
Introducció a la Química en enginyeria de l'Automoció

Jordi Villà i Freixa

4 de febrer de 2026



FACULTAT
DE CIÈNCIES, TECNOLOGIA
I ENGINYERIES

UVIC | UVIC·UCC

Índex

Les propietats i el comportament dels gasos 5

Combustió 23

Les propietats i el comportament dels gasos

(darrera actualització: 4 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 2 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[5].

Llei de Boyle

Robert Boyle (1627-1691) va notar, fent servir un manòmetre com el de la Figura 1, 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

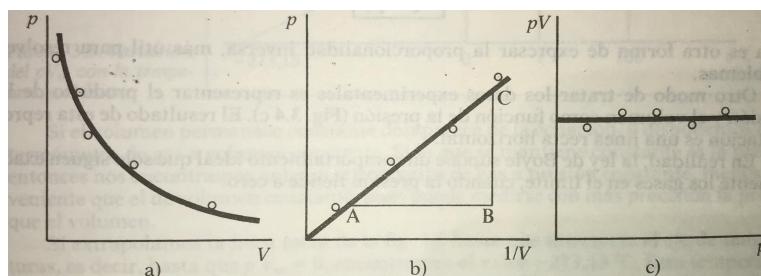


Figura 2: Experiment de Boyle i llei de proporcionalitat entre la pressió exercida sobre un gas i el seu volum.

V :

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

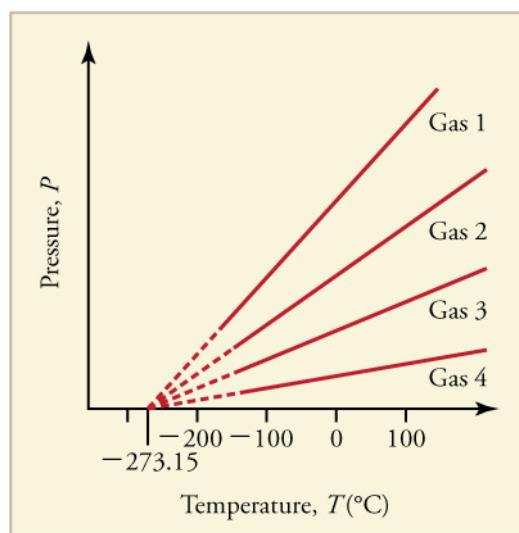
On P s'expressa en Pa (pascals) i V en m^3 .

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 3. 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 :

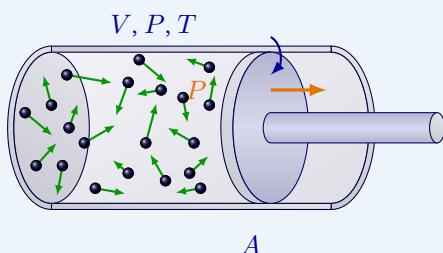
$$\frac{V}{T} = \text{constant} \quad (5)$$

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

acte 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. Després d'aquest procés, la molla retorna l'amortidor a la seva posició original, permetent que el gas torni a circular dins del amortidor. Això permet que l'amortidor sigui reutilitzat en el cas d'un 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'agíti 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:

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

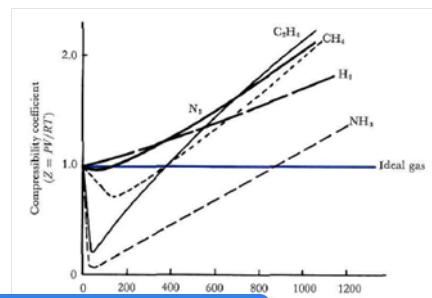
o bé:

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

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 4.



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 [9].

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 5),

- 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.

