
Introducció a la Química en enginyeria de l'Automoció

Jordi Villà i Freixa

6 de febrer de 2026



FACULTAT
DE CIÈNCIES, TECNOLOGIA
I ENGINYERIES

UVIC | UVIC·UCC

Índex

Les propietats i el comportament dels gasos

(darrera actualització: 6 de febrer de 2026)

Índex

L'estudi dels gasos és fonamental per a comprendre el comportament de la matèria en estat gasós. Aquests conceptes són claus tant en la química moderna com en l'aplicació industrial. Les lleis dels gasos proporcionen una base per descriure el comportament macroscòpic dels gasos en funció de la temperatura, el volum i la pressió. Aquestes lleis són fonamentals per a la comprensió de molts processos químics i físics, com ara la termo-dinàmica, la cinètica química i la química de superfícies.

Les lleis dels gasos

En general, el volum d'un gas està determinat per la seva temperatura i la pressió que suporta. Existeix una relació matemàtica entre aquests paràmetres, que s'expressa com l'equació d'estat:

$$V = V(T, P, n), \quad (1)$$

on V és el volum, T és la temperatura, P la pressió, i n el nombre de mols del material. Es tracta d'una equació que pot ser molt complexa i específica per a líquids i sòlids, però en el cas dels gasos tots ells tenen un comportament molt similar. Això és degut a que en l'estat gas, les molècules són mes independents entre elles i, per tant, la seva naturalesa molecular no afecta substancialment al comportament del tot.

De partícules i mols de partícules

El mol és la unitat bàsica del Sistema Internacional per mesurar la quantitat de substància, i s'utilitza per comptar partícules com àtoms, molècules o ions. Un mol conté exactament $N_0 = 6,022 \times 10^{23}$ entitats elementals, un valor conegut com el nombre d'Avogadro. Aquesta constant permet connectar les dimensions microscòpiques (com la massa i el nombre de partícules) amb mesures macroscòpiques utilitzades en els experiments químics. Per exemple, un mol d'àtoms de carboni-12 (que representarem per ^{12}C , a partir d'ara) té una massa de 12 grams, facilitant així la relació entre l'estructura atòmica i la pràctica de la química.

Pressió i força

Un dispositiu típic per mesurar la pressió és el baròmetre, que utilitza una columna de mercuri per determinar la pressió atmosfèrica.

La pressió és definida com la força per unitat d'àrea que un gas exerceix sobre les parets del recipient que el conté. S'expressa comunament en unitats com pascals (Pa) o atmosferes (atm). Matemàticament:

$$\text{Pressió} = \frac{\text{Força}}{\text{Àrea}} = \frac{\text{massa} \times \text{acceleració}}{\text{Àrea}} = \frac{\text{massa} \times \text{acceleració}}{\text{Volum} / \text{alçada}} \quad (2)$$

Per tant, la pressió es calcula com:

$$P = \rho \cdot g \cdot h, \quad (3)$$

on ρ és la densitat, g l'acceleració gravitatorià i h l'alçada.



Figura 1: El baròmetre (esquerra) utilitzava una columna de mercuri per determinar la pressió atmosfèrica. Un manòmetre diferencial (dreta) mesura la diferència entre les pressures externes i d'un determinat gas.

Calculem ara què és una atmosfera quan s'expressa en funció de força per àrea unitaria. Considerem una columna de mercuri amb una alçada de 760 mm. Sabem que la densitat del mercuri és $13.6 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ i l'acceleració gravitatorià és 9.8 m s^{-2} . Considerem un tub baromètric la superfície de secció transversal del qual és 1 cm^2 . Aleshores, la força que exerceix la columna de mercuri sobre aquesta superfície és igual a la massa del mercuri que es troba al tub, multiplicada per l'acceleració deguda a la gravetat. A la vegada, la massa del mercuri que està en el tub és el volum del mercuri multiplicat per la seva densitat a 0°C . Així doncs, es té:

$$\begin{aligned} \text{força} &= \\ &= \text{densitat del Hg} \times \text{alçada} \times \text{àrea} \times \text{acceleració} \\ &= 13,59 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times 76,00 \text{ cm} \times 1,000 \text{ cm}^2 \times 980,7 \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} \\ &= 1,013 \times 10^6 \text{ g} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{s}^2} = 10,13 \text{ kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \\ &= 10,13 \text{ N}. \end{aligned}$$

Taula 1: Comparació de les unitats de pressió amb 1 atmosfera

Unitat de Pressió	Pressió (en relació a 1 atm)
Atmosfera (atm)	1 atm
Pascal (Pa)	101325 Pa
Bar	1.01325 bar
Mil·límetre de mercuri (mmHg)	760 mmHg
Torra (Torr)	760 Torr
Pounds per square inch (psi)	14.696 psi
Kilopascal (kPa)	101.325 kPa

La pressió dels pneumàtics

Les pressures en els pneumàtics normalment es donen en psi (psi), però és important saber si aquesta mesura és relativa a la pressió atmosfèrica o absoluta. Els manòmetres dels pneumàtics mesuren pressió relativa, excloent la pressió atmosfèrica.

Si un pneumàtic s'ha d'omplir a 35 psi de pressió absoluta, cal sumar la pressió atmosfèrica

obtenint 20,3 psi en el manòmetre. Una mala interpretació pot portar a inflar o desinflar el pneumàtic, afectant la seguretat i el rendiment del vehicle.

Aquesta és la força que exerceix una columna de mercuri de 760 mm d'alçada i d'1 cm² de superfície de secció transversal. Per tant, és també la força per unitat de superfície (un centímetre quadrat) que correspon a la pressió d'una atmosfera. Així, es té que:

$$1 \text{ atm} = 760,0 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 1,013 \times 10^6 \text{ dynes cm}^{-2} = 1,013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}.$$

Els gasos es comporten segons certes lleis empíriques que han estat establertes experimentalment. Aquestes lleis condueixen finalment a la formulació de la llei dels gasos ideals.

Quantitats intensives i extensives

Les propietats es poden classificar entre extensives (m, V, ...) o intensives (T, P, capacitat calorífica ...), segons depenguin de la quantitat de substància o no. La raó entre dues propietats extensives és sempre intensiva: $\delta = \frac{m}{V}$; $\nu = \frac{V}{m}$. Només necessitem dues propietats intensives per determinar l'estat d'un gas (P i T) i, per tant, amb tres variables intensives podem construir una equació d'estat:

$$F(P, V_m, T) = 0$$

La mesura d'una propietat per mol s'anomena valor molar d'aquesta variable. Per exemple $V_m = \frac{V}{n}$. La Taula ?? mostra els valors del volum molar per a diferents gasos.

Gas	Volum molar (L)
He	22,434
Ar	22,397
H ₂	22,433
N ₂	22,402
O ₂	22,397
CO ₂	22,260
NH ₃	22,079

Taula 2: Valors del volum molar (L) per a diferents gasos[anonymous_principles_2012].

Llei de Boyle

Robert Boyle (1627-1691) va notar, fent servir un manòmetre com el de la Figura ??, que existia una determinada llei de proporcionalitat entre la pressió exercida sobre un gas i el volum d'aquest. Va descobrir que el producte entre el volum i la pressió és una constant, la qual cosa duu a que sota dues condicions diferents de pressió els volums es comporten de la següent manera per al mateix gas a una temperatura donada:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

Així, la pressió P d'un gas és inversament proporcional al seu volum

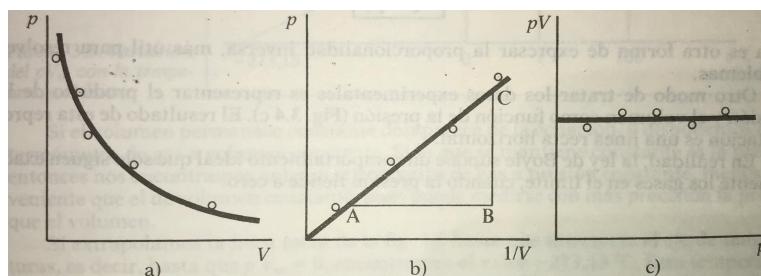


Figura 2: Experiment de Boyle i llei de proporcionalitat entre la pressió exercida sobre un gas i el seu volum.

V :

$$PV = \text{constant} \quad (4)$$

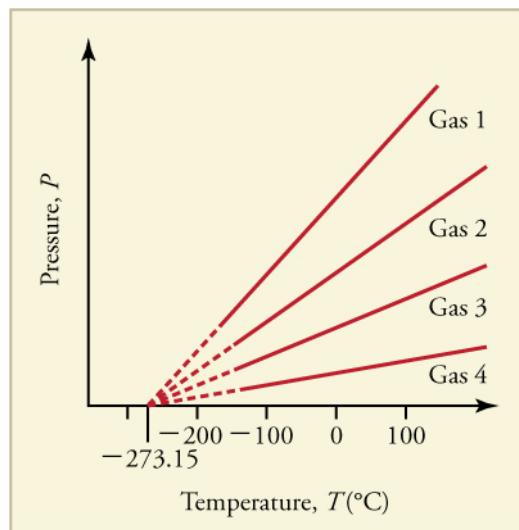
On P s'expressa en Pa (pascals) i V en m^3 .

Llei de Charles

Jacques Charles (1787) i posteriorment Gay-Lussac van trobar que per a una mateixa pressió, la relació $\frac{V_{100^\circ\text{C}}}{V_{0^\circ\text{C}}}$ era identica per a tots els gasos (1.376).

Això duu a extrapolar fàcilment el comportament dels gasos i determinar el zero absolut de temperatura segons el gràfic ???. Lord Kelvin (1848) va proposar usar el punt d'intersecció del gràfic amb la línia de les abcisses com a origen d'una nova escala de temperatura: $T/\text{K} = t/\text{^\circ C} + 273.15$.

en realitat s'usa 273.16, que és el punt triple de l'aigua, temperatura a la qual coexisteixen en equilibri aigua, gel i vapor en un recipient tancat
Figura 3: Gràfic del zero absolut a partir de la llei de Charles i Gay-Lussac.



La llei de Charles afirma que, a pressió constant, el volum d'un gas és directament proporcional a la seva temperatura absoluta T :

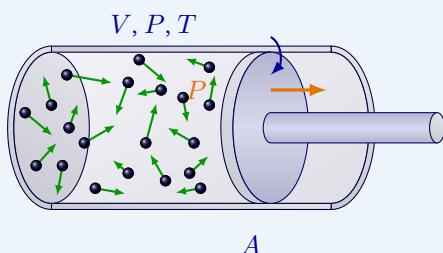
$$\frac{V}{T} = \text{constant} \quad (5)$$

On T es mesura en K (Kelvins).

Amortidors

Utilitzem les lleis de Boyle i Charles per explicar com funciona un amortidor o una barra d'amortidor omplerta de gas en la suspensió d'un cotxe i per què s'utilitza un líquid en les línies de frens en lloc d'un gas.

El pistó senzill és un sistema idealitzat on una quantitat fixa de gas queda atrapada dins d'una cambra tancada per un pistó en contacte amb l'atmosfera. La cambra funciona com un sistema tancat, fixant el nombre de molècules de gas dins del sistema, definit com el gas atrapat dins de la cambra. La resta de l'aparell permet que la temperatura, la pressió i el volum variïn. Si es manté constant una d'aquestes variables (temperatura, pressió o volum), es pot explorar la relació entre les altres dues variables mitjançant experiments.



El pistó no es mourà quan la pressió dins de la cambra sigui igual a la pressió exterior. Aquesta condició d'igualtat de pressions estableix la posició d'equilibri del pistó. Si es manté constant la temperatura, la pressió dins del sistema es pot variar canviant la força externa aplicada al pistó. Com que l'àrea de la superfície del pistó en contacte amb el sistema és invariable, l'aplicació d'una força exterior més gran augmenta la pressió externa. El sistema respon reduint el volum fins que la pressió interna s'iguala a la pressió externa.

La teoria cinètica molecular ens diu que l'origen de l'augment de la pressió és un increment en el nombre de col·lisions entre les molècules del gas i les parets de la cambra en un temps determinat. Fixant la temperatura, es fixa l'energia cinètica mitjana del sistema i, per tant, l'energia mitjana de cada col·lisió. Com que no podem donar més energia cinètica a les partícules escalant el gas per combatre l'augment de la pressió externa, el gas s'ha de forçar a augmentar el nombre de col·lisions, i ho fa disminuint el volum. Això indica que la pressió i el volum tenen una relació inversa, tal com es descriu a la llei de Boyle:

$$p \propto \frac{1}{V}$$

Si es manté constant la pressió externa, es pot explorar la relació entre el volum i la temperatura utilitzant el pistó senzill. Si s'escalfa el gas dins de la cambra, l'energia cinètica mitjana de les partícules augmenta, segons la teoria molecular cinètica. Això fa que cada col·lisió sigui més energètica i que el nombre de col·lisions entre les partícules del gas i la superfície interna del pistó augmenti en un interval de temps donat. Amb l'augment de les col·lisions, es genera una major força sobre el pistó, que ha de moure's cap amunt per aconseguir un nou punt d'equilibri.

$$V \propto T$$

Quan el cotxe passa per un sot, l'impacte es transfereix gairebé completament al vehicle. Si aquesta energia no s'absorbeix, els passatgers notarien una sacsejada brusca. Els amortidors de gas ajuden a suavitzar aquest impacte seguint les lleis dels gasos.

Quan l'amortidor rep el cop, un pistó comprimeix el gas dins d'una càmera tancada. Això augmenta la pressió perquè les partícules de gas xoquen més sovint amb les parets. Part de l'energia

de l'impacte es converteix en pressió i temperatura. El gas circula per petites obertures dins de l'amortidor, es refreda i dissipa l'energia. A més, l'aire exterior refresca l'amortidor. Finalment, la molla retorna l'amortidor a la seva posició original, permetent que el gas torni a omplir la càmera sense gastar gaire energia. Això permet que l'amortidor sigui reutilitzat en cada impacte.

Llei d'Amonton (o de Gay-Lussac)

La llei de Gay-Lussac és una llei dels gasos que estableix que la pressió P exercida per un gas (d'una massa donada i mantingut a volum constant) varia directament amb la temperatura absoluta del gas:

$$T \propto P \quad \text{o} \quad P = \text{constant} \times T \quad (6)$$

En altres paraules, si un gas ideal està confinat en un recipient amb volum constant i s'incrementa la temperatura, la pressió augmentarà proporcionalment a la temperatura.

La llei de Gay-Lussac i els pneumàtics de cursa

En curses, els pilots sovint fan girs bruscs amb els cotxes d'un costat a l'altre de la pista darrere del cotxe de seguretat abans que s'agití la bandera verda. També permeten que es formin espais entre el cotxe perseguit i el seu, per després accelerar bruscament i fer derrapar les rodes motrius.

En competicions de drag racing, és habitual que els cotxes facin un escalfament important de les rodes motrius mitjançant una fricció intensa a la línia de sortida. En la Fórmula 1, sovint es poden veure cotxes al paddock abans de la classificació o de la cursa amb escalfadors elèctrics de pneumàtics embolicant les rodes. En tots aquests casos, els equips i pilots escalfen els pneumàtics per optimitzar l'adherència i la pressió.

Suposem que els pneumàtics es van omplir a 40 psi la nit abans d'una cursa, quan la temperatura era de 15 °C (288 K). Al matí, es col-loquen a la zona de preparació i s'escalfen sota el sol fins a 30 °C (303 K). Aplicant la llei de Gay-Lussac:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (7)$$

Substituint les dades:

$$\frac{40 \text{ psi}}{288 \text{ K}} = \frac{P_2}{303 \text{ K}} \quad (8)$$

que ens dóna: $P_2 = 42,1 \text{ psi}$.

Aquesta diferència pot semblar petita, però en curses, unes dècimes de psi poden alterar significativament l'alçada del vehicle, la mida de la zona de contacte amb la pista i la rigidesa efectiva de la suspensió.

A més, la temperatura d'un pneumàtic de curses en plena acció pot arribar a uns 373 K. Això augmenta encara més la pressió fins a 51,8 psi, la qual cosa ha de ser considerada abans de muntar els pneumàtics al cotxe.

El mateix efecte es pot observar en els cotxes convencionals. Si s'omplen els pneumàtics a 35 psi en un dia calorós d'estiu a 32 °C (305 K), la pressió disminuirà en un dia fred d'hivern amb una temperatura de -7 °C (266 K) fins a 30,5 psi.

osa una disminució d'entre 4 psi i 5 psi, és a dir, una reducció de gairebé un 13 %!!

Llei dels Gasos Ideals

Combinant les tres lleis anteriors, obtenim la llei dels gasos ideals:

$$PV = nRT \quad (9)$$

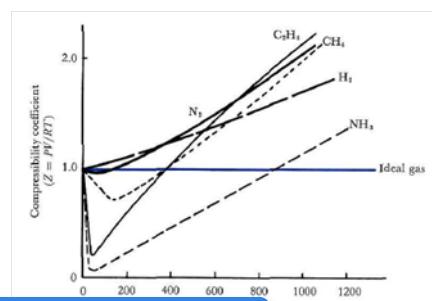
o bé:

$$\frac{PV_m}{T} = c_{nt} = R$$

On:

- P és la pressió en Pa
- V és el volum en m^3
- n és el nombre de mols
- R és la constant dels gasos, amb valor $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- T és la temperatura en K

Per tal de determinar la R no podem simplement calcular el quotient $\frac{PV_m}{T}$ per a qualsevol gas, ja que cadascun d'ells donarà un valor diferent (només és vàlida l'expressió per a un gas ideal!). Veure la Figura ??.



Condicions normals (o estàndard) de temperatura i pressió

En química, la **IUPAC** va establir la temperatura i la pressió estàndard o normal (en anglès, standard temperature and pressure com a STP) com una temperatura de $273,15 \text{ K}$ (0°C , 32°F) i una pressió absoluta de 100 kPa ($14,504 \text{ psi}$, $0,986 \text{ atm}$, 1 bar).

Hi ha certa confusió internacional entre els termes normal i estàndard. A Europa les condicions estàndard fan referència a una temperatura de $298,15 \text{ K}$ (25°C , 77°F) i una pressió absoluta de 1 atm ($101,325 \text{ kPa}$). El terme equivalent en anglès és standard ambient temperature and pressure (SATP).

L'STP i el SATP no s'han de confondre amb l'estat estàndard comunament utilitzat, com veurem més endavant en aquest curs, en les evaluacions termodinàmiques de l'energia lliure de Gibbs d'una reacció.

Podeu veure una interessant referència sobre aquest tema a [doiron_20_2007].

al valor
per a tots
 $\rightarrow 0 \frac{PV_m}{T} =$

Llei de Dalton

La llei de les pressions parcials de Dalton estableix que la pressió total d'una mescla de gasos ideals és igual a la suma de les pressions parcials dels gasos individuals en la mescla. Matemàticament, es pot expressar així:

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots + P_n$$

on P_{total} és la pressió total de la mescla, i P_1, P_2, \dots, P_n són les pressions parcials dels diferents gasos presents a la mescla.

La pressió parcial d'un gas és la pressió que exerciria aquest gas si ocupés tot el volum per si sol, a la mateixa temperatura.

Nitrogen als pneumàtics?

Els pneumàtics solen estar plens d'aire, que té la mateixa proporció d'oxigen i nitrogen. Quan es recorre a nitrogen pur per inflar els pneumàtics, es redueix la pressió parcial d'oxigen i s'augmenta la de nitrogen. Això té dos avantatges menors per a la conducció quotidiana. Primer, en reduir la pressió parcial d'oxigen, es disminueix l'oxidació que pot deteriorar el cauixú del pneumàtic.

El segon avantatge és la reducció de la quantitat d'aigua dins del pneumàtic. L'aire conté sempre una certa quantitat de vapor d'aigua, i els compressors que inflen els pneumàtics solen introduir aire humit. Aquesta aigua pot vaporitzar-se parcialment dins del pneumàtic i, com que la temperatura varia mentre es conduceix, provoca fluctuacions de pressió. A més, l'aigua pot contribuir a la degradació química dels pneumàtics i les llantes. Inflant-los amb nitrogen sec, s'evita la presència d'aigua líquida i gasosa, eliminant aquests inconvenients.

Teoria Cinètica dels Gasos

Per tal de relacionar aquestes descobertes amb l'estrucció atòmica de la matèria, ens cal introduir una teoria que representi els gasos de forma extremadament simple: un model. En el nostre cas (veure Figura ??),

- el gas és format per partícules que es comporten com a punts de massa, i
- a més de no col·lidir, no exerceixen força les unes sobre les altres.

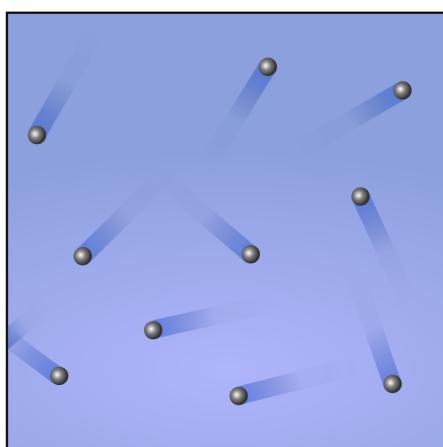


Figura 5: Representació del moviment de les partícules en un gas ideal.

Aquesta teoria, de forma relativament simple, ens permet expressar la pressió que s'exerceix sobre les parets d'un recipient per part del gas que conté segons:

$$PV = \frac{2}{3} \langle E_c \rangle = \frac{2}{3} N_0 \left\langle \frac{mc^2}{2} \right\rangle$$

on N_0 és el número d'Avogadro.

D'aquí s'extreuen resultats interessants, com que l'energia cinètica translacional d'un mol de gas és

$$\langle E_c \rangle = N_0 \frac{m \langle c^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} RT$$

o bé, si dividim pel número d'Avogadro a esquerra i dreta obtenim la constant dels gasos per molècula a partir de l'energia cinètica per molècula (constant de Boltzmann k):

$$\frac{m \langle c^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT$$

Aquest resultat ens diu que si dos gasos tenen la mateixa T , les seves molècules tenen la mateixa energia cinètica promig.

La distribució de les velocitats de les partícules d'un gas segueix la distribució de Maxwell-Boltzmann[mahan_quimica_1997]:

$$\frac{\Delta N}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \underbrace{e^{-mc^2/2kT}}_{\text{Boltzmann}} c^2 \Delta c$$

El factor de Boltzmann ens diu, en aquesta equació, que a qualsevol temperatura particular, acostuma a haver moltes menys molècules amb energies altes que amb energies baixes.

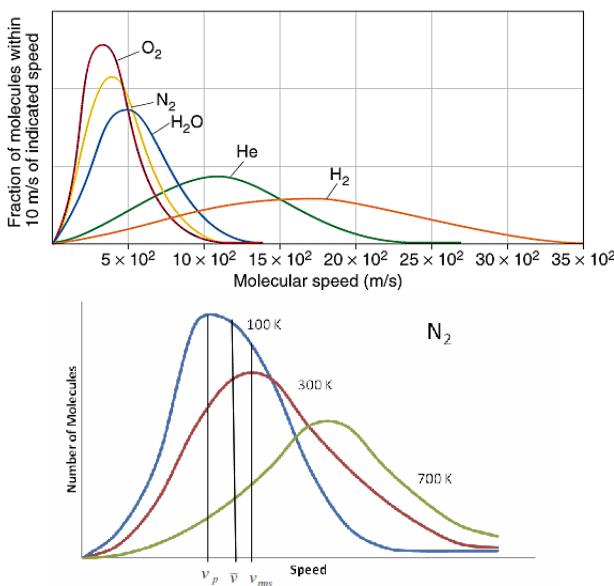


Figura 6: La distribució de Maxwell-Boltzmann per a diferents molècules i temperatures

Capacitat calorífica

La capacitat calorífica d'una substància és la quantitat de calor en calories necessària per elevar 1°C la temperatura d'un gram de la substància.

De fet, això necessita precisió: no és el mateix fer aquest procés d'escalfament a volum constant que a pressió constant (C_V vs C_P).

Si afegim calor a un gas, o bé s'expandeix (i per tant fa treball) o bé la velocitat de les seves particules augmenta. A V constant, l'escalfament produeix un increment d'energia cinètica:

$$\Delta E = \frac{3}{2}R\Delta T$$

però resulta que $\Delta E/\Delta T$ és, justament, C_V i, per tant, per a un gas monoatòmic ideal, $C_V = \frac{3}{2}R$ o, aproximadament, 3 cal/mol·grau.

En el cas de pressió constant, les partícules augmenten la seva energia cinètica i també exerceixen treball ($\Delta(PV)$):

$$\Delta(PV) = P\Delta V = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1$$

Per a un mol de gas, resulta que $PV = RT$ i, per tant,

$$PV_2 - PV_1 = RT_2 - RT_1 = R\Delta T$$

Per tant, la capacitat calorífica extra pel fet de fer el procés a pressió constant és

$$\frac{\Delta(PV)}{\Delta T} = R$$

i, per tant,

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

És fàcil veure que $C_P/C_V = 5/3 = 1.67$ i podem comparar aquests coeficients per a diversos gasos monoatòmics, per tal d'establir diferències amb el seu comportament ideal (Taula ??).

Gasos no ideals

En gasos reals, el factor de compressibilitat ve donat per

$$z = \frac{V_m}{V_{m,i}} = \frac{V_m}{RT/P} = \frac{PV_m}{RT}$$

no és 1, com succeiria a un gas ideal (veure Figura ??). En general, la desviació del comportament ideal esdevé més important quan el gas està més a prop d'un canvi de fase, com més baixa és la temperatura o com més alta és la pressió.

Per tal de millorar l'aproximació a la realitat podem considerar diferents aproximacions. En el desenvolupament de l'equació d'estat del gas ideal (EOS), es van fer dues hipòtesis:

Taula 3: Quocients de capacitat calorífica [mahan_quimica_1997].

Gas	C_P/C_V	Gas	C_P/C_V
He	1.66	H_2	1.41
Ne	1.66	O_2	1.40
Ar	1.66	N_2	1.40
Kr	1.66	CO	1.40
Xe	1.66	NO	1.40
Hg	1.66	Cl_2	1.36

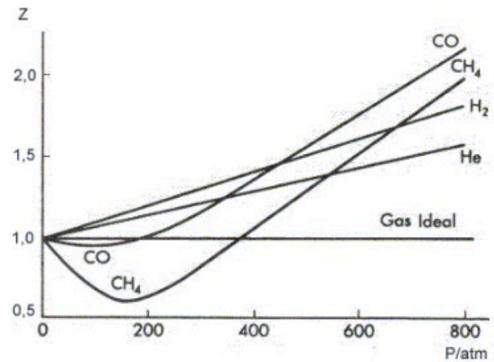


Figura 7: Factor de compressibilitat per a diferents gasos a 0°C.

- El volum de les molècules de gas és insignificant en comparació amb el volum total i la distància entre les molècules.
- No existeixen forces atractives ni repulsives entre les molècules.

Johannes Diderick van der Waals (1873) va intentar eliminar aquestes dues hipòtesis en el desenvolupament d'una equació empírica d'estat per a gasos reals. Per tal d'eliminar la primera hipòtesi, van der Waals va assenyalar que les molècules de gas ocupen una fracció significativa del volum a altes pressions i va proposar que el volum de les molècules, denotat pel paràmetre b , fos restat del volum molar real, V , en l'Eq. (5.45), per obtenir

$$p = \frac{RT}{V - b}$$

on el paràmetre b és conegut com el covolum i es considera que reflecteix el volum de les molècules. La variable V_m representa el volum real per mol de gas.

Segons això,

$$z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{b}{RT}P$$

que té una forma lineal. Això explicaria el cas de la molècula d'hidrogen a la Figura ???. Però què passa amb CH₄ o CO? Val la pena pensar que són molècules que es podran trobar líquides a temperatures més baixes amb major facilitat que no pas H₂. Per tal d'eliminar la segona hipòtesi, van der Waals va afegir un terme correctiu, denotat per $\frac{a}{V^2}$, a aquesta equació per tenir en compte les forces atractives entre les molècules.

Tenint en compte aquestes modificacions en la inclusió de P i V en l'equació dels gasos ideals podem arribar (no ho fem aquí) a l'equació dels gasos ideals proposada per van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

o bé

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (10)$$

La Taula ?? mostra els valors de a i b per a diferents gasos.

Gas	a ($\text{L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$)	b (L mol^{-1})
H_2	0,2444	0,026 61
He	0,034 12	0,023 70
N_2	1,3900	0,039 13
O_2	1,3600	0,031 83
CO	1,4850	0,039 85
NO	1,3400	0,027 89
CO_2	3,5920	0,042 67
H_2O	5,4640	0,030 49

Taula 4: Constants de van der Waals per a diferents gasos.

Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals són degudes a tres contribucions:

1. forces dipol-dipol.
2. Efecte de distorsió: forces d'inducció.
3. Efecte de dispersió: forces de dispersió.

Les forces de van der Waals, que contribueixen a la pèrdua d'idealitat en una gas, són interaccions intermoleculars débils que apareixen entre molècules neutres. Aquestes forces inclouen:

- Forces de dispersió de London, que són degudes a fluctuacions temporals en la distribució electrònica.
- Forces dipol-dipol, que actuen entre molècules amb moments dipolars permanents.
- Forces d'inducció, o forces dipol-induït, que es donen quan una molècula polar induceix un dipol en una molècula apolar.

L'energia potencial associada a les forces de van der Waals es pot aproximar mitjançant el potencial de Lennard-Jones:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11)$$

on:

- $U(r)$ és l'energia potencial en funció de la distància intermolecular r .
- ε és la profunditat del pou de potencial, representant la intensitat de la interacció.
- σ és la distància a la qual el potencial és zero.

La taula següent mostra els valors de ε i σ per a diferents gasos.

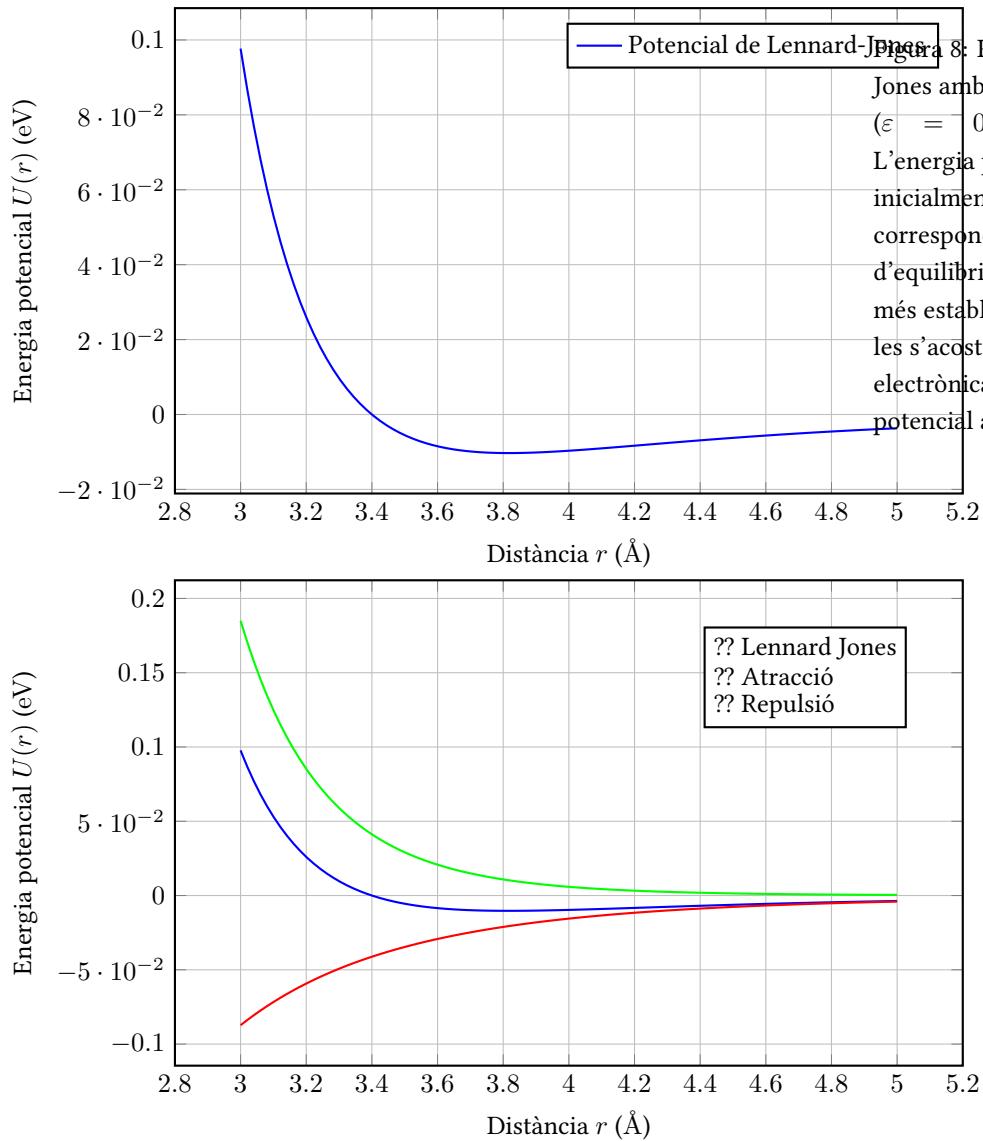


Figura 8: Potencial de Lennard-Jones amb valors típics ($\varepsilon = 0,010\text{ eV}$, $\sigma = 3,4\text{ \AA}$). L'energia potencial disminueix inicialment fins a un mínim, corresponent a la distància d'equilibri on la interacció és més estable. Quan les molècules s'acosten massa, la repulsió electrònica domina i l'energia potencial augmenta ràpidament.

Species	$(\varepsilon/k_B)/K$	σ/pm
He	10,22	256
Ne	35,6	275
Ar	120	341
Kr	164	383
Xe	229	406
H ₂	37,0	293
N ₂	95,1	370
O ₂	118	358
CO	100	376
CO ₂	189	449
CF ₄	152	470
CH ₄	149	378
C ₂ H ₄	199	452
C ₂ H ₆	243	395
C ₃ H ₈	242	564
C(CH ₃) ₄	232	744

Taula 5: Paràmetres de Lennard-Jones parameters, ε i σ , per a diverses substàncies.

Codis

Code 1: Codi Matlab per dibuixar una distribució de Maxwell-Boltzmann

```

1      clc; clear; close all;

2

3      % Definim constants
4      kB = 1.38e-23; % Constant de Boltzmann (J/K)
5      T = 300;         % Temperatura en Kelvin
6      m = 4.65e-26;   % Massa de la molècula (kg) (
7          exemple: molècula de nitrogen)

8      % Definim el rang de velocitats
9      v = linspace(0, 2000, 1000); % Rang de
10     velocitats (m/s)

11    % Funció de distribució de Maxwell-Boltzmann
12    f_v = ( (m / (2 * pi * kB * T))^(3/2) ) * 4 *
13        pi * v.^2 .* exp(-m * v.^2 / (2 * kB * T));

14    % Representació gràfica de la distribució
15    figure;
16    plot(v, f_v, 'b', 'LineWidth', 2);
17    xlabel('Velocitat (m/s)');
18    ylabel('Densitat de probabilitat f(v)');
19    title('Distribució de Maxwell-Boltzmann');
20    grid on;

21    % Càcul de la velocitat més probable, la
22    % velocitat mitjana i la velocitat quadràtica
23    % mitjana

```

```
23 v_mp = sqrt(2 * kB * T / m); % Velocitat més
   probable
24 v_mitjana = sqrt(8 * kB * T / (pi * m)); %
   Velocitat mitjana
25 v_rms = sqrt(3 * kB * T / m); % Velocitat
   quadràtica mitjana
26
27 hold on;
28 xline(v_mp, '--r', 'Velocitat més probable', '
   LabelHorizontalAlignment', 'right');
29 xline(v_mitjana, '--g', 'Velocitat mitjana', '
   LabelHorizontalAlignment', 'right');
30 xline(v_rms, '-m', 'Velocitat RMS', '
   LabelHorizontalAlignment', 'right');
31 legend('Distribució de Maxwell-Boltzmann', '
   Velocitat més probable', 'Velocitat mitjana
   ', 'Velocitat RMS');
32 hold off;
```

Combustió

(darrera actualització: 6 de febrer de 2026)

Índex

El motor de combustió interna

Un motor de combustió interna (IC) és un conjunt d'elements mecànics que permeten obtenir energia mecànica a partir de l'estat tèrmic d'un fluid de treball generat en el seu propi interior mitjançant un procés de combustió.

Els motors de combustió interna, ja siguin alternatius o de reacció, són les principals fonts d'energia en el transport terrestre, marítim i aeri gràcies a la seva elevada potència específica. Aquests motors només competeixen amb els motors elèctrics en algunes aplicacions del transport ferroviari i, de manera creixent, en vehicles elèctrics purs o en configuração híbrida[de_antonio_motores_2015].

En un motor de combustió interna s'introdueix aire i combustible. En els motors d'encesa per espurna, la mescla d'aire i combustible es preparava antigament en el carburador i es conduïa al cilindre. Ara es realitza per mitjà d'injectors, cosa que permet un estalvi de combustible i un millor aprofitament d'aquest. En els motors d'encesa per compressió (Diesel), la mescla es realitza directament dins del cilindre, on el combustible s'injecta després d'haver-hi introduït i comprimit l'aire. Cada cilindre del motor té una vàlvula d'admissió i una d'escapament, que s'obren i tanquen en el moment oportú per permetre l'entrada i sortida de gasos. Els motors típics tenen entre 3 i 12 cilindres, i la potència es pot augmentar afegint més cilindres.

La paret de la cambra de combustió està formada per una camisa de ferro o alumini, i està inserida en un bloc de ferro o acer.

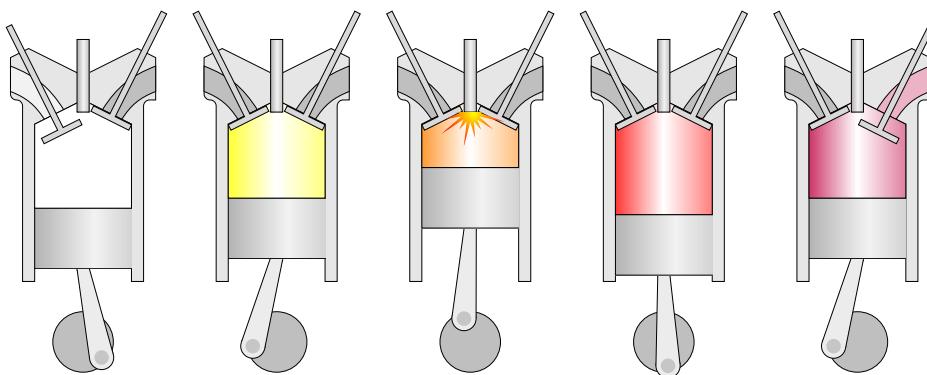
La mescla comprimida a la cambra de combustió es transforma, per efecte de la combustió, en vapor d'aigua (H_2O), diòxid de carboni (CO_2) i nitrogen (N_2). El nitrogen, un gas inert contingut a l'aire, no intervé en la combustió. El vapor d'aigua produït en la combustió es manté i es comporta com un gas permanent.

Entre els altres productes de la combustió es troben altres gasos com: monòxid de carboni (CO), hidrogen (H_2), metà (CH_4) i oxigen (O_2), quan la combustió és incompleta. La quantitat d'oxigen que participa en el procés depèn directament de l'excés d'aire introduït respecte al necessari per a la combustió.

En conseqüència, el fluid de treball està format inicialment per l'aire i el combustible i, després, pel conjunt de gasos produïts durant la combustió. Com és evident, la seva composició química varia durant el cicle de treball.

El motor de quatre temps

Un motor de quatre temps és aquell que necessita quatre recorreguts del pistó, dues voltes completes del cigonyal, per completar el seu cicle termodinàmic (veure animació a <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/engopt.html>).



- **Primer pas o admissió** En aquesta etapa, quan el pistó baixa des del Punt Mort superior (PMS o, en anglès, top dead center, TDC) al Punt Mort Inferior (PMI o, en anglès bottom dead center, BDC), permet que el nou combustible entri per la vàlvula d'injecció. Mentre s'obre aquesta vàlvula, la d'escapament es manté tancada.
- **Segon pas o compressió** Al final de l'execució anterior, el gas dins del cilindre es comprimeix per mitjà del moviment ascendent del pistó, de manera que la vàlvula d'injecció es tanca per la pressió.
- **Tercer pas o explosió/expansió** Després del temps de compressió, quan el pistó torna a la posició superior, s'obté la pressió màxima dins del cilindre. En el nostre cas, tenim un motor dièsel, per la qual cosa el combustible s'injecta polvoritzat i es crema per mitjà de la pressió i la temperatura dins del cilindre. Aleshores, l'expansió del gas fa que el pistó es mogui de nou cap avall; és en aquest moment quan es crea el treball de tot el procés. El treball d'expansió obtingut és aproximadament cinc vegades el treball de compressió necessari.
- **Quart pas o escapament** En aquest últim pas, el moviment superior del pistó fa que els gasos de combustió surtin a través de la vàlvula d'escapament. Quan el pistó està a la part superior, la vàlvula d'escapament es tanca i la injecció s'obre perquè tot el procés es torni a iniciar.

El cigonyal completa dues voltes (720 graus) per cada cicle de quatre temps. Així, el motor de quatre temps necessita dues voltes completes del cigonyal per completar el seu cicle termodinàmic.

Molts dels comportaments del motor es poden descriure mitjançant els conceptes de les lleis dels gasos. Per exemple, segons la llei de Boyle,

quan augmenta el volum de la cambra de combustió durant l'aspiració, la pressió disminueix i permet que l'aire entri al cilindre. Durant la compressió, el gas s'escalfa i augmenta la pressió. L'expansió dels gasos calents, descrita per la llei de Charles, és el mecanisme pel qual es capture l'energia de la combustió i es converteix en energia mecànica per impulsar el vehicle [bowers_understanding_2014].

Fases del Cicle Otto ideal

La Figura ?? mostra els processos termodinàmics que es donen en el cicle Otto [morales_caracterizacion_nodate]:

1. 0-1 Aspiració (procés isocòric): La vàlvula d'admissió s'obre i s'aspira una càrrega d'aire i combustible a una pressió teòricament igual a l'atmosfèrica, provocant el descens del pistó. La vàlvula d'escapament roman tancada. L'injector de fuel genera un aerosol de combustible, en forma d'una fina boira de gotes minúscules, que es barreja amb l'aire aspirat.
2. 1-2 Compressió (procés adiabàtic): No existeix intercanvi de calor entre el gas i les parets del cilindre. La vàlvula d'admissió i la d'escapament estan tancades i el pistó comença a pujar, comprimit la mescla que es vaporitza.
3. 2-3 Combustió (procés isocòric): Ambdues vàlvules romanen tancades. Quan el pistó arriba a la part superior del seu recorregut, el gas comprimit s'inflama per l'espurna de la bugia. La combustió de tota la massa gasosa és instantània, per la qual cosa el volum no variarà i la pressió augmentarà ràpidament. Això és degut a que la reacció genera molts més mols de gas que els inicials, i la temperatura augmenta enormement degut a la reacció química.
4. 3-4 Expansió (procés adiabàtic): El gas inflamat empeny el pistó. Durant l'expansió, no hi ha intercanvi de calor i, en augmentar el volum, la pressió també augmenta.
5. 4-1 Escapament (procés isocòric) Quan el pistó es troba en l'extrem inferior del seu recorregut, la vàlvula d'admissió roman tancada i s'obre la d'escapament, disminuint ràpidament la pressió sense variar el volum interior. Després, mantenint la pressió igual a l'atmosfèrica, el volum disminueix.

Cicle Otto Real

El procés Otto real (Figura ??) s'allunya **de forma significativa** de l'ideal.

1. 0-1 Aspiració: La pressió del gas durant l'aspiració és inferior a la pressió atmosfèrica, per tant, el tancament de la vàlvula d'admissió

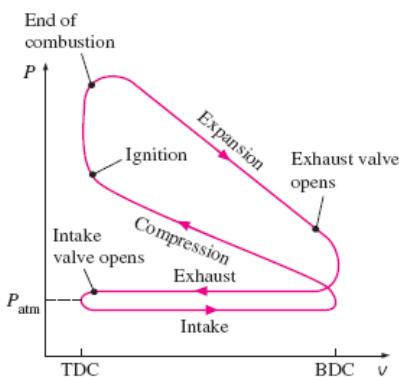
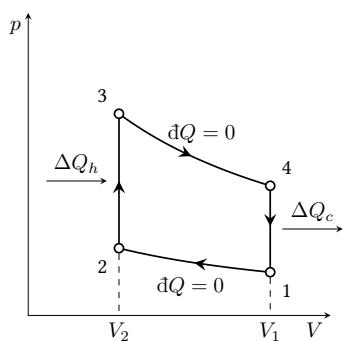


Figura 9: La termodinàmica del cicle d'Otto. A l'esquerra, la situació ideal, on els processos d'expansió i compressió són adiabàtics, mentre que els de combustió i escapament són isocòrics. A la dreta, un esquema del cicle real.

es produeix després que el pistó arriba a l'extrem inferior de la seva carrera. Això proluga el període d'admissió i permet l'entrada de la màxima quantitat de mescla d'aire i combustible al cilindre.

