublimació. A temperatura ambient el iode és un sòlid gris-violaci. En escalfar-lo passa a gas violeta.

- 8. Si tenim gel a $-0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i hi apliquem un buit inferior a $0,00603 \text{ atm}$, és a dir, $4,58 \text{ mmHg}$, què penses que passarà?**

El gel passarà a estat gasós, és a dir, sublimarà. Mira el diagrama de fases de l'aigua, Fig. 03.

9. A partir de les dues equacions $\bar{E}_c = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ i $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ dedueix si les molècu-

les de dos gasos de masses diferents tindran igual velocitat mitjana a la mateixa temperatura absoluta. Considera, per exemple, el N_2 i el CO_2 .

Dades: massa del nitrogen = 28 uma; massa del diòxid de carboni = 44 uma.

Cal escriure de manera correcta l'equació cinètica:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \text{ i cal insistir que la velocitat és la mitjana de la velocitat quadràtica de to-}$$

tes les molècules. Si la temperatura absoluta és la mateixa, també ho serà l'energia cinètica. La massa molecular del N_2 és inferior a la del CO_2 , i per tant, si l'energia cinètica no varia, cal que la velocitat augmenti.

10. a) **Calcula la calor que cal aplicar, a pressió atmosfèrica, a 3 kg de plom a 327 °C per fondre'l completament.**

Dades: Calor específica del plom en estat sòlid: $C_e = 128 \text{ J/Kg} \cdot \text{K}$

El plom està a la temperatura en què comença a fondre, ja que $327 \text{ °C} = 600 \text{ K}$.
Per tant:

$$Q_f = m \cdot \lambda_f$$

$$Q_f = 3 \text{ kg} \cdot 23 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 69 \text{ kJ}$$

Hem d'aplicar 69 kJ per fondre completament el plom.

- b) **Calcula la calor que cal aplicar a 2 L de mercuri a 360 °C per vaporitzar-lo.**

Dades: Densitat del mercuri: 13,6 kg/L; calor específica del mercuri en estat líquid: $C_e = 138 \text{ J/Kg} \cdot \text{K}$

El mercuri està a la temperatura en què comença a bullir, ja que $360 \text{ °C} = 633 \text{ K}$.

Per tant:

$$2 \text{ L} \cdot 13,6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 27,2 \text{ kg}$$

$$Q_v = m \cdot \lambda_v$$

$$Q_v = 27,2 \text{ kg} \cdot 284,6 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 7\,741,12 \text{ kJ}$$

Hem d'aplicar 7 741,12 kJ per vaporitzar completament el mercuri.

Si es partís de temperatures inferiors a la temperatura de fusió (a l'apartat a) o de vaporització (a l'apartat b), caldria utilitzar les calors específiques, però en aquest cas les temperatures ja són les de fusió (plom) i les de vaporització (mercuri) i, per tant, no cal.

- 11. Per mantenir un pH adequat a l'aigua de les piscines cal afegir-hi un àcid, que sol ser l'isocianúric (3-5 mg per cada 100 mL d'aigua). Ho sabries expressar en ppm?**

$$\frac{3 \text{ mg}}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 30 \text{ mg/L} = 30 \text{ ppm}$$

$$\frac{5 \text{ mg}}{100 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 50 \text{ mg/L} = 50 \text{ ppm}$$

- 12. L'ozó és un contaminant important de l'aire que respirem. Quantitats molt petites són suficients perquè sigui el responsable de molts processos de degradació per oxidació de biopolímers. Què volem dir quan parlem de parts per bilió d'ozó en una atmosfera contaminada? Explica-ho amb detall.**

Per exemple, tres parts d'ozó per bilió en una atmosfera contaminada significa que hi ha tres molècules d'ozó en un bilió de molècules totals, és a dir, 3 molècules en 10^{12} molècules totals, és a dir, 3 ppb. És una quantitat ínfima, però es pot quantificar i detectar.

- 13. Els mol·luscs, entre altra fauna marina, són especialment sensibles a la presència del mercuri. Les cloïsses, escopinyes, navalles, musclos i ostres no es desenvolupen només que hi hagi 1 mg de mercuri per 100 t d'aigua.**

Com expressaries adequadament aquesta concentració de mercuri?

Per exemple, expressem la concentració de 3 mil·ligrams de mercuri en 3 centenars de tones d'aigua:

$$3 \text{ mg} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ kg} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ tones}$$

$$\frac{3 \cdot 10^{-9} \text{ tones Hg}}{3 \cdot 10^2 \text{ tones aigua}} = 10^{-11} = 10 \cdot 10^{-12}$$

Això equival a 10 ppb.

- 14. La contaminació atmosfèrica és un dels factors condicionants de la salut. A partir de l'1 de gener del 2019 no podran circular per ciutats de l'àmbit del Servei Català de Trànsit, en episodis de contaminació, vehicles matriculats abans de l'1 de gener del 1997. Els nivells detectats de NO_2 el 20 de novembre del 2017 van ser, a Lleida, de 58 mg/m^3 de mitjana al dia. Però en algunes estacions de Catalunya es van superar els 160 micrograms per m^3 d'aire ($\mu\text{g/m}^3$) de mitjana per hora, que és avís preventiu. Per què el NO_2 és un dels gasos que més preocupa?**

Perquè afecta la freqüència de infeccions respiratòries. S'ha constatat que en una concentració mitjana de 190 micrograms de NO_2 per m^3 d'aire, en un 40% del dia, augmenta la freqüència de les afeccions respiratòries de les persones exposades.

