

Capítol 5

Controlant la temperatura

Índex

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5 | Controlant la temperatura | 1 |
| 5.1 | Introducció | 3 |
| 5.2 | Elevació del Punt d'Ebullició | 3 |
| 5.2.1 | Diagrama de fases d'una dissolució | 5 |
| 5.3 | Propietats col·ligatives i l'anticongelant | 7 |
| 5.3.1 | Sal de carretera | 9 |
| 5.3.2 | Controvèrsia sobre els refrigerants | 9 |
| 5.4 | Frenada i Dissipació de Calor | 10 |
| 5.4.1 | Material de Fricció | 11 |
| 5.5 | Exercicis | 14 |
| | Bibliografia | 17 |

5.1 Introducció

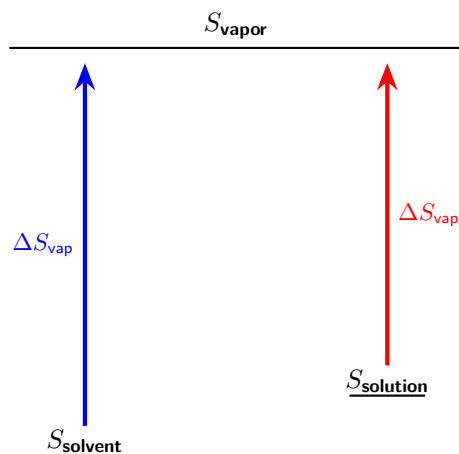
Les pèrdues d'energia en forma de calor són el cor de la ineficiència dels automòbils. En alguns casos, aquesta pèrdua de calor és intencionada (sistemes de frenada convencionals), i en altres és un cost pràctic del disseny actual de components (el motor de combustió). Encara que hem discutit diversos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

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

5.2 Elevació del Punt d'Ebullició

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

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



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

Generalitzant el que ja hem vist a la secció 4.5.1, l'elevació del punt d'ebullició es calcula amb la fórmula:

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

on:

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

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

EXEMPLE 1. Exemple amb no-electròlit

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

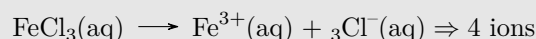
$$\begin{aligned} n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3} &= \frac{75,0\text{ g}}{92,1\text{ g/mol}} = 0,814\text{ mol} \\ \text{massa del solvent} &= 0,240\text{ kg} \\ m &= \frac{0,814\text{ mol}}{0,240\text{ kg}} = 3,393\text{ m} \\ \Delta T_b &= 0,512\text{ °C kg mol}^{-1} \cdot 3,393\text{ m} = 1,74\text{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

Punt d'ebullició de la solució:

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

EXEMPLE 2. Exemple amb electròlit

Dissoldre 5,4 g de FeCl_3 en 36,0 g d'aigua.



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

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

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

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

Punt d'ebullició de la solució:

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

5.2.1 Diagrama de fases d'una dissolució

Els **efectes col·ligatius** sobre la pressió de vapor, el punt d'ebullició i el punt de congelació descrits a la secció anterior es poden resumir comparant els diagrames de fases d'un líquid pur i d'una solució derivada d'aquest líquid. A la Figura 5.1, es mostren els diagrames de fases per a un solvent no aquós i per a una dissolució en aquest solvent (comparar amb la Figura 4.13).

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

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

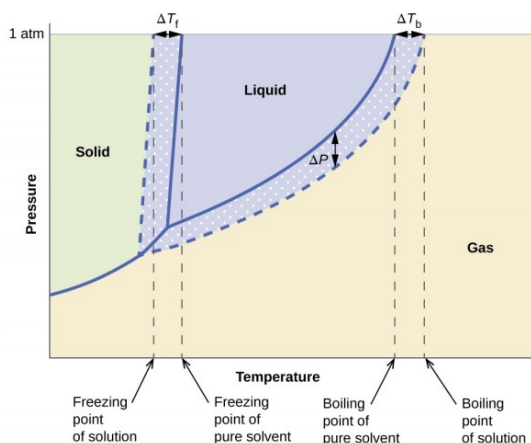


Figura 5.1: Diagrama de fases d'un solvent pur i d'una solució en el aquest solvent.

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

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

En termodinàmica, un punt crític (o estat crític) és el punt final d'una corba d'equilibri de fase. Un exemple és el punt crític líquid-vapor, el punt final de la corba pressió-temperatura que designa les condicions en què un líquid i el seu vapor poden coexistir. A temperatures més altes, el gas no es pot liquidar només per pressió. En el punt crític, definit per una temperatura crítica T_c i una pressió crítica P_c , els límits de fase s'esvaeixen (veure Exercici 5.3). Altres exemples inclouen els punts crítics líquid-líquid de les mescles i la transició ferroimant-paraimant (temperatura de Curie) en absència d'un camp magnètic extern.

Exercici 5.1 (Diagrama de fases d'aigua i solució aquosa). Com seria el diagrama de fases de l'aigua, comparat amb el de la Figura 5.1? **Spoiler.**

5.3 Propietats col·ligatives i l'anticongelant

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

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

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

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

adicional de la temperatura per augmentar la velocitat d'adhesió líquid-a-sòlid i restablir l'equilibri, provocant una **disminució del punt de congelació**.

