

## Capítol 5

# Controlant la temperatura

# Índex

<b>5</b>	<b>Controlant la temperatura</b>	<b>1</b>
5.1	Introducció . . . . .	3
5.2	Elevació del Punt d'Ebullició . . . . .	3
5.2.1	Diagrama de fases d'una dissolució . . . . .	5
5.3	Propietats col·ligatives i l'anticongelant . . . . .	7
5.3.1	Sal de carretera . . . . .	9
5.3.2	Controvèrsia sobre els refrigerants . . . . .	10
5.4	Frenada i Dissipació de Calor . . . . .	10
5.5	Tecnologia de Frenada Regenerativa . . . . .	10
5.6	Mecanisme de Frenada en Vehicles de Disc . . . . .	11
5.7	Material de Fricció . . . . .	11
5.8	Exercicis . . . . .	13
	<b>Bibliografia</b>	<b>15</b>

## 5.1 Introducció

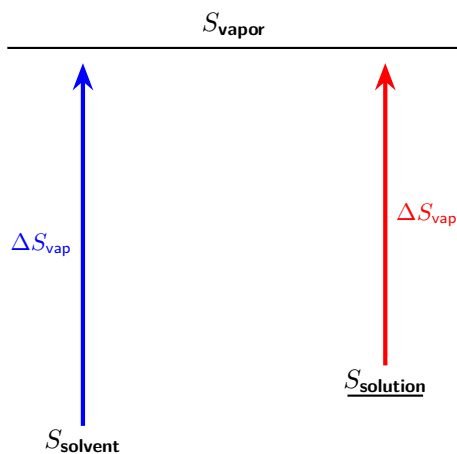
Les pèrdues d'energia en forma de calor són el cor de la ineficiència dels automòbils. En alguns casos, aquesta pèrdua de calor és intencionada (sistemes de frenada convencionals), i en altres és un cost pràctic del disseny actual de components (el motor de combustió). Encara que hem discutit diversos mecanismes per recuperar energia calorífica malbaratada, cap d'aquests mètodes pot gestionar completament la calor produïda pels components crítics del vehicle.

El sobreescalfament pot provocar deformacions menors o fallades estructurals greus. El confort dels passatgers també és clau per als fabricants, i per això la gestió tèrmica de l'habitacle és essencial. Els sistemes d'aire condicionat són pràcticament estàndard en els automòbils moderns i actuen com a intercanviadors de calor. Així, la gestió de la calor a través de sistemes d'intercanvi, refrigeració i una selecció acurada de materials és vital per al funcionament i la durabilitat del vehicle, depenent en gran part de la química.

## 5.2 Elevació del Punt d'Ebullició

Com hem vist al Capítol 4, les solucions tenen una **pressió de vapor inferior a la dels solvents purs**. Això es deu al fet que la solució té una entropia més elevada, i la seva evaporació no proporciona tant guany d'entropia com en el cas del solvent pur.

Perquè la pressió de vapor de la solució és inferior a la del solvent pur?



Això implica que les molècules del solvent tenen més dificultats per evaporar-se de la solució, i per tant, el seu punt d'ebullició és més alt. El punt d'ebullició s'assoleix quan la pressió de vapor del líquid iguala la pressió externa; si la pressió de vapor és més baixa, cal una temperatura més elevada per arribar-hi.

## Càlcul de l'elevació del punt d'ebullició

Ja hem vist a la secció 4.5.1 l'elevació del punt d'ebullició es calcula amb la fórmula:

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

on:

- $K_b$  és la constant molal del solvent (per a l'aigua,  $K_b = 0,512\text{ }^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$ ),
- $m$  és la molalitat, calculada com:

$$m = \frac{n_{\text{solut}}}{\text{kg de solvent}}$$

### EXEMPLE 1. Exemple amb no-electròlit

Dissoldre 75,0 g de glicerina ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) en 240 g d'aigua.