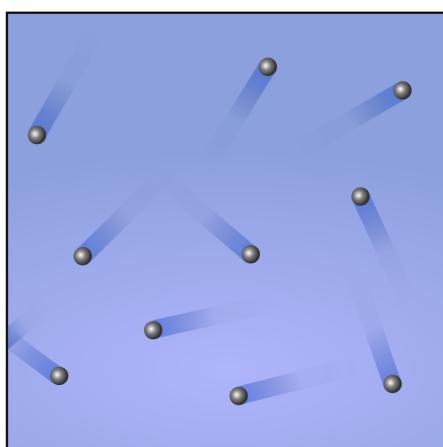


Figura 5: Representació del moviment de les partícules en un gas ideal.

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[11]:

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

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.

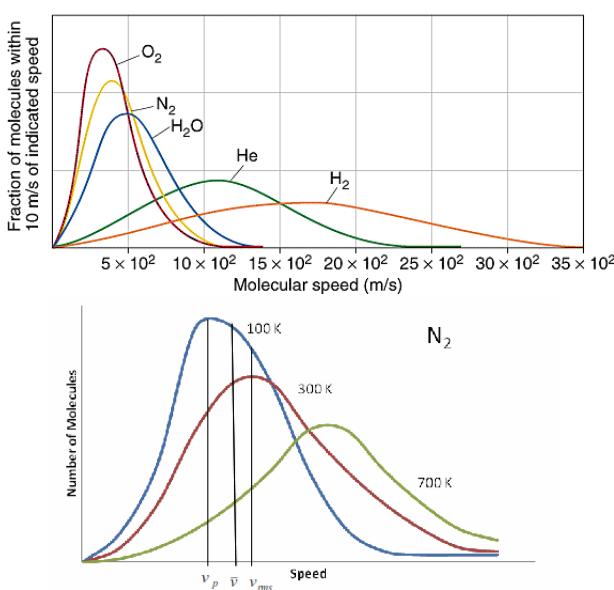


Figura 6: La distribució de Maxwell-Boltzmann per a diferents molècules i temperatures

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 3).

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 7). 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 [11].

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

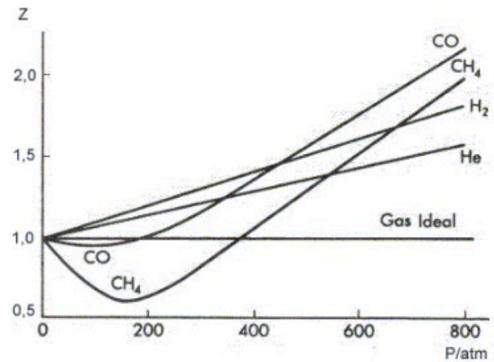


Figura 7: Factor de compressibilitat per a diferents gasos a 0°C.

- 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 Figure 7. Però què passa amb CH_4 o CO ? Val la pena pensar que són molècules que es podran trobar líquides a temperatures més baixes amb major facilitat que no pas H_2 . 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 4 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.