2. 1-2 Compressió: El gas cedeix calor al cilindre, cosa que fa que es refredi i adquireixi menys pressió.
3. 2-3 Combustió: La combustió no és instantània i el volum de la mescla varia mentre es propaga la inflamació. Per obtenir un màxim treball, és essencial triar el moment adequat per a l'encesa. La xispa ha de saltar abans que el pistó hagi finalitzat la carrera de compressió, cosa que augmenta considerablement la pressió assolida després de la combustió i, per tant, el treball guanyat.
4. 3-4 Expansió: L'augment de temperatura dins del cilindre durant la combustió fa que, durant l'expansió, els gasos cedeixin calor al cilindre i es refredin, resultant en una pressió menor. Per tant, es tracta d'un procés no adiabàtic.
5. 4-1 Escapament: En realitat, l'escapament no es produeix instantàniament. Els gasos encara tenen una pressió superior a l'atmosfèrica en aquest període. Per això, la vàlvula d'escapament s'obre abans que el pistó arribi a l'extrem inferior del seu recorregut, permetent que la pressió del gas disminueixi a mesura que el pistó acaba la seva carrera descendent. Quan el pistó realitza la seva carrera ascendent, troba davant seu gasos ja gairebé totalment expandits. A més, la vàlvula d'admissió s'obre abans que el pistó arribi a l'extrem superior del seu recorregut, generant una certa depressió en el cilindre que afavoreix una aspiració més enèrgica.

Cicle Diesel

El motor Diesel és un motor de combustió interna basat en el cicle Otto, però amb la diferència que el combustible s'injecta després de la compressió de l'aire.

Durant l'aspiració, entra només aire en el cilindre. En la compressió, l'aire s'escalfa i, quan el pistó arriba al punt mort superior, s'injecta el dièsel. Un motor diesel presenta uns factors de compressió molt més elevats que un motor Otto, i per tant, la temperatura de l'aire comprimit és molt més alta. Això permet que el dièsel s'encengui per la pressió i la temperatura de l'aire comprimit, sense necessitat d'una espurna. Finalment, l'escapament funciona de manera similar al motor d'encessa per espurna.

Aquest motor permet una major eficiència térmica i té avantatges econòmics en diverses aplicacions. Tot i això, presenta dificultats tècniques en sistemes d'injecció i combustió. Per garantir una combustió neta i eficient, el procés es realitza en millisegons. Els motors Diesel usen ratios combustible/aire molt més baixos, amb la qual cosa la combustió és més completa.

Reaccions de combustió

Per definició, una reacció de combustió és qualsevol reacció entre un material i un oxidant [típicament $O_2(g)$] que allibera energia en forma de calor. Les reaccions químiques alteren els tipus d'enllaços i les posicions relatives dels àtoms dins de les molècules. Els materials inicials s'anomenen reactius, i els materials finals després de la reordenació s'anomenen productes. En una reacció de combustió, el material inicial no oxidant s'anomena combustible i pot ser una varietat de compostos químics [bowers_understanding_2014].

Normalment, la combustió es presenta en química general i orgànica com la reacció dels combustibles hidrocarbonats amb l'oxigen per produir diòxid de carboni i aigua:



No obstant això, els combustibles orgànics contenen més elements que només carboni i hidrogen, i produeixen altres gasos a banda del diòxid de carboni i l'aigua. Els motors de combustió interna també generen combustibles hidrocarbonats no cremats i els anomenats NOx térmics, gasos amb la fórmula NO_x que es formen quan el nitrogen atmosfèric es torna molt calent i reacciona amb l'oxigen atmosfèric. Aquests gasos contribueixen a les emissions dels motors i es redueixen mitjançant tecnologies d'emissions que es tractaran més endavant.

Destillació del petroli

La majoria de motors de combustió interna de gasolina i dièsel estan dissenyats per utilitzar fraccions específiques d'hidrocarburs obtingudes del petroli cru. El petroli és una barreja complexa de compostos orgànics provenents de la descomposició de microorganismes marins enterrats. Només els components més lleugers i volàtils són adequats com a combustible per a vehicles [bowers_understanding_2014].

Aquests components se separen del petroli mitjançant destillació, un procés on el líquid s'escalfa fins a bullir, i els vapors es refreden i es condensen en un recipient. En la destillació industrial, això es fa en una torre de destillació, un cilindre metàl·lic on els diferents components del petroli es condensen a diferents alçades segons el seu punt d'ebullició. Els compostos més lleugers surten per la part superior com a vapor, mentre que els més pesats es condensen més avall (Figura ??).

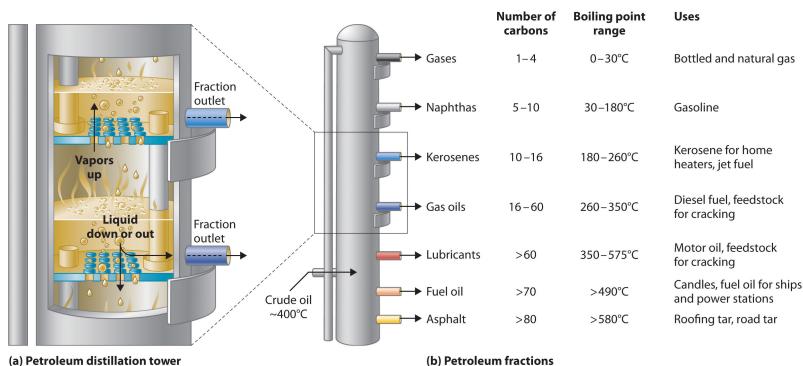


Figura 10: Destillació fraccionada del petroli [noauthor_38_2015].

El dièsel es destilla entre 200°C i 350°C i conté hidrocarburs amb entre 8 i 21 àtoms de carboni. La gasolina, més volàtil, conté alcans lieals (parafines), alcans cíclics (naftalens) i alquens (olefines) de 4 a 12 carbonis i es destilla a temperatures més baixes, pel fet de ser més volàtil. Tant la gasolina com el dièsel inclouen additius químics per millorar la seva estabilitat i resistència a la compressió. Aquests additius soLEN ser substàncies orgàniques contenir nitrogen, fòsfor i oxigen, i també compostos aromàtics (anells de carboni amb enllaços híbrids).

Per simplificar, l'anàlisi de la combustió es centrarà en la gasolina i un dels seus principals components, l'octà, tot i que el mateix principi s'aplica a altres combustibles.

L'índex d'octà

Què significa el número d'octà de la benzina o per què alguns cotxes necessiten gasolina premium? El número d'octà mesura la resistència del combustible a la ignició espontània quan es comprimeix.

L'octà, o n-octà, és un hidrocarbur de la família dels alquans amb fórmula molecular C_8H_{18} . És un líquid incolor, inodor i inflamable. És un component important de la gasolina, ja que té una estructura lineal que li permet tenir una alta resistència a la detonació. Això fa que sigui un combustible ideal per a motors d'alta compressió.

En un motor de combustió interna, el combustible ha de cremar quan s'encén la bugia. Si la compressió fa que es detoni abans d'horaes poden danyar components com vàlvules i pistons. Això es coneix com a picat de biela o preignició.

El número d'octà es determina en un laboratori, cremant el combustible en un motor amb ràtio de compressió variable fins que es detecta el picat. A partir d'això, es compara amb una barreja de **isooctà** i heptà amb la mateixa resistència a la detonació. El número d'octà indica el percentatge d'isooctà en aquesta barreja equivalent. Per exemple, un combustible amb un número d'octà de 90 té la mateixa resistència a la preignició que una barreja del 90% d'isooctà i 10% d'heptà (veure Taula ??).

És important saber que aquest número no indica la quantitat real d'octà en la benzina. Hi ha altres compostos amb més resistència a la detonació que poden donar valors superiors a 100. En resum, com més alta sigui la ràtio de compressió del motor, més alt ha de ser el número d'octà per evitar problemes de preignició.

Nom	Fórmula	Índex	Nom	Fórmula	Índex
n-heptà	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	0	o-xilè		107
n-hexà	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	25	etanol	CH_3CH_2OH	108
n-pentà	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	62	t-butil alcohol	$(CH_3)_3COH$	113
isooctà	$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$	100	p-xilè		116
benzè		106	metil terc-butil èter	$H_3COC(CH_3)_3$	116
metanol	CH_3OH	107	toluè		118

Taula 6: Taula de compostos amb les seves fórmules condensades i índex d'octà (Adaptada de [noauthor_38_2015]).

Molts compostos actuals tenen un índex d'octà superior a 100, cosa que els fa millors combustibles que l'isooctà pur. A més, s'han desenvolupat agents anticolp, també anomenats potenciadors d'octà. Durant molts anys, un dels més utilitzats va ser el tetraetilplom ($C_2H_5)_4Pb$, que a una concentració d'aproximadament $11,36 \text{ g L}^{-1}$ augmentava l'índex d'octà

en 10-15 punts. No obstant això, des de 1975, els compostos de plom han estat progressivament eliminats com a additius de la gasolina a causa de la seva elevada toxicitat.

Per substituir-los, es van desenvolupar altres potenciadors com el metil terc-butil èter (MTBE), que té un índex d'octà elevat i causa poca corrosió al motor i al sistema de combustible. Tanmateix, les fuites de gasolina amb MTBE des de dipòsits subterrànies han contaminat aigües subterrànies en algunes zones, fet que ha portat a restriccions o prohibicions del seu ús. Com a alternativa, s'està promovent l'ús d'etanol, que es pot obtenir de fonts renovables com el blat de moro, la canya de sucre o les gramínees.

Termodinàmica de la combustió

Les reaccions químiques poden ser, a nivell del calor que intercanvien amb l'entorn:

exotèrmiques si desprenen calor i, per tant, l'energia dels productes és més baixa que la dels reactius; o bé

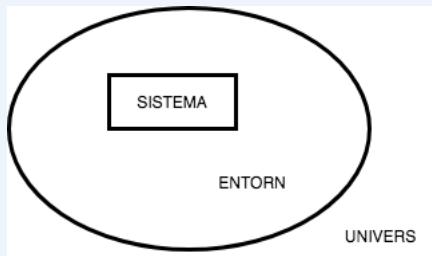
endotèrmiques si l'absorbeixen i els productes acaben tenint més energia que els reactius.

En moltes ocasions mirem d'obtenir treball a partir de la calor produïda en una reacció, com succeix, per exemple, en un procés de combustió o en les reaccions electroquímiques que fan funcionar motors de combustió o elèctrics. La calor generada per la combustió d'una quantitat de combustible s'anomena calor de combustió, i es mesura en J mol^{-1} . Aquesta quantitat varia segons el combustible i la seva composició.

La termodinàmica estudia les relacions entre energia, calor i treball. En aquest capítol treballarem al voltant de la termoquímica, la termodinàmica associada a les reaccions químiques, no només a la combustió.

Sistemes, estats i funcions d'estat

Anomenem sistema a aquella part de l'univers que volem tractar en algun càlcul o experiment. Per exemple, un sistema pot ser un cilindre en un motor de combustió o bé una bateria elèctrica.



L'estat del sistema es caracteritza per unes determinades variables d'estat (P, V, T, E, H, \dots), magnituds físiques macroscòpiques mesurables. La termodinàmica estudia els estats d'equilibri

emes, en els quals les variables d'estat són idèntiques en totes les seves parts i invariants al temps:

els canvis d'estat d'un sistema, les variables d'estat només depenen de l'estat inicial i final del camí utilitzat. Així, per exemple, el treball w no és funció d'estat, mentre que la energia E sí que ho és.

tar els valors d'algunes d'elles, una equació d'estat determina automàticament el valor d'altres. Així, per exemple, en un gas ideal, si coneixem P , V i T , podem determinar E , etc.

is d'estat poden ser

es quan les funcions d'estat varian de manera infinitesimal, mantenint el sistema momentàniament en l'equilibri (l'expansió d'un gas contra una pressió que difereix només dP de la pressió interna, per exemple);

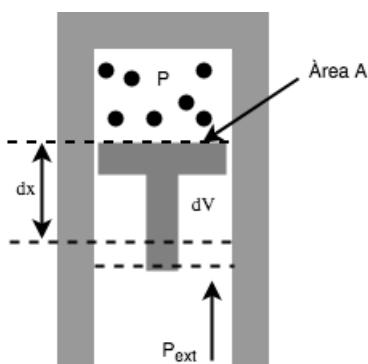
bles en qualsevol altre situació (un procés de combustió, l'expansió d'un gas contra el seu entorn, etc).

Treball

El treball realitzat per una força en desplaçar un cos entre dues posicions es calcula segons:

$$w = \int_{x_1}^{x_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{x}$$

Tenint en compte que $P = \frac{F}{A}$, és fàcil veure que, en el cas d'un pistó que exerceix una pressió externa sobre un gas



tenim

$$dw = -F_{ext}dx = -P_{ext}Adx = -P_{ext}dV$$

i, per tant,

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext}dV$$

EXEMPLE 1. Treball en una expansió isobàrica

Considerem un gas ideal que s'expandeix isobàricament (a pressió constant) des d'un volum inicial V_1 fins a un volum final V_2 . El treball realitzat pel gas durant aquesta expansió es pot calcular com:

$$w = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

On P_{ext} és la pressió externa constant. Si la pressió està en Pa i el volum en m^3 , el treball es mesura en J.

Per exemple, si un gas s'expandeix des de 1 m^3 fins a 2 m^3 a una pressió constant de 100 kPa , el treball realitzat pel gas és:

$$w = -100 \text{ kPa} \times (2 \text{ m}^3 - 1 \text{ m}^3) = -100 \text{ kPa} \times 1 \text{ m}^3 = -100 \text{ kJ}$$

El signe negatiu indica que el treball és realitzat pel sistema (el gas) sobre l'entorn.

Calor

La calor q és una magnitud macroscòpica que representa l'efecte d'infinitud de treballs microscòpics deguts als moviments de les partícules d'un sistema. Com el treball, no és una funció d'estat, ja que depèn del camí que utilitzem per transferir-lo. La calor es medeix en calories o Joules.

La quantitat de calor necessària per incrementar la temperatura un determinat valor d'1 mol de substància és

$$q = nC_m \Delta T$$

Si aquesta expressió la usem per explicar un procés infinitesimal obtenim

$$C_m = \frac{1}{n} \frac{dq}{dT}$$

I com que la capacitat calorífica es pot obtenir a $V = \text{cnt}$ o a $P = \text{cnt}$, podem calcular

$$q_v = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT$$

i

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

Definim com caloria la quantitat de calor necessària per escalfar 1 gr d'aigua 1°C . Per tant, la capacitat calorífica de l'aigua és $C_p = 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. En realitat, això només és cert per a una temperatura donada, ja que la capacitat calorífica depèn lleugerament de la temperatura de partida. En el cas de l'aigua, la caloria es defineix per al pas de 14.5°C a 15.5°C . La quantitat de treball necessària per produir aquesta calor es va determinar per Mayer y Joule el s. XIX com $1 \text{ cal} = 4,1860 \text{ J}$. En química usem més sovint les Capacitats calorífiques molars, C_m , que indiquen la quantitat de calor necessària per escalfar un mol d'una substància 1°C .

EXEMPLE 2. Calor en un procés isocòric

Considerem ara un gas ideal que s'escalfa isocòricament (a volum constant) des d'una temperatura inicial T_1 fins a una temperatura final T_2 . La calor transferida al gas durant aquest procés es pot calcular com:

$$q_v = nC_{v,m}\Delta T = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

On n és el nombre de mols de gas, $C_{v,m}$ és la capacitat calorífica molar a volum constant, i ΔT és el canvi de temperatura. Si la capacitat calorífica està en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ i la temperatura en K, la calor es mesura en J.

Primera llei de la termodinàmica

La primera llei de la termodinàmica estableix que l'energia no es pot crear ni destruir, sinó que es pot transformar d'una forma a una altra. Això es pot expressar com:

$$\Delta U = q + w \quad (13)$$

on ΔU és la variació d'energia interna, q és la calor transferida al sistema i w és el treball realitzat sobre el sistema. U és una funció d'estat, ja que el seu increment ΔU depèn només de l'estat inicial i final, no del camí seguit per arribar-hi. És per això que l'escrivim en majúscules, a diferència de la calor i el treball, que són funcions de camí.

Imaginem una reacció que es dona a pressió constant. En aquest cas, la calor transferida al sistema és la calor de combustió, i el treball realitzat és el treball de compressió. Així, la primera llei de la termodinàmica es pot reescriure com:

$$\Delta U = q - P\Delta V \quad (14)$$

on P és la pressió i ΔV és el canvi de volum. En forma integral, si la pressió no fos constant, això es pot expressar com:

$$\Delta U = q - \int_{V_1}^{V_2} P \, dV \quad (15)$$

Si la reacció estudiada fos a volum constant, és a dir, en un recipient tancat, el treball de compressió seria zero i la primera llei es reduiria a:

$$\Delta U = q_v \quad (16)$$

Per tant, per mesurar la calor de combustió d'un combustible, es pot utilitzar un calorímetre a volum constant, on tota l'energia alliberada per la reacció es converteix en calor. Les reaccions que desprenden calor s'anomenen exotèrmiques, mentre que les que l'absorbeixen s'anomenen

endotèrmiques. Si el sistema absorbeix calor, la variació d'energia interna serà positiva, i si la despren, serà negativa.

Normalment, però, les reaccions químiques succeeixen a pressió constant, i per tant, la calor de combustió es mesura a pressió constant. Això es pot fer amb un calorímetre a pressió constant, on la calor de combustió es converteix en treball de compressió. En aquest cas, ens convé més usar una altra funció d'estat, l'entalpia, que es defineix com:

$$H = U + PV \quad (17)$$

i la calor de combustió es pot expressar com:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = q + w + \Delta(PV) \quad (18)$$

cal notar que a pressió constant, $w = -P\Delta V$, i $\Delta(PV) = P\Delta V$. Per tant,

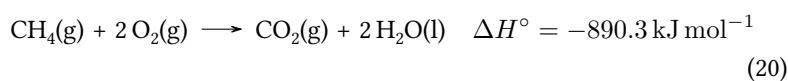
$$\Delta H = q_p \quad (19)$$

Novament, per a un procés exotèrmic a pressió constant, la variació d'entalpia serà negativa, ja que el sistema allibera calor. Això és el que succeeix en una reacció de combustió.

Cal notar que ΔH i ΔU són funcions d'estat, però no són iguals, ja que H inclou el treball de compressió. No obstant això, en processos en solució, el treball de compressió és negligible i $\Delta U \approx \Delta H$.

Increment d'entalpia estàndard

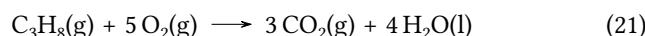
L'increment d'entalpia estàndard d'una reacció, ΔH° , és la variació d'entalpia que es produeix quan els reactius en els seus estats estàndard es converteixen en productes en els seus estats estàndard. Els estats estàndard es defineixen a una pressió d'1 bar i una temperatura específica, generalment 298.15 K (25°C). Aquesta magnitud és molt útil per calcular la calor alliberada o absorbida en una reacció química, ja que permet comparar diferents reaccions en condicions similars. Per exemple, l'increment d'entalpia estàndard de la combustió del metà és:



Aquesta equació indica que la combustió d'un mol de metà allibera 890.3 kJ d'energia en forma de calor. Els valors d'increment d'entalpia estàndard per a moltes reaccions es poden trobar en taules termodinàmiques [lide_crc_2005] (algunes estan recollides en la [taula de paràmetres termodinàmics](#) del curs).

Llei de Hess

La llei de Hess estableix que el canvi d'entalpia d'una reacció química és independent del camí seguit per arribar als productes finals, depenent només dels estats inicial i final. Això permet calcular l'entalpia de reaccions complexes a partir de reaccions més senzilles. Per exemple, considerem la combustió del propà (C_3H_8):



Podem descompondre aquesta reacció en passos més simples basats en les entalpies de formació (veure [taula de paràmetres termodinàmics](#)):



L'entalpia total de la reacció de combustió es pot calcular, aleshores, sumant les entalpies dels passos individuals:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + 3\Delta H_2^\circ + 4\Delta H_3^\circ \quad (25)$$

Substituint els valors:

$$\Delta H^\circ = 104.7 + 3(-393.5) + 4(-285.8) = 104.7 - 1180.5 - 1143.2 = -2219 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Així, la llei de Hess ens permet determinar l'entalpia de reaccions complexes utilitzant dades d'entalpia de reaccions més simples.

L'entalpia estàndard de formació, ΔH_f° és la variació d'entalpia que es produeix quan un mol d'una substància es forma a partir dels seus elements en els seus estats estàndard. L'entalpia d'una reacció es pot calcular a partir de les entalpies de formació estàndard dels reactius i productes utilitzant la següent fórmula:

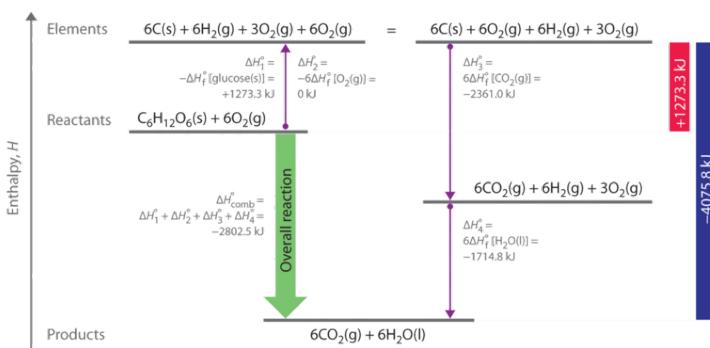
$$\Delta H_{\text{reacció}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productes}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactius}) \quad (26)$$

La Figura ??, per exemple, mostra el cicle termodinàmic que ens permet calcular l'entalpia de combustió de la glucosa a partir d'entalpies de formació tabulades.

Capacitat calorífica

Com hem vist més amunt, la capacitat calorífica es pot expressar com:

$$C = \frac{q}{\Delta T} \quad (27)$$



La capacitat calorífica a pressió constant es denota com C_p i a volum constant com C_v . La diferència entre ambdues és el treball de compressió, i es pot expressar, en el cas dels gasos, com:

$$C_p - C_v = R \quad (28)$$

En el cas de líquids i sòlids, les dues capacitats calorífiques són pràcticament iguals, ja que el treball de compressió és negligible. En el cas dels gasos, la capacitat calorífica a pressió constant és lleugerament més gran que a volum constant, ja que el treball de compressió és positiu.

Substància	Fórmula	C_p	Substància	Fórmula	C_p
Monòxid de carboni	CO	6.97	Metà	CH ₄	8.53
Oxigen	O ₂	7.05	Nitrogen	N ₂	6.97
Diòxid de carboni	CO ₂	8.96	Hidrogen	H ₂	6.88
Aigua (vapor)	H ₂ O(g)	8.02	Etanol	C ₂ H ₅ OH	26.9
Propà	C ₃ H ₈	17.6	Butà	C ₄ H ₁₀	23.5

Relació entre la capacitat calorífica a pressió constant i a volum constant

Per deduir aquesta relació, considerem la primera llei de la termodinàmica:

$$\Delta U = q - P\Delta V$$

A volum constant, el treball de compressió és zero ($\Delta V = 0$), i per tant:

$$\Delta U = q_v = C_v\Delta T$$

A pressió constant, la calor afegida al sistema es descompon en l'increment d'energia interna i el treball de compressió.

$$q_p = \Delta U + P\Delta V = C_p\Delta T$$

Utilitzant l'equació d'estat dels gasos ideals, $P\Delta V = nR\Delta T$, i per a $n = 1$ podem escriure:

$$C_p\Delta T = C_v\Delta T + R\Delta T$$

i, per tant:

$$C_p - C_v = R$$

Figura 11: Cicle termodinàmic de la combustió de la glucosa. La fletxa verda etiquetada $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ}$ representa la reacció de combustió. Alternativament, podríem primer convertir els reactius en els elements mitjançant la inversió de les equacions que defineixen les seves entalpies estàndard de formació (fletxa ascendent, etiquetada com ΔH_1° i ΔH_2°). A continuació, podríem convertir els elements en els productes mitjançant les equacions que defineixen les seves entalpies estàndard de formació (fletxes descendents, etiquetades com ΔH_3° i ΔH_4°). Com que l'entalpia és una funció d'estat, es compleix que: $\Delta H_{\text{comb}}^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ} + \Delta H_4^{\circ}$.

Adaptat de [neauthor178] (2015) (cal mol⁻¹ K⁻¹) de diverses substàncies a 298 K i a pressió constant[mahan_quimica_1997].

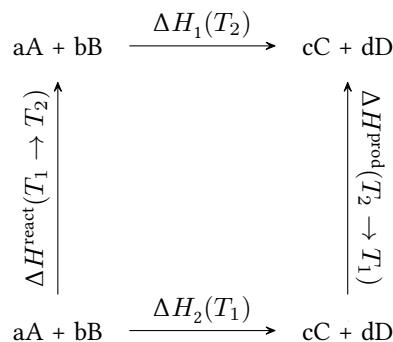
La capacitat calorífica es pot expressar en forma diferencial com:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial q_v}{\partial T} \right)_V \quad (29)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial q_p}{\partial T} \right)_P \quad (30)$$

Dependència de l'entalpia amb la temperatura

L'entalpia d'una substància depèn de la temperatura. Imaginem que volem calcular l'entalpia d'una reacció a una temperatura T_2 a partir de l'entalpia a una temperatura T_1 . Com que l'entalpia és una funció d'estat, podem calcular la variació d'entalpia entre T_1 i T_2 seguint aquest camí:



Podem obtenir la variació d'entalpia com (recordem que la variació d'entalpia és precisament la variació de calor a pressió constant):

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{productes}) dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{reactius}) dT. \quad (31)$$

Si definim la diferència de calor específica:

$$\Delta C_p = C_p(\text{productes}) - C_p(\text{reactius}), \quad (32)$$

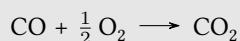
les integrals es poden combinar en:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (33)$$

En el cas que ΔC_p sigui constant, la integral es resol com:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1). \quad (34)$$

EXEMPLE 3. Càlcul de l'entalpia a una altra temperatura
Per exemple, donada la reacció:



amb $\Delta H_{298} = -67,640 \text{ cal}$, calculem ΔH° a 398 K. De la Taula ??, tenim:

$$C_p(\text{CO}) = 6,97 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$C_p(\text{O}_2) = 7,05 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 8,96 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Substituem a la fórmula ??:

$$\Delta C_p = 8,96 - 6,97 - \frac{7,05}{2} = -1,53 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{398} &= \Delta H_{298} - \Delta C_p(398 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\ &= -67,640 \text{ cal} - (-1,53 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 100 \text{ K}) \\ &= -67,793 \text{ cal} = -283,6 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Turbocompressors

En qualsevol reacció química, la combustió implica un reactiu limitant. La cambra de combustió actua com un reactor on el combustible es barreja amb l'oxidant (O_2) i s'encén mitjançant una descàrrega elèctrica que supera la barrera d'energia d'activació. L'entrada de combustible és altament controlable, però el reactiu limitant sol ser l' O_2 . Millorar l'aportació d' O_2 augmenta la potència i l'eficiència del motor.

Un motor de quatre temps amb aspiració natural depèn del buit generat pel moviment descendant del pistó per captar O_2 . Idealment, un cicle complet del pistó absorbeix un volum de gas igual a la cilindrada del motor. No obstant això, les pèrdues per fricció redueixen l'entrada real, definint l'**eficiència volumètrica**, η_V (aire real que entra al cilindre entre volum d'aquest cilindre), que sempre és inferior a 1. Això, combinat amb el 21 % de O_2 en l'aire, limita l'eficiència de la combustió.

Turbocompressors front compressors volumètrics

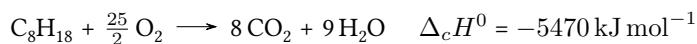
Els turbocompressors i els compressors volumètrics, actuant com a compressors centrífugs, forcen aire addicional al motor, superant les limitacions d'eficiència volumètrica i augmentant l'energia alliberada per cicle. Un compressor centrífug, mitjançant impellidors, imparteix energia cinètica a l'aire d'entrada. Les pales rotatives de l'impellidor empenyen el gas cap a l'exterior, augmentant l'energia cinètica i provocant un flux en espiral. L'augment de velocitat

l'equació de la dinàmica de fluids d'Euler:

$$W_s = u_{\text{out}} C_{\theta,\text{out}} - u_{\text{in}} C_{\theta,\text{in}} \quad (35)$$

s la potència d'entrada de l'eix, u representa la velocitat de la punta de les pales, i C_θ la velocitat tangencial del gas a l'entrada i sortida de l'impellidor. Això és essencialment una versió inversa del principi de Bernoulli, que estableix que un augment en la velocitat d'un fluid produeix simultàniament amb una disminució de la seva pressió. Tant els compressors volumètrics com els turbocompressors operen sota aquests principis, però es diferencien en la forma en què fa girar les pales de l'impellidor. Els compressors volumètrics són accionats per la energia cinètica de politges del motor (prenent part de la potència per generar-ne més), mentre que els turbocompressors són accionats per la calor i el flux dels gasos d'escapament (recuperant energia, en cas contrari, es perdria). Per tant, els turbocompressors es poden considerar "sistemes de recuperació d'energia" que proporcionen millores significatives en l'eficiència del motor.

Analitzem el procés de combustió en un motor convencional i en un motor turboalimentat per entendre millor el paper dels sistemes d'admissió forçada. Si assumim que tota l'energia del motor prové de la combustió de l'octà pur, la reacció termoquímica equilibrada a 298 K és:



Considerem un motor bòxer de 2,5 L d'un Subaru Outback del 2005 amb una eficiència volumètrica del 80 %, un valor típic en motors atmosfèrics. Si la bomba de combustible proporciona prou octà segons la relació estequiomètrica, per determinar l'energia generada en un cicle del motor, cal calcular la quantitat d' O_2 disponible en aquest cicle:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2} V \eta_V}{RT} \quad (36)$$

Si considerem que tot passa a 17 graus de temperatura externa i pressió atmosfèrica:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0.21 \times 2,5 \text{ L} \times 0.80}{0.0821 \times 290 \text{ K}} = 0,017 \text{ mol} \quad (37)$$

L'energia generada en un cicle serà:

$$\Delta_c H^0 = -5470 \text{ kJ mol}^{-1} \times \frac{1}{\frac{25}{2}} \times 0,017 \text{ mol} = -7,4 \text{ kJ cicle}^{-1} \quad (38)$$

ASi considerem el Subaru Outback 2.5 XT del 2005, amb el mateix motor equipat amb un turbocompressor que genera 13,5 psi de sobrealimentació, això augmenta la pressió d'admissió de 1 atm (14,7 psi) a 1,92 atm (28,2 psi). Assumint les mateixes condicions i simplificacions, calculem l'energia generada:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0.21 \times 2,5 \text{ L} \times 0.80 \times 1.92}{0.0821 \times 290 \text{ K}} = 0,034 \text{ mol} \quad (39)$$

$$\Delta_c H^0 = -5470 \text{ kJ mol}^{-1} \times \frac{1}{\frac{25}{2}} \times 0,034 \text{ mol} = -14 \text{ kJ cicle}^{-1} \quad (40)$$

Això representa un augment d'aproximadament el 92 % en l'energia per cicle, coherent amb l'increment de pressió. No obstant això, l'augment real de potència no es duplica. Segons Subaru, el motor atmosfèric produeix 168 hp a 5500 rpm, mentre que el turboalimentat genera 250 hp a 6000 rpm. Convertim aquestes potències en energia per cicle:

$$168 \text{ hp} \times 0,00134 \text{ kJ hp}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \frac{1}{5500 \text{ rpm}} \times 60 \text{ s min}^{-1} \times 2 = 2,7 \text{ kJ cicle}^{-1} \quad (41)$$

$$250 \text{ hp} \times 0,00134 \text{ kJ hp}^{-1} \text{ s}^{-1} \times \frac{1}{6000 \text{ rpm}} \times 60 \text{ s min}^{-1} \times 2 = 3,7 \text{ kJ cicle}^{-1} \quad (42)$$

Aquestes xifres són menors que les prediccions ideals, ja que el model assumeix una conversió del 100 % de calor en treball. L'eficiència real d'un motor de combustió típic és inferior. També cal considerar l'augment de temperatura de l'aire d'admissió causat pel turbocompressor, que redueix la densitat de l'aire i el nombre de mols d'O₂ disponibles.

Per mitigar aquest problema, s'usa un intercanviador de calor, com un intercooler aire-aire, que refreda l'aire d'admissió amb l'aire extern, millorant la densitat del gas i l'eficiència del motor. El Subaru de 250 hp inclou un intercooler amb una presa d'aire funcional, cosa que implica que el guany real degut al turbocompressor és inferior al 37 % anunciat per Subaru.

Sistemes d'injecció metanol/aigua

Per reduir les temperatures del gas d'entrada en sistemes d'inducció forçada, es pot utilitzar el refredament evaporatiu d'un fluid injectat directament al corrent de gas. Injectar metanol o una barreja d'aigua/metanol abans o després del cos de l'accelerador, o directament a la cambra de combustió, ajuda a refredar els gasos d'entrada. L'entalpia de vaporització de l'aigua és de 40,68 kJ mol⁻¹ i la del metanol 35,3 kJ mol⁻¹, eliminant així calor durant la vaporització. Aquests compostos tenen punts d'ebullició moderats, permetent-los ser líquids a temperatures ambientals i vaporitzar-se fàcilment en l'aire d'entrada dels vehicles d'inducció forçada (metanol: 148 °F, aigua: 212 °F). Les velocitats d'evaporació són altes gràcies a sistemes d'injecció que generen gotes petites, augmentant la superfície de contacte, com en els injectors de combustible.

Els gasos d'entrada més freds augmenten la densitat d'oxigen a les cambres de combustió, permetent cremar més combustible i augmentant la potència del motor. Aquest refredament eva-

ambé pot prevenir la predetonació en motors d'inducció forçada o d'alta compressió, i optimitzar el temps d'encesa o utilitzar combustibles de menor octanatge. Refredar els de combustió redueix també la temperatura dels gasos d'escapament, minimitzant la generació de NOx tèrmics (els NOx generats quan el nitrogen atmosfèric contacta amb superfícies calentes com col·lectors d'escapament i convertidors catalítics). Sistemes d'injecció poden utilitzar-se amb o sense interrefredadors, i existeixen sistemes més disponibles per a automòbils [bowers_understanding_2014].

A més, els turbocompressors (i en menor mesura els compressors mecànics) poden millorar l'eficiència del combustible en els vehicles. Per exemple, si es considera que 150 hp és una potència adequada per a un automòbil i una empresa fabrica un motor de 2,0 L sense aspiració forçada amb aquesta potència, també es podria aconseguir la mateixa potència amb un motor més petit, per exemple de 1,5 L, i un turbocompressor. Tots dos motors consumirien la mateixa quantitat de combustible durant l'acceleració, però a velocitat de creuer constant, el motor de 1,5 L hauria de consumir menys combustible que la versió de 2,0 L. Tot i això, el règim de revolucions per minut en una velocitat de creuer específica depèn de la transmissió i altres factors, fent que el motor turbo de 1,5 L probablement funcioni a un règim més alt que el motor de 2,0 L, reduint el guany d'eficiència previst.

Injecció d'òxid nitrós

Un altre mètode per augmentar l'eficiència del motor és la injecció de òxid nitrós (N_2O), que actua com un oxidant alternatiu a la cambra de combustió. Quan una mol de N_2O es descompon en un cilindre calent del motor, es genera una mol de N_2 i mig mol d' O_2 , proporcionant una atmosfera amb un 33 % d'oxigen, molt superior al 21 % de l'aire atmosfèric. A més d'aquest enriquiment en oxigen, l'evaporació del N_2O líquid en el sistema d'admissió refreda substancialment els gasos d'entrada, augmentant-ne la densitat i millorant l'eficiència volumètrica del motor.

Els principals inconvenients d'aquest sistema són que només funciona mentre hi hagi N_2O en els dipòsits a bord (a diferència dels turbocompressors i compressors mecànics, que operen contínuament), la pressió del dipòsit requereix un control acurat i les peces del motor pateixen tensions més altes [bowers_understanding_2014].

Biofuels

Podem també utilitzar les entalpies de formació i combustió per entendre per què els cotxes tenen un menor rendiment de combustible amb combustibles que inclouen etanol. Com que la gasolina és una mescla complexa de compostos orgànics (com s'ha esmentat anteriorment), suposem que la gasolina és predominantment octà per a aquest exercici (basat en [bowers_understanding_2014]). Usant entalpies de formació, és fàcil veure que la combustió d'1 mol d'octà genera 5470 kJ d'energia. Utilitzant la densitat típica de la gasolina ($0,74 \text{ kg L}^{-1}$) i un simple factor de conversió, podem determinar la densitat energètica de la gasolina pura

d'octà:

$$5470 \text{ kJ mol}^{-1} \times \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_{18}}{114,224 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{0,740 \text{ kg}}{1 \text{ L}} = 35\,400 \text{ kJ L}^{-1}$$

Ara, podem utilitzar els conceptes de la llei de Hess i les equacions termoquímiques per determinar l'energia alliberada en cremar 1 mol d'etanol i després usar la densitat de massa i la massa molecular per determinar la seva densitat energètica.

Les entalpies estàndard de formació per al CO₂ (g), l'etanol (l) i l'aigua líquida són, respectivament:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0(\text{CO}_2) &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= -277.7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) &= -285.5 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Calcularem l'energia calorífica obtinguda en la combustió d'1 L d'alcohol etílic amb densitat 790 kg m⁻³ en condicions estàndard.

$$1367 \text{ kJ mol}^{-1} \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46,068 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{0,790 \text{ kg}}{1 \text{ L}} = 23\,400 \text{ kJ L}^{-1}$$

Es pot notar que hi ha substancialment menys energia per litre d'etanol que per litre d'octà. Ara suposem que el teu trajecte diari per l'autopista requereix 200 000 kJ d'energia. Aquesta energia s'utilitza per accelerar el vehicle fins a la velocitat de creuer i inclou les pèrdues d'energia per ineficiències del motor i la transmissió, forces de fregament per mantenir la velocitat i l'energia convertida per l'alternador. Si el teu cotxe utilitza gasolina composta per un 100% d'octà, el càlcul següent mostra que necessites cremar 5,65 L de gasolina per fer aquest trajecte:

$$\frac{200\,000 \text{ kJ}}{35\,400 \text{ kJ L}^{-1}} = 5,65 \text{ L}$$

Ara calculem el volum de combustible necessari per al mateix trajecte si el dipòsit conté un 90% en volum d'octà i un 10% d'etanol. L'energia per litre del combustible barrejat és la mitjana ponderada de les densitats energètiques de l'etanol i l'octà:

$$\frac{200\,000 \text{ kJ}}{(0.9 \times 35\,400 \text{ kJ} + 0.1 \times 23\,400 \text{ kJ})/\text{litre}} = 5,83 \text{ L}$$

La situació és encara pitjor per a un vehicle E-85 que crema un 85% d'etanol, on càlculs similars mostren que cal cremar 7,95 L per cobrir la mateixa distància.

L'etanol i el nostre futur energètic

Malgrat aquests resultats termoquímics, moltes benzineres venen combustibles enriquits amb etanol i existeixen subvencions per a les plantes de producció d'etanol. Això indica que incloure etanol en els combustibles té avantatges. Un és que l'etanol crema a una temperatura més baixa que la gasolina o el dièsel, cosa que redueix la producció de sutge i gasos NOx (NO i NO₂), que es formen principalment per reaccions entre el N₂ i l'oxygen a temperatures molt altes.

L'etanol té un índex d'octà de 113 i, per tant, afegir etanol permet ajustar químicament aquest índex. A més, la disminució de l'eficiència del combustible no és tan severa en la pràctica, ja que l'etanol crema més eficientment en un motor perquè és un combustible oxigenat. Els combustibles oxigenats contenen oxygen en la seva estructura, ajudant a assegurar una combustió completa.

Finalment, diluir la gasolina amb etanol produït localment redueix la dependència de les importacions de combustible i millora la seguretat energètica. A més, l'etanol derivat de cultius és un combustible renovable que absorbeix gairebé tot el CO₂ que allibera durant la combustió en el següent cicle de creixement, fent-lo un combustible de CO₂ net zero. Tot i així, el balanç entre seguretat energètica i seguretat alimentària és subtil i cal tenir-lo present!

Així, per determinar si l'etanol (C₂H₅OH) proporciona realment algun avantatge energètic substancial o una reducció en la producció de gasos d'efecte hivernacle, cal una anàlisi completa del cicle de vida. Les anàlisis del cicle de vida són processos complexos que requereixen tenir en compte totes les entrades i sortides d'energia, així com els efectes econòmics d'un combustible des de la seva producció fins a la seva eliminació. Sovint impliquen moltes hipòtesis fonamentades que poden influir en els resultats.

La majoria dels models mostren que la matèria primera de l'etanol (blat de moro, canya de sucre, etc.) és un factor important per determinar si l'etanol derivat de cultius suposa un avantatge energètic. La selecció de la matèria primera també té un impacte addicional en el subministrament global d'aliments. La modelització de l'economia energètica està més enllà de l'abast d'aquest curs, però és evident que l'ús d'etanol en combustibles és un tema controvertit que posa de manifest la interacció entre la ciència, la societat, els valors, la política i l'economia (llegiu, pere exemple, [baird_environmental_2012]).

Biodièsel: Convertint residus en energia

Els motors dièsel són més eficients que els de gasolina i poden funcionar amb olis vegetals purs o modificats químicament. Una de les barres

principals és la viscositat: molts olis vegetals tenen punts de gelificació alts, impedint el seu ús en climes freds sense preescalafadors.

El combustible dièsel està compost per hidrocarburs de cadena llarga (10-20 àtoms de carboni), similars als àcids grassos presents en els olis vegetals. Aquesta similitud permet que els motors dièsel funcionin amb olis vegetals purs, tot i que hi ha limitacions.

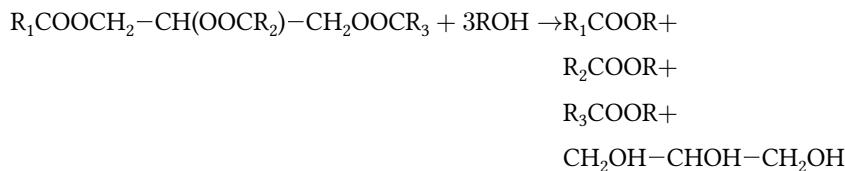
- Viscositat i fluïdesa: A temperatures baixes, l'oli vegetal pot gelificar, impedint el seu flux cap al motor.
- Impureses: Cal filtrar l'oli per eliminar sediments que podrien obstruir els injectors i generar dipòsits de carboni.
- Reactivitat química: Els olis vegetals s'oxiden més fàcilment que els combustibles derivats del petroli, reduint la seva estabilitat i afectant la lubricació del motor.

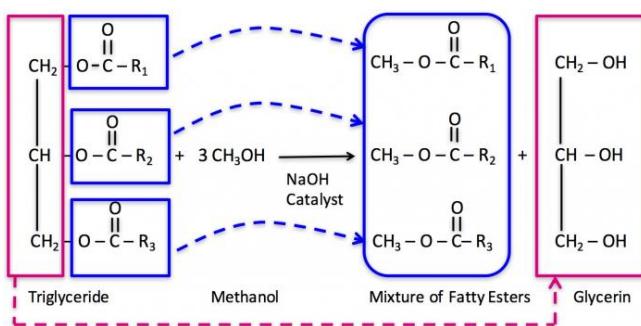
Molts vehicles amb oli vegetal usen dos dipòsits: un amb oli vegetal i un altre amb dièsel per facilitar l'arrencada i evitar dipòsits de carboni.

Una altra possibilitat per utilitzar oli vegetal nou o usat és convertir-lo en biodièsel, un procés químic que produeix un combustible força similar al dièsel derivat del petroli en molts aspectes. La majoria dels olis vegetals contenen principalment polímers biològics amb cadenes de carboni relativament curtes (10–25 àtoms de carboni), anomenats àcids grassos, units a una estructura química curta anomenada glicerina o glicerol. Aquests triglicèrids són els reactius crítics en l'oli vegetal que es convertiran en combustible. Els olis vegetals sovint contenen una certa quantitat d'àcids grassos lliures, que són cadenes individuals amb un grup funcional àcid carboxílic intacte.

Si s'utilitza oli vegetal usat per produir biodièsel, el primer pas és filtrar-lo i aplicar altres mètodes de pretractament per eliminar restes d'aliments i altres sòlids. Normalment, aquests pretractaments són físics més que químics i, per tant, no es discutiran aquí. Un cop l'oli està net, es pot prendre una petita mostra, escalfar-la i titrar-la amb una base forta com l'hidroxid de sodi per determinar-ne el contingut d'àcids grassos lliures[noauthor_115_2023].

El següent pas és dur a terme una reacció química anomenada transestefificació, que separa les molècules d'àcids grassos dels triglicèrids, donant com a resultat èsters d'àcids grassos i glicerol[noauthor_82_nodate]:





Aquest procés es realitza generalment afegint un alcohol a l'oli. El metanol (CH_3OH) és l'alcohol més utilitzat per la seva abundància i baix cost, encara que qualsevol alcohol de cadena curta pot dur a terme la reacció de transesterificació. Aquesta reacció és sovint lenta a causa de la resistència a la desprotonació de l'alcohol, i per això s'afegeix una base forta (com NaOH), que té dues funcions: neutralitzar els àcids grisos lliures i desprotonar l'alcohol per formar un anió alcoxi reactiu.

La barreja d'oli vegetal, alcohol i base es remena i es deixa reaccionar. El resultat són dues capes orgàniques separades: una amb els èsters dels àcids grisos i una altra amb glicerina contaminada amb impureses. La capa d'èsters d'àcids grisos es retira i està pràcticament llesta per a l'ús. En algunes estratègies de producció de biodièsel, aquesta capa es renta amb aigua per eliminar impureses solubles en aigua, incloent-hi la base i l'alcohol residuals. L'alcohol també es pot recuperar destillant la capa no rentada d'èsters d'àcids grisos. Un cop separades la capa aquosa i la dels èsters d'àcids grisos, aquests últims es sequen i s'emmagatzemem per a ser utilitzats en vehicles dièsel.