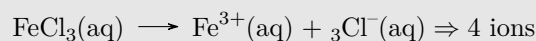
$$\begin{aligned} n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} &= \frac{75,0\text{ g}}{92,1\text{ g/mol}} = 0,814\text{ mol} \\ \text{massa del solvent} &= 0,240\text{ kg} \\ m &= \frac{0,814\text{ mol}}{0,240\text{ kg}} = 3,393\text{ m} \\ \Delta T_b &= 0,512\text{ }^{\circ}\text{C kg mol}^{-1} \cdot 3,393\text{ m} = 1,74\text{ }^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

Punt d'ebullició de la solució:

$$T_b = 100\text{ }^{\circ}\text{C} + 1,74\text{ }^{\circ}\text{C} = 101,74\text{ }^{\circ}\text{C}$$

**EXEMPLE 2. Exemple amb electròlit**

Dissoldre 5,4 g de  $\text{FeCl}_3$  en 36,0 g d'aigua.



$$n_{\text{ions}} = 4 \cdot \frac{5,40 \text{ g}}{162,2 \text{ g/mol}} = 0,133 \text{ mol}$$

$$\text{massa del solvent} = 0,0360 \text{ kg}$$

$$m = \frac{0,133 \text{ mol}}{0,0360 \text{ kg}} = 3,69 \text{ m}$$

$$\Delta T_b = 0,512 \text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1} \cdot 3,69 \text{ m} = 1,89 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Punt d'ebullició de la solució:

$$T_b = 100 \text{ }^{\circ}\text{C} + 1,89 \text{ }^{\circ}\text{C} = 101,89 \text{ }^{\circ}\text{C} \approx 102 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

**5.2.1 Diagrama de fases d'una dissolució**

Els **efectes col · ligatius** sobre la pressió de vapor, el punt d'ebullició i el punt de congelació descrits a la secció anterior es poden resumir còmodament comparant els diagrames de fases d'un líquid pur i d'una solució derivada d'aquest líquid. A la Figura 5.1, es mostren els diagrames de fases per a l'aigua i per a una solució aquosa (comparar amb la Figura 4.13).

Aquest diagrama de fases indica la pressió (en atmosferes) de l'aigua i d'una solució a diverses temperatures. El gràfic mostra el punt de congelació de l'aigua i el de la solució, amb la diferència entre aquests dos valors identificada com  $\Delta T_f$ . També es mostra el punt d'ebullició de l'aigua i el de la solució, amb la diferència identificada com  $\Delta T_b$ . De manera similar, es mostra la disminució de la pressió de vapor entre l'aigua i la solució en el punt d'ebullició de l'aigua, identificada com  $\Delta P$ .

La corba líquid-vapor per a la solució es troba per sota de la corba corresponent

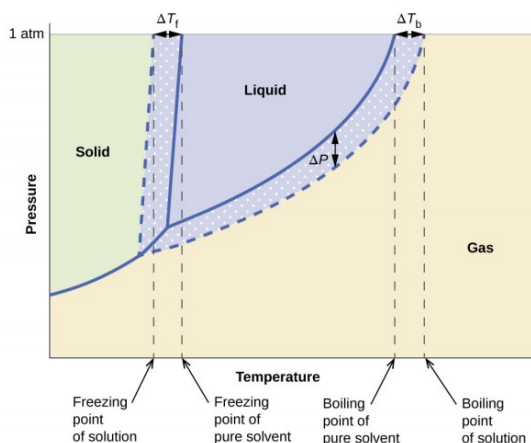


Figura 5.1: Diagrama de fases de l'aigua i d'una solució aquosa.

del solvent, representant la *disminució de la pressió de vapor*,  $\Delta P$ , que resulta de la dissolució del solut no volàtil. Com a conseqüència, a qualsevol pressió donada, el *punt d'ebullició* de la solució es produeix a una temperatura més alta que la del solvent pur, reflectint l'*elevació del punt d'ebullició*,  $\Delta T_b$ , associada a la presència de solut no volàtil.

La corba sòlid-líquid per a la solució està desplaçada cap a l'esquerra respecte de la del solvent pur, representant la *depressió del punt de congelació*,  $\Delta T_f$ , que acompanya la formació de la solució. Finalment, cal destacar que les corbes sòlid-gas per al solvent i la seva solució són idèntiques. Això és habitual en moltes solucions que contenen solvents líquids i soluts no volàtils. Igual que en la vaporització, quan una solució d'aquest tipus es congela, en realitat són només les molècules del *solvent* les que pateixen la transició de líquid a sòlid, formant *sòlid pur* del solvent que exclou el solut. Per tant, les fases sòlida i gasosa estan compostes només pel solvent, i les transicions entre aquestes fases **no estan afectades pels efectes col·ligatius**.

En termodinàmica, un punt crític (o estat crític) és el punt final d'una corba d'equilibri de fase. Un exemple és el punt crític líquid-vapor, el punt final de la corba pressió-temperatura que designa les condicions en què un líquid i el seu vapor poden coexistir. A temperatures més altes, el gas no es pot liquidar només per pressió. En el punt crític, definit per una temperatura crítica  $T_c$  i una pressió crítica  $P_c$ , els límits de fase s'esvaeixen (veure Exercici 5.2). Altres exemples inclouen els punts crítics líquid-líquid de les mescles i la transició ferroimant-paramant (temperatura de Curie) en absència d'un camp magnètic extern.