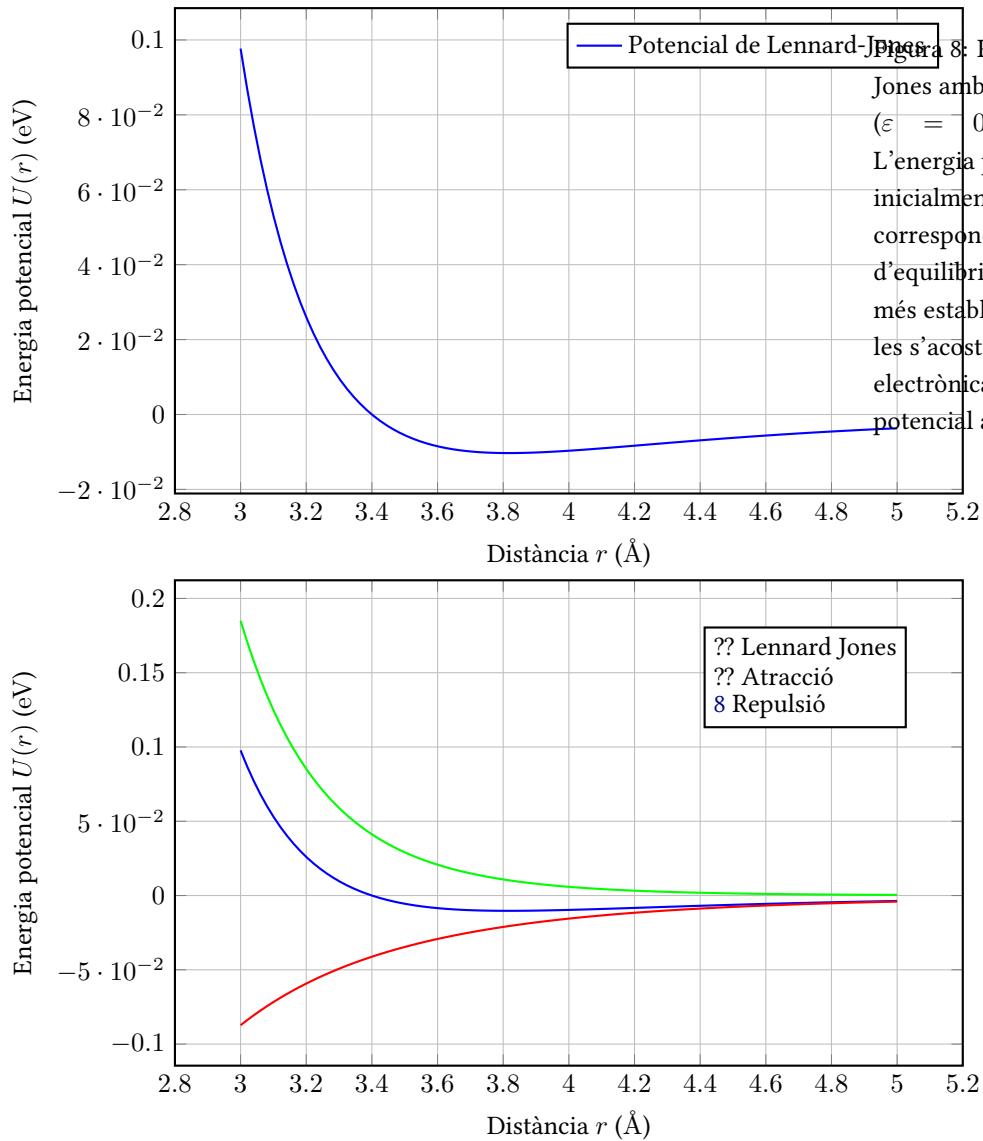


Figura 8: Potencial de Lennard-Jones amb valors típics ($\varepsilon = 0,010\text{ eV}$, $\sigma = 3,4\text{ \AA}$). L'energia potencial disminueix inicialment fins a un mínim, corresponent a la distància d'equilibri on la interacció és més estable. Quan les molècules s'acosten massa, la repulsió electrònica 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: 4 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[6].

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.

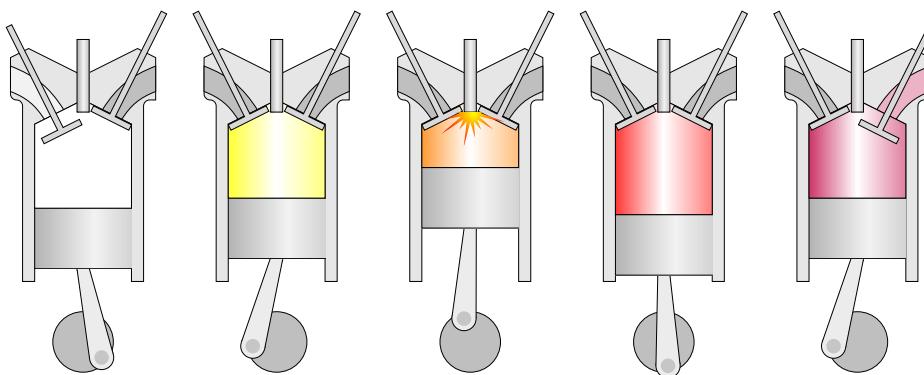
La mescla comprimida a la cambra de combustió es transforma, per efecte de la combustió, en vapor d'aigua (H_2O), diòxid de carboni (CO_2) i nitrogen (N_2). El nitrogen, un gas inert contingut a l'aire, no intervé en la combustió. El vapor d'aigua produït en la combustió es manté i es comporta com un 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[8].