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

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

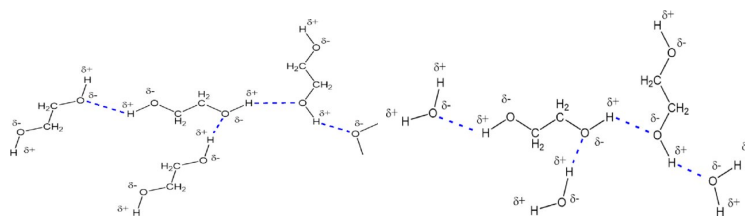


Figura 5.2: punts d'hidrogen formats per una dissolució d'etilenglicol pur (esquerra) i una amb una mescla d'aigua i etilenglicol (dreta)[1].

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

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

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

- El sistema de refrigeració està pressuritzat, cosa que eleva el punt d'ebullició (fins a 121 °C sota 2 atm) (veure Exercici 5.3).
- L'aigua es barreja amb **etilenglicol** ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), aprofitant les

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

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

propietats col·ligatives: elevació del punt d'ebullició i depressió del punt de congelació.

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

5.3.1 Sal de carretera

Les sals com CaCl_2 i MgCl_2 són higroscòpiques: capten aigua de l'aire. Quan l'aigua hidrata els ions, s'allibera calor (exotèrmic), i això pot fondre el gel existent. Un cop format, el líquid salí té un punt de congelació més baix, prevenint la formació de gel.

El procés és termodinàmicament afavorit ($\Delta G < 0$), amb guany d'entropia i alliberament d'energia lliure durant la hidratació. Veure l'Exercici 5.7.

5.3.2 Controvèrsia sobre els refrigerants

Tot i reduir la destrucció de l'ozó, refrigerants com el R-134a tenen un alt potencial d'escalfament global (fins a 1200 vegades el del CO_2).

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

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

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

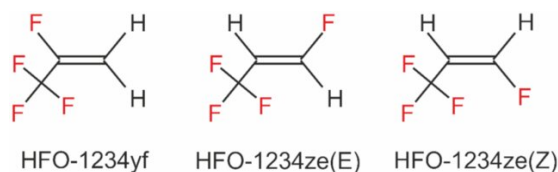


Figura 5.3: structures químiques de l'HFO-1234yf i dos isòmers de l'HFO-1234ze

5.4 Frenada i Dissipació de Calor

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

ment l'energia cinètica i aturaran el vehicle.

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

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

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

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

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

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

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

5.4.1 Material de Fricció

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

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

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

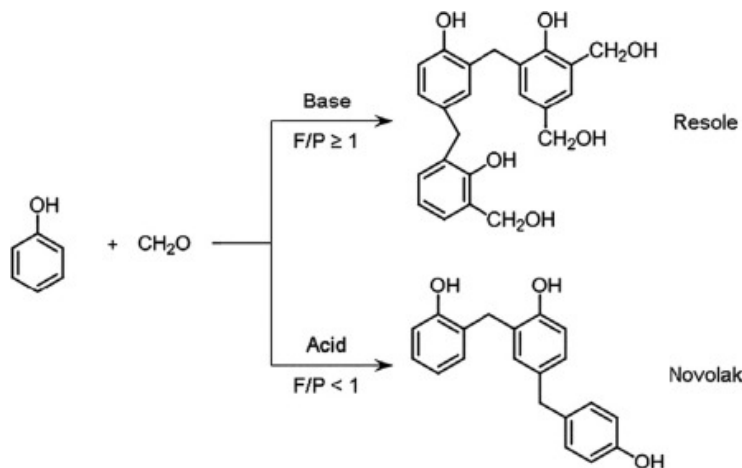
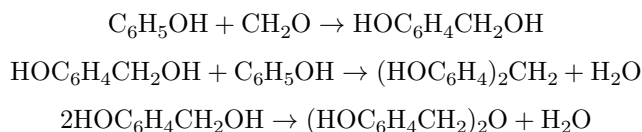


Figura 5.4: Reaccions de formació de resines fenòliques a partir de l'ús de fenol i formaldehid en diferents proporcions[2].

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

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

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

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

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

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

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

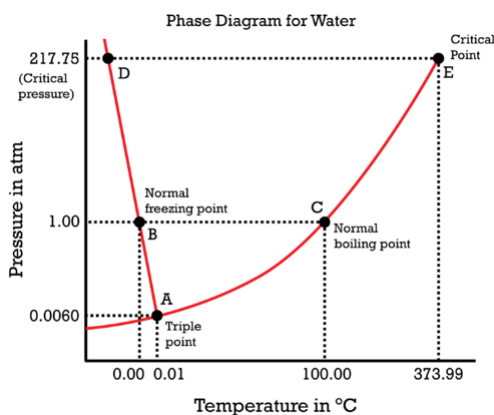
Tradicionalment, els rotors, tant sòlids com perforats o ranurats, es fabriquen d'acer. No obstant això, els rotors de rendiment avançat i els rotors de competició sovint es construeixen amb ceràmica o fibra de carboni per reduir pes i millorar el rendiment de frenada a altes temperatures. Tant les ceràmiques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

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

5.5 Exercicis

Exercici 5.2 (Vaporització de l'aigua en un recipient tancat). La pressió de vapor de l'aigua a 25 °C és de 23,76 torr. Si es tanquen 1,25 g d'aigua en un recipient de 1,5 L, hi haurà algun líquid present? Si és així, quina massa de líquid?