## 5.3 Propietats col·ligatives i l'anticongelant

A escala molecular, podem utilitzar les forces intermoleculars i el concepte d'equilibri físic per explicar l'origen de l'elevació del punt d'ebullició i el descens del punt de congelació. Un líquid bull quan s'assoleix una temperatura tal que els estats líquid i vapor d'una substància estan en equilibri dinàmic a la pressió del sistema, és a dir, quan la velocitat d'evaporació és igual a la de condensació (veure la Figura 4.9). Per entendre l'elevació del punt d'ebullició, imaginem la interfície entre aigua pura i vapor. Per sortir de la fase líquida i passar al vapor, una molècula d'aigua ha d'adquirir prou energia cinètica per superar totes les forces intermoleculars i saltar des de la superfície líquida al vapor. Perquè una molècula de vapor entri a l'estat líquid, ha de col·lidir amb altres molècules del vapor o amb molècules de solvent a la superfície líquida amb una energia cinètica prou baixa perquè les forces intermoleculars la capturin, fent que s'adhereixi.

En el cas de solvent pur, la interfície entre líquid i vapor està composta exclusivament per molècules de solvent. En solucions aquoses de soluts no volàtils, se sap que la fase vapor és aproximadament un 100 % de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , és a dir, es pot assumir que el solut només existeix en la fase líquida. Així, damunt d'una solució, la velocitat a la qual una molècula de vapor condensa a líquid és essencialment la mateixa que en el cas de solvent pur a qualsevol temperatura.

No obstant això, com que el solvent conté partícules de solut, l'activitat del solvent es veu reduïda respecte al seu estat pur. A escala molecular, és probable que algunes partícules de solut estiguin presents a la interfície, fent que la velocitat amb què una molècula d'aigua colpeja la interfície líquid-vapor amb alta energia cinètica i salta al vapor sigui inferior a la del solvent pur. Això trenca la condició d'equilibri al punt d'ebullició del solvent pur, ja que les velocitats de sortida i entrada de molècules de solvent ja no són idèntiques. Per restablir l'equilibri, cal afegir més calor a la fase líquida, resultant en un augment del punt d'ebullició.

De manera similar, un líquid congela quan la velocitat d'adhesió de molècules líquides a la fase sòlida és igual a la de separació de molècules sòlides cap al líquid. Els soluts són generalment insolubles en gel, portant a una situació similar a la de l'ebullició: la presència de solut redueix l'activitat del solvent diluint-lo a la fase líquida, disminuint així la velocitat d'adhesió mentre que la velocitat de separació del gel es manté constant. Per tant, cal una reducció addicional de la temperatura per augmentar la velocitat d'adhesió líquid-a-sòlid i restablir l'equilibri, provocant una **disminució del punt de congelació**.

La solució refrigerant del motor d'un automòbil és predominantment una mescla d'aigua i etilenglicol, juntament amb additius químics per prevenir la corrosió (com ara zinc **dialquiladifosfats** [ZDDP]), colorants, etc.

Com es va indicar al capítol anterior, per dissoldre efectivament una substància, el solvent i el solut desitjat han de ser capaços de generar forces intermoleculars similars. A l'aigua, l'enllaç per ponts d'hidrogen és la interacció intermolecular dominant. Mirant l'estructura de l'etilenglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), s'observa que té dos grups funcionals hidroxil ( $-\text{OH}$ ). Ambdós poden participar activament en xarxes de ponts d'hidrogen, donant lloc a una elevada solubilitat en aigua.

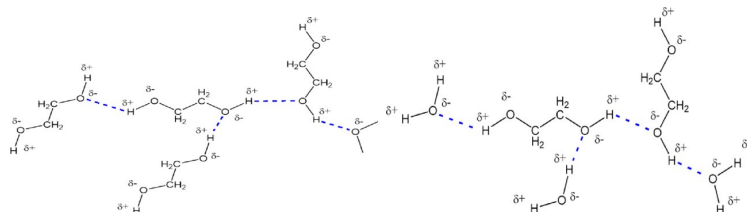


Figura 5.2: ponts d'hidrogen formats per una dissolució d'etilenglicol pur (esquerra) i una amb una mescla d'aigua i etilenglicol (dreta)[1].