Activitats finals

1. Classifica els materials següents com a elements, mescles, substàncies pures o compostos:

argent	calç	guix
alcohol	tinta	cautxú natural
llautó	benzina	estany
bronze	cristall de quars	sucre
sabó	aspirina	sal
pintura	detergent	diamant

- **Argent, estany i diamant.** Element, substància pura i homogènia.
- **Alcohol i cristall de quars (SiO_2).** Compost, substància pura i homogènia. (L'alcohol comercial de farmàcia conté un 4 % d'aigua, però no ho considerem.)
- **Calç, guix, sucre i sal.** Si són comercials, com és habitual, són mescles de compostos. La calç i el guix contenen també silicats i carbonats. De vegades és possible observar amb una lupa els diferents integrants (per tant, poden ser mescles homogènies o heterogènies). El sucre pur s'anomena *sacarosa*; el sucre comercial és una mescla homogènia que conté sacarosa i altres compostos. La sal comercial és una mescla homogènia que conté, principalment, clorur de sodi amb una mica de iode, fluorurs i sulfats de diferents metalls.
- **Tinta, pintura i detergent.** Mescla heterogènia (olis, pigments, additius); (tensioactius, aclaridor òptic, blavet, càrrega...). No és gens difícil observar alguns dels diferents ingredients.
- **Cautxú natural** (reïna de l'arbre *Hevae brasiliensis*). Mescla homogènia: dissolució aquosa anomenada *làtex*, constituïda, principalment, pel polímer d'isoprè i un petit percentatge de proteïnes, sucres, àcids grassos i reïnes.
- **Aspirina.** Mescla homogènia: àcid acetilsalicílic i altres productes efervescents i organolèptics.
- **Llautó i bronze.** Mescla homogènia de metalls (dissolució sòlida). Aliatge entre dos metalls: coure-zinc (llautó) i coure-estany (bronze).
- **Benzina.** Mescla homogènia: dissolució de diversos hidrocarburs mitjans.
- **Sabó.** Mescla homogènia: mescla de sals de sodi i potassi corresponents a àcids grassos, juntament amb colorants, amides escumants, perfums, etc.).

2. Tant la condensació com la solidificació alliberen calor. Quin procés allibera més calor? Per què?

En la condensació passem d'estat gasós a estat líquid; és a dir, passem d'un estat absolutament desordenat i molt energètic a un altre de relativament ordenat i molt menys energètic.

En la solidificació passem d'un estat líquid una mica ordenat i de certa energia a un altre estat, més ordenat i menys energètic. Per tant, la condensació allibera molta més energia.

3. Observa la figura del punt triple de l'aigua.

- a) **Et sembla que és possible que es mantingui en estat líquid a una pressió de 2,5 mmHg?**

No és possible que l'aigua es mantingui en estat líquid a una pressió de 2,5 mmHg, ja que perquè estigui en estat líquid ha d'estar a una pressió superior a 4,58 mmHg. Per sota d'aquesta pressió és absolutament impossible trobar aigua líquida, sempre sublima.

- b) **I a una pressió de 6 mmHg?**

A 6 mmHg és possible trobar aigua líquida en un estret marge de temperatures proper als 0 °C.

4. Observa la figura 0.3.

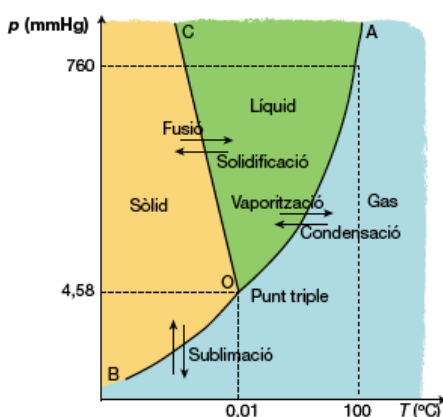


Fig. 0.3. Diagrama d'equilibri de fases de l'aigua. A una pressió inferior a la del punt triple, l'aigua pot passar d'estat sòlid a estat gasós sense passar per estat líquid, és a dir, pot sublimar. Tingueu en compte que, per a millorar la visualització, el gràfic no està representat a escala.

És possible teòricament tenir aigua líquida a una pressió inferior a 0,00602 atm (4,58 mmHg)?

No, només pot estar en fase gasosa o sòlida.

5. En quines condicions ha d'estar l'aigua perquè es mantingui en estat líquid a una temperatura inferior a 0 °C?

Perquè l'aigua romangui en estat líquid a una temperatura inferior a 0 °C ha d'estar sotmesa a una pressió alta.

6. Com extrauries l'aigua del suc d'una taronja sense haver-la d'esprémer ni trinxar?

Per extraure el suc d'una taronja sense malmetre-la, es pot fer servir la liofilització, que consisteix a abaixar la temperatura i la pressió alhora fins a assolir unes condicions en què l'aigua sòlida sublima a vapor sense trencar les parets cel·lulars dels teixits vegetals de la taronja.

7. **Per què el butà que hi ha a l'interior de les bombones es troba principalment en estat líquid i quan crema està en estat gasós?**

El butà de l'interior de les bombones està sotmès a una alta pressió i en aquestes condicions el butà és líquid. En sortir de la bombona, el butà està a pressió atmosfèrica, molt més baixa, i en aquestes condicions el butà és gasós.

8. **El CO_2 sublima a temperatura ambient. Quan el CO_2 sòlid sublima a 760 mmHg (pressió atmosfèrica), manté una temperatura de 195 K (-78°C). El seu punt triple es troba a 5,11 atm i a $-56,4^\circ\text{C}$.**

- a) **Si volem fondre el CO_2 sòlid, quina és la pressió mínima necessària perquè passi a l'estat líquid?**

Si tenim CO_2 sòlid i el volem passar a estat líquid necessitem una pressió superior, en tot cas, a 517.600 Pa (5,1 atm). Per sota d'aquesta pressió, el CO_2 sòlid sublima.

- b) **A quina temperatura mínima ho farà? (El diagrama de fases del CO_2 té una forma anàloga al de l'aigua; vegeu la figura 0.11.)**

La temperatura mínima de transició d'estat sòlid a estat líquid és de 216,6 K. Per sota d'aquesta temperatura, el CO_2 sòlid mai no passa a líquid, i si canvia d'estat, ho fa a estat gasós, a una temperatura per sota dels 216,4 K i una pressió per sota dels 3880 Pa.

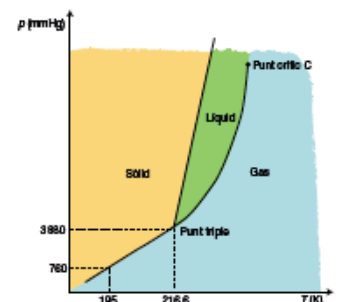


Fig. 0.11. Diagrama de fases del CO_2 .

