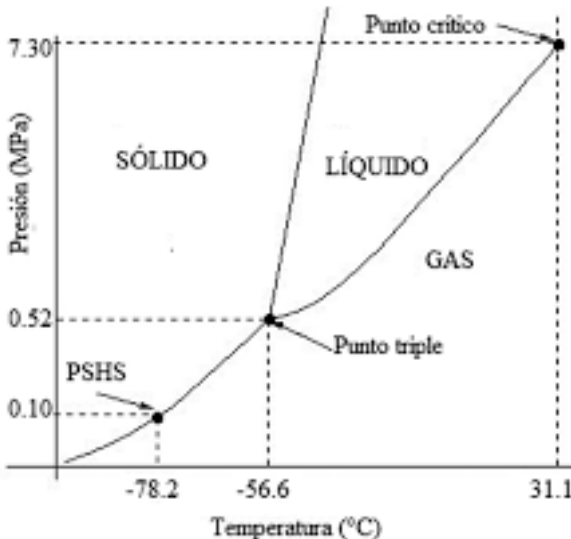


Capítol 2 – SUBSTÀNCIES PURES

○ Diagrames de fases:

Els estats d'equilibri d'una substància pura quan es troba en una sola fase i només pot bescanviar treball en forma de treball d'expansió estan definits per la pressió i la temperatura. En un diagrama de fases podem distingir 3 parts diferents:



1) Àrees: té **dos graus de llibertat**. Podem fer petits canvis en la pressió i la temperatura sense produir un canvi d'estat.

2) Corbes de coexistència: té **un grau de llibertat**. La coexistència de dues fases en equilibri només pot tenir lloc a una temperatura si la pressió està fixada i a una pressió si és la temperatura la que ho està.

3) Punt triple: té **0 graus de llibertat**. És una condició de pressió i temperatura concretes de cada substància. És on tres fases del diagrama es troben en equilibri.

Pel diagrama de fases d'una substància pura no pot existir un punt quàdruple perquè aleshores tindria -1 graus de llibertat.

Un canvi de fase és **reversible** quan té lloc en les condicions de p i T de la corba de coexistència. Aquests canvis de fase compleixen les següents propietats:

$$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} G = G_{\beta} - G_{\alpha} = 0, \quad G_{\beta} = G_{\alpha}, \quad dG_{\beta} = dG_{\alpha}, \quad V_{\alpha} dp - S_{\alpha} dT = V_{\beta} dp - S_{\beta} dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} S}{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{T \cdot \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V}$$

Aquesta és l'**equació de Clapeyron**, només és vàlida per canvis d'estat reversibles i descriu com canvia el pendent de les corbes de coexistència.

Els canvis de fase cap a un estat menys condensat tenen una entalpia positiva, són endotèrmics, ja que es necessita energia per trencar els enllaços o forces intermoleculars que mantenen a àtoms o molècules units, i també tenen una entropia positiva, ja que l'ordre augmenta. Els canvis de fase cap a estats més condensats són exotèrmics, tenen una entalpia negativa, perquè s'allibera energia en formar enllaços i una entropia negativa, perquè les fases condensades són més ordenades que la vapor. A partir de l'equació de Clapeyron i assumint que $\Delta_{s \rightarrow g}$ i $\Delta_{l \rightarrow g}$ són positius, concloem que la pendent de les corbes de sublimació i vaporització són sempre positives: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H}{T \cdot \Delta_{\alpha \rightarrow \beta} V} > 0$

La majoria de corbes de fusions també tenen pendent positiva pel mateix motiu explicat anteriorment. L'aigua és una excepció ja que el gel té un major volum que l'aigua - $\rho_{H_2O(s)} < \rho_{H_2O(l)}$ - i, per tant, el pendent de la corba de fusió és negatiu.

○ Pressió de vapor:

Les corbes de canvi de fase sòlid-vapor i líquid-vapor constitueixen la corba de la pressió de vapor perquè en cada punt d'aquesta expressa la pressió en què la fase condensada es troba en equilibri amb la vapor a una temperatura determinada. La **pressió de vapor** és la pressió que exerceix un gas sobre la fase

condensada quan es troba en equilibri dinàmic amb aquesta. Al punt triple, la pressió de vapor del líquid i del sòlid són iguals.

La dependència de la pressió de vapor amb la temperatura s'expressa mitjançant l'**equació de Clausius-Clapeyron**:

$$\frac{d \ln p_v}{dT} = \frac{\Delta_{c \rightarrow g}}{RT^2}$$

Aquesta equació és una aproximació de l'equació de Clapeyron en què es considera que el volum molar de la fase condensada és negligible enfront el de la fase vapor (✓ lluny del punt crític) i que el gas d'aquesta fase es comporta idealment (✓ pressions baixes). $\Delta_{c \rightarrow g}$ és l'entalpia de sublimació o de vaporització. De l'equació de Clausius-Clapeyron també podem extreure una altra expressió que només és vàlida quan el calor del canvi de fase no varia entre T_1 i T_2 :

$$\ln \left(\frac{P_{v(T_2)}}{P_{v(T_1)}} \right) = \frac{\Delta_{c \rightarrow g}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La pressió de vapor depèn de la temperatura i de la pressió que suporta la fase condensada, que sempre ha de ser igual o major a la pressió de vapor, ja que si no s'evaporaria tota. Quan s'aplica pressió a una fase condensada, la seva pressió de vapor augmenta ja que les seves molècules es dispersen cap a fora de la fase i escapen com a gas. Si la pressió l'exerceix un gas inert la pressió de vapor seria la pressió de vapor parcial en equilibri amb la fase condensada.

○ **Humitat relativa:**

La **humitat relativa** és el tan per cent de vapor d'aigua que hi ha al medi en relació amb el vapor d'aigua que hi hauria a l'equilibri.

$$\phi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \cdot 100$$

Quan se supera el 100% d'humitat relativa ens podem topar amb dos fenòmens diferents:

- **Rosada**: es dona en climes més humits on la pressió de l'aigua és major. Donada una temperatura, hi haurà una certa humitat relativa. A mesura que disminueixi la temperatura la pressió de vapor de l'aigua també ho farà (seguint el diagrama de fases de l'aigua) i, com que la quantitat d'aigua a l'ambient és manté constant ($p_{H_2O} = ct$), la humitat relativa augmentarà. Quan arribi al 100% l'aigua condensarà i apareixerà la rosada.

- **Gebre**: es dona en climes més secs. Per una temperatura T , la humitat relativa d'un clima més sec serà menor que la d'un clima més humit, ja que hi ha menys aigua a l'ambient. Per arribar a un 100% d'humitat relativa la temperatura haurà de disminuir molt més de tal manera que quan s'assoleixi aquest valor $T < 0^\circ C$ i, per tant, el vapor d'aigua passa directament a l'estat sòlid sense passar pel líquid, sublima.

Si en un medi tenim un humitat relativa no nul·la implica que hi ha vapor d'aigua i que, per tant, $p_{H_2O} \neq 0$. Si en aquest medi afegim aigua, la pressió que el seu vapor tindrà serà menor que la que tindria en un medi amb humitat relativa nul·la.