El refrigerant típic del motor conté fins a un 50 % d'aigua i un 50 % d'etilenglicol, fent-ne una solució molt concentrada en comparació amb les solucions ideals diluïdes típiques de la química general. Això implica que cal treballar amb *activitat* en comptes de concentració per predir el comportament real. Tot i així, podem entendre la influència de l'etilenglicol sobre l'estabilitat tèrmica de l'aigua suposant (de manera aproximada) que concentració i activitat són equivalents, i considerant la solució com a ideal.

Per trobar el punt d'ebullició de la solució refrigerant, cal conèixer el punt d'ebullició de l'aigua a la pressió del sistema de refrigeració i l'elevació col·ligativa provocada per la presència de l'EG. El punt d'ebullició de l'aigua a una pressió de 2 atm (pressió total del sistema de refrigeració, equivalent a 30 psi) és 121 °C. Clarament, la pressurització del sistema de refrigeració té una influència significativa en el límit superior de temperatura de la zona d'estabilitat tèrmica del refrigerant líquid.

També podem calcular fàcilment la influència col·ligativa de l'EG sobre el punt d'ebullició mitjançant l'equació:

$$\Delta T = iK_b m$$

on  $i$  és el factor de van't Hoff (que val 1 per a soluts no dissociats com l'etilenglicol),  $K_b$  és la constant d'elevació del punt d'ebullició del solvent ( $0,512\text{ }^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$  per a l'aigua), i  $m$  és la molalitat de la solució en mols de solut per quilogram de solvent.

Com evitar, doncs, la transició de fase de l'aigua?

- El sistema de refrigeració està pressuritzat, cosa que eleva el punt d'ebu-



Taula 5.1: Càlculs de les propietats col·ligatives del refrigerant.

Càlcul	Resultat
Mols d'etilenglicol	$m = \frac{50 \text{ g}}{62,07 \text{ g mol}^{-1}} = 0,805 \text{ mol}$
Molalitat	$\text{molalitat} = \frac{0,805 \text{ mol}}{0,05 \text{ kg}} = 16,11 \text{ mol kg}^{-1}$
	$\Delta T = i \cdot K_b \cdot m$
	$= 1 \cdot 0,512 \text{ }^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \cdot 16,11 \text{ mol kg}^{-1}$
	$= 8,24 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Elevació del punt d'ebullició	$T_b = 121 \text{ }^{\circ}\text{C} + 8,24 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$= \sim 129 \text{ }^{\circ}\text{C}$
	$\Delta T = i \cdot K_f \cdot m$
	$= 1 \cdot 1,85 \text{ }^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg}^{-1} \cdot 16,11 \text{ mol kg}^{-1}$
	$= 29,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Depressió del punt de congelació	$0 \text{ }^{\circ}\text{C} - 29,8 \text{ }^{\circ}\text{C} = -29,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Punt de congelació del refrigerant	

l·lició (fins a 121 °C sota 2 atm) (veure Exercici 5.2).

- L'aigua es barreja amb **etilenglicol** ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), aprofitant les propietats col·ligatives: elevació del punt d'ebullició i depressió del punt de congelació.

Les propietats col·ligatives depenen del nombre de partícules de solut, no de la seva identitat. Un 50 % d'etilenglicol per massa (amb aigua) és una solució molt concentrada.

### 5.3.1 Sal de carretera

Les sals com  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{MgCl}_2$  són higroscòpiques: capten aigua de l'aire. Quan l'aigua hidrata els ions, s'allibera calor (exotèrmic), i això pot fondre el gel existent. Un cop format, el líquid salí té un punt de congelació més baix, prevenint la formació de gel.

El procés és termodinàmicament afavorit ( $\Delta G < 0$ ), amb guany d'entropia i alliberament d'energia lliure durant la hidratació.

### 5.3.2 Controvèrsia sobre els refrigerants

Tot i reduir la destrucció de l'ozó, refrigerants com el R-134a tenen un **alt potencial d'escalfament global** (fins a 1200 vegades el del  $\text{CO}_2$ ). El HFO-1234yf és molt menys perjudicial, però requereix redissenyar els sistemes existents. Alguns fabricants com Daimler han expressat preocupacions sobre la seva inflamabilitat en col·lisions. La química dels refrigerants continua sent un camp crític per l'equilibri entre rendiment, seguretat i sostenibilitat.