Fases del Cicle Otto ideal

La Figure 9 mostra els processos termodinàmics que es donen en el cicle Otto[12]:

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 9) 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

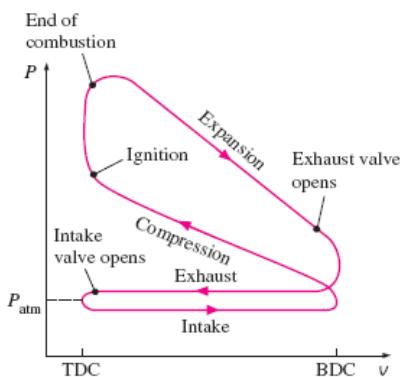
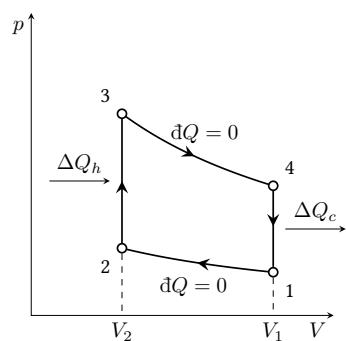


Figura 9: La termodinàmica del cicle d'Otto. A l'esquerra, la situació ideal, on els processos d'expansió i compressió són adiabàtics, mentre que els de combustió i escapament són isocòrics. A la dreta, un esquema del cicle real.

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 adquiri 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[8].

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[8].

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 10).

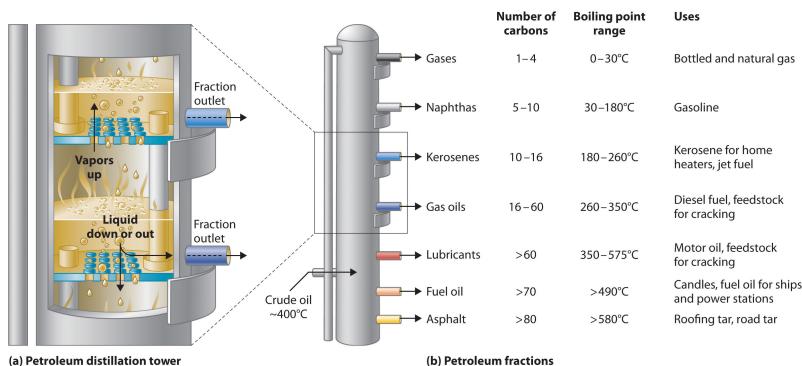


Figura 10: Destillació fraccionada del petroli[2].

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

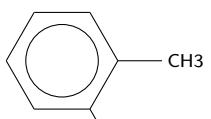
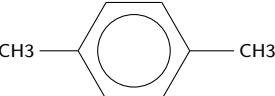
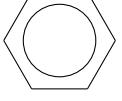
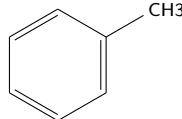
Què significa el número d'octà de la benzina o per què alguns cotxes necessiten gasolina premium? El número d'octà mesura la resistència del combustible a la ignició espontània quan es comprimeix.

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 6).

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 [2]).