9. **En les condicions de vida habitual, quina és aproximadament la pressió de vapor del gel quan fon? (Observa detingudament el gràfic de la figura 0.3 del punt triple de l'aigua.)**

En les condicions habituals, la pressió de vapor del gel quan fon és d'uns 4,58 mmHg, equivalents a uns 610 Pa.

10. **Un procediment per refrigerar l'aigua calenta en els processos industrials és mitjançant les torres de refrigeració. Aquestes torres consisteixen en uns recintes per on baixa aigua i es fa circular sobre materials sòlids apilats, de manera que formi una pel·lícula fina. En sentit ascendent s'impulsa un corrent d'aire. A la part inferior es recull l'aigua que s'ha refredat. L'aire que surt per dalt té un alt contingut d'aigua en forma de gas. Explica per què es refreda l'aigua líquida.**

L'aire que puja és relativament sec, i, en pujar, entra en contacte amb l'aigua, de manera que l'aire s'humiteja, ja que agafa aigua en estat gasós. Per poder passar a l'estat gasós, l'aigua necessita calor latent de vaporització, que pren de l'aire que puja i de la mateixa aigua líquida, que es refreda.

11. **Calcula la quantitat de calor necessària per dur 3 kg d'aigua líquida a 80°C fins a vapor d'aigua sobreescalfat a 110°C a pressió atmosfèrica.**

Dades: C_e (aigua líquida) = $4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

C_e (vapor aigua) = $1,92 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$\lambda_v = 2252,1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$Q = m \cdot C_e \cdot \Delta T$$

$$Q_v = m \cdot \lambda_v$$

Calor necessària per escalfar l'aigua de 80 °C a 100 °C:

$$Q_1 = 3 \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \cdot (100 - 80) ^\circ\text{C} = 250,8 \text{ kJ}$$

Calor necessària per vaporitzar l'aigua líquida:

$$Q_2 = 3 \text{ kg} \cdot 2252,1 \text{ kJ/kg} = 6756,3 \text{ kJ}$$

Calor necessària per escalfar l'aigua gasosa de 100 °C a 110 °C:

$$Q_3 = 3 \text{ kg} \cdot 1,92 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \cdot 10 ^\circ\text{C} = 57,6 \text{ kJ}$$

Calor total:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 250,8 \text{ kJ} + 6756,3 \text{ kJ} + 57,6 \text{ kJ}$$

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = 7064,7 \text{ kJ}$$

12. La taula 0.6 recull algunes temperatures i pressions crítiques de liquació:

Algun dels gasos que apareixen a la taula es podria liquar a temperatura ambient, 20 °C?

L'únic que es pot liquar és el CO₂ perquè 20 °C és una temperatura inferior a la seva temperatura crítica de 31 °C.

	$T_{\text{crítica}}$	$P_{\text{crítica}}$
Diòxid de carboni	31 °C	73 atm
Oxigen	-119 °C	50 atm
Nitrogen	-147 °C	34 atm
Hidrogen	-240 °C	13 atm

Taula 0.6.

13. Per reciclar els metalls cal seleccionar-los i fondre'ls després per poder reutilitzar-los.

Si tenim 2,13 tones de ferro a 1813 K, que és la temperatura de fusió del metall, quina quantitat d'energia cal aplicar per fondre'l totalment?

Dades: λ_f (ferro) = 200,9 kJ/kg

$$Q_f = m \cdot \lambda_f$$

$$2130 \text{ kg} \cdot 200,9 \text{ kJ/kg} = 427917 \text{ kJ}$$

14. Segons la teoria cinetico molecular dels gasos, és possible que dos gasos a la mateixa temperatura puguin tenir diferent energia cinètica mitjana segons la seva fórmula molecular?

L'energia cinètica mitjana és:

$$E_c = \frac{3}{2} kT$$

en què k és la constant de Boltzman i T la temperatura absoluta. Per tant, dos gasos diferents a la mateixa temperatura absoluta o kelvin tenen la mateixa energia cinètica mitjana.

15. Si la velocitat quadràtica mitjana es pot avaluar a partir de l'equació

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \text{ on } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, T \text{ és la temperatura absoluta en kelvin i}$$

M és la massa molar en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, calcula la velocitat quadràtica mitjana de les molècules d'heli, de massa molecular $4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 273 K de temperatura.

Si apliquem la fórmula obtenim:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \approx 1305 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Observem que la velocitat és extremament gran.

16. Cada dia es liquen grans quantitats d'aire. Quina es podria considerar la temperatura crítica d'aquest procés? Observeu la figura 0.6.

Cal la taula de l'exercici 12 per poder-lo resoldre. En aquella taula veiem que CO_2 , oxigen i nitrogen, els tres gasos de l'aire (juntament amb el vapor d'aigua, fàcilment liquable), tenen unes temperatures crítiques de 31°C , -119°C , -147°C . Per tant, per poder liquar l'aire, hem d'anar a una temperatura inferior a la més baixa i crítica. Això vol dir que si volem liquar l'aire hem d'anar a una temperatura per sota dels -147°C .

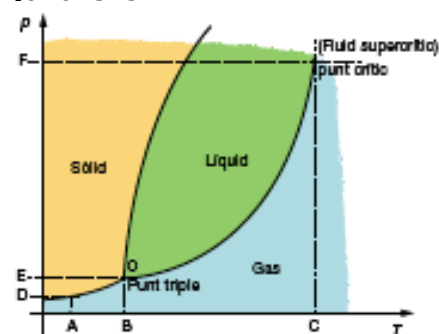


Fig. 0.6. Punt crític.

17. L'anàlisi de l'aigua d'un riu ens indica la presència de 2 mg de Hg per cada tona analitzada. Si la normativa internacional permet una presència, com a màxim, de $0,05 \text{ ppm}$ de mercuri, estem dins la normativa mediambiental internacional?

$$\frac{2 \text{ mg Hg}}{1 \text{ tona}} \cdot \frac{1 \text{ tona}}{1000 \text{ kg}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ppm} = 0,002 \text{ ppm}$$

Aquesta concentració és menor que $0,05 \text{ ppm}$; per tant, estem dins la normativa mediambiental internacional.