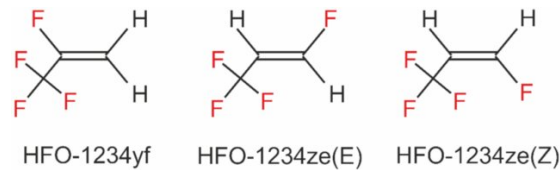


Figura 5.3: estructures químiques de l'HFO-1234yf i dos isòmers de l'HFO-1234ze

## 5.4 Frenada i Dissipació de Calor

Frenar un vehicle implica eliminar l'energia cinètica, i fer-ho de manera ràpida és essencial tant des del punt de vista de la seguretat com del rendiment. Qualsevol element que generi fricció o resistència aerodinàmica pot extreure energia cinètica ( $E_k$ ) d'un vehicle. Donant temps suficient, la fricció dels pneumàtics i del motor, la resistència a la transmissió, i els diferencials, dissiparan completament l'energia cinètica i aturaran el vehicle.

Tanmateix, una frenada ràpida requereix una conversió immediata de l'energia cinètica en una altra forma d'energia, que es dissipa ràpidament i de forma segura. Els frens de disc moderns aconsegueixen aquesta conversió mitjançant la fricció, transformant l'energia cinètica de les rodes en calor ( $Q$ ), que s'escapa cap a l'atmosfera mitjançant col·lisions moleculars:

$$E_k \xrightarrow{\text{fricció}} Q \xrightarrow{\text{radiació}} \text{Atmosfera}$$

## 5.5 Tecnologia de Frenada Regenerativa

En la frenada regenerativa, un motor elèctric utilitzat per impulsar les rodes es converteix en generador. La resistència de l'eix en gir converteix part de l'energia cinètica en energia elèctrica, que es pot emmagatzemar per ser utilitzada més endavant:

$$E_k \xrightarrow{\text{generació}} E_{\text{elèctrica}}$$

Tot i que la frenada regenerativa millora l'eficiència, no és suficient per a una frenada d'emergència ràpida. Per a situacions crítiques, el sistema més efectiu és el de disc i pistó.

## 5.6 Mecanisme de Frenada en Vehicles de Disc

Cada roda d'un vehicle amb frens de disc té un disc metàl·lic anomenat rotor, muntat entre la roda i l'eix. Aquest disc gira a la mateixa velocitat angular que la roda. Al voltant del disc hi ha una pinça de fre, que conté pistons que premsen les pastilles de fre contra el rotor quan es prem el pedal de fre.

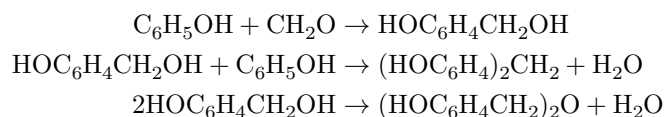
Frenada  $\Rightarrow$  Pressió hidràulica  $\Rightarrow$  Pastilles de fre  $\Rightarrow$  Fricció  $\Rightarrow$  Calor (Q)

## 5.7 Material de Fricció

Els materials de fricció, com els emprats en els vehicles comercials, són compostos formats per:

- **Inductors de fricció:** Metalls o materials durs com alumina, sílice o ceràmiques.
- **Carregues:** Materials inerts com argila (silicat laminar).
- **Lubricants:** Grafit o materials similars.
- **Aglutinant:** Resines orgàniques (fenòliques o resorcinol).

Les resines fenòliques polimeritzen a altes temperatures per formar estructures que proporcionen la força mecànica i la resistència necessàries. La seva polimerització és descrita per les reaccions següents:



On el fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) reacciona amb el formaldehid ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), creant ponts entre les molècules que augmenten la resistència tèrmica del material.

El lligant ofereix diversos possibles dipòsits relacionats amb la química per a la calor produïda durant el frejat, dels quals el dominant és l'entalpia de vaporització per a la vaporització del material de la pastilla. En els polímers de