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

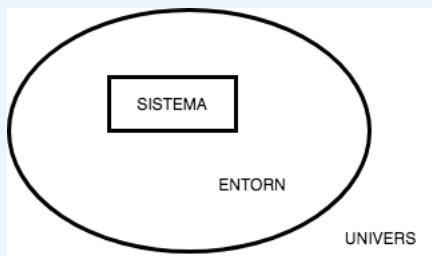
endotèrmiques si l'absorbeixen i els productes acaben tenint més energia que els reactius.

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);

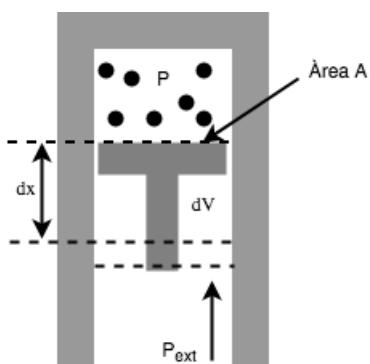
bles en qualsevol altre situació (un procés de combustió, l'expansió d'un gas contra el seu entorn, etc).

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,

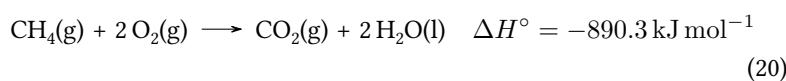
$$\Delta H = q_p \quad (19)$$

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

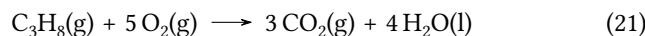
L'increment d'entalpia estàndard d'una reacció, ΔH° , és la variació d'entalpia que es produeix quan els reactius en els seus estats estàndard es converteixen en productes en els seus estats estàndard. Els estats estàndard es defineixen a una pressió d'1 bar i una temperatura específica, generalment 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 [10] (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:

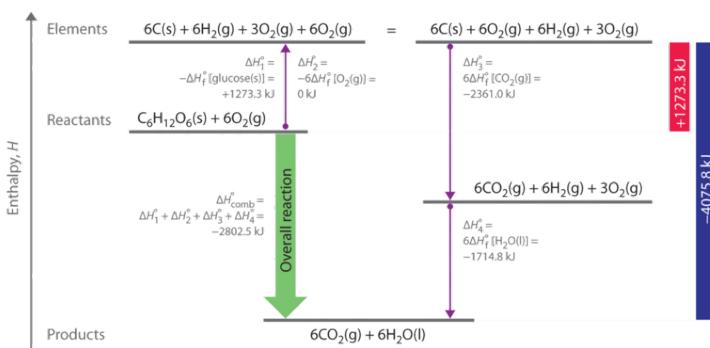
$$\Delta H_{\text{reacció}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productes}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactius}) \quad (26)$$

La Figura 11, 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 [3]. Capacitats calorífiques (cal mol⁻¹ K⁻¹) de diverses substàncies a 298 K i a pressió constant[11].

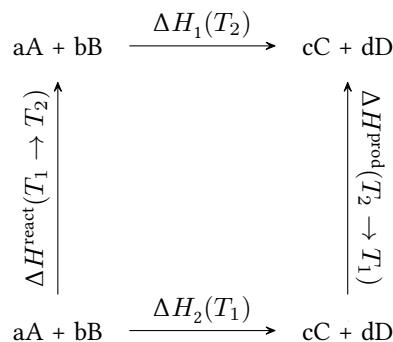
La capacitat calorífica es pot expressar en forma diferencial com:

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

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

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:

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

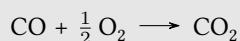
les integrals es poden combinar en:

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

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 7, 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 34:

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

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

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 descendent 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

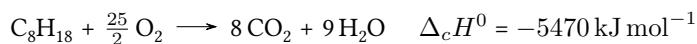
Els turbocompressors i els compressors volumètrics, actuant com a compressors centrífugs, forcen aire addicional al motor, superant les limitacions d'eficiència volumètrica i augmentant l'energia alliberada per cicle. Un compressor centrífug, mitjançant impellidors, imparteix energia cinètica a l'aire 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[8].