18. Explica les semblances i diferències entre punt crític i punt triple. El clor és un gas que té un punt crític a 144°C . Tenim clor a 425 K i el volem liquar. Què haurem de fer?

El punt triple és el punt on coexisteixen les tres fases i el punt crític és el punt per sobre del qual no es pot condensar un gas. 425 K es una temperatura major que la crítica de 144°C ($= 417 \text{ K}$).

Per tant, si volem liquar el clor, abans l'haurem de refredar clarament per dessota aquells 417 K . I després comprimir-lo.

19. Observa el diagrama de fases de la figura 0.12. Tenim CO_2 a temperatura ambient. El comprimim a poc a poc (quasi a temperatura constant) fins 6100 kPa (61 atm aproximadament).

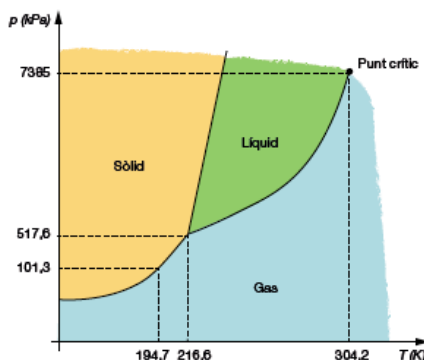


Fig. 0.12. Diagrama de fases del CO_2 .

a) Què li passa?

El CO_2 en condicions de pressió i temperatura ambientals és gas. En comprimir-lo a 298 K (T ambient) es liquarà a una pressió bastant alta. A 6100 kPa i T de 298 K el CO_2 roman líquid comprimit.

b) Un cop comprimit i a temperatura ambient el descomprimim sobtadament fins a la pressió atmosfèrica (101,3 kPa); ho fem de forma molt ràpida. En fer-ho la temperatura del CO_2 baixa dràsticament. Respon què passarà:

- I) Sortirà directament gas.
- II) Sortirà directament líquid.
- III) Sortirà directament líquid que es vaporitzarà al cap de poc.
- IV) Sortirà un sòlid amb una miqueta de gas, i el sòlid sublimarà progressivament.

Raona-ho mitjançant el diagrama de fases del CO_2 .

Sortirà sòlid, resposta IV), perquè en la descompressió sobtada, el CO_2 agafa l'energia necessària per a aquest procés d'ell mateix, i surt glaçat, però a la pressió atmosfèrica i temperatura ambient, el CO_2 només pot estar en fase gas. Surt barrejat amb una miqueta de gas perquè el procés, tot i ser sobtat, no és del tot instantani. Vegi's el diagrama de fases. Per tant, el CO_2 sòlid sublimarà ràpidament.

c) És possible liquar el CO_2 a una temperatura inferior a 216,6 K? Raona-ho.

És del tot impossible liquar CO_2 a una temperatura inferior a 216 K, sigui quina sigui la pressió.

d) Tenim CO_2 a 315 K (a ple sol d'estiu) i 100 kPa. Què creus que passarà si el comprimim moltíssim? Raona-ho.

El CO_2 a aquesta T està en fase supercrítica o fluid permanent, ja que està a T superior a la $T_c = 304,2$ K. Per molt que el comprimim, a 315 K no es condensarà (liquarà ni solidificarà). No li passarà res, apart d'estar més comprimit.

20. A partir de la figura 0.13, on es mostra el diagrama de fases de l'aigua, contesteu raonadament les qüestions.

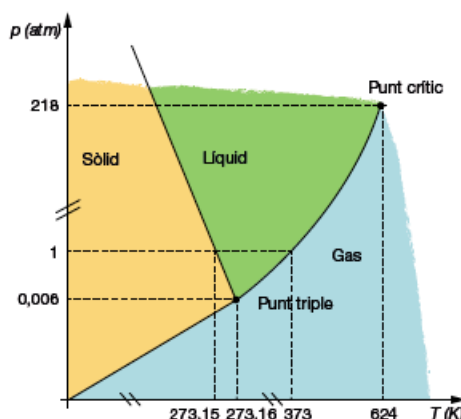


Fig. 0.13. Diagrama de fases de l'aigua.

- a) **Quin és el significat del punt triple? A quina temperatura congela l'aigua a 1 atm de pressió? Si augmentem la pressió, la temperatura de congelació serà més alta o més baixa?**

En el punt triple coexisteixen les tres fases alhora: sòlid, líquid i gas.

A 1 atm l'aigua congela a 273,15 K. Si augmentem la pressió, la temperatura de congelació serà més baixa. Observeu que el pendent de la interfase entre sòlid i líquid és negatiu.

- b) **En quines condicions de pressió sublima l'aigua sòlida? A quina temperatura bull l'aigua a 1 atm de pressió? Si augmentem la pressió, la temperatura d'ebullició serà més alta o més baixa?**

L'aigua sòlida sublima per sota de 273,16 K i a una pressió inferior a 0,0006 atm. A 1 atm és de 100°C (373 K).

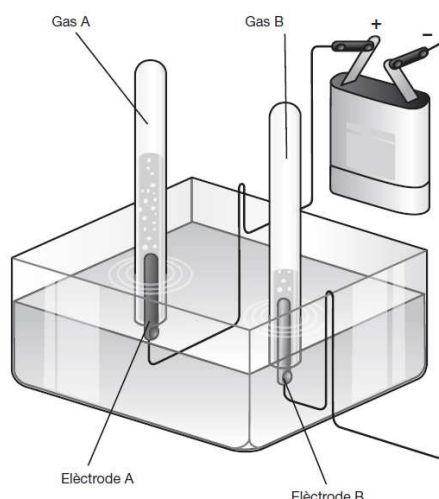
21. Mitjançant el procés d'electròlisi de l'aigua es poden obtenir hidrogen i oxigen gasosos.

- a) **Indiqueu el material que necessitaríeu per dur a terme aquest procés al laboratori i feu un esquema del muntatge experimental.**

El material que utilitzaria al laboratori per efectuar l'electròlisi de l'aigua seria:

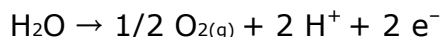
- Voltàmetre de Hoffmann o bé vas de precipitats (o cubeta) i tubs d'assaig.
- Dos elèctrodes (platí o grafit), pinces de cocodrill i cable per connectar els elèctrodes.
- Pila o font d'alimentació.
- Aigua destil·lada.