El biodièsel presenta diversos avantatges i inconvenients en comparació amb el dièsel derivat del petroli. Un avantatge important és la seva manca de sofre. El biodièsel és essencialment un combustible lliure de sofre, mentre que el dièsel de petroli conté diverses quantitats de sofre. L'absència de sofre en el biodièsel implica que no contribueix significativament a la formació de gasos SO_x , responsables de la pluja àcida. A més, estudis han demostrat que el biodièsel pur genera nivells més baixos d'hidrocarburs policíclics aromàtics (PAH), que es consideren cancerígens, així com nivells baixos d'hidrocarburs incombustos, monòxid de carboni (CO), diòxid de carboni (CO_2) i òxids de nitrogen (NO_x).

Tanmateix, el biodièsel conté diferents tipus de molècules en comparació amb el dièsel derivat del petroli i, per tant, pot accelerar la degradació de materials orgànics com mànegues i junes de goma. Alguns dels beneficis del biodièsel també es poden obtenir utilitzant mescles de biodièsel i dièsel de petroli. Hi ha diverses categories estàndard de mescla, i el B-20 (una mescla amb un 20% de biodièsel) ha demostrat reduir les emissions contaminants en comparació amb el dièsel pur.

Com en el cas de l'etanol, determinar si el biodièsel és realment un

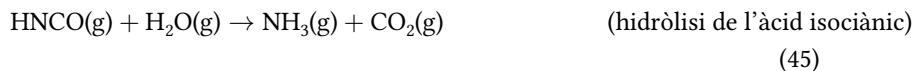
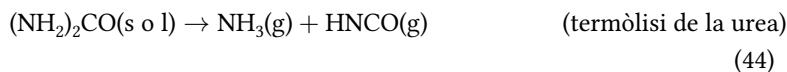
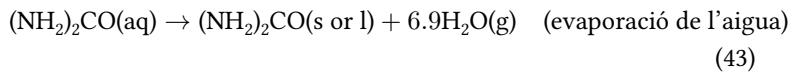
benefici energètic requereix una anàlisi completa del cicle de vida. No obstant això, convertir un flux de residus com l'oli vegetal usat en combustible pot ser una avantatge energètica i és un gran projecte per fer-hi recerca.

Tecnologia de Reducció Catalítica Selectiva (SCR)

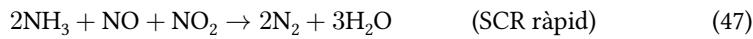
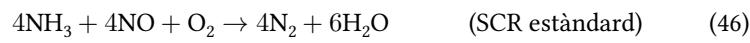
Un sistema SCR injecta un producte (Diesel Exhaust Fluid (DEF), conegut comercialment com AdBlue[®]) en els gasos d'escapament calents, on es descompon en amoníac, que després reacciona a la superfície del catalitzador per produir nitrogen i vapor d'aigua. L'amoníac (NH_3) s'utilitza com a agent reductor; no obstant això, a causa de la seva agressivitat i toxicitat, no s'aplica directament, sinó en forma d'una substància innòcua que allibera NH_3 en el corrent de gasos d'escapament. Això permet que el motor funcioni en condicions òptimes, minimitzant així el consum de combustible i, per tant, les emissions de CO, així com la descàrrega de tots els contaminants excepte NO_x .

Després que els gasos de combustió hagin sortit del motor, primer passen a través d'un catalitzador d'oxidació previ, on els hidrocarburs, el monòxid de carboni i les partícules no cremades s'oxiden tan completament com sigui possible. El NO s'oxida parcialment a NO_2 , ja que la reducció posterior es produeix més ràpidament amb una proporció de mescla NO : NO_2 de 1:1. A continuació, una bomba, controlada per una unitat de monitoratge, injecta AdBlue des d'un tanc separat en el corrent de gasos d'escapament calents, on es produeix la hidròlisi a NH_3 i CO_2 . En la reducció catalítica selectiva pròpiament dita, l' NH_3 reacciona amb la barreja NO/ NO_2 per formar nitrogen i aigua (vapor), que constitueixen el 80 % de la composició natural de l'atmosfera.

AdBlue és una solució aquosa que conté un 32,5 % d'urea d'alta puresa (per pes) en aigua desionitzada. L'amoníac es genera en fase gasosa mitjançant les següents reaccions [selleri_overview_2021]:



En conjunt, el procés SCR es basa en les següents reaccions globals, que tenen lloc en fase gasosa o adsorbida:



Entre aquestes, la reacció més ràpida és la SCR ràpida, que ocorre quan hi ha una quantitat equimolar de NO i NO₂ en els gasos d'escapament. Per aquest motiu, s'ha introduït un catalitzador d'oxidació dièsel (DOC) per assegurar l'oxidació de NO a NO₂. Els DOCs estan guanyant atenció en estudis recents per complir amb regulacions més estrictes, com es veu a la Figura ??.

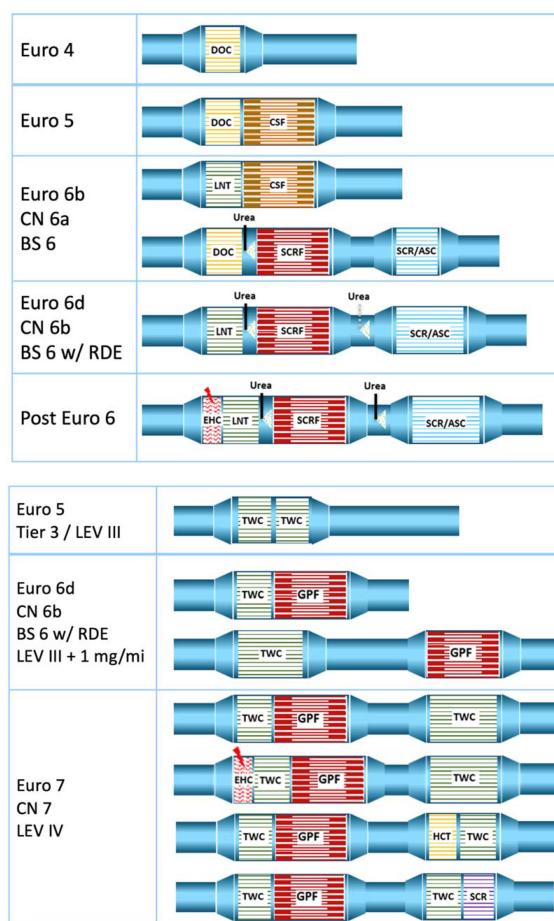
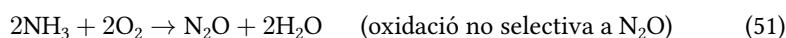
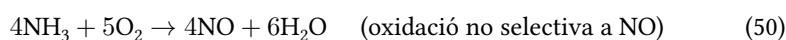
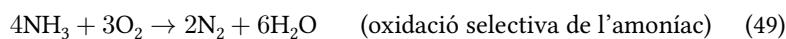
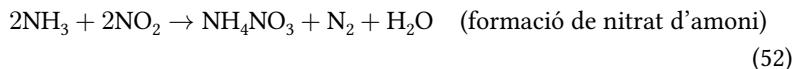


Figura 12: Evolució de la configuració dels sistemes de postractament (ATS) per a motors Diesel (a dalt) i de benzina (a baix) en vehicles lleugers [selleri_overview_2021].

A més de les reaccions esmentades, es poden produir reaccions no desitjades, com l'oxidació selectiva de l'amoniàc a nitrogen o la seva conversió no selectiva a NOx, reduint així l'eficiència del procés:

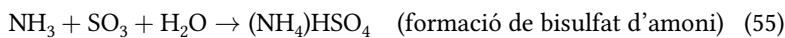


Aquestes reaccions es tornen rellevants a temperatures altes (superiors a 400 °C) i en absència de NO₂ en l'alimentació. Per contra, una alta presència de NO₂ a baixes temperatures pot conduir a la formació no desitjada de nitrat d'amoni i N₂O:



La formació de nitrat d'amoni és crítica per sota de 180 °C, limitant l'eficàcia del procés SCR a temperatures baixes. No obstant això, aquest compost pot ser reduït per NO a 200 °C, generant NO₂ i possibilitant la reacció SCR ràpida, especialment en sistemes catalítics com els Fe-zeolites i V₂O₅-WO₃/TiO₂.

Finalment, la presència de sofre en el combustible, combinada amb la funció oxidativa del DOC, pot conduir a la formació de SO₃ i, posteriorment, de sulfats i àcid sulfúric:



Aquests compostos poden acumular-se al catalitzador, bloquejant-ne els porus i provocant desactivació, tot i que aquest efecte és reversible amb un augment de temperatura. L'àcid sulfúric també pot provocar corrosió en els components del sistema de posttractament i la formació d'aerosols nocius.

Per saber-ne més, consulteu [selleri_overview_2021].

Piles i bateries

(darrera actualització: 6 de febrer de 2026)

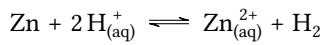
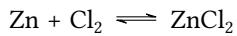
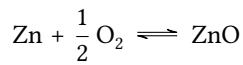
Índex

En aquest capítol estudiarem els processos electroquímics que tenen lloc en les piles i bateries, així com els conceptes de potencial, energia lliure i equilibri químic que ens permetran entendre la seva funcionalitat [bowers_understanding_2014]. El tema explora en particular els processos REDOX, la sèrie electroquímica, l'energia lliure i l'espontaneïtat de les reaccions, així com l'equilibri iònic en solucions aquoses, incloent-hi les reaccions àcid-base. Podeu trobar més informació sobre aquests temes als capitols Reaccions en dissolució acuosa, Reacciones Ácido-Base i Electroquímica de [overby_quimica_2021].

Reaccions de reducció/oxidació (REDOX)

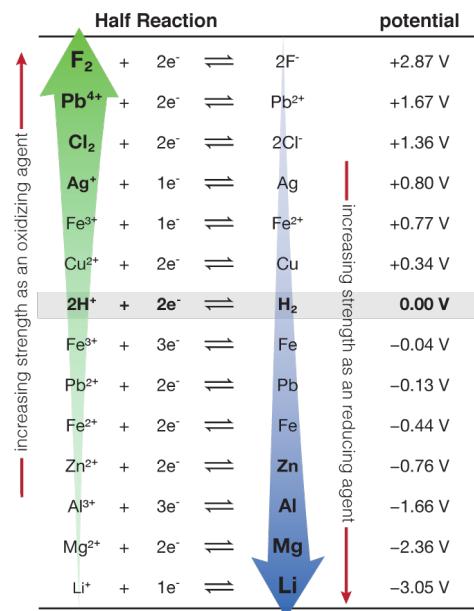
En tot procés REDOX, un element o component químic guanya electrons d'un altre. L'espècie que perd electrons s'oxida, mentre que la que els guanya es redueix. Així, tota reacció REDOX implica oxidació i reducció simultànies.

Els químics també classifiquen els agents REDOX segons la seva funció. Una substància que s'oxida fàcilment és un bon agent reductor, ja que afavoreix la reducció d'altres espècies. Per contra, una substància que accepta electrons fàcilment és un bon agent oxidant. Per exemple, en totes aquestes reaccions en les quals participa el zinc hi ha el mateix procés d'oxidació (pèrdua d'electrons) d'aquest element:



En totes aquestes reaccions, el Zn actua com a agent reductor, ja que amb la seva pròpia oxidació redueix l'altra substància.

Per ordenar aquestes substàncies segons la seva facilitat de reducció, s'utilitza la sèrie electroquímica o sèrie d'activitat.



Quan observem la **taula periòdica**, podem apreciar que hi ha elements amb gran capacitat de donar electrons (metalls alcalins i alcalinoterris, per exemple) i anomenem electropositius. De la mateixa manera, anomenem electronegatius els elements que tenen gran capacitat d'acceptar electrons. Hi ha diverses propostes per assignar electronegativitat als diferents elements, com la de Pauling, Mulliken o Allred-Rochow. Podeu trobar una bona comparativa dels valors [aquí](#).

Definim l'**estat d'oxidació** d'un àtom com la suma de càrregues positives i negatives que té. Els nombres d'oxidació permeten seguir el flux d'electrons en una reacció química. En general, el nombre d'oxidació d'un ió coincideix amb la seva càrrega ideal, tot i que els metalls de transició i alguns no-metalls poden tenir diferents estats d'oxidació. Quan una substància es redueix, el seu nombre d'oxidació disminueix, encara que no necessàriament esdevingui negatiu. La reducció implica guanyar electrons, mentre que l'oxidació implica perdre'ls, fent el nombre d'oxidació més positiu.

En l'enllaç iònic que forma el NaCl, l'estat d'oxidació del sodi és +1 i del clor -1. En una molècula, usem els següents criteris per assignar els estats d'oxidació als diferents elements:

1. L'estat d'oxidació dels elements en qualsevol forma allotòpica en què presentin és zero.
2. L'EO de l'oxigen és -2 en tots els seus compostos, excepte en els peròxids (H_2O_2 , Na_2O_2).
3. L'EO de l'hidrogen és +1 en tots els compostos, excepte en aquells que forma amb metalls, on és -1.
4. L'EO de la resta d'elements d'una substància s'escullen per tal que la

suma de tots ells sigui zero o bé la càrrega que hagi de tenir l'ió que formen.

Concepte de mitja reacció

Pel fet que podem identificar, en una reacció REDOX, les substàncies que es redueixen i les que s'oxiden, podem també separar la reacció global en els dos processos, ja que ens serà útil per comprendre que, de la mateixa manera que fem amb els elements de la reacció, també ens caldrà igualar el nombre d'electrons que s'intercanvien. Això també implica que una reacció REDOX es pot dividir físicament en dos compartiments i que els electrons es poden arribar a compartir amb un conductor, com s'aprecia a la Figura ??.

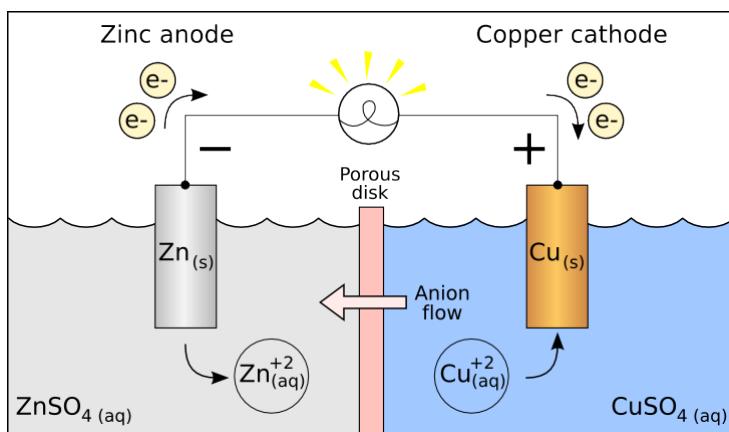
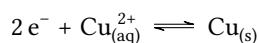
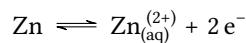


Figura 13: Una cella galvànica per a la reacció $Zn_{(s)} + Cu_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn_{(aq)}^{2+}$. La connexió es tanca mitjançant una membrana porosa als ions, però també es podria fer amb un pont salí (tub permeable que conté una dissolució d'alguna sal com KCl (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Galvanic_cell_with_no_cation_flow.png)

En la reacció global representada a la figura hi ha dos processos simultanis, un a cada vas de reacció:



El pont salí fa que es mantingui el balanç de càrregues positives i negatives a cada vas.

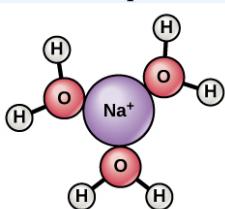
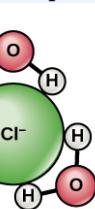
Electròlits

Un **electròlit** és una substància que, en dissoldre's en aigua, es descompon en ions. Això permet que el corrent elèctric es pugui moure a través de la dissolució. Els ions positius es mouen cap a l'eletrode negatiu (en una cella galvànica, el càtode) i els negatius cap a l'eletrode positiu (ànode). Les substàncies que no es descomponen en ions s'anomenen no-electròlits. Exemples d'electròlits són els àcids, les bases i les sals. Per representar la dissolució d'un electròlit en ions, sovint s'utilitza la notació de dissociació iònica. Per exemple, la dissolució de clorur de sodi es pot representar com:



Com que l'aigua és una molècula polar amb càrregues lleugerament positives i negatives, els ions i les molècules polars es poden dissoldre fàcilment en ella. Les càrregues associades a aquestes molècules formen interaccions amb l'aigua, envoltant la partícula amb molècules

Aquest fenomen rep el nom d'esfera d'hidratació, com s'illustra a la figura, i serveix per agrupar les partícules separades o disperses en l'aigua.



Quan afegim compostos iònics a l'aigua, els ions individuals reaccionen amb les regions polars de les molècules d'aigua i els seus enllaços iònics es trenquen en el procés de dissociació. La dissociació té lloc quan àtoms o grups d'àtoms es separen de les molècules i formen ions. Per exemple, considerem la sal de taula (NaCl , o clorur de sodi): quan afegim cristalls de NaCl a l'aigua, les molècules de NaCl es dissocien en ions Na^+ i Cl^- , i es formen esferes d'hidratació al voltant dels ions, tal com s'illustra a la figura. La càrrega parcialment negativa de l'oxigen d'una molècula d'aigua envolta l'iò sodi positiu, mentre que la càrrega parcialment positiva de l'oxigen d'una altra molècula d'aigua envolta l'iò clorur negatiu. Aquesta interacció entre els ions i les molècules d'aigua és el que permet que els ions es mantinguin dispersos en la dissolució.

Balanç reaccions REDOX

Separar les dues semireaccions d'una reacció REDOX ajuda a balancejar l'equació global (tenint en compte també els electrons que s'intercanvien) a més de permetre tenir mesures de la tendència a oxidar/reduir de cada substància. Per fer el balanç, seguim quatre passos:

1. Identifiquem les espècies que es reduueixen o s'oxiden.
2. Escrivim les dues mitges reaccions.
3. Igualem les dues semireaccions en base als elements i les càrregues.
4. Les sumem per obtenir la reacció global.

Cel·les galvàniques

Tant en la cella galvànica de la Figura ?? com en la bateria d'iò Liti de la Figura ??, aprofitem el potencial REDOX de les substàncies per tal d'acumular energia química i transformar-la en elèctrica. Anomenarem càtode a l'eletrode on té lloc la reducció i ànode on té lloc l'oxidació.

Podem definir el potencial estàndar d'una cella, $\Delta\epsilon^\circ$, com al potencial que es produeix en unes condicions determinades, que es fixen com a 1M per a tots els materials solubles, 1 atm per als gasos i, en el cas dels sòlids, la seva forma més estable a 25° . A partir del potencial podem calcular el treball elèctric fent

$$\Delta\epsilon^\circ \times q = w_{elect}$$

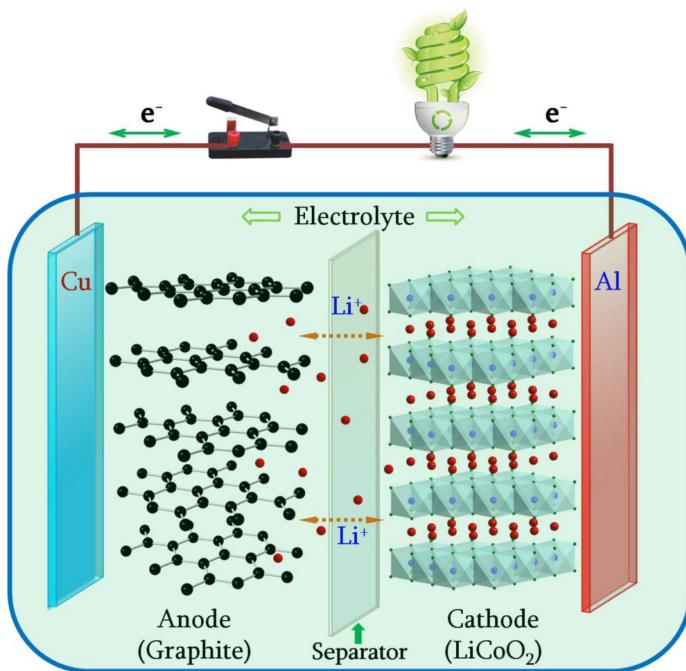
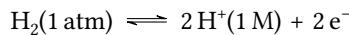


Figura 14: Bateria d'ió Liti
[liu_understanding_2016].

Si la reacció és espontànea, el potencial $\Delta\varphi^\circ$ serà positiu. Per tal de poder tabular els potencials de moltes substàncies, es va prendre la convenció d'assignar el potencial de 0 volt a la mitja reacció:



Energia lliure i espontaneïtat de les reaccions REDOX

Entropia i la segona llei de la termodinàmica

L'entropia és una funció d'estat que mesura el grau de desordre d'un sistema. En un procés reversible, la variació d'entropia ve donada per:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

En un sistema aïllat, l'entropia mai disminueix:

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorn}} \geq 0$$

Veurem aquest concepte amb més detall més endavant en el curs.

Per a estudiar l'espontaneïtat d'una reacció química hem de tenir en compte l'energia lliure, concepte fonamental en termodinàmica que determina l'espontaneïtat i equilibri dels processos químics i físics:

- Energia lliure de Helmholtz (F), útil en sistemes a volum i temperatura constants. Es defineix com $F = U - TS$. Substituint la primera llei de la termodinàmica $dU = \delta Q + \delta W$ i sabent que $\delta Q = TdS$ en

processos reversibles:

$$dF = -SdT - PdV$$

- Energia lliure de Gibbs (G), rellevant en processos a pressió i temperatura constants. Es defineix com $G = H - TS$. El seu diferencial és:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Substituint $dH = dU + PdV + VdP$ i la primera llei $dU = TdS - PdV$, obtenim:

$$dG = VdP - SdT$$

La condició d'espontaneïtat per a una reacció és:

$$\Delta G < 0 \quad (\text{procés espontani})$$

$$\Delta G = 0 \quad (\text{equilibri})$$

$$\Delta G > 0 \quad (\text{procés no espontani})$$

Per tal de determinar si una reacció REDOX és espontània, podem utilitzar la taula de potencials estàndard. Si el potencial de la reacció és positiu, la reacció és espontània. Això també ens permet determinar la direcció de la reacció, ja que la reacció es donarà en el sentit de la disminució de l'energia lliure. L'energia lliure d'una reacció REDOX es pot calcular fent

$$\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$$

on n és el nombre d'electrons intercanviats, F és la constant de Faraday i $\Delta\varepsilon$ és el potencial de la reacció.

Energia lliure i equilibri químic

L'equilibri químic es produeix quan la velocitat de la reacció directa és igual a la velocitat de la reacció inversa, fent que les concentracions dels reactius i productes es mantinguin constants en el temps.

Un exemple general d'una reacció reversible és:



on:

- A i B són reactius,
- C i D són productes,
- a, b, c, d són els coeficients estequiomètrics.

La constant d'equilibri en termes de concentracions (K_c) es defineix com:

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Si la reacció implica gasos, es pot expressar en termes de pressions parcials:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

La relació entre K_c i K_p ve donada per:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

on $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ és la variació del nombre de mols gasosos.

Principi de Le Chatelier

Estableix que si es fa una alteració en un sistema en equilibri, aquest es desplaçarà per contrarestar el canvi. Els factors que afecten l'equilibri són:

- Canvis de concentració:
 - Afegir reactius desplaça l'equilibri cap als productes i viceversa.
- Canvis de pressió:
 - Si la reacció involucra gasos, augmentar la pressió afavoreix el costat amb menys mols gasosos.
- Canvis de temperatura:
 - En reaccions exotèrmiques ($A + B \rightleftharpoons C + D + \text{calor}$), augmentar T desplaça l'equilibri cap als reactius.
 - En reaccions endotèrmiques ($A + B + \text{calor} \rightleftharpoons C + D$), augmentar T afavoreix els productes.

L'energia lliure de Gibbs està relacionada amb la constant d'equilibri K d'una reacció, que veurem a la secció ??, i en determina l'es spontaneïtat:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

on Q és el coeficient de reacció, definit com:

$$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

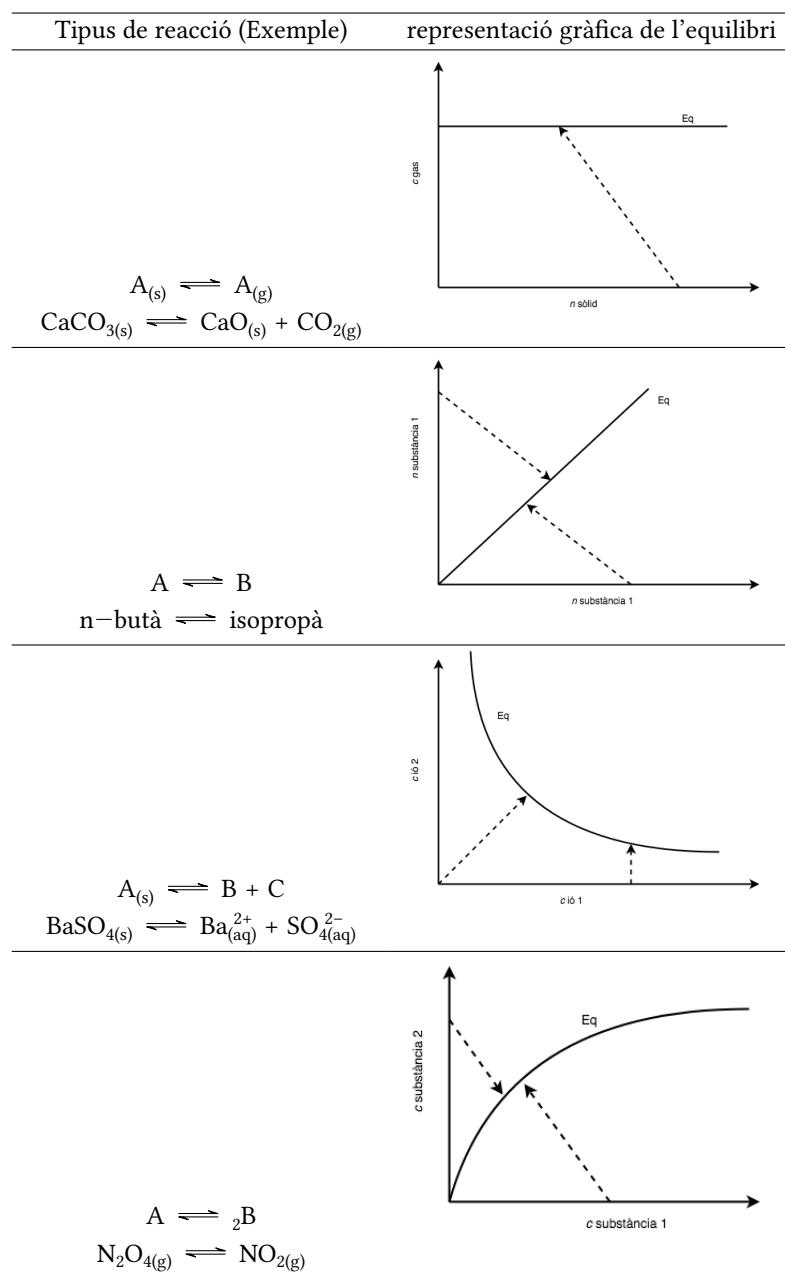
per a les concentracions en qualsevol punt de la reacció. A l'equilibri ($\Delta G = 0, Q = K$):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

L'entalpia lliure normal (ΔG°) es pot calcular a partir de les energies lliures de formació de les substàncies:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{productes}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactius})$$

i correspon a la situació en la que tots els reactius i productes es troben a 1 atm, si son gasos, o a 1 M si son dissolts en aigua.



- Si $K > 1$, $\Delta G^\circ < 0$ i la reacció és espontània en sentit directe.
- Si $K < 1$, $\Delta G^\circ > 0$ i la reacció és no espontània en sentit directe.

Equació de Nernst

El voltatge real d'una cel·la depèn de la concentració. A partir de la $\Delta \varepsilon^\circ$ podem veure com, per a una reacció del tipus



el voltatge de la cel·la es calcularà fent

$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Taula 8: Representació gràfica de processos en equilibri simples. Casos genèrics com $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ són més complexos de visualitzar, però la tendència que segueixen quan els posem lluny de l'equilibri també es pot entendre fàcilment valorant si $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} < K_{eq}$ o $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} > K_{eq}$.

És fàcil veure que, en l'equilibri, $\Delta\varepsilon = 0$.

Desenvolupament de l'equació de Nernst

L'energia lliure de Gibbs d'una reacció electroquímica està relacionada amb el potencial elèctric.

Com que $\Delta G = -nF\Delta\varepsilon$ i $\Delta G^\circ = -nF\Delta\varepsilon^\circ$, substituint a l'equació de Gibbs:

$$-nF\Delta\varepsilon = -nF\Delta\varepsilon^\circ + RT \ln Q$$

Dividint per $-nF$:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Si considerem la temperatura estàndard de 298 K i la constant de gas ideal:

$$\frac{RT}{F} = \frac{(8.314)(298)}{96485} = 0.0257 \text{ V}$$

Així, l'equació de Nernst per a una reacció amb n electrons es pot escriure com:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^\circ - \frac{0.0257}{n} \ln Q$$

o en base decimal:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^\circ - \frac{0.0591}{n} \log Q$$

Equilibri iònic en solucions aquoses

Moltes reaccions químiques tenen lloc en dissolucions aquoses, on els ions es troben en equilibri. Aquest equilibri es pot descriure amb la constant d'equilibri, que ens permet predir la direcció de la reacció i la seva espontaneïtat. En aquesta secció explorarem les reaccions que descriuen processos àcid/base.

Reaccions àcid-base

Així com les reaccions REDOX impliquen una transferència electrònica, existeixen reaccions en les quals hi ha una transferència protònica (H^+), com a mínim en la definició de Lowry-Brønsted (veure més avall), i que anomenem de àcid-base (Figura ??).

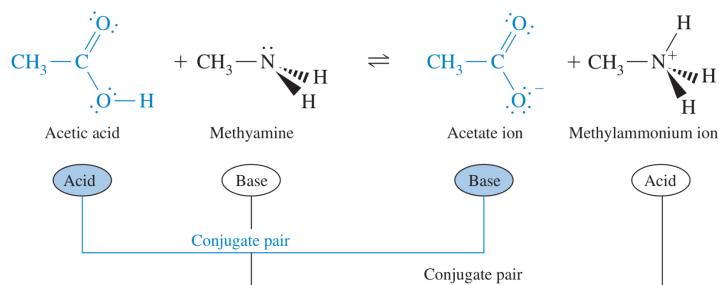


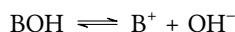
Figura 15: Exemple de reacció àcid-base (font: Stackexchange).

Hi ha tres grans teories que permeten explicar el concepte àcid-base:

D'entre els molts recursos disponibles a la xarxa, és particularment simple i

ben explicat el que trobareu a <https://www.chemguide.co.uk/physical/acidbaseeqia/theories.html>

Arrhenius Arrhenius (1880-1890) va desenvolupar la teoria segons la qual àcids i bases es dissociaven en els seus ions segons:



En realitat, l'existència de l'iò H^+ és fictícia, ja que es troba sempre solvatat amb una molècula d'aigua en forma de H_3O^+ o estats d'hidratació superior.

Lowry-Brønsted Això ens duu de forma natural al concepte d'àcid-base formulat per Lowry-Brønsted (1923): un àcid és una espècie química amb tendència a donar un protó, i una base a acceptar-lo. Així, ens queda:



- a) HBr: És un àcid de Brønsted, ja que pot donar un protó.
 - b) NO_2^- : És una base de Brønsted, ja que pot acceptar un protó.
 - c) HCO_3^- : Pot actuar com a àcid (cedint un protó i formant CO_3^{2-}) o com a base (acceptant un protó i formant H_2CO_3), per tant, és una espècie amfípròtica.

Per a una reacció àcid-base d'una substància acídica en aigua tindríem, per exemple:

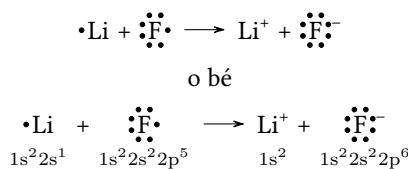


A partir d'aquesta expressió, podem escriure la constant d'equilibri, o constant de dissociació de l'àcid K_a , de la reacció com

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Pots trobar dades de K_a i K_b a https://chem.libretexts.org/Reference/Reference_Tables/Equilibrium_Constants

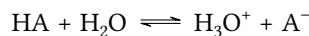
Lewis Finalment, també podem entendre el concepte d'àcid-base a partir de la [definició de Lewis](#) (1923). Segons aquesta definició, un àcid és qualsevol substància que pot acceptar electrons, mentre que una base és tota substància que en pot donar. Es tracta d'una definició més general, ja que no requereix la presència de protons.



Per al que segueix usarem essencialment la definició de Lowry-Brønsted.

Equilibri àcid-base

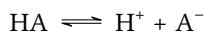
Considerem un àcid dèbil genèric HA en dissolució aquosa:



La seva constant d'acidesa es defineix com:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Podem veure K_a com la constant d'equilibri d'aquesta reacció d'ionització. Tanmateix, en termes generals, si tenim una reacció química del tipus:



la seva constant d'equilibri K_{eq} es defineix com:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Sabem que en dissolució aquosa, la concentració de l'aigua és pràcticament constant i es pot incloure en la constant d'equilibri:

$$K_a = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]$$

EXEMPLE 4. Ionització dels àcids dipròtics

La ionització dels àcids dipròtics en dissolució aquosa és un dels nombrosos exemples coneguts d'equilibris múltiples. Per a la dissociació de l'àcid carbònic (H_2CO_3) a 25°C , s'han determinat les següents constants d'equilibri[overby_quimica_2021]:



$$K'_c = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,2 \times 10^{-7}$$



$$K''_c = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \times 10^{-11}$$

La reacció global és la suma d'aquestes dues reaccions:



i la corresponent constant d'equilibri està donada per:

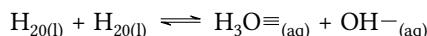
$$K_c = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

i és fàcil veure que:

$$K_c = K'_c K''_c = (4,2 \times 10^{-7})(4,8 \times 10^{-11}) = 2,0 \times 10^{-17}$$

L'escala de pH

La reacció d'equilibri de la hidròlisi de l'aigua es pot escriure com



i té associada una constant d'equilibri K_w :

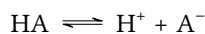
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

amb un valor de 10^{-14} a 25°C si expremem la concentració dels dos ions en M . En aigua pura, doncs, la concentració d'ions H_3O^+ i OH^- és de 10^{-7} M , respectivament. Per tal de facilitar els càlculs treballem normalment en escala logarítmica i definim

$$pH = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Per tant, un valor de $pH=7$ implica que tenim una dissolució neutra pel que fa a la seva acidesa. Una concentració superior de protons ($pH < 7$) implica una dissolució àcida i a l'inrevés.

En equilibri químic, les constants d'acidesa (K_a) i de basicitat (K_b) d'un parell àcid-base conjugat estan relacionades amb el producte iònic de l'aigua, K_w . Aquesta relació ens permet entendre la força relativa d'àcids i bases conjugades. Considerem un àcid feble HA que es dissocia en aigua segons:



La seva constant d'acidesa és:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

D'altra banda, la base conjugada A^- pot reaccionar amb l'aigua:



Amb la constant de basicitat:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Multiplicant K_a i K_b :

$$K_a K_b = \left(\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right) \times \left(\frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right)$$

Cancellant termes comuns:

$$K_a K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Com que el producte iònic de l'aigua és:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

obtenim la relació fonamental:

$$K_w = K_a K_b$$

Aquesta equació ens diu que, com més fort és un àcid (major K_a), més feble serà la seva base conjugada (menor K_b), i viceversa. En concret:

- Si un àcid és fort (K_a gran), la seva base conjugada tindrà un K_b petit, per tant, serà feble.
- Si una base és forta (K_b gran), el seu àcid conjugat tindrà un K_a petit, per tant, serà feble.

Com que a 25°C el producte iònic de l'aigua és $K_w = 10^{-14}$, això implica que:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

Així, si coneixem pK_a , podem trobar pK_b fàcilment.

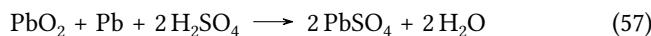
Equació de Henderson-Hasselbalch

L'equació de Henderson-Hasselbalch relaciona el pH d'una dissolució àcida amb el pK_a i la concentració d'ions presents:

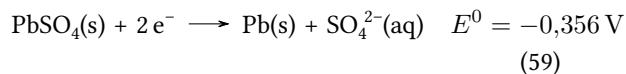
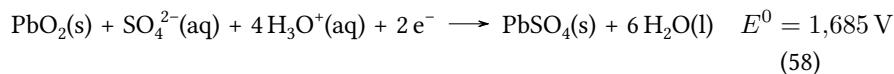
$$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Principis de la bateria de plom-àcid

La bateria de plom de cotxe està composta per 6 celles idèntiques connectades en sèrie. Es pot recarregar invertint la reacció electroquímica normal en aplicar un voltatge extern entre el càtode i l'ànode, un procés conegut com electròlisi. En les reaccions químiques espontànies, es converteix l'energia química en energia elèctrica, mentre que en l'electròlisi s'utilitza l'energia elèctrica per induir una reacció química no espontànua. La reacció global de descàrrega en una bateria de plom-àcid és [may_lead_2018]:



Les semireaccions són:



El potencial estàndard de la cel·la s'obté sumant els potencials estàndard de les semireaccions:

$$E_{\text{cel·la}}^0 = E_{\text{càtode}}^0 - E_{\text{ànode}}^0 = (1,685 \text{ V}) - (-0,356 \text{ V}) = 2,041 \text{ V} \quad (60)$$

El material actiu positiu és diòxid de plom altament porós, mentre que el material actiu negatiu és plom finament dividit. L'electròlit és àcid sulfúric aquós diluit, que participa en el procés de descàrrega. Durant la descàrrega, els ions HSO_4^- migren cap a l'elèctrode negatiu i produueixen ions H^+ i sulfat de plom. A l'elèctrode positiu, el diòxid de plom reacciona amb l'electròlit per formar cristalls de sulfat de plom i aigua. Tots dos elèctrodes es descarreguen fins a formar sulfat de plom, que és un mal conductor, i l'electròlit es dilueix progressivament a mesura que avança la descàrrega (Fig. ??).

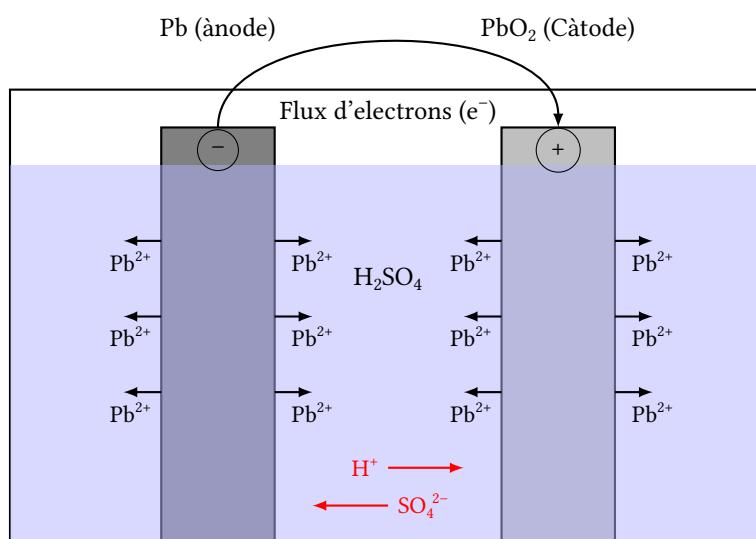
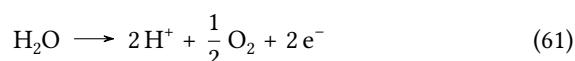


Figura 16: Esquema d'una bateria de plom-àcid durant la descàrrega.

Durant la càrrega, es produeixen les reaccions inverses. A mesura que les celles s'acosten a l'estat complet de càrrega i els elèctrodes es converteixen progressivament de nou en diòxid de plom i plom, s'incrementa la concentració de sulfat. Una càrrega excessiva provocarà pèrdua d'aigua, ja que aquesta es descompon en hidrogen i oxigen per electròlisi. No obstant això, el sobrepotencial necessari per a aquest procés és prou alt perquè la pèrdua d'aigua es pugui gestionar controlant el voltatge de càrrega.

Per a bateries inundades, una selecció adequada dels aliatges de la graella i els paràmetres de càrrega permeten reduir la pèrdua d'aigua a nivells molt baixos, de manera que només cal afegir aigua ocasionalment per al manteniment de la bateria. Tanmateix, si una cella segellada està dissenyada perquè l'electròlit estigui immobilitzat en un separador de matriu de vidre absorbent (AGM) o gelificat amb sílice finament dispersa, es poden formar canals entre les plaques positiva i negativa. Aquests canals poden ser porositat interconnectada en les bateries AGM o microesquerdes en el gel, permetent el pas de gas d'oxigen des de l'elèctrode positiu, on es genera, fins a l'elèctrode negatiu, on reacciona amb el plom per formar sulfat de plom. Les reaccions són:



La difusió d'oxigen en fase gasosa des de l'elèctrode positiu al negatiu és molt més ràpida que en l'electròlit líquid. L'oxigen es recombina químicament per produir sulfat de plom, que és el producte normal de descàrrega, despolaritzant la placa, que després es recarrega a plom com en el procés de càrrega normal.

Altres requisits per a les celles segellades de recombinació inclouen la selecció d'aliatges de graella amb un alt sobrepotencial d'hidrogen per reduir l'evolució d'hidrogen a l'elèctrode negatiu i, en general, l'ús de materials d'alta puresa tant per als materials actius com per a les gruelles. A més, les celles han d'incorporar vàlvules unidireccionals per permetre l'alliberament de petites quantitats d'hidrogen i evitar l'entrada d'aire. Les bateries amb aquestes celles es coneixen com a bateries de plom-àcid regulades per vàlvula (VRLA), ja que tenen una vàlvula unidireccional que allibera gas de la cella quan la pressió interna arriba a un nivell preestablert, però impedeix l'entrada d'aire.

Per aprendre més: <http://chembook.org/page.php?chnum=7§=9>.

Enllaç Químic i Forces Intermoleculars

(darrera actualització: 6 de febrer de 2026)

Índex

Introducció

Sovint, les observacions macroscòpiques fetes amb els sentits estan arrelades en els tipus i les intensitats de les atraccions/repulsions entre espècies químiques a escala molecular. Per exemple, els teus ulls et diuen que encerar un cotxe fa que l'aigua formi grans gotes anomenades perles, però com ho fa, i com protegeix la cera el cos del cotxe de l'oxidació? Per què els sabons fan escuma i per què hi ha sabons i detergents especialitzats per a l'automòbil? Per què hi ha diferents "pesos" per a l'oli de motor i per què el teu cotxe necessita un en particular? Totes aquestes preguntes estan relacionades amb les forces que es desenvolupen entre molècules en vapors, líquids i superfícies sòlides, a diferència de les interaccions d'enllaç, que ocorren dins d'una molècula [bowers_understanding_2014]:

- Per a un àtom individual i per a les reaccions químiques, les forces d'enllaç dins de les molècules són importants. És l'energia emmagatzemada en els enllaços químics la que fa que els hidrocarburs com l'octà siguin excellents combustibles per al motor.
- Per entendre grans col·leccions de molècules que podem veure, agafar i tocar, les forces intermoleculars esdevenen més importants. Per exemple, les forces intermoleculars molt fortes entre les molècules d'H₂O en l'aigua són la raó darrere del punt d'ebulició anòmalament alt d'aquesta petita molècula. Aquestes forces són més febles que els enllaços covalents o iònics, però són essencials per entendre la conducta de les substàncies en estat líquid i sòlid.

L'enllaç químic

Què entenem per molècula? Què és un enllaç? De quins tipus n'existeixen?

Tipus d'enllaços

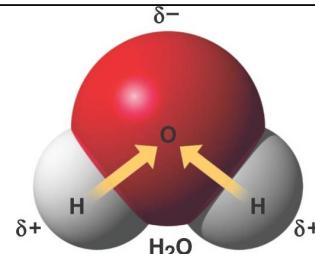
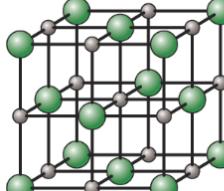
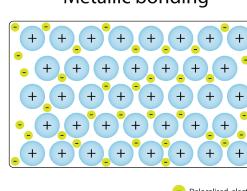
És útil usar uns models conceptuals que expliquin l'estructura molecular. Són models extrems que no sempre es segueixen de manera exacta per les substàncies químiques. Sovint tenim barreges d'aquests models en un sistema real, però serveixen per conceptualitzar la manera en què la matèria s'organitza a nivell molecular i atòmic.

Els enllaços químics són les forces que mantenen els àtoms units en una molècula. Hi ha tres tipus d'enllaços químics: enllaços covalents, enllaços iònics i enllaços metàllics. La taula ?? mostra les característiques de cada tipus d'enllaç.

Taula 9: Característiques dels tres tipus d'enllaç

Característica	Enllaç covalent	Enllaç iònic	Enllaç metàlic
Formació	Compartició d'electrons	Transferència d'electrons	Mar d'electrons
Àtoms participant	Àtoms no metà·lics	Àtoms metà·lics amb no metà·lics	Àtoms metà·lics
Força	Forta	Molt forta	Variable
Punt de fusió	Variable (alt en xarxes covalents, baix en molècules)	Alt	Variable (generalment alt)
Conductivitat elèctrica	No conductors (excepte grafit)	Conductors en solució o fosos	Bons conductors en estat sòlid i fos
Solubilitat	Depenent de la seva polaritat	Solubles en aigua, insolubles en solvents orgànics	Insolubles en la majoria de solvents
Duresa	Depèn de l'estructura (diamant molt dur, substàncies moleculars toves)	Durs però fràgils	Generalment dúctils i malleables
Exemples	H_2 , O_2 , CH_4 , SiO_2 , diamant	$NaCl$, KBr , CaF_2	Fe, Cu, Al, Ag

Taula 9: (Continuació)

Característica	Enllaç covalent	Enllaç iònic	Enllaç metàlic
Estructures	 <p>H_2O</p>		<p>Metallic bonding</p>  <p>Delocalised electrons Metal ions</p>

La majoria dels enllaços químics tenen propietats intermèdies entre el covalent i l'iònic però estan força apropiats d'alguns dels dos models.