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[8].

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 [8]). 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 calclem 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:

$$\frac{200\,000 \text{ kJ}}{(0.9 \times 35\,400 \text{ kJ L}^{-1}) + (0.1 \times 23\,400 \text{ kJ L}^{-1})} = 5,83 \text{ L}$$

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, [7]).

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 barreres 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.

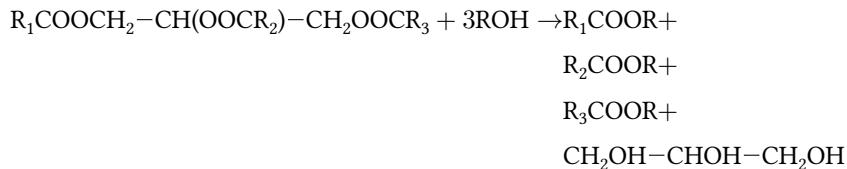
- Viscositat i fluïdesa: A temperatures baixes, l'oli vegetal pot gelificar, impedint el seu flux cap al motor.
- Impureses: Cal filtrar l'oli per eliminar sediments que podrien obstruir els injectors i generar dipòsits de carboni.
- Reactivitat química: Els olis vegetals s'oxiden més fàcilment que els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

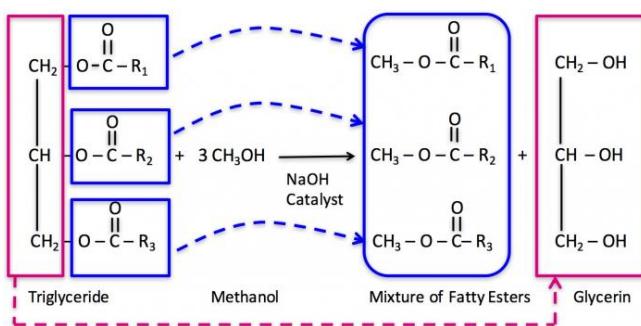
Molts vehicles amb oli vegetal usen dos dipòsits: un amb oli vegetal i un altre amb dièsel per facilitar l'arrencada i evitar dipòsits de carboni.

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'hidròxid de sodi per determinar-ne el contingut d'àcids grassos lliures[1].

El següent pas és dur a terme una reacció química anomenada transesterificació, que separa les molècules d'àcids grassos dels triglicèrids, donant com a resultat èsters d'àcids grassos i glicerol[4]:





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

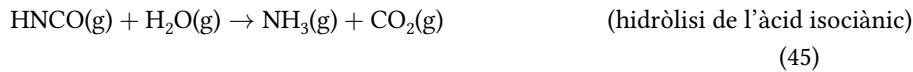
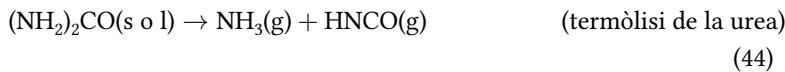
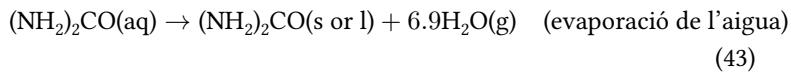
benefici energètic requereix una anàlisi completa del cicle de vida. No obstant això, convertir un flux de residus com l'oli vegetal usat en combustible pot ser una avantatge energètica i és un gran projecte per fer-hi recerca.

Tecnologia de Reducció Catalítica Selectiva (SCR)

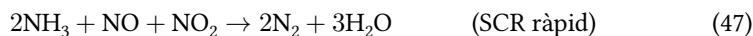
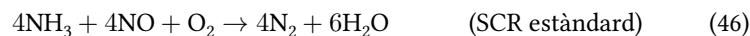
Un sistema SCR injecta un producte (Diesel Exhaust Fluid (DEF), conegut comercialment com AdBlue[®]) en els gasos d'escapament calents, on es descompon en amoníac, que després reacciona a la superfície del catalitzador per produir nitrogen i vapor d'aigua. L'amoníac (NH_3) s'utilitza com a agent reductor; 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[13]:



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 12.