Muntatge experimental:

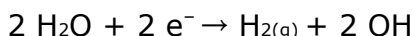


b) Escriuiu les equacions de les semireaccions que tenen lloc en cadascun dels elèctrodes.

Reaccions: ànode (semireacció d'oxidació):

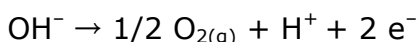


cànode (semireacció de reducció):

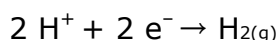


També es pot donar com a correcte:

ànode (semireacció d'oxidació):



cànode (semireacció de reducció):



22. En fer l'electròlisi de clorur de liti fos, LiCl, s'obté Cl₂ a l'ànode i Li al cànode.

a) Escriuiu el procés que té lloc en cadascun dels elèctrodes i indiqueu quin és el procés d'oxidació i quin el de reducció.

Ànode, oxidació $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{e}^-$

Cànode, reducció $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$

b) Quina polaritat tenen els elèctrodes?

Ànode, pol positiu. Cànode, pol negatiu.

c) El Zn⁰ es pot obtenir electrolíticament. Es torra el mineral de blenda (ZnS) i s'obté ZnO impur. Després d'un procés complex de purificació i un posterior tractament amb H₂SO₄, s'obté una dissolució de ZnSO₄. Aquesta dissolució es duu a una electròlisi, on els borns són: un d'alumini i l'altre de Pb⁰-Ag⁰. (Recordatori: una oxidació és una pèrdua d'electrons).

En el born d'alumini s'hi diposita Zn⁰, mentre que en el born de Pb-Ag s'hi desprèn O₂ (g) a partir de l'OH de l'H₂O (H-OH).

– En quin born s'esdevé la reducció? Qui es redueix?

La reducció s'esdevé al cànode. Es redueix el catió Zn²⁺ a Zn (agafant 2 e⁻).

– En quin born s'esdevé l'oxidació? Qui s'oxida?

L'oxidació s'esdevé a l'ànode. L'anió d'oxigen O²⁻ de l'OH⁻ (de l'H₂O) s'oxida a O⁰ (perdent 2 e⁻).

– Quin born és l'ànode? Quin born és el cànode?

El born de plom-argent és l'ànode, on s'hi desprèn oxigen molecular, O⁰-O⁰, és a dir, O₂. El born d'alumini és el cànode, on s'hi diposita el Zn metàl·lic.

– **Intenta escriure les dues semireaccions dels borns.**

La ZnS (blenda) per un procés de torrefacció passa a ZnO ("calcine", impur amb Fe,Pb,Ca, Cu,Co, Cd...) el qual es tracta amb H₂SO₄ i posteriorment amb Zn metàl·lic en pols. Se n'obté finalment una solució de ZnSO₄ bastant pura que es duu a electròlisi. Les reaccions que s'hi esdevenen són:

Els cations Zn²⁺ van al càtode d'alumini Al⁰, del qual n'agafen 2 e⁻ i passen a Zn⁰.

Càtode d'alumini $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$ (sòlid, d'extrema puresa, 99,995%)

Ànode de plom-argent $2(\text{H-OH}) - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

– **A partir d'una de les semireaccions escrites, sabries explicar com és que el H₂SO₄ es regenera i no es consumeix?**

Fixem-nos que a l'ànode s'hi alliberen H⁺ procedents de l'H₂O (o H-OH). Els H⁺ es combinen amb els SO₄²⁻ provinents de l'antic ZnSO₄ dissolt, i per tant, formen altre cop el H₂SO₄ que es regenera i no desapareix.

- 23. En algunes zones abisals dels oceans, a alguns kilòmetres de profunditat on les pressions són de centenars de bars, hi ha alguns volcans actius dels que surt lava a temperatures d'entre 850 i 1200 °C. L'aigua té aquestes condicions de punt crític i punt triple:
H₂O: T_c = 374 K p_c = 221 atm?**

$$T_{tr} = 273,16\text{K} \quad p_{tr} = 0,00604 \text{ atm}$$

Explica en quines condicions estarà l'aigua del cràter del volcà.

Suposem un volcà submarí que estigui a 3000 m de fondària. En aquesta profunditat hi ha unes 300 atm de pressió hidrostàtica (10 m columna d'aigua ≈ 1 atm).

Aquesta aigua líquida tan pressuritzada quan toqui la lava entre 850 i 1200 °C, passarà immediatament a fase supercrítica, amb les especials característiques que té aquesta fase. A la que l'aigua s'allunyi una mica del cràter i li baixi la temperatura, esdevindrà aigua en fase líquida i extremadament calenta, deixant de ser en fase supercrítica.

Com que la pressió és extremadament alta (~300 atm) no pot romandre en fase gas malgrat la temperatura sigui de 400°C o 500°C.

Observeu el diagrama de fases de l'aigua de l'activitat 20.

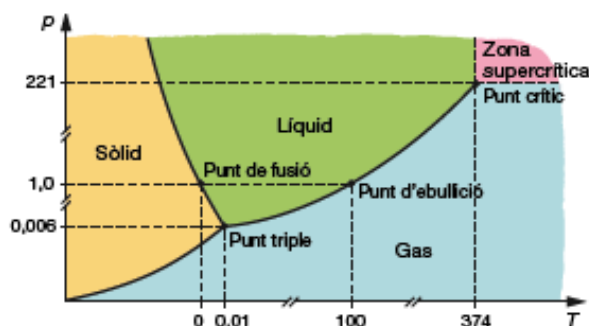
24. Per fer una anàlisi d'aigües, cal preparar 500 mL d'una dissolució d'àcid clorhídric 0,3 M. L'ampolla d'àcid clorhídric que tenim al laboratori ens indica que és del 36 % i de densitat 1180 kg/m^3 .

a) Quants mL de HCl calen per fer la preparació?

b) Com ho faries al laboratori?