Enllaç covalent

Els enllaços covalents es formen quan dos àtoms comparteixen electrons. Aquest tipus d'enllaç és molt comú en molècules orgàniques i inorgàniques. Els enllaços covalents poden ser simples, dobles o triples, dependent del nombre d'electrons compartits. Els enllaços covalents poden ser polars o no polars. En un enllaç covalent polar, els electrons es comparteixen de manera desigual entre els àtoms. Això es deu a la diferència d'electronegativitat entre els àtoms. En un enllaç covalent no polar, els electrons es comparteixen de manera igual entre els àtoms. Els enllaços covalents no polars són més forts que els enllaços covalents polars. Els enllaços covalents polars són més forts que els enllaços iònics. Els enllaços covalents són els més forts dels tres tipus d'enllaços químics.

Els enllaços vibren constantment per la T no nulla de les molècules. No obstant això, podem mesurar distàncies d'enllaç promig que es pot mesurar a partir d'estudis de raigs X o l'espectroscopia molecular (Taula ??). Els valors de la taula són molt constants a totes les molècules que

Enllaç	BD / Å	Enllaç	BD / Å
F ₂	1.42	HF	0.92
Cl ₂	1.99	HCl	1.27
Br ₂	2.28	HBr	1.41
I ₂	2.67	HI	1.61
ClF	1.63	H ₂	0.74
BrCl	2.14	N ₂	1.094
BrF	1.76	O ₂	1.207
ICl	2.32	NO	1.151
		CO	1.128

Taula 10: Distàncies d'enllaç típiques de molècules diatòmiques[mahan_quimica_1997]

contenen aquests enllaços, fins i tot més que no pas el que succeeix amb les energies d'enllaç promig de la Taula ???. Quan això no es compleix és perquè hi ha enllaços diferents (dobles, triples...). Per exemple, entre l'età (C₂H₆), l'etilè (C₂H₄) i l'acetilè (C₂H₂) les energies d'enllaç entre els àtoms de C varien de 83 a 146 i 200 kcal mol⁻¹, i les distàncies de 1.54 a 1.34 i 1.20, respectivament.

També es dóna constància en les geometries de les molècules, com s'aprecia a la Figura ??.

Enllaç iònic

Els enllaços iònics es formen quan un àtom cedeix electrons a un altre àtom. Aquest tipus d'enllaç és comú en compostos iònics com el clorur

Molecular Geometry Chart				
# of Electron Groups	Number of Lone Pairs	Electron Pair Arrangement	Molecular Geometry	Approximate Bond Angles
2	0	linear		180°
	0	trigonal planar		120°
3	1	bent		<120°
	0	tetrahedral		109.5°
	1	trigonal pyramid		<109.5° (~107°)
4	2	bent		<109.5° (~105°)
	0	trigonal bipyramidal		90°, 120°
	1	see-saw		<90°, <120°
5	2	T-structure		<90°
	3	linear		180°
	0	octahedral		90°, 90°
6	1	square pyramidal		90°, <90°
	2	square planar		90°

Figura 17: Estructures moleculars típiques, mostrant alguns angles d'enllaç rellevants

de sodi (NaCl). En un enllaç iònic, un àtom es converteix en un ió positiu (catió) i l'altre àtom es converteix en un ió negatiu (anió).

Formulació de Lewis d'un enllaç iònic En termes de Lewis, la formació d'un enllaç iònic sorgeix de la transferència d'electrons d'un àtom a un altre. Quan es produeix aquesta transferència, tots els electrons de valència de l'element més electropositiu (d'un dels tres primers grups de l'esquerra de la taula periòdica) són eliminats per exposar el nucli de l'àtom. Els electrons alliberats són acceptats als orbitals buits de la capa de valència de l'àtom més electronegatiu (normalment dels grups immediatament a l'esquerra dels gasos nobles), omplint així la capa de valència (Figura ??).

Així, la formació del compost iònic clorur de sodi es pot representar pel següent procés:

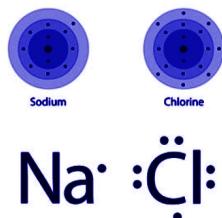


Figura 18: Representació amb notació de Lewis de la formació de NaCl

La formació de l'òxid d'alumini (alúmina) implica seleccionar prou àtoms d'alumini i oxigen per assegurar que tots els electrons alliberats pels àtoms d'alumini (tres de cadascun) siguin acomodats pels àtoms d'oxigen (cadascun dels quals pot acceptar dos electrons):



El nombre d'àtoms requerits per equilibrar els electrons donats i acceptats s'indica en la fórmula química Al_2O_3 per a l'òxid d'alumini.

L'Energia en la Formació d'Enllaços Iònics El fet que la transferència d'electrons representada en aquests diagrames condueix a una disminució de l'energia es pot verificaravaluant les energies associades al procés. L'energia total de formació d'un Na^+ ió i un Cl^- ió és la suma de tres termes[noauthor_chemical_2025]:

1. L'energia d'ionització necessària per ionitzar un àtom de sodi.
2. L'energia alliberada quan un electró del sodi s'adhereix a un àtom de clor.
3. L'energia d'interacció entre el catió i l'anió, anomenada energia de xarxa.

Aquesta última contribució és fonamental, ja que compensa el cost energètic de la ionització del sodi i l'atracció entre les càrregues oposades fa que l'espècie final $\text{Na}=\text{Cl}^-$ sigui més estable que els àtoms neutres.

Tot i que, com veurem més endavant, l'estructura electrònica d'un àtom és complexa, podem pensar que des de la distància la distribució dels electrons segueix una forma propera a esfèrica. Per tant, i seguint la llei de Coulomb, aquestes esferes es comporten com si la seva càrrega estigués concentrada al seu centre, de manera que podem considerar els ions com a càrregues puntuals.

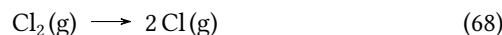
En el cas del clorur de sodi (NaCl), l'espectroscòpia de raigs X mostra que l'estructura del compost és regular amb esferes que contenen 10 i 18 e^- cadascuna, corresponents als ions Na^+ i Cl^- , respectivament. Això demostra que els ions existeixen i que, per tant, les forces que uneixen aquests ions han de ser, per força, elèctriques.

El Cicle de Born-Haber L'anàlisi de la formació d'un compost iònic a partir dels seus elements es tracta comunament en termes d'un cicle de Born-Haber, que desglossa el procés en una sèrie de passos amb energia coneguda. Per exemple, el cicle de Born-Haber per a la formació de NaCl inclou:

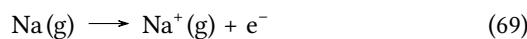
1. L'atomització del sodi:



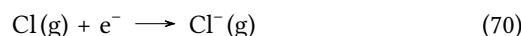
2. Dissociació de les molècules de clor:



3. Ionització del sodi:



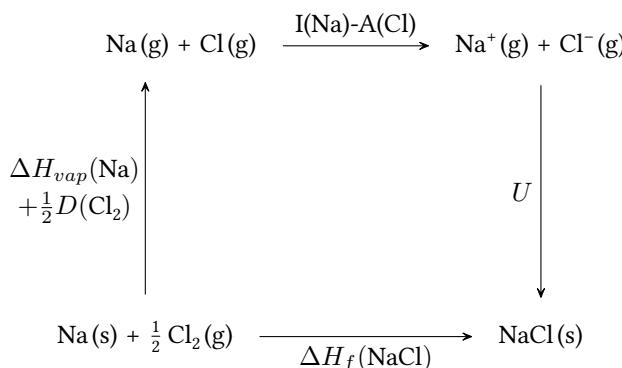
4. Afinitat electrònica del clor:



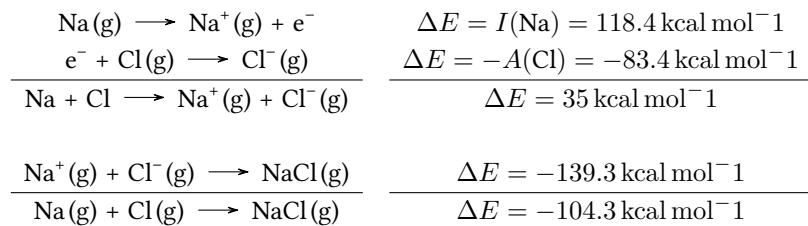
5. Energia de xarxa:



L'energia de xarxa és tan gran que més energia és alliberada en aquest pas que la necessària per als passos anteriors combinats, fent que el NaCl sòlid tingui menor energia que el sodi metàllic i el clor gasós.



Tenint en compte altres dades experimentals, podem veure que la formació d'un mol de molècules de NaCl implica les següents relacions energètiques:



L'esquema ens mostra que, d'entrada, els ions no tendiran per ells mateixos a formar-se, i necessiten de l'energia que es desprèn en formar les interaccions Coulòmbiques entre aquests ions per tal de que sigui favorable.

No obstant, ens interessa entendre com es formen els cristalls de NaCl. De fet, aquests cristalls tenen pressions de vapor extremadament baixes i, per tant, difícilment trobarem aquestes molècules gasoses. Per a calcular quanta energia es desprèn en formar aquests sòlids hem de tenir en compte l'entalpia de malla ΔH_L . Aquesta és, per al cas que ens ocupa, a l'entalpia molar estàndar (1 atm i 0°C) del procés $\text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$. A $T = 0K$, $\Delta H_L = U_L$, l'energia de malla, que només depèn de les interaccions Coulòmbiques dels ions. A T normals, la diferència entre les dues és relativament menor.

Fem un càcul d'aquesta energia potencial. Imaginem una disposició lineal d'ions positius i negatius amb càrregues $+z$ i $-z$, respectivament, separats per una distància d . L'energia potencial del primer ió seria:

$$E_p = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \times \left(-\frac{z^2 e^2}{d} + \frac{z^2 e^2}{2d} - \frac{z^2 e^2}{3d} + \frac{z^2 e^2}{4d} - \dots \right) \quad (72)$$

$$= \frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \times \underbrace{\left(-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \dots \right)}_{-\ln 2} \quad (73)$$

$$= -\frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 d} \ln 2 \quad (74)$$

Quantitat que haurem de multiplicar per 2 per tal de considerar els dos costats de l'ió, així com per N_A per tal d'obtenir el valor molar. Finalment, podríem generalitzar el resultat per a qualsevol xarxa d'ions de càrregues de diferent signe z_A i z_B , tot obtenint el resultat:

$$E_p = -A \frac{|z_A z_B| N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 d}$$

on A és la constant de Madelung, que depèn de l'estructura tridimensional del cristall (per al NaCl, $A = 1,748$).

No obstant, aquesta no és l'única contribució a l'energia de malla, ja que cal incorporar el solapament que es produceix entre els orbitals dels dos ions quan s'apropen. Aquesta és proporcional al factor $\exp -\frac{d}{d^*}$, on d^* es pren amb valor 34.5 pm.

Si sumem les dues contribucions i trobant-ne el mínim, obtenim l'equació de Born-Mayer:

$$E_{p,min} = -\frac{N_A |z_A z_B| e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) A \quad (75)$$

Exercici 1 (Equació de Born-Mayer). Dedueix l'equació de Born-Mayer a partir de considerar, de forma simplificada, que l'energia d'atracció Coulòmbica es pot expressar com $-\frac{Me^2}{r}$ i que la repulsió entre ions es pot expressar com $\frac{B}{r^n}$.

Exercici 2 (Energia de malla). L'òxid de magnesi, MgO, té la mateixa estructura que el NaCl. Sabent que $(Mg^{2+}) = 72pm$ i que $(O^{2-}) = 140pm$, calcula l'energia de malla d'aquest compost iònic.

Propietats dels sòlids iònics Els sòlids iònics són compostos formats per ions que es mantenen units per forces electrostàtiques. Aquestes forces són molt fortes, de manera que els sòlids iònics tenen punts de fusió i ebullició molt alts. Els sòlids iònics són generalment durs i fràgils, i no condueixen l'electricitat en estat sòlid, però sí quan es fonen o es dissolen en aigua.

Un sòlid iònic és una xarxa tridimensional de cations i anions atrets per forces electrostàtiques. Aquest és el cas, per exemple, del NaCl, CaF₂ o Cs₂O, en què la diferència d'electronegativitats entre els elements és molt gran. En canvi, si aquesta diferència és menor (p. ex. NB), es diu que l'enllaç iònic presenta un cert caràcter covalent.

- En un sòlid iònic ideal, els electrons es troben totalment localitzats en els seus ions respectius, de manera que no hi ha una localització electrònica com ens passa en els sòlids covalents. És precisament aquest el motiu pel qual els sòlids iònics no condueixen el corrent (només el condueixen quan estan fosos).
- Els sòlids iònics són generalment menys densos, menys durs i més fràgils i trencadissos que els metalls. Per això no són mecanitzables com els metalls.
- Els sòlids iònics són generalment solubles en aigua (p. ex. halita o NaCl, CaCl₂), però hi ha excepcions (la fluorita o CaF₂ és molt insoluble en aigua).

Els sòlids iònics són sòlids cristal·lins que compleixen:

1. Cada catió té al seu voltant el màxim nombre possible d'anions i cada anió el màxim nombre possible de cations (màxim nombre de coordinació (N.C.) possibles per a cations i anions).

2. La separació entre ions de la mateixa càrrega és la màxima possible i entre ions de càrrega oposada la mínima possible (generalment hi ha contactes directes anió-catí).
3. La proporció entre el nombre d'anions i cations ha de correspondre a l'estequiometria del sòlid.

La major part d'estructures dels sòlids iònics es poden considerar derivades d'un empaquetament més o menys compacte d'anions amb els cations ocupant tots o una part dels forats que deixen els anions, ja que generalment els cations són més petits que els anions. Segons les **regles de Pauling**:

1. Al voltant de cada catí, es forma un poliedre de coordinació d'anions. La distància catí-anió en aquest poliedre es determina per la suma dels radis del catí i l'anió, i el nombre de coordinació es determina pel ratio entre els radis del catí i l'anió. El nombre de coordinació augmenta a mesura que el ratio de radis augmenta, amb diferents geometries corresponents a diferents nombres de coordinació.
2. La compartició d'arestes i, especialment, de cares entre dos poliedres d'anions en una estructura cristal·lina disminueix la seva estabilitat.
3. En una estructura cristal·lina que conté diversos cations, aquells amb alta valència i un nombre de coordinació petit tendeixen a no compartir elements polièdrics.
4. El principi de la parsimònia. El nombre de diferents tipus de constituents en un cristall tendeix a ser petit.

Taula 11: Nombre de Coordinació, Ràtio Catió/Anió i Geometria en Sòlids Iònics

N.C.	$r_{\text{catí}}/r_{\text{anió}}$	Exemples de Sòlids Iònics	Geometria
2	<0.155	BeO	Lineal
3	0.155 - 0.225	NaCl, ZnS	Triangular
4	0.225 - 0.414	CaF ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Tetraèdrica
6	0.414 - 0.732	KCl, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , FeO, MnO	Octaèdrica
8	0.732 - 1.0	K ₂ O, Cs ₂ O	Cúbica
12	1.0	K ₂ O	Cúbica/Hexagonal

Taula 12: Sistemes cristal·lins i reticules de Bravais (veure Figura ??). P: centrada en les cantonades; I: centrada en el cos; F: centrada en la cara; C: amb punt central (adaptat de [yen_chemistry_2008]).

Sistema	Cel·la unitat	Retícula de Bravais
Cúbic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I (Fig. ??b), F (Fig. ??a)

Taula 12: (Continuació)

Sistema	Cel·la unitat	Retícula de Bravais
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortoròmbic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, C, F
Romboèdric	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R(P)
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	P (Fig. ??c)
Monoclínic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma \neq \beta$	P, C
Triclínic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P

Defectes Fins ara hem suposat que els cristalls són perfectes. En realitat, tots els cristalls presenten defectes, els quals afecten lleugerament la densitat, la capacitat calorífica i l'entropia dels cristalls, però alteren profundament la resistència mecànica, la conductivitat elèctrica, la velocitat de difusió i l'activitat catalítica. Les imperfeccions en els sòlids es classifiquen en defectes puntuals, lineals o de plans[levine_physical_2003].

Defectes de punt Impliquen una sola posició (veure Figura ??). Un forat és l'absència d'un àtom, ió o molècula en un lloc que hauria d'estar ocupat en un cristall perfecte. Una impuresa substitucional és una impuresa (àtom, molècula o ió) situada en un lloc ocupat per una altra espècie en un cristall perfecte; una impuresa intersticial està situada en un lloc (buit) que estaria desocupat en un cristall perfecte. Un intersticial propi és una no impuresa (àtom, molècula o ió) situada en un buit. Quan augmenta la temperatura del cristall, el nombre d'àtoms, molècules o ions que tenen suficient energia vibracional per sortir dels seus llocs en el cristall perfecte augmenta, incrementant així el nombre de forats i d'intersticials propis.

Identifiquem els defectes de Schottky com aquells on apareixen vacants catió-anió en parelles. En un defecte de Frenkel, en canvi, hi ha un desplaçament d'un catió cap a una posició intersticial. En els dos casos es manté la neutralitat de l'estructura (a la fluorita, per exemple, els intersticis són grans, i per tant és fàcil trobar defectes de Frenkel). Si el defecte és l'absència d'un anió podem tenir un defecte de tipus centre F.

Els llocs o centres catalítics de les superfícies dels òxids metàl·lics són normalment deguts a forats d'anions o cations. La difusió en els sòlids i la conducció iònica en les sals sòlides impliquen forats i intersticials. Els semiconductors utilitzats en transistors són generalment

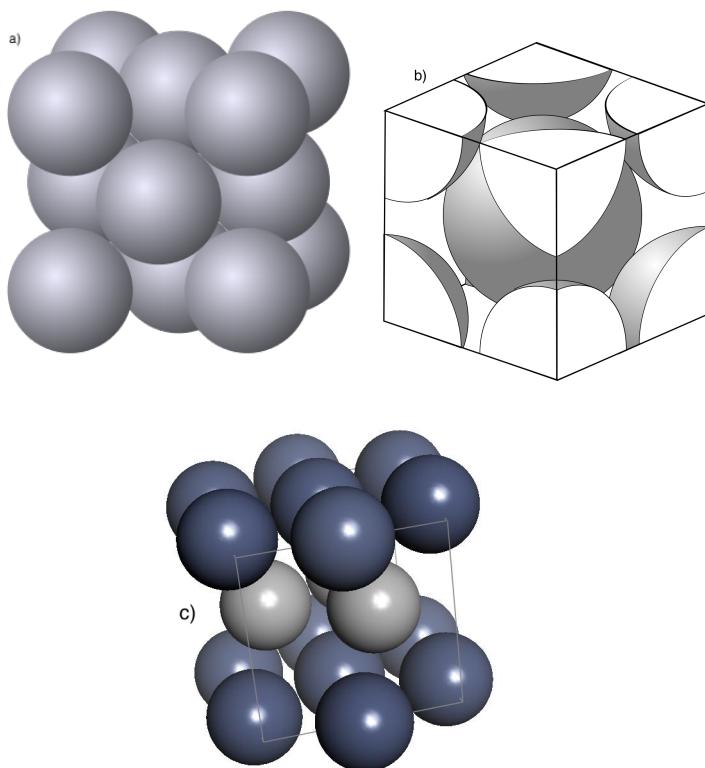


Figura 19: Exemples d'estructures:
a) cel·la unitat cúbica centrada en la cara, amb 4 àtoms per cel·la unitat; b) cel·la unitat cúbica centrada en el cos, amb 2 àtoms per cel·la unitat; c) hexagonal (en la imatge, Hidrur de Crom, CrH_x)

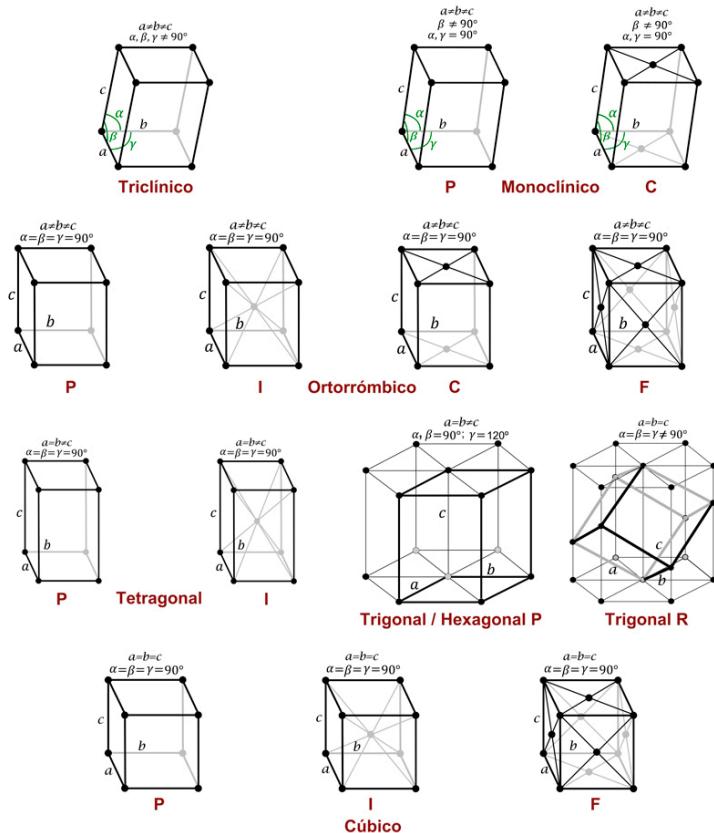


Figura 20: Reticles de Bravais i relació amb els 7 tipus de cel·la unitat [yen_chemistry_2008] (extret de https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/partе_03_4.html).

semiconductors extrínsecos (o amb impureses) en contrast amb els semiconductors intrínsecos, en els quals la conductivitat elèctrica es deu principalment a defectes. Per exemple, l'addició d'una petita quantitat de P com a impuresa substitucional al Si augmenta significativament la seva conductivitat. Els àtoms de P tenen cinc electrons de valència en comparació amb els quatre del Si, cosa que produeix nivells d'energia electrònica addicionals situats lleugerament per sota de la banda de conducció, facilitant així l'excitació dels electrons cap a aquesta banda en el Si pur.

Defectes de línia Tenen a veure amb desplaçaments o alteracions d'una fila de posicions a la xarxa. Es poden provocar dislocacions d'aresta (de l'ordre de 10^6 per cm^2 en un metall templat o 10^{12} per cm^2 en un metall treballat en fred). Una dislocació de vora és un pla extra d'àtoms que s'estén parcialment a través del cristall, distorsionant així la seva estructura en els plans veïns i fent que el cristall sigui mecànicament feble. Una dislocació d'un tipus més complex és la dislocació de cargol.

Defectes de pla Bidimensionals. Els àtoms en l'extrem dels microcristalls poden ser més reactius per estar exposats amb més facilitat. Per exemple, un cristall d'empaquetament dens hexagonal pot contenir alguns plans on l'empaquetament és cúbic dens. La majoria dels sòlids cristal·lins no consisteixen en cristalls únics, sinó que estan formats per múltiples cristalls petits que es mantenen units. Els cristalls veïns tenen orientacions aleatòries, i les fronteres entre les seves cares són defectes de plans.

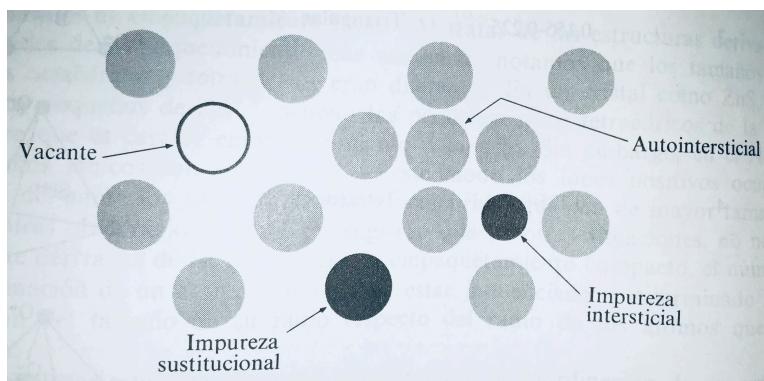


Figura 21: Diversos tipus de defecte de punt en un cristall.

Enllaç metàl·lic

Els enllaços metàl·lics es formen quan els electrons es comparteixen entre molts àtoms. Aquest tipus d'enllaç és comú en metalls com el ferro, el coure i l'alumini. En un enllaç metàl·lic, els electrons es mouen lliurement entre els àtoms. Això fa que els metalls siguin bons conductors d'electricitat i calor. Els metalls també són dúctils i malleables, el que significa que es poden estirar i moldre sense trencar-se.

L'enllaç metàl·lic es produeix en els metalls i aliatges. En els metalls, els electrons de valència externs de cada àtom formen part d'una

col·lectiva nuvol d'electrons lliures o gas que permea tota la reixa. Tot i que les interaccions individuals entre electrons són repulsives, hi ha prou atracció electrostàtica entre el gas d'electrons lliures i els nuclis d'ions positius per provocar l'enllaç.

El que distingeix els metalls de tots els altres sòlids és la capacitat dels electrons per respondre fàcilment als camps elèctrics aplicats, els gradients tèrmics i la llum incident. Això dóna lloc a altes conductivitats elèctriques i tèrmiques així com a altes reflectivitats òptiques. Curiosament, es poden observar propietats comparables en els metalls líquids, el que indica que aspectes de l'enllaç metàl·lic i el model d'electrons lliures es mantenen en gran mesura, fins i tot en absència d'una estructura cristal·lina. Les resistivitats elèctriques metàl·liques, que generalment van de 10^{-5} a 10^{-6} ohm-cm, s'han de contrastar amb els valors molt més grans de les altres classes de sòlids.

A més, el coeficient de temperatura de la resistivitat és positiu. Així doncs, els metalls es converteixen en conductors elèctrics més pobres a mesura que augmenta la temperatura. El contrari és cert per a totes les altres classes de sòlids. També, la conductivitat dels metalls purs es redueix sempre amb nivells baixos d'aliatge d'impuresa, un comportament contrari al d'altres sòlids. L'efecte tant de la temperatura com de l'addició d'elements d'aliatge sobre la conductivitat metàl·lica és augmentar la dispersió d'electrons, la qual cosa redueix el component net de moviment dels electrons en la direcció del camp elèctric aplicat.

Els electrons d'enllaç en els metalls no estan localitzats entre els àtoms i s'ha de dir que existeixen enllaços no direccionals. Això provoca que els àtoms lliquin uns sobre altres i es deformin plàsticament més fàcilment que no pas en el cas, per exemple, dels sòlids covalents que tenen enllaços atòmics direccionals.

Forces intermoleculars

Les forces intermoleculars són les forces que actuen entre les molècules i determinen les propietats físiques de les substàncies. Aquestes forces són més febles que els enllaços covalents o iònics (tot i que els anomenats enllaços iònics vist mes amunt no són més que manifestacions extremes de les forces intermoleculars), però són essencials per entendre la conducta de les substàncies en estat líquid i sòlid. Les forces intermoleculars són responsables de moltes propietats físiques de les substàncies, com ara el punt d'ebullició, el punt de fusió i la solubilitat. En aquesta secció discutirem dos tipus de forces intermoleculars: les forces de van der Waals i els ponts d'hidrogen.

Forces de van der Waals

Les forces de van der Waals són forces atractives entre molècules que no són covalents ni iòniques. Aquestes forces són importants en molècules no polars i en molècules polars. Les forces de van der Waals són més fortes en molècules més grans, ja que la superfície de contacte entre les molècules és més gran. Les forces de van der Waals són responsables de moltes propietats físiques de les substàncies, com ara el punt d'ebullició, el punt de fusió i la solubilitat, i es poden dividir en tres tipus: forces de dispersió de London, forces dipol-dipol i forces dipol induït-dipol induït.

Tots els àtoms es repel·leixen mútuament a curta distància a causa de les interaccions coulombianes nucli-nucli, però s'atreuen a una distància més gran a causa de les interaccions electròniques amb els nuclis. Aquestes forces atractives són conegudes com a forces de van der Waals (anomenades així en honor al científic neerlandès Johannes Diderik van der Waals). Són molt més febles que els enllaços covalents i les interaccions iòniques. La majoria dels enllaços d'hidrogen i els moviments tèrmics poden trencar-les.

Aquestes forces són causades per correlacions en la polarització elèctrica fluctuant dels àtoms o molècules. Depenen de la seva orientació relativa, però no tenen una característica direccional. El potencial d'interacció de van der Waals depèn aproximadament de r^{-6} , on r és la distància entre els centres dels àtoms, o de L^{-2} , on L és la distància entre superfícies planars. Així, són forces de curt abast i desapareixen ràpidament amb la distància. Varien poc amb la temperatura.

La potent força repulsiva de curt abast, que varia aproximadament com r^{-12} , estableix la distància mínima entre àtoms a causa de la repulsió mútua dels nuclis. Tot i que una interacció individual de van der Waals és débil, en certes circumstàncies es poden sumar moltes interaccions d'aquest tipus, com succeeix en una molècula central dins d'una cavitat de clatrat o entre macromolècules.

Moment dipolar El moment dipolar és una mesura de la separació de càrrega en una molècula. Un dipol és una disposició de càrregues $+q$ i $-q$ separades per una distància (vegeu la Figura ??). Un dipol es defineix com una càrrega $-q$ en un extrem i exactament la mateixa càrrega però oposada a l'altre extrem.

Avaluem l'energia d'un dipol en un camp elèctric La Figura ?? mostra un dipol amb el seu centre fixat a l'espai. El dipol està subjecte a una força restauradora d'un camp elèctric E . Computem el treball w que el camp efectua en rotar el dipol des de $\theta = 0$ (paral·lel al camp) fins a un angle θ :

$$w = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = -2Eq a \int_0^\theta \sin \theta' d\theta' = Eq a (\cos \theta - 1).$$

Aquesta equació és útil per modelitzar molècules polars orientant-se en

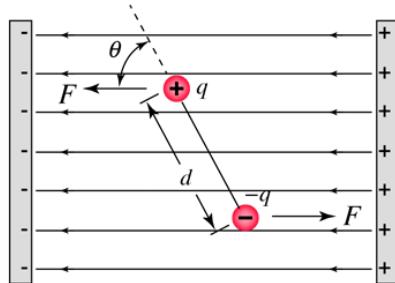


Figura 22: Un dipol elèctric en un camp elèctric uniforme.

camps elèctrics.

Forces de dispersió de London Les interaccions atractives són universals. Les molècules no han de tenir càrrega neta ni tampoc asimetria de càrregues, per tal que es produueixin forces intermoleculars. Fins i tot àtoms inerts no carregats poden condensar en líquid a temperatures molt baixes.

Les molècules no polars poden experimentar forces intermoleculars a través de les forces de dispersió de **London**. Aquestes forces són el resultat de la distribució temporal dels electrons en una molècula, que pot induir un dipol en una altra molècula. Un àtom o un medi polaritzables són aquells que responen l'aplicació sobre ells d'un camp elèctric mitjançant una redistribució de la seva càrrega interna[dill_molecular_2011]. En el cas més senzill, quan apliquem un camp electrostàtic a un àtom polaritzable, la càrrega negativa dels electrons es desplaça lleugerament en direcció oposada al camp, mentre que el nucli positiu es desplaça lleugerament en la mateixa direcció. Això crea un dipol temporal, que pot induir un dipol en una altra molècula. El moment dipolar induït és proporcional a la intensitat del camp elèctric aplicat (especialment si el camp és relativament petit), i la polaritzabilitat α és una constant que depèn de la molècula:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (76)$$

Aquest procés crea una atracció entre les dues molècules, que és més forta en molècules més grans amb més electrons. Les forces de dispersió de London són responsables de la cohesió entre molècules no polars, com el gas noble argó (Ar) i el gas metà (CH_4). Aquestes forces són més fortes en molècules més grans, ja que la superfície de contacte entre les molècules és més gran.

- Totes les espècies químiques, cations i anions, tenen una determinada capacitat de polarització i presenten una polaritzabilitat característica.
- Els cations polaritzen els anions:
 1. La capacitat de polarització dels cations serà més gran com més gran sigui la seva relació càrrega/radi.
 2. La polaritzabilitat dels anions serà més gran com més gran sigui el seu radi i la seva càrrega.

3. A igualtat de relació càrrega/radi, la capacitat de polarització d'un metall de transició és més gran que la d'un metall dels grups principals.

Forces dipol-dipol Les forces dipol-dipol són forces atractives entre molècules polars. Aquestes forces es produueixen quan els pols d'una molècula s'ajunten amb els pols d'una altra molècula. Les forces dipol-dipol són responsables de la cohesió entre molècules polars, com l'aigua (H_2O) i l'amoni (NH_3). Les forces dipol-dipol són més fortes en molècules més polars, ja que els pols són més forts.

Ponts d'hidrogen

Els ponts d'hidrogen són forces atractives entre molècules que contenen hidrogen enllaçat a un àtom molt electronegatiu com l'oxigen, el nitrogen o el fluor. Aquestes forces són més fortes que les forces de van der Waals i són importants en molècules com l'aigua, l'amoni i els àcids orgànics. Per exemple, un pont d'hidrogen es pot formar entre una amida i un àcid carboxílic, com en el cas de l'àcid acètic (CH_3COOH) i la urea (NH_2CONH_2). En aquest cas, el grup N–H s'anomena donador del pont d'hidrogen i el grup C=O s'anomena acceptor. En una primera aproximació, els ponts d'hidrogen es poden considerar com a forces electrostàtiques entre dos dipols.

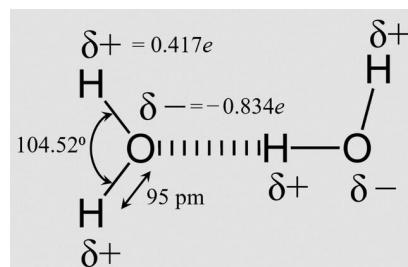


Figura 23: Representació esquemàtica del pont d'hidrogen entre dues molècules d'aigua. L'enllaç d'hidrogen es representa com a línies discontinues verticals.

Les distàncies d'enllaç entre els àtoms d'hidrogen i oxigen en un pont d'hidrogen són més curtes que les distàncies de van der Waals, però més llargues que les distàncies covalents. Els ponts d'hidrogen són diferents de les forces de van der Waals perquè són més fortes i tenen una direccionalitat més marcada. La clau de la diferència és que els ponts d'hidrogen, típicament, tenen un cert caràcter covalent i una penetració mútua d'electrons dins del radi de van der Waals dels àtoms. Segons la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un pont d'hidrogen és una interacció atractiva en la que:

- l'àtom d'hidrogen en el grup donador X–H és més electropositiu que X, i
- les forces físiques involucrades han d'incloure interaccions electrostàtiques, és a dir, no poden ser únicament forces de dispersió.

Líquids i dissolucions

Teoria cinètica (M)

Les partícules que conformen un líquid es poden moure en el seu si, i Robert Brown (1827) va suggerir que ho feien de forma aleatòria. Això era degut a la petita mida de les partícules (de l'ordre de 1×10^{-6} m) i el seu constant xoc.

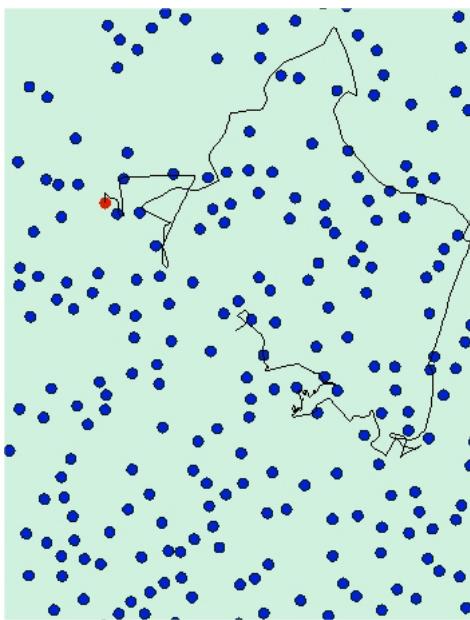


Figura 24: Representació del moviment Brownià d'una partícula petita en un fluid. La seva mida fa que els xocs amb les molècules del fluid facin variar la seva trajectòria de forma globalment aleatòria.

El moviment Brownià es pot representar per un model estocàstic en el qual els canvis de posició des d'un instant a l'altre estan produïts per moviments aleatoris extrets d'una distribució normal amb mitjana $\mu = 0.0$ i variança $\sigma^2 \times \Delta t$, o $N(0, \sigma^2 \times \Delta t)$. En altres paraules, la variança augmenta amb el temps de forma lineal amb pendent σ^2 .

Exercici 3 (Moviment Brownià). Usant R, prova d'executar aquest script que mostra com simular el moviment Brownià d'una partícula en un líquid (extret de <http://www.phytools.org/eqp/phytools/>):

```

1 t <- 0:100 # temps de simulacio
2 sig2 <- 0.01
3 ## primer, calcula un conjunt de desviacions aleatòries puntuals
4 x <- rnorm(n = length(t) - 1, sd = sqrt(sig2))
5 ## després, acumula 'n' els resultats
6 x <- c(0, cumsum(x))
7 plot(t, x, type = "l", ylim = c(-2, 2))

```

Després, executa el següent script, que produeix 10000 simulacions diferents:

```
1 nsim <- 1000
2 ## creo una matriu que hostatgi totes les
   simulacions
3 X <- matrix(0, nsim, length(t))
4 for (i in 1:nsim) X[i, ] <- c(0, cumsum(rnorm(n =
   length(t) - 1, sd = sqrt(sig2))))
5 plot(t, X[1, ], xlab = "temps", ylab = "
   desviacions", ylim = c(-2, 2), type = "l")
6 for (i in 1:nsim) lines(t, X[i, ])
```

Exercici 4 (Variança). Per saber la variança que s'obté de la simulació podem fer

```
1 var(X[, length(t)])
```

i per mostrar l'histograma de posicions finals:

```
1 hist(X[, length(t)])
```

o bé:

```
1 plot(density(X[, length(t)]))
```

Calcula la variança de la distribució per a diferents valors del nombre de simulacions o el temps simulat.

A partir de la teoria cinètico-molecular es pot veure que l'energia mitjana de les partícules en un moviment Brownià és $3/2RT$, la mateixa que la de les molècules d'un gas a la mateixa temperatura. Només cal pensar en què passa en la intereficie d'un líquid i un gas a la mateixa temperatura.

Equilibris de fase (M)

El pas de líquid a vapor s'anomena vaporització, i es pot donar a la superfície del líquid (evaporització) o en tot el seu volum (ebullició). Es tracta d'un procés endotèrmic. El seu procés contrari és la condensació.

Exercici 5 (Equilibri dinàmic i saturació). Explica, segons la teoria cinètico-molecular, la Figura ???. Com interpretes els termes equilibri dinàmic i saturació?

La pressió que exerceix el vapor d'una substància a una temperatura determinada un cop és en equilibri amb la mateixa substància líquida és el que anomenem pressió de vapor d'aquesta substància, p_v . La pressió

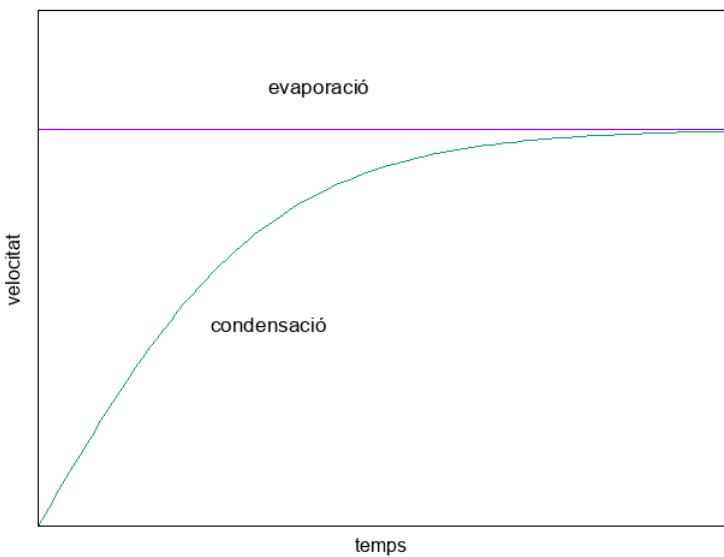


Figura 25: Esquema de la dependència de les velocitats d'evaporació i condensació respecte el temps en un líquid que s'evapora dins d'un recipient tancat.

de vapor augmenta en augmentar T , com es veu a la Figura ???. Tots els líquids presenten corbes similars, amb pendent positiva.

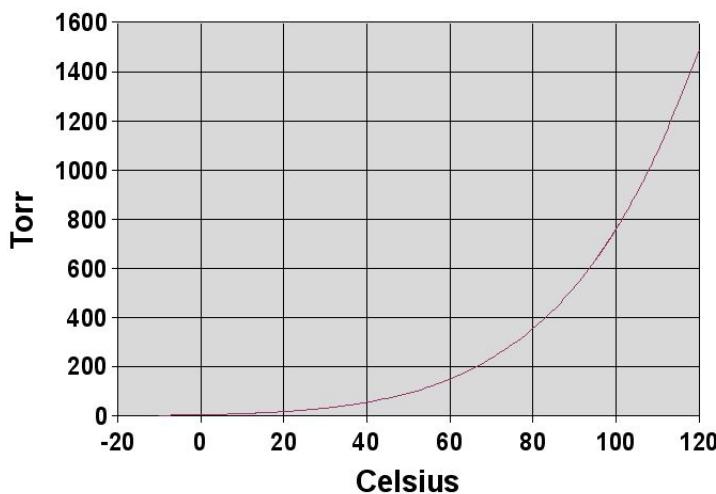


Figura 26: Pressió de vapor de l'aigua en funció de la temperatura.

La temperatura d'ebullició normal és la que presenta un líquid a pressió 1 atm. La temperatura d'ebullició d'un líquid dependrà de la pressió exterior i de la natura del líquid.

Hi ha una relació força directa entre la pressió de vapor, la temperatura d'ebullició i la calor de vaporització (veure Taula ??). En general, com més intenses són les forces intermoleculars més alta és ΔH_v i T_e .

La Figura ?? mostra com la T_e evoluciona en paral·lel a la taula periòdica, i també com algunes substàncies són significativament excepcions d'aquesta norma degut a la seva capacitat d'establir ponts d'hidrogen.

Líquid	naturalesa	$p_v/10^5\text{Pa}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$\Delta H_v/\text{kJ mol}^{-1}$
He	no polar	—	-268.9	0.1003
H ₂	no polar	—	-252.7	0.9028
CH ₄	no polar	—	-161.4	9.263
n-C ₄ H ₁₀	no polar	2.03	-1.5	24.24
CCl ₄	no polar	0.121	76.7	34.57
NH ₃	polar	10.1	-33-6	20.15
H ₂ O	polar	0.0233	100.0	40.62
CH ₃ CH ₂ OH	polar	0.0586	78.5	40.44
CH ₃ OCH ₃	polar	5.06	-23.7	22.61
CH ₃ COCH ₃	polar	0.247	56.5	31.94

Taula 13: Pressió de vapor a 20°C, temperatura d'ebullició i calor de vaporització d'alguns líquids (adaptat de [caamano_ros_quimica_1991]).

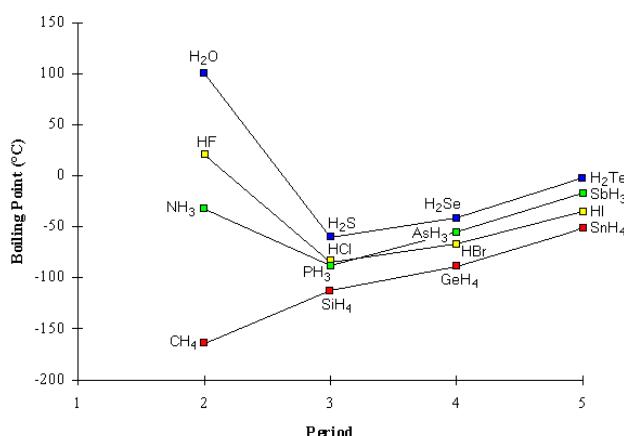


Figura 27: Punts d'ebullició de diversos hidrurs relacionats amb la posició dels seus elements no metàl·lics a la taula periòdica.

Propietats crítiques

Michael Faraday va licuar gas clor el 1823, però per a d'altres gasos (H₂, N₂ o O₂) no es va aconseguir. No va ser fins que Thomas Andrews que es va aconseguir liquar CO₂, però sempre treballant a temperatures inferiors a 31°C. Així va sorgir el concepte de temperatura crítica, T_c , com a propietat característica dels gasos, i que es defineix com aquella a partir de la qual no és possible liquar-los (veure Figura ??). En el punt crític, la P_c és la pressió de vapor del líquid a T_c . És la màxima pressió de vapor del líquid, ja que a més T no té sentit parlar-ne, ja que no existeix l'estat líquid. La corba de pressió front a la temperatura finalitza, doncs, en aquest punt.

Al PC, la concentració molecular i tota la resta de propietats es fan iguals per al líquid i el gas.

Exercici 6 (Què crema més?). Què ens produirà una cremada més gran: una massa m d'H₂O(g) a 100 graus o la mateixa quantitat d'aigua líquida a la mateixa temperatura?