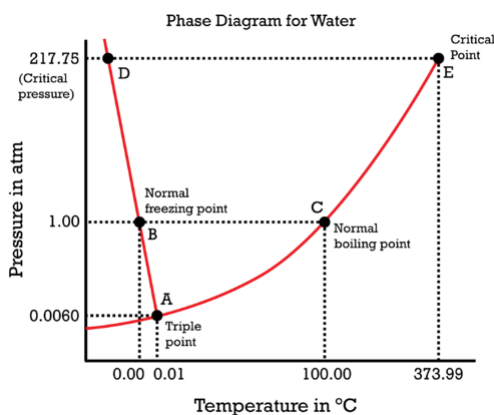
fenol/resorcinol, les atraccions intermoleculars rellevants probablement seran les interaccions per ponts d'hidrogen i tipus dispersió, que normalment requeriran entre  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  per superar-les. Això es troba bé dins del rang d'energia típic de la calor generada durant el frejat. Un segon dipòsit químic potencial per a l'energia tèrmica és en la ruptura dels enllaços químics del lligant. Els polímers típics de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  contenen enllaços C-C, C=C, C-OH, C-O-C, O-H i C-H. Les energies mitjanes de dissociació dels enllaços per a aquests enllaços són  $317 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $376 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $728,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\sim 460 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $208 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $264 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $361,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  i  $473,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivament. Es necessitaria una gran quantitat de calor per induir la ruptura d'aquests tipus d'enllaços, però és possible que es generin calor local elevada a prop dels inductors de fregament en el material de fregament, fent d'això un mecanisme menor de dissipació de calor. També és possible que la calefacció pugui provocar reaccions entre el material orgànic del lligant i l'oxigen de l'atmosfera. Aquest procés és essencialment una combustió i requereix només que aconseguim temperatures prou altes per creuar la barrera d'energia d'activació per aquest tipus de reacció. La combustió de les pastilles de fre normalment és només un problema sota una frenada molt intensa durant llargs períodes, com ara en llargues i pronunciades descensos de vehicles pesants en terreny muntanyós.

Un altre lloc on la química és important en el frenat és en els materials del rotor mateix. Més com els materials del radiador que es van discutir anteriorment en aquest capítol, el rotor ha de ser capaç d'absorbir calor ràpidament i entregar-la a l'atmosfera de manera ràpida sense trencar-se, deformar-se o patir altres fallades mecàniques. De vegades, els rotors tenen ranures especialitzades o forats perforats per facilitar una refrigeració més ràpida i dissipació de vapors generats en el punt de contacte amb el material de fregament. Tradicionalment, tant els rotors sòlids com els perforats/ranurats es fabriquen d'acer, però els rotors de rendiment avançat i els rotors de competició es construeixen de ceràmica o fibra de carboni per estalviar pes i augmentar el rendiment de frenada a alta temperatura. Les ceràmiques i les fibres de carboni són capaces de suportar temperatures més altes que l'acer sense deformar-se, però presenten un rendiment de frenada molt pobre quan estan fredes. Així, aquests tipus avançats de rotors es troben només en cotxes de rendiment elevat i cotxes de competició. El disseny i la química dels materials avançats del rotor es discuteixen en molts textos i articles de recerca d'enginyeria de materials, i es recomana a l'interessat que consulti aquestes fonts.

## 5.8 Exercicis

**Exercici 5.1 (Vaporització de l'aigua en un recipient tancat).** La pressió de vapor de l'aigua a 25 °C és de 23,76 torr. Si es tanquen 1,25 g d'aigua en un recipient de 1,5 L, hi haurà algun líquid present? Si és així, quina massa de líquid?

**Exercici 5.2 (Diagrama de fases de l'aigua).** Segons la imatge:



1. Quina és la temperatura de fusió de l'aigua a 1 atm?
2. Quina és la temperatura d'ebullició de l'aigua a 1 atm?
3. Quina és la pressió de vapor de l'aigua a 25 °C?
4. Quina és la pressió crítica de l'aigua?
5. Quina és la temperatura crítica de l'aigua?
6. A quines condicions de temperatura i pressió es troba l'aigua en estat líquid, sòlid i gasós, tots tres en equilibri?
7. Determina si l'aigua és sòlida, líquida o gasosa en cadascuna de les següents combinacions de temperatura i pressió:
  - 1 atm i 20 °C
  - 0.006 atm i 100 °C
  - 210 atm i 100 °C
  - 10 atm i 50 °C

Adaptat de [Libretexts Chemistry](#).

**Exercici 5.3(Termodinàmica de la vaporització de l'aigua).** Calcular els canvis d'energia lliure, entalpia i entropia per a la vaporització de l'aigua líquida a la temperatura de 100 °C i 1 atm de pressió, sabent que la calor de vaporització és 40,7 kJ mol<sup>-1</sup>.

# Bibliografia

- [1] S Soni, J Singh i B K Gill. “Role of nanofluids as an anti-freezing agent”. en. A: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1225.1 (febr. de 2022). Publisher: IOP Publishing, pàg. 012049. ISSN: 1757-899X. DOI: [10.1088/1757-899X/1225/1/012049](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1225/1/012049). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/1225/1/012049> (cons. 25-04-2025).