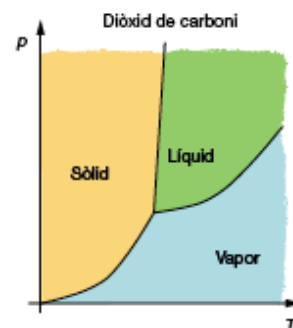
$$500 \text{ mL} \cdot \frac{0,3 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot \frac{1000 \text{ mL HCl}}{1180 \text{ g HCl}} \cdot \frac{100 \text{ ml dissolució}}{36 \text{ m HCl}} = 12,89 \text{ mL dissolució}$$

25. Els diagrames de fases són representacions gràfiques de les condicions de pressió i temperatura que fan que una substància estigui en estat sòlid, líquid o vapor. Els perfils d'aquests diagrames per a l'aigua i per al diòxid de carboni són els següents:



Punt triple: $T = 273 \text{ K}$ i $p = 0,611 \text{ kPa}$

Fig. 0.14a. Diagrama de fases de l'aigua.



Punt triple: $T = 216 \text{ K}$ i $p = 517,6 \text{ kPa}$

Fig. 0.14b. Diagrama de fases del diòxid de carboni (Incomplet).

a) Què representen les línies que apareixen en un diagrama de fases? Expliqueu raonadament com varia la temperatura de fusió de les dues substàncies en augmentar la pressió.

Les línies del diagrama de fases representen les condicions de pressió i temperatura en les quals podem trobar en equilibri dues o tres fases d'una substància.

En augmentar la pressió, la temperatura de fusió de l'aigua disminueix en ser negatiu el pendent de la línia sòlid-líquid, mentre que en el diòxid de carboni la temperatura de fusió augmenta en ser positiu el pendent de la línia sòlid-líquid.

b) Justifiqueu el fet que, a pressió atmosfèrica (101,3 kPa), l'aigua pot passar de sòlid a líquid i de líquid a vapor, modificant la temperatura, mentre que amb el diòxid de carboni no passa el mateix.

La pressió del punt triple per a l'aigua és 0,611 kPa, és a dir, inferior a la pressió atmosfèrica (101,3 kPa). Això ens indica que si fixem la pressió igual a la pressió atmosfèrica, es pot passar de sòlid a líquid i de líquid a vapor augmentant la temperatura.

En el cas del diòxid de carboni, la pressió del seu punt triple és 517,6 kPa, superior a la pressió atmosfèrica (101,3 kPa). Això ens indica que si fixem la pressió igual a la pressió atmosfèrica, es pot passar, només, de sòlid a vapor augmentant la temperatura.

26. El brom, Br_2 , és una substància vermellosa i líquida a $20\text{ }^\circ\text{C}$ i $1,0\text{ atm}$. A partir del diagrama de fases del brom podem extreure les dades següents:

Punt de fusió	Punt triple	Punt crític
$-7,0\text{ }^\circ\text{C}$	$-7,3\text{ }^\circ\text{C}$	$315,0\text{ }^\circ\text{C}$
$1,0\text{ atm}$	$0,058\text{ atm}$	102 atm

Taula 0.7.

- a) Quina informació ens donen el punt de fusió i el punt triple del brom?

El punt de fusió ens indica la temperatura on coexisteixen en equilibri la fase sòlida i líquida del brom, a pressió atmosfèrica (1 atm).

El punt triple correspon a unes condicions de pressió i temperatura en què coexisteixen en equilibri les tres fases del brom: brom sòlid, brom líquid i brom gasós.

Expliqueu raonadament què observarem si en un recipient tancat que conté brom, a $20\text{ }^\circ\text{C}$ i $1,0\text{ atm}$, anem disminuint la pressió mentre mantenim la temperatura.

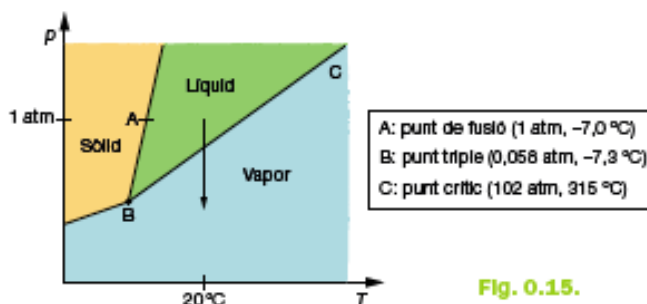


Fig. 0.15.

Si anem disminuint la pressió, mantenint la temperatura, arribarà un moment en què el brom líquid començarà a transformar-se en brom gasós. L'equilibri líquid-vapor ve donat per la línia que uneix el punt triple i el punt crític. A $20\text{ }^\circ\text{C}$ i 1 atm el brom està en estat líquid: ens trobem en un punt per sobre del punt triple i per sota del punt crític. En disminuir la pressió, mantenint la temperatura, arribarem al punt d'equilibri líquid-vapor, i el brom es transformarà en vapor (gas).

27. La figura següent mostra un exemple d'un diagrama de fase que resumeix l'efecte de la temperatura i la pressió en una substància dintre d'un recipient tancat. Cada lletra que apareix en el diagrama representa una combinació possible de la temperatura i la pressió per al sistema. El diagrama es divideix en tres àrees, que representen els estats sòlid, líquid i gasós de la substància.

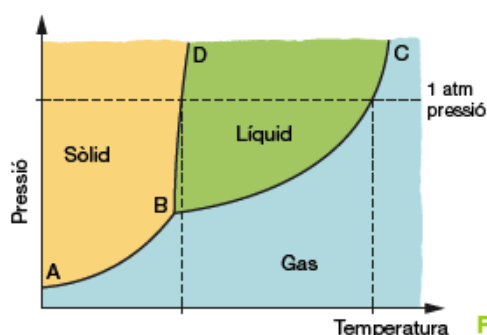


Fig. 0.16.

a) Anomena i defineix el punt *B* i les línies *AB*, *BC* i *BD*.

b) Explica què passa amb aquesta substància a mesura que augmenta la temperatura. Anomena tots els canvis de fase que hi tenen lloc.

Punt B: Punt triple on coexisteixen alhora les tres fases.

Línia AB: Assenyala la interfase o canvi de fase de sòlid-gas o sublimació.

Línia d'equilibri de p i T de coexistència de sòlid i gas.