Exercici 7 (Ebullició aigua). En un recipient hi ha aigua líquida. Es connecta el recipiente a una bomba de buit i es va abaixant la pressió sobre

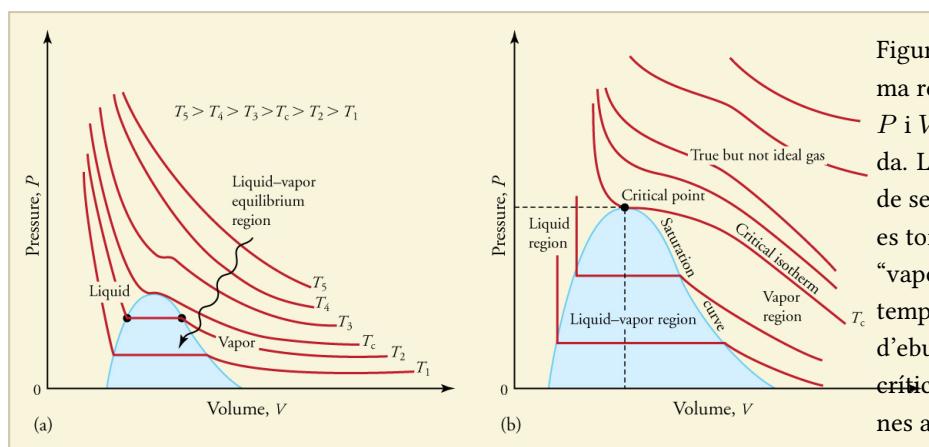
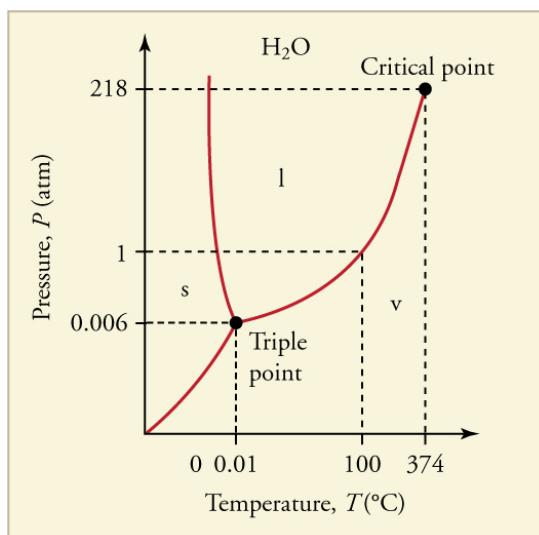


Figura 28: a) Cada corba isoterma representa la relació entre P i V a una temperatura donada. Les corbes inferiors deixen de ser hipèrboles perquè el gas es torna no ideal; b) el terme “vapor” es refereix a gas a una temperatura inferior al punt d’ebullició. Veure valors de punts crítics de substàncies comunes a <http://philschatz.com/physics-book/contents/m42218.html>.

[openstax_cnx_openstax_nodate]

Figura 29: Diagrama de fases simplificat de l'aigua. El gràfic no és a escala i tampoc conté diverses variants específiques que el farien molt complex.[openstax_cnx_openstax_nodate]



el líquid. Si la temperatura és de 60 graus, a quina pressió bullirà l'aigua?

A partir de tot el què hem treballat fins a aquest punt, queda clar que hi ha dues forces motores dels processos moleculars. D'una banda tots tendeixen a la mínima energia, però això no explicaria perquè els gasos existeixen com a tals. És necessari considerar la necessitat de tendir a un màxim desordre. El primer efecte ve determinat per l'entalpia del sistema i el segon per l'entropia. Podem determinar quatre característiques importants que tornarem a retrobar i formular:

1. L'equilibri en els sistemes moleculars és dinàmic, conseqüència de velocitats de reacció oposades.
2. El sistema passa espontàniament a l'estat d'equilibri.
3. Un cop assolit l'equilibri, les seves propietats són sempre les mateixes.
4. L'equilibri és fruit de dues tendències oposades: la necessitat d'assolir

el mínim d'energia i la tendència al màxim caos.

Això es pot escriure en base a l'energia lliure del procés d'equilibri. Recordem que, en equilibri, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, i per a tot procés espontani, $\Delta G < 0$.

Dissolucions i solubilitats

Una dissolució és una substància complexa homogènia que, dins d'uns límits raonables, té una composició que pot variar contínuament. Veurem més endavant que aquesta definició no és massa clara (pensem en el sabó en l'aigua).

La mesura de la concentració d'una dissolució pot donar-se en:

- Unitats de fracció molar. $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$ i $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$
- Molalitat Número de mols de solut que hi ha en 1000g de solvent.
- Molaritat Número de mols per 1 litre de dissolució.
- Normalitat Número de pesos equivalents-gram del solut en un litre de dissolució.

La solubilitat és la quantitat màxima d'un solut que es pot dissoldre en un dissolvent a una temperatura i pressió determinades. La solubilitat depèn de la naturalesa del solut i del dissolvent, així com de les condicions ambientals. La solubilitat es pot expressar en diverses unitats, com ara molaritat, molalitat o percentatge en pes.

La solubilitat d'un solut en un dissolvent pot ser influenciada per diversos factors, com ara la temperatura, la pressió i la naturalesa química del solut i del dissolvent. En general, la solubilitat augmenta amb l'augment de temperatura per a la majoria dels sòlids, però pot disminuir per a alguns gasos. La pressió té un efecte significatiu sobre la solubilitat dels gasos, ja que un augment de pressió pot augmentar la solubilitat d'un gas en un líquid.

En la majoria dels casos, dues substàncies no es poden dissoldre l'una en l'altra en qualsevol proporció. La solubilitat d'una substància en un determinat dissolvent, a una temperatura donada, és la concentració del solut en la dissolució saturada. És una propietat fonamental per separar components d'una dissolució. La solubilitat depèn de la natura de dissolvent i solut, així com de la T i la P .

Per entendre l'efecte de la T en la solubilitat usarem el principi de LeChatelier, segons el qual "si s'exerceix alguna acció sobre un sistema que inicialment està en equilibri que afecti algun dels factors que

l'identifiquen com a tal, el sistema es regularà ell mateix de manera que tendeixi a reduir l'efecte d'aquell canvi”.

Exercici 8 (Efecte de T en la solubilitat). Raona perquè per a una dissolució en la qual $\Delta H_{sol} < 0$, un augment de la temperatura fa que la solubilitat disminueixi, i a l'inrevés.

Solucions ideals i no ideals

Una dissolució ideal es forma sense desprendiments de calor i amb una pressió de vapor que evoluciona segons la llei de Raoult:

$$P_{\text{dissolució}} = P_{\text{dissolvent}} = P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad (77)$$

A partir de la llei de Raoult es pot arribar amb relativa facilitat a una expressió que relaciona la molalitat amb l'increment del punt d'ebullició:

$$\Delta T = K_b m \quad (78)$$

on K_b és la constant d'elevació molal del punt d'ebullició respecte la concentració.

Taula 14: Temperatura d'ebullició i constant ebulloscòpica de diversos dissolvents.[caamano_ros_quimica_1991]

Dissolvent	Fórmula molecular	T_b (°C)	k_b (°C kg mol ⁻¹)
Aigua	H ₂ O	100.0	0.51
Etanol	C ₂ H ₅ OH	78.4	1.22
Benzè	C ₆ H ₆	80.1	2.53
Éter etílic	(C ₂ H ₅) ₂ O	34.6	2.02
Cloroform	CHCl ₃	64.3	3.63

Quelcom similar es pot deduir per al punt de fusió:

$$\Delta T = K_f m \quad (79)$$

Cal notar que, si en lloc de només un solut n'hi ha més d'un, hem de tenir en compte la molalitat total de la dissolució. En el cas de tenir més d'un component volàtil a la dissolució, només hem de tenir present que la llei de Raoult s'acomplirà per a tots ells, i per tant la pressió parcial de cadascuna de les substàncies volàtils s'haurà de sumar. En el cas de dos components, per exemple:

$$P_T = P_1 + P_2 = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0$$

En una dissolució ideal de dos components, el vapor sempre es troba enriquit amb aquella de les dues substàncies que sigui més volàtil. A partir de la diferència de volatilitat de dos components en una dissolució podem

analitzar la composició del vapor fent servir diagrames com el de la Figura ??a. Usant aquesta mena de diagrames podem estudiar la destil·lació fraccionada d'una dissolució líquida de dues substàncies volàtils (Figura ??b).

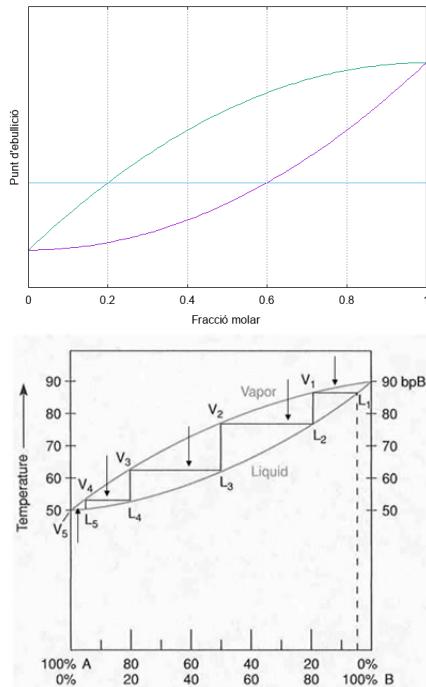


Figura 30: a) La corba inferior mostra el punt d'ebullició d'una dissolució ideal per a diferents composicions. La corba superior mostra la composició del vapor, si connectem, per a una $T_{\text{ebullició}}$ d'ebullició donada, els punts de tall de les dues corbes a aquesta T . b) Destil·lació fraccionada d'una dissolució ideal.

En una dissolució ideal no es desprèn ni absorbeix calor ($\Delta H = 0$) i per tant, el procés és purament entròpic, cosa que el fa espontani (si $\Delta H = 0$, $\Delta G = -T\Delta S < 0$).

En dissolucions no ideals, observem una desviació respecte la llei de Raoult que pot ser positiva o negativa (veure, per exemple, <https://www.youtube.com/watch?v=4hmrDSxEN-Q> o la Figura ??).

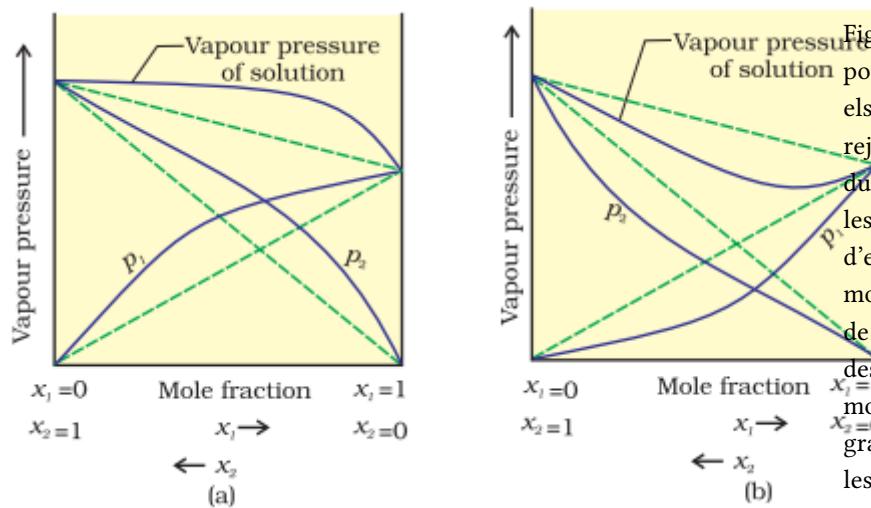
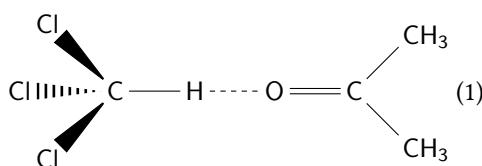


Figura 31: a) en una desviació positiva respecte la llei de Raoult, els dos líquids que formen la barreja les forces d'atracció entre les dues substàncies són menors que les que es produixin dins d'elles: A i B escapen fàcilment i mostren, per tant, major pressió de vapor que l'esperada; b) en una desviació negativa, els dos líquids mostren una atracció mútua més gran que en cadascun per separat: les substàncies A i B tendeixen a marxar de la dissolució menys que en la situació ideal.

És interessant separar les dissolucions entre aquelles que:

- Absorbeixen calor en formar-se ($\Delta H > 0$). Això succeeix en els casos en els què barregem substàncies polars amb no polars i, per tant, eliminem moltes interaccions que altament ja serien prou favorables. Per exemple, si barregem acetona (veure estructura de la dreta a ??) amb bisulfur de carboni (SCS). Veure Figura ??a).
- Desprenen calor en formar-se ($\Delta H < 0$). Per exemple, si dissolem cloroform (CHCl_3) en acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), es despren calo, en tant que es formen ponts d'hidrogen entre les molècules dels dos tipus de substància, però no dins de cadascuna d'elles (veure Figura ??). En



aquest cas, la pressió de vapor serà menor a l'esperada a partir de la llei de Raoult (Figura ??b).

Per tant, si la T canvia en fer una dissolució de dues substàncies, la dissolució és no ideal. Si observem amb atenció la Figura ?? veiem que en el límit de dilució (dilució infinita) el corresponent dissolvent es comporta de forma propera a la ideal. En una dissolució no ideal de dos components, a diferència del què passava amb les dissolucions ideals, no sempre el vapor es troba enriquit amb la substància més volàtil.

Les dissolucions que destilen sense canvi en la composició s'anomenen azeòtropes. Per exemple, si fem una barreja d'agua i àcid clorhídic i la fem bullir un temps suficient, la seva composició arribarà a un pes d' HCl del 20.22% respecte el pes total.

Exercici 9 (Azeòtrops). Un azeòtrop positiu prové d'una desviació també positiva de la llei de Raoult. a) Dibuixa la corba de Temperatura d'ebullició vs composició per a un azeòtrop positiu basant-te en les Figures ??a i ??a. b) Raona el resultat de fer una destil·lació a partir de diverses composicions d'aquesta mescla. c) què succeiria en un azeòtrop negatiu?

Exercici 10 (Barreges equimolars). Volem separar una barreja equimolar d'etanol i acetat etílic per destil·lació en productes relativament purs. La barreja forma un azeòtrop de mínim punt d'ebullició segons la Figura ???. No obstant, la composició de l'azeòtrop és sensible a la pressió, mostrant un increment significatiu de la fracció molar de l'etanol quan incrementa la pressió, com es mostra a la Figura. Dibuixa un esquema aproximat per a la separació de les dues components de la barreja que tregui profit d'aquest fet.

Figura 32: La interacció de pont d'hidrogen entre el cloroform i l'acetona provoca un comportament no ideal de la llei de Raoult.

Component	Boiling temperature (°C) and azeotrope composition at 1 atm	Boiling temperature (°C) and azeotrope composition at 5 atm
Ethanol	78.2	125.6
Ethyl acetate	77.1	135.8
Ethanol–ethyl acetate azeotrope	72.2 °C, 0.465 mole fraction of ethanol	122.7 °C, 0.677 mole fraction of ethanol

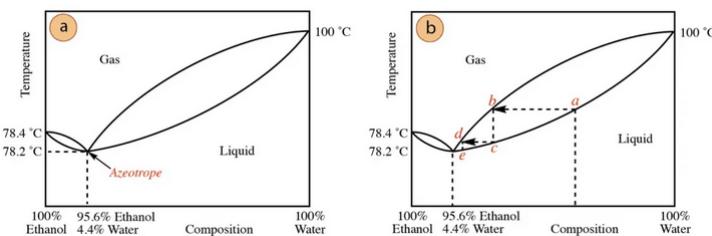


Figura 33: Azeòtrop al sistema etanol - acetat etílic.

Solubilitat de Sals La solubilitat de les sals en aigua depèn de la seva naturalesa química i de les condicions ambientals. En general, les sals que contenen ions petits i càrregues altes són menys solubles en aigua que les que contenen ions més grans i càrregues més baixes. La solubilitat de les sals també pot ser influenciada per la temperatura, la pressió i la presència d'altres ions en solució. La solubilitat de les sals es pot expressar en diverses unitats, com ara molaritat, molalitat o percentatge en pes. La solubilitat d'una sal en aigua es pot determinar experimentalment mitjançant mètodes com la titració o la filtració. La solubilitat d'una sal en aigua es pot veure afectada per la temperatura, la pressió i la presència d'altres ions en solució. En general, la solubilitat de les sals augmenta amb l'augment de temperatura, però pot disminuir per a algunes sals. La pressió té un efecte significatiu sobre la solubilitat dels gasos, però té poc efecte sobre la solubilitat de les sals sòlides.

Solubilitat de Gasos La solubilitat dels gasos en líquids depèn de la temperatura, la pressió i la naturalesa química del gas i del líquid. En general, la solubilitat dels gasos disminueix amb l'augment de temperatura i augmenta amb l'augment de pressió. La llei de Henry descriu la relació entre la solubilitat d'un gas en un líquid i la pressió parcial del gas sobre el líquid: Es pot relacionar les pressió d'un gas i la seva solubilitat a una T donada en un líquid segons la llei de Henry:

William Henry, 1775-1836

$$C = k_H \cdot P \quad (80)$$

on:

- C és la concentració del gas dissolt en el líquid,
- k_H és la constant de Henry, que depèn de la naturalesa del gas i del líquid (veure Taula ??), així com de la temperatura, i

- P és la pressió parcial del gas sobre el líquid.

Gas	constant de Henry / mol l ⁻¹ atm ⁻¹
He	3.9
Ne	4.7
Ar	15
H ₂	8.1
N ₂	7.1
O ₂	14
CO ₂	392

Taula 15: Constants de la llei de Henry per a diferents gasos en aigua a 20°C.

La llei de Henry estableix que la solubilitat d'un gas en un líquid és proporcional a la seva pressió parcial sobre el líquid. Això significa que si augmentem la pressió parcial d'un gas, la seva solubilitat en el líquid també augmentarà. Aquesta llei és vàlida per a gasos poc solubles i a temperatures baixes.

Controlant la temperatura

Introducció

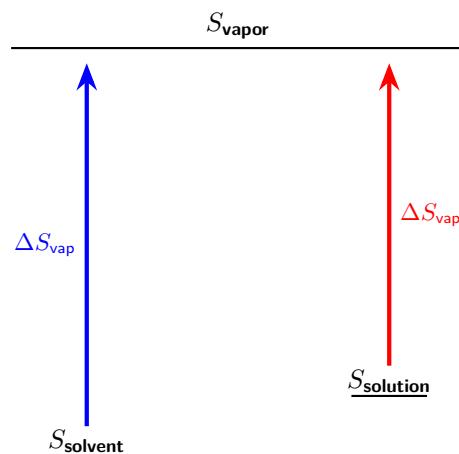
Les pèrdues d'energia en forma de calor són el cor de la ineficiència dels automòbils. En alguns casos, aquesta pèrdua de calor és intencionada (sistemes de frenada convencionals), i en altres és un cost pràctic del disseny actual de components (el motor de combustió). Encara que hem discutit diversos 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.

Elevació del Punt d'Ebullició

Com hem vist al Capítol ??, 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.

Generalitzant el que ja hem vist a la secció ??, l'elevació del punt d'ebullició es calcula amb la fórmula:

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

on:

- i és el factor de van't Hoff (que val 1 per a soluts no dissociats o bé el número total d'ions generats en dissociar una sal, per exemple),
- K_b és la constant molal del solvent (per a l'aigua, $K_b = 0,512 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1}$), i
- m és la molalitat, calculada com:

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

EXEMPLE 5. Exemple amb no-electròlit
Dissoldre 75,0 g de glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) en 240 g d'aigua.

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} = \frac{75,0 \text{ g}}{92,1 \text{ g/mol}} = 0,814 \text{ mol}$$

$$\text{massa del solvent} = 0,240 \text{ kg}$$

$$m = \frac{0,814 \text{ mol}}{0,240 \text{ kg}} = 3,393 \text{ m}$$

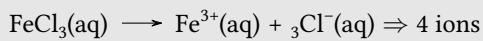
$$\Delta T_b = 0,512 \text{ } ^\circ\text{C kg mol}^{-1} \cdot 3,393 \text{ m} = 1,74 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Punt d'ebullició de la solució:

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

EXEMPLE 6. Exemple amb electròlit

Dissoldre 5,4 g de FeCl3 en 36,0 g d'aigua.



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

massa del solvent = 0,0360 kg

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

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

Punt d'ebullició de la solució:

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

Diagrama de fases d'una dissolució

Els efectes colligatius sobre la pressió de vapor, el punt d'ebullició i el punt de congelació descrits a la secció anterior es poden resumir comparant els diagrames de fases d'un líquid pur i d'una solució derivada d'aquest líquid. A la Figura ??, es mostren els diagrames de fases per a un solvent no aquós i per a una dissolució en aquest solvent (comparar amb la Figura ??).

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 ΔT_f . També es mostra el punt d'ebullició de l'aigua i el de la solució, amb la diferència identificada com ΔT_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 ΔP .

La corba líquid-vapor per a la solució es troba per sota de la corba corresponent del solvent, representant la disminució de la pressió de vapor,

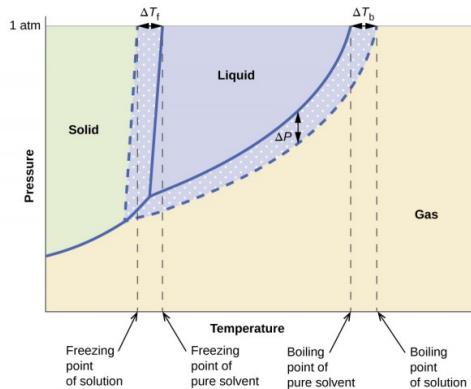


Figura 34: Diagrama de fases d'un solvent pur i d'una solució en el aquest solvent.

ΔP , 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, ΔT_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, ΔT_f , que acompaña 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 vaporizació, 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 colligatius.

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 liquar 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 ??). Altres exemples inclouen els punts crítics líquid-líquid de les mescles i la transició ferroimant-paraimant (temperatura de Curie) en absència d'un camp magnètic extern.

Exercici 11 (Diagrama de fases d'aigua i solució aquosa). Com seria el diagrama de fases de l'aigua, comparat amb el de la Figura ??? [Spoiler](#).

Propietats colligatives 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 tempe-

ratura 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 ??). 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 treu 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 dialquilditiofosfats [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.

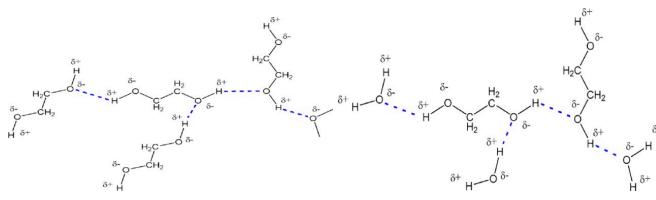


Figura 35: ponts d'hidrogen formats per una dissolució d'etilenglicol pur (esquerra) i una amb una mescla d'aigua i etilenglicol (dreta)[soni_role_2022].

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 colligativa 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.

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

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

- El sistema de refrigeració està pressuritzat, cosa que eleva el punt d'ebullició (fins a 121 °C sota 2 atm) (veure Exercici ??).
- L'aigua es barreja amb etilenglicol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), aprofitant les propietats colligatives: elevació del punt d'ebullició i depressió del

punt de congelació.

Les propietats colligatives 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.

Sal de carretera

Les sals com CaCl2 i MgCl2 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. Veure l'Exercici ??.

Controvèrsia sobre els refrigerants

Tot i reduir la destrucció de l'ozó que produeixen els clorofluorocarbons (CFC) (veure aquest [vídeo](#) per a una bona explicació del seu impacte), refrigerants alternatius com el R-134a tenen un [alt potencial d'escalfament global](#) (fins a 1200 vegades el del CO2).

El R-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetà) és un hidrofluorocarbur popular com a refrigerant en sistemes de refrigeració i aire condicionat, inclosos molts sistemes d'automòbils. [Té un alt potencial d'escalfament global](#) (GWP, global warming potential) de 1430. No obstant això, el seu ús es veu afectat pel Reglament (UE) 517/2014, que impulsa una reducció progressiva dels gasos fluorats amb alt GWP abans del 2030. Aquesta regulació ha provocat una escassetat important de R-134a i un augment de preus de fins al 400%, ja que els fabricants passen a refrigerants més ecològics.

S'han desenvolupat alternatives com el R-1234yf i el R-1234ze(E), hidrofluoroolefines (HFO) amb valors de GWP molt baixos. El R-1234yf té un GWP de 4 i un rendiment similar al del R-134a, però presenta riscos d'inflamabilitat que obliguen a modificar els sistemes per garantir-ne la seguretat. El R-1234ze(E) té característiques semblants i [s'utilitza especialment en grans sistemes d'aire condicionat](#). Malgrat les opcions existents, no tots els refrigerants alternatius compleixen amb els requisits de seguretat, toxicitat i compatibilitat de materials. El HFO-1234yf és molt menys perjudicial que el R-134a (tot i que ha despertat [debat](#) a nivell europeu), però requereix redissenyar els sistemes existents. Alguns fabricants com Daimler han expressat preocupacions sobre la seva inflamabilitat en collisions. La química dels refrigerants continua sent un camp crític per l'equilibri entre rendiment, seguretat i sostenibilitat.

Una alternativa no inflamable és el refrigerant R-513A, una mescla azeotrópica de R-134a i R-1234yf, amb un GWP de 631 i classificació A1. Encara que el seu impacte ambiental és superior al de les HFO pures, ofereix una opció segura i eficient per substituir el R-134a en sistemes que no poden permetre riscos d'inflamació.

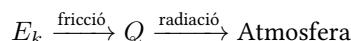


Figura 36: structures químiques de l'HFO-1234yf i dos isòmers de l'HFO-1234ze

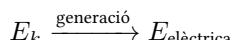
Frenada i Dissipació de Calor

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 collisions moleculars:



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:



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.

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)

Material de Fricció

Els materials de fricció, com els emprats en els vehicles comercials, són compostos formats per: metalls o materials durs com alumina, sílice o ceràmiques (fricció induïda); materials inerts com argila (silicat laminar) (càrregues); grafit o materials similars (lubricants); resines orgàniques com fenòliques o resorcinol (aglutinant).

Resines Fenòliques Les resines fenòliques polimeritzen a altes temperatures per formar estructures que proporcionen la força mecànica i la resistència necessàries. Aquest procés de polimerització es descriu mitjançant les següents reaccions:

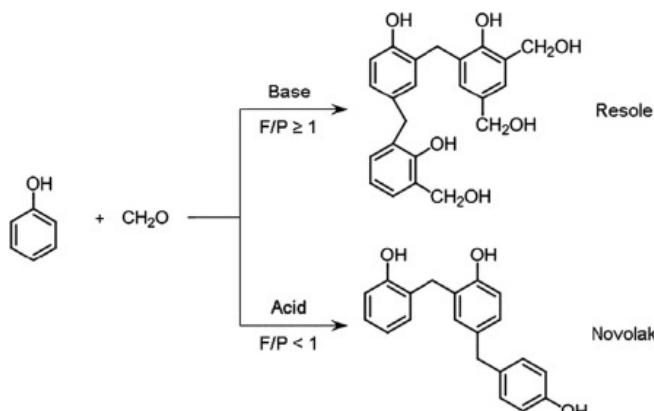
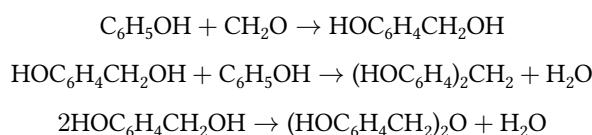


Figura 37: Reaccions de formació de resines fenòliques a partir de l'ús de fenol i formaldehid en diferents proporcions [wu_chapter_2022].

En aquestes reaccions, el fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) reacciona amb el formaldehid (CH_2O) per formar ponts entre les molècules, augmentant així la resistència tèrmica del material resultant.

L'aglutinant pot oferir diversos mecanismes per emmagatzemar energia química, que es converteix en calor durant la fricció. El mecanisme predominant és l'entalpia de vaporització, que es refereix a l'energia necessària per a la vaporització del material de la pastilla. En els polímers de fenol/resorcinol, les interaccions intermoleculars rellevants inclouen els ponts d'hidrogen i les interaccions dispersives, les quals requereixen una energia de 4 kJ mol^{-1} a 40 kJ mol^{-1} per ser superades. Aquesta quantitat d'energia és similar a la calor generada durant la fricció.

Un altre mecanisme possible per a l'energia tèrmica és la ruptura dels enllaços químics del lligant. Els polímers de fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) i resorcinol ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) contenen diversos tipus d'enllaços, com ara C–C, C=C, C–OH, C–O–C, O–H i C–H. Les energies mitjanes de dissociació d'aquests enllaços són les següents:

- C–C: 317 kJ mol^{-1} a 376 kJ mol^{-1}
- C=C: $728,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- C–OH: $\sim 460 \text{ kJ mol}^{-1}$
- C–O–C: 208 kJ mol^{-1} a 264 kJ mol^{-1}
- O–H: $361,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- C–H: $473,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Per a la ruptura d'aquests enllaços es necessitaria una gran quantitat de calor. Tanmateix, és possible que es generin temperatures localment elevades prop dels inductors de fregament en el material, convertint aquesta ruptura d'enllaços en un mecanisme menor de dissipació de calor.

També és possible que la calefacció del material provoqui reaccions entre l'aglutinant orgànic i l'oxigen de l'atmosfera. Aquest procés, essencialment una combustió, requereix aconseguir temperatures prou altes per superar l'energia d'activació necessària per a aquesta reacció. Tot i que la combustió de les pastilles de fre normalment no representa un problema, pot esdevenir-ho durant frens intensos a llarg termini, com en llargues baixades de vehicles pesants en terreny muntanyós.

Materials de Fregament Un altre aspecte on la química juga un paper important en el frenat és en els materials utilitzats en els rotors. Al igual que els materials del radiador, el rotor ha de ser capaç d'absorir calor de manera ràpida i dissipar-la cap a l'atmosfera sense trencar-se, deformar-se ni patir altres fallades mecàniques. Per facilitar una refrigeració més eficient i la dissipació dels vapors generats en el punt de contacte amb el material de fregament, alguns rotors incorporen ranures especialitzades o forats perforats.

Tradicionalment, els rotors, tant sòlids com perforats o ranurats, es fabriquen d'acer. No obstant això, els rotors de rendiment avançat i els rotors de competició sovint es construeixen amb ceràmica o fibra de carboni per reduir pes i millorar el rendiment de frenada a altes temperatures. Tant les ceràmiques com les fibres de carboni poden suportar temperatures més elevades que l'acer sense deformar-se, però presenten un rendiment de frenada molt inferior quan estan fredes. Per aquesta raó, aquests tipus de rotors avançats es fan servir principalment en vehicles de rendiment elevat i cotxes de competició.

El disseny i la química dels materials avançats dels rotors són temes àmpliament tractats en textos i articles de recerca sobre enginyeria de materials. Els materials de fricció i els rotors són exemples de com la química i la física es combinen per crear solucions eficients i efectives per a les necessitats del món real. La comprensió d'aquests materials és fonamental per al disseny de vehicles segurs i eficients, així com per a la millora contínua de les tecnologies de frenada.

Química de Materials

(darrera actualització: 6 de febrer de 2026)

Índex

Introducció

Els automòbils moderns han millorat en rendiment, seguretat i eficiència gràcies a materials avançats com la fibra de vidre i de carboni, lleugers però resistents. Aquests materials poden dissipar l'energia dels impactes i no es corroïxen com l'acer. També contribueixen a reduir el consum de combustible. La química és clau en el desenvolupament d'aquests materials d'alta tecnologia.

Plàstics i polímers

Els materials plàstics van revolucionar literalment la indústria de l'automòbil, principalment perquè ofereixen avantatges mecànics i de fabricació importants respecte a components de fusta i metall. Es poden modelar fàcilment en formes complexes, són gairebé totalment resistentes a la corrosió, es poden fabricar en una àmplia gamma de colors sense necessitat de pintar-los, es poden utilitzar en procediments de cromat per fer peces lleugeres, i resisteixen els cops i les fractures. Poden ser molt rígids i resistents, com els policarbonats; tous i duradors, com els poliuretans; i poden ser opacs o transparents, segons el grau de cristallinitat del polímer (veure Figura ??). En general, els materials amorfs, com el vidre, són transparents perquè no tenen una disposició ordenada d'àtoms a llarg abast que pugui bloquejar la llum [bowers_understanding_2014, patil_overview_2017].

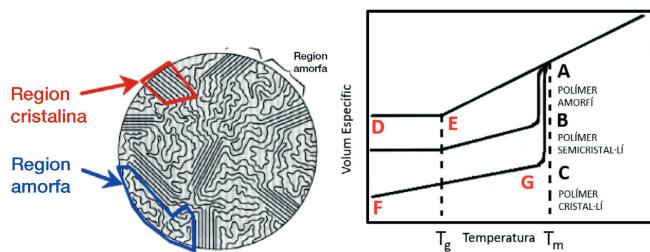
	Termoplàstics	Termostables	Elastòmers
Temperatura	Fon	No fon	No fon
Dissolvents	Solubles	Insolubles	Insolubles, s'inflen
Estructura	Lineals	Entrecreuades	Poc entrecreuades
Cristal·linitat	Amorfs o cristal·lins	Amorfs	Amorfs
Propietats mecàniques	Rígids a $T < T_g$ $E \sim 10^3$ MPa	Rígids $\varepsilon \sim 4\%$ $E \sim 10^4$ MPa	$\varepsilon \sim 100-1000\%$ E baixos ~ MPa
Processat	Sense reacció química	Amb reacció química	Amb reacció química
Exemples	PE, PP, PVC, poliamides, polièsters	Resina epoxi, resina fenol-formaldehid...	Cautxú, polibutandiè, poliisoprè

Figura 38: Característiques polímers termoplàstics, termostables i elastòmers [carda_castello_ciencia_2022].

Entre els inconvenients dels polímers hi ha una resistència menor a altes temperatures que els metalls i la possibilitat de reaccions fotoquímiques que poden degradar l'estructura o la pigmentació del polímer. Tanmateix, el baix cost, la lleugeresa i la facilitat de treballar-los solen compensar aquestes limitacions. Com que els plàstics són polímers orgànics, cal entendre la química dels polímers per parlar de la seva

producció. Dos paràmetres importants dels materials són (veure Figura ??)[carda_castello_ciencia_2022]:

- Temperatura de fusió (T_m): És la temperatura a la qual els dominis cristallins perden la seva estructura, és a dir, es fonen. A mesura que augmenta la cristallinitat, també augmenta T_m .
- Temperatura de transició vítria (T_g): És la temperatura per sota de la qual els dominis amorfs perden la mobilitat estructural de les cadenes del polímer i esdevenen vidres rígids.



També es classifiquen segons la seva estructura[carda_castello_ciencia_2022]:

- Grau de polimerització, segons les condicions de síntesi es poden obtenir longituds de les cadenes moleculars de diferent grandària i, per tant, amb propietats lleugerament diferents. Una altra característica important és la dels copolímers, polímers formats per més d'un tipus de monòmer. Segons l'ordre de repetició, poden ser:
 - Alternats: $(-A-B-A-B-)_n$
 - Periòdics: $(A-B-B-A-B-A-A-B)_n$
 - Estadístics: probabilitat determinada de repetició
 - Aleatoris: sense ordre de repetició
 - Per blocs: $(A-A-A-B-B-B-A-A)_n$

Els copolímers són freqüents en els pneumàtics i altres components elàstics (veure Secció ??).

- Entramat branching (ramificat), consisteix a crear unions entre diferents cadenes del mateix polímer per augmentar la seu duresa i punt de fusió. Per exemple, és el cas del polietilè.
- Unions pont cross-linking (entrecreuat). Un exemple clàssic és la vulcanització del cautxú usant sofre. El cautxú natural és el cispoliisoprè (que és un polímer insaturat) i quan s'afegeix sofre entre 1-5% es produeixen ponts de sofre entre diferents cadenes polimèriques, el que es coneix com vulcanitzat, fenomen que augmenta molt la duresa i resistència al desgast. El producte de vulcanització completa (40 %) és l'ebonita i és un sòlid dur i rígid.

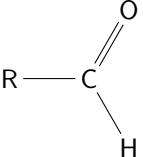
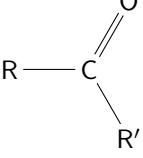
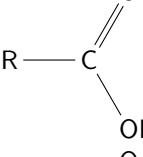
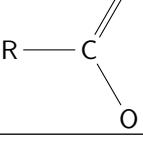
Figura 39: a) Representació d'un polímer semicristallí. Adaptat de The structure and properties of materials, vol. iii, Mechanical behaviour, H. W. Hayden, W.G. Moffatt, and J. Wulff, Ed. Wiley, Nova York b) Gràfica volum específic front a temperatura dels polímers amorf, semicristallí i cristallí. Adaptat d'Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, W. D. Callister, Ed. Reverté, Barcelona

Polimerització

La polimerització és el procés químic pel qual es connecten els blocs constructius coneguts com a monòmers per formar llargues molècules de cadena (veure Figura ??). Hi ha dues maneres generals de generar plàstics (Carothers, 1929): polimerització per etapes o per condensació i polimerització en cadena o per addició.

Polimerització per etapes o per condensació En la polimerització per etapes, dos monòmers es poden enllaçar en qualsevol moment; el creixement pot començar en qualsevol lloc i el monòmer desapareix ràpidament. El pes molecular mitjà augmenta amb el temps. Sovint, aquestes reaccions tenen lloc per condensació, on es perden àtoms de cada monòmer durant l'enllaç. Moltes condensacions alliberen aigua, com quan un grup hidroxil reacciona amb un hidrogen ionitzable d'un àcid carboxílic. La Figura ?? mostra exemples de polímers formats per polimerització per etapes. Els polímers formats per reaccions de condensació són generalment més resistentes a la calor i a la degradació química que els formats per reaccions d'addició (veure la Secció ??).

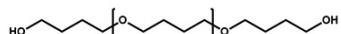
Taula 17: Tipus d'enllaços amb grup carbonil i altres funcionalitats relacionades.

		Tipus	Nom químic	Estructura
Aldehid		R-CHO		
Cetona		R-CO-R'		
Àcid carboxílic		R-COOH		
Éster		R-COOR'		

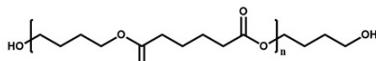
Continua a la següent pàgina

Tipus	Nom químic	Estructura
Amida	R-CONH ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Carbonat	RO-CO-OR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{R}' \end{array}$
Éter	R-O-R'	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}$

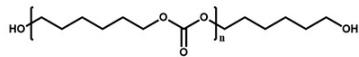
Polyether poliol – Good hydrolytic stability, Poor chemical resistance



Polyester poliol – Good mechanical properties and UV resistance, Poor hydrolytic stability



Polycarbonate poliol – Good UV and hydrolytic stability, high price and limited composition variability



Polyamide poliol –
Excellent mechanical properties
Hydrolytic stability > Polyester
UV resistance > Polyether
Composition flexibility > Polycarbonate

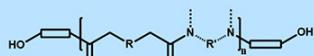


Figura 40: Característiques de diferents polímers de condensació.

Poliamides (Nylons) La primera fibra polimèrica totalment sintètica, el nilò-6,6, va ser produïda l'any 1938 per la companyia DuPont. El químic principal de l'equip de DuPont era Wallace H. Carothers, qui va raonar que les propietats de la seda podien imitar-se construint una cadena polimèrica formada per enllaços amida repetits, tal com passa amb les proteïnes de la seda.

El nilò-6,6 es crea a partir de la reacció entre l'HOOC-(CH₂)₄-COOH (àcid adípic o 1,6-hexandioic) i l'H₂N-(CH₂)₆-NH₂ (1,6-hexandiamina), que donen lloc a una sal que, un cop escalfada, forma múltiples enllaços amida mitjançant una substitució acil nucleòfila. El producte és una poliamida anomenada nilò-6,6. Els números del nom fan referència al nombre de carbonis en cada monòmer: el primer “6” indica els carbonis de la diamina, i el segon “6”, els del diàcid. Variant el nombre de carbonis en cada monòmer es poden obtenir molts tipus de nylons diferents.

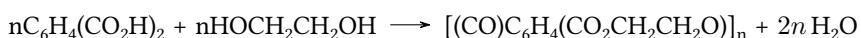
Els nylons són entre les fibres sintètiques més utilitzades. S'empren

Formula	Type	Components	T _g °C	T _m °C
$\sim[CO(CH_2)_4CO-OCH_2CH_2O]_n\sim$	polyester	HO ₂ C-(CH ₂) ₄ -CO ₂ H	< 0	50
		HO-CH ₂ CH ₂ -OH		
	polyester Dacron, Mylar	para HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H	70	265
		HO-CH ₂ CH ₂ -OH		
	polyester	meta HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H	50	240
		HO-CH ₂ CH ₂ -OH		
	polycarbonate Lexan	(HO-C ₆ H ₄ -)₂C(CH ₃) ₂ (Bisphenol A)	150	267
		X ₂ C=O (X = OCH ₃ or Cl)		
$\sim[CO(CH_2)_4CO-NH(CH_2)_6NH]_n\sim$	polyamide Nylon 66	HO ₂ C-(CH ₂) ₄ -CO ₂ H	45	265
		H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂		
	polyamide Nylon 6 Perlon		53	223
		para HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H		
	polyamide Kevlar	para H ₂ N-C ₆ H ₄ -NH ₂	---	500
		meta HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H		
	polyamide Nomex	meta H ₂ N-C ₆ H ₄ -NH ₂	273	390
		meta HO ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H		

Figura 41: Exemples de polímers obtinguts per polimerització per etapes [noauthor_219_2015].

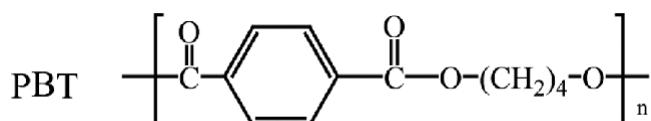
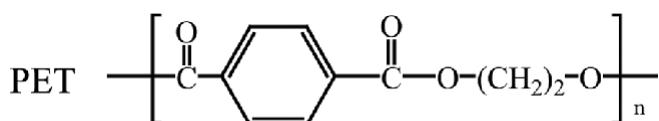
en cordes, veles, catifes, roba, pneumàtics, raspalls i paracaigudes. Són coneguts per la seva alta resistència i durabilitat contra l'abrasió. També poden ser modelats en blocs per a l'ús en equips elèctrics, engranatges, coixinets i vàlvules. La força dels nylons deriva en part de la seva capacitat per formar enllaços d'hidrogen forts entre cadenes, de manera similar a les proteïnes.

Polièsters Els enllaços èster també poden formar-se mitjançant substitucions acil nucleòfiles, com a mecanisme principal en els polímers per creixement per etapes. Un polièster es produeix típicament per la reacció entre un diàcid i un diol (Figura ??). El producte inicial conté un grup àcid lliure (-COOH) a un extrem i un grup alcohol lliure (-OH) a l'altre. Mitjançant reaccions successives d'esterificació, es forma el polièster. Es genera amb la reacció entre l'**àcid tereftàlic** ($C_6H_4(CO_2H)_2$) i l'**etilenglicol** ($HOCH_2CH_2OH$), que es pot representar com:



Les molècules de polièster són excellents per a la producció de fibres i es troben en molts teixits. Dues de les fibres més comunes són el polièster (PET) i el polièster de butilè (PBT). El PET és un polímer de condensació format per l'**àcid tereftàlic** i l'**etilenglicol**, mentre que el PBT es forma a partir de l'**àcid tereftàlic** i el **butilenglicol**. Tots dos són polí-

mers semicristal·lins amb una bona resistència química i mecànica, així com una alta estabilitat tèrmica. Com que l'àcid tereftàlic és un diàcid i l'etilenglicol un dialcohol, la cadena de polímers té un grup àcid carboxílic en un extrem i un grup alcohol en l'altre, permetent el creixement de la cadena a ambdós extrems mitjançant el mateix mecanisme de condensació (més informació detallada de les reaccions a <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyesters.html>).



Aplicacions del politereftalat d'etilè (PET)

- Envasos i tèxtils: El PET és àmpliament conegut per l'ús en la indústria de l'embalatge, especialment en ampolles de plàstic i recipients per aliments, per la seva resistència, transparència i durabilitat. També és el material principal en fibres sintètiques com el polièster, utilitzades en roba i tapisseria.
- Electrònica: Tot i que el PBT és més habitual en components de precisió, el PET també s'utilitza en aplicacions que requereixen transparència o alta resistència mecànica, com films protectors o carcasses. Es transforma en films com el Mylar. Quan es recobreix magnèticament, la cinta de Mylar s'utilitza en cassetes d'àudio i vídeo.

Aplicacions del PBT

- Indústria de l'automòbil: El PBT s'utilitza àmpliament en components automotrius com connectors, sensors i carcasses, gràcies a la seva excellent resistència a la calor, als productes químics i a l'estabilitat dimensional.
- Electrònica i maquinària industrial: En el sector electrònic, s'empra en connectors, interruptors i altres components de precisió per la seva baixa absorció d'humitat, alta aïllació elèctrica i cristallització ràpida. També es fa servir en la fabricació de peces mecàniques com engranatges i coixinets, on cal flexibilitat, resistència al desgast i tenacitat.

Policarbonats Més enllà dels derivats dels àcids carboxílics, qualsevol reacció entre espècies reactives en dues molècules diferents pot usar-se

per a la polimerització per etapes. Una variant implica l'ús de monòmers amb grups carbonat.

Els carbonats actuen com èsters dobles i poden reaccionar amb dos alcohols mitjançant una doble transesterificació per formar compostos amb grups carbonat. Aquestes molècules difuncionals poden reaccionar amb un diol per formar un polímer amb grups carbonat repetits, anomenat policarbonat. Un exemple és el Lexan, format per la reacció entre carbonat de difenil i bisfenol A, un diol. Els policarbonats són materials resistentes, durs i, en alguns graus, òpticament transparents. Són fàcilment treballables, modelables i termoformables. Aquestes propietats els fan útils en aplicacions com discs compactes, DVDs i Blu-ray.