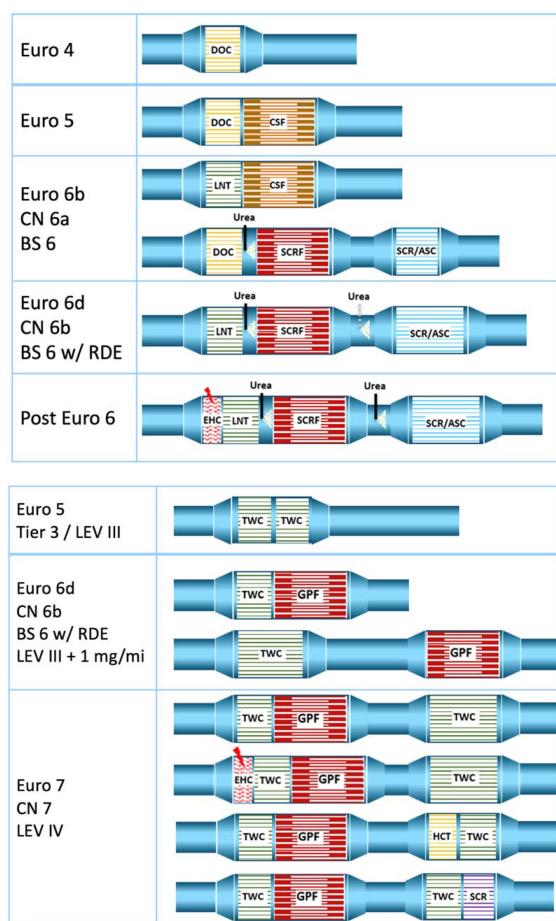
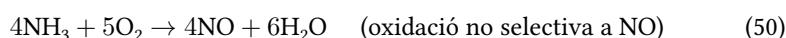
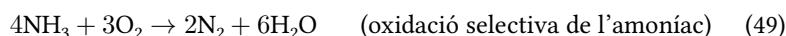
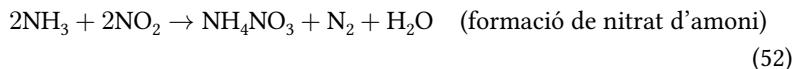


Figura 12: Evolució de la configuració dels sistemes de postractament (ATS) per a motors Diesel (a dalt) i de benzina (a baix) en vehicles lleugers[13].

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

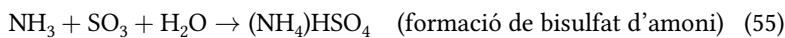


Aquestes reaccions es tornen rellevants a temperatures altes (superiors a 400 °C) i en absència de NO₂ en l'alimentació. Per contra, una alta presència de NO₂ a baixes temperatures pot conduir a la formació no desitjada de nitrat d'amoni i N₂O:



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 [13].

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

- 1 Baròmetre i Manòmetre diferencial 9
- 2 Experiment de Boyle i llei de proporcionalitat entre la pressió exercida sobre un gas i el seu volum. 11
- 3 Gràfic del zero absolut a partir de la llei de Charles i Gay-Lussac. 11
- 4 Determinació de la constant dels gasos R 14
- 5 Representació del moviment de les partícules en un gas ideal. 15
- 6 La distribució de Maxwell-Boltzmann per a diferents molècules i temperatures 16
- 7 Factor de compressibilitat per a diferents gasos a 0°C. 18
- 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. 20
- 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. 29
- 10 Destillació fraccionada del petroli[2]. 31
- 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 [3] 39
-