Línia BC: Assenyala la interfase o canvi de fase entre líquid-gas o vaporització - condensació. Línia d'equilibri de p i T de coexistència de líquid i gas.

Línia BD: Assenyala la interfase o canvi de fase entre líquid-sòlid, és a dir, fusió-solidificació. Línia d'equilibri de p i T de coexistència de sòlid i líquid.

28. El planeta Venus té, aproximadament, una atmosfera de 96,5 % CO_2 i 3,5 % de N_2 . La pressió atmosfèrica a la seva superfície és d'uns 90 bar i la seva temperatura és superior als 700 K. Les condicions del punt triple i punt crític del CO_2 i del N_2 són les següents:

CO_2 :	$T_c = 304 \text{ K}$	$p_c = 73 \text{ bar}$	$T_{tr} = 216,6 \text{ K}$	$p_{tr} = 5,2 \text{ bar}$
N_2 :	$T_c = 126 \text{ K}$	$p_c = 34 \text{ bar}$	$T_{tr} = 63,15 \text{ K}$	$p_{tr} = 0,125 \text{ bar}$

En quin estat està l'atmosfera de Venus?

La temperatura i la pressió a l'atmosfera de Venus són moltíssim superiors a les condicions mínimes dels punt crític i punt triple dels CO_2 i N_2 . Per tant, l'atmosfera es troba en condicions de fluid supercrític.

Prepara't per a la universitat

1. La figura següent representa el diagrama de fases del CO_2 :

a) Com s'anomenen els punts *B* i *C*?

Expliqueu què representen les línies *AB*, *BC*, *BD* i el punt *B*.

El punt *B* s'anomena punt triple i el punt *C*, punt crític. La línia *AB* ens mostra els valors de pressió i temperatura en les quals coexisteixen en equilibri les fases sòlida i gasosa del CO_2 .

La línia *BC* ens mostra els valors de pressió i temperatura en les quals coexisteixen en equilibri les fases líquida i gasosa del CO_2 .

La línia *BD* ens mostra els valors de pressió i temperatura en les quals coexisteixen en equilibri les fases sòlida i líquida del CO_2 .

El punt *B* ens mostra els valors de pressió i temperatura en les quals coexisteixen en equilibri les fases sòlida, líquida i gasosa del CO_2 .

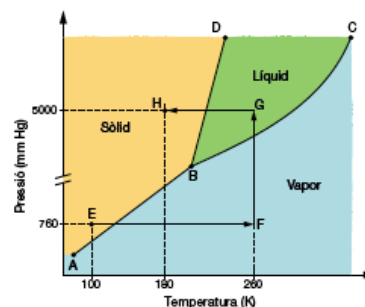


Fig. 0.17.

b) Transformem el diòxid de carboni des del punt *E* fins al punt *H*, seguint les línies *EF-FG-GH*. Descriviu els tres processos i anomenem tots els canvis de fase que s'hi produeixen.

Descripció del procés *EF*: escalfem el CO_2 , a pressió constant (760 mmHg), des de 100K (sòlid) a 260K (vapor). Es produeix un canvi de fase: sublimació.

2. La figura següent representa el diagrama de fases de l'aigua:

a) Doneu el nom i la definició dels punts *B* i *C*, i de les línies *AB*, *BC* i *BD*. El

punt *B* és el punt triple, punt del diagrama de fases a una pressió de 0,00603 atm i una temperatura de 0,01 °C, on coexisteixen en equilibri la fase sòlida, la líquida i la gasosa. És un punt d'equilibri inestable.

El punt *C* és el punt crític ($P_{\text{crítica}} = 218 \text{ atm}$ i $T_{\text{crítica}} = 374 \text{ °C}$). És l'últim punt de la corba de vaporització. Per sobre de la temperatura crítica és impossible la liquació, per molt alta que sigui la pressió aplicada. A partir de *C* tenim les condicions supercrítics del fluid.

La línia *AB* és la corba de sublimació (equilibri entre *S* i *G*). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura de sublimació a una pressió determinada.

La línia *BC* és la corba de vaporització (equilibri entre *L* i *G*). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura d'ebullició a una pressió determinada.

La línia *BD* és la corba de fusió (equilibri entre *S* i *L*). Qualsevol punt de la corba representa la temperatura de fusió a una pressió determinada.

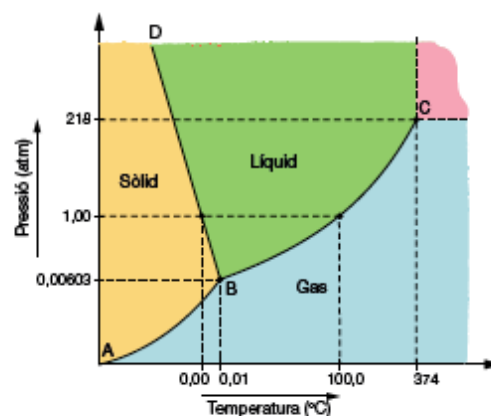
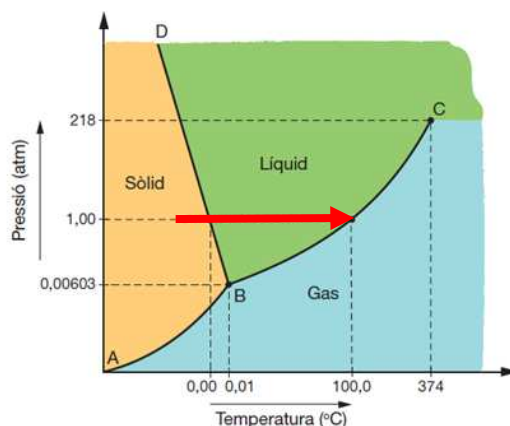


Fig. 0.18.

- b) Quin és l'estat físic de l'aigua a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 1 atm? Partint d'aquestes condicions de temperatura i pressió, escalfem l'aigua a pressió constant fins a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Expliqueu què li passa a mesura que augmenta la temperatura.

Anomeneu tots els canvis de fase que hi tenen lloc. Dibuixeu, a la vostra llibreta, el diagrama de fases i indiqueu-hi els estats inicial i final, i la línia d'escalfament.



- A $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 1 atm, l'aigua es troba en estat sòlid.
- En augmentar la temperatura a la pressió constant d'1 atm, el sòlid inicial s'escalfa fins a la temperatura de fusió ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- A continuació, l'aigua sòlida es va fonent. Un cop que tota l'aigua és líquida a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, es va escalfant fins a la temperatura d'ebullició ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$).
- En aquest moment, l'aigua líquida saturada es va vaporitzant. Un cop que tot és vapor d'aigua saturat, el gas s'escalfa fins a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vapor sobresaturat).

3. L'airbag és considerat, en combinació amb el cinturó de seguretat, un dels millors sistemes per reduir les lesions causades per un accident de trànsit. Quan un vehicle rep un fort impacte, l'azida de sodi NaN_3 que porten els airbags es descompon ràpidament i forma nitrogen (N_2) gasós, que omple el coixí i amorteix el cop que reben els ocupants.

Fixa't en aquestes dades relacionades amb els canvis de fase del nitrogen (N_2):

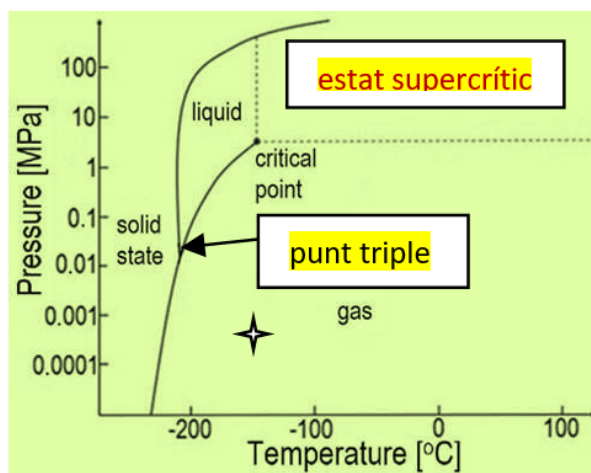
- Punt de fusió: 1,00 atm i 63,30 K
- Punt d'ebullició: 1,00 atm i 77,40 K
- Punt triple: 0,123 atm i 63,15 K

- a) Defineix el terme punt triple d'una substància.

En el punt triple coexisteixen en equilibri les tres fases d'una substància, sòlid, líquid i gas.

- b) Fes un dibuix aproximat del diagrama de fases del nitrogen, marca-hi els tres punts que figuren a la taula i indica-hi les zones en què el nitrogen es troba en fase sòlida, líquida i gasosa.

(Nota: Aconsellem que en el diagrama de fases amb les pressions a les ordenades, es faci a escala logarítmica en base 10. El gràfic resultarà més comprensible)



- c) Raoneu si podem sublimar el nitrogen a pressió atmosfèrica.

A la pressió atmosfèrica, 1 atm = 0,1013 MPa, el nitrogen NO es pot sublimar. Ha de passar forçosament per la fase líquida.

4. Una de les innovacions culinàries dels darrers temps és la introducció de la gelatina calenta en l'elaboració de plats. La gelatina calenta s'obté fent bullir filaments d'agar-agar fins que es dissolen.

Si per dissoldre l'agar-agar cal escalfar 1200 g d'aigua des dels 18 °C fins a la temperatura d'ebullició, respon les qüestions següents:

- a) Calcula la quantitat de calor que necessita l'aigua per assolir el punt d'ebullició.

$$Q = 1,2 \text{ kg} \cdot 4,18 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) \cdot (100 - 18) ^\circ\text{C} = 411,312 \text{ kJ}$$

- b) Si en acabar el procés queden 1050 g d'aigua, calcula la quantitat d'energia que ha necessitat l'aigua que s'ha evaporat.

$$1200 \text{ g} - 1050 \text{ g} = 150 \text{ g evaporats}$$

$$0,15 \text{ kg} \cdot 2252,1 \text{ kJ/kg} = 337,815 \text{ kJ}$$

- c) Podem considerar la gelatina calenta com a matèria homogènia? I com a substància pura? Raona la resposta.

La gelatina calenta és una dissolució col·loïdal d'agar-agar en aigua. No és una substància pura, però és una mescla homogènia.

5. L'oxigen (O_2) és un gas que s'utilitza en diferents activitats industrials i sanitàries. Emmagatzemar-lo i transportar-lo requereix unes importants mesures de seguretat. Aquí en pots veure unes quantes dades de l'oxigen:

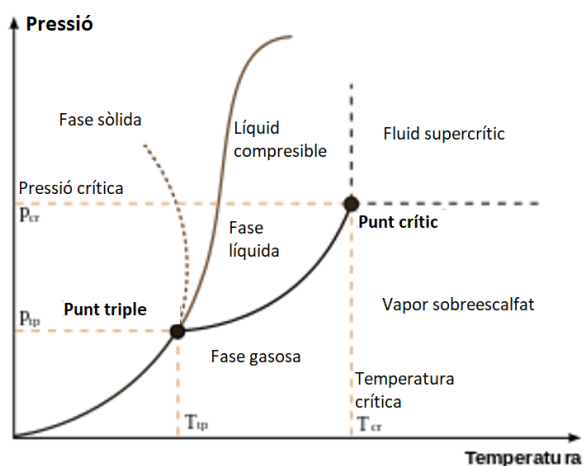
- Punt de fusió: 55K i 1 atm
- Punt d'ebullició: 90K i 1 atm
- Punt triple: 54K i $1,5 \cdot 10^{-3}$ atm
- Punt crític: 154K i 49,8 atm

a) Defineix el terme punt triple d'una substància.

En el punt triple coexisteixen en equilibri les tres fases d'una substància, sòlid, líquid i gas.

b) Fes un dibuix aproximat del diagrama de fases de l'oxigen, i marca-hi els quatre punts de l'enunciat.

(Nota: Aconsellem que en el diagrama de fases amb les pressions a les ordenades, es faci a escala logarítmica en base 10. El gràfic resultarà més comprensible)



- Punt triple: 54,36 K i 0,152 kPa
- Punt crític : 154,60 K i 5,043 MPa
- Punt ebull.: 90,20 K (a p atmosf.)
- Punt fusió.: 54,37 K (a p atmosf.)