El bisfenol A (BPA), principalment usat per fabricar policarbonat, és un dels compostos químics més produïts al món (més de 6 mil milions de lliures anualment). A causa de la seva presència en ampolles de plàstic i revestiments d'envasos alimentaris, hi ha preocupacions sobre la migració de BPA als aliments. Un estudi del CDC (2003-2004) va trobar rastres de BPA en el 93% de les persones analitzades als EUA. Això ha conduït moltes empreses de begudes a substituir els policarbonats per altres plàstics lliures de BPA.

Polimerització en cadena o per addició La polimerització en cadena es basa en reaccions radicals i no perd àtoms en la formació del polímer. Aquestes reaccions són ràpides i produeixen cadenes de longitud semblant, independentment del temps de reacció. Es coneixen també com a polimeritzacions per addició (Taula ??).

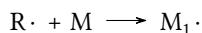
Taula 18: Alguns polímers d'addició comuns amb les seves estructures, monòmers, propietats i aplicacions.

Nom (abreviatura)	Fórmula	Monòmer	Propietats	Usos
Polietilè baixa densitat (LDPE)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]^n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Sòlid suau i cerós	Envoltori plàstic, bosses
Polietilè alta densitat (HDPE)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]^n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Sòlid rígid i translúcid	Aïllament elèctric, ampolles, joguines
Polipropilè (PP)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]^n$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	Atàctic: sòlid suau i elàstic Isotàctic: sòlid dur i resistent	Tapisseries, catifes, similar a LDPE
Poli(clorur de vinil) (PVC)	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]^n$	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Sòlid fort i rígid	Canonades, revestiments, paviments
Poli(clorur de vinilidè) (Saran A)	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]^n$	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Sòlid dens, alt punt de fusió	Fundes, films protectors
Poliestirè (PS)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]^n$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	Sòlid dur, rígid, transparent soluble en solvents orgànics	Embalatges, joguines, carcasas

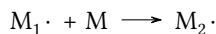
Nom (abreviatura)	Fórmula	Monòmer	Propietats	Usos
Poliacrilonitril (PAN)	$[-\text{CH}_2-\text{CHCN}-]_n$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Sòlid d'alt punt de fusió, soluble en solvents orgànics	Mantes, roba, catifes
Poli(tetrafluoroetilè) (PTFE, Teflon)	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Sòlid resistent i llis	Superfícies antiadherents, aïllament elèctric
Poli(metil metacrilat) (PMMA)	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)-]_n$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	Sòlid dur i transparent	Lluminàries, rètols, claraboies
Poli(acetat de vinil) (PVAc)	$[-\text{CH}_2-\text{CHOCOCH}_3-]_n$	$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	Sòlid suau i enganxós	Pintures làtex, adhesius
cis-Poliisoprè (cautxú natural)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	Sòlid enganxós i suau, requereix vulcanització	Rodes, productes de cautzú natural
Policloroprè (Neoprè)	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2-]_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	Sòlid dur, tipus cautzú	Cautxú sintètic, resistent a l'oli

Els monòmers han de tenir un enllaç doble C=C. El mecanisme general implica:

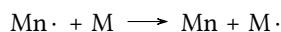
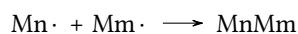
Iniciació per ruptura homolítica de l'enllaç doble:



Propagació:



Terminació:



on M és un monòmer genèric, I és l'iniciador, i els radicals lliures es representen amb punts. La iniciació inclou la formació de radicals i la seva reacció amb monòmers per generar radicals de monòmers. La propagació implica la reacció d'aquests radicals amb més monòmers. La terminació representa la pèrdua del radical actiu, bé per combinació de radicals o per transferència del radical a un altre monòmer.

Polímers habituals formats per aquest mètode i utilitzats en l'automoció inclouen polietilè, polipropilè, clorur de polivinil (PVC) i polimetilmetacrilat (PMMA).

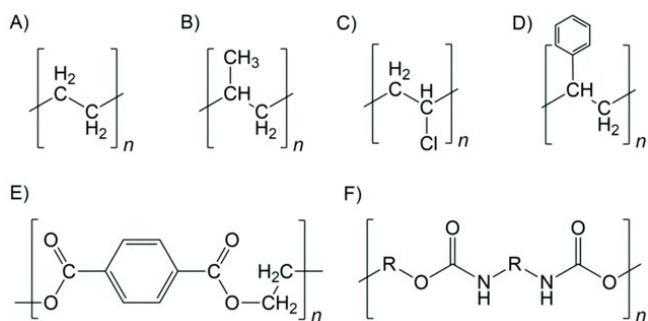


Figura 42: Estructures químiques:
a) polietilè, b) polipropilè, c) PVC,
d) poliestirè, e) PET, f) poliuretà
[bule_mozar_potential_2023].

Conformat dels polímers

Una vegada obtinguts els polímers, bé per addició, bé per condensació, durant el procés de conformat es dona la forma necessària al polímer. La conformació dels materials polimèrics depèn del tipus de polímer: el comportament dels plàstics termoestables és molt diferent al dels termoplàstics. Com a norma general, els termoplàstics es conformen aplicant pressió a elevada temperatura i en qualsevol cas per sobre de la transició vitrícia i es poden repetir els processos [carda_castello_ciencia_2022].

La conformació dels polímers termoestables es duu a terme en dues etapes:

1. Es prepara un polímer lineal (de vegades denominat prepolímer) en fase líquida de baix punt de fusió i s'introdueix en un motlle d'una manera determinada.
2. S'endureix el polímer, aquest procés es conegeut com curat, pot ser per escalfament, afegint-hi un catalitzador, o sota pressió. Durant el curat hi ha reaccions químiques i estructurals en què s'entrecreuens les cadenes polimèriques i augmenten molt les interaccions intermoleculars (entre cadenes) de naturalesa covalent. Després del curat, es treuen del motlle (encara calent) ja que aquests polímers són estables dimensionalment, no canvien molt de grandària amb la temperatura i, per descomptat, molt menys que els termoplàstics.

Les tècniques (més comunes) d'emmotllament per donar forma als polímers termoplàstics (els més comuns) són les següents:

- Per compressió. S'aplica pressió al polímer en calent que en estat semipastós (parcialment fos) adquireix la forma del motlle.
- Per injecció. Anàleg a l'emmotllament per camisa aïllant en els metalls i és molt utilitzat en els termoplàstics. El polímer granulat es fon i resulta un líquid viscos, que mitjançant un èmbol s'injecta a través d'un filtre en una cavitat (motlle), i s'hi manté la pressió fins que la massa s'hi ha solidificat. Finalment, s'obre el motlle, es retira la peça, es tanca el motlle i es torna a repetir el cicle. Són molt utilitzats perquè tenen una gran velocitat de processament.
- Per bufament. És similar al procés d'obtenció d'ampolles de vidre. Primer s'extrudeix una preforma, en estat semifos la preforma es col·loca entre dues peces del motlle que té la forma que es requereix. Es tanca el motlle, s'injecta aire o vapor a pressió dins de la preforma perquè les parets d'aquesta adquirisquen la forma del contorn del motlle.
- Colada. Igual que en el cas dels metalls es fon el material, es diposita en un motlle i al solidificar adquireix la forma del recipient que el contenia

Per fabricar peces plàstiques d'automòbil, el polímer ja produït arriba com a grànuls durs o perles de resina. Sovint ja contenen agents colorants o additius.

Materials compostos (Composites)

Els compostos són materials formats per dos o més materials amb propietats físiques molt diferents que, quan es combinen, donen lloc a un material amb característiques diferents de les dels components individuals. En un automòbil hi ha una gran quantitat de materials compostos. Ja

hem comentat un exemple quan parlàvem del sistema de frenada: les pastilles de fre. Altres exemples inclouen la fibra de vidre present en el Bondo i en alguns panells de carrosseria lleugers, fibres de carboni per a panells ultralleugers i materials estructurals, vidre laminat de seguretat per a les finestres del vehicle, i els discs d'embragatge tant en transmissions manuals com automàtiques.

En lloc de centrar-nos en els avantatges i desavantatges mecànics d'aquests compostos i les seves aplicacions, aquesta secció es focalitza en la química de fabricació dels materials. La fibra de vidre és un compost que conté fibres de vidre incrustades en una matriu polimèrica, habitualment un polímer que, per si sol, seria fràgil o es trencaria sense deformar-se sota estrès. Quan es forma una esquerda, aquesta es propaga fàcilment a través del polímer fràgil. No obstant això, si aquest polímer conté fibres resistentes de vidre, és probable que l'esquerda xoqui contra una fibra i no es pugui propagar més. Així, les fibres ajuden a evitar un collapse catastròfic sota estrès moderat. Alhora, les fibres de vidre aporten resistència i una certa flexibilitat al polímer originalment fràgil. Tot i així, sota un estrès molt elevat, els panells de fibra de vidre es trenquen en petits fragments, dissipant millor l'energia d'un impacte, un avantatge important per a aplicacions de competició.

Com la majoria de vidres, les fibres de vidre emprades en aquests compostos són habitualment de sílice (SiO_2), tot i que sovint es barregen amb altres materials inorgànics per reduir la temperatura de treball i millorar la resistència química als àcids o als àlcalis. El tipus més comú de vidre és l'anomenat E-glass, patentat per Owens-Corning el 1943. Es tracta d'un vidre d'aluminoborosilicat format per una mescla d'òxids de sílice, bor, calci, magnesi i alumini. Aquesta mescla fosa s'extrudeix a través de boquilles estretes per formar fibres. Aquestes fibres es poden teixir o tallar en segments curts; aquest darrer format és el més utilitzat en aplicacions automotrius.

La matriu polimèrica de la fibra de vidre pot estar composta de materials com polivinil, poliestirè, acrilats d'èster o metilmètacrilats, o resines d'acrilonitril. També s'empren polímers de condensació com policarbonats, polièsters i òxids de polifenilè. El polímer escollit ha de tenir una forta adhesió a les fibres de vidre, la qual cosa implica (a) formació d'interaccions intermoleculars amb els grups funcionals superficials d'òxid i hidròxid del vidre, i (b) omplir fàcilment els espais entre fibres, evitant la formació de buits que podrien debilitar el material compost.

Normalment, la matriu i les fibres es combinen amb solvents per formar una pasta viscosa que es pot aplicar amb pinzell o modelar i escalfar per eliminar el solvent i curar el polímer, produint un panell sòlid compost.

Els compostos de fibra de carboni representen una altra classe de materials amb aplicacions comercials en el sector automobilístic i un ús extensiu en vehicles de competició. També són compostos polimèrics

reforçats amb fibres. En general, ofereixen avantatges similars als de les fibres de vidre, però amb diferències clau: el carboni té una massa molecular menor que el silici, cosa que fa que les fibres de carboni siguin més lleugeres. A més, la seva superfície forma interaccions més fortes amb polímers orgànics hidrofòbics. Tant les fibres de carboni com les de vidre tenen una gran resistència a la tracció, resultant en compostos molt resistentes i més flexibles que els polímers purs.

La majoria de fibres de carboni es fabriquen estirant poliacrilonitril o brea fosa de manera similar al procés industrial de les fibres de vidre. En la majoria d'estructures automobilístiques, les fibres es teixeixen en làmines que s'impregnen amb una matriu polimèrica, normalment una resina epoxi que conté el grup funcional epòxid. Aquestes resines, com les resines fenòliques i les novolacs, es curen mitjançant un agent enduridor que obre l'anell epòxid i permet la formació d'enllaços entre monòmers. Els agents curatius més comuns són amines o alcohols (Figura ??). Dissolent la resina en un solvent adequat es redueix la viscositat, facilitant la impregnació de les làmines de fibra. Aquestes es poden apilar, modelar i escalfar per completar el procés de curat.

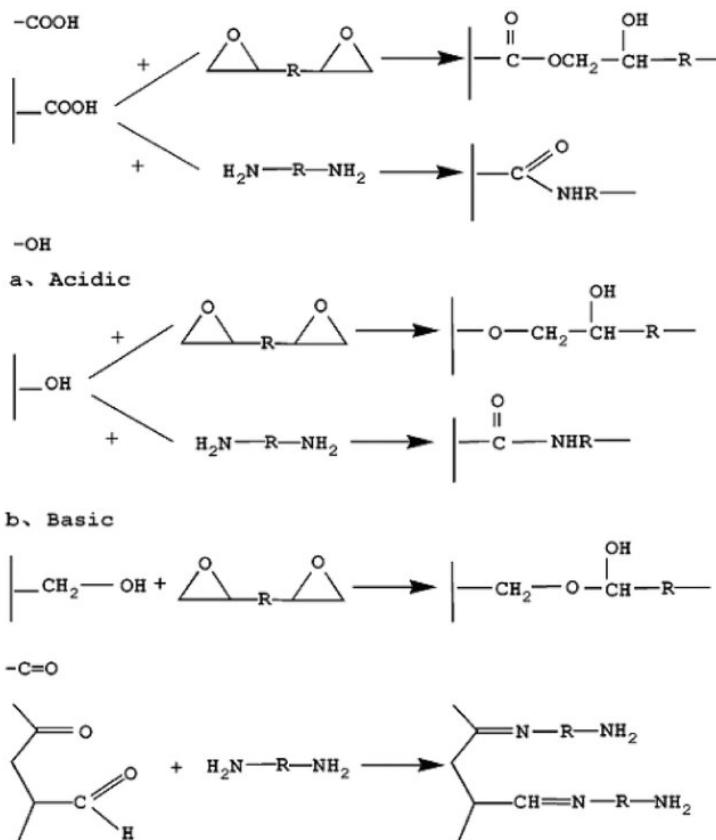


Figura 43: Reaccions químiques entre fibres de carboni i grups epoxi o altres agents curatius [qian_effect_2013].

Xassís monocasc Els primers vehicles tenien bastidors d'acer soldats que actuaven com a suport estructural. Amb el temps, la tecnologia ha evolucionat cap a dissenys més avançats i segurs gràcies a nous materials estructurals. El màxim exponent d'aquesta evolució és el xassís monocasc de fibra de carboni. En un monocasc, la pell exterior del vehicle forma

part del suport estructural, eliminant la necessitat de penjar panells de carrosseria. Això redueix el pes i millora la seguretat. En cas de colisió, els panells exteriors absorbeixen i dissipen millor l'energia que els sistemes tradicionals amb panells units només per punts de contacte. Tot i que un monocasc d'acer seria massa pesat per a competició, un de fibra de carboni ofereix una resistència similar amb un pes molt inferior. Actualment s'utilitzen en cotxes de competició com el xassís DW12 d'IndyCar i en cotxes esportius d'alta gamma com el McLaren F1 o el Lamborghini Aventador.

Vidre laminat de seguretat El vidre de les finestres dels automòbils és també un material compost, conegut com a compost laminat. Cal combinar una elevada resistència a l'impacte amb rigidesa i una transparència pràcticament total. Tant el vidre com el policarbonat són materials adequats, però poden trencar-se de manera fràgil sota impactes forts, generant fragments perillosos. Enlaminant vidre o policarbonat amb un polímer flexible, durador i transparent, s'aconsegueix que el polímer absorbeixi part de l'energia i mantingui les làmines unides. Els polímers utilitzats són habitualment resina de polivinil butiral, uretans alifàtics o làmines de resina transparent curada. Químicament, contenen grups hidroxil i oxigen que formen interaccions fortes amb les funcionalitats del vidre o policarbonat i poden establir enllaços químics durant el procés d'unió.

Discs d'embragatge Els discs d'embragatge són compostos molt més complexos que els polimèrics reforçats amb fibra o els compostos laminats. Són similars a les pastilles de fre pel que fa a funció: generar fricció elevada quan cal, baixa fricció i resistència quan no s'utilitzen, i ajudar a circular un líquid refrigerant. En transmissions tancades, aquest líquid és el fluid de transmissió. Els discs solen tenir canals per facilitar la circulació del líquid. Si massa lubricant quedés atrapat entre els discs i els engranatges, l'embragatge lliscaria. Els materials de fricció estan formats per fibres orgàniques, càrregues inorgàniques, modificadors de fricció, polímers com cautxú làtex, i una resina polimèrica que actua com a aglutinant. La química esdevé crucial en el curat de la resina, quan el solvent s'evapora i es produeix la polimerització. En alguns casos també hi intervé química de galvanització.

Cautxú

Els cotxes utilitzen cautxú als pneumàtics, mànegues, a la superfície dels pedals, com a junes per evitar l'entrada d'aigua al vehicle, a les fulles dels eixugaparabrises i en altres aplicacions. Alguns d'aquests cautxús són molt durs, com els que es poden trobar a la suspensió, mentre que d'altres són tous i fàcilment flexibles, com les junes de les portes i les fulles dels eixugaparabrises. Alguns components tenen fibres trenades o altres mate-

rials estructurals intercalats entre capes de cauixú, per exemple, les cintes d'acer i fibra dels pneumàtics. L'adhesió del cauixú a altres materials així com les seves propietats físiques (punt de fusió, elasticitat, resistència tèrmica, etc.) depenen en gran mesura de la química del cauixú.

Els cautxús naturals són làtex de poliisoprè produïts per alguns arbres i altres plantes. Un làtex és una suspensió estable de micropartícules de polímer (amb diàmetres de 100 nm a 100 μm), tot i que en anglès comú, làtex s'ha convertit en sinònim del terme general cautxú. Els làtex naturals sovint són líquids enganxosos i lleitosos que varien de color entre blanc pur i marró clar. Com que provenen d'organismes biològics, contenen sucres, proteïnes i altres biomolècules vegetals comunes juntament amb poliisoprè en un dissolvent d'aigua. Quan es deshidrata el làtex, les micropartícules de cautxú coagulen i formen un sòlid feble i tou amb alta elasticitat i resistència a fractures fràgils.

Els làtекс sintètics també es produeixen industrialment, i en aquests materials el polímer orgànic és d'origen petroquímic o sintetitzat a partir de matèries primeres naturals. Els polímers de látex sintètics comuns inclouen el cauixú estirè-butadè (SBR), polímers acrílics i acetat de polivinil, tot i que la indústria química del cauixú és ara tan avançada que existeixen moltes químiques especialitzades de cauixú documentades en patents (vegeu la patent dels EUA 6,613,838 B1 i les patents referenciades).

Una característica comuna de tots els compostos de cautxú naturals i sintètics és la presència d'enllaços carboni-carboni insaturats ($C=C$), importants per la rigidesa del polímer i els tipus de reaccions químiques en què poden participar els monòmers i polímers. Des d'una perspectiva automotriu, la química més important relacionada amb els cautxús és el procés de vulcanització (Figura ??). La vulcanització ajuda a fer els cautxús més rígids, més resistents a la calor i els confereix una gran força promovent la formació d'enllaços químics entre les cadenes de polímer coneguts com a enllaços creuats (cross-links).

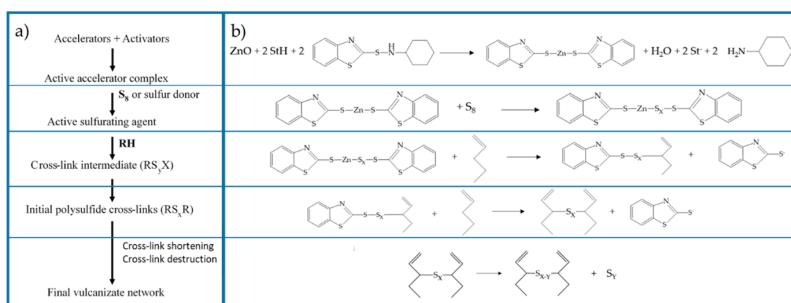


Figura 44: Etapes en el procés de vulcanització.[mostoni zinc-based 2019].

L'agent vulcanitzant clàssic per al cauixú natural és el sofre combinat amb calor elevada, tot i que també es poden utilitzar altres curatius químics que contenen sofre (com els sulfenàmids). La vulcanització amb sofre pur és molt lenta, i per això, els agents vulcanitzants es combinen amb acceleradors químics per augmentar la velocitat del procés fins a un ritme

industrialment acceptable. Els acceleradors inclouen òxid de zinc i àcid esteàric, tot i que qualsevol substància que pugui obrir els anells S8 del sofre i trencar els enllaços de la cadena de sofre ajudarà a accelerar el procés. Aquests acceleradors redueixen l'energia d'activació per a la formació d'enllaços creuats oferint un mecanisme alternatiu per a l'obertura dels anells de sofre i la ruptura dels enllaços.

Els enllaços creuats en el procés clàssic de vulcanització amb sofre són cadenes d'àtoms de sofre que enllacen els polímers orgànics. Tot i que existeixen moltes teories sobre el mecanisme químic detallat de la vulcanització amb sofre, sembla clar que la presència d'hidrogen allícic és crítica. Un hidrogen allícic és aquell unit a un carboni adjacent a un C=C. L'eliminació d'aquest hidrogen, que és el més fàcil d'extreure en un alquè no conjugat, forma un radical polimèric que pot reaccionar amb cadenes de sofre per formar enllaços creuats.

La resistència i la resistència tèrmica del cauix vulcanitzat depenen del nombre d'àtoms de sofre implicats en l'enllaç creuat. Les cadenes curtes d'enllaç creuat proporcionen millor resistència a la calor gràcies a l'energia d'enllaç més alta, mentre que les cadenes llargues ofereixen més resiliència i flexibilitat perquè permeten major llibertat de moviment de les cadenes polimèriques sota tensió. Existeixen alternatives al sofre com a agents curatius, com els peròxids, òxids metàl·lics i uretans.

Els farciments reforçadors també són modificadors molt importants del cauix per a automoció i exerceixen una forta influència sobre el seu rendiment. El més utilitzat tradicionalment ha estat el negre de carboni, que també dóna el color negre al cauix vulcanitzat. Com a sòlid orgànic, la funcionalitat química de la superfície del negre de carboni facilita la interacció química amb els polímers orgànics del cauix. Tant els enllaços C-C com C-S_n-C entre el farciment i el polímer proporcionen reforç estructural, mentre que la duresa de les partícules de carboni afavoreix la resistència a l'abrasió i la gestió tèrmica. Així, els negres de carboni petits amb alta àrea superficial que poden formar molts enllaços químics amb el polímer proporcionen els màxims beneficis.

L'altre farciment més utilitzat en la indústria del cauix és la sílice. Les partícules de sílice són més dures que el negre de carboni i poden proporcionar més rigidesa i menor resistència al rodament, millorant així l'eficiència del combustible en els pneumàtics "verds" rics en sílice. Els grups funcionals de la superfície de la sílice són principalment grups hidroxil que no interaccionen fàcilment amb la fase polimèrica, ja que participen més fàcilment en enllaços d'hidrogen o forces intermoleculars de tipus dipol-dipol i iò-dipol. Per això, les superfícies de la sílice sovint es functionalitzen amb compostos organosilans més compatibles químicament amb el polímer. Malgrat aquesta functionalització, les partícules de sílice que es desgasten a la superfície del cauix poden reexposar els grups hidroxil, cosa que pot millorar la tracció en mullat d'un pneumàtic, així com l'alteració de la tan δ, que és l'energia dissipada durant l'estirament en comparació amb l'energia alliberada durant la relaxació.

Tant la sílice precipitada com la sílice fumada s'utilitzen en la indústria del cauixú. No obstant això, la sílice funcionalitzada és actualment molt més cara que el negre de carboni, i aquesta diferència de cost és el principal motiu pel qual el negre de carboni continua sent el farciment de reforç principal en aplicacions automotrius.

Pneumàtics per a cada estació

En climes freds és habitual trobar pneumàtics d'estiu, d'hivern i tot temps. Els d'estiu funcionen bé en condicions càlides, tant en sec com en mullat. Els d'hivern ofereixen màxima tracció amb neu i gel, mentre que els tot temps ofereixen un rendiment raonable tot l'any. Les diferències són tant d'enginyeria (profunditat de canals, arestes angulars, ranures petites) com químiques. Es fan servir diversos elastòmers com cis-1,4-poli butadiè, cis-1,4-poliisoprè, poli(isobutilè-co-isoprè), poli(estirè-co-butadiè), etc. La seva combinació permet ajustar la fricció i resistència al desgast segons la temperatura.

La duresa de la goma depèn de la seva temperatura de transició vítria (T_g). Per a hivern calen polímers amb $-100^\circ\text{C} \leq T_g$, com cis-1,4-poli butadiè ($T_g = -100^\circ\text{C}$) i poliisoprè natural ($T_g = -72^\circ\text{C}$). Per a estiu, làtex com el nitril ($-40^\circ\text{C} \leq T_g \leq -10^\circ\text{C}$) i el SBR ($T_g = -25^\circ\text{C}$) funcionen millor. Pneumàtics d'hivern poden tenir una fricció sobre gel de 2 v a 10 vegades superior a la dels d'estiu en condicions de fred extrem, però es desgasten ràpidament en calor.

Pneumàtics verds

Actualment, els anuncis de pneumàtics destaquen l'eficiència del combustible i la tecnologia "verda", però què fa que un pneumàtic sigui "verd"? Hi ha dues estratègies: una és millorar l'eficiència del combustible reduint la resistència al rodament, cosa que es pot aconseguir substituint el negre de carboni per sílice funcionalitzada. Michelin estima que el 20% del combustible cremat s'utilitza per superar aquesta resistència, responsable del 4% de les emissions de CO₂ antropogèniques.

L'altra estratègia és produir els blocs de construcció del cauixú a partir de fonts renovables. Actualment, el cauixú per a pneumàtics prové d'espècies vegetals concretes o de combustibles fòssils. Tanmateix, Goodyear i Genecor (ara part de DuPont) han produït microbis modificats genèticament que sintetitzen isoprè a partir de sucres cultivables. Aquest isoprè pot ser usat per fabricar poliisoprè sintètic. Ja s'han produït pneumàtics prototípus amb BioIsoprene™, i Goodyear preveu comercialitzarlos aviat.

Cauixús de silicona

Una altra classe comuna de cauixú sintètic són els basats en silicona i els segellants d'alta temperatura. Els polímers de cauixú de silicona tenen

una estructura principal d'enllaços silici-oxigen ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^-$), i grups funcionals orgànics laterals (metil, fenil, etc.). Aquests grups orgànics determinen les propietats físiques i químiques. Ajuden a fer els polímers més resistentes a la humitat i solubles en dissolvents orgànics.

Abans del curat, solen ser líquids o gels enganxosos. Els processos de curat inclouen vulcanització o agents de curat com els peròxids. Són ideals per aplicacions d'alta temperatura i es fan servir en mànegues de radiador, junes, casquets elèctrics, etc.

Envelliment del cauixú

Amb el temps, el cauixú es degrada per desgast físic o processos químics:

- L'ozó oxida els enllaços C=C, trencant les cadenes polimèriques.
- L'oxigen atmosfèric forma enllaços creuats amb oxigen, endurint el material.
- La vulcanització continua lentament al llarg del temps.
- La llum pot provocar radicals lliures o fotòlisi de l'estructura.

Per prevenir-ho, s'afegeixen antioxidants com amines, compostos fenòlics i organofosfats.

Materials ceràmics i vidres

S'anomena material ceràmic o ceràmica a tot material d'enginyeria inorgànic i no metàl·lic. Les ceràmiques en si, posseeixen estructura cristal·lina, és a dir, els seus àtoms s'organitzen en torn d'uns paràmetres, posseint així unes determinades característiques. Els vidres són sòlids no cristallins amb una composició química comparable a la de les ceràmiques cristal·lines. Tant els ceràmics cristal·lins com els vidres, exhibeixen una gran fragilitat.

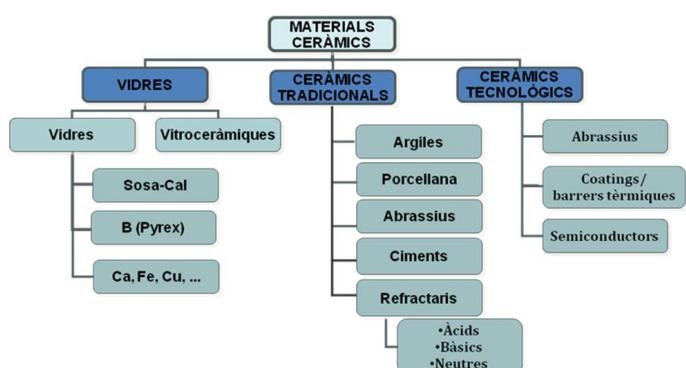


Figura 45: Classificació dels principals grups de materials ceràmics. Font: [Càtedra UNESCO de Sostenibilitat, UPC](#)

Les aplicacions de les ceràmiques i dels vidres poden ser agrupades mitjançant la classificació que es mostra a continuació. S'especifica cada grup mitjançant algun exemple significatiu.

Aliatges

Introducció

El comportament físic i químic dels materials ve donat per la naturalesa de les forces que els uneixen, és a dir, pel seu enllaç químic (Figura ??). Els metalls purs i els aliatges presenten enllaç de tipus metàl·lic a diferència de l'enllaç covalent present en els materials ceràmics i polimèrics. A l'enllaç metàl·lic, els electrons interns pertanyen al mateix àtom, mentre que els electrons de valència es troben deslocalitzats per tot el sòlid, formant un «gas d'electrons». La principal conseqüència d'aquesta deslocalització electrònica és la no direccionalitat de l'enllaç que es tradueix en:

- Alta conductivitat elèctrica i tèrmica
- Alta malleabilitat i ductilitat

Com a conseqüència de la naturalesa de l'enllaç pràcticament tots els metalls són sòlids a temperatura ambient (són líquids: Hg, Cs, Ga i Fr) i presenten lluentor metàllica. Una altra característica típica dels metalls és la pèrdua de conductivitat elèctrica quan augmenten la seua temperatura, al contrari que passa amb altres materials. D'altra banda, els sòlids (com els metalls) segons el seu ordre estructural de curt o llarg abast es divideixen en sòlids cristal·lins i sòlids amorfs. En els primers hi ha ordre de llarg abast, és a dir, que una regió del material (cella unitat) es repeteix periòdicament al llarg de les tres dimensions espacials. En canvi, en els sòlids amorfs només hi ha ordre en petites unitats estructurals del material, les quals es disposen a l'atzar per tot el sòlid. En el cas dels metalls i els seus aliatges, pràcticament tots són sòlids cristal·lins, encara que també poden ser amorfs. En aquest cas, s'obtenen mitjançant mètodes label de solidificació no convencionals,² els quals són materials molt específics i per aplicacions concretes, raó per la qual en aquest volum ens centrarem en l'estudi en els metalls cristal·lins. Com ja s'ha indicat, la cella unitat és un paralelepípede o prisma que es repeteix periòdicament en l'espai i representa la simetria fonamental i les posicions atòmiques dins de la xarxa. Mitjançant la teoria de grups es pot concloure que en tres dimensions tots els sistemes cristal·lins es redueixen a set, agrupats en catorze xarxes diferents o «xarxes de Bravais», segons la Figura ??.

A la Figura ??, les lletres majúscules indiquen el tipus de xarxa que presenta aquest sistema cristallí:

- Tipus P: Cella unitat primitiva en la qual els àtoms estan situats als

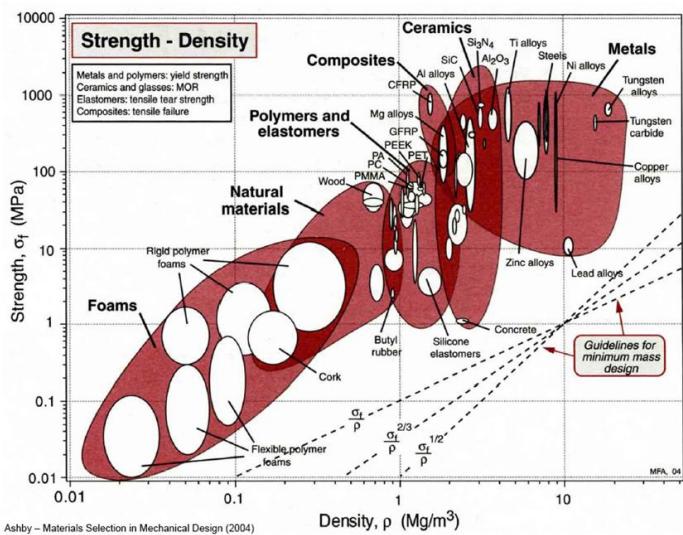


Figura 46: Mapa d'Ashby que permet comparar els valors de resistència (MPa) per als diferents tipus de materials d'aplicació industrial, respecte de la densitat [ashby_materials_2005].

vèrtexs del poliedre.

- Tipus I: Cella unitat centrada al cos, en la qual els àtoms estan situats als vèrtexs del poliedre i al seu interior.
- Tipus F: Cella unitat centrada a les cares en què els àtoms estan situats als vèrtexs del poliedre i en el centre de cada cara del políedre.
- Tipus C: Cella unitat centrada a les tapes, en la qual els àtoms estan situats als vèrtexs del poliedre i a les cares perpendiculars a l'eix c.

Ara bé, gairebé tots els metalls cristallitzen bàsicament en tres estructures cristal·lines: la cúbica centrada en les cares (fcc), la cúbica centrada en el cos (bcc) i l'hexagonal compacta (hcp). En la taula 1 es mostren diversos exemples d'estructures cristal·lines de metalls purs [carda_castello_ciencia_2022].

Taula 19: Estructures més comunes dels metalls

Estructura	Índex de coordinació	Factor d'empaquetament	Exemples
BCC	8	0,68	Fe, W, Mo, Nb, V, Cr, ...
FCC	12	0,74	Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, ...
HCP	12	0,74	Ti, Mg, Zn, Co, Zr, Cd, ...

Les característiques de cada tipus de xarxa (compactat, deformabilitat) es traslladen als materials que les presenten, amb la qual cosa es poden deduir alguns dels aspectes d'un metall o aliatge, únicament en base al sistema cristal·lí en que ha solidificat. Així, els metalls HCP mostren una ductilitat moderada, i els metalls BCC no són tan dúctils ni tan resistentes com els FCC.

En un aliatge, la ubicació dels àtoms de solut depèn principalment del seu radi atòmic i de la mida dels espais intersticials en la xarxa cristal·lina

del metall. Per exemple, els àtoms de carboni són prou petits per encaixar en els espais intersticials entre els àtoms de ferro a la xarxa cristallina del ferro (radi atòmic del C = 70 pm enfront dels 126 pm del Fe). En canvi, en l'aliatge Cu/Zn que anomenem llautó, els àtoms de zinc substitueixen directament els de coure a la xarxa cristallina perquè tenen radis atòmics similars (128 pm pel Cu contra 133 pm pel Zn).

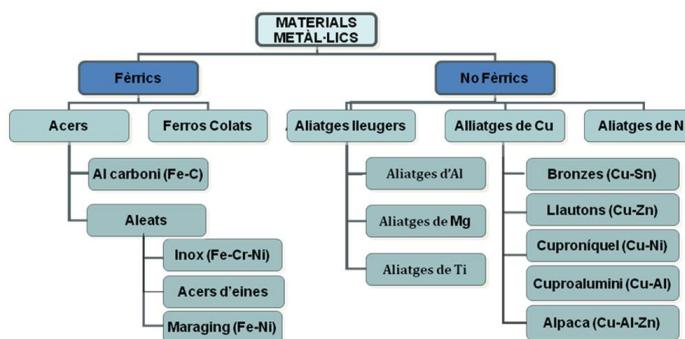


Figura 47: Classificació dels aliatges metàl·lics. Font: [Càtedra UNESCO de Sostenibilitat, UPC](#)

El principal avantatge de formar aliatges és que presenten propietats químiques i/o mecàniques diferents dels elements purs, generalment de manera positiva. Per exemple, afegir carboni al ferro dona lloc a una substància metàl·lica que anomenem acer, amb molta més resistència i duresa que el ferro sol. Es podria pensar que introduir un element que tendeix a formar enllaços covalents, com el C, canviarà la naturalesa de l'enllaç a l'aliatge; però, el ferro i altres aliatges continuen sent dominats per enllaços metàl·lics fins i tot en presència de soluts no metàl·lics.

Metallurgia

La metallúrgia del ferro ha anat evolucionant al llarg de la història de la humanitat, a causa de l'exigència de més consum i, per tant, d'una major productivitat, així com per la necessitat de millorar-ne les propietats. Un dels mètodes més utilitzats per a la producció de ferro és l'alt forn, el funcionament del qual es mostra en la Figura ??.

El ferro, amb una abundància relativa del 5%, és el primer metall de transició i el quart element més abundant de l'escorça terrestre. L'àrea de Sagunt ha estat un referent en la indústria metallúrgica de l'acer a Espanya, tot i que actualment ja no està en funcionament.

Si s'empren pirites o calcopirites com a matèries primeres, en primer lloc cal fer-hi un procés de torrada per formar el corresponent òxid de ferro. En realitat, les reaccions químiques que es produeixen en l'alt forn són senzilles: es tracta de reaccions de reducció a alta temperatura. No obstant això, establir les condicions idònies d'operativitat del forn resulta complicat.

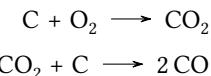
Una manera d'abaratir costos i simplificar l'operació és la utilització de fundents, com el carbonat de calci, que permet reduir la temperatura de



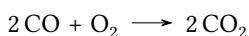
Figura 48: Diagrama esquemàtic d'un alt forn per a la producció de ferro. Font: Càtedra UNESCO de Sostenibilitat, UPC

treball, que ve donada per la temperatura de fusió del ferro (1538 °C).

Com a agent reductor s'empra el monòxid de carboni, que es genera in situ mitjançant l'oxidació del carboni present en el coc:

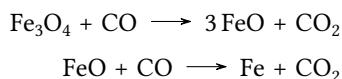


És crucial mantenir completament controlada l'atmosfera de l'alt forn, ja que si hi ha massa oxigen, el monòxid es transforma en diòxid, fet que fa perdre poder reductor al forn i, per tant, eficiència en el procés:



En definitiva, dins de l'alt forn es produeix un equilibri químic entre totes les reaccions, un fet en què és de vital importància el seu control. Cal destacar també que l'oxidació del coc, és a dir, la seua combustió, té una doble funció: actua tant de combustible com de reductor.

Agafem l'exemple de reducció de la magnetita, que, segons siga total o parcial, donarà lloc a les reaccions següents:



A més d'aquests processos, també es produeixen altres reaccions químiques com la descomposició de la calcària o processos de carburació, entre d'altres, que no estan inclosos en aquest tema.

El ferro obtingut d'aquesta manera, encara amb impureses, s'anomena ferro colat i es drena per la part inferior del forn en un procés anomenat sagnat. Les impureses (cendres, etc.) es denominen escòria i, com que són menys denses que el ferro, es retiren per la superfície. Posteriorment, al ferro colat se'l sotmet a processos de dessulfuració, desoxidació, afinament, i addició dels aliatges necessaris per tal d'obtenir el material amb les propietats requerides.

Tant en la metallurgia del ferro com en la d'altres elements, és important tenir en compte la temperatura de fusió i la temperatura de solidificació. La temperatura de fusió és la temperatura a la qual un sòlid es fon i es converteix en líquid, mentre que la temperatura de solidificació és la temperatura a la qual un líquid es solidifica i es converteix en sòlid. En el cas del ferro, la temperatura de fusió és d'aproximadament 1538 °C i la temperatura de solidificació és d'aproximadament 1530 °C. Aquesta diferència de temperatura és important perquè afecta la manera com el ferro es solidifica i les propietats del material resultant. En general, a mesura que la temperatura de solidificació disminueix, el ferro es torna més dur i resistent, però també més fràgil. Això és degut a la formació de cristalls més petits i més densos en el material sòlid.

Per exemple, la Figura ?? mostra el diagrama de refredament d'un aliatge Pb-Sn a una composició del 15% d'estany en pes. Quan l'aliatge es refreda i es solidifica, forma cristalls més petits i densos en el material sòlid resultant.

La majoria dels aliatges es preparen mitjançant la fusió de les proporcions adequades dels elements desitjats, i la composició de la fusió és un factor crític. Si s'analitza un diagrama de fases sòlid-líquid binari simple, es pot observar que, en la majoria de les composicions, una fase precipita abans que l'altra, donant lloc a un sistema multifàsic i heterogeni, en lloc d'una solució sòlida homogènia, que és sovint preferible en moltes aplicacions. La composició específica en què la mescla líquida es solidifica directament sense la precipitació d'una fase intermèdia s'anomena composició eutèctica (Figura ??). Aquesta composició és essencial per formar una solució sòlida d'alta qualitat, necessària en processos com la soldadura i la producció d'aliatges colables.

Aliatges fèrrics

Són aliatges que tenen com a principal element present, el ferro. Són els més abundants i els que tenen major interès com a material d'aplicació industrial, tant per la seva abundància en la escorça terrestre, com per la seva versatilitat en quant a propietats, alhora que resulta relativament econòmic d'obtenir i processar. L'avantatge de rendiment de l'acer respecte al ferro sorgeix perquè els àtoms de carboni intersticials redueixen el volum lliure/no omplert del sòlid i impedeixen el moviment dels cristalls al llarg de defectes que condueixen a deformació plàstica (irreversible). De

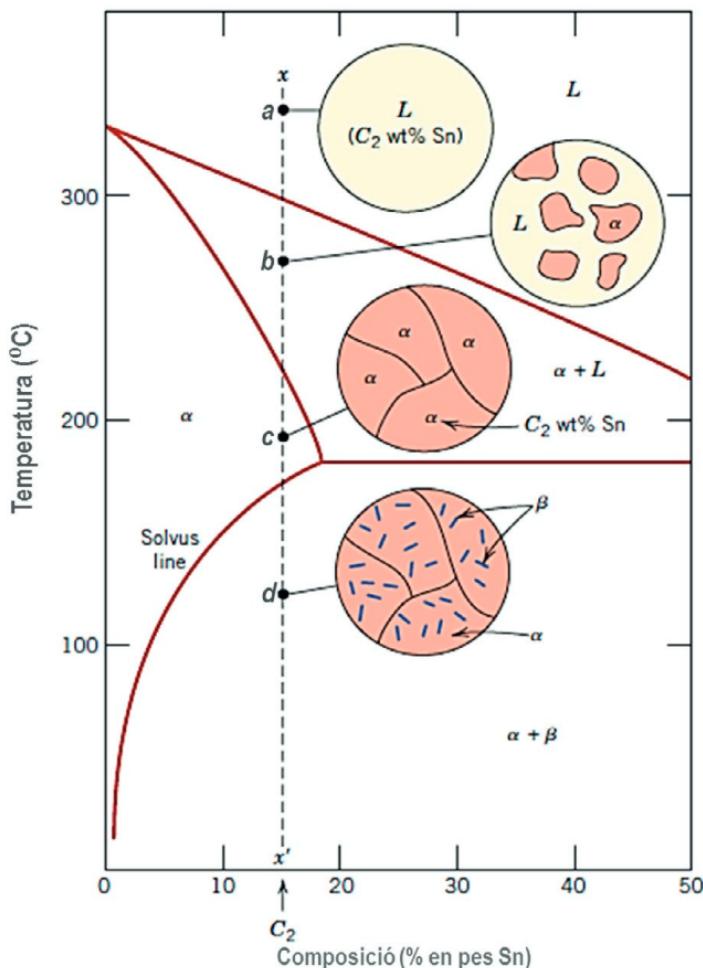


Figura 49: Diagrama de refredament d'un aliatge Pb-Sn (utilitzat en la soldadura elèctrica tradicional) a composició 15 % d'estany en pes.[callister_ciencia_2020]

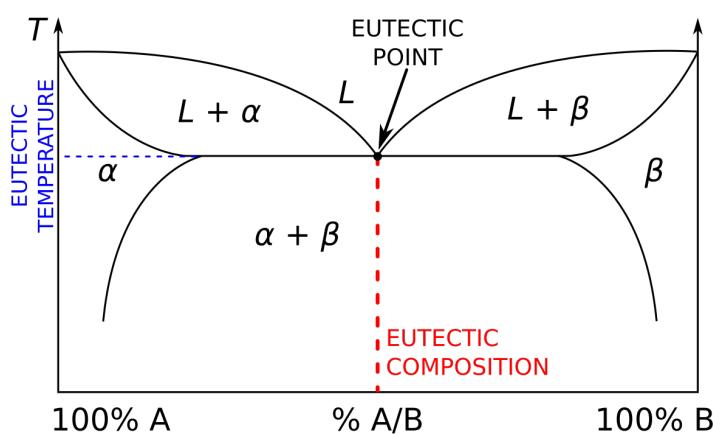


Figura 50: Un eutèctic és una mescla de diversos components que presenta un punt de fusió (o solidificació) mínim, inferior al dels components purs. Això ocorre en mesclades amb alta estabilitat en estat líquid, els components de les quals són insolubles en estat sòlid. Font: [wikipedia](#)

la mateixa manera, afegir crom a l'acer millora la resistència a la corrosió de l'aliatge, permetent una oxidació preferencial del crom en lloc del ferro. Anomenem acer inoxidable als aliatges Fe-Cr. Els inconvenients d'aquest subgrup d'aliatge són la susceptibilitat a la corrosió, l'elevada densitat i pobres característiques de conductivitat.

Acer L'acer és un aliatge de ferro i carboni, amb un contingut de carboni que oscilla entre el 0,02% i el 2,1% en pes, amb concentracions variables d'altres elements. La designació **AISI/SAE** dels acers consta de quatre xifres, on les dues primeres indiquen el contingut en elements d'aliatge (per als acers al carboni són 1 i 0) i les dues últimes, la concentració de carboni (percentatge en carboni multiplicat per 100).

S'identifiquen segons el contingut en carboni o bé en funció de la seva aplicació:

- **Acers de baix carboni** (menys del 0,25 % C): Relativament tous i poc resistentes, amb extraordinària ductilitat i tenacitat, ideals per a carrosseries d'automoció, bigues, etc. L'addició d'elements d'aliatge proporciona característiques mecàniques molt diverses, millorant notablement les respostes dels acers que només tenen carboni com a element d'aliatge. Cal destacar el grup dels HSLA (High Strength Low Alloy), que és un grup d'acers molt més resistentes mecànicament i a la corrosió que els acers al carboni d'aquest mateix grup. Les microestructures més habituals són ferrítiques i/o ferritoperlitíques.
- **Acers de mig carboni** (entre 0,25 i 0,6 % C): Poden ser tractats tèrmicament a fi de modificar la seva microestructura per guanyar duresa i resistència, en detriment de la ductilitat i la tenacitat. Especialment indicats per a la fabricació de rails de trens, engranatges i cigonyals.
- **Acers d'alt carboni** (entre 0,6 i 1,4 % C): Són més durs i resistentes que els altres acers al carboni però menys dúctils. Són molt resistentes al desgast i s'utilitzen habitualment com a eines de tall i matrius de conformació de materials. Presenten microestructures de perlita (eutectoide Fe-C).
- **Acers inoxidables:** Aquest grup recull un conjunt d'acers molt resistentes a la corrosió per l'alta concentració de crom (més d'un 12 %), que afavoreix la generació d'una capa d'òxid de crom superficial que evita progressius atacs del medi. Es classifiquen segons la microestructura, i així es troben inoxidables martensítics, inoxidables ferrítics (fase alfa BCC) o inoxidables austenítics (fase gamma FCC). Els martensítics i ferrítics tenen comportament magnètic.

Ferro colat El ferro colat és un aliatge de ferro amb un contingut de carboni superior al 2,1% en pes, tot i que la gran majoria, presenten entre un 3 i 4,5 % de carboni.. La seva microestructura és molt més complexa que la dels acers, i depèn del contingut en carboni i de la temperatura de solidificació. Els ferros colats es classifiquen segons la seva microestructura, i així es poden trobar ferros colats grisos, blancs, nodulars o malleables:

- **Ferro colat blanc:** Amb continguts en C entre 2 i 3,5 %, presenten continguts importants de cementita (carbur de ferro, Fe_3C), que conferixen una gran duresa i fragilitat. Ideal per a aplicacions en què el

material hagi de suportar tensions elevades sense deformar-se. Amb un tractament tèrmic, es pot convertir en ferro colat maleable, ja que la cementita es disagrega en grafit (nòduls ramificats) dins una matriu de ferrita o perlita.

- Ferro colat gris: Amb continguts de C entre 2,5 i 4 %, i entre 1,0 i 3,0 % de Si, presenten làmines de grafit dins una matriu de ferrita alfa o de perlita. Són fràgils i poc resistentes a tracció, però són resistentes i dúctils sota esforços de compressió. Són molt econòmics i poden ser tractats tèrmicament per tal de modificar la seva microestructura i guanyar una mica de ductilitat (ferro dúctil o esferoidal, amb el grafit en forma d'esferoids, en comptes de làmines).

Aliatges no fèrrics

Són formats per la combinació d'altres metalls diferents al ferro, amb la finalitat d'obtenir unes altres propietats (menor densitat, major resistència a la corrosió, etc.).

La classificació d'aliatges no fèrrics es fa en base a l'element majoritari, tot i que cada gran grup pot contenir diversos subgrups.

- Aliatges de coure: El coure pur és molt tou i dúctil i difícil de treballar. La seva resistència mecànica i a la corrosió millora per aliatge.
 - Llautó: El zinc actua de solut.
 - Bronze: Coure amb estany, alumini, silici i níquel. Més resistentes que el llautó.
- Aliatges d'alumini: Destaquen per la seva baixa densitat i, en funció de la composició química, per l'excellent ductilitat que presenten així com baix punt de fusió.
- Aliatges de titani: Amb propietats mecàniques similars a la dels acers, els aliatges de titani, molt més lleugers, són considerats els millors materials metàl·lics, especialment pel que fa a les seves propietats específiques.
- Aliatges de magnesi: Amb la densitat més baixa que la de cap altra tipus d'aliatge, es caracteritzen per exhibir unes propietats mecàniques molt limitades i baixa ductilitat.
- Súper aliatges: Combinació superlativa de propietats. Component principal pot ser cobalt, níquel o ferro, metalls refractaris (Nb, W, Ta). Utilitzats en turbines, reactors nuclears, etc.

Els materials metàl·lics, per la seva combinació de propietats mecàniques, elèctriques, tèrmiques i industrials, són insubstituïbles per a gran quantitat d'elements elaborats dins els sectors següents:

- Sector aeronàutic: En aquest sector una de les parts de l'avió que resulta més desafiant respecte la millora de mescles de metalls, és l'anomenada turbina a gas o turboreactor.
- Sector automoció: En aquest sector, els materials metàl·lics són, ara per ara, els més rellevants, ja que s'utilitzen a nombrosos components. Així, l'acer és un dels materials més abundants en l'estructura i carrosseria d'un automòbil; l'alumini s'utilitza en alguns elements de bastidor i en el bloc de motor, així com en llantes i alguns elements de carroixeria de determinats models; el platí i el paladi són especialment útils per controlar les emissions contaminants i s'utilitzen als catalitzadors; el coure es pot localitzar al cablejat elèctric i als contactes; el zinc s'utilitza per recobrir la carroixeria (tractament anticorrossiu), etc. (Fig. 14).
- Sector elèctric: En aquest àmbit, les aplicacions més destacades dels materials metàl·lics són les de transformadors, connectors elèctrics, fils superconductors, suports de contactes elèctrics i parts d'interruptors, entre d'altres.
- Sector electrònic: Sector en el qual els materials que s'utilitzen han de suportar estructuralment els components, proporcionar protecció contra els efectes mediambientals i dissipar els excessos de calor generats pels components electrònics. Els materials utilitzats han de mostrar alta rigidesa, alta conductivitat tèrmica, un coeficient d'expansió tèrmica baix i una densitat molt baixa.
- Sector químic: En aquests casos, els materials metàl·lics tenen aplicacions molt diverses. Es podria destacar l'ús del magnesi, per la seva lleugeresa; el zinc per la seva utilitat com a protecció catòdica d'altres metalls; els acers inoxidables com a contenidors i recipients, etc.

Ús dels aliatges en automoció

Les propietats especials dels aliatges, especialment la resistència a la corrosió, fan que siguin materials molt utilitzats en l'automòbil.

Les rodes d'aliatge i de magnesi (mag) són extremadament populars entre els entusiastes de l'automòbil i són sovint opcions escollides en vehicles comercials. Sens dubte, les rodes personalitzades o de recanvi són una manera eficaç i relativament econòmica de personalitzar estèticament un cotxe, però què són exactament les rodes d'aliatge, quina relació tenen amb la química i quins avantatges reals ofereixen?

L'acer i l'acer inoxidable s'utilitzen per a panells de carroixeria, components estructurals, sistemes d'escapament, discs de fre, alguns tipus de rodes, etc. L'ús d'aliatges no fèrrics (no basats en Fe) en rodes d'automòbil prové de l'esforç per fer els cotxes més lleugers i reduir el que es coneix com a massa no suspesa. La massa no suspesa és el pes del vehicle que

no és suportat pel sistema de suspensió, i reduir-la pot millorar la maniobrabilitat del vehicle, l'eficiència del combustible i fins i tot una mica l'acceleració.

Un altre benefici de les rodes d'aliatges d'alumini, magnesi i similars és que aquests metalls tenen una conductivitat tèrmica molt alta, cosa que ajuda a dissipar la calor generada per fricció dels frens i dels pneumàtics. Fer rodes amb metalls de baix pes molecular (com l'alumini o el magnesi) aconsegueix ambdues coses, i va ser l'enfocament original per a fabricar rodes d'alt rendiment.

Tanmateix, l'alumini i el magnesi purs no són tan resistentes com l'acer i estan subjectes a diverses reaccions de corrosió que poden malmetre l'aspecte o la funció de les rodes. La resistència i la resistència a la corrosió de les rodes d'alumini o magnesi es poden millorar aplicant recobriments metàl·lics o polimèrics a la superfície o fabricant rodes amb aliatges d'aquests metalls.

Els aliatges són més desitjables perquè, si el recobriment superficial es danya en una roda de Al o Mg pur, l'aigua i els ions poden penetrar sota el recobriment i corroir la roda des de dins.

Les rodes d'aliatge basades en magnesi soLEN contenir entre un 2% i un 12% d'alumini, juntament amb quantitats menors de zinc, zirconi i/o altres metalls exòtics. La millora mecànica de l'aliatge prové principalment del solut d'alumini, mentre que els altres soluts aporten resistència a la corrosió.

Els aliatges a base d'alumini sovint contenen entre un 2% i un 4% de Mg, juntament amb Be, Mn i Zn com a antioxidants, i quantitats variables de Si. Les formulacions específiques dels aliatges varien segons el mètode de fabricació de la roda (si les rodes són colades, forjades, mecanitzades, etc.).

Les cel·lules de combustible

A mesura que creix la preocupació pels combustibles fòssils i l'efecte hivernacle, els fabricants d'automòbils confien en químics de materials i enginyers per fer contribucions importants a sistemes de propulsió alternatiu. Els cotxes elèctrics carregats amb estacions solars eficients representen una opció altament ecològica, però aquest enfocament encara es veu limitat per la mida i l'eficiència de la tecnologia solar actual, així com per la nostra capacitat d'emmagatzemar i recuperar energia en bateries i dispositius similars.

Una altra alternativa és abandonar els motors de combustió en favor d'un sistema de propulsió que funcioni amb una font d'energia renovable que redueixi o elimini significativament la producció de CO₂, com ara

l'economia de l'hidrogen i els motors elèctrics alimentats per cèl·lules de combustible. Tot i que encara hi ha nombrosos reptes de recerca i infraestructura per assolir aquest canvi, diversos grups d'investigació han desenvolupat recentment materials que faciliten la dissociació de l'aigua en hidrogen i oxigen a baixa temperatura, cosa que comença a fer factible una manera de generar hidrogen amb poca energia. La Figura ?? mostra un vehicle de pila d'hidrogen, el Toyota Mirai.

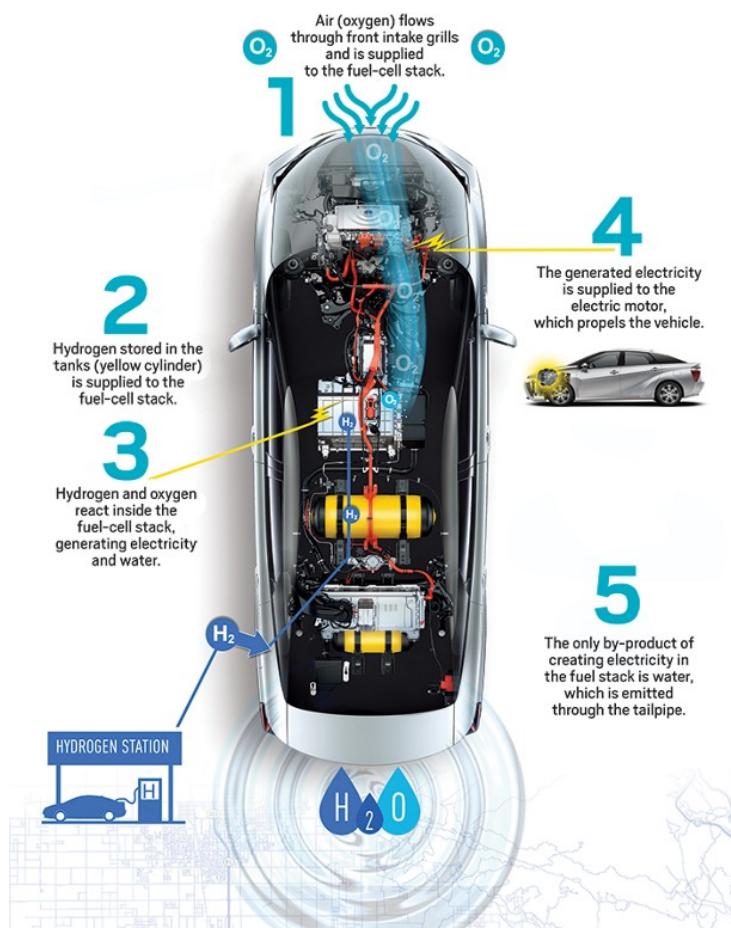


Figura 51: El Toyota Mirai és un vehicle de pila d'hidrogen. Font: Toyota[noauthor_fuel-cell_nodate]

Altres grups han treballat en mecanismes segurs d'emmagatzematge i transport d'hidrogen, com ara l'emmagatzematge reversible en hidrurs metàllics i líquids iònics (sals foses). D'altres investiguen membranes de cèl·lules de combustible de polímer que puguin funcionar a temperatures adequades per a una alta eficiència en aplicacions automobilístiques.

Una cèl·lula de combustible és una alternativa a les bateries per generar un corrent elèctric. En molts aspectes, les bateries i les cèl·lules de combustible són similars. En una bateria, es produeix una reacció redox que genera un flux d'electrons que podem utilitzar per fer feina. En una cèl·lula de combustible, passa el mateix, però amb un flux continu de combustible en lloc d'una quantitat limitada. És a dir, en lloc d'un dipòsit d'energia química, la cèl·lula de combustible genera energia química a partir d'un combustible i un oxidant. La reacció redox es produeix contínuament mentre hi hagi combustible i oxidant disponibles. Això significa

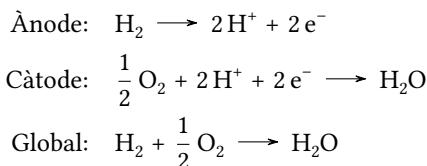
que les cèl·lules de combustible poden funcionar indefinidament, sempre que tinguin combustible (per exemple gas hidrogen, H₂) i oxidant (O₂).

El concepte de cel·la de combustible s'origina al segle XIX, però no ha estat fins al final del XX que diverses proves pilot han demostrat que les cèl·lules de combustible poden ser una alternativa viable als motors de combustió interna. Van ser reconegudes com a dispositius fiables quan la NASA (Administració Nacional de l'Aeronàutica i de l'Espai dels EUA) va utilitzar aquests generadors d'energia durant les dècades de 1960 i 1970 en les missions Gemini i Apollo, així com en altres programes espacials[noauthor_fuel-cell_nodate].

Totes les cèl·lules de combustible contenen un electròlit, un combustible, catalitzadors a l'ànode i al càtode, i els elèctrodes/connexions. Hi ha una gran varietat d'electròlits disponibles, incloent líquids com la KOH (utilitzada al programa espacial), ceràmiques sòlides i membranes d'electròlit polimèric.

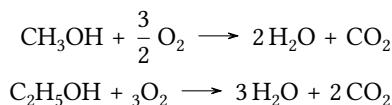
Cèl·lules de combustible d'hidrogen

La cèl·lula de combustible ideal per a aplicacions domèstiques en automòbils és la cèl·lula d'hidrogen/oxygen, que reacciona gas d'hidrogen amb gas d'oxigen per produir aigua i corrent:



Cada cèl·lula d'aquest tipus genera una força electromotriu de 1,23 V. L'únic subproducte és aigua, la qual cosa reduiria significativament la contribució dels automòbils a la producció de CO₂ antropogènic.

S'han explorat altres combustibles, com el metanol i altres alcohols i hidrocarburs; tanmateix, aquestes reaccions generen diòxid de carboni com a subproducte i, per tant, són menys desitjables:



Una PEMFC o PEM (membrana d'electròlit polimèric) és una membrana ionòmica semipermeable que permet el pas de protons (H⁺), però actua com a aïllant elèctric i barrera per a electrons, oxigen i hidrogen. Una cèl·lula de combustible PEM consta d'un conjunt membrana-electròdes

(MEA), on la membrana està entre un càtode i un ànode, ambdós recoberts de platí. El gas d'hidrogen arriba a l'ànode, on el catalitzador de platí separa cada àtom d'hidrogen en un electró i un protó. Els electrons flueixen cap al càtode com a corrent elèctric, mentre que els protons travessen la membrana per combinar-se amb oxigen al càtode, produint aigua pura que surt de la cèl·lula.

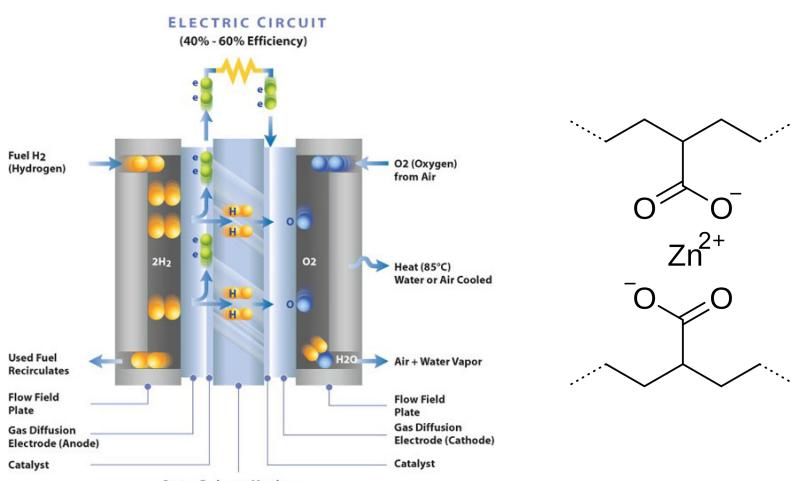
El procés electroquímic a l'ànode és ràpid i requereix poca quantitat de platí, però al càtode és més lent, necessita més platí i ofereix més oportunitats per reduir-ne l'ús o substituir-lo per altres materials.

El platí és ideal com a catalitzador perquè facilita les reaccions d'hidrogen i oxigen a una velocitat òptima, és estable en l'entorn químic de la cèl·lula i suporta altes densitats de corrent elèctric, mantenint l'eficiència a llarg termini.

Membranes polimèriques Les cèl·lules de combustible amb PEM són les de més projecció per a vehicles, ja que es poden fabricar de manera compacta i lleugera i funcionen a temperatures relativament baixes (50°C a 100°C).

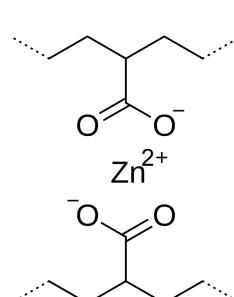
La pel·lícula de gruix micromètric té dues funcions:

1. És un electròlit sòlid que condueix ions d'hidrogen des de l'ànode fins al càtode. Això s'aconsegueix mitjançant membranes ionòmeres amb càrrega negativa, és a dir, un esquelet polimèric neutre amb grups carregats negativament com a cadenes laterals (fins al 15%).
2. És un separador de gasos que evita la barreja directa i incontrolada d'hidrogen i oxigen. Aquesta barreja malgasta combustible, fa que la cèl·lula de combustible funcioni de manera ineficient i genera subproductes que poden degradar els components de la cèl·lula de combustible.



La membrana PEM més popular fins ara és la Nafion, produïda per DuPont. El Nafion o àcid perfluorosulfònic (PFSA, Figura ??) és un copolímer

Figura 52: Esquerra: esquema d'una cèl·lula de combustible d'hidrogen amb una membrana d'electròlit polimèric (PEMFC). Els electròlits polimèrics sòlids, que es fabriquen connectant o depositant elèctrodes (normalment metalls nobles) a ambdós costats de la membrana, condueixen els electrons a través d'un procés que requereix energia i tornen a unir els ions d'hidrogen per reaccionar amb l'oxigen i produir aigua. Dreta: exemple d'un ionòmer, amb grups carboxilat enllaçats a una catió Zn^{2+} . Font: [Wikipedia](#) INDEX



fluorinat amb grups àcid sulfònic. Utilitza aquests grups per facilitar el transport de protons mitjançant el mecanisme de "salt" entre grups àcids a través de la matriu polimèrica.

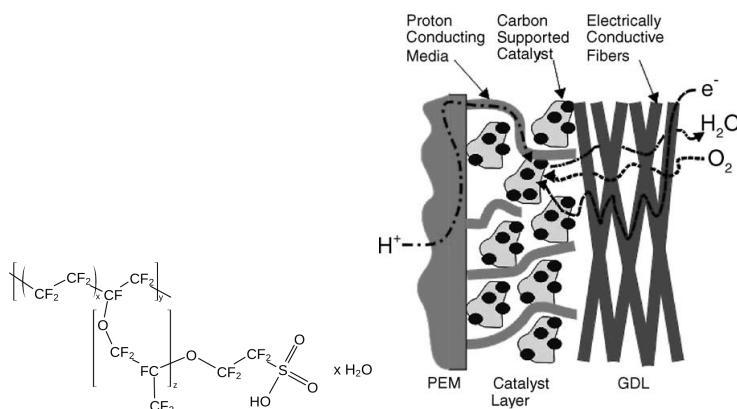


Figura 53: Esquerra, estructura química del Nafion (PFSA), un tipus de fluoropolímer. Dreta, detall del transport de gasos, protons i electrons en una PMEFC, on s'aprecia com el catalitzador està integrat en l'estructura per a una major eficiència (GDL: gas diffusion layer). Font: Wikipedia

L'ús de fluor a l'esquelet evita intercanvis de protons no desitjats amb el polímer. En principi, qualsevol membrana ionòmera amb funcionalitats àcid sulfònic o fosfòric podria ser una bona PEM, sempre que l'estructura sigui estable a la temperatura de funcionament i les taxes d'intercanvi protònic siguin suficientment ràpides.

Catalitzadors Pel que fa als catalitzadors, la majoria de cèl·lules de combustible requereixen metalls preciosos com els del grup del platí o PGM (Ru, Rh, Pd, Os, Ir i Pt), el níquel i altres metalls de transició per facilitar la ruptura del combustible a l'ànode i la reducció d'oxigen o recombinació per formar aigua al càtode.

Problemes mediambientals dels metalls del grup del platí

Anteriorment es considerava que els metalls del grup del platí (PGMs) tenien molt pocs efectes negatius en comparació amb les seves propietats distintives i la seva capacitat per reduir les emissions nocives dels gasos d'escapament dels vehicles. Tot i això, cada vegada hi ha més proves que mostren que l'acumulació d'aquests metalls pot suposar un risc ambiental i per a la salut. Encara que el platí metàl·lic es considera inactiu i no al·lergènic, pot dissoldre's en la pols de carretera, entrar a l'aigua i al sòl, i acumular-se en animals a través de la cadena alimentària. Això pot afectar tant la biodiversitat com la salut humana.

L'ús mèdic del platí, com en el fàrmac **cisplatina** per tractar tumors, també comporta efectes secundaris greus com nàusees, pèrdua d'audició i dany renal, així com riscos per al personal mèdic que el manipula (veure l'estructura de la seva interacció amb el DNA [aqui](#)). A més, els processos d'extracció i refinament del platí poden provocar contaminació ambiental, com s'ha vist a Zimbàbue. Els compostos halogenats de platí poden causar reaccions al·lèrgiques greus, especialment en treballadors de la indústria química.

Emmagatzematge de l'H₂ L'hidrogen es pot emmagatzemar de diverses maneres, incloent-hi gas a alta pressió, líquid criogènic o en forma d'hidrurs metàllics. Els mètodes d'emmagatzematge d'hidrogen més comuns són:

- Gas a alta pressió: L'hidrogen es pot emmagatzemar com a gas a alta pressió en dipòsits d'acer o compostos. Els dipòsits d'acer són pesats i voluminosos, mentre que els dipòsits de compostos són més lleugers i compactes.
- Líquid criogènic: L'hidrogen líquid es pot emmagatzemar a temperatures criogèniques (menys de -253°C). Els dipòsits criogènics són cars i pesats, però l'hidrogen líquid té una densitat energètica molt alta.
- Hidrurs metàl·lics: L'hidrogen es pot emmagatzemar en forma d'hidrurs metàl·lics, que són compostos químics que contenen hidrogen i metalls. Els hidrurs metàl·lics són segurs i eficients per emmagatzemar hidrogen, però la seva capacitat d'emmagatzematge és limitada.

Els vehicles de pila d'hidrogen utilitzen dipòsits d'hidrogen a alta pressió, que són més lleugers i compactes que els dipòsits d'acer tradicionals. Els vehicles de pila d'hidrogen poden emmagatzemar hidrogen a pressures de fins a 700 bar (70 MPa) en dipòsits de carboni reforçat amb fibra. Hi ha generalment cinc tipus de dipòsits d'hidrogen segons els materials utilitzats, però només els dipòsits de tipus III (folre metàl·lic embolicat amb material compost) i de tipus IV (folre polimèric embolicat amb material compost) s'utilitzen en vehicles (Taula ??)[cheng_review_2024].

Taula 20: Classificació i aplicacions de diferents dipòsits d'hidrogen[cheng_review_2024].

Tipus	Materials	Pressió màxima (bar)	Aplicacions
I	Acers o alumini	Al: 175 bar, Fe: 200 bar	Aplicacions submarines
II	Revestiment de Al o Fe, filaments enrotllats al voltant del cilindre	Al/vidre: 263 bar, Fe/fibra de carboni: 299 bar	Piles de combustible estacionàries i tecnologies d'hidrogen (FCH)
III	Revestiment d'Al o Fe, sobreembolicat amb compostos (fibra de vidre, aramida o carboni)	Al/vidre: 305 bar, Al/aramida: 438 bar, Al/carboni: 700 bar	Vehicles
IV	Sobreembolicat amb fibra de carboni i revestiment de polímer	Autobusos: 350 bar, fins a 700 bar	Vehicles
V	Material compost sense folre metàl·lic ni de polímer	1000 bar	Aplicacions aeroespacials

Avantatges i inconvenients Una càrrega de combustible d'hidrogen pot proporcionar una autonomia de més de 300 km i es pot omplir en menys de 5 minuts. Els vehicles elèctrics amb bateries de ions de liti poden trigar hores a carregar-se i tenen una autonomia limitada. Els vehicles de pila d'hidrogen són més eficients que els vehicles elèctrics amb bateries.

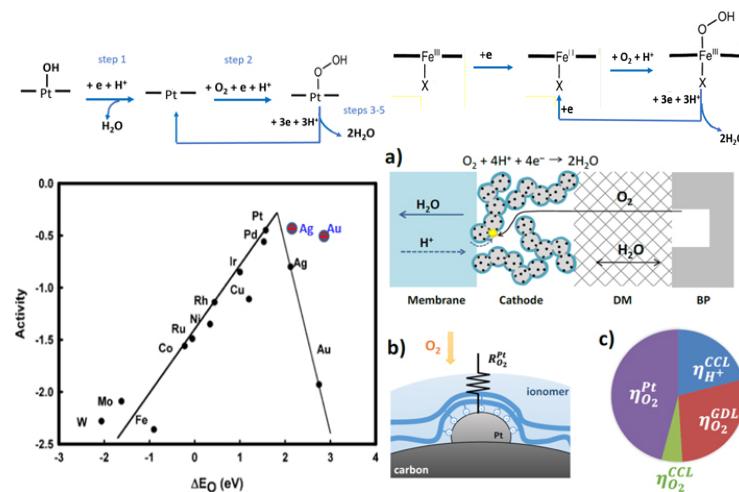
Però hi ha pocs llocs de repostatge perquè... encara hi ha pocs cotxes d'hidrogen! Els vehicles de pila d'hidrogen són cars i la infraestructura de recàrrega és limitada. Els vehicles elèctrics amb bateries són més populars i tenen una infraestructura de càrrega més àmplia.

Taula 21: Polítiques i finançament d'alguns països per a l'hidrogen verd i els FCEV. Adaptat de [CME Group](#)

País	Objectius de desplegament per al 2030	Inversió pública (M€)
Austràlia	N/A	900 M€
Canadà		19 M€
Califòrnia	200 estacions de recàrrega (HRS) per al 2025	20 M€
Xina	1.000.000 FCEV, 1.000 HRS per al 2030, 2.000 HRS per al 2035	0 M€
Unió Europea	40 GW d'electròlisi	4300 M€
França	6,5 GW d'electròlisi, 20.000–50.000 LV, 800–2.000 HD, 400–1.000 HRS	8200 M€
Alemanya	5 GW d'electròlisi	10 300 M€
Japó	800.000 FCEV, 1.200 autobusos, 10.000 carretons elevadors, 900 HRS	6500 M€
Corea del Sud	Producció anual de 6,2 milions de FCEV, 1.200 HRS, 80.000 taxis, 40.000 autobusos, 30.000 camions, 15 GW FC estacionari	2200 M€
Països Baixos	30.000 FCEV, 3.000 HV	80 M€
Espanya	4 GW d'electròlisi, 5.000–7.500 FCEV (LV+HV), 100–200 autobusos, 100–150 HRS	1800 M€

Per ser útils en aplicacions automobilístiques, les cèl·lules de combustible han de ser compactes, produir una potència elevada i funcionar a baixa temperatura. Molts d'aquests requisits són contradictoris. Per exemple, alta potència i eficiència requereixen operar a temperatures altes, però els cotxes han de funcionar a temperatures de fins a -30°C (arrencada hivernal), i poden necessitar un escalfament previ.

La humitat de la membrana sovint és crítica, especialment en el cas del Nafion, que limita la temperatura operativa per evitar l'assecament. Tam bé preocupa l'eficiència del catalitzador, l'enverinament i el cost. Encara no existeix un catalitzador eficient per a la dissociació d'oxigen, cosa que obliga a usar metalls preciosos i en especial platí (actualment encara vora 10 g a 20 g/vehicle que equival a 300 a 600) [gottesfeld_editors_2023].



Tot i així, els objectius del Departament d'Energia dels EUA l'any 2012 per a una cèl·lula de combustible de vehicle incloïen una eficiència del 60% o superior al 25% de potència neta, una autonomia de com a mínim 250 milles i una durabilitat de 2000 hores, tots ells assolits per vehicles prototípic.

La tecnologia ha avançat tant que altres companyies com Hyundai també tenen vehicles de pila d'hidrogen com el Nexo. Tanmateix, continuen existent problemes amb el cost de producció de l'hidrogen (\$7-\$13/gal equivalents de gasolina), el seu emmagatzematge i seguretat, el cost de la infraestructura i el cost de les cèl·lules de combustible i dels mateixos vehicles.

Figura 54: Processos en el càtode d'una PEM. Dalt esquerra: el mecanisme de la reacció de reducció de l'oxigen (ORR) amb PT com a catalitzador. Dalt dreta: la mateixa reacció per a un catalitzador de Fe. Baix esquerra: "activitat"ORR del catalitzador en medi àcid respecte l'energia de formació de l'enllaç M-O (les activitats de Ag i Au en medi bàsic es mostren en blau). Baix dreta: (a) Esquema d'una membrana, de la capa de catalitzador del càtode (CCL), del suport de difusió de gasos (GDL, aquí anomenat medi de difusió (DM)), de la placa bipolar (BP) i dels processos de transport associats. (b) Vista ampliada del transport d' O_2 cap a una nanopartícula de platí a través del film d'ionòmer que l'envolta. (c) Pèrdues de tensió fraccionals per transport de massa a una densitat de corrent de $1,75 \text{ A cm}^{-2}$, per a un càtode amb una càrrega de catalitzador de $0,10 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ en unes determinades condicions. Extrets de [gottesfeld_editors_2023]

La llum i l'àtom

(darrera actualització: 6 de febrer de 2026)

Índex

Introducció

Aquest capítol tracta conceptes fonamentals com la mecànica quàntica, l'espectroscòpia i l'estructura atòmica, que són essencials per comprendre la interacció entre la llum i la matèria. El capítol es basa fortament en [bowers_understanding_2014] però conté informació d'altres fonts.

La llum és una forma d'energia radiant, és a dir, energia que es pot transmetre pel buit. Tradicionalment, la llum es considera una combinació d'oscillacions perpendiculars dels camps elèctric i magnètic: l'anomenada teoria ondulatòria de Maxwell. Aquesta teoria explica molt bé fenòmens com la reflexió, refracció, difració i interferència de la llum.

Unificació dels Camps Elèctric i Magnètic

La Llei de la Inducció de Faraday, segons la qual un objecte que experimenta un canvi en el flux magnètic rep una força electromotriu (fem) induïda. Faraday va proposar que els camps magnètics variables generen camps elèctrics.

$$\text{f.e.m.} = -N \frac{d\Phi_B}{dt}$$

Quan l'objecte és un conductor tancat, la f.e.m. induceix un corrent. La inducció del corrent recorda el comportament d'un camp elèctric, ja que els electrons són dirigits en una direcció determinada, paral·lela a l'orientació del camp elèctric.

Maxwell va ampliar la proposta de Faraday tot demostrant matemàticament que els camps elèctrics variables també generen camps magnètics. Això implicava que aquests dos fenòmens, fins aleshores considerats separats, havien de ser percebuts com una sola entitat: el camp electro-magnètic.

Així doncs:

- Els camps elèctrics oscil·lants generen camps magnètics.
- Els camps magnètics oscil·lants generen camps elèctrics.

Per tant, una càrrega elèctrica en moviment genera un camp magnètic com a conseqüència del seu camp elèctric inherent.

Maxwell va utilitzar les seves **quatre equacions** per derivar dues noves equacions que descriuen els camps elèctrics i magnètics oscil·lants. Aquestes equacions tenien la forma característica d'una ona, i implicaven que:

- Els camps elèctric i magnètic estan en fase.
- Són perpendiculars entre si.
- Oscil·len en direccions perpendiculars a la direcció de propagació de l'ona.



Camp elèctric (E) i magnètic (B) en una ona electromagnètica

de l'electromagnetisme de Maxwell també establia la relació entre les ones electromagnètiques i les càrregues elèctriques. Va demostrar que una càrrega oscil·lant produeix un camp elèctric variable, que al seu torn genera un camp magnètic variable. Aquests dos camps es mantenen i continuen generant-se mútuament.

Aquesta càrrega oscil·lant es propaga en l'espai, el resultat és una ona electromagnètica auto-ductora (self-propagating), capaç de desplaçar-se pel buit a una velocitat c , la velocitat de la llum.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$$

la permeabilitat magnètica del buit,

la permittivitat elèctrica del buit.

Aquesta predicció va ser una de les grans fites de la física del segle XIX, ja que va demostrar que l'ona electromagnètica és una ona electromagnètica.

Tanmateix, a principis del segle XX, aquesta teoria no podia explicar:

- Els espectres de línies dels elements,
- La radiació del cos negre,
- L'efecte fotoelèctric.

Per resoldre-ho, Max Planck, Albert Einstein i Niels Bohr van introduir el concepte de fotó, un paquet discret d'energia. L'energia d'un fotó és proporcional a la seva freqüència ν segons l'equació:

$$E = h\nu$$

on h és la constant de Planck.

Atès que la freqüència i la longitud d'ona λ estan relacionades per $\lambda\nu = c$, on c és la velocitat de la llum en el buit, podem reescriure l'energia com:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Això implica que com més petita és la longitud d'ona, més gran és l'energia del fotó.

La llum es classifica segons l'energia dels seus fotons dins l'espectre electromagnètic. Aquest espectre abasta més de 21 ordres de magnitud en unitats d'energia (electronvolts, eV).

Les formes més comunes d'energia radiant que arriben a la superfície terrestre són:

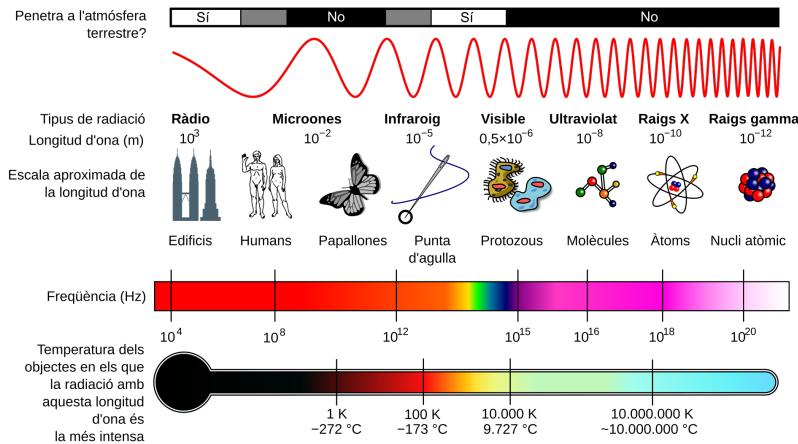


Figura 55: Espectre electromagnètic. Font: Wikipedia

- La llum visible, amb longituds d'ona entre 400 nm (violeta) i 750 nm (vermell).
- Algunes formes de llum ultraviolada (UV), amb longituds d'ona entre 100 nm i 400 nm.

Quan la llum arriba a la matèria, pot ser:

- Refractada,
- Reflectida,
- Absorbida.

L'estrucció electrònica dels àtoms

Des del punt de vista químic, ens interessa sobretot l'absorció. Aquesta es produeix principalment per excitació electrònica. Els electrons poden ser promocionats d'un orbital de menor energia a un d'energia superior si absorbeixen un fotó amb energia suficient.

Aquest procés es pot estudiar mitjançant l'espectroscòpia d'absorció. Cada àtom o molècula té una configuració única d'energia orbital, cosa que permet identificar substàncies pel patró d'energia absorbida.

Els electrons excitats no romanen en aquest estat indefinidament. Hi ha tres possibles vies de relaxació:

1. Relaxació tèrmica: L'energia es transfereix a altres molècules com a energia cinètica, augmentant la temperatura del sistema.
2. Relaxació radiativa: L'electró retorna a l'estat fonamental emetent un nou fotó. Aquest fenomen és la base de l'espectroscòpia d'emissió.

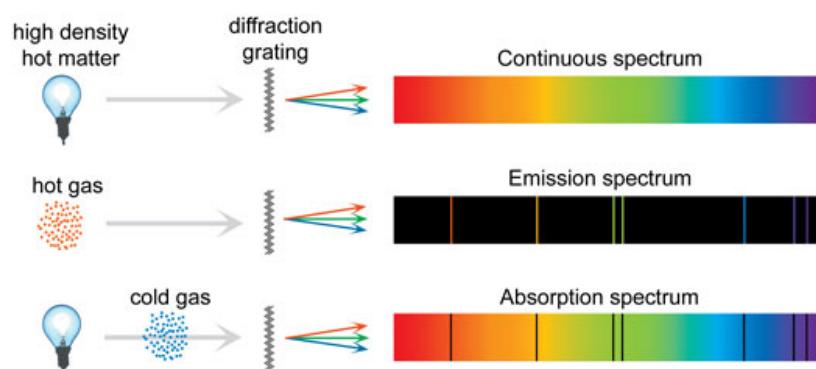
3. Reacció fotoquímica: L'excitació provoca una reacció química, com una dissociació molecular o una reordenació atòmica.

Aquests processos són fonamentals tant per entendre com la llum pot degradar materials del teu cotxe (com plàstics, ceres o pintura) com per aplicar tècniques analítiques en química moderna.

Espectre de línies atòmiques

Les línies d'absorció i emissió es produeixen quan els electrons de l'àtom absorbeixen o emeten fotons. Els espectres atòmics són característics de cada element i es poden utilitzar per identificar substàncies desconegudes. Els espectres atòmics es poden classificar en tres tipus:

- Espectre continu: Els sòlids, els fluids i els gasos d'alta pressió emeten un espectre continu. En aquest espectre, les longituds d'ona estan contínuament distribuïdes.
- Espectre de línies: Els gasos calents de baixa densitat emeten un espectre de línies. En aquest espectre, les longituds d'ona són discretes i corresponen a transicions electròniques específiques.
- Espectre d'absorció: Quan la llum amb un espectre continu passa a través d'un gas fred de baixa densitat, els colors específics de la llum són absorbits, deixant línies fosques en un espectre d'absorció.



Radiació d'un cos negre

Un cos negre és un cos ideal que absorbeix tota la radiació que incideix sobre ell. La radiació d'un cos negre és la radiació electromagnètica emesa per un cos negre a una temperatura determinada. Aquesta radiació depèn de la temperatura i de la longitud d'ona, i es pot descriure mitjançant la llei de Planck.

Figura 56: Els tres tipus d'espectres i els seus orígens. Els sòlids, els fluids i els gasos d'alta pressió emeten un espectre continu (a dalt). En la il·lustració del medi es mostra un gas calent de baixa densitat que emet un espectre de línies. Finalment, quan la llum amb un espectre continu passa a través d'un gas fred de baixa densitat, els colors específics de la llum són absorbts, deixant línies fosques en un espectre d'absorció (a baix). Font: https://projectes.xtec.cat/zenit/general/p03_ud01-1-lespectre-electromagnetic/

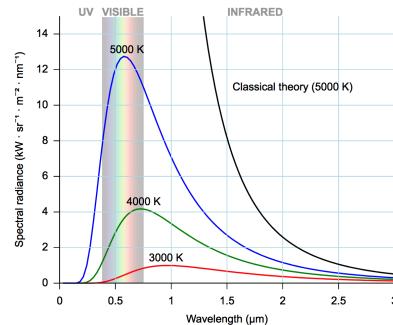


Figura 57: Distribució de freqüències de radiació emesos per un cos negre

- Rayleigh (Juny 1900): Radiació contínua $\lambda\nu = c$:

$$R(\nu) = \frac{2\pi kT}{c^2} \nu^2$$

- Planck (Octubre-Desembre 1900): Radiació en paquets $h\nu$ (quantum):

$$R(\nu) = \frac{c_1 \nu^3}{e^{c_2 \nu T} - 1} = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Efecte fotoelèctric i experiment de Rutherford

L'efecte fotoelèctric és l'emissió d'electrons d'un material provocada per radiació electromagnètica com la llum ultraviolada. Aquests electrons s'anomenen fotoelectrons. Els resultats experimentals contradueixen l'electromagnetisme clàssic, el qual predi que la llum contínua transfeix energia de forma gradual als electrons fins que són alliberats. Segons aquesta teoria, la intensitat de la llum hauria d'afectar l'energia cinètica dels electrons emesos. Tanmateix, els experiments demostren que només s'emeten electrons si la llum supera una certa freqüència, independentment de la seva intensitat o durada.

Aquesta observació va portar Albert Einstein a proposar que la llum no es comporta només com una ona contínua, sinó com paquets discrets d'energia, més tard anomenats fotons per Gilbert N. Lewis en una carta publicada el 18 de desembre de 1926 a la revista Nature.

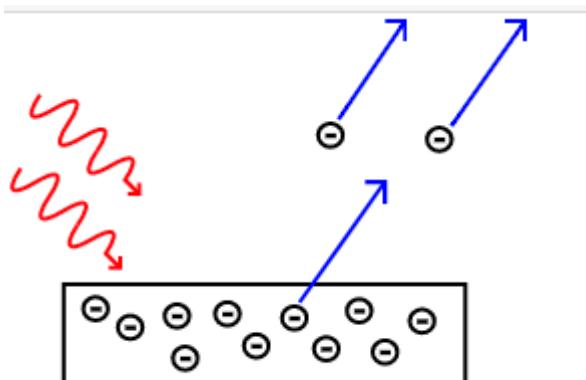


Figura 58: Efecte fotoelèctric

- Lenard (Nobel 1905, raigs catòdics):
 - La freqüència llindar ν_0 d'emissió depèn de cada metall.
 - Més llum implica més electrons, però amb la mateixa energia cinètica.
 - Més freqüència de radiació implica més energia cinètica dels electrons.

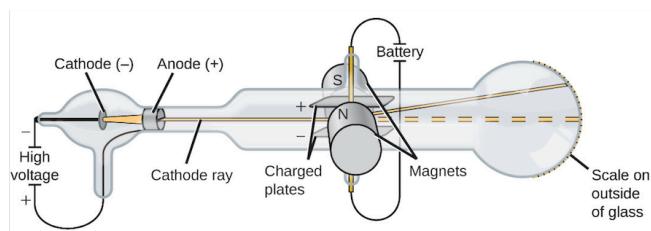
- Einstein (1905):

$$E_{\text{fotó}} = h\nu$$

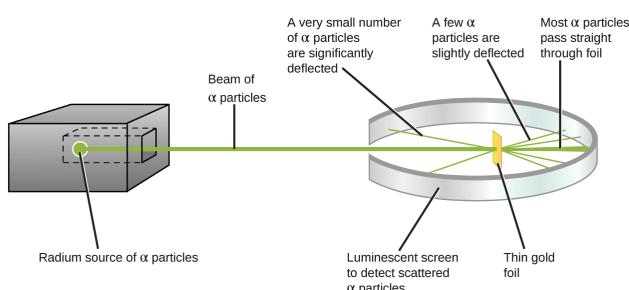
$$h\nu = W + \frac{1}{2}mv^2$$

Aquí, W és l'energia mínima necessària per extreure un electró de la superfície del material. Es coneix com la funció de treball de la superfície.

Però per explicar-ho implicava introduir el concepte de dualitat ona-corpuscle.



Des dels experiments de Thomson amb raigs catòdics (1897) i Milikan (1909) es sabia que els àtoms estaven formats per càrregues positives i negatives, però es pensava que tenien forma esfèrica amb els electrons al seu interior. Rutherford (1911) va mostrar que l'àtom no podia ser una



esfera uniforme com la prerita. Va mostrar que fent impactar partícules α (nucli d'àtoms d'heli; per tant, amb càrrega +2 i massa 4) sobre una placa fina de metall es produïa ampla difracció d'un nombre petit de partícules i n'hi havia moltíssimes que travessaven la placa sense cap desviació o ben poca. Això implicava que els àtoms havien d'estar formats per una massa central altament carregada positivament i havien de tenir un volum molt més gran per tal que les partícules majoritàriament travessessin la placa (Figures ?? i ??).

Figura 59: Un diagrama del tub de raigs catòdics de J.J. Thomson. El raig s'origina al càtode i passa a través d'una escletxa a l'ànode. El raig catòdic es desvia lluny de la placa elèctrica carregada negativament i cap a la placa elèctrica carregada positivament. La quantitat amb què el raig es desviava per un camp magnètic va ajudar Thomson a determinar la relació massa-càrrega de les partícules.

Font: Khan academy
Figura 60. L'experiment de Rutherford.

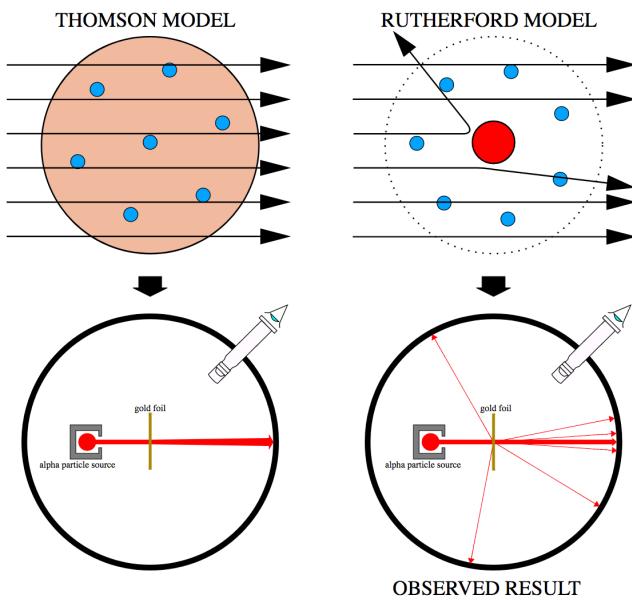


Figura 61: La figura del l'esquerra mostra com haurien de travessar una placa metàl·lica partícules α segons el model de Thomson, A la dreta de la figura apareix l'explicació del comportament experimental real segons el model de Rutherford.

Àtom de Bohr

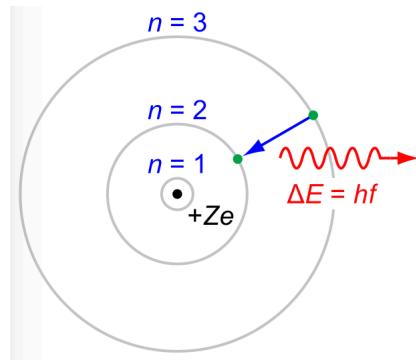


Figura 62: Model de l'àtom de Bohr

- Balmer, Rydberg (1885-1910); freqüències espectrals per a l'àtom d'hidrogen:

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_b^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \quad (81)$$

$$n_b = 1, 2, 3, \dots; n_a = 2, 3, 4, \dots; n_a > n_b$$

on $R=109677.6 \text{ cm}^{-1}$.

- Bohr (1913):
 1. estats estacionaris de l'àtom d'H
 2. un estat estacionari no emet energia electromagnètica
 3. l'emissió entre estats és igual a un fotó: $E_a - E_b = h\nu$.

A partir de l'Eq. ?? i aquest resultat, es pot veure que l'energia dels estats estacionaris del H ve donada per $E = -Rhc/n^2$ amb $n = 1, 2, 3, \dots$. I va afegir dos postulats més al seu model:

- l'electrò de l'estat estacionari es mou en un cercle de radi determinat
- hi ha una relació entre el radi d'aquestes òrbites i la seva energia

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

A partir d'aquí, va deduir una energia per a cada nivell d'energia:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_0 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

per a les energies orbitals d'àtoms tipus hidrogen. Aquí, E_0 és l'energia de l'estat fonamental ($n = 1$) per a l'hidrogen ($Z = 1$) i es dóna per:

$$E_0 = \frac{2\pi^2 Q_e^4 m_e k^2}{h^2} = 13.6 \text{ eV.}$$

Així, per a l'hidrogen:

$$E_n = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (82)$$

El resultat concorda amb l'experiment i dóna els nivells correctes de les energies de l'àtom de Bohr (Figura ??), però els dos darrers postulats són totalment falsos i va ser el 1926 quan Schrödinger va formular la seva equació de la mecànica quàntica que superava el model de Bohr.

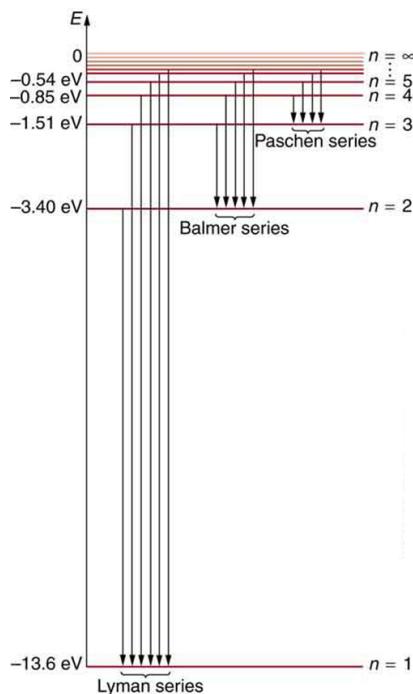


Figura 63: Diagrama de nivells d'energia per a l'hidrogen mostrant les sèries de Lyman, Balmer i Paschen de transicions. Les energies orbitals es calculen utilitzant l'equació anterior, derivada per primer cop per Bohr.

Hipòtesi de de Broglie i principi d'incertesa

El 1923, de Broglie va formular la hipòtesi de que la matèria, com la llum, també tenia naturalesa dual ona-corpuscle. Això explicaria el rerafons del model de Bohr: els electrons mostraven nivells d'energia quantitzats. En

el cas de la llum, Einstein havia arribat a que la relació entre la longitud d'ona i la massa d'un fotó era $\lambda = h/mc$. De Broglie va aplicar el mateix raonament a una partícula de massa m i velocitat v (veure'n la deducció a l'exercici ??):

$$\lambda = h/mv \quad (83)$$

A partir de considerar aquesta hipòtesi i la natura dual de les partícules, es pot arribar a veure que el producte de les incerteses en el càlcul de la posició i el moment lineal estan relacionades per $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{4\pi}$, o principi d'incertesa de Heisenberg (1927).

Mecànica quàntica

Descrita per Heisenberg, Born i Jordan (1925) i per Schrödinger (1926).

La mecànica clàssica és determinista, mentre que la quàntica és probabilitativa (pel principi d'incertesa de Heisenberg). L'estat d'un sistema es determina per la seva funció d'estat Ψ , que és una funció de les coordenades de les partícules i del temps:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right) - \quad (84)$$

$$\dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_n^2} \right) + V\Psi \quad (85)$$

on $\hbar = h/2\pi$, $i = \sqrt{-1}$, m_1, \dots, m_n són les masses de les n partícules de coordenades x_i, y_i, z_i i V és l'energia potencial del sistema.

El que ens interessa ara mateix és saber que la funció d'estat ens informa sobre l'estat del sistema. A partir d'ella ho podem saber tot del sistema. El problema és trobar-la...

Per fer un cas senzill pensem en un sistema en el què l'energia potencial sigui independent del temps, com succeeix en un àtom o una molècula aïllats. En aquest cas, l'equació es redueix a (per a una sola partícula)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

on ψ és la funció d'ona del sistema.

Partícula en una caixa

Un dels sistemes més simples per als quals l'Eq. ?? es pot solucionar és el cas d'una partícula en una caixa unidimensional de parets infranquejables i impenetrables. Considerem una partícula de massa m que es mou amb una energia E positiva al llarg de l'eix X entre $x = 0$ i $x = L$

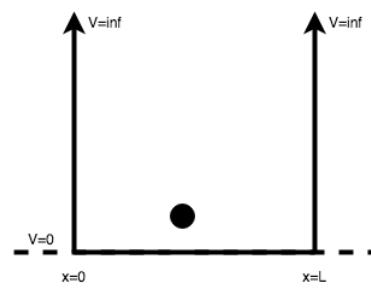


Figura 64: Partícula en una caixa unidimensional de potentiel $V = 0$ entre $x = 0$ i $x = L$ i $V = \infty$ en qualsevol altre posició

(Figura ??). A partir de l'Eq. ?? obtenim, per a aquest sistema:

$$-\frac{d^2\psi}{2m dx^2} + V\psi(x) = E\psi$$

Ens adonem que per a la regió $0 \leq x \leq L$, on $V = 0$, podem escriure:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi$$

Com sabem, la segona derivada d'una funció ψ ens dona informació qualitativa sobre la seva corbatura. En aquest cas veiem que quan la ψ sigui negativa la seva corbatura serà positiva, i a l'inrevés. La funció $\sin(x)$ és un exemple d'aquest tipus de funció. De fet, $\psi = A \sin(bx)$ és una solució de l'Eq. ???. Si la substituïm a l'equació:

$$\begin{aligned}\psi &= A \sin bx \\ \frac{d\psi}{dx} &= bA \cos bx \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= -b^2 A \sin bx = -b^2 \psi\end{aligned}$$

Per tant, $\psi = A \sin\left(\frac{2mE}{\hbar^2} x\right)^{1/2}$. Fixem-nos que l'energia fins ara no està quantitzada, ja que no hem "tancat" la partícula restringint-la, encara, a cap valor, sinó que és un valor qualsevol positiu. Si ara tenim en compte que aquesta partícula no és lliure de moure's sinó que està tancada entre les parets $x = 0$ i $x = L$ la situació canvia. Així, en tant que el quadrat de la funció d'ona es fa zero quan la probabilitat de trobar una partícula en un punt determinat és zero, i tenint en compte que la funció ψ ha de ser contínua en tots els punts, és fàcil adonar-se que $\psi(x = 0) = 0$ i $\psi(x = L) = 0$, que corresponen a les condicions límits del problema amb què ens enfrontem. La primera condició s'acompleix de forma automàtica si substituïm $x = 0$ a l'Eq. ???. La segona condició, però, només s'acompleix si $\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} L = n\pi$, amb $n = 1, 2, 3, \dots$

Els valors d' E que compleixen aquesta condició són

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

que representen els valors permesos (quantitzats) d'energia, corresponents a funcions d'ona del tipus:

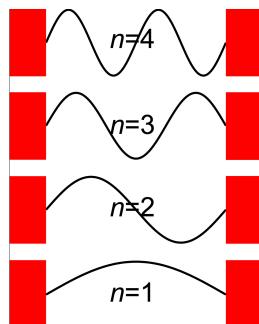
$$\psi_n = A \sin\left(\frac{2mE_n}{\hbar^2} x\right)^{1/2} = A \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Finalment, podem trobar A tenint en compte que la probabilitat total de trobar la partícula en tot l'espai accessible $x \in [0, L]$ és igual a 1. Fent $\int_0^L \psi_n^2 dx = 1$ trobem que $A = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$. Per tant, finalment, els resultats de l'energia i la funció d'ona d'una partícula en una caixa són:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \tag{86}$$

$$\psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \tag{87}$$

La Figura ?? mostra la forma de la funció d'ona per als primers nivells de quantització de l'energia.[wiki:PB]



De l'exemple de la partícula en una caixa podem extreure'n conceptes generals que ens serviran més endavant:

- Els nivells d'energia quantitzats només apareixen si confinem la partícula entre dos extrems de potencial infinit. Sempre que tinguem moviments confinats o periòdics, apareixerà quantització, com en la rotació d'una molècula.
- A mesura que augmenta la massa de la partícula o disminueix l'espai en el què aquesta està confinada, la distància entre les energies de quantització es fa menor.
- El fet que la funció d'ona passi de valors positius a negatius implica que hi ha punts en els quals el seu valor és zero (i que anomenem nodes). En aquests punts, el seu quadrat també serà zero, i per tant la probabilitat de trobar-hi la partícula serà nulla.

L'àtom d'hidrogen

Números quàntics

Estudiar l'àtom d'hidrogen, l'exemple més simple possible, ens permetrà comprendre la base de l'enllaç químic entre àtoms. L'aplicació de l'equació de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (88)$$

a aquest àtom dóna resultats que estan d'acord amb les dades experimentals que se'n tenen. L'equació de Schrödinger té la virtut de no necessitar postular els números que descriuen la quantització de l'energia, com succeïa en el model de Bohr. A partir d'aquesta equació, els números de la quantització de l'energia sorgeixen de forma natural en solucionar-la. En el cas de l'àtom d'hidrogen, els números quàntics que sorgeixen són:

Número quàntic principal, n Determina les energies accessibles per l'àtom d'hidrogen o per qualsevol altre àtom d'un sol electró i càrrega

Figura 65: Funcions d'ona corresponents als primers nivells d'energia d'una partícula en una caixa unidimensional.

nuclear Z :

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

$n = 1, 2, 3 \dots$ Aquest resultat s'obté de la resolució de l'Eq. ?? i és el mateix que va trobar Bohr en el seu model. Cal fixar-se que l'energia en un àtom d'hidrogen o en qualsevol àtom en el qual només hi hagi un electró només depèn del número atòmic n .

Número quàntic del moment angular, l En estar relacionat amb el moment angular de l'electró, també ho està amb la seva energia cinètica i, per tant, és lògic que estigui limitat pel valor de n (que expressa els nivells permesos d'energia total). $l = 0, 1, \dots, n - 1$.

Número quàntic magnètic, m_l Pel fet que un electró amb un determinat moment angular pot ser considerat com un corrent elèctric que circula en un anell, pot generar un camp magnètic associat a aquest corrent. Aquest camp magnètic, pel fet d'estar associat al moment angular, estarà limitat al valor d' l : $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, 1, \dots, l - 1, l$.

Número quàntic d'spin, m_s Mostra la propietat magnètica intrínseca de l'electró i la possibilitat de girar sobre el seu eix en un sentit o un altre: $m_s = \{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$.

Orbitals moleculars

El nivell d'energia n determina les possibilitats dels altres números. Per exemple, en l'estat fonamental, l'àtom d'hidrogen pot tenir les combinacions de $\{n, l, m_l, m_s\} \{1, 0, 0, +\frac{1}{2}\}$ i $\{1, 0, 0, -\frac{1}{2}\}$. De la mateixa manera, podem pensar en els estats excitats de l'àtom d'hidrogen considerant altres valors dels números quàntics, de manera que anem determinant els diversos orbitals (verue Taula ??).

n	l	Orbital	m_l	m_s	combinacions
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2	0	2s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2	1	2p	$+1, 0, -1$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3	0	3s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
3	1	3p	$+1, 0, -1$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3	2	3d	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10
4	0	4s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
4	1	4p	$+1, 0, -1$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
4	2	4d	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10
4	3	4f	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	14

Taula 22: Números quàntics i orbitals [mahan_quimica_1997]

Per a un interessant i complet resum d'aquest capítol, ves a [averill_principles_2012].

A partir de la probabilitat de trobar un electró en un punt de l'espai, que ve donat per $\|\psi^2\| = 1$ podem trobar la forma de les regions que ocuparà per a cada orbital (per analogia a les òrbites del model de Bohr). Si les expremem en coordenades esfèriques, (Figura ??) les funcions d'ona corresponents a cada orbital es poden expressar com a producte d'una part angular ξ i una radial R (veure Taula ??).

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)\chi_{l,m}(\theta, \phi) = R(r)\chi(\theta, \phi) \quad (89)$$

$\chi(\theta, \phi)$	$R(r)$
$\chi(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
$\chi(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi$	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
$\chi(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$\chi(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	
$\chi(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - 6\sigma + \sigma^2) e^{-\sigma/2}$
$\chi(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(4 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/2}$
$\chi(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$\chi(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi$	
$\chi(d_{xy}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi$	
$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}; a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$	

A partir de la Taula ?? es poden obtenir les funcions d'ona de tots els orbitals de l'àtom d'hidrogen. Per exemple, per a l'orbital 1s tenim:

$$\psi(1s) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

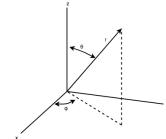
i dóna una probabilitat de trobar l'electró a una distància r de

$$\psi^2(1s) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{2Zr/a_0}$$

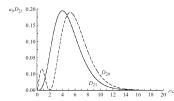
que mostra com, en un orbital 1s, la màxima probabilitat de trobar l'electró es dóna a prop del nucli, i és independent de l'angle.

Com a norma, el número de nodes que podem trobar és $n - 1 - l$. En afegit, i per entendre millor la distribució electrònica, podem pensar en la densitat de probabilitat radial. Aquesta es calcula trobant, a partir de la integració de l'expressió ??, la probabilitat de trobar l'electró en un àtom hidrogenoïde (un sol electró), a una distància r del nucli entre r i $r + dr$, amb un angle θ entre θ i $\theta + d\theta$, i un angle ϕ entre ϕ i $\phi + d\phi$:

$$|\psi(r, \theta, \phi)|d\tau = [R(r)]^2 [\chi(\theta, \phi)]^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$



(a) Coordenades esfèriques.



(b) Funció de distribució radial

Taula 23: Part radial i part angular de les funcions d'ona de l'àtom d'hidrogen

Figura 6.6 (Detalls 1097) Els coordenats esfèriques de l'àtom d'hidrogen són una bona representació dels orbitals.

Malina (figura 6.5) de la distribució radial de les funcions 2s i 2p.

Integrant per als angles trobem la distribució radial:

$$D(r)dr = r^2[R(r)]^2dr \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} [\chi(\theta, \phi)]^2 \sin \theta dr d\theta d\phi}_{} = 1 = r^2[R(r)]^2dr$$

Per a cada combinació de números quàntics tenim resultats diferents (veure <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hdwdf.html> i Figura ??).

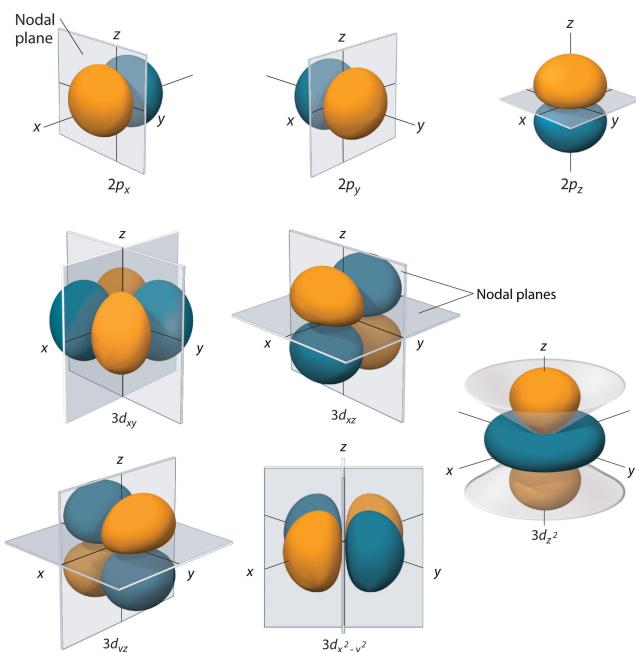


Figura 67: Densitat electrònica dels orbitals 2p i 3d de l'hidrogen.
Font: Chem Libretext

Àtoms polielectrònics

Quan analitzem els orbitals de l'àtom d'hidrogen (o d'àtoms hidrogenoides, amb un sol electró), i en tant que la seva energia només depèn del número quàntic principal n , diem que són degenerats. En el cas d'àtoms polielectrònics, l'apantallament dels electrons interns fa que aquesta degeneració desaparegui. En realitat, el que succeeix és que l'aproximació de parlar d'orbitals atòmics com en el cas de l'hidrogen ja no és vàlida i és només una aproximació, en tant que l'equació d'Schrödinger ja no es pot resoldre en aquests àtoms. Sigui com sigui, la Figura ?? mostra l'efecte en l'energia dels orbitals atòmics de tenir més d'un electró en l'àtom.

El principi d'exclusió de Pauli determina que no hi poden haver dos electrons amb els mateixos números quàntics. Per tant, a cada orbital atòmic només hi poden haver dos electrons, amb $m_s = 1/2$ i $m_s = -1/2$. La configuració electrònica descriu com es distribueixen els electrons d'un àtom en els diferents nivells i subnivells d'energia. Segons el principi d'Aufbau, els electrons s'afegeixen als orbitals disponibles de menor energia primer, tenint en compte que l'ordre d'energia no és lineal amb el

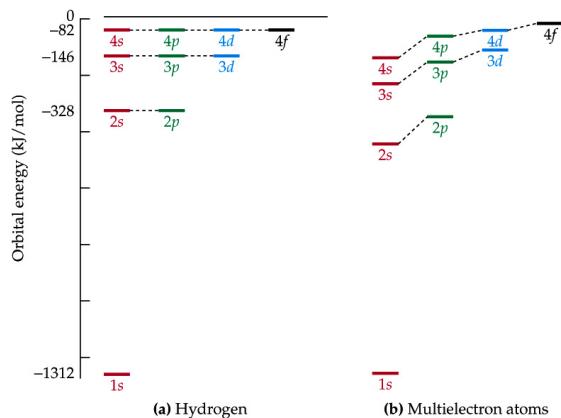


Figura 68: Degeneració dels orbitals de l'àtom d'hidrogen i d'àtoms polielectrònics

1A							
H -73	2A	3A	4A	5A	6A	7A	He >0
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0

Figura 69: Afinitat electrònica de diversos elements de la taula periòdica

número quàntic principal. El principi d'exclusió de Pauli estableix que cap parell d'electrons pot tenir els quatre nombres quàntics iguals, de manera que només poden haver-hi dos electrons per orbital, amb espins opositats. A més, la regla de Hund indica que els electrons ocupen tots els orbitals d'una subcapa amb el mateix spin abans d'aparellar-se. Aquestes regles permeten determinar la configuració electrònica dels àtoms de manera sistemàtica.

La Figura ?? mostra l'ordre d'ompliment dels orbitals segons el principi d'Aufbau.

Exemples:

- Sodi (Na, Z = 11):

Configuració: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

- Coure (Cu, Z = 29):

– Configuració esperada:

$[Ar]4s^2 3d^9$

– Configuració real (configuració més estable per completament ple):

$[Ar]4s^1 3d^{10}$

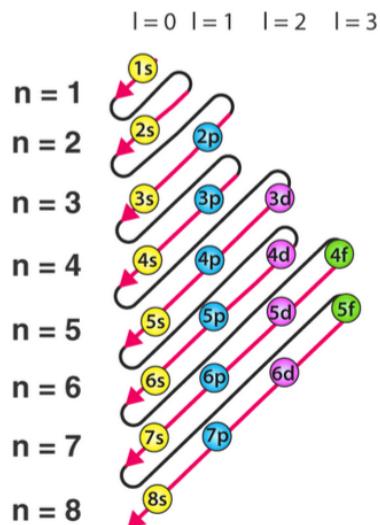
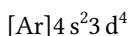


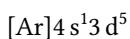
Figura 70: Ordre d'ompliment dels orbitals segons el principi d'Aufbau

- Crom (Cr, Z = 24):

– Configuració esperada:



– Configuració real (estabilitat extra amb orbitals mig plens):



Pigments i Color en Química

Per entendre la química que dóna color a la pintura del teu cotxe, primer hem d'entendre què fa que “veiem” el cotxe en primer lloc. Per veure un cotxe i notar que és “vermell”, els fotons de llum han d’interactuar amb el cotxe d’alguna manera i arribar als nostres ulls. Sabem que el cotxe no genera cap fotó per si sol (suposant que no té els fars encesos); en cas contrari, sempre podríem veure el cotxe en color fins i tot quan és fosc. Això vol dir que els fotons que detectem amb els ulls provenen de la nostra principal font de fotons durant el dia: el Sol.

Si recordem que la llum pot ser refractada, reflectida o absorbida per la matèria, el fet que veiem el cotxe durant el dia vol dir que la llum solar s'està reflectint a la superfície del cotxe i arriba als nostres ulls. La llum solar es diu llum blanca perquè està composta per una banda contínua d'energies que abasten completament l'espectre de llum visible, així com regions d'energia més alta i més baixa de l'espectre electromagnètic. Un simple prisma pot demostrar-ho separant la llum blanca en els seus colors individuals.

Per tant, la llum visible del Sol que arriba al cotxe conté fotons de tots els colors, però els nostres ulls només veuen fotons vermellos quan mirem el cotxe, cosa que implica que el cotxe només està reflectint els fotons vermellos. Què passa amb els altres fotons de colors? La resposta es troba

en una altra interacció llum-matèria coneguda com absorció. Alguna cosa a la superfície del cotxe ha d'estar absorbint els altres colors de llum, i només els fotons vermells sobrants viatgen des de la superfície del cotxe fins als nostres ulls.

Anomenem pigments les substàncies a la superfície del cotxe que absorbeixen fotons específics i cromòfors els grups funcionals crítics que absorbeixen llum. Els pigments són compostos químics que tenen l'estructura electrònica adequada per absorbir llum de longituds d'ona específiques, permetent que la superfície reflecteixi els fotons restants cap als nostres ulls.

Per exemple, si el cotxe sembla vermell, les molècules de pigment han d'estar absorbint tots els fotons de llum violeta, blava, verda i groga. Podem demostrar que això està relacionat amb l'estructura electrònica del pigment explorant més a fons les idees presentades a la Secció ??.

Si apliquem el model de Bohr i la fórmula de Planck-Einstein per explorar l'energia necessària perquè un electró salti de l'orbital $n = 2$ a $n = 3$ d'un àtom d'hidrogen, trobarem que l'energia requerida és equivalent a la de la llum vermella de 657 nm:

$$E = -R_H \left(\frac{1}{n_{\text{final}}^2} - \frac{1}{n_{\text{inicial}}^2} \right)$$

on R_H és la constant de Rydberg per a l'hidrogen. Aquesta constant equival a $2,178 \times 10^{-18}$ J i es pot utilitzar, com hem vist més amunt, per calcular l'energia de qualsevol transició electrònica en un àtom d'hidrogen.

Per una transició de $n = 2$ a $n = 3$:

$$E = 3,025 \times 10^{-19}$$

Utilitzant la relació de Planck-Einstein:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{3,025 \times 10^{-19} \text{ J}} = 657 \text{ nm}$$

Això correspon a llum vermella. Si es fan molts càlculs d'energia de transicions electròniques, es comprova que molts tenen lloc en el rang dels 10^{-19} J, el qual situa l'energia necessària dins o molt a prop de l'espectre de llum visible.

Moltes estructures químiques orgàniques poden generar color. Les **molècules conjugades** (les que tenen enllaços dobles i senzills alternats) tenen electrons π deslocalitzats que poden absorbir fotons de llum visible.

Modificant la longitud de la cadena conjugada de carbonis i/o afegint anells aromàtics, es pot canviar la longitud d'ona de llum absorbida.

En general:

- Com més llarga és la cadena conjugada, més llarga és la longitud d'ona absorbida.
- Els grups funcionals amb N (imine, azo, nitro), O (hidroxil, carboxil), S, o halògens també poden modificar l'absorció.

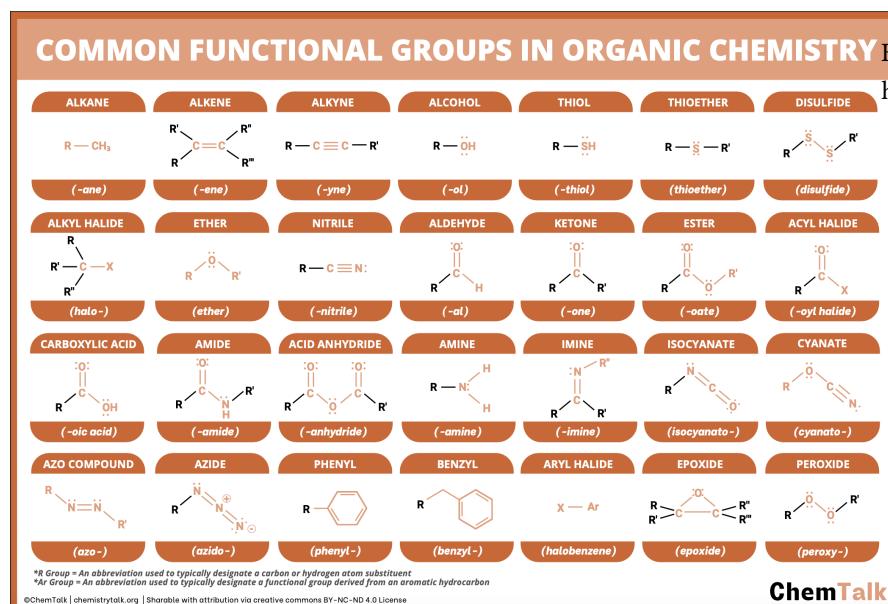


Figura 71: Grups funcionals habituals en química orgànica

Aquests grups solen ser més electronegatius que C i H, cosa que fa que atraguin densitat electrònica cap a ells. Això permet modificar la forma i energia dels orbitals moleculars. Quan aquests orbitals arriben a una separació energètica adequada que produeix un color estable i resistant a la degradació fotoquímica, tenim un pigment funcional.

Diverses famílies de compostos es fan servir en la indústria de pintures d'automòbil (Figura ??):

- Ftalocianines: blau a verd groguenc, segons la substitució de clor.
- Benzimidazolones: verd a ataronjat, segons les substitucions.
- Tioíndigos: porpra a blau.
- Azometines, flavantrones, isoindolines: vermell i groc.

El coneixement industrial i les prediccions de química computacional es poden usar per determinar o ajustar el color d'una molècula. Per a aplicacions automotrius, els pigments han de ser de partícula molt fina per permetre una dispersió òptima i una aplicació uniforme.

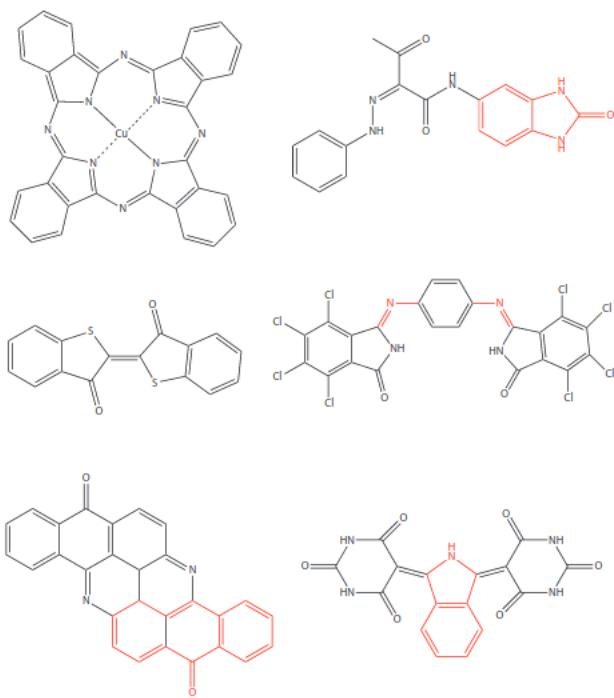


Figura 72: Categories típiques de pigments orgànics utilitzats en la indústria de l'automòbil. D'esquerra a dreta, començant per la fila superior: blau de ftalocianina, benzimidazolona, tioíndigo, azometina verda, flavantrona groga i isoindolina vermella-groga. Com que moltes d'aquestes són famílies de cromòfors, el grup funcional crític pel qual la família rep el nom està destacat en vermell si la família de cromòfors no són variacions de tota l'estructura. Per a la flavantrona, el grup antrona està destacat. Font: [bowers_understanding_2014]

Una altra categoria de pigments són els pigments inorgànics, aquells que no contenen àtoms de carboni però absorbeixen selectivament una fracció de la llum visible. La major part de la matèria terrestre són minerals inorgànics, principalment òxids de metalls. Els pigments inorgànics acostumen a estar formats per òxids cristallins i sals de metalls de transició pesants, amb orbitals *d* disponibles (metalls a partir de la tercera fila de la taula periòdica). Aquests pigments sovint contenen més d'un metall diferent.

Els tipus de transicions electròniques responsables de l'absorció de llum visible inclouen:

- Excitació a orbitals *d* buits.
- Reaccions de transferència de càrrega que alteren l'estat d'oxidació del metall.

En certs entorns de coordinació, es produeix una separació energètica entre orbitals *d* deguda a la simetria del conjunt metàl·lic. Aquesta separació pot caure dins del rang visible i generar color quan els electrons salten entre nivells.

Exemples:

- Cobalt blue ($\text{ZnAl}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$): blau per transicions *d-d* del cobalt.
- Chrome yellow (PbCrO_4): groc per transferència de càrrega entre oxigen i crom.

Mesclar pigments permet modificar tonalitats. Per exemple:

- Mescla de pigment groc i blau = verd.
- El groc absorbeix blau/violeta; el blau absorbeix vermell/groc.

L'addició de blanc de titani (TiO_2) s'utilitza per aclarir colors, augmentant la reflectivitat.

Altres components poden alterar l'aspecte visual del pigment:

- Pintures metàl·liques: escates d'alumini reflecteixen la llum, variant l'aspecte segons la llum i l'angle.
- Mica i altres materials lameïllars poden crear efectes opalscents, gràcies a canvis en l'índex de refracció segons orientació.

Taula 24: Pigments inorgànics i els seus colors associats

Color	Compost
Blanc (antimoni)	Sb_2O_3
Blanc (titani)	TiO_2
Negre (ferro)	Fe_3O_4
Marró (ombra natural)	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Vermell (ocre vermell)	Fe_2O_3
Vermell (cadmi)	CdSe
Taronja (crom)	$\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$
Groc (orpiment)	As_2S_3
Groc (cadmi)	CdS
Groc (or mosaic)	SnS_2
Verd (crom)	Cr_2O_3
Verd (viridià)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Blau (Han)	$\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$
Blau (cobalt)	$\text{ZnAl}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$
Porpra (Han)	$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$
Porpra (manganès)	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$

A més, les pintures poden contenir altres components visuals:

- Escates metàl·liques d'alumini: reflectivitat variable amb brillantor intensa.
- Escates ultrafines: efecte metàl·lic homogeni i polit.
- Mica o materials laminars: efecte opalí causat per canvi d'índex de refracció segons l'orientació.

Altres modificadors que poden generar iridescència inclouen microesferes polimèriques i nanopartícules nucli-coberta, però la mica és l'opció més habitual per ser econòmica i abundant.

Pintures Especials: Efecte Òptic

Algunes de les pintures més espectaculars disponibles per a automòbils semblen brillar amb un color que canvia segons l'angle de visió. Qualsevol pintura que genera aquest efecte pertany a la categoria de pintures d'efecte especial anomenades pintures d'interferència.

Essencialment, aquestes pintures canviants de color contenen escates petites, fines i uniformes d'un material inorgànic recobertes amb capes primes d'un o més materials d'alt índex de refracció. Com que cada capa i el substrat tenen el seu propi índex de refracció, l'angle de la llum incident que penetra les capes es modifica a cada superfície. Això altera el camí òptic que recorre la llum dins les capes i que es reflecteix a la superfície següent, en comparació amb la llum que es reflecteix directament a la superfície de la partícula.

Quan el camí total que recorre la llum a través de les capes amb diferents índexs de refracció és equivalent a un nombre enter de longituds d'ona de la llum incident, la llum reflectida i refractada interfereix constructivament, i l'observador pot detectar fotons d'aquells colors. Si el camí òptic no és un múltiple enter de la longitud d'ona, aquests colors interfereixen destruktivament i no es veuen.

A mesura que l'angle de visió canvia, també ho fan els angles de la llum reflectida que arriba als ulls des de cada part de la superfície del vehicle, donant lloc a una dependència espacial del color de la pintura que canvia segons la posició de l'observador.

Hi ha molts tipus de substrats inorgànics fins utilitzats en aquestes pintures amb efecte de canvi de color, incloent-hi miques naturals i sintètiques, vidre de borosilicat, vidres de silice, i altres. La uniformitat en el gruix i la mida d'aquestes partícules, combinada amb la capacitat de fabricar escates de substrat tan fines com sigui possible, afavoreix efectes òptics més intensos. Els recobriments amb alt índex de refracció soLEN estar fets de titania (TiO_2) o hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), tot i que també es poden utilitzar silicats i altres òxids inorgànics. A vegades, s'hi afegeixen pellícules d'altres òxids metàl·lics per millorar l'adhesió o dirigir la formació d'una estructura cristallina concreta de Ti o Fe, proporcionant al químic de pintures un control addicional sobre l'índex de refracció del material.

Controlant l'índex de refracció i el gruix de les diferents capes es pot controlar el color o els colors predominants que s'observen quan es mira el cotxe. Per això, hi ha moltes combinacions comercials de pintures amb canvi de color. L'any 2014, la marca House of Kolors oferia pintures que canviaven entre els següents parells de colors: vermell/or, cian/púrpura, plata/verd, verd/púrpura, magenta/or, or/plata i blau/vermell.

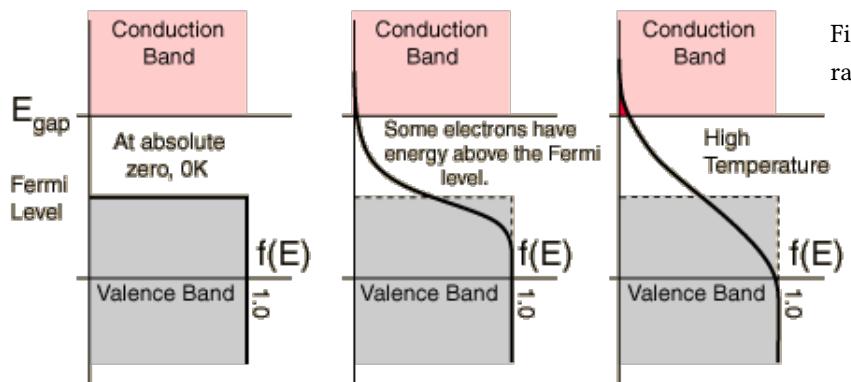


Figura 73: Efecte de la temperatura en un semiconductor.

LEDs

Un **díode** és un dispositiu electrònic que permet el pas de corrent en una sola direcció. LED és l'acrònim de díode emissor de llum, i n'existeixen de tota mena de colors, des dels vermells i taronges fins als blaus i violetes. Els LEDs estan fets de materials semiconductors, que són substàncies amb una conductivitat elèctrica intermèdia entre la dels conductors (com el coure) i la dels aïllants (com el vidre).

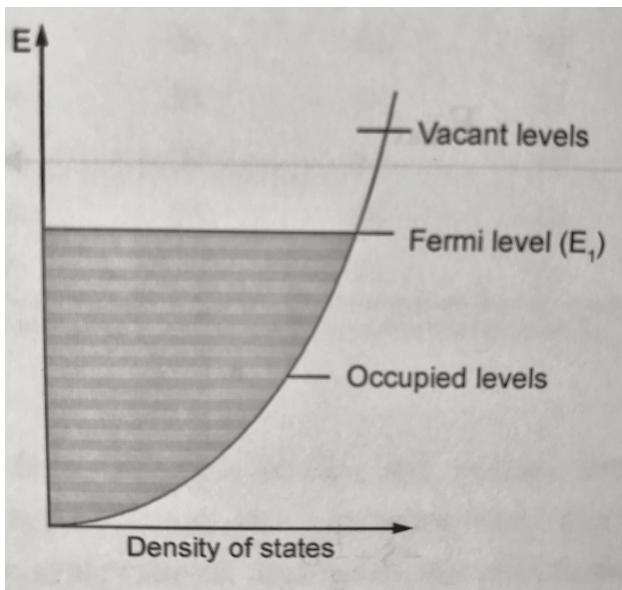


Figura 74: En el model de l'electró lliure, la densitat d'estats d'un gas d'electrons és proporcional a l'arrel quadrada de l'energia cinètica de les partícules [yen_chemistry_2008].

Pensem primer com condueix un metall. En el model anomenat de l'electró lliure (Figura ??), es considera que els electrons es poden moure lliurement per l'estructura tridimensional del metall. Així, la quantitat d'electrons N de massa μ que poden ser encabits en un nivell d'energia

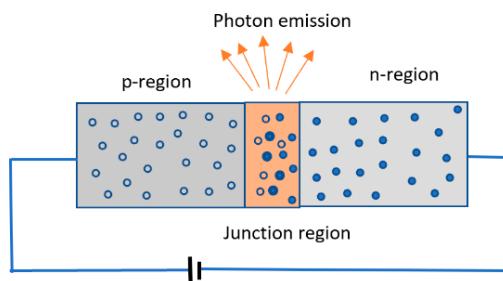
E_{max} en un cub tridimensional de costat a ve donat per:

$$N = \frac{8\pi a^3}{3} \left(\frac{2\mu E_{max}}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

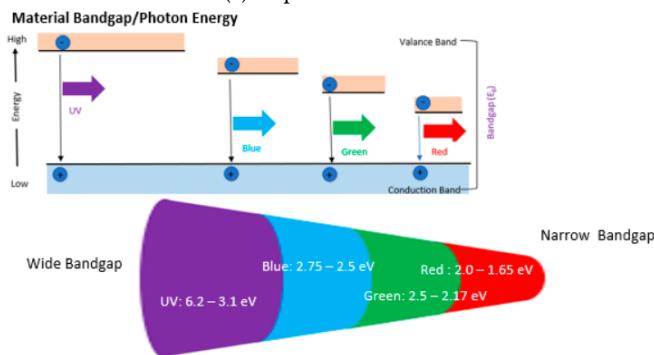
o, dit d'una altra manera, l'energia d'una determinada densitat d'electrons ρ és:

$$E_{max} = \frac{h^2}{2\mu} \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

La Figura ?? mostra com la temperatura pot afectar la conductivitat d'un semiconductor. A 0K els electrons només ocupen els estats d'energia més baixos fins a l'anomenat nivell de Fermi (Figura ??). Els electrons addicionals que entrin al sistema a causa de la conducció elèctrica omplen els orbitals vacants. Així, en estat pur, els semiconductors tenen una bretxa de banda (band gap) definida entre la banda de valència i la banda de conducció. La llum que emeten depèn directament d'aquesta bretxa. Entre els orbitals ocupats i els orbitals vacants pot existir un gap que fa que a baixa temperatura aquests metalls no condueixin. Es necessita major temperatura per tal que tornin a ser conductors.



(a) Esquema d'un LED.



(b) Bretxa de banda de la llum UV, blava, verda i vermella.

Figura 75: Esquema del funcionament d'un LED. Adaptat de [bhattarai_review_2024]

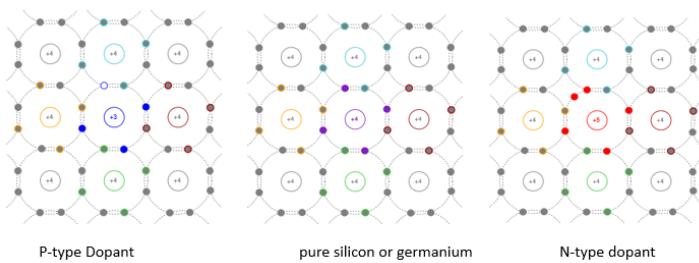
Els semiconductors utilitzats en LEDs sovint són compostos del grup III-V de la taula periòdica, formats per elements del grup 13 (com el gal·li, Ga) i del grup 15 (com el nitrogen, N, el fòsfor, P, o l'arsènic, As). Alguns exemples comuns són:

- GaN (nitrur de gal·li): utilitzat en LEDs blaus i blancs.
- GaP (fosfur de gal·li): per a LEDs verds i vermells.

- GaAs (arsenur de gal·li): eficaç per a LEDs infrarojos.

Per tal que aquests materials condueixin millor i puguin emetre llum, s'hi introduceixen impureses a través d'un procés anomenat dopatge. Aquest consisteix a afegir àtoms d'altres elements químics que alteren el nombre de portadors de càrrega lliures (electrons o buits). Per exemple:

- Dopatge de tipus-n: s'introduceixen àtoms amb més electrons de valència que el material base (per exemple, dopar GaN amb Si).
- Dopatge de tipus-p: s'utilitzen àtoms amb menys electrons de valència (per exemple, dopar GaN amb Mg).



Els LEDs, en tant que diodes, estan formats per la unió d'una capa de tipus-p i una de tipus-n, creant una zona activa anomenada junció p-n (Figura ??). Quan s'aplica un corrent elèctric directe, els electrons de la capa-n i els buits de la capa-p es desplacen cap a la junció. Quan es recombinen, l'energia alliberada es manifesta en forma de fotó, és a dir, llum. La seva energia (i per tant, el seu color) depèn de la mida de la bretxa de banda:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Per exemple:

- Per a LEDs vermells ($\lambda \approx 620$ nm), es necessita un band gap petit ($E \approx 2,0$ eV).
- Per a LEDs blaus ($\lambda \approx 450$ nm), es requereix una bretxa més gran ($E \approx 2,8$ eV).

Durant molts anys, la producció de LEDs amb gran band gap va ser un repte tecnològic. Materials com el GaN eren difícils de sintetitzar amb la qualitat cristal·lina necessària i amb dopatge de tipus-p efectiu. No va ser fins a principis dels anys 90 que Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura van aconseguir fabricar LEDs blaus eficients mitjançant GaN dopat amb magnesi, cosa que va permetre l'obtenció de llum blanca (mitjançant la combinació de LEDs vermells, verds i blaus, o recobrint un LED blau amb fòsfor). Per aquest avanç fonamental, van rebre el Premi Nobel de Física el 2014.

Figura 76: Els diòdes es poden fabricar dopant elements com el silici i el germani (que típicament tenen 4 electrons de valència) amb elements de mida similar que tenen 3 o 5 electrons de valència; els primers creen la capa P i els segons la capa N.

Enllaços d'interès

Referències generals d'interès:

LibreTexts Recull de continguts oberts en química <https://chem.libretexts.org/>

Institucions i fons d'informació primàries:

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC):
<https://iupac.org/>.

NIST National Institute of Standards and Technology US Dept. of Commerce <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Inclou bases de dades.

ChemSpider Recurs genèric de cerca de compostos i les seves propietats <http://www.chemspider.com/Default.aspx>.

Bases de dades:

PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Cerca de compostos.

chemexper <https://www.chemexper.com/>. Cerca de compostos.

NMRShiftDB <http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de/>. Espectres de NMR de molècules d'interès.

NIST Chemical Kinetics Data <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.

CCCBDB Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST, <https://cccbdb.nist.gov/>. Inclou dades termodinàmiques verificades dels compostos més comuns.

IUPAC-NIST Solubility DB <https://srdata.nist.gov/solubility/>

Spectral Database for Organic Compounds SDBS <http://sdbs.db.aist.go.jp>.

CommonChemistry Cerca simple de molècules o del seu CAS number (<http://commonchemistry.org/>).

Symmetry @ Otterbein Interessant pàgina dedicada a la simetria química <http://symmetry.otterbein.edu/>.

MatWeb Informació sobre propietats de materials <http://www.matweb.com/index.aspx>.

Índex de figures

Índex de taules

Bibliografia