- 12 Evolució de la configuració dels sistemes de postractament (ATS) per a motors Diesel (a dalt) i de benzina (a baix) en vehicles lleugers[13]. 50

Índex de taules

- 1 Comparació de les unitats de pressió amb 1 atmosfera 9
- 2 Valors del volum molar (L) per a diferents gasos[5]. 10
- 3 Quocients de capacitat calorífica [11]. 17
- 4 Constants de van der Waals per a diferents gasos. 19
- 5 Paràmetres de Lennard-Jones parameters, ε i σ , per a diverses substàncies. 21

- 6 Taula de compostos amb les seves fòrmules condensades i índex d'octà (Adaptada de [2]). 32
- 7 Capacitats calorífiques ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) de diverses substàncies a 298 K i a pressió constant[11]. 39

Bibliografia

Bibliografia

- [1] 11.5: Neutralization of Fatty Acids and Hydrolysis of Triglycerides. en. Març de 2023. url: https://chem.libretexts.org/Courses/American_River_College/CHEM_309%3A_Applied_Chemistry_for_the_Health_Sciences/11%3A_Lipids_-_An_Introduction/11.05%3A_Neutralization_of_Fatty_Acids_and_Hydrolysis_of_Triglycerides (cons. 28-02-2025).
 - [2] 3.8: Gasoline - A Deeper Look. en. Maig de 2015. url: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_\(Morsch_et_al.\)/03%3A_Organic_Compounds-_Alkanes_and_Their_Stereochemistry/3.08%3A_Gasoline_-_A_Deeper_Look](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(Morsch_et_al.)/03%3A_Organic_Compounds-_Alkanes_and_Their_Stereochemistry/3.08%3A_Gasoline_-_A_Deeper_Look) (cons. 16-02-2025).
 - [3] 7.8: Standard Enthalpies of Formation. en. Gen. de 2015. url: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_\(Petrucci_et_al.\)/07%3A_Thermochemistry/7.8%3A_Standard_Enthalpies_of_Formation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/07%3A_Thermochemistry/7.8%3A_Standard_Enthalpies_of_Formation) (cons. 24-02-2025).
 - [4] 8.2 The Reaction of Biodiesel: Transesterification | EGEE 439: Alternative Fuels from Biomass Sources. url: <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/684> (cons. 28-02-2025).
 - [5] Anonymous. Principles of General Chemistry. en. 2012. url: <http://2012books.lardbucket.org>.
 - [6] Antonio Rovira de Antonio i Marta Muñoz Domínguez. Motores de combustión interna. es. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2015. isbn: 978-84-362-7086-0.
 - [7] Colin Baird i Michael Cann. Environmental chemistry. eng. 5. ed., international ed. New York: Freeman, 2012. isbn: 978-1-4641-1349-9 978-1-4292-7704-4.
 - [8] Geoffrey M. Bowers i Ruth A. Bowers. Understanding Chemistry through Cars. en. CRC Press, nov. de 2014. isbn: 978-1-4665-7184-6. doi: 10.1201/b17581. url: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781466571846>.
 - [9] Ted Doiron. “20 °C—A Short History of the Standard Reference Temperature for Industrial Dimensional Measurements”. en. A: Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 112.1 (2007).
-

- [10] David R Lide et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. en. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [11] Bruce H. Mahan. QUIMICA Curso Universitario. Español. 1977.
- [12] Mercedes Yolanda Rafael Morales i Andrés Hernández Guzmán. “Caracterización de un motor de combustión interna con dos tipos de combustible”. es. A: () .
- [13] Tommaso Selleri et al. “An Overview of Lean Exhaust deNOx Aftertreatment Technologies and NOx Emission Regulations in the European Union”. en. A: Catalysts 11.3 (març de 2021). Number: 3 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, pàg. 404. issn: 2073-4344. doi: 10 . 3390 / catal11030404. url: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/3/404> (cons. 28-02-2025).