Exercici 5.3 (Diagrama de fases de l'aigua). Segons la imatge:



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

Adaptat de [Libretexts Chemistry](#).

Exercici 5.4 (Termodinàmica de la vaporització de l'aigua). Calcular els canvis d'energia lliure, entalpia i entropia per a la vaporització de l'aigua líquida a la temperatura de 100°C i 1 atm de pressió, sabent que la calor de vaporització és $40,7\text{ kJ mol}^{-1}$.

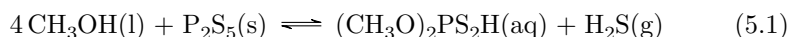
Exercici 5.5 (Manteniment d'un material a temperatura controlada). Un material molt sensible ha de mantenir-se a una temperatura propera a 0°C per evitar-ne la degradació. Es disposa únicament d'aigua i de metanol (tots dos a temperatura ambient) com a líquids, i de nitrogen líquid i gel sec (diòxid de carboni sòlid) com a agents refrigerants.

Quina combinació de líquid i agent refrigerant s'hauria d'utilitzar per crear un bany de refrigeració adequat? Justifica la resposta, sabent que:

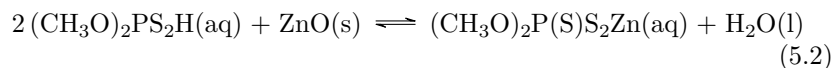
- $\text{CO}_2(\text{s})$ sublima a $-78,5^{\circ}\text{C}$.
- $\text{N}_2(\text{l})$ bull a $-195,8^{\circ}\text{C}$.
- L'aigua congela a 0°C .
- El metanol congela a $-143,7^{\circ}\text{C}$.

Exercici 5.6 (Propietats lubricants del ZDDP). La síntesi del Zinc Dialquilditiofosfat (ZDDP) es basa en la reacció entre l'àcid dialquilditiofosfòric i l'òxid de zinc:

1. Síntesi de l'àcid dialquilditiofosfòric $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS}_2\text{H})$:



2. Síntesi del ZDDP $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{S}_2\text{Zn})$:



Fixem-nos en la Reacció 5.2. Es tracta d'una reacció reversible que pot assolir un equilibri químic.

1. ESCRIU l'expressió de la constant d'equilibri K_c per aquesta reacció.

2. Explica qualitativament com afecta la presència d'aigua (H_2O) al desplaçament de l'equilibri i, en conseqüència, a la quantitat de ZDDP disponible.
3. Relaciona aquest desplaçament d'equilibri amb la capacitat del lubricant de protegir les superfícies metàl·liques.

Exercici 5.7 (Calor de dissolució del CaCl_2). En un experiment de calorimetria, es vol determinar la calor de dissolució del CaCl_2 .

- Es va fer passar un corrent de 1,03 A durant 23 s a través d'una resistència amb una diferència de potencial de 12,00 V.
 - Durant aquest procés, la temperatura de l'aigua del calorímetre va augmentar de 20,340 °C a 22,340 °C.
 - Posteriorment, es van dissoldre 2,45 g de CaCl_2 sòlid en el calorímetre, provocant una pujada de temperatura de 20,34 °C a 26,22 °C.
1. Calcula el **factor de calibratge** del calorímetre en $\text{J}^\circ\text{C}^{-1}$ (el factor de calibratge és la quantitat d'energia (en joules) necessària per augmentar la temperatura del calorímetre en 1 °C).
 2. Calcula la **variació d'entalpia** (ΔH) de dissolució del CaCl_2 en kJ mol^{-1} .

Bibliografia

- [1] S Soni, J Singh i B K Gill. “Role of nanofluids as an anti-freezing agent”. en. A: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1225.1 (febr. de 2022). Publisher: IOP Publishing, pàg. 012049. ISSN: 1757-899X. DOI: [10.1088/1757-899X/1225/1/012049](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1225/1/012049). URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/1225/1/012049> (cons. 25-04-2025).
- [2] Hao Wu i Joseph H. Koo. “Chapter 8 - Characterization of high-temperature polymers for extreme environments”. A: *Analysis of Flame Retardancy in Polymer Science*. Ed. d’Henri Vahabi, Mohammad Reza Saeb i Giulio Malucelli. Elsevier, gen. de 2022, pàg. 299-331. ISBN: 978-0-12-824045-8. DOI: [10.1016/B978-0-12-824045-8.00008-3](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128240458000083). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128240458000083> (cons. 28-